

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**ACTIVIDAD DE CATALIZADORES W, Co-W y Ni-W SOPORTADOS EN
SEPIOLITA Y ACTIVADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS DE AZUFRE EN
EL HIDROTRATAMIENTO DE FRACCIONES DE CRUDO**

Tutor:
Prof. Carmelo Bolívar

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por el Br. Juan Pablo Simonovis
para optar al título de Licenciado
Químico.

Caracas, Mayo 2009

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “Actividad de catalizadores W, Co-W y Ni-W soportados en sepiolita y activados con compuestos orgánicos de azufre en el hidrotratamiento de fracciones de crudo”. Presentado por el Br. *Juan Pablo Simonovis* certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Prof. Carmelo Bolívar

Prof. Paulino Betancourt

Prof. Luis García

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a los miembros de mi familia: a mi madre, Leonora, por ser mi guía moral y emocional a lo largo de toda mi carrera y mi vida; a mi padre, Nelson, por ser mi guía intelectual y demostrarme que las cosas si pueden lograrse; a mis hermanos, Leonora y Alejandro, por su apoyo incondicional a pesar de la distancia.

También quiero dar gracias a María Gabriela Palma por ser mi compañera a lo largo de toda mi carrera, ella es prueba viviente de que hay gente que es para toda la vida, gracias La Mary!. También doy gracias a su familia, ya que contribuyeron al desarrollo y por lo tanto a la culminación de mi carrera.

Doy gracias a mis compañeros del Laboratorio 141: Clarimar, Joanne, Luis, Héctor y José, por compartir su experiencia y prestar una mano amiga cuando era necesario. También quiero agradecer a mi tutor, Carmelo Bolívar, por compartir su experiencia de vida, su conocimiento académico y por nunca privar mi iniciativa.

Quiero agradecer a mi maestro, Homero Navas, por enseñarme a buscar la felicidad y a no rendirme, a mi senpai, Jorge Russo, por recordarme que en la vida se necesita disciplina, y a todos mis amigos del aikido por el apoyo y ánimo que brindaron durante este ultimo paso de mi carrera.

También quiero dar gracias a esa incerteza en la vida que se encarga de mantener el universo en equilibrio y armonía, Dios, que en algunos momentos nos llena de fuerza y nos da paciencia para superar nuestros obstáculos, sin Él este trabajo hubiese sido más difícil.

Gracias 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

ÍNDICE

Índice general	i
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vi
Resumen	ix

Índice General

<i>Capítulo I. Introducción</i>	2
<i>Capítulo II. Revisión Bibliográfica</i>	4
2.1 Hidrotratamiento	5
2.1.1 Hidrodesulfuración	6
2.1.2 Hidrodesnitrogenación	7
2.2 Catalizadores de Hidrotratamiento.	9
2.2.1 Catalizadores soportados de W promovidos por Co y/o Ni	10
2.2.2 Precursores de Catalizadores de Sulfuro de Tungsteno y Molibdeno	12
2.3 Modelos estructurales que explican la reactividad de los catalizadores de HDS.	13
2.3.1 Modelo de la Monocapa	13
2.3.2 Modelo de Intercalación	14
2.3.3 Modelo de Sinergia por Contacto	15
2.3.4 Modelo de la Fase CoMoS	16
2.4 Factores nanométricos que afectan la actividad de los catalizadores de HDS	17
2.4.1 Tamaño de la partícula	17
2.4.2 Morfología y Orientación	18
2.5 El Soporte	19

2.5.1 Sepiolita	20
2.5.2 Propiedades de la sepiolita	21
2.5.3 Modificación de la superficie de la sepiolita con γ -aminopropiltriétoxissilano (GAPS)	22
2.6 Métodos de impregnación	24
2.6.1 Impregnación Húmeda.	24
2.6.2 Impregnación Incipiente	24
2.6.3 Intercambio Iónico	24
2.7 Activación de catalizadores de hidrotratamiento	25
2.7.1 Método de activación en fase gaseosa	27
2.7.2 Método de activación con una carga Líquida	27
<i>Capítulo III. Antecedentes</i>	28
<i>Capítulo IV. Objetivos</i>	30
4.1 Objetivo General	30
4.2 Objetivos específicos	30
<i>Capítulo V. Metodología Experimental</i>	31
5.1 Preparación de los catalizadores	31
5.1.1 Modificación del soporte	31
5.1.2 Cuantificación de los grupos amino en el soporte modificado	32
5.1.3 Preparación de los precursores catalíticos	32
5.1.4 Nomenclatura de los precursores catalíticos	32
5.2 Activación de los precursores catalíticos	33
5.2.1 Nomenclatura de los catalizadores	36
5.3 Reacción de HDS y HDN de HVGO	37
5.4 Caracterización del soporte y el soporte modificado	37
5.4.1 Espectroscopía IR- TF	37
5.4.2 Análisis textural	37
5.4.3 Análisis termogravimétrico	38
5.5 Caracterización de los precursores catalíticos	39

5.5.1 Análisis Químico Elemental	39
5.5.2 Análisis Termogravimétrico	39
5.6 Caracterización de los catalizadores	39
5.6.1 Análisis termogravimétrico	39
5.7 Caracterización de la carga y los productos de HDS y HDN del HVGO	40
5.7.1 Análisis de azufre y nitrógeno	40
5.7.2 Densidad de HVGO de HDT	41
5.7.3 Análisis Termogravimétrico	41
<i>Capítulo VI. Resultados y Discusiones</i>	<i>42</i>
6.1 Modificación del Soporte	42
6.1.1 Análisis IR-TF	42
6.1.2 Análisis Textural	43
6.1.3 Análisis Termogravimétrico	43
6.2 Precursores catalíticos	46
6.2.1 Análisis Químico Elemental	46
6.2.2 Análisis Termogravimétrico	47
6.3 Catalizadores	52
6.3.1 Análisis Termogravimétrico	52
6.4 Análisis Calorimétrico	56
6.5 Activación y Actividad	57
6.5.1 Condiciones de activación de los catalizadores sintetizados	57
6.5.2 Actividad HDS de los catalizadores sintetizados	62
6.5.3 Actividad HDN de los catalizadores sintetizados	64
6.6 Formación de material carbonáceo	65
6.7 Caracterización del HVGO antes y después de la reacción de HDT	66
6.7.1 Análisis Termogravimétrico	66
6.7.2 Densidad y gravedad API	69
<i>Capítulo VII. Conclusiones</i>	<i>70</i>

Capítulo VIII. Bibliografía 71

Índice de Figuras

Figura 1. Vías de reacción propuestas para el proceso de HDS	7
Figura 2. Deshidronitrogenación de la piridina	8
Figura 3. Hidrodesnitrogenación de la Quinolina	9
Figura 4. Representación gráfica de la actividad de HDS del dibenzotiofeno vs. Posición periódica de los sulfuros de metales de transición	10
Figura 5. Descomposición térmica del TTMA	13
Figura 6. Representación esquemática de la monocapa	14
Figura 7. Estructura de las láminas de MoS ₂ que se forma según el modelo de intercalación	15
Figura 8. Representación esquemática de la estructura del modelo de sinergia por contacto	15
Figura 9. Modelo de la fase CoMoS	16
Figura 10. (A) Imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) de las nanocintas de α -MoO ₃ utilizados como precursores para los sulfuros; (B) Partículas alargadas irregulares obtenidas después de la sulfuración; (C,D) magnificación mayor de la muestra sulfurada.	18
Figura 11. Orientación de la fase activa sobre la superficie de una alúmina hacia la hidrogenólisis y la hidrogenación.	18
Figura 12. Modelo rim-edge del catalizador MoS ₂	19
Figura 13. Estructura ideal de un filosilicato, Estructura de una sepiolita	21
Figura 14. Reacción de condensación del gel de sílice con γ -aminopropil-trietoxisilano	22
Figura 15. Estructura del gel de sílice modificado	23
Figura 16. Montaje experimental para la modificación de la superficie del soporte	31

Figura 17. Montaje experimental del método 1 para la activación de los precursores catalíticos	33
Figura 18. Montaje experimental del método 2 para la activación de los precursores catalíticos	34
Figura 19. Montaje experimental del método 3 para la activación de los precursores catalíticos	36
Figura 21. Espectros IR-TF de a) Sepiolita; b) sepiolita Modificada	42
Figura 22. Termograma de la sepiolita antes y después de la modificación. Pretratamiento con N ₂	44
Figura 23. Termograma de la sepiolita antes y después de la modificación. Atmósfera de Aire	45
Figura 24. Termograma de los precursores catalíticos PS(W ₁₀₀) _o y PS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o En atmósfera de N ₂	47
Figura 25. Termograma comparativo de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos Atmósfera de N ₂	48
Figura 26. Termograma de los precursores catalíticos PS(W ₁₀₀) _o y PS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o	49
Figura 27. Termograma comparativo de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos tratados con Aire	51
Figura 28. Termograma de los catalizadores ^{CS₂/H₂} CS(W ₁₀₀) _o y ^{CS₂/H₂} CS(W ₈₀ Ni ₂₀) _o Atmósfera de Aire	52
Figura 29. Termograma comparativo del precursor PS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o y el catalizador ^{CS₂/H₂} CS(W ₈₀ Ni ₂₀) _o	

tratados con Aire	54
Figura 30. Termograma comparativo del catalizador recuperado CS_2/H_2 $CS(W_{80}Ni_{20})_o$ y CS_2/H_2 $CS(W_{80}Ni_{20})_o$ previo a la reacción de HDT. Atmósfera de Aire	55
Figura 31. Curvas de análisis calorimétrico de los sólidos sintetizados	57
Figura 32. Dependencia de la Hidrodesulfuración de HVGO con respecto a la mezcla de agente sulfurante utilizado en la activación del catalizador $CS(W_{100})_o$	58
Figura 33. Dependencia de la presión de vapor de CS_2 con respecto a la temperatura	59
Figura 34. Dependencia de la actividad del catalizador comercial en la reacción de HDS de HVGO, expresada por gramo de fase metálica, con respecto al tiempo de activación	60
Figura 35. Dependencia de la actividad del catalizador comercial, expresada por gramo de fase metálica, con respecto al flujo de CS_2/H_2	61
Figura 36. Dependencia de la actividad de HDS en función de la energía de enlace Metal- S	64
Figura 37. Termograma de HVGO previo a la reacción de HDT	67
Figura 38. Termograma de HVGO después de la reacción de HDT	67

Índice de Tablas

Tabla 1. Primera etapa del proceso de activación del método 1	34
Tabla 2. Segunda etapa del proceso de activación del método 2	34
Tabla 3. Optimización del proceso de activación con CS_2 . Variación del tiempo de reacción	35
Tabla 4. Optimización del proceso de activación con CS_2 . Variación del flujo de la mezcla CS_2/H_2	35

Tabla 5. Condiciones operacionales escogidas para la activación de los catalizadores sintetizados	35
Tabla 6. Condiciones operacionales de la reacción de HDT de HVGO	37
Tabla 8. Condiciones de pretratamiento de la muestra para el análisis textural	38
Tabla 9. Condiciones de trabajo para el análisis textural	38
Tabla 10. Condiciones de trabajo para el análisis termogravométrico	38
Tabla 11. Condiciones de trabajo para el análisis termogravimétrico de los catalizadores	40
Tabla 12. Condiciones operacionales para el análisis elemental de azufre y nitrógeno de la carga y los productos de la reacción de HDT	40
Tabla 13. . Condiciones de trabajo para el análisis termogravimétrico de la carga y los productos de reacción de HDT	41
Tabla 14. Pérdida de peso observada en el termograma de la sepiolita modificada pretratada con N ₂	44
Tabla 15. Composición de los precursores catalíticos	46
Tabla 16. Pérdida de peso observada en el termograma de los precursores catalíticos PS(W ₁₀₀) _o y PS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o Atmósfera de N ₂	48
Tabla 17. Comparación de las pérdidas de peso observadas en los termogramas de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos. Atmósfera de N ₂	49
Tabla 18. Pérdida de peso observada en el termograma de los precursores catalíticos PS(W ₁₀₀) _o y PS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o . Atmósfera de aire	50
Tabla 19. Pérdida de peso observada en el termograma comparativo de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos tratados con Aire	51
Tabla 20. Pérdida de peso observado en el termograma de los catalizadores ^{CS₂/H₂} CS(W ₁₀₀) _o y	

$^{CS_2/H_2}CS(W_{80}Ni_{20})_o$. Atmósfera de Aire	53
Tabla 21. Pérdida de peso observada en el termograma comparativo $PS(W_{80}Ni_{20})_o$, $^{CS_2/H_2}CS(W_{80}Ni_{20})_o$ tratados con Aire	54
Tabla 22. Porcentaje de pérdida de peso observado en el termograma comparativo de los catalizadores $^{CS_2/H_2}CS(W_{80}Ni_{20})_o$ recuperado y $^{CS_2/H_2}CS(W_{80}Ni_{20})_o$ tratados con Aire	56
Tabla 23. Ecuación de la recta de la Figura 32	59
Tabla 24. Actividad HDS de los catalizadores de W y NiW soportados sobre sepiolita en la reacción de HDS de HVGO	62
Tabla 25. Contenido de nitrógeno expresado en ppm del HVGO antes y después de la reacción de HDT	65
Tabla 26. Contenido de carbón de los sólidos sintetizados	65
Tabla 27. Porcentaje de pérdida de peso en zonas determinadas por rangos de temperatura para las reacciones de HDT de HVGO	68
Tabla 28. Densidad y gravedad $^{\circ}API$ del HVGO antes y después de la reacción de HDT	69

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores en base W y NiW por el método de intercambio iónico, soportados por sepiolita modificada con el agente γ -aminopropiltriétoxissilano, y se estudió su comportamiento en el hidrotatamiento de HVGO.

Se estableció un método de activación con disulfuro de carbono (CS_2) para los precursores catalíticos de W y NiW utilizando como referencia un catalizador comercial, KF 757 1.5E (14% Co+Mo/ Al_2O_3).

Se obtuvo una superficie de material carbonáceo proveniente de la descomposición térmica del agente modificante y del disulfuro de carbono en el proceso de activación.

Los sólidos preparados se caracterizaron mediante la técnica de espectrometría IR de transformada de Fourier, análisis textural, análisis químico elemental y análisis termogravimétrico. Se determinó la actividad de los catalizadores para el proceso de hidrotatamiento de una carga de HVGO. Los productos se caracterizaron mediante análisis elemental de azufre y nitrógeno, medidas de densidad y análisis termogravimétrico.

El catalizador sintetizado en base a Ni-W, con una relación atómica $R= 0,2 \text{ Ni}/[\text{Ni} + \text{W}]$ y 1,78 % p/p de carga metálica, mostró un valor de actividad catalítica (expresada por gramos de fase metálica) 1,12 veces mayor que la actividad del catalizador comercial KF 757 1,5E CoMo con una carga metálica de 13% p/p.

INTRODUCCIÓN

El contenido de azufre y nitrógeno en los combustibles fósiles ha sido tema de gran discusión debido a su impacto a nivel ambiental. El uso de estos combustibles en motores de combustión interna (MCI), plantas termoeléctricas, etc, genera grandes cantidades de CO₂, SO_x y NO_x que son liberados a la atmósfera y traen como consecuencia cambios climáticos, lluvias ácidas, envenenamiento de aguas, entre otros problemas ambientales, que afectan a la vida en el planeta. Por estas razones los entes reguladores del medio ambiente se han preocupado de fijar especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Las mayores restricciones fueron establecidas en los años 2006 y 2007, cuando se restringieron los niveles máximos de azufre en 15 ppm para gasolina, y 3000 ppm en combustibles para aviones (jet fuel), según la agencia EPA (*Environmental Protection Agency*) ^[1].

Una de las alternativas planteadas para disminuir el uso de combustibles fósiles y minimizar las emisiones dañinas al medio ambiente, es el uso de fuentes de energía alternas como los combustibles obtenidos a partir de biomasa, los cuales poseen bajo o ningún contenido en azufre, nitrógeno y metales pesados; otra fuente de energía alternativa son las celdas de combustible. El único problema de estas celdas es que para su funcionamiento es necesario el hidrógeno, gas con un alto riesgo de inflamabilidad y explosión; pero tiene la ventaja de que solo produce agua y calor como productos residuales, así que constituyen la fuente de energía mas limpia.

La síntesis de catalizadores de hidrotratamiento se ha orientado hacia el diseño de catalizadores más activos y selectivos. Como consecuencia, es necesario poseer un real conocimiento sobre el sitio activo, su vecindad, su localización y la vía para acceder a su funcionalidad, es decir tener un control completo desde la escala atómica hasta una escala de pocos nanómetros. Una herramienta relativamente reciente que sirve de

apoyo a este tema es la nanotecnología. La aparición de la microscopía electrónica STEM (*Scanning Transmission Electronic Microscopy*) ha permitido obtener información en cuanto a la estructura y morfología de los catalizadores a escala nanométrica, lo cual ha servido como base para proponer modelos de reactividad. Mediante el uso de esta técnica también se ha logrado observar el resultado de los métodos de síntesis de catalizadores en la actualidad y ha permitido el plantear rutas alternativas de síntesis para lograr un tamaño de partícula menor y una mayor dispersión del catalizador.

En la literatura abierta no existen muchos estudios sobre catalizadores nanoestructurados y nanodispersos aplicados a reacciones de hidrotreatmento; pero la aplicación de éstos conocimientos en ésta área parece ser prometedora en la obtención de combustibles más limpios. Las desventajas, actualmente la tecnología necesaria para agilizar estos avances es muy costosa o está en pleno desarrollo.

A pesar de los avances tecnológicos, los combustibles fósiles siguen siendo la fuente principal de energía a nivel mundial, y lo seguirán siendo durante los siguientes 50 años.

Capítulo II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El petróleo consiste, predominantemente, de hidrocarburos; pero dependiendo de su origen, puede contener grandes concentraciones de heteroátomos. Las estructuras contentivas de los heteroátomos están distribuidas sobre todo el rango de ebullición de las fracciones de destilado, pero ellas generalmente incrementan su concentración en las fracciones de mayor punto de ebullición y en el residuo no volátil ^[2].

El azufre es invariablemente el heteroátomo más abundante como impureza en el petróleo. El contenido de azufre varía significativamente con su origen y puede llegar a ser menor al 0.1% en peso, para el caso de Canadá, Estados Unidos e Indonesia, pero puede incrementarse de 2 a 5% como es el caso de los crudos de Arabia Saudita y Venezuela ^[2].

El contenido de nitrógeno en el crudo oscila usualmente alrededor del 0.1% en peso, pero puede ser mayor que el 1%. El nitrógeno, generalmente, está presente mayoritariamente en fracciones más pesadas que aquellas que contienen azufre y en las fracciones de craqueo. Típicamente, alrededor de un tercio está presente en la forma de compuestos básicos de nitrógeno que poseen como núcleo la piridina, el resto está presente principalmente en compuestos relativamente no básicos que contienen como núcleo el pirrol. Las metalporfirinas, que se encuentran presentes en las fracciones pesadas, también poseen nitrógeno ^[2].

El contenido de oxígeno en el crudo es usualmente bajo, típicamente es menor que el 0.1% en peso. Los ácidos carboxílicos y en menor parte los fenoles representan el contenido de oxígeno en las fracciones de bajo y mediano punto de ebullición ^[2].

Los hidrocarburos en crudos y en fracciones de crudo son principalmente parafinas, compuestos aromáticos y naftenos. El crudo y las corrientes convencionales no contienen olefinas típicamente, pero tales pueden estar presentes en grandes

concentraciones en las corrientes provenientes del craqueo catalítico. La fracción de parafinas decrece en los cortes de mayor punto de ebullición, los cuales contienen predominantemente hidroaromáticos, aromáticos y estructuras de anillos múltiples no aromáticos [2].

En los crudos también se encuentran presentes metales como el Ni y el V en estructuras denominadas petroporfirinas. La composición de las fracciones más pesadas del crudo no está aún bien definida debido su complejidad.

