

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DOPANTE DEL VANADIO EN CATALIZADORES TIPO CoMoS Y NiMoS, EMPLEADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Martínez S., Isis N.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

Caracas, 2012.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DEL EFECTO DOPANTE DEL VANADIO EN CATALIZADORES TIPO CoMoS Y NiMoS, EMPLEADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Tutor Académico: MSc. Carolina Pfaff

Tutor Académico: Ing. Douglas González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Martínez S., Isis N.

Para optar al Título
De Ingeniero Químico.

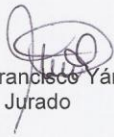
Caracas, 2012.

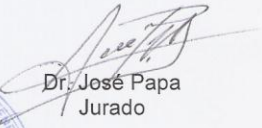
Caracas, 18 de Junio de 2012

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller **Isis Nazareth Martínez Solano**, titulado:

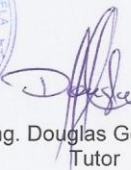
“Evaluación del efecto dopante del vanadio en catalizadores tipo NiMoS y CoMoS, empleados en la Hidrodesulfuración de tiofeno”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


MSc. Francisco Yáñez
Jurado


Dr. José Papa
Jurado


MSc. Carolina Pfaff
Tutora


Ing. Douglas González
Tutor



DEDICATORIA

A Dios, mi padre celestial, quien siempre estuvo a mi lado, llenándome de fuerzas, salud y valentía en todo momento. Eres grande en mi vida, gracias a ti he logrado una de mis metas académicas. Te amo mi Dios.

A mi mamá, por estar conmigo en las buenas y en las malas, dándome consejos sabios para seguir adelante, por ser mi apoyo en toda mi carrera y en mi vida. A ti porque eres un ejemplo de mujer, mi ejemplo, perseverante, optimista, llena de ilusiones, tú me enseñaste todo lo que soy, todo lo bueno, eres y sigues siendo mi inspiración, tú lo eres todo para mí y por eso te amo. Gracias por el apoyo incondicional y espero que te sientas orgullosa de mi.

A mi padre, quien con sus consejos me ha guiado por el camino del bien y gracias a su apoyo he podido lograr esta meta.

A mi hermanita, por estar justo en los momentos que la he necesitado y por ser única. Te quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente le agradezco a Dios, por permitirme lograr la meta que comenzó en el año 2006 y culmina con gran satisfacción y alegría. Por todas las cosas maravillosas que me ha dado, salud, amor, mis padres, mi hermana, mis amistades, etc.

A mi mamá y mi papá, pilares y ejemplos en mi formación no tanto profesional sino de vida como persona, por su admirable apoyo incondicional y confianza. Les agradezco todo lo que me han dado. Los quiero.

A mi hermana, por facilitarme una herramienta importante en la elaboración de esta investigación.

A mi tío Noel, por abrirme las puertas de su casa cuando llegue por primera vez a esta ciudad. A tu familia, a Perucho por ser mi guía turístico en el metro.

A Mariana Rivero, por su compañía en la residencia. Gracias amiga.

A la mejor casa de estudios del país, la Universidad Central de Venezuela por su valiosa labor formando los profesionales del futuro muy agradecida y contenta de haber formado parte de esta maravillosa universidad. Porque en esta institución conocí grandes amistades que espero conservar en el tiempo. ¡Orgullosa de ser ucevista!

Al instituto venezolano de investigaciones científicas, por permitirme realizar las actividades experimentales planteadas.

A la profesora Carolina Pfaff, por la gran ayuda en la elaboración del presente trabajo. Que Dios la bendiga.

Al profesor Douglas González, por la ayuda brindada dentro y fuera del laboratorio de fisicoquímica y superficies del I.V.I.C. Espero que la amistad crezca.

Al personal que labora en el laboratorio de fisicoquímica y superficies del I.V.I.C., en especial al Dr. Joaquín Brito por su colaboración.

A mi profe querido Humberto Kum, por los consejos y buenos ratos que espero se multipliquen.

A mis amigas Madeleine Montevideo, Rosselys Marín, Ginamaria Da Silva, por estar en todo momento junto a mí. Espero ser un orgullo para ustedes, las quiero muchísimo.

A Francisco Herrera, por el apoyo incondicional en todo momento.

A mis grandes compañeros de la escuela Luz Vega, Fernando Medina, Jonathan Morantes, Jonathan Retes, al gordo Ángel Vásquez, Rossana Ochoa, Jailin Pájaro, Karina de Mendonca, Suha Saad, Naurelkis Steves, Carlos Gonzáles, Carlos Sanchez, Jesary Mora, Andreina Vargas, en fin todas esas personitas que son parte de mi vida universitaria GRACIAS.

Martínez S. Isis N.

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DOPANTE DEL VANADIO EN CATALIZADORES TIPO
CoMoS Y NiMoS, EMPLEADOS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO.**

Tutor Académico: Prof. Carolina Pfaff y Prof. Douglas González

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año
2012, 90 p.**

Palabras Claves: Catalizadores, hidrodesulfuración, cobalto, níquel, vanadio.