1.1- El Hidrotratamiento (HDT):

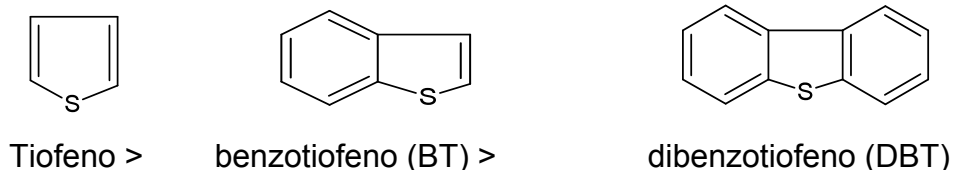
El hidrotratamiento o hidroprocesamiento es un proceso que implica una serie de reacciones catalíticas de hidrogenación e hidrogenólisis, en las cuales se saturan los hidrocarburos insaturados y se eliminan heteroátomos como azufre(S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y metales como vanadio (V) y níquel (Ni) de las distintas fracciones de petróleo. Este conjunto de reacciones representan algunos de los procesos catalíticos más importantes a nivel mundial y contribuyen en un 36% [3, 4, 5] a la venta anual de catalizadores [2].

La severidad de las nuevas normas legislativas sobre emisiones dañinas [1] ha aumentado el interés en el estudio aplicado de catalizadores de hidrotratamiento, los cuales han llevado a numerosos avances tecnológicos. El hidrotratamiento es extensamente utilizado para la conversión de fracciones pesadas de crudo y para el mejoramiento de la calidad de los productos finales. También es aplicado en el pretratamiento de crudos y sus fracciones dirigidas al craqueo catalítico fluidizado y a la reformación catalítica. El proceso de hidrotratamiento genera pequeños cambios estructurales en las moléculas de hidrocarburos y normalmente ocurre el hidrocraqueo (HCR) de forma simultánea.

Dependiendo del heteroátomo eliminado, el proceso de HDT puede clasificarse en hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalación (HDM). Los procesos de HDS y HDN son de suma importancia para el mejoramiento de combustibles fósiles, los cuales son de mayor uso a nivel mundial, por lo tanto abarcan la mayor parte del estudio de los procesos de hidrotratamiento ^[6].

1.1.1- La Hidrodesulfuración (HDS)

El proceso de hidrodesulfuración permite eliminar el azufre presente en las distintas fracciones de crudo y combustibles fósiles mediante reacción con hidrógeno. La efectividad de dicho proceso depende en gran medida del tamaño de la molécula que contiene el átomo de azufre. El siguiente orden de reactividad ha sido reportado en la literatura ^[2]:



Los compuestos de azufre tales como sulfuros, disulfuros, tioles y el tetrahidrotiofeno, muestran una reactividad mayor frente a HDS en comparación con el tiofeno, debido a que la densidad electrónica del azufre no está deslocalizada sobre el anillo insaturado, lo cual debilita el enlace C-S, y ocasiona que la reacción se lleve a cabo directamente vía hidrogenólisis ^[7].

Para la hidrodesulfuración de tiofeno han sido propuestas tres vías de reacción:

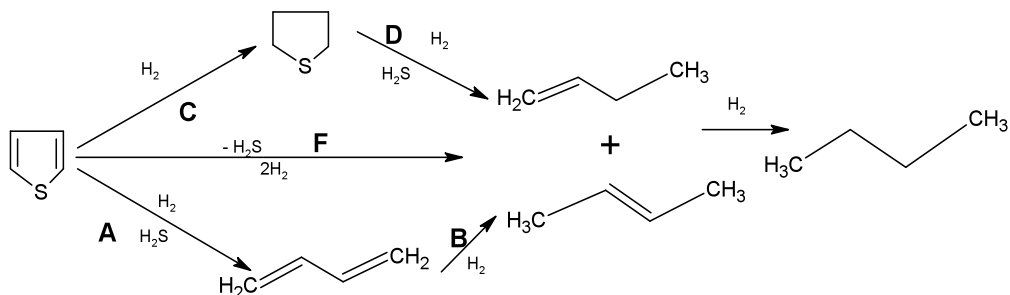
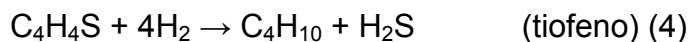
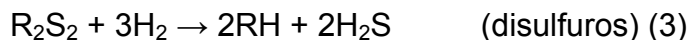
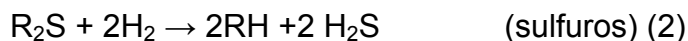


Figura 1. Vías de reacción propuestas para la reacción de HDS del tiofeno (adaptado de la referencia [2]).

En la vía de reacción (A, B) primero ocurre la desulfuración del anillo y posteriormente la hidrogenación, mientras que en las rutas C y D se lleva a cabo en primer lugar la hidrogenación y luego la desulfuración. En la vía de reacción F la desulfuración y la hidrogenación ocurren simultáneamente [2].

Las siguientes reacciones de hidrodesulfuración constituyen ejemplos del proceso de HDS:



1.1.2- Hidrodesnitrogenación (HDN):

El proceso de hidrodesnitrogenación es más difícil en comparación con el de hidrodesulfuración, porque previamente debe ocurrir la hidrogenación del anillo nitrogenado para que luego ocurra el clivaje del enlace C-N, como se ve representado en la siguiente reacción:

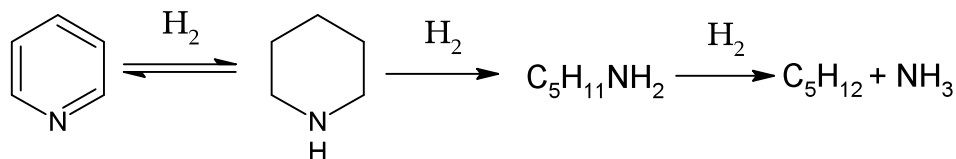
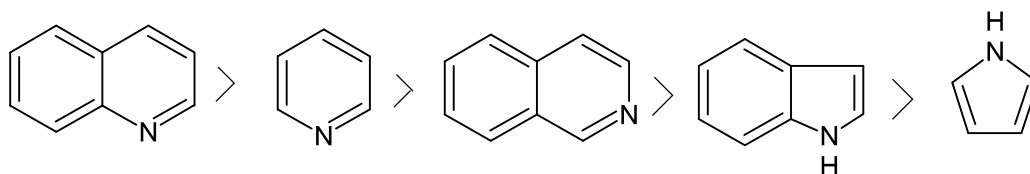


Figura 2. Deshidronitrogenación de la piridina.

Es evidente que las condiciones de presión y temperatura para este proceso son más severas. El grado de hidrodeshnitrogenación se ve afectado por el equilibrio termodinámico de la hidrogenación. Las reacciones de hidrogenación poseen constantes de velocidad mayores que las de hidrogenólisis, lo que implica que constituyen el paso limitante de la reacción [8].

Bajo condiciones de HDN, la hidrogenación de anillos aromáticos está ligeramente favorecida termodinámicamente en comparación con la saturación del anillo nitrogenado; pero ellos son hidrogenados más rápidamente debido a factores cinéticos. Se ha determinado el siguiente orden de reactividad para distintos anillos nitrogenados [2].



En la siguiente reacción se describe el esquema de hidrodeshnitrogenación de la quinolina:

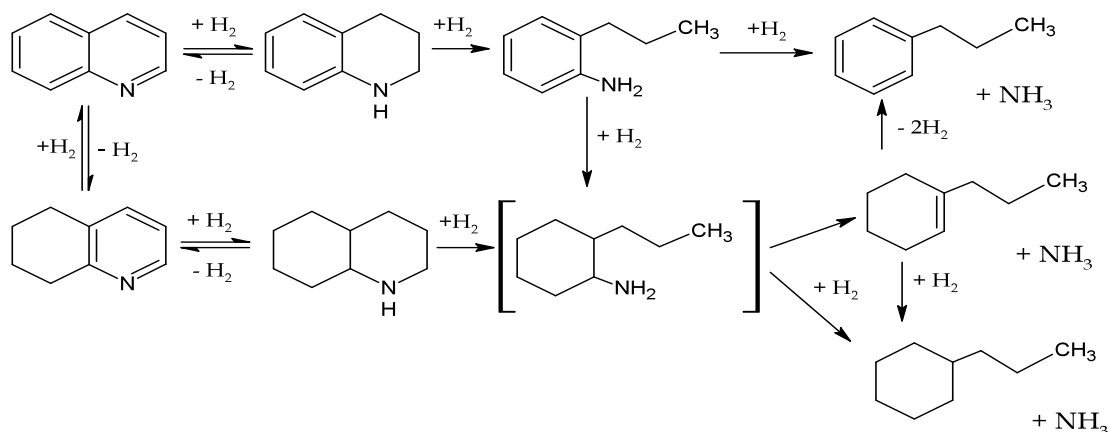


Figura 3. Hidrodesnitrogenación de la Quinolina ^[2].

Este es sólo uno de muchos estudios sobre HDN realizados que han permitido demostrar que la mayoría de las vías de reacción siguen el mecanismo propuesto en a Figura 3: (1) hidrogenación del anillo nitrogenado, (2) ruptura de unos de los enlaces C-N formando una amina intermediaria, (3) hidrogenólisis de la amina para formar hidrocarburos y amoniaco.

1.2- Catalizadores de hidrotratamiento

El diseño de catalizadores de hidrotratamiento se originó de las numerosas investigaciones realizadas sobre la licuefacción catalítica de carbón y mejoramiento de los hidrocarburos líquidos para combustibles automotores que se llevaron a cabo entre los años 1920 -1930 en Alemania, ello condujo al empleo de catalizadores a base de sulfuros de tungsteno o molibdeno promovidos por cobalto o níquel, igualmente bajo la forma de sulfuros ^[7], normalmente son soportados en γ -alúmina porosa. La actividad y la selectividad de los catalizadores se han optimizado modificando el soporte utilizando aditivos tales como fósforo, potasio o bien eliminando el soporte.

Catalizadores de sulfuros de metales de transición tales como Os, Ir, Ru y Rh igualmente poseen actividades catalíticas elevadas frente a HDS como se puede apreciar en la figura 4; pero son muy costosos y el tiempo de vida media es muy corto ya que son fácilmente desactivados por los compuestos de azufre y nitrógeno que se enlazan covalentemente a los sitios activos del catalizador [2].

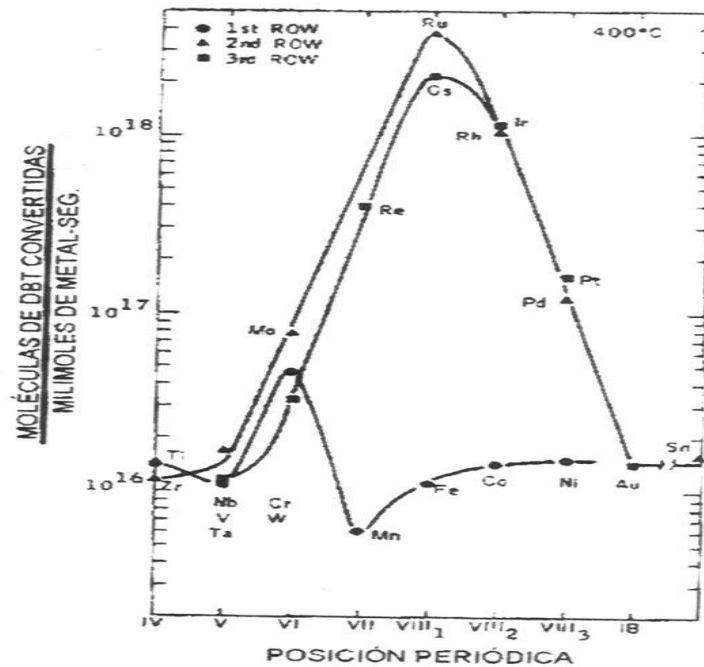


Figura 4. Representación gráfica de la actividad en HDS del dibenzotiofeno vs. posición periódica de los sulfuros de metales de transición. (adaptado de la referencia [2])

1.2.1.- Catalizadores soportados de W promovidos por Co y/o Ni.

Distintos grupos de investigación [9,10,11] han demostrado que los sulfuros basados en Ni-W, utilizados como catalizadores de HDT, poseen algunas ventajas en la conversión de compuestos tipo dibenzotiofeno sustituido bajo condiciones severas de reacción. La eliminación de estos compuestos es necesaria para la producción de combustible diesel [12,13] ultra bajo en azufre. La fase activa en los catalizadores promovidos por sulfuro de níquel no necesariamente es similar a la fase CoMoS [6].

Existen diferencias considerables entre los catalizadores de Mo y los de W y la influencia del Ni ó Co como promotores. En comparación con los catalizadores de Mo, los catalizadores a base de W poseen una mayor resistencia a la sulfuración, atribuida a la elevada energía del enlace W-O en comparación con el enlace Mo-O, lo que implica un requerimiento de mayores temperaturas para la transformación completa del óxido de W al sulfuro ^[14].

Otra diferencia entre los catalizadores en base a W y los catalizadores en base a Mo es el efecto promotor de Co ó Ni. El Ni ejerce un efecto promotor mayor que el Co en los catalizadores de W. En muchos casos parece tener poco o ningún efecto la adición de Co ^[15]. Reindhout, Zuo y colaboradores plantean que el Ni puede ser totalmente sulfurado, y su transformación a NiS se completa antes de que la sulfuración de W comience. La completa sulfuración a mayores temperaturas conduce a apilamientos de WS₂ permitiendo la redispersión de las especies de sulfuro de Ni y la formación de estructuras tipo NiWS ^[16,17]. La existencia de tales análogos de la fase CoMoS, ha sido demostrada para los catalizadores NiW soportados en alúmina, carbón y sílica-alúmina ^[15,18]. La diferencia crucial entre catalizadores promovidos con Co y los promovidos con Ni, es que el sulfuro de níquel exhibe una mayor capacidad hidrogenante que el sulfuro de cobalto debido a su gran dispersión. El NiS es capaz de adsorber moléculas de H₂, romper homolíticamente el enlace H-H, y generar gran cantidad de radicales H·, que luego migran en fase adsorbida e interaccionan con el WS₂ generando vacancias electrónicas por desorción de H₂S ^[2]. Estas vacancias permiten la adsorción de moléculas organosulfuradas para su posterior desulfuración.

1.2.2- Precursores de Catalizadores de Sulfuro de Tungsteno y Molibdeno.

El molibdeno y el tungsteno son químicamente semejantes, a pesar de que existen diferencias entre ellos en varios tipos de compuestos; por ejemplo, algunos compuestos del mismo tipo difieren notablemente en su reactividad con respecto a varios tipos de reactivos, como el $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pero no el $\text{W}(\text{CO})_6$ que reacciona con el ácido acético para producir el tetra acetato dimetálico de cuádruple enlace ^[19]. El tungsteno se encuentra en la naturaleza casi exclusivamente en forma de tungstatos, siendo el más abundante la wolframita; y el molibdeno se encuentra en forma de molibdenita.

Los óxidos y aleaciones, así como tiosales, son utilizados frecuentemente como precursores catalíticos, de éstos, el Tetratiomolibdato de Amonio $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (TTMA) y el tetratiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (TTWA), utilizados a nivel de laboratorio, tienen la ventaja de poseer azufre en su estructura y como consecuencia, generan fácilmente el sulfuro metálico. A nivel industrial se utiliza el heptamolibdato de amonio.

Se han realizado estudios en los cuales se ha demostrado que el tetratiomolibdato de amonio (TTMA), no necesita una fuente externa de H_2S para su activación ^[20]; la descomposición térmica de este precursor procede vía un intermediario del tipo MoS_3 como se muestra en la figura 5. Los sulfuros y óxidos de tungsteno poseen un comportamiento análogo a los de molibdeno.

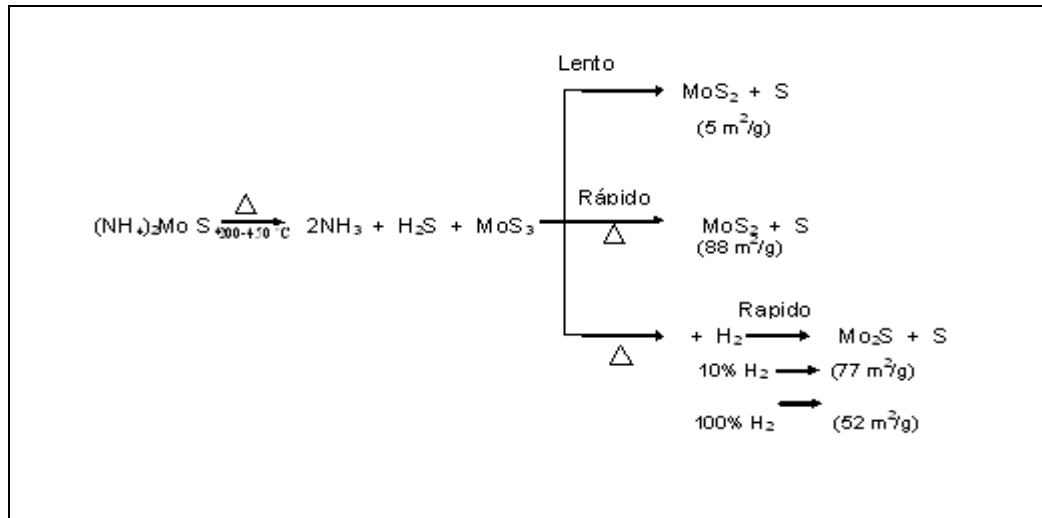


Figura 5. Descomposición térmica del TTMA ^[20]

La ventaja de utilizar tiosales acuosolubles como precursores catalíticos, radica en que las especies aniónicas, pueden ser determinadas tanto cualitativa como cuantitativamente, mediante técnicas espectroscópicas, ya que todos los complejos de metales tipo oxisulfuros, generan bandas de absorción en la región UV-visible.

En los últimos años los estudios de investigación sobre catalizadores de hidrotratamiento se han orientado hacia su diseño, selectividad y métodos de síntesis para aumentar el número de sitios activos.

1.3- Modelos estructurales que explican la reactividad de los catalizadores de HDS.

1.3.1- Modelo de la Monocapa.

Fue el primer modelo sugerido para la estructura del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Luego de

ser calcinado, el molibdeno, interacciona con la superficie de la alúmina formando una monocapa. Se asume que la incorporación de Mo^{6+} es compensada por iones O^{2-} que se depositan sobre la superficie de molibdeno formando una capa cobradora. El cobalto (Co^{2+}) se encuentra en posiciones tetraédricas reemplazando átomos de aluminio (Al^{3+}) en la superficie de Al_2O_3 lo cual, según el modelo, brinda una mayor estabilidad a la monocapa de molibdeno, promoviendo su actividad catalítica. En el proceso de sulfuración, el ión sulfuro (S^{2-}) reemplaza dos iones O^{2-} de la capa superficial debido a su gran tamaño. Bajo condiciones catalíticas el hidrógeno extrae un ión sulfuro de la superficie de la monocapa promoviendo la reducción (de Mo^{6+} a Mo^{3+}) de uno de los átomos de molibdeno adyacente, los cuales podrían ser los sitios activos para HDS.

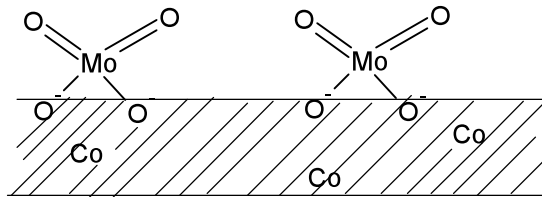


Figura 6. Representación esquemática de la monocapa ^[2].

1.3.2- Modelo de Intercalación.

Plantea una estructura de catalizador a base de láminas de sulfuro de molibdeno o sulfuro de tungsteno, cada una de las cuales está compuesta por un plano de átomos de molibdeno (tungsteno) comprimido por dos planos hexagonales de sulfuro. Inicialmente los átomos promotores (Co ó Ni) ocupaban posiciones octaédricas intercaladas entre las láminas, pero estudios posteriores determinaron que esto no era energéticamente posible por lo que el modelo se modificó y se denominó de pseudo-intercalación, planteando que los átomos de Co ó Ni ocuparían posiciones octaédricas en los bordes de la superficie del entramado de MoS_2 on WS_2 . Este modelo puede explicar la alta relación Co/Mo necesaria para alcanzar la máxima actividad posible.

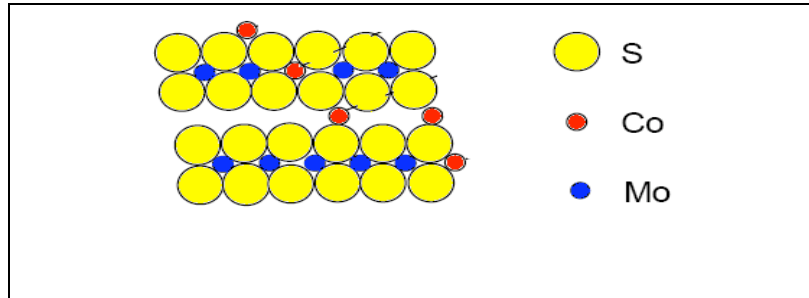


Figura 7. Estructura de las láminas de MoS_2 que se forma según el modelo de intercalación ^[21].

1.3.3.- Modelo de sinergia por contacto.

Es otro modelo en el que el Mo se encuentra presente como MoS_2 . Está basado en el estudio de catalizadores de CoMo no soportados que poseen efectos promotores muy parecidos a los soportados. Los catalizadores no soportados exhiben una fase cuya estructura corresponde al sulfuro de cobalto no estequiométrico Co_9S_8 y otra formada de MoS_2 y se propone que estas fases también están presentes en los catalizadores soportados. El efecto promotor del cobalto puede atribuirse al contacto entre las dos fases que, en teoría, causa la migración del hidrógeno en fase adsorbida (spill-over) desde la superficie de Co_9S_8 a la superficie de MoS_2 .

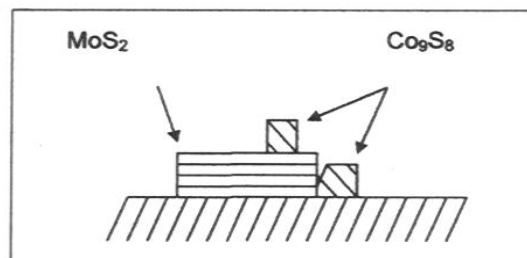


Figura 8. Representación esquemática de la estructura del modelo de sinergia por contacto (Adaptado de la referencia ^[2]).

1.3.4.- Modelo de la fase Co-Mo-S.

Mediante la observación directa de la fase Co-Mo-S con distintas técnicas espectroscópicas fue posible obtener una mejor descripción de la estructura de los catalizadores en base a sulfuros de cobalto y sulfuro de molibdeno y plantear una nueva explicación al efecto del promotor. La fase Co-Mo-S posee una estructura tipo MoS_2 en donde los átomos de cobalto se encuentran en los bordes de los cristales del sulfuro mixto, generando vacancias electrónicas por la pérdida de átomos de azufre como H_2S . La estructura de la fase no tiene una estequiometría Co: Mo: S establecida, ya que se ha observado que catalizadores típicos CoMo soportados en Al_2O_3 exhiben fases tipo Co_9S_8 en el entramado de la alúmina. Este modelo permite obtener relaciones cuantitativas entre el efecto promotor y la cantidad de átomos de Co en la fase Co-Mo-S [2].

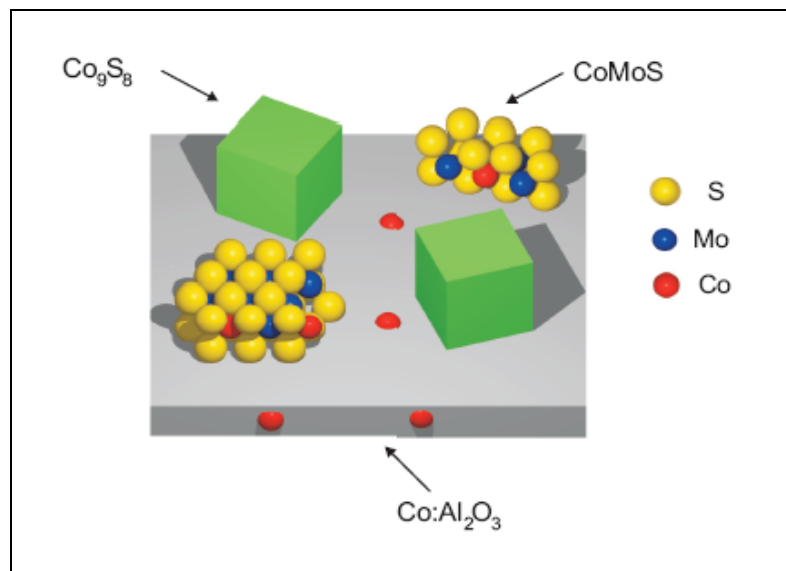


Figura 9. Modelos de las posibles fases presentes en catalizadores CoMoS [22].

La preparación de los catalizadores soportados de hidrotratamiento involucra el control de parámetros como el soporte, el método de impregnación, la incorporación de aditivos, la temperatura de calcinación y el método de activación, que son capaces de afectar su estructura y morfología [2].

1.4 Factores nanométricos que afectan la actividad de los catalizadores de HDS.

1.4.1 Tamaño de la partícula:

Una manera de aumentar el número de sitios activos en catalizadores no soportados es reduciendo el tamaño de la partícula. Tomando en cuenta esta idea se han logrado sintetizar catalizadores de sulfuro de molibdeno de dimensiones nanométricas. La sulfuración de nanocintas de óxido de molibdeno [23] a altas temperaturas es conocida por producir especies tipo fullereno [24,25]. Estas especies se caracterizan por ser coordinativamente saturadas. La ausencia de vacancias electrónicas en aristas y bordes no es favorable para las reacciones de HDS. Solo los planos basales de este tipo de moléculas están expuestos a los reactantes y no son selectivos a la hidrodesulfuración, lo que trae como consecuencia una baja actividad [26,27]. Estudios previos [23] proponen métodos para evitar el cierre ó la saturación electrónica de este tipo de estructuras, lo que ha permitido sintetizar catalizadores nanoestructurados no soportados que contienen nanofilamentos de MoS_{2+x} .

Igualmente se ha observado que una atmósfera fuertemente sulfurante estabiliza el crecimiento de conjuntos de nanofilamentos MoS_{2+x} [23] que poseen una estructura que sobresale del volumen completo del conjunto; lo que permite la formación de dímeros de azufre en los extremos. Una alta concentración de azufre en los extremos permite estabilizar la estructura nanofilamentosa. Camacho - Bragado y colaboradores [23] proponen que la capacidad de los extremos saturados de azufre de donar y aceptar

densidad electrónica aumenta la actividad catalítica, aunque no parecen ser sitios adecuados para que ocurra la ruptura del enlace C-S.

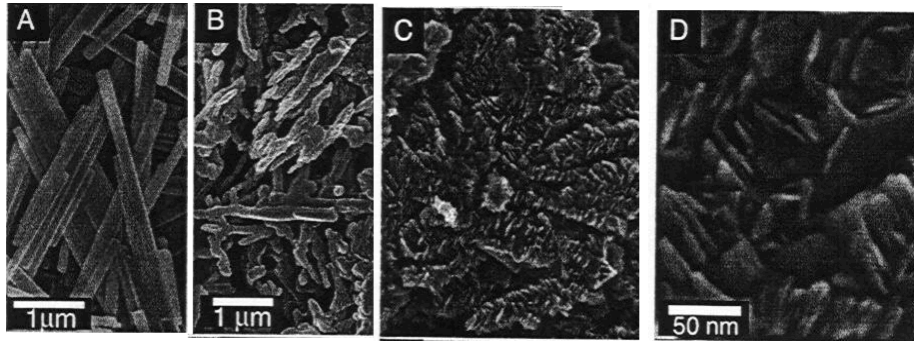


Figura 10. (A) Imagen SEM (microscopía electrónica de barrido) de nanocintas de α - MoO_3 utilizados como precursores; (B) Partículas alargadas irregulares obtenidas después de la sulfuración; (C, D) magnificación mayor de la muestra sulfurada (Adaptado de la referencia ^[23])

1.4.2- Morfología y orientación.

Varios estudios ^[28,29] indican que la morfología de los clusters de MoS_2 también afecta la actividad catalítica de los catalizadores de MoS_2 sin promotores de Co o Ni.

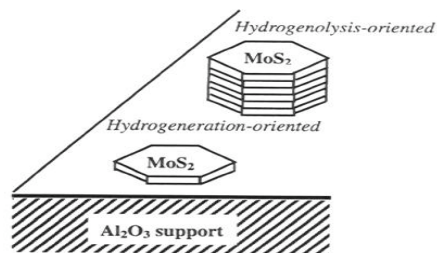


Figura 11. Orientación del MoS_2 sobre la superficie de una alúmina (adaptado de la referencia ^[29])

Igualmente, se ha reportado ^[30] que solo las capas superiores de MoS₂ son catalíticamente activas en la reacción de HDS del tiofeno debido a las instauraciones electrónicas de las aristas y los bordes del cristal. Algunos estudios ^[31] proponen que los sitios en las aristas de los clusters de MoS₂ soportados en Al₂O₃ son catalíticamente activos para HDS mientras que los bordes de los planos de los clusters lo son para las reacciones de hidrogenación. La localización de estos sitios puede observarse en la figura 12.

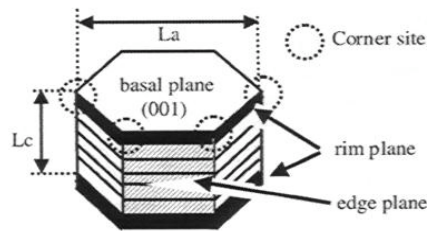


Figura 12. Modelo “rim-edge” del catalizador MoS₂ ^[32].

La relación entre la morfología, la orientación y la actividad catalítica ha sido investigada para los catalizadores de MoS₂ soportados en γ -Al₂O₃ y TiO₂ ^[33,34]. Sakashita, Araki y colaboradores ^[33,34] muestran que cuando se utiliza γ -Al₂O₃ los resultados son consistentes con el modelo *rim-edge*, el cual plantea que los clusters multicapa de MoS₂ soportados en alúmina son selectivos hacia la reacción de hidrogenólisis mientras que los clusters formados por una sola capa son selectivos hacia la hidrogenación catalítica ^[22]. Los resultados obtenidos para los catalizadores soportados sobre TiO₂ demuestran que los clusters multicapa de MoS₂ poseen actividades intrínsecas mayores que los clusters monocapa ^[28].

1.5- El Soporte

Las propiedades fundamentales para escoger un material como soporte lo constituyen un área específica apropiada (250 m²/g) y una gran estabilidad térmica ^[6].

Los catalizadores industriales de HDT están compuestos de una fase activa de sulfuro de molibdeno o sulfuro de tungsteno soportada en alúmina. La alúmina es un soporte que posee propiedades mecánicas y texturales extraordinarias, pero no es inerte y los iones metálicos (W, Mo, Ni ó Co) son capaces de reaccionar con su superficie y ocupar sitios en las capas externas del soporte o incluso formar especies tipo $W(Al_2O_4)_3$, $Mo(Al_2O_4)_3$, $CoAl_2O_4$ ó $NiAl_2O_4$. Estas interacciones entre el soporte y la fase activa disminuyen la actividad del catalizador, lo que ha llevado a la búsqueda nuevos soportes. Se ha reportado ^[35] que sulfuros de molibdeno soportados en TiO_2 y ZrO_2 , posee actividades 3 y 5 veces mayores respectivamente, que los soportados en alúmina.

1.5.1- Sepiolita ^[6]

La sepiolita es un mineral sedimentario, que posee forma de agregados ligeros y porosos. Húmeda es jabonosa y blanda y endurece al secarse. Es de color blanco amarillento opaco y su dureza corresponde a la del yeso: 2 en la escala de Mohs. Posee una estructura tipo filosilicato, cuya unidad estructural es un tetraedro de silicio y oxígeno $[(SiO)_4]^{4-}$. La estructura básica de los filosilicatos consiste de capas alternantes tipo T- O ó de tipo T – O –T (T = capa tetraédrica proveniente de de la unión de unidades $[(SiO)_4]^{4-}$ mediante tres de sus átomos de oxígeno, lo cual le da un aspecto laminar; O = capa octaédrica proveniente de la coordinación de cationes de aluminio o magnesio con los oxígenos y oxidrilos provenientes de dos capas tetraédricas enfrentadas), unidas entre si por fuerzas de van der Waals. Una discontinuidad en la capa octaédrica origina canales a lo largo del eje de la fibra con una sección de corte de $10,8 \times 4,0 \text{ \AA}^2$.

1.5.2- Propiedades de la sepiolita.

Dada su morfología laminar y su pequeño tamaño (2 micras), las sepiolitas poseen un valor elevado de superficie específica (aproximadamente 250 m²/g) y una cantidad considerable de superficie activa. La existencia de cargas en sus láminas le confiere la capacidad de intercambio catiónico. Esta propiedad le permite a la sepiolita variar su composición al adsorber iones y/o agua, alojar moléculas entre sus láminas y poseer láminas químicamente activas debido a la diferencia de carga presente en ellas.

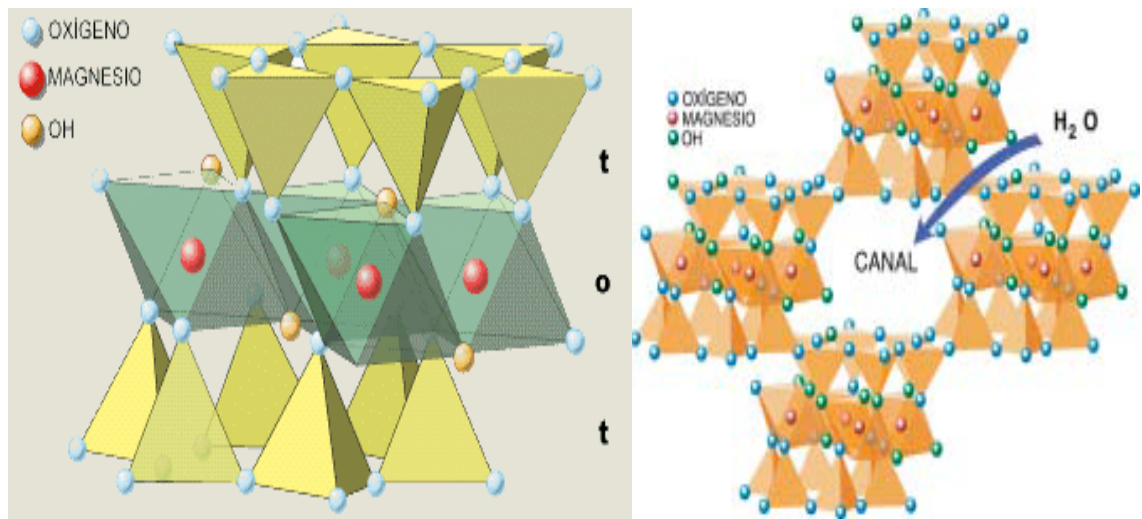


Figura 13. Estructura ideal de un filosilicato (izquierda), Estructura de una sepiolita (derecha).

En su forma natural, las sepiolitas, tienen algunas limitaciones ya que muestran dificultad para la difusión de moléculas poco polares, baja capacidad de intercambio, baja acidez y poca estabilidad térmica. Al ser sometida a tratamientos de desgasificación a temperaturas mayores a los 300 °C la superficie específica de la sepiolita decrece irreversiblemente debido al plegamiento causado por la pérdida de las moléculas de agua de cristalización.

exhibe entre 2 y 3 moléculas de agente modificante por nanómetro cuadrado de superficie [37]. Este tipo de modificación constituye la base de sistemas adsorbentes específicos para CO₂ en ambientes cerrados [37]. La modificación de la γ -Al₂O₃ se podría realizar bajo el mismo esquema.

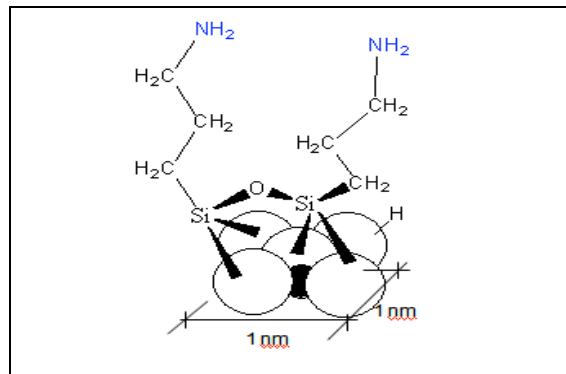


Figura 15. Estructura del gel de sílice modificado (2-3 moléculas de modificante amino por nm²)

Dado que la sepiolita es un filosilicato en cuya estructura se exponen grupos OH, como en el gel de sílice, se esperaría obtener una estructura similar al ser tratado con el agente modificante. Si la única influencia externa sobre los grupos –NH₂, la constituyen las interacciones dipolo-dipolo entre dos grupos adyacentes, la superficie expuesta será energéticamente homogénea con relación a los grupos –NH₂. La adsorción de un adsorbato sobre esta superficie sería al azar y cualquier fenómeno que implique reacción sobre esta superficie también lo sería [6].

Los grupos amino pueden actuar como agentes ligando en la formación de iones complejos con los iones de metales de transición. Igualmente pueden reaccionar con ácidos y formar una sal y podría conferirle a esta superficie capacidad de intercambio iónico.

1.6- Métodos de impregnación

La impregnación de un sólido podría esquematizarse en tres etapas ^[6]:

- 1.- Contacto del sólido con la solución de impregnación por un período de tiempo.
- 2.- Secado del sólido para remover el exceso de líquido.
- 3.- Activación del precursor catalítico por calcinación, reducción u otro tratamiento.

Tipos de impregnación ^[38]:

1.6.1- Impregnación húmeda.

Consiste en añadir el soporte en una solución que contiene un exceso de iones del metal precursor y mantenerlo por el período de tiempo necesario para lograr la impregnación en del sólido. Luego el sólido es drenado y secado.

1.6.2 Impregnación incipiente.

Conocida también como impregnación “al seco”. El soporte es impregnado por una solución cuyo volumen corresponde al volumen de impregnación del sólido con la concentración deseada del ión en solución.

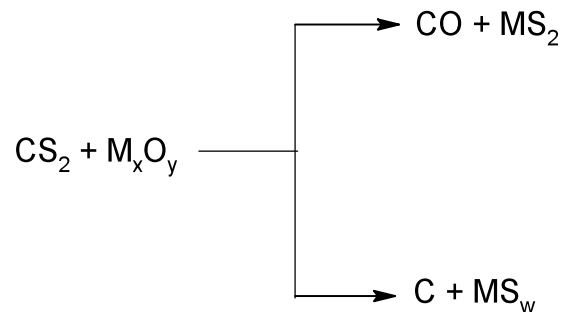
1.6.3- Intercambio iónico.

Consiste en la adsorción controlada de un ión, presente en la solución, sobre 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 el soporte ^[39].

1.7- Activación de catalizadores de hidrotratamiento.

La gran mayoría de los precursores catalíticos se venden comercialmente como óxidos metálicos inactivos, y la fase activa sulfurada es obtenida mediante el pretratamiento con distintos agentes sulfurantes, como por ejemplo RSH, CH₃-S-CH₃, CH₃-S-S-CH₃ u otros compuestos sulfurados. La sulfuración también puede llevarse a cabo con la carga a tratar ^[40]. Algunos estudios ^[31] han demostrado la fuerte dependencia de la actividad de HDS con respecto a la naturaleza del agente sulfurante.

El proceso de sulfuración con compuestos organosulfurados trae como consecuencia la formación de carbón, como se puede demostrar en el siguiente esquema de reacción general utilizando disulfuro de carbono como agente sulfurante:

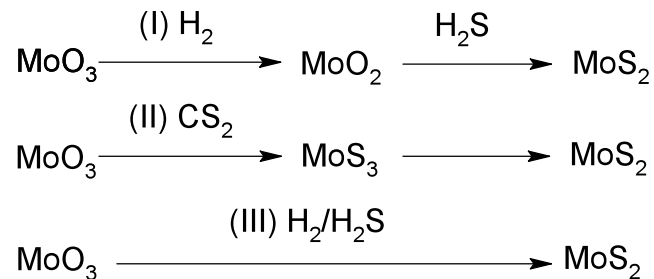


El entendimiento de las propiedades fundamentales de catalizadores sulfurados de metales de transición no puede progresar sin el estudio del rol del carbón estructural en dichos catalizadores ^[40].

Estudios previos ^[40] han demostrado que el carbón estructural podría formar parte esencial del catalizador activo estabilizado cuando el sulfuro de molibdeno es tratado en presencia de CH₃-S-CH₃ a temperaturas superiores de 500 °C. El carbón podría reemplazar átomos de azufre en los bordes activos de las láminas de MoS₂, formando una fase estable de MoS_{2-x}C_x. Este tratamiento no sólo modificaría la estructura sino que también traería consecuencias morfológicas, ya que reduciría el tamaño de la

partícula y el apilamiento final del catalizador de molibdeno. El carburo formado exhibe una estabilidad textural mayor, lo que explica el aumento de la actividad en HDS para catalizadores pretratados con organosulfuros.