Resumen. El hidrotratamiento es un proceso catalítico de gran importancia dentro de la industria de la refinería ya que se encarga de eliminar impurezas presentes en el crudo, que pueden causar problemas como la desactivación de catalizadores. La finalidad del presente trabajo es evaluar el efecto de dopaje que causa el vanadio cuando es incorporado en la composición de los catalizadores comúnmente empleado en la hidrodesulfuración. La síntesis de los catalizadores se realizó por el método de impregnación tanto simultánea como sucesiva a partir de las sales precursora nitrato de níquel, nitrato de cobalto y hetamolibdato de amonio. Luego se realizó el proceso de calcinación por cinco horas a una temperatura de 500 °C. El proceso de impregnación con vanadio se llevó a cabo de forma mecánica y acuosa, utilizando diversas relaciones 0, 5, 10,15 y 20% en peso de vanadio. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a una temperatura de 350°C. En la caracterización de los sólidos se emplearon las técnicas de difracción de rayos X (DRX), área superficial por el método de BET, análisis químico elemental (AEQ) y microscopía electrónica. El tamaño de partícula obtenido de los catalizadores sintetizados se encuentra en el rango de 0,5 a 100 micras. La presencia de vanadio afectó negativamente la actividad catalítica en los catalizadores sin calcinar y los que poseen una etapa de calcinación mientras que en los catalizadores doblemente calcinados la actividad catalítica se vio favorecida. Se obtuvieron conversiones mayores en los catalizadores NiMo sintetizados.

INDICE

INTRODUCCIÓN	vii
CAPITULO I	3
MARCO TEÓRICO	3
1.1. Antecedentes:	22
CAPITULO II	28
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACION	28
2.1. Planteamiento del Problema.	28
2.2. Objetivos	29
CAPÍTULO III	31
MARCO METODOLÓGICO	31
3.1. Síntesis de los precursores.....	31
3.1.1. Sales precursoras.	31
3.1.2. Preparación de los precursores.	31
3.1.2. Impregnación con vanadio.....	32
3.2. Preparación de los catalizadores comerciales.	34
3.2.1. Impregnación en solución acuosa.....	34
3.2.2. Mezcla mecánica.	35
3.3.3. Calcinación.	35
3.3. Caracterización de los sólidos catalíticos formados.....	36
3.4. Evaluación catalítica en hidrodesulfuración:	36
3.5. Caracterización de los sólidos evaluados.	37
CAPÍTULO IV	38
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	38
4.1. Catalizadores sintetizados de NiMo y CoMo.....	40
4.2. Catalizadores impregnados con vanadio:	41
4.2.1 Precursores de sólidos sintetizados NiMo:	38
4.2.2 Catalizadores sintetizados de NiMo y CoMo:.....	40
4.4. Evaluación catalítica:	43

4.4. Microscopía electrónica (MEB-EDX):.....	65
4.4.1. Resultados de MEB-EDS para los sólidos sin calcinar.	66
4.4.2. Resultados de MEB-EDX para los sólidos doblemente calcinados.	70
4.4.3. Resultados de MEB-EDX para los catalizadores comerciales NiMo(V)-(CI1) e CoMo(V)-(CM1).	76
CAPÍTULO V	80
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Esquema de una refinería de alta complejidad.....	4
Figura N° 2: Esquema de una unidad de tratamiento.	5
Figura N° 3: Reactividades de compuestos azufrados para el proceso de hidrodesulfuración.....	7
Figura N° 4: Esquema de una unidad de (Gómez 2011).	7
Figura N° 5: Pasos de una reacción	11
Figura N° 6: Tipos de desactivación en la catálisis heterogénea. Fuente: J.A Moulijn et al (2001)	14
Figura N° 7: Moléculas modelos presentes en el crudo.....	17
Figura N° 8: Equipo de área específica por el método de BET.....	20
Figura N° 9: Equipo de microscopía electrónica de barrido. Modelo: S-2400 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE, Marca: HITACHI.....	20
Figura N° 10: Equipo de análisis químico elemental.....	21
Figura N° 11: Equipo de difracción de rayos X.	22
Figura N° 12: Patrones de DRX de los precursores de NiMo a diferentes contenidos de vanadio.	39
Figura N° 13: Conversión de los catalizadores NiMo sin calcinar, impregnados con vanadio en función del tiempo.	44
Figura N° 14: Conversión de los catalizadores NiMo, con una etapa de calcinación e impregnados con vanadio en función del tiempo.	45
Figura N° 15: Conversión de los catalizadores NiMo doblemente calcinados e impregnados con vanadio en función del tiempo.	46
Figura N° 16: Conversión de los catalizadores CoMo, sin calcinar impregnados con vanadio en función del tiempo.	47
Figura N° 17: Conversión de los catalizadores CoMo, con una etapa de calcinación e impregnados con vanadio en función del tiempo.	48
Figura N° 18: Conversión de los catalizadores CoMo, doblemente calcinados e impregnados con vanadio en función del tiempo.	49
Figura N° 19: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SiO) e IM-E20.	51
Figura N° 20: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(Si1) e CoMo(V)-(Si1).....	52
Figura N° 21: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(Si2) e CoMo(V)-(Si2).....	53
Figura N° 22: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SM0) e CoMo(V)-(SM0).....	54

Figura N° 23: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SM1) e CoMo(V)-(SM1).....	55
Figura N° 24: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SM1) e CoMo(V)-(SM1).....	56
Figura N° 25: Conversión de los catalizadores NiMo comerciales y sintetizados, impregnados con vanadio.	58
Figura N° 26: Conversión de los catalizadores comerciales y sintetizados NiMo, impregnados con vanadio.....	59
Figura N° 27: Conversión de los catalizadores CoMo comerciales y sintéticos, impregnados con vanadio.	59
Figura N° 28: Conversión de los catalizadores CoMo comerciales y sintéticos, impregnados con vanadio.	60
Figura N° 29: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores NiMo.	62
Figura N° 30: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores CoMo	63
Figura N° 31: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores CoMo	64
Figura N° 32: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores Comerciales.	65
Figura N° 33: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo (V)-(SI0).	66
Figura N° 34: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SI0). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 2000 en punto 2.	67
Figura N° 35: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SI0). (A): Magnificación 300. (B): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX.	68
Figura N° 36: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SI0). (A): Magnificación de 6000 en punto 2. (B): Magnificación de 4000 en punto 1.....	69
Figura N° 37: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SI2). (A): Magnificación de 100. (B): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX.....	71
Figura N° 38: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SM2). (A): Magnificación de 100. (B): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX.....	72
Figura N° 39: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SI2).	73