Hallie, Stevens y colaboradores ^[31, 41] proponen que la transformación de los óxidos metálicos en sulfuros metálicos puede llevarse a cabo por tres vías:



En la reacción I ocurre la reducción del MoO_3 a MoO_2 . Posteriormente ocurre la reacción del MoO_2 con el H_2S para formar la especie sulfurada, pero este proceso es muy lento, trayendo como consecuencia especies con poca actividad catalítica ^[9].

En la ruta II la sulfuración se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno formándose principalmente MoO_3 ^[41]. La reducción con H_2 produciría la especie activa MoS_2 .

En la vía III ocurre simultáneamente la reducción y la sulfuración.

Tenatarov y colaboradores ^[42] sugieren que el contenido de azufre en un catalizador $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ aumenta en 2,17% en peso a 280 °C a casi 5,27 a 400 °C y 6,47% a 450 °C. También, De Beer y colaboradores observaron que un catalizador $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ adquiere la mitad del azufre requerido para su sulfuración en los primeros cinco (5) a 400°C minutos.

1.7.1- Método de activación en fase gaseosa^[8]

El agente sulfurado utilizado consiste de mezclas de H_2S/H_2 y/o H_2 /compuestos orgánicos de azufre. Estos métodos se emplean comúnmente a escala de laboratorio y en plantas piloto.

1.7.2- Método de activación con una carga^[8]

Si la alimentación a hidrotratar posee alta concentración de azufre (0,5 - 2% S en peso) fácilmente desulfurable (destilados livianos) la sulfuración puede realizarse con la misma carga. Generalmente se utilizan compuestos líquidos de azufre como CS_2 o sulfuro de dimetilo disueltos en los destilados (sólo en una etapa inicial).

Capítulo III. ANTECEDENTES

Con el desarrollo de técnicas como la microscopía electrónica de STEM (scanning transmission electronic microscopy) ha sido posible observar, entre otros, los arreglos estructurales de clusters de los catalizadores metálicos y proponer modelos que expliquen su actividad. Se ha determinado que el tamaño de partícula ^[20], la morfología ^[25], la orientación ^[25] y el grado de dispersión del catalizador en el soporte ^[9] son características cruciales que influyen en su actividad. Por esta razón los estudios actuales se han orientado hacia el diseño de catalizadores nanoestructurados ^[20].

La alúmina ha sido utilizada ampliamente como soporte de catalizadores de hidrotratamiento debido a sus propiedades mecánicas y texturales y por su relativo bajo costo ^[2]. Sin embargo es capaz de interactuar con la fase metálica afectando la actividad del catalizador. Se han realizado estudios sobre el efecto de otros soportes tales como TiO₂ (titania), ZrO₂ (zirconia) y zeolitas y se ha sugerido que soportes como la alúmina y el gel de sílice no afectan la actividad de catalizadores sintetizados con la misma sal precursora de tungsteno ^[42]. Algunos estudios ^[39] han propuesto que el carbón juega un papel importante en la estructura estabilizada de los catalizadores activos. El tratamiento de óxidos metálicos con compuestos organosulfurados genera un mejoramiento de las actividades en HDS, lo que podría sugerir una modificación inicial del sulfuro metálico en la presencia de una fuente carbón.

La actividad de catalizadores soportados por SiO₂ modificado con agentes orgánicos, para pares metálicos en base a CoMo y NiMo en la reacción de HDT de tiofeno ha sido estudiada anteriormente ^[17,8]. Los catalizadores en base a NiMo mostraron ser 4,6 veces más activos en la reacción de HDS de tiofeno, que un catalizador comercial utilizado, a pesar de que solo poseían un 24% de la fase metálica total del catalizador comercial. Igualmente la actividad de los catalizadores Co-Mo y Ni-Mo, sobre la

reacción de HDS y HDN de fracciones de crudo HVGO, HCGO y LVGO, tratados a 1300 psi de presión y 340-360-380 °C, mostraron que con solo un 3,4 % de fase metálica la actividad en HDS resultó ser igual al doble, con relación a un catalizador comercial tipo NiMo con 13% de fase metálica.

Se ha estudiado ^[6] la actividad de los catalizadores NiW depositados sobre sepiolita modificada con GAPS en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT) y HVGO obteniéndose un incremento del 30% en la actividad de HDS del DBT, en comparación a la del catalizador comercial utilizado.

El empleo de agentes modificantes organometálicos como el GAPS en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento, permite generar un material carbonáceo, *in situ*, que ayuda a minimizar las interacciones metal-soporte.

Estudios recientes recomiendan utilizar ^[43] compuestos organosulfurados puros en el proceso de activación de precursores catalíticos en base a óxidos de tungsteno soportados por sílica gel y γ -alúmina modificados con GAPS, ya que la reducción del óxido metálico por acción del compuesto organosulfurado podría llevarse a cabo antes que la reducción debida al material carbonáceo que proviene de la descomposición térmica del agente modificante. Además se sugiere que el uso de mezclas tipo CS₂/ n-C₇ genera gran cantidad de material carbonáceo, proveniente del craqueo térmico de, el solvente, que puede ocasionar el *recubrimiento* de sitios activos.

Capítulo IV. OBJETIVOS

Objetivo General.

Estudiar la actividad de catalizadores en base a W, Ni-W y Co-W, depositados sobre sepiolita modificada en el hidrotratamiento de fracciones de crudo.

Objetivos específicos.

- Modificar la superficie de la sepiolita con γ – aminopropil-trietoxisilano.
- Preparar mediante métodos de adsorción e intercambio iónico, catalizadores de W, Ni-W y Co-W soportados por sepiolita modificada.
- Establecer un protocolo de activación de los precursores mediante la sulfuración con compuestos organosulfurados.
- Caracterizar los precursores catalíticos.
- Evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS y HDN de HVGO.
- Caracterizar los catalizadores y los productos de reacción.
- Comparar y discutir los resultados con los obtenidos con catalizadores comerciales.

Capítulo V. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 Preparación de catalizadores.

5.1.1 Modificación del soporte

Se utilizó como soporte una sepiolita, cuya superficie fue modificada con γ -aminopropiltrióxido de silano. La modificación se llevó a cabo utilizando 50 g del soporte previamente tratado a 600 °C por 2 horas, luego se sometió a reflujo con n-heptano bajo una atmósfera de N_2 por dos (2) horas. Una vez transcurrido este período de tiempo se agregó el agente modificante en proporción 1:1 en peso con la sepiolita y se mantuvo el reflujo durante seis (6) horas adicionales. El producto se lavó 10 veces con n-heptano y luego se secó en una estufa a 110 °C durante 24 horas. El equipo utilizado para la modificación del soporte se encuentra representado en la figura 17.

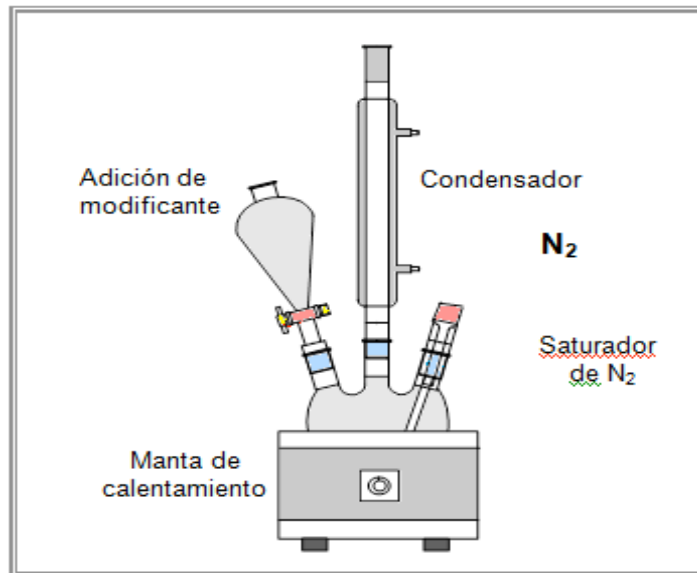


Figura 16. Montaje experimental para la modificación de la superficie del soporte.

5.1.2 Cuantificación de los grupos aminos en el soporte modificado.

La evaluación de la modificación del soporte se estimó mediante la cuantificación de los grupos NH_2 presentes en la superficie del soporte modificado titulando con NaOH (0,1M), 10 mL de la solución de HCl inicial y remanente de la formación de los clorhidratos para el precursor monometálico de W.

5.1.3 Preparación de precursores catalíticos.

Se prepararon precursores catalíticos con un 4% de fase metálica y la síntesis se realizó en tres etapas:

- 1) Se utilizaron disoluciones acuosas de acetato de níquel de concentración apropiada con la finalidad de lograr el contenido deseado de Ni en 4 g del sólido modificado; agitando por dos (2) horas a $60\text{ }^\circ\text{C}$; seguidamente se lavó el sólido con agua destilada y se secó en una estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.
- 2) El sólido obtenido se trató con una disolución de HCl 0,2 M, se dejó agitando por dos (2) horas, a fin de formar los clorhidratos con los grupos amino. Finalmente se lavó con agua destilada hasta llegar a pH neutro y se dejó secar a temperatura ambiente.
- 3) El intercambio iónico entre los clorhidratos y el ión WO_4^{2-} , se llevó a cabo colocando en contacto al sólido con una disolución acuosa de tungstato de amonio de concentración adecuada. Luego se dejó en agitación a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ por un período de dos (2) horas. El sólido resultante se lavó con abundante agua destilada y se secó en una estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 horas.

5.1.4 Nomenclatura de los precursores catalíticos.

La nomenclatura utilizada para denominar los precursores catalíticos sintetizados fue la siguiente:



En donde:

PS: precursor catalítico soportado en sepiolita.

x: contenido de níquel en la fase metálica.

y: contenido de tungsteno en la fase metálica.

o: precursor preparado a partir de la sal $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$.

5.2 Activación de los precursores catalíticos.

Para optimizar el protocolo de activación de los precursores catalíticos con CS_2 se utilizó como catalizador de referencia el STARS KF757 1,5 E (13,4% Co-Mo) de la compañía ALBEMARLE CATALYST. La activación de los precursores catalíticos se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable en forma de U.

Método 1:

Uso de una mezcla al 10% de $\text{CS}_2/\text{n-C}_7$:

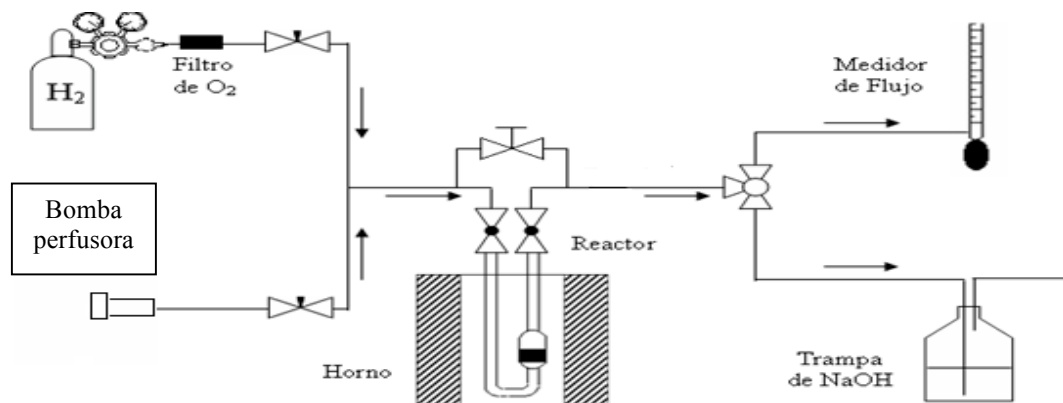


Figura 17. Montaje experimental del método 1 para la activación de los precursores catalíticos

Tabla 1. Proceso de activación del Método 1. Ensayo 1

Flujo de H ₂	Flujo de CS ₂ /nC ₇	Masa de precursor	Rampa de calentamiento	T _i	T _f	t _R
1 mL/s	2 mL/h	350 mg	10 °C/min	27 °C	320 °C	4 h

Tabla 2. Proceso de activación del Método 1. Ensayo 2

Flujo de H ₂	Inyección CS ₂	Masa de precursor	Rampa de calentamiento	T _i	T _f	t _R
1 mL/s	2 mL/h	350 mg	10 °C/min	320 °C	400 °C	0 h

Método 2:

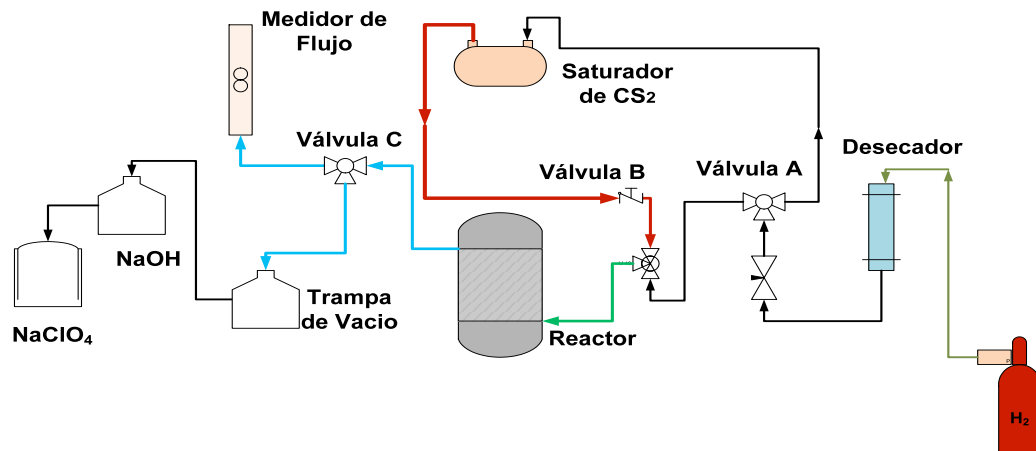


Figura 18. Montaje experimental del método 2 para la activación de los precursores catalíticos.

Tabla 3. Optimización del proceso de activación con CS₂. f(tr)

Flujo de CS ₂ /H ₂ (mL/s)	Masa de precursor (mg)	Rampa de calentamiento (°C/min)	T _{refrigerante} (°C)	T _R (°C)	t _R (h)	Flujo de H ₂ limpieza (mL/s)
1	350	10	-20	400	1,5	1
1	350	10	-20	400	2,5	1
1	350	10	-20	400	3,5	1
1	350	10	-20	400	4,5	1
1	350	10	-20	400	5,5	1
1	350	10	-20	400	6,5	1

Tabla 4. Optimización del proceso de activación con CS₂. f(vH₂)

Flujo de CS ₂ /H ₂ (mL/s)	Masa de precursor (mg)	Rampa de calentamiento (°C/min)	T _{refrigerante} (°C)	T _R (°C)	t _R (h)	Flujo de H ₂ limpieza (mL/s)
0,5	350	10	-20	400	1,5	1
1	350	10	-20	400	1,5	1
1,5	350	10	-20	400	1,5	1

Tabla 5. Condiciones operacionales para la activación de los catalizadores sintetizados

Flujo de CS ₂ /H ₂ (mL/s)	Masa de precursor (mg)	Rampa de calentamiento (°C/min)	T _{refrigerante} (°C)	T _R (°C)	t _R (h)	Flujo de H ₂ limpieza (mL/s)
0,5	350	10	-20	400	1,5	1

Las condiciones operacionales para la activación de los catalizadores sintetizados son aquellas en las cuales el catalizador comercial mostró mayor actividad en la reacción de HDS de HVGO.

Con la finalidad de comparar el protocolo de activación establecido con el utilizado previamente por nuestro grupo de investigación, los precursores catalíticos fueron activados con una mezcla de H₂S al 15% en H₂ en el montaje esquematizado en la Figura 19.

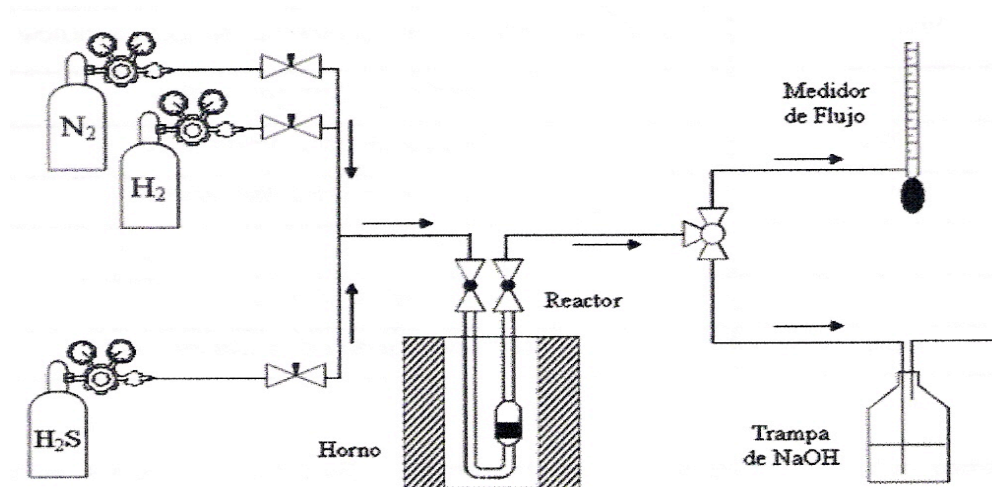
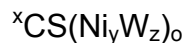


Figura 19. Montaje experimental para la activación de los precursores catalíticos

5.2.1 Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

La nomenclatura utilizada para denominar los catalizadores sintetizados fue la siguiente:



CS: catalizador soportado en sepiolita.

x: Agente sulfurante utilizado.

y: contenido de níquel en la fase metálica.

z: contenido de tungsteno en la fase metálica.

o: precursor preparado a partir de la sal (NH₄)₂WO₄.

5.3 Reacción de HDS y HDN de Gasóleo de Alto Vacío (HVGO).

La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo batch bajo las siguientes condiciones de operación:

Tabla 6. Condiciones operacionales de la reacción de HDT de HVGO

Masa de catalizador (mg)	Masa de HVGO (g)	p _{carga} H ₂ (psi)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Agitación (rpm)	T _R (°C)	t _R (h)	p _R (psi)
250	30-35	800	10	500	380	4	1300

5.4 Caracterización del soporte y el soporte modificado.

5.4.1 Espectroscopía IR- TF.

Se utilizó un equipo de espectroscopia IR por transformada de Fourier, Nicolett 200. El uso de esta técnica permitió identificar los grupos funcionales presentes en la muestra para determinar si ocurrió el proceso de modificación de la superficie del soporte.

5.4.2 Análisis textural.

Las propiedades texturales del soporte y el soporte modificado se determinaron con la ayuda del equipo de análisis textural Micrometrics, FLOWSORNB II 2300, modelo ASAP 2010, por el método BET, mediante adsorción de N₂.

Tabla 8. Condiciones de pretratamiento de la muestra para el análisis textural

Masa de muestra (mg)	Gas de pretratamiento	Flujo de gas de pretratamiento (mL/s)	T _p (°C)
100	N ₂	60	250

Tabla 9. Condiciones de trabajo para el análisis textural.

Masa de muestra (mg)	Mezcla gaseosa	Proporción de mezcla N ₂ /He (mL)	T _p (°C)
100	N ₂ /He	30/70	-196

5.4.3 Análisis termogravimétrico.

El análisis de la pérdida de peso y la variación del calor, desprendido o absorbido, en función de la temperatura, se llevó a cabo en un analizador simultáneo TGA-DTA, DSC-TGA modelo 2960 marca TA Instruments.

Se realizaron análisis sobre el soporte y el soporte modificado, a fin de observar el comportamiento de los sólidos, y determinar de forma aproximada el porcentaje de material carbonáceo depositado.

Tabla 10. Condiciones de trabajo para el análisis termogravimétrico

Masa de muestra (mg)	Rampa de Calentamiento 1 (°C/min)	Flujo de N ₂ (mL/s)	Intervalo de Temperatura (°C)	t _{isoterma} (min)	Rampa de calentamiento 2 (°C/min)	Flujo de aire (mL/s)	Intervalo de temperatura (°C)
7- 10	10	60	27- 550	90	10	60	27- 1020

5.5 Caracterización de los precursores catalíticos.

5.5.1 Análisis Químico Elemental.

El análisis químico elemental se llevó a cabo mediante el uso de un espectrofotómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, marca Thermo Jarrell Ash, Modelo IRIS-HR. Es un ICP óptico simultáneo con vista radial, detector CID, nebulizador tipo cruzado, generador de radiofrecuencia de 27 MHz y potencia máxima de 1300 watts.

5.5.2 Análisis termogravimétrico.

Los estudios de la pérdida de peso y la variación del calor en función de la temperatura, se llevaron a cabo en un analizador simultáneo TGA- DTA, DSC- TGA modelo 2960 TA Instruments bajo las mismas condiciones operacionales de la Tabla 10.

5.6 Caracterización de los catalizadores.

5.6.1 Análisis termogravimétrico.

El análisis se realizó con el equipo utilizado anteriormente en la caracterización del soporte modificado y los precursores catalíticos.

Este análisis se realizó sobre el catalizador activado y el recuperado de la reacción de HDT con la finalidad de determinar de forma aproximada el porcentaje de material carbonáceo depositado.

Tabla 11. Condiciones de trabajo para el análisis termogravimétrico de los catalizadores.

Masa de muestra (mg)	Rampa de Calentamiento (°C/min)	Flujo de aire (mL/s)	Intervalo de temperatura (°C)
7-10	10	60	27-1020

5.7 Caracterización de la carga y los productos de HDS y HDN del HVGO.

5.7.1 Análisis de azufre y nitrógeno.

La cuantificación de azufre y nitrógeno se realizó en un equipo Antek Series 9000NS modelo 735, el cual se basa en el principio de Piro-Fluorescencia de la muestra y posee detectores específicos de S y N.

La curva de calibración utilizada se realizó a partir de Dibenzotiofeno y Acridina. Las muestras a analizar se prepararon diluyendo la carga y los productos de reacción en tolueno.

Tabla 12. Condiciones operacionales para el análisis elemental de azufre y nitrógeno de la carga y los productos de la reacción de HDT

Dilución	Volumen de inyección (uL)	T _{operación} (°C)	Rango de la curva de calibración (%S)	Rango de la curva de calibración (%N)
1:5	2	1050	0,1- 1,1	0,01- 0,11

5.7.2 Densidad de HVGO sometido a HDT.

Se prepararon mezclas de las cargas y de los productos de reacción con tolueno al 10% p/p, y posteriormente se midió su densidad a 25 °C con un densímetro electrónico tipo Antón Par, DMA 35N. Finalmente, se calculó la densidad del HVGO ante y después del proceso de HDT, utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho = X_{\text{tolueno}}(\rho_{\text{tolueno}}) + X_{\text{HVGO}}(\rho_{\text{HVGO}}) \quad \text{Ec. [1]}$$

5.7.3 Análisis termogravimétrico.

El análisis llevó a cabo con el equipo utilizado anteriormente en la caracterización de los sólidos sintetizados.

Tabla 13. Condiciones de trabajo para el análisis termogravimétrico de la carga y los productos de reacción de HDT.

Masa de muestra (mg)	Rampa de Calentamiento (°C/min)	Flujo de N ₂ (mL/s)	Intervalo de temperatura (°C)
7-10	10	60	27-720

Capítulo VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 Modificación del soporte.

6.1.1 Análisis IR- TF.

Los espectros IR-TF de la sepiolita antes y después de la modificación se pueden apreciar en la Figura 21. En el espectro **a** se puede observar una banda ancha situada en $3430,13 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde grupos silanoles presentes en la estructura de la sepiolita y una señal en $1629,71$ que puede atribuirse a la presencia de agua adsorbida. Luego de la modificación con el GAPS (espectro **b**) ocurre un ensanchamiento de la banda en $3430,13 \text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del enlace N-H. La banda a $2935,01 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del enlace C-H, mientras que las bandas localizadas a $1568,29 \text{ cm}^{-1}$ y $1490,32 \text{ cm}^{-1}$ están asociadas a las vibraciones de flexión de los enlaces N-H y C-H respectivamente.

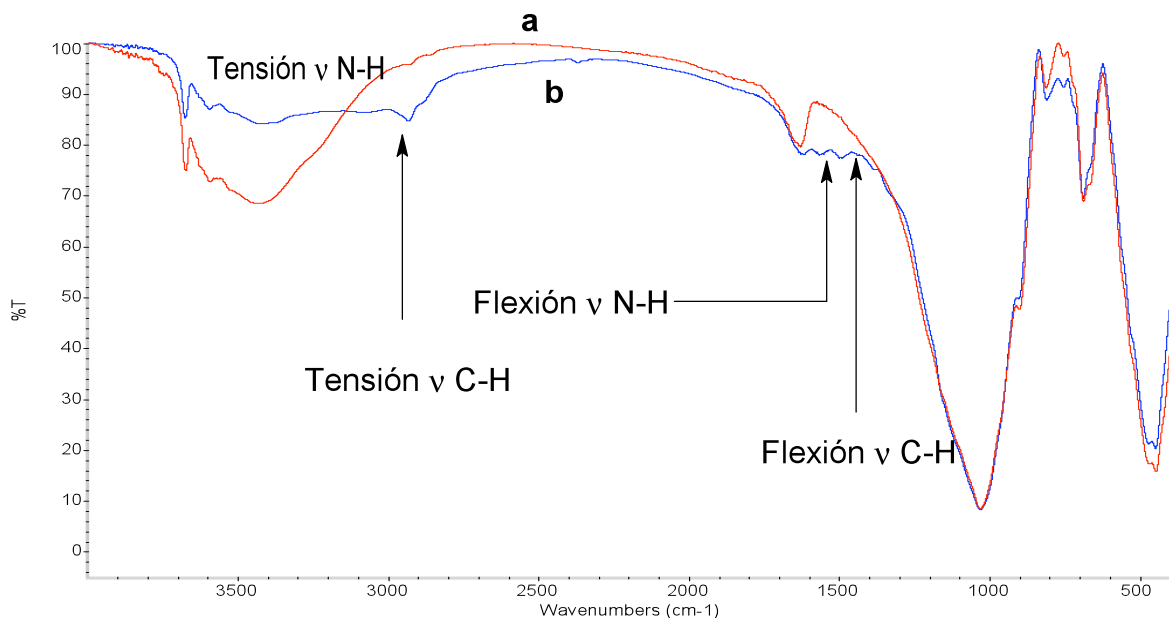


Figura 21. Espectros IR-TF de a) Sepiolita, b) sepiolita modificada

Los espectros IR-TF confirman la modificación de la sepiolita con el agente modificante GAPS.

6.1.2- Análisis Textural.

El área específica BET de la sepiolita antes de la modificación con el GAPS es de 116,47 m²/g, mientras que después de la modificación es de 49,21 m²/g. Hubo una disminución significativa del área específica de 67,62 m²/g que podría atribuirse a la obstrucción de los poros del soporte original por parte de las moléculas de agente modificante.

La modificación del soporte se calculó determinando el número de grupos amino por nm² después de la modificación, siendo 1,31 NH₂ /nm² de superficie. Este número depende de la concentración de los grupos silanoles en la superficie del sustrato, además del área y la porosidad del mismo. Para la sepiolita se ha reportado ^[5] un grado de modificación de 2,3 a 2,4 NH₂/nm². La diferencia que se observa entre el valor reportado y el obtenido puede deberse a diferencias en las condiciones experimentales, como tiempo de reacción y control de temperatura.

6.1.3- Análisis termogravimétrico.

Con la finalidad de simular y reproducir el comportamiento de los precursores catalíticos durante la etapa de activación, realizamos un estudio termogravimétrico. En la Figura 22 podemos observar los termogramas resultantes del tratamiento térmico en atmósfera de N₂ de la sepiolita sin modificar y modificada; en la Tabla 14 se observan las pérdidas masa correspondientes y los intervalos de temperatura a los cuales éstas ocurren.

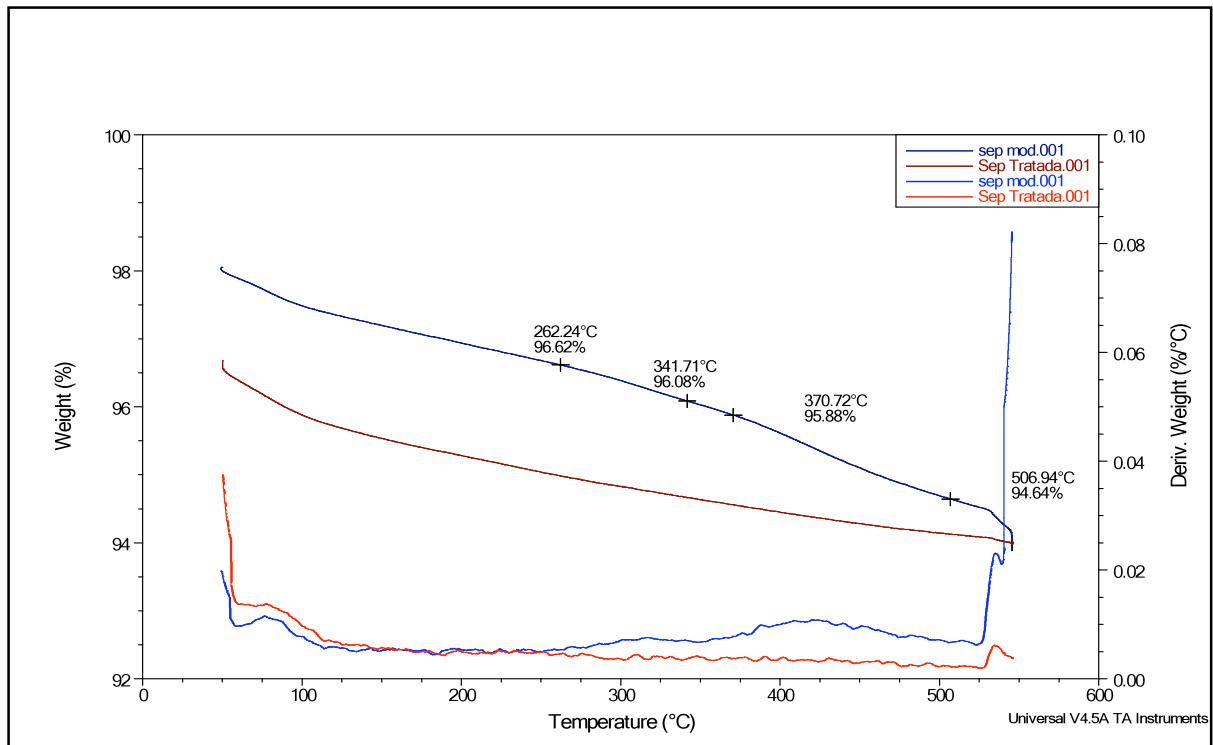


Figura 22. Termograma de la sepiolita antes y después de la modificación.
Pretratamiento con N_2

Tabla 14. Pérdida de peso observada en el termograma de la sepiolita modificada tratada con N_2

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de Temperatura (°C)
Sepiolita GAPS	0,043	262- 342
	0,099	371- 507

Al someter la sepiolita a un calentamiento hasta 550 °C se observa una pérdida de masa entre 60 y 120°C que es común para todos los sólidos y podría atribuirse a la eliminación de agua adsorbida físicamente ^[43].

La sepiolita modificada también exhibe una pérdida de masa en el intervalo 60-120°C atribuible a la eliminación del n-heptano remanente utilizado en la modificación y a la eliminación de agua fisisorbida. Estudios anteriores [6] atribuyen las pérdidas en los intervalos 262- 342 °C y 371- 507 °C a la eliminación de NH₃ proveniente de la descomposición del GAPS en la superficie del sólido.

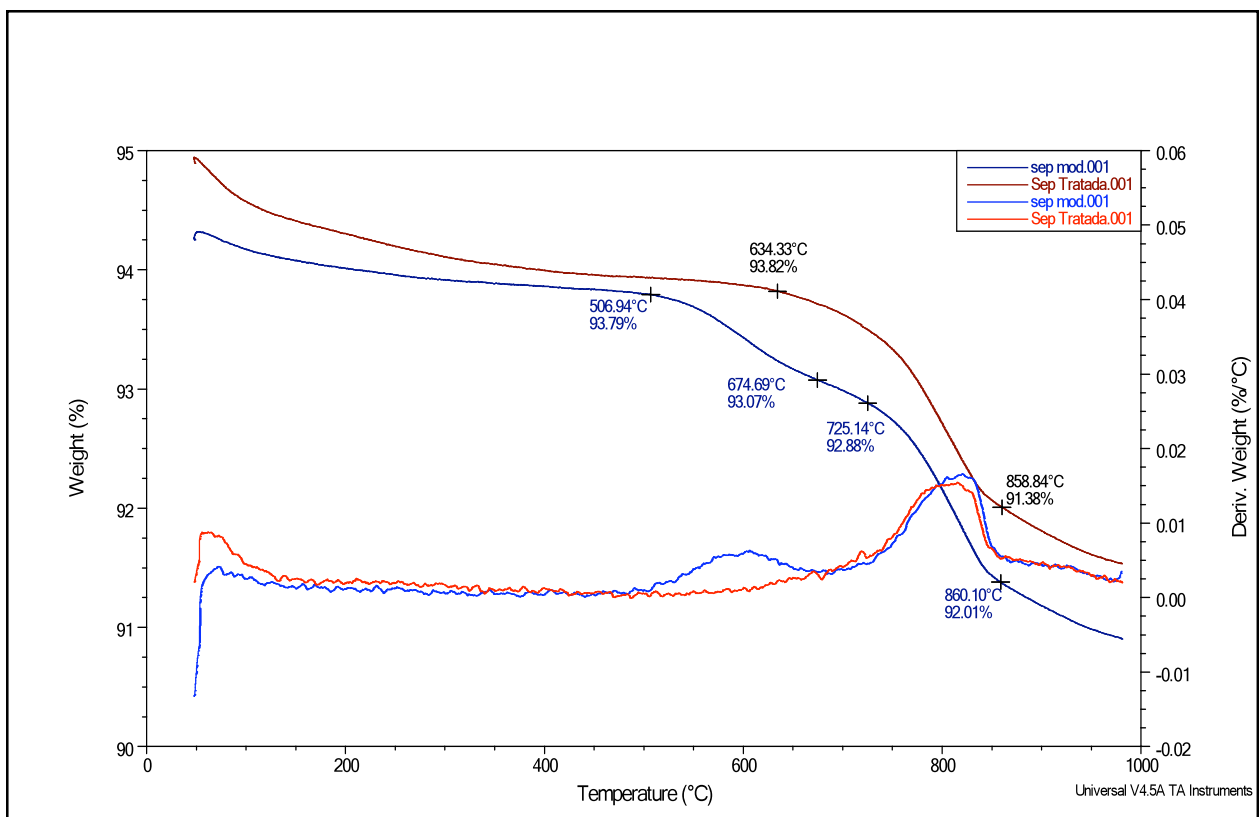


Figura 23. Termograma de la sepiolita antes y después de la modificación. Atmósfera de aire.

La figura 23 corresponde al termograma al ser sometidos a calentamiento, bajo atmósfera de aire, hasta 1000 °C, de la sepiolita antes y después de la modificación.

La pérdida de masa que se observa en el intervalo de temperatura de 507 hasta 675 °C puede ser atribuida a la eliminación de CO₂ generado a partir de la oxidación de la materia carbonácea, proveniente de la carbonización del GAPS durante el tratamiento previo con N₂. Luego puede observarse una pérdida entre 634 y 859 °C que puede atribuirse a la eliminación de agua por condensación de grupos silanoles adyacentes.

6.2 Precursores Catalíticos.

6.2.1 Análisis Químico Elemental.

Estudios previos [6, 8, 20, 43] reportan que los precursores catalíticos sintetizados a partir de soportes modificados con GAPS contienen aproximadamente un 4% de fase metálica total. En este caso, el poco contenido metálico que se observa en la Tabla 15, se debe principalmente al bajo grado de modificación de la superficie del soporte. La cantidad de metal en el soporte depende directamente del número de grupos amino por nm² porque, luego de sintetizar los clorhidratos, el soporte actuó como una resina de intercambio iónico, sustituyendo dos iones Cl⁻ por un ión WO₄²⁻.

Tabla 15. Composición de los precursores catalíticos.

Precursor	% Fase metálica calculado	% Fase metálica experimental	% p/p Ni calculado	% p/p Ni experimental	% p/p W calculado	% p/p W experimental
PS(W ₁₀₀) _o	4,2	2	0	0	4,2	2
PS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o	4,2	1,8	0,31	0,10	3,9	1,7

6.2.2 Análisis Termogravimétrico.

Los termogramas de los precursores catalíticos $PS(W_{100})_o$ y $PS(Ni_{20}W_{80})_o$ tratados con N_2 aparecen reflejados en la Figura 24 y las pérdidas de masa y el intervalo de temperatura en el cual ocurren pueden ser observados en la Tabla 16. Ambos sólidos muestran el mismo comportamiento al ser sometidos a calentamiento en atmósfera de N_2 hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$. Exhiben una pérdida en el intervalo $60\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$ que se atribuye a la eliminación de agua adsorbida físicamente y una pérdida en el intervalo de temperatura de 329 hasta 502 que esta asociada a la eliminación de NH_3 proveniente de la descomposición del agente modificante [6].

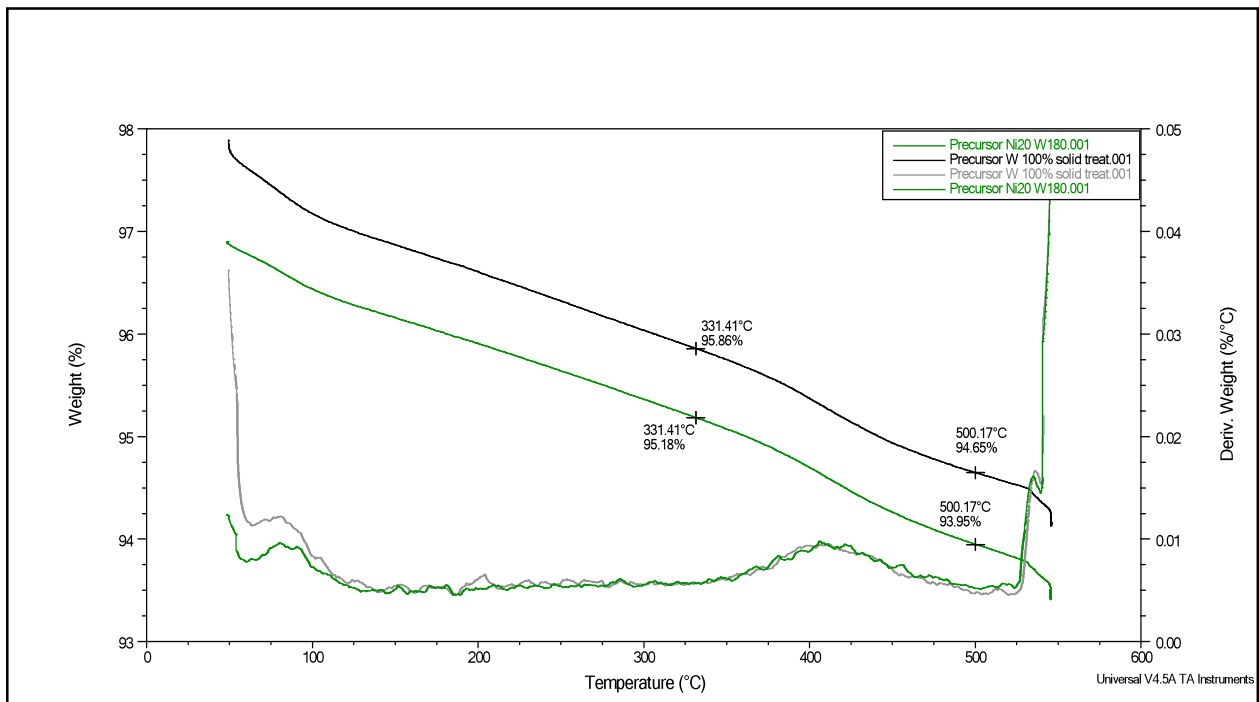


Figura 24. Termograma de los precursores catalíticos $PS(W_{100})_o$ y $PS(Ni_{20}W_{80})_o$ En atmósfera de N_2

Tabla 16. Pérdida de peso observada en el termograma de los precursores catalíticos $PS(W_{100})_o$ y $PS(Ni_{20}W_{80})_o$. Atmósfera de N_2

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de temperatura ($^{\circ}C$)
$PS(W_{100})_o$	0,0863	331- 500
$PS(Ni_{20}W_{80})_o$	0,1040	331- 500

Si comparamos los termogramas de la sepiolita modificada y el de los precursores catalíticos realizados bajo atmósfera de nitrógeno, podemos observar que son muy similares; la eliminación de amoníaco ^[6] ocurre aproximadamente en los mismos intervalos de temperatura entre 330 y 507 $^{\circ}C$ y las pérdidas de masa son parecidas.