Figura N° 40: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SM2). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 2000 en el punto 1.	73
Figura N° 41: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SM2).	74
Figura N° 42: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SM2). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 800 en el punto 3.	75
Figura N° 43: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(CI1).	76
Figura N° 44: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(CI1). (A): Magnificación 1500, en donde se especifican las zonas de interés estudiadas.(B): Magnificación 300.	77
Figura N° 45: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(CM1).	78
Figura N° 46: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(CM1). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 10000 en una de las incrustaciones se la superficie de catalizador.....	79

INDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Comparación entre la catálisis heterogénea y la catálisis homogénea.....	9
Tabla N° 2: Características de los soportes utilizados en la industria.	10
Tabla N° 3: Influencia de las propiedades de los catalizadores en el proceso catalítico.....	13
Tabla N° 4: Venenos comunes para catalizadores seleccionados en algunas reacciones importantes.....	16
Tabla N° 5: Código de los sólidos preparados tipo NiMo.	33
Tabla N° 6: Código de los sólidos preparados tipo CoMo.	34
Tabla N° 7: Porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno presentes en los sólidos precursores para los catalizadores sintetizados de NiMo.....	38
Tabla N° 8: Porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno de los catalizadores NiMo.	40
Tabla N° 9: Porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno de los catalizadores CoMo.	40
Tabla N° 10: Porcentajes de la composición elemental de los catalizadores NiMo impregnados con 20% en peso de vanadio.....	42
Tabla N° 11: Porcentajes de la composición elemental de los catalizadores CoMo impregnados con 20% en peso de vanadio.....	42
Tabla N° 12: Conversiones obtenidas en la evaluación catalítica de los sólidos sintetizados.....	43
Tabla N° 13: Conversiones de catalizadores seleccionados NiMo y CoMo sintéticos.....	50
Tabla N° 14: Porcentajes de conversión de los catalizadores comerciales..	57
Tabla N° 15: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	66
Tabla N° 16: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	68
Tabla N° 17: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	70
Tabla N° 18: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	71
Tabla N° 19: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	72
Tabla N° 20: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	74

Tabla N° 21: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	75
Tabla N° 22: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	77
Tabla N° 23: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.....	79

INTRODUCCIÓN

En diversos sistemas de reacción, las velocidades se ven modificadas por la presencia de alguna sustancia que permanece inalterada al final proceso; dicha sustancia es comúnmente conocida como catalizador, el aumento en las velocidades una disminución en la energía de activación necesaria para llevar a cabo una reacción, sin alterar los aspectos termodinámicos de la misma. Los efectos causados por estas sustancias son estudiados a través de la ciencia multidisciplinaria denominada catálisis y se distinguen tres tipos: catálisis heterogénea, homogénea y enzimática.

La catálisis juega un papel vital en la mayoría de los procesos industriales, ya que actualmente cerca del 60% de los productos químicos se sintetizan por procesos catalíticos y aproximadamente el 99% de la producción mundial de gasolina ocurre a través reacciones que involucran la presencia de un catalizador. Por otro lado, la creciente demanda por resguardar y conservar el medio ambiente ha sido el motor que impulsa la optimización de los procesos a partir de los cuales se obtengan combustibles más limpios, entre los que se incluye el hidrotratamiento cuyo objetivo principal es eliminar a través de reacciones catalíticas, los compuestos con heteroátomos de las fracciones de petróleo. De manera de optimizarse este proceso surge la necesidad de desarrollar catalizadores nuevos, mejorando propiedades como la actividad, selectividad y resistencia a la desactivación.

Típicamente dentro de la composición de crudo se encuentran impurezas como compuestos que contienen azufre, oxígeno, nitrógeno, metales pesados (vanadio y níquel, los más comunes) cuyos contenidos varían con el origen yacimiento. Estas impurezas son eliminadas a través de procesos de hidrotratamiento debido que la presencia de los mismos trae

consecuencias en los procesos aguas abajo, tales como corrosión y desactivación de los catalizadores; este último es causado principalmente por la deposición de sustancias carbonosas y de metales pesados en la superficie del mismo. Sin embargo en la industria de la refinación se permite la desactivación del sólido catalítico hasta cierto nivel, hecho que es compensado con el incremento de la temperatura.

Dentro de los procesos de hidrotratamiento, uno de los más relevantes es la hidrodesulfuración, en la cual se eliminan moléculas azufradas con el fin de obtener combustibles de mayor valor agregado y cuya combustión genere menos emisiones de óxidos de azufre (SO_x) al ambiente, Los catalizadores más utilizados en este proceso emplean como fase activa el molibdeno, promovido con níquel o cobalto soportados en alúmina (Al₂O₃).

El propósito de esta investigación es estudiar el efecto causado por la incorporación de vanadio en catalizadores empleados comercialmente en el proceso de hidrodesulfuración (NiMoS y CoMoS); utilizando técnicas de caracterización como son análisis químico elemental (AQE), Difracción de Rayos X (DRX), Área Superficial Específica por el método de BET y microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) para apreciar detalladamente dicho efecto en la evaluación catalítica de la Hidrodesulfuración de tiofeno.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

El petróleo es un compuesto químico complejo, en el cual coexisten fases sólidas, líquidas y gaseosas; se le atribuye un origen orgánico constituido por cadenas lineales, altamente estructuradas a base de carbono con pequeñas cantidades de metales como oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio, entre otros, que forman heterocompuestos orgánicos como los mercaptanos, sulfuros, tioles, quinonas, aromáticos. La composición de crudo varía dependiendo de la zona geográfica en la que se encuentre su yacimiento y mientras la relación carbono/hidrógeno sea mayor, la cantidad de compuestos pesados también será mayor. Los hidrocarburos que conforman el petróleo son principalmente parafinas, anillos, aromáticos, naftenos y asfáltenos; esta mezcla tal como se extrae del suelo no tiene uso comercial; es por ello que se somete a una serie de procesos físicos y químicos para transformarlos en productos de alto valor industrial y comercial; conociéndose dichos procesos como refinación.

Entre los principales productos que se manufacturan dentro de una refinería pueden mencionarse: gas licuado de petróleo, gasolina, kerosene, diesel, gasoil, solventes lubricantes, ceras, asfaltos, entre otros y subproductos como el coque y azufre; los cuales se obtienen por medio de procesos denominados: destilación atmosférica, destilación al vacío, procesos de hidrotratamiento, desintegración térmica, desintegración catalítica, alquilación y reformación catalítica entre otros. En la Figura N° 1 se presenta un esquema de una refinería de alta complejidad.

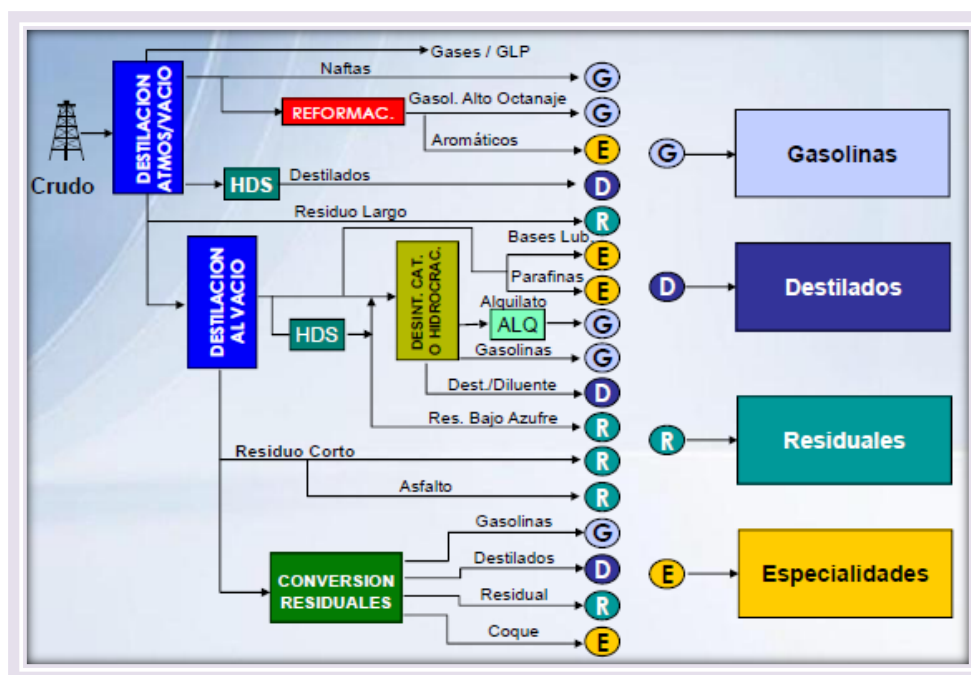


Figura N° 1: Esquema de una refinería de alta complejidad.

El hidrotratamiento es uno de los procesos más importantes en la refinación de crudos, debido a que las restricciones ambientales de hoy en día, son cada vez más exigentes con respecto a las cantidades de contaminantes en los derivados del petróleo, determinando así la calidad del producto a comercializar. Dicho proceso consiste en eliminar impurezas como nitrógeno, metales pesados, oxígeno, azufre, entre otros; utilizando para ello una alimentación de hidrógeno bajo condiciones adecuadas de temperaturas y presiones en presencia de un catalizador. Las condiciones de operación del tratamiento dependerán del tipo de alimentación (crudo a tratar o su derivado) (X-Ma, 1994).

El Hidrotratamiento dependiendo del elemento químico a eliminar se divide en los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalización (HDM). Además permite la conversión de compuestos en la misma fracción a través de estabilización de corrientes de naftas (saturación de olefinas HDOL),

hidrogenación selectiva de butadieno (HSB), saturación de aromáticos (HDA). También se lleva la conversión de fracciones pesadas hidrocrqueo (HCK) e hidrocrqueo moderado (MHC). Para la descripción del proceso se muestra un esquema típico de la unidad de hidrotratamiento.