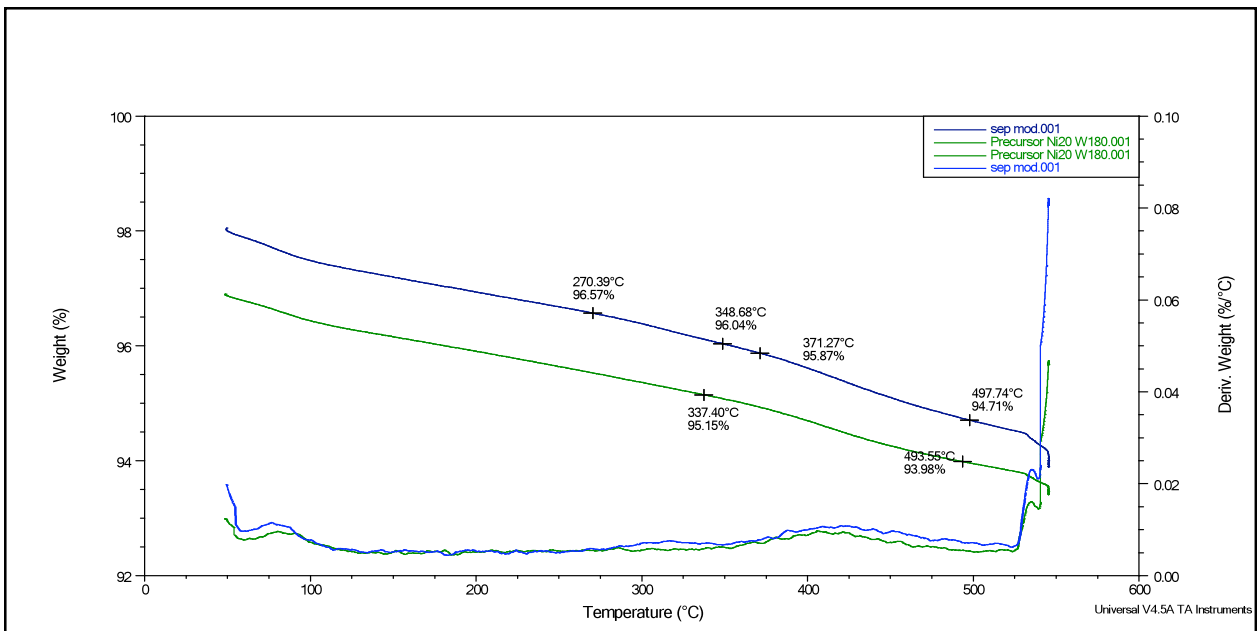


Figura 25. Termograma comparativo de la sepiolita modificada y los precursores Catalíticos. Atmósfera de N_2 .

Tabla 17. Comparación de las pérdida de peso observadas en los termogramas de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos. Atmósfera de N_2 .

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de temperatura (°C)
$PS(Ni_{20}W_{80})_o$	0,1049	331- 502
Sepiolita GAPS	0,0433	262- 342
	0,0996	371- 507

Al igual que en el pretratamiento con nitrógeno, los sólidos mantienen un comportamiento similar al ser tratados en una atmósfera de aire hasta 1000 °C (Figura 26). Muestran dos pérdidas importantes (Tabla 18): la primera, ubicada en el intervalo de temperatura de 543 hasta 707 °C, se asocia, como se ha mencionado anteriormente a la oxidación de la materia carbonácea generada en el pretratamiento previo en atmósfera de nitrógeno [6]; la segunda, situada entre 725- 863 °C se atribuye igualmente a la eliminación de agua por la condensación de grupos silanoles del soporte [6].

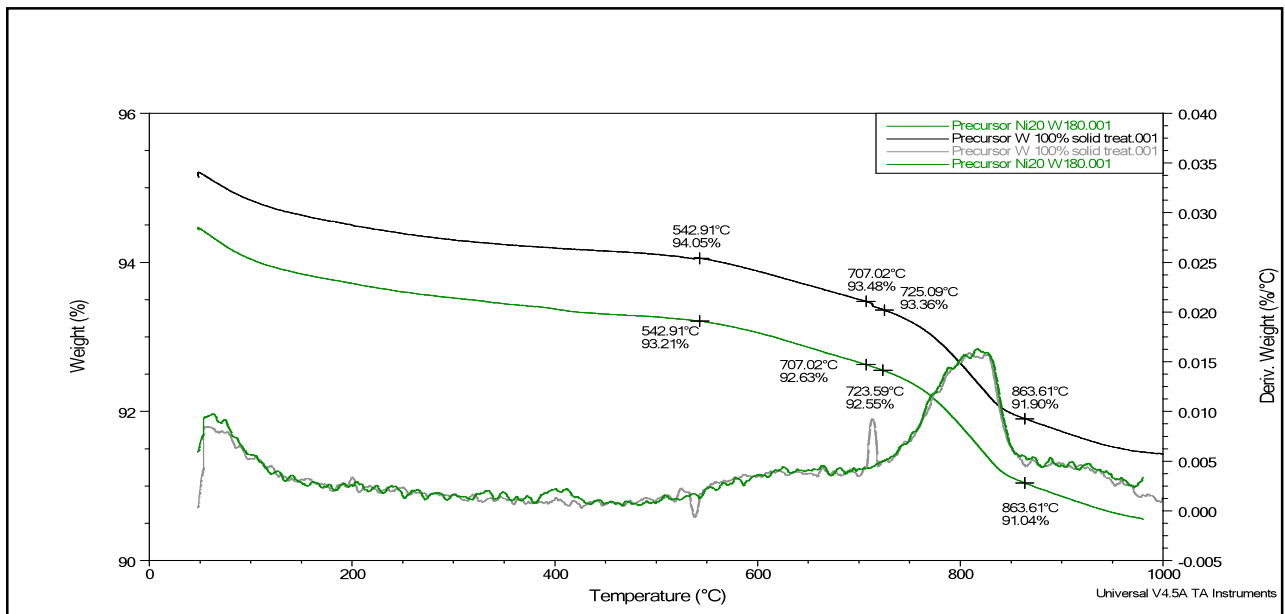


Figura 26. Termograma de los precursores catalíticos $PS(W_{100})_o$ y $PS(Ni_{20}W_{80})_o$.

Tabla 18. Pérdida de peso observada en el termograma de los precursores catalíticos $PS(W_{100})_o$ y $PS(Ni_{20}W_{80})_o$. Atmósfera de aire.

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de temperatura (°C)
$PS(W_{100})_o$	0,0406	543- 707
	0,1041	725- 863
$PS(Ni_{20}W_{80})_o$	0,0490	543- 707
	0,1277	725- 863

En la Figura 27 se puede apreciar, a manera de comparación, los termogramas de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos tratados bajo aire. Como se puede observar (Tabla 19) los porcentajes de pérdida y los intervalos de temperatura a los cuales ocurren se mantienen muy similares. Este comportamiento era de esperarse para el tratamiento bajo nitrógeno y para el tratamiento bajo aire, ya que la única diferencia que existe entre la sepiolita modificada y los precursores catalíticos es la presencia del ión metálico. Una posible aproximación podría ser la oxidación de la materia carbonácea por parte del ión tungstato para formar CO_2 debido a que la formación del óxido de tungsteno (WO_3) es energéticamente favorable (-842,9 kJ/mol)^[44], pero esto debería traer como consecuencia un aumento en la pérdida de masa de la región 331 – 500 °C y una disminución en la pérdida del intervalo de temperatura 543-707 °C en comparación con el sopote modificado, lo cual no puede ser evidenciado en los termogramas.

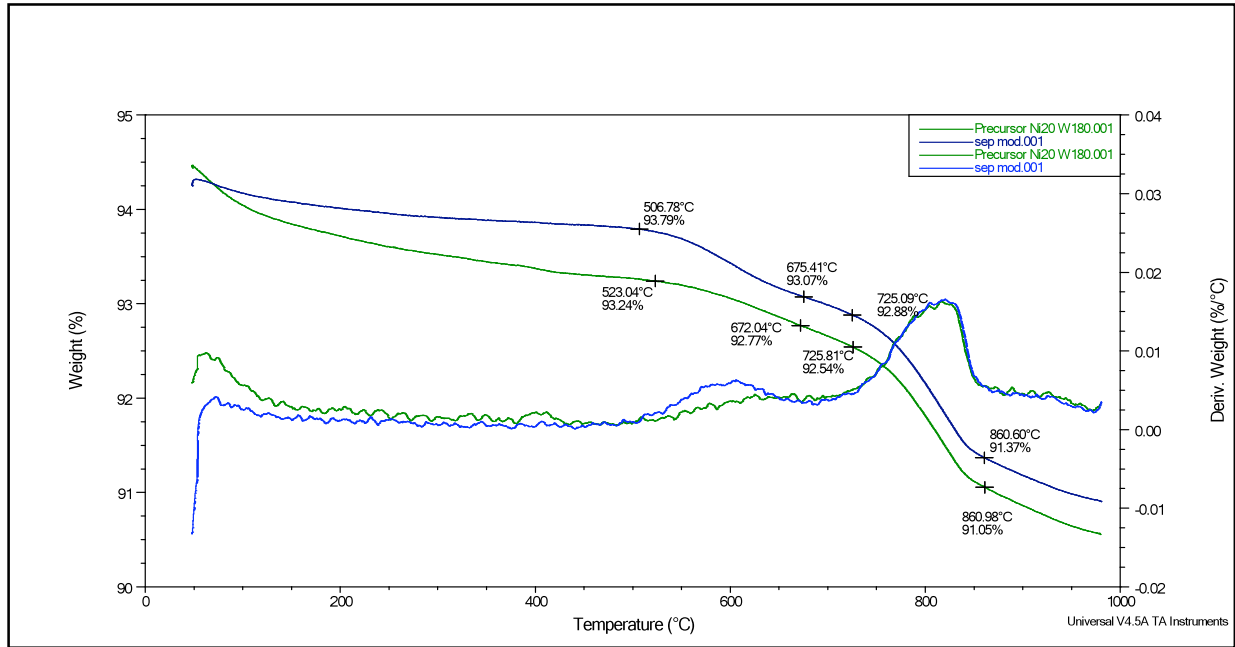


Figura 27. Termograma comparativo de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos tratados con Aire.

Tabla 19. Pérdida de peso observada en el termograma comparativo de la sepiolita modificada y los precursores catalíticos tratados con Aire.

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de temperatura (°C)
PS(W ₁₀₀) _o	0,0406	543- 707
	0,1041	725- 863
Sepiolita GAPS	0,0578	507- 675
	0,0698	725- 860

6.3 Catalizadores.

6.3.2 Análisis Termogravimétrico.

En la Figura 28 aparecen reflejados los termogramas de ambos catalizadores sintetizados y en la Tabla 20 se pueden observar los datos correspondientes a las pérdidas de peso. En estos diagramas resaltan tres pérdidas de masa: la primera pérdida esta ubicada entre 185- 296 °C y podría deberse a la eliminación de CS₂ u otro tipo de hidrocarburo de bajo peso molecular generado en el proceso de activación que haya sido adsorbido sobre la superficie del sólido; la segunda pérdida de masa en el intervalo de temperatura de 336 hasta 296 °C probablemente representa la eliminación de CO₂ producto de la oxidación de la materia carbonácea, y la ultima pérdida de masa situada entre 700-884 °C es la misma asociada a la sepiolita modificada y los precursores catalíticos, que corresponde al colapso de la estructura porosa del soporte.

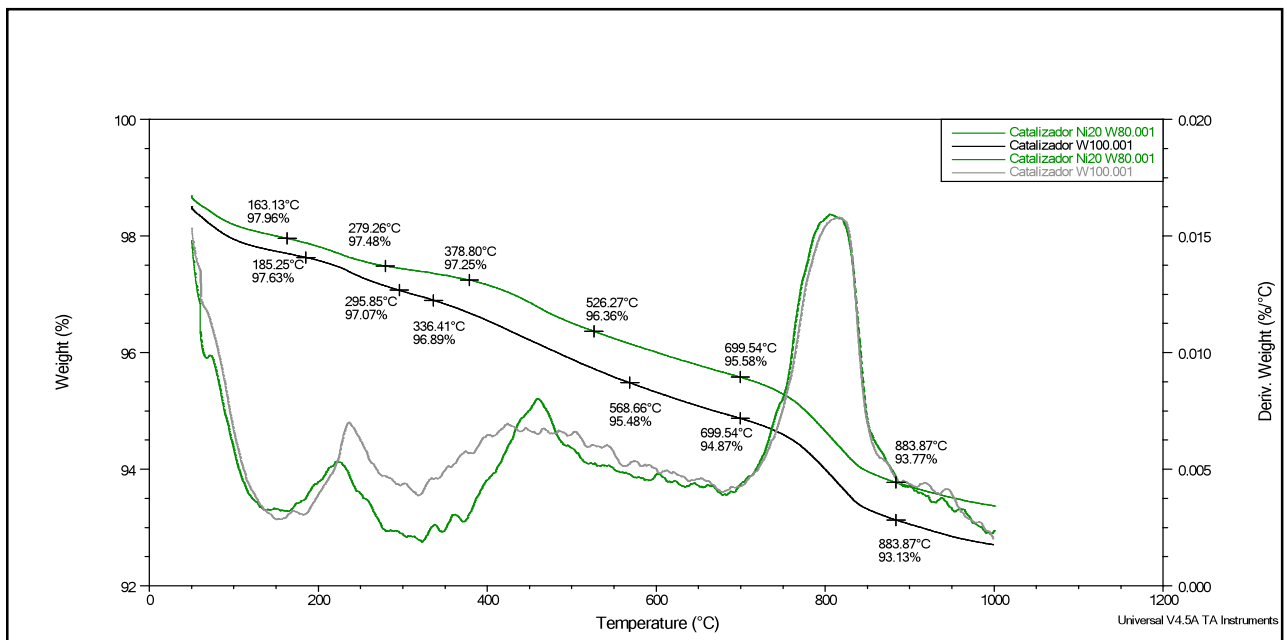


Figura 28. Termograma de los catalizadores $CS_2/H_2CS(W_{100})_o$ y $CS_2/H_2CS(Ni_{20}W_{80})_o$.
Atmósfera de Aire

Tabla 20. Pérdida de peso observada en el termograma de los catalizadores $^{CS_2/H_2}CS(W_{100})_o$ y $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$. Atmósfera de Aire

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de temperatura (°C)
	0,0442	185- 296
$^{CS_2/H_2}CS(W_{100})_o$	0,1115	336- 569
	0,1376	700- 884
	0,0349	163- 279
$^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$	0,0647	379- 526
	0,1316	700- 884

La Figura 29 muestra la comparación entre los termogramas del tratamiento con aire del precursor catalítico $^{PS(Ni_{20}W_{80})_o}$ previamente tratado con N_2 y el catalizador $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$. Esta comparación permite demostrar que, a diferencia del tratamiento con N_2 , el proceso de activación genera una serie de productos, probablemente hidrocarburos, que son adsorbidos o depositados sobre la superficie del soporte, posiblemente causando la obstrucción de algunos poros y sitios activos. El catalizador $^{CS_2/H_2}CS(W_{100})_o$ muestra el mismo comportamiento en el análisis.

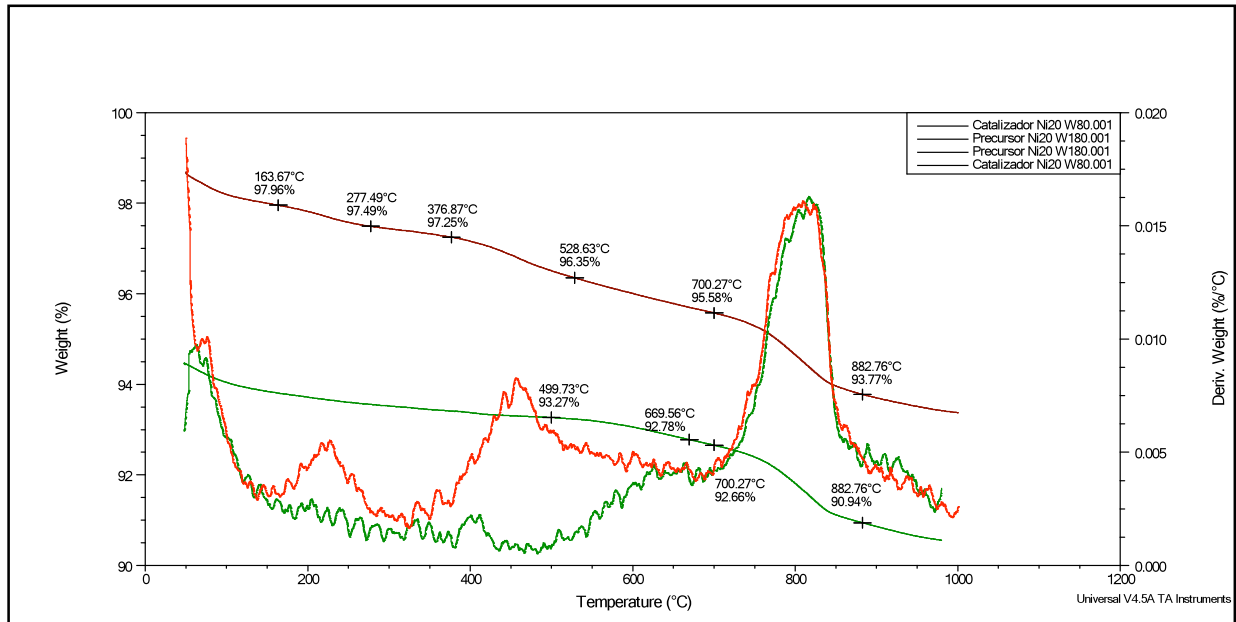


Figura 29. Termograma comparativo del precursor $PS(Ni_{20}W_{80})_o$ y el catalizador $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$ tratados con Aire.

Tabla 21. Pérdida de peso observada en el termograma comparativo $PS(Ni_{20}W_{80})_o$, $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$ tratados con Aire.

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de temperatura (°C)
$^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$	0,0349	163- 278
	0,0647	377- 528
	0,1316	700- 883
$PS(Ni_{20}W_{80})_o$	0,0490	543- 707
	0,1277	725- 863

El termograma del catalizador Ni(W) recuperado de la reacción de HDT de HVGO aparece representado en la Figura 30 junto con el termograma del catalizador $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$ previo a la reacción. Se puede observar que la pérdida del intervalo de temperatura 163- 278 °C del catalizador $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$ aparece solapada en el

catalizador recuperado en 301- 682 °C con una gran pérdida que puede atribuirse a la desorción de una inmensa variedad de hidrocarburos de bajo peso molecular y a la eliminación de CO₂ proveniente de la oxidación de hidrocarburos de masa molecular mas elevada. Es muy probable que estos compuestos hidrocarbonados provenientes del HVGO se hayan depositado en los poros y en la superficie del soporte durante la reacción de HDT.

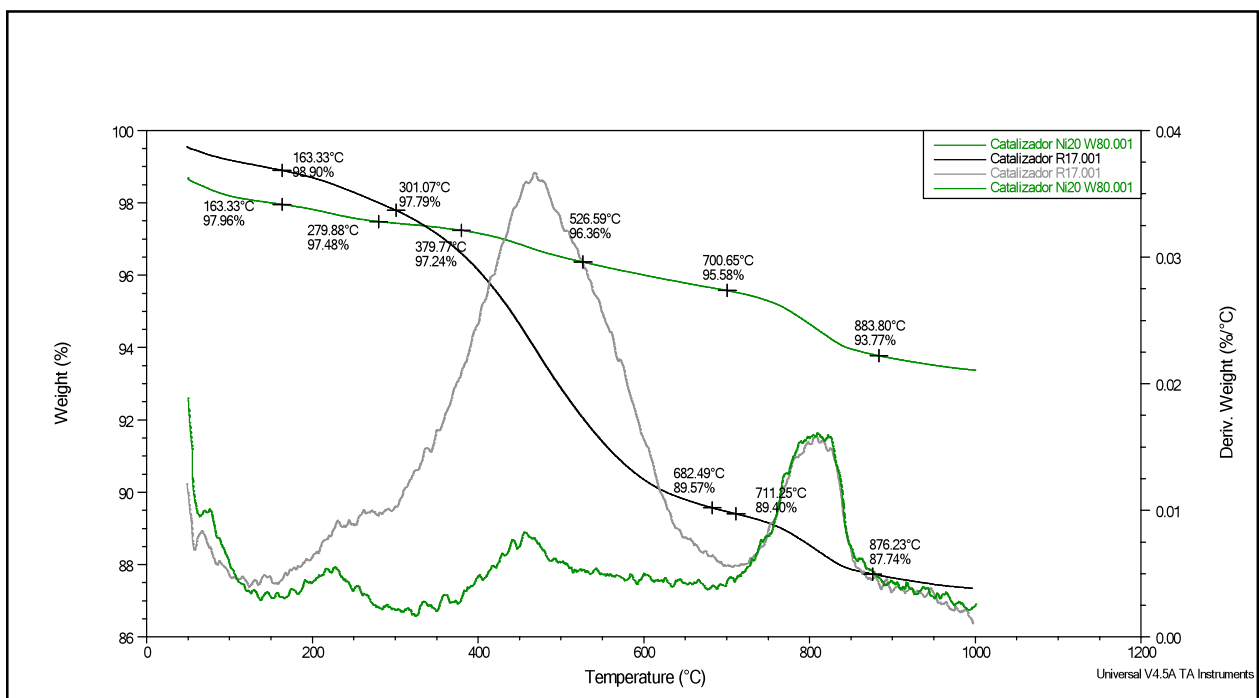


Figura 30. Termograma comparativo del catalizador recuperado CS_2/H_2 $CS(Ni_{20}W_{80})_o$ y CS_2/H_2 $CS(Ni_{20}W_{80})_o$ previo a la reacción de HDT. Atmósfera de Aire

Tabla 22. Pérdida de peso observada en el termograma comparativo de los catalizadores $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$ recuperado y $^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$. Atmósfera de aire.