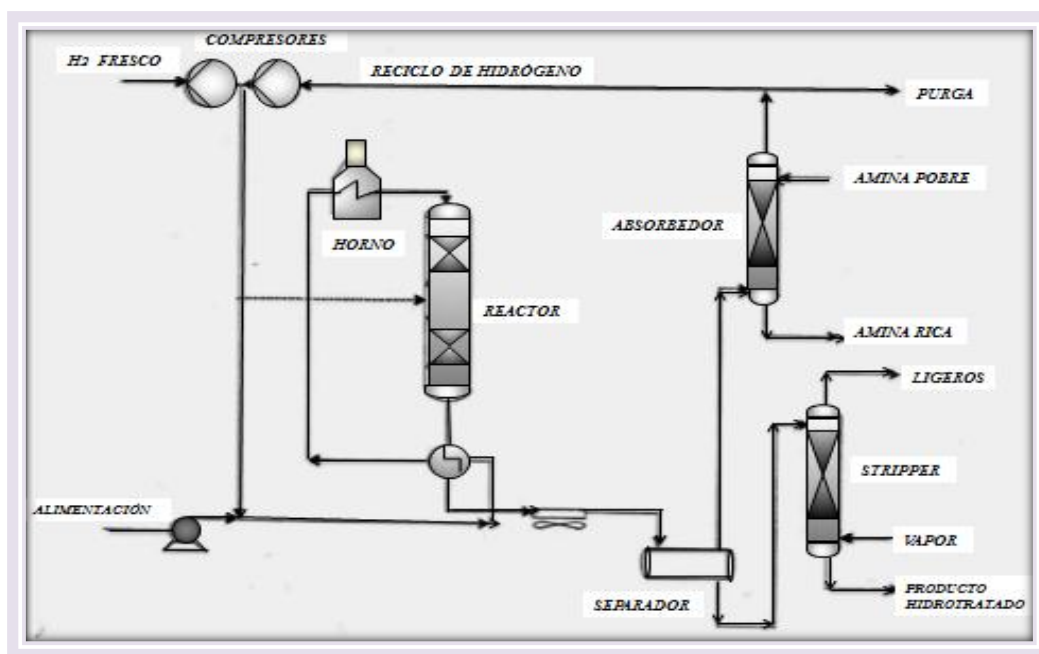


Figura N° 2: Esquema de una unidad de tratamiento.

En función de la alimentación y severidad de la operación puede modificarse para adaptarse a los requerimientos solicitados.

Tanto la alimentación, la corriente de reciclo y el hidrógeno fresco intercambian calor con el efluente del reactor y luego entra a un horno donde se alcanza la temperatura de reacción, seguidamente esta corriente pasa a un reactor con el fin promover las reacciones catalíticas en presencia de un catalizador adecuado. El efluente del reactor intercambia calor y se disminuye la temperatura mediante el uso de un refrigerante de aire o agua antes de entrar al separador gas-líquido. La corriente gaseosa pasa a un

absorbedor, donde el objetivo es eliminar H_2S , que es producido en la reacción, posteriormente se mezcla con la alimentación y el hidrógeno fresco.

Por otro lado, el líquido separado inmediatamente pasa a la columna llamada *stripper*, en la cual elimina los compuestos gaseosos y el producto que sale por el fondo es llevado a tanques de almacenamiento.

Una de las reacciones más importantes dentro del hidrotratamiento es la hidrodesulfuración (HDS), ya que las restricciones ambientales existentes, cada día más exigentes en lo referente a las emisiones de compuestos que ocasionan la contaminación del aire, además el azufre presente en el principal producto de la refinería (gasolina) promueve la corrosión en los motores. Este proceso consiste en eliminar el azufre elemental presente en el combustible fósil, tratándose con hidrógeno y en presencia de un catalizador, en uno o varios reactores de lecho fijo. La dificultad de eliminación y de la reactividad del azufre dependerá del tamaño y estructura de la molécula a la que el azufre está combinado. A continuación se muestra un esquema de reactividad de algunos ejemplos de moléculas combinadas con el átomo de azufre.

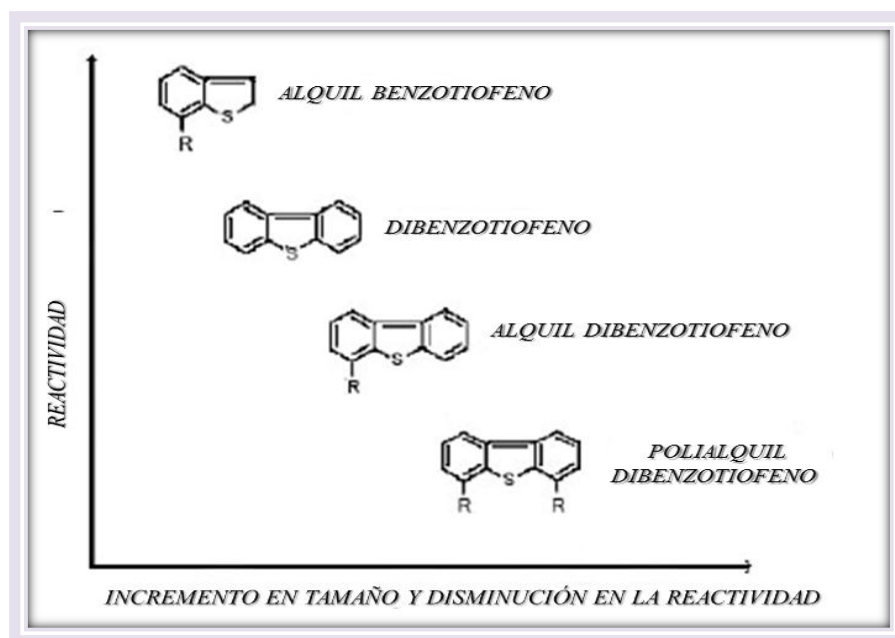


Figura N° 3: Reactividades de compuestos azufrados para el proceso de hidrodesulfuración. Fuente: X-Ma(1994)

Las reacciones de hidrodesulfuración generalmente suceden en dos rutas: la primera es la hidrogenación directa del azufre (desulfuración directa) y la segunda es vía hidrogenación de los anillos aromáticos (hidrogenación). A continuación se ejemplifica en la Figura 3, lo dicho anteriormente a través del mecanismo de reacción para un proceso de hidrodesulfuración de una molécula modelo de tiofeno, comúnmente estudiada a nivel de laboratorio.

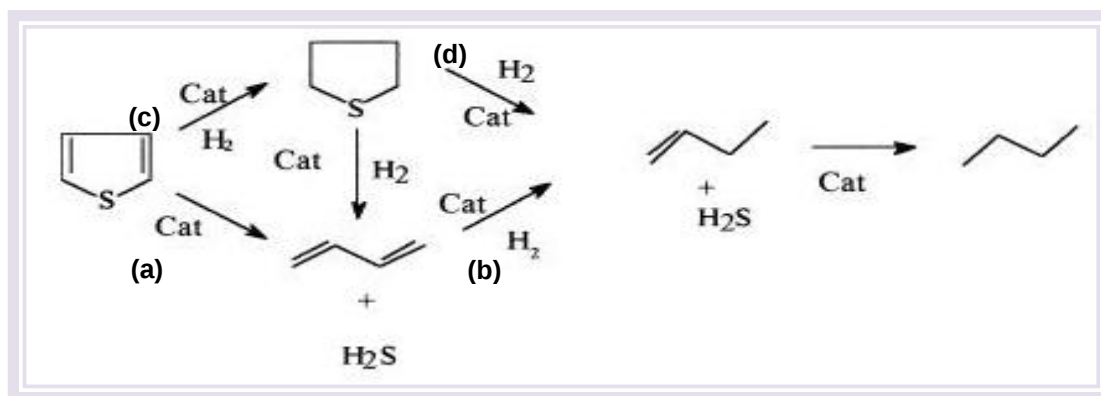


Figura N° 4: Mecanismo de reacción para un proceso de hidrodesulfuración de una molécula modelo de tiofeno. Fuente: GómezL., 2011.

Como se ha dicho anteriormente, los procesos de hidrotratamiento están ligados al uso de catalizadores, con el objetivo de alcanzar las condiciones deseadas del proceso en un tiempo significativamente menor, por medio del incremento de la cinética de las reacciones químicas involucradas en el proceso. A continuación se presenta una breve descripción de los términos relacionados con los catalizadores, así como también las principales cualidades y variables de los mismos.

El termino catálisis fue utilizado por primera vez por Jöns Jacob Berzelius en 1836, quien expresó textualmente: Existe un “poder para producir actividad química que pertenece por igual a la naturaleza orgánica e inorgánica...”, al cual “llamaré *poder catalítico* de las sustancias” y “la descomposición producida por este poder” se denominará *catálisis*. Esto sirvió para realizar descripciones de reacciones de conversión y descomposición causadas por ciertas sustancias.

La catálisis se puede definir como la ciencia que estudia los fenómenos que ocurren cuando un catalizador actúa (Carballo L., 2002). El principio fundamental de la catálisis es la disminución de la energía de activación, lo cual es aplicable a cada tipo de catálisis. Según el número de fases se distinguen dos tipos de catálisis homogénea, que comprende sistemas catalíticos formados por una sola fase (generalmente líquida), y la catálisis heterogénea que incluye aquellos sistemas formados por dos o más fases (gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido-sólido, etc.). A continuación en la Tabla N° 1 se muestra un esquema que resume las diferencias que existen entre la catálisis heterogénea y la homogénea.

Tabla N° 1: Comparación entre la catálisis heterogénea y la catálisis homogénea.

Catálisis heterogénea	Catálisis homogénea
Separación catalizador-reactivos y productos fácil.	Uniformidad en los sitios activos.
Se pueden hacer procesos en condiciones extremas.	Mayor selectividad en algunas reacciones.
Tiene la capacidad de permitir procesos continuos a altos flujos de reactivos.	Existe la posibilidad de contaminación de los productos producto del catalizador.
Algunas veces hay menor selectividad.	El procedimiento de separación y recuperación del catalizador tienen un alto costo.

En los procesos industriales cerca de un 10-15 % de estos emplea la catálisis homogénea, mientras que la catálisis heterogénea es utilizada en 85-90% de los procesos actuales (síntesis de amoníaco, síntesis de metanol, procesos de hidrotratamiento de una refinería, desintegración catalítica etc.).

Los catalizadores son sustancias que incrementan la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumidos por el proceso (Carballo L., 2002). En la práctica de la catálisis heterogénea es común que el catalizador corresponde al material sólido y los reactantes a fluidos que entran en contacto con la superficie externa del catalizador. Entre las principales características que presenta un catalizador se tiene que no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles, no modifica el valor de las constantes de equilibrio, puede tener un efecto acelerador u orientador y permanece inalterado durante y después de la reacción.

Un catalizador, en general, está conformado por 3 componentes esenciales:

- Un agente activo, quien es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. Las fases activas suelen ser metales, óxidos metálicos, sulfuros, metálicos o carburos metálicos.
- Promotor: sustancia química que se le añade al catalizador, con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas (actividad, selectividad, resistencia a la desactivación).
- Soporte: sustancia cuyo objetivo principal es extender el área del sitio activo, generalmente es muy poco activa, de alta superficie específica y porosidad; debe poseer estabilidad térmica. Un buen soporte debe tener estabilidad mecánica, porosidad, tamaño de partícula, entre otras. El soporte comercial más empleado es la alúmina.

En la Tabla N° 2, se presentan diversas sustancias que se utilizan como soporte en la industria, especificando características de sus superficies.