Sustrato	Pérdida (mg)	Intervalo de temperatura (°C)
	0,0665	164- 274
$^{CS_2/H_2}CS(Ni_{20}W_{80})_o$	0,6447	308- 682
recuperado	0,1314	711- 876
	0,0349	163- 279
$^{CS_2/H_2}CS(Ni_{80}W_{20})_o$	0,0647	379- 526
	0,1316	700- 884

6.4 Análisis calorimétrico.

Los sólidos sintetizados fueron analizados mediante la técnica DSC (Análisis Calorimétrico Diferencial) para evaluar el calor absorbido o desprendido en función de la temperatura. Este análisis se realizó simultáneamente con el análisis termogravimétrico. En general todos los sólidos mostraron el mismo comportamiento (Figura 31). Existe un desprendimiento de calor de aproximadamente -227 J/g en el intervalo 834-875 °C. Este intervalo se encuentra localizado en el rango de temperatura en donde ocurre una pérdida de peso por eliminación de agua, producto de la condensación de grupos silanoles adyacentes.

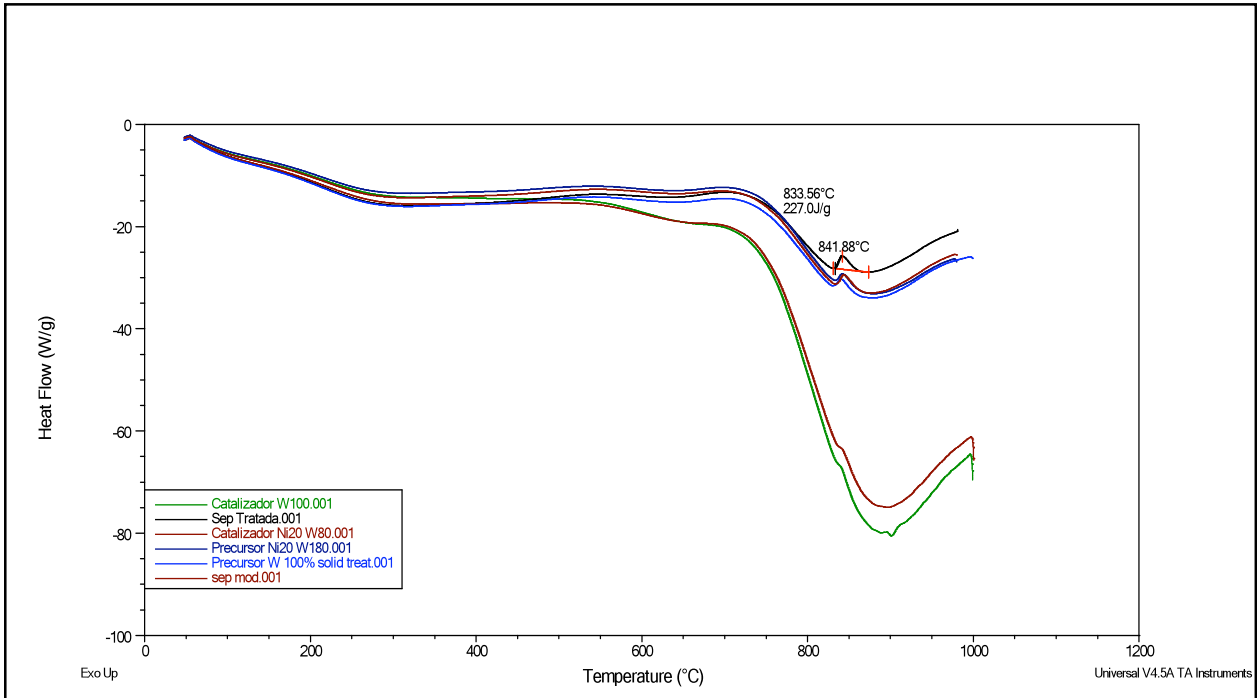


Figura 31. Curvas DSC de los sólidos sintetizados. Atmósfera de aire.

6.5 Activación y Actividad.

6.5.1 Condiciones de activación de los catalizadores sintetizados.

La optimización del proceso de activación con CS_2 y la activación de los catalizadores sintetizados se realizó en el sistema que aparece representado en la Figura 18 de la metodología experimental. Se escogió este montaje porque permite: trabajar a temperatura ambiente, evitar el uso de solventes orgánicos que pueden generar deposición de carbón en exceso y controlar la presión de vapor del agente sultrante con un simple baño refrigerante. En la Figura 32 se puede observar que, seguido a la activación con H_2S , la sulfuración con la mezcla CS_2/H_2 trajo como resultado mayor eliminación de azufre en la reacción de HDT:

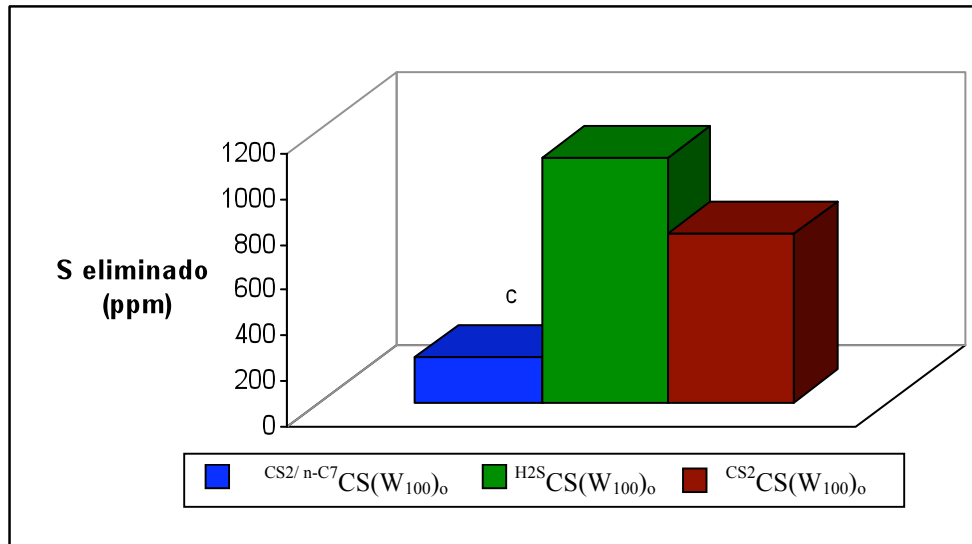


Figura 32. Dependencia de la actividad de HDS del HVGO con respecto a la mezcla de agente sulfurante utilizado en la activación del catalizador CS(W₁₀₀)₀

En la Figura 33 se puede observar la dependencia de la presión de vapor de CS₂ con respecto a la temperatura ^[44] que viene dada por la ecuación de equilibrio líquido-vapor de *Clausius-Clapeyron* ^[45]:

$$\frac{d(\ln(p))}{dT} \approx \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad \text{Ec. [2]}$$

Al integrar a ambos lados de la ecuación obtenemos:

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C \quad \text{Ec. [3]}$$

en donde p representa la presión de vapor del CS₂, ΔH_v la entalpía de vaporización del CS₂, R la constante universal de los gases, T la temperatura y C es una constante de integración.

Esta ecuación permite calcular la temperatura a la cual se obtiene la composición deseada de la mezcla gaseosa CS₂/H₂.

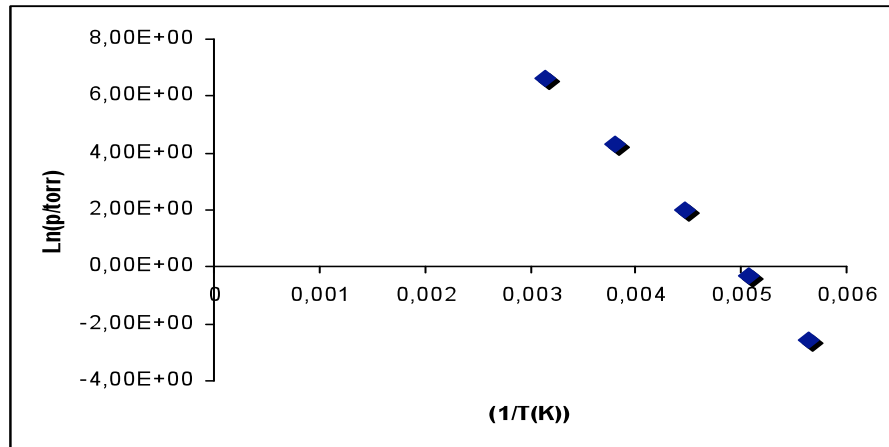
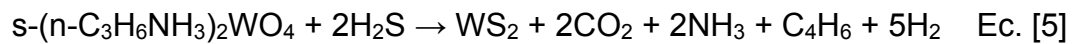


Figura 33. Dependencia de la presión de vapor de CS_2 con respecto a la temperatura

Tabla 23. Ecuación de la recta de la Figura 32.

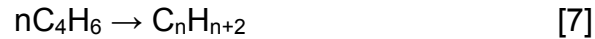
Pendiente	Punto de corte en y
-3662,2	18,221

La reacción de formación de WS_2 se puede simplificar mediante las siguientes ecuaciones:



La ecuación [5] representa una aproximación del proceso de activación de los precursores catalíticos. Se podría asumir que el soporte no participa de manera considerable en la reacción de descomposición de la propilamina y la formación del sulfuro de tungsteno. Al sumar las ecuaciones [4] y [5] se obtiene:





En la ecuación [7] se propone el C_4H_6 como posible precursor de la capa carbonácea que se deposita en la superficie del catalizador.

El catalizador comercial se sometió al proceso de activación variando el tiempo de reacción entre 1 y 6 horas. De esta manera se determinó el tiempo ideal para llevar a cabo el proceso de activación sobre los catalizadores sintetizados. En la Figura 34 aparece reflejada la actividad del catalizador comercial como función del tiempo de activación. Como se puede observar que la actividad permanece casi constante entre 1 y 6 horas. Se eligió en consecuencia 2 h como tiempo de activación, para evitar el exceso de deposición de carbón debido a la descomposición del organosulfuro.

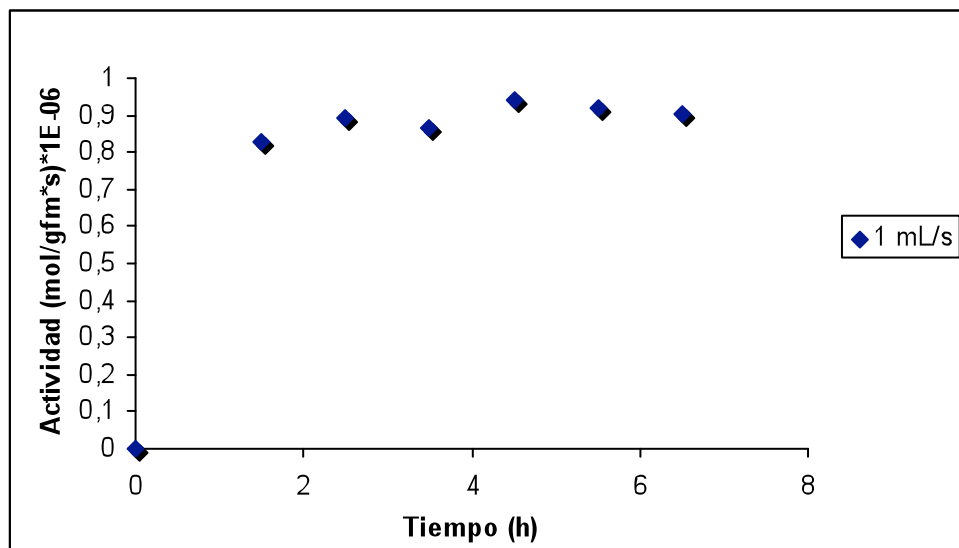


Figura 34. Dependencia de la actividad del catalizador comercial en la reacción de HDS de HVGO, expresada por gramo de fase metálica, con respecto al tiempo de activación

Una vez establecido el tiempo ideal de activación, se procedió a determinar el flujo de mezcla CS_2/H_2 óptimo para la reacción. La influencia del flujo sobre la actividad se determinó para valores entre 0,5 y 1,5 mL/s. Como se puede apreciar en la Figura 35, a medida que el flujo de CS_2/H_2 aumenta, la actividad en la reacción de HDS disminuye. Esto es de esperarse, ya que al aumentar el flujo disminuye el tiempo de contacto entre el sólido y la mezcla gaseosa, y la reacción expresada en la ecuación [6] requerirá mayor tiempo de activación para generar la fase activa (WS_2).

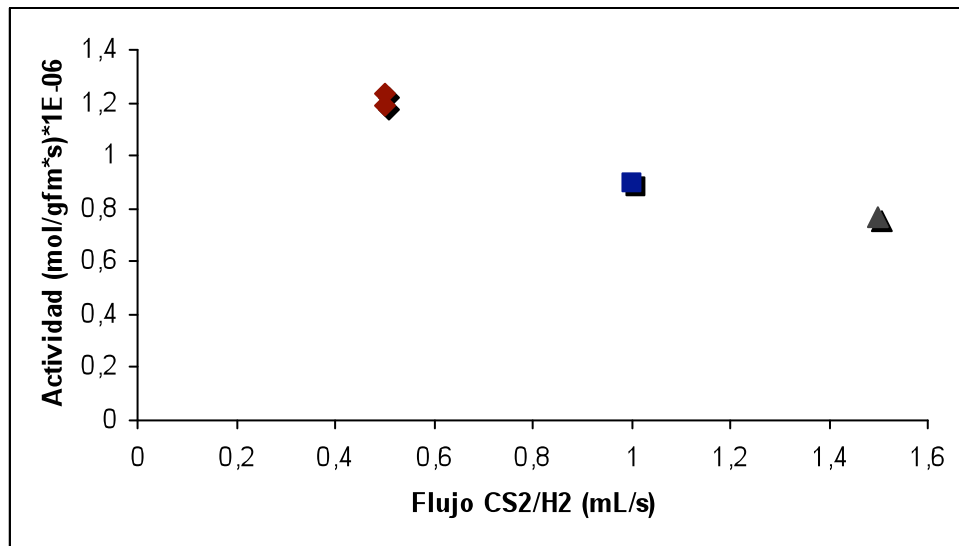


Figura 35. Dependencia de la actividad del catalizador comercial, expresada por gramo de fase metálica, con respecto al flujo de CS_2/H_2 . Tiempo de activación constante

6.5.2 Actividad HDS de los catalizadores sintetizados.

La actividad de los catalizadores se calculó mediante las ecuaciones [8] y [9]:

- ✓ Actividad catalítica expresada por gramo de catalizador:

$$Actividad = \frac{S(mol)eliminados}{catalizador(g) * (seg)} \quad Ec.[8]$$

- ✓ Actividad catalítica expresada por gramo de fase metálica:

$$Actividad = \frac{S(mol)eliminados}{fase_metálica(g) * (seg)} \quad Ec.[9]$$

La actividad HDS de los catalizadores de sulfuro de tungsteno y NiW soportados sobre sepiolita y catalizador comercial se puede observar en la Tabla 28.

Tabla 24. Actividad HDS de los catalizadores de W y NiW soportados sobre sepiolita en la reacción de HDS de HVGO.

Catalizador	Actividad (moles S eliminados/g cat*seg) *10 ⁻⁶	Actividad (moles S eliminados/g fase metálica*seg) *10 ⁻⁵
^{CS₂/H₂} CS(W ₁₀₀) _o	0,05	0,24
^{CS₂/H₂} CS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o	0,43	1,34
Cat. Com. KF757	1,54	1,19

El proceso de “spill-over” podría justificar el efecto del níquel como promotor y el aumento de la actividad catalítica del catalizador ^{CS₂/H₂}CS(Ni₂₀W₈₀)_o con respecto al catalizador ^{CS₂/H₂}CS(W₁₀₀)_o que se aprecia en la Tabla 24. Este proceso consiste en la adsorción de una molécula H₂, ruptura homolítica del enlace H-H y la migración del

radical $H\cdot$ [2]. En este caso, debido a su gran dispersión, el NiS es capaz de generar una gran cantidad de $H\cdot$ como consecuencia de la ruptura homolítica de las moléculas de hidrógeno; luego este radical puede migrar en fase adsorbida al WS_2 . La interacción entre el sulfuro de tungsteno y el $H\cdot$ (Figuras 11 y 12) genera H_2S que posteriormente es desorbido, generando una vacancia electrónica sobre el W, que actúa como centro de adsorción de la molécula tipo dibenzotiofeno (DBT) presente en el HVGO. El enlace C=C de este tipo de moléculas se encuentra estabilizado por la deslocalización de la densidad electrónica en el anillo, el enlace C-S es más lábil y el azufre es más susceptible a reaccionar con 2 $H\cdot$ para generar moléculas tipo bifenilo y H_2S . Sin la presencia del níquel la generación de vacancias sobre el W por desorción de H_2S ocurre lentamente, debido a que el proceso de “spill over” es llevado a cabo en su totalidad por el WS_2 , disminuyendo así la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de moléculas tipo DBT.

En comparación con el catalizador comercial, la actividad por gramo de catalizador de los sólidos sintetizados es mucho menor (Tabla 24) debido al bajo contenido de fase metálica (Tabla 15) consecuencia del bajo grado de modificación de la superficie del soporte. Otra posible razón en la disminución de la actividad, es la deposición de carbón durante el proceso de activación. Estudios recientes [40,46] demostraron que el carbón, al menos parcialmente, está incluido en el arreglo de los sitios activos en la forma de superficies de carburos lo que trae como consecuencia un aumento en la actividad. Esto no ocurre en nuestros catalizadores ya que la activación se lleva a cabo a 400 °C y la formación de carburos ocurre aproximadamente a 800 °C. Como se puede observar en los análisis termogravimétricos luego de la activación, el contenido de materia orgánica aumenta aproximadamente en un 1,24 % con respecto al soporte modificado, lo cual es muy cercano al contenido de fase metálica, por lo tanto es posible que el carbón depositado solo obstruya los sitios activos disminuyendo su accesibilidad.

Los catalizadores de Co-W preparados a partir de sales precursoras de óxidos de tungsteno no fueron sintetizados porque trabajos anteriores demuestran que tienen poca actividad en la reacción de HDS ^[43] en comparación con los catalizadores Co-Mo y NiW ^[46]. Esto se debe a que la fase Co-W-S solo experimenta efectos de sinergia débil ^[47] a causa de las elevadas energías de enlace W azufre ^[48]. El elevado valor de energía de enlace W-S viene dado por la expansión de la banda $5d$ del W que permite un mejor solapamiento de los orbitales p del azufre y los d del tungsteno.

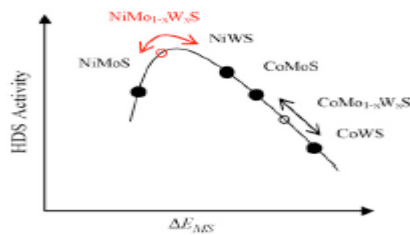


Figura 36. Dependencia de la actividad de HDS en función de la energía de enlace Metal- S ^[48].