Tabla N° 2: Características de los soportes utilizados en la industria.

Soporte	Superficie específica(m²/g)	Volumen de poros (cm³/g)	Tamaño de poros (nm)
<i>Alúmina (Al₂O₃)</i>	100-300	0,4-0,5	6-40
<i>Sílice</i>	200-600	0,4	3-20
<i>Zeolitas</i>	500-1000	0,5-0,8	0,4-1,8
<i>Carbón activo</i>	500-1500	0,6-0,8	0,6-2

Una reacción catalítica heterogénea procede a través de una secuencia de pasos tal como se describe en la Figura N° 5. Inicialmente ocurre la llegada de los reactivos al lecho del catalizador, luego estos se difunden en

la parte externa de la superficie del catalizador, en seguida sucede la difusión interna del reactivo a través de los poros, hasta llegar al sitio activo y se lleva a cabo la adsorción en la zona activa. En este punto, los compuestos reaccionan en la superficie del catalizador y posterior a ello comienza la desorción de los productos, finalmente los productos se difunden interna y externamente a la salida.

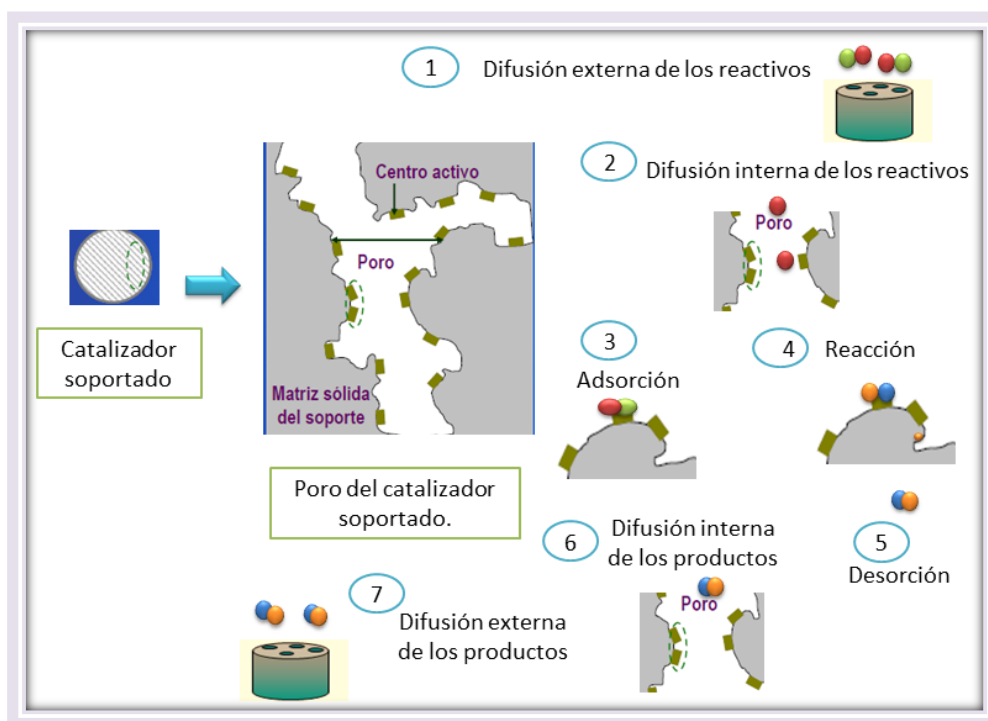


Figura N° 5: Pasos de una reacción catalítica.

La utilización de catalizadores tiene un impacto positivo en el medio ambiente, debido a que los procesos pueden realizarse a condiciones menores de severidad, además estas sustancias aumentan la selectividad de los procesos y la eliminación de contaminantes involucran procesos catalíticos.

El diseño de un catalizador consiste en optimizar las propiedades físicas, químicas y catalíticas entre las que se pueden mencionar:

- Resistencia mecánica de la partícula: Es la fuerza necesaria para romper una partícula en la dirección axial o radial.
- Atrición: es la pérdida porcentual de materia debida a la fricción entre las partículas.
- Tamaño de la partícula: Es el diámetro y/o longitud de las pastillas del catalizador.
- Volumen de poros: Es el volumen de los poros comprendidos en un gramo de catalizador sólido.
- Área específica: Es la superficie total, incluyendo la del interior de los poros, comprendida en un gramo de sólido.
- Concentración de centros activos: es el número de centros activos por gramo de catalizador. La concentración de centros activos es función de la carga metálica de fase activa y de su dispersión o fracción expuesta a los reactivos.
- Estructura química: es el agrupamiento geométrico de los átomos, agrupamiento y propiedades de los electrones, y enlaces característicos de los átomos.
- Actividad: se define como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, empleando las mismas condiciones de presión, temperatura, concentración etc.
- Selectividad: esta propiedad permite modificar solamente la velocidad de una reacción determinada.

- Estabilidad: se define como pérdida de actividad en unas determinadas condiciones de reacción, debido a la disminución del número de centros activos disponibles (fenómenos de desactivación).

Las últimas tres propiedades se caracterizan por ser dinámicas, ya que pueden ser modificadas con el transcurso del tiempo de reacción. De manera ideal, los catalizadores no cambian y deberían tener una vida útil prolongada; de acuerdo con la experiencia obtenida en la industria, ocurre todo lo contrario.

En la Tabla N° 3 se presenta un resumen de algunas de las propiedades de los catalizadores y su influencia en el proceso catalítico.

Tabla N° 3: Influencia de las propiedades de los catalizadores en el proceso catalítico.