6.5.3 Actividad HDN de los catalizadores sintetizados.

Al analizar los valores de ppm de nitrógeno eliminado, que pueden observarse en la Tabla 25, con respecto al HVGO virgen, se puede afirmar que los catalizadores NiW y W no eliminaron nitrógeno del HVGO. Nuestros resultados varían con respecto a los resultados obtenidos utilizando catalizadores NiMo soportados sobre SiO_2 ^[8], debido a que los compuestos nitrogenados son poco reactivos y para llevarse a cabo la reacción de HDN es necesario la hidrogenación del anillo aromático que contiene el átomo de nitrógeno, por lo que se ve favorecida por altas presiones de H_2 , así como por catalizadores hidrogenantes como NiMo y NiW. En este caso a pesar de que se trabajó con un catalizador hidrogenante como el NiW, no hubo actividad en HDN debido a la baja presión de H_2 .

Tabla 25. Contenido de nitrógeno expresado en ppm del HVGO antes y después de la reacción de HDT.

Reacción	N (ppm)
HVGO virgen	1645
CS_2/H_2 CS(W ₁₀₀) _o	1591
CS_2/H_2 CS(W ₈₀ Ni ₂₀) _o	1574

6.6 Formación de material carbonáceo.

En la Tabla 26 que se muestra a continuación se puede apreciar la cantidad aproximada de carbón depositado sobre los sólidos sintetizados.

Tabla 26. Contenido de carbón de los sólidos sintetizados.

Sustrato	% p/p Carbón
Sepiolita GAPS	0,72
PS(W ₁₀₀) _o	0,57
PS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o	0,58
CS_2/H_2 CS(W ₁₀₀) _o	1,97
CS_2/H_2 CS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o	1,37
CS_2/H_2 CS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o recuperado	9,33

En la Figura 27 se puede observar que la pérdida de masa atribuida a la eliminación de CO₂ del precursor PS(Ni₂₀W₈₀)_o aparece en 523 °C mientras que la de la sepiolita modificada aparece en 506 °C. Este corrimiento trae como consecuencia el solapamiento en la región cercana a 720 °C de la pérdida de masa asociada a la eliminación de agua por condensación de grupos silanoles adyacentes y la pérdida atribuida a la oxidación del material carbonáceo. Es por esto que existe una diferencia de 0,15 % de carbón depositado entre la sepiolita modificada y los precursores catalíticos. Este corrimiento

puede atribuirse a la presencia del ión metálico. El ión tungstato es muy estable térmicamente lo que podría implicar que parte de la energía calórica suministrada durante el análisis sea consumida por el WO_4^{2-} provocando la excitación sus estados trasnacionales, rotacionales y vibracionales, retardando así la reacción de oxidación del material carbonáceo.

La diferencia entre el carbón depositado sobre los catalizadores $\text{CS}^{2/\text{H}_2}\text{CS}(\text{W}_{100})_o$ y $\text{CS}^{2/\text{H}_2}\text{CS}(\text{Ni}_{20}\text{W}_{80})_o$ podría justificarse con el proceso de “spill –over”. En el caso del catalizador $\text{CS}^{2/\text{H}_2}\text{CS}(\text{Ni}_{20}\text{W}_{80})_o$, el sulfuro de níquel podría disociar homolíticamente el enlace de una molécula de hidrógeno adsorbida sobre su superficie generando radicales $\text{H}\cdot$ que migran en fase adsorbida e interaccionan con los radicales libres $\text{R}\cdot$ formados durante el proceso de activación, para generar hidrocarburos más livianos que luego son desorbidos, disminuyendo considerablemente la polimerización del material carbonáceo. Esto permitiría confirmar los resultados obtenidos en trabajos anteriores realizados por nuestro grupo de investigación ^[6] donde se plantea el mecanismo de desulfuración directa como vía de reacción de catalizadores tipo NiW.

6.7 Caracterización del HVGO antes y después de la reacción de HDT.

6.7.1 Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico permite identificar las pérdidas de masa del HVGO antes y después de la reacción de HDT en función de cambios programados de temperatura bajo una atmósfera inerte. En la figura 36 se puede observar el termograma correspondiente al HVGO virgen el cual posee un alto contenido de componentes cuya pérdida de peso se ubica en el intervalo de temperatura 195- 395 °C.

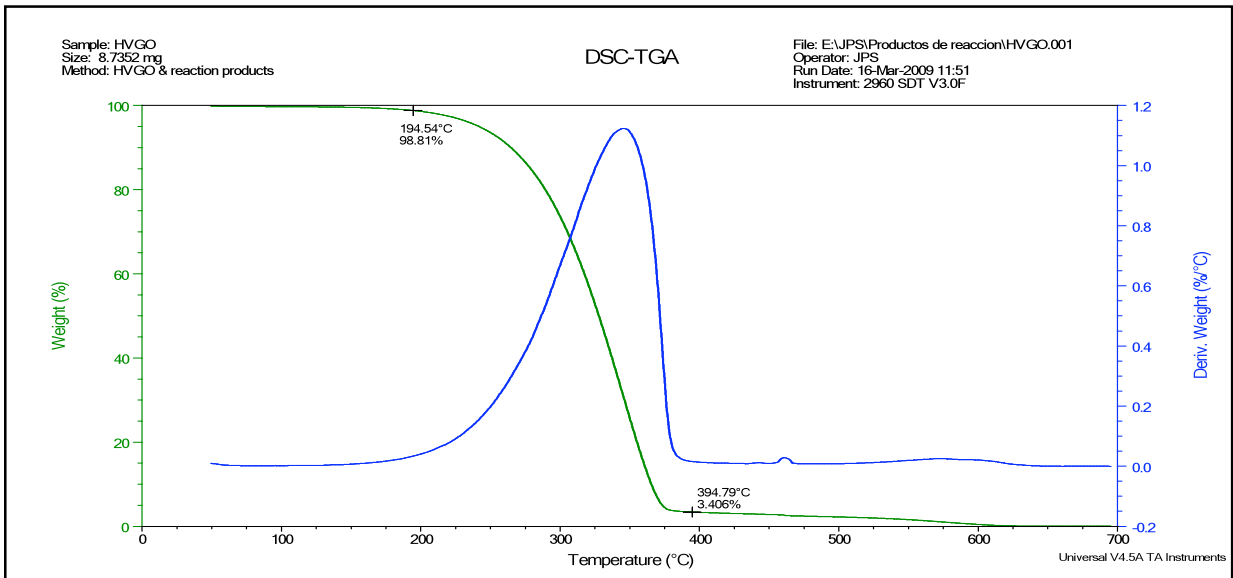


Figura 37. Termograma de HVGO previo a la reacción de HDT.

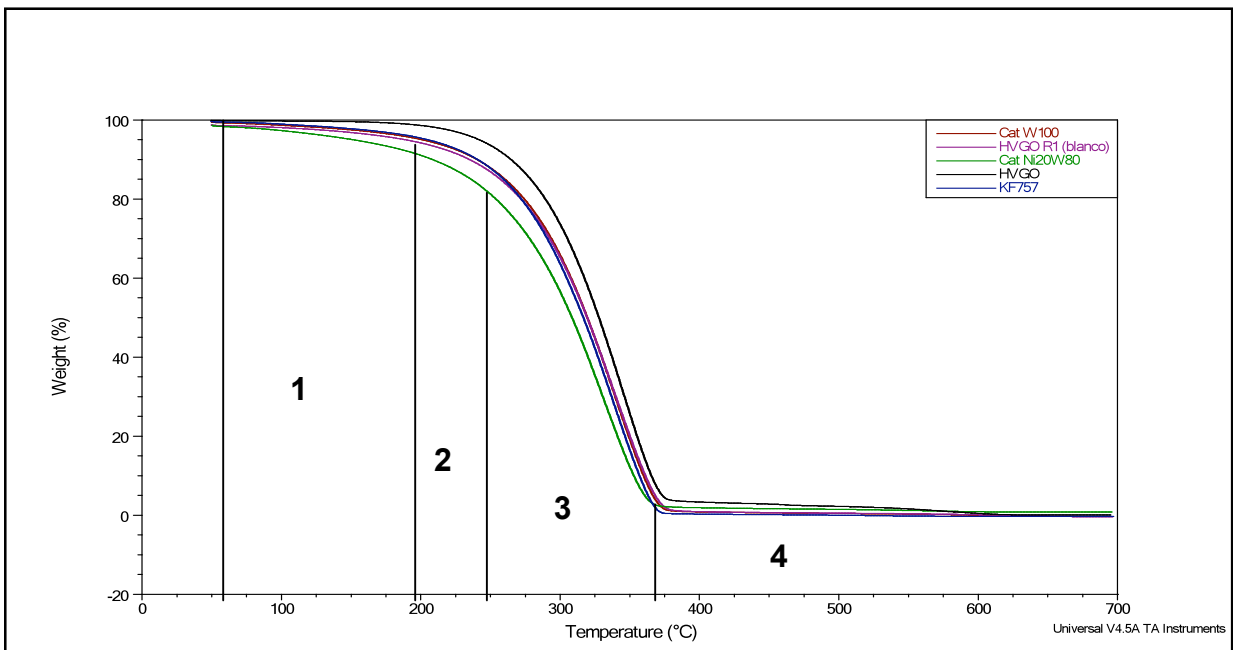


Figura 38. Termograma de HVGO después de la reacción de HDT.

Tabla 27. Porcentaje de pérdida de peso en zonas determinadas por rangos de temperatura para las reacciones de HDT de HVGO.

Catalizador utilizado	Zona 1 60-200°C (% p)	Zona 2 200-250°C (% p)	Zona 3 250-370°C (% p)	Zona 4 >370°C (% p)
HVGO- virgen	1,20	5,17	88,16	4,25
Blanco (sin Cat)	4,31	7,52	83,53	2,46
KF757	4,00	7,81	86,78	2,01
^{CS2/H2} CS(W ₁₀₀) _o	4,13	7,38	85,34	2,05
^{CS2/H2} CS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o	7,18	10,06	78,67	1,50

En la Tabla 27 se puede apreciar que el HVGO virgen posee un alto contenido de hidrocarburos cuya pérdida de masa esta ubicada en la región 250 -370 °C. La reacción sin catalizador exhibe un incremento de masa en las zonas 1 y 2 a expensas de las zonas 3 y 4. Este resultado es atribuible al craqueo en fase homogénea de hidrocarburos bajo la única influencia de la temperatura, lo cual genera radicales libres que pueden continuar la reacción de propagación o condensarse e inducir la formación de coque. Las reacciones catalíticas con el catalizador comercial y el catalizador ^{CS2/H2}CS(W₁₀₀)_o muestran un incremento en la pérdida de peso de la zona 3 y una disminución en la pérdida de masa asociada a la zona 4 con respecto a la reacción sin catalizador. La presencia de catalizador favorece la hidrogenación de los radicales formados a partir del craqueo térmico de hidrocarburos más pesados. En comparación con la reacción sin catalizador, la reacción del catalizador ^{CS2/H2}CS(Ni₂₀W₈₀)_o muestra una disminución en la pérdida de masa de la zona 3, que se traduce en un aumento en la pérdida de peso de hidrocarburos más livianos (zonas 1 y 2). En comparación con el catalizador ^{CS2/H2}CS(W₁₀₀)_o, la presencia del Ni en el catalizador ^{CS2/H2}CS(Ni₂₀W₈₀)_o contribuye a la formación de hidrocarburos más livianos debido a su capacidad hidrogenante que fue explicada en la sección 6.5.2.

Los resultados obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos del HVGO antes y después de la reacción de HDT con catalizadores soportados en sepiolita modificada, están en concordancia con los resultados obtenidos en trabajos anteriores [6, 8].

El análisis termogravimétrico no es una técnica absoluta ya que solo nos permite estimar de forma cuantitativa las diferencias en las pérdidas de masa y las temperaturas a las cuales ocurren. Para determinar la calidad de los productos de HDT es necesario realizar una destilación simulada, ya que esta técnica permite obtener la distribución de familia de productos en función de sus puntos de ebullición.

6.7.2 Densidad y Gravedad °API.

Los valores de densidad y gravedad °API del HVGO luego de la reacción de HDT que aparecen reflejados en la Tabla 30 demuestran que hubo una mejoría en estas propiedades. Estos resultados son congruentes con los resultados obtenidos mediante el análisis termogravimétrico.

Tabla 28. Densidad y gravedad °API del HVGO antes y después de la reacción de HDT.

Reacción	Densidad (g/mL)	°API
HVGO	0,9201	22,28
Blanco	0,9158	23,01
Cat. Com. KF757	0,8783	29,60
^{CS2/H2} CS(W ₁₀₀) _o	0,8858	28,22
^{CS2/H2} CS(Ni ₂₀ W ₈₀) _o	0,8645	29,18

La densidad y la gravedad API permanecen casi constantes al comparar los productos de hidrotratamiento. En comparación con el HVGO virgen y el blanco, los productos de hidrotratamiento exhiben un aumento de aproximadamente 7 °API.

Capítulo VII. CONCLUSIONES

- ✓ El empleo de agentes modificantes en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento constituye una herramienta de gran utilidad para la obtención de superficies, que independientemente del soporte de donde provengan, si éstos poseen las características necesarias para ser modificados, permite la formación de material carbonáceo *in situ*. Este material carbonáceo minimiza las interacciones metal-soporte.
- ✓ El CS₂ podría ser una alternativa como agente sulfurante en la activación de los precursores catalíticos de catalizadores en base a W y NiW ya que permite generar materia carbonácea que ayuda a impedir las interacciones metal-soporte.
- ✓ El empleo de óxidos de tungsteno, requiere de condiciones de reacción más severas debido a la estabilidad térmica del WO₃. Como consecuencia de ello la cantidad de fase activa (WS₂) obtenida podría ser menor a la esperada.
- ✓ El material carbonáceo obtenido durante el proceso de activación no solo minimiza las interacciones metal-soporte sino que ayuda a aumentar la dispersión y disminuir el tamaño de las partículas de catalizador en comparación con el catalizador comercial.

Capítulo VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] EPA, Environmental Protection Agency, April 13, 2001, <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/2001/april/day-13/a8927.htm>.
- [2] Topsoe, H; Clausen, B. S.; Masoth, F. E.; “Hidrotreating Catalysis Science and Technology”. Vol 11, Eds. Springer (1996).
- [3] Silvy, R.P., *J Oil Gas*, 81 (2002).
- [4] Shelley, S., *Chem. Eng.*, 101, 67 (1994).
- [5] McCoy, M., *Chem. Eng. News*, 17 (1999).
- [6] Rincón, M., Tesis Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, (2007).
- [7] Song, C., *Catal.Today* 86, 211-263 (2003)
- [8] López, J.A., Tesis de Maestría. Universidad Central de Venezuela, (2007).
- [9] Robinson, W.R.A.M.; Van Veen, J.A.R.; De Beer V.H.J. y Santen R.A., *Fuel Proc. Technol.*, 61, 103 (1999).
- [10] Reinhoudt, H.R.; Troost, R.; Van Langeveld, A.D.; Sie S.T; Van Veen, J.A.R. y Moulijn, J.A., *Fuel Proc. Technol.*, 61, 133 (1999).
- [11] Kabe, T.; Aoyama, Y.; Wang, D.; Ishihara, A.; Qian, W.; Hosoya, M. y Zhang, Q., *Appl. Catal. A* 209, 237 (2001).
- [12] Breyse, M.; Djega-Mariadassou, G. S.; Pessayre, C.; Geantet, M.; Vrinat, G. y Lemaire, M., *Catal. Today* 84, 109 (2003).
- [13] Ho, T.C., *Catal. Today* 98, 3 (2004).
- [14] Burwell, R.L., *J. Chem. Technol*, 370 (1974).
- [15] Van der Meer, Y. E.; Hensen, J.M.; Van Veen J.A.R. y Van der Kraan, A.M., *J. Catal.* 228, 433 (2004).
- [16] Reinhoudt, H.R.; Van der Meer, Y.; Kraan, A.M.; Van Langeveld A.D. y Moulijn, J.A., *Fuel Process. Technol.* 61, 43 (1999).
- [17] Zuo, D.; Li, D; Nie, H.; Shi, Y.; Lacroix, M. y Vrinat, M. J., *Catal. A* 211, 179 (2004).
- [18] Van der Meer, Y.; Vissenberg, M.J.; De Beer, V.H.J.; Van Veen, J.A.R.; y Van der Kraan, A.M., *Hyp. Interact.* 139/140, 51-57 (2004).

- [19] Cotton, A.;Wilkinson, G. “Química Inorgánica Avanzada”, Eds. Limusa. 1017-1018 **(1999)**.
- [20] Martí, M., Tesis Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela., **(2006)**.
- [21] Kärner, P.C.J.; Rothenberg, G. Hydrotreating. Supplementary information for the course: Catalysis, Theory and Applications. **(2004)**.
- [22] Shiflett W.K.A., *Proc. 5th Int. Conf. AIChE.*, 11–14, 101–122 **(2002)**.
- [23] Camacho – Bragado, G.A.; Elechiguerra, J.L.; Olivás, A.; Fuentes, S.; Galvan, D.; Yacamán, M.J.; *J. Catal.*234, 182-190 **(2005)**.
- [24] Feldman, Y.; Wasserman, E.; Srolovitz, D.A.; Tenne, R.; *Science* 267 **(1995)** 222.
- [25] Li, X.L, *Chem. Europ. J.* 9, 2726 **(2003)**.
- [26] Kasztelan, S., *Langmuir* 6, 590 **(1990)**.
- [27] Salmeron, M.; Somorjai, G.A.; Wold, A.; Chianelli, R.; Liang, K.S., *Chem. Phys. Lett.* 90, 105 **(1982)**.
- [28] Shimida H., *Catal. Today* 86,17-29 **(2003)**.
- [29] Nishiyama, A.; Shimida, H.; Sato, T.; Yoshimura, Y.; Matsubayashi, N.; Kameoka, T., *J. Jpn. Petrol. Inst. (Sekiyu Gakkaishi)*, 32-35 **(1989)**.
- [30] Vriant, M.; Breysse, M.; Geantet, C.; Ramirez, J.; Msoth, F.E., *Catal. Lett.*26, **(1994)** 25.
- [31] Hallie, H, “*Kentjen Catalysts Symposium*”, p. 58, Amsterdam, 1982.
- [32] Daage, M.; Chianelli, R.R., *J.Catal.* 149 **(1994)** 414.
- [33] Sakashita, Y.; Araki, Y.; Shimada, H., *Appl. Catal. A* 215 **(2001)** 101.
- [34] Araki, Y.; Honna, K.; Shimada, H., *J. Catal.* 207 **(2002)** 361.
- [35] Breysse M.; Afanasiev P.; Geantet C.; Vriant M., *Catal, Today* 86, 5-16, **(2003)**.
- [36] Leal, O.; Bolívar, C.; Sepúlveda, G.; Mollejas, G.; Martínez, G. y Esparragoza, L., U.S. Patent N° 5.087.597.feb. **(1992)**.
- [37] Leal, O.; Bolívar, C.; Ovalles, C.; García, J. y Espidel, Y., *Inorg. Chem. Acta*, 240,183-189 **(1995)**.
- [38] Prego, C.; Villa P., *Catal. Today* 34, 281 **(1997)**.
- [39] Schwars, J.; Contescu, C and Contescu, A, *Chem. Rev.* 95, 477 **(1995)**.

- [40] Berhault, G.; Mehta, A.; Pavel, A.C.; Yang, J.; Rendon, L.; Yacaman, M.J.; Araiza, L.C.; Moller, A.D.; Chianelli, R.R., *J. Catal* 198, 9-19 (2001).
- [41] Stevens, G.C.; Edmonds, T; *J. Catal.* 33, (1975), 350.
- [42] Tenatarov, *Chem (Fund)* 3, 154 (1984).
- [43] Camacho, C., Tesis Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela (2008).
- [44] Lide, D.R.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics" Ed. CRC Press. 5- 4/ 5-60. (2003-2004).
- [45] Levine, I.N., "Fisicoquímica", Volumen 1, Ed. Mc Graw Hill. 256-265. (2004).
- [46] Alonso, G.; Petranovski, V.; Del Valle, M.; Cruz-Reyes, J.; Licea-Claverice, A., y Fuentes, S. *Appl. Catal. A197*, 87 (2000).
- [47] Vissenber, M.J. ; van der Meer, Y. ; Hensen, E.M.J.; de Beer, V.H.J.; van der Kraan, A.M.; van Santen, R.A.; van Veen, J.A.R., *J. Catal.* 198 (2001) 151.
- [48] Thomazeau, C.; Geantet, C.; Lacroix, M. ; Danot, M. ; Harlé, V. y Raybaud, P., *Appl. Catal. A322*, 92 (2007).