Propiedad catalítica	Influencia en el proceso de catálisis
<i>Área específica</i>	Distribución de la fase activa (actividad)
<i>Porosidad</i>	Transporte de masa y calor
<i>Tamaño y forma de partícula</i>	Difusión
<i>Estabilidad mecánica</i>	Abrasión, durabilidad
<i>Densidad</i>	Llenado del reactor
<i>Actividad específica</i>	Producción
<i>Interacciones entre las fases activas</i>	Selectividad bifuncional (interacciones metal-soporte)
<i>Desactivación</i>	Pérdida de actividad catalítica

Uno de los mayores problemas dentro de la catálisis es la pérdida de actividad a medida que avanza la reacción, lo que puede ser consecuencia de fenómenos como:

- Envenenamiento: ocurre cuando ciertas moléculas presentes en el medio de reacción (venenos) se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos, lo que trae como consecuencia la disminución del número de éstos disponibles para la reacción principal.

- **Ensuciamiento:** se debe al depósito de carbón en la superficie del catalizador, taponando el acceso a los poros sobre los que los centros activos están fijados.
- **Envejecimiento:** fenómeno que ocurre cuando la estructura del catalizador se degrada en las condiciones de reacción, reduciendo la superficie específica por estrechamiento o cierre de poros.
- **Sinterización de las fases activas:** este tipo de desactivación ocurre cuando se aglomeran los cristales metálicos o centros activos durante la reacción.
- **Perdida de la fase activa por volatilización:** ocurre cuando los centros activos del catalizador se pierden, debido a la reacción química en especies volátiles.

En la Figura N° 6, se muestra una representación esquemática de la desactivación dentro de la partícula del catalizador.



Figura N° 6: Tipos de desactivación en la catálisis heterogénea. Fuente: Moulijn J.A. y col. (2001)

El proceso de desactivación es un fenómeno complejo y pertenece a una rama de la ciencia de la catálisis con un desarrollo relativamente reciente. Algunas de las moléculas presentes en la alimentación pueden ser letales para el catalizador, ya que durante el proceso catalítico se generan productos y compuestos intermedios que pueden depositarse en los sitios activos del catalizador, afectando su vida útil. (Moulijn J.A. y col, 2001)

La desactivación de los catalizadores puede llevarse a cabo de forma uniforme; es decir, en todos los sitios activos, o puede ser selectiva, en cuyo caso los sitios que proporcionan la mayor parte de la actividad son atacados desactivando el metal para su función catalítica.

Desde hace varias décadas se han venido realizando investigaciones para mejorar los catalizadores, sin embargo estos siguen presentando disminución de la actividad con el tiempo. Generalmente las condiciones de la alimentación y del proceso tienen un gran peso en la desactivación de los catalizadores. Un ejemplo de esto es el envenenamiento, en cuyo caso las impurezas provienen de la carga a alimentar y algunas veces pueden ser originados durante la reacción. A estas impurezas se le conoce comúnmente como venenos y se muestran como moléculas con un heteroátomo que tiene la capacidad de reaccionar con los sitios activos (usualmente azufre). Dependiendo de la fuerza del enlace veneno-catalizador la desactivación puede ser definitiva o por el contrario se puede revertir eliminando la fuente de envenenamiento.

Particularmente, el envenenamiento por compuestos de azufre como H_2S es muy común en procesos que utilizan catalizadores metálicos entre los que se pueden enumerar reformado de vapor, hidrogenación, reformado

catalítico, incluso hidrodesulfuración. A continuación se muestra una Tabla que describe tipos de venenos más comunes para catalizadores industriales

Tabla N° 4: Venenos comunes para catalizadores seleccionados en algunas reacciones importantes.

<i>Proceso industrial</i>	<i>Veneno</i>	<i>Catalizador</i>
Síntesis de metanol	HCl	Cu
Reformado de vapor	H ₂ S	Ni
Reformación catalítica	NH ₃ , bases orgánicas	Pt/ chlorided Al ₂ O ₃
Craqueo catalítico fluidizado (FCC)	V,Ni	Zeolitas
Hidrodesulfuración	Metales	CoMo,NiMo
Hidrogenación	Mercurio (Hg)	Pd

Fuente: Hawkins, G. B.

El vanadio es uno de los venenos de catalizadores más comunes observados en la industria de la refinación y se presenta en forma de porfirinas (ver Figura7) como componentes del crudo, en algunas ocasiones en concentraciones altas. Este metal además de afectar de manera perjudicial el rendimiento de los catalizadores (desactivación permanente), trae problemas de corrosión en los motores y calderas aguas debajo de los procesos de refino. Los compuestos del vanadio se emplean en un 90% como elementos de aleación (80% como ferrovanadio y 9% como compuestos no ferrosos en la industria aeroespacial).

El vanadio no se encuentra en estado natural, sin embargo puede encontrarse en una gran variedad de minerales tales como: carnotita, roscoelita, vanadinita y patronita, fuentes más importantes del metal. Usualmente este metal, a nivel comercial se presenta en forma de pentóxido de vanadio (V₂O₅), polvo cristalino de color amarillo o rojo; es muy soluble en ácidos concentrados y es poco soluble en agua; su uso principal es la

producción de ferrovanadio y además se usa como catalizador en las reacciones de química orgánica y en la industria de la cerámica. Otro compuesto del vanadio es el metavanadato de amonio $((\text{NH}_4)\text{VO}_3)$, polvo cristalino blanco o amarillento, cuya solubilidad es buena en agua caliente y es utilizado en la preparación de catalizadores y en la fabricación de barnices y colores.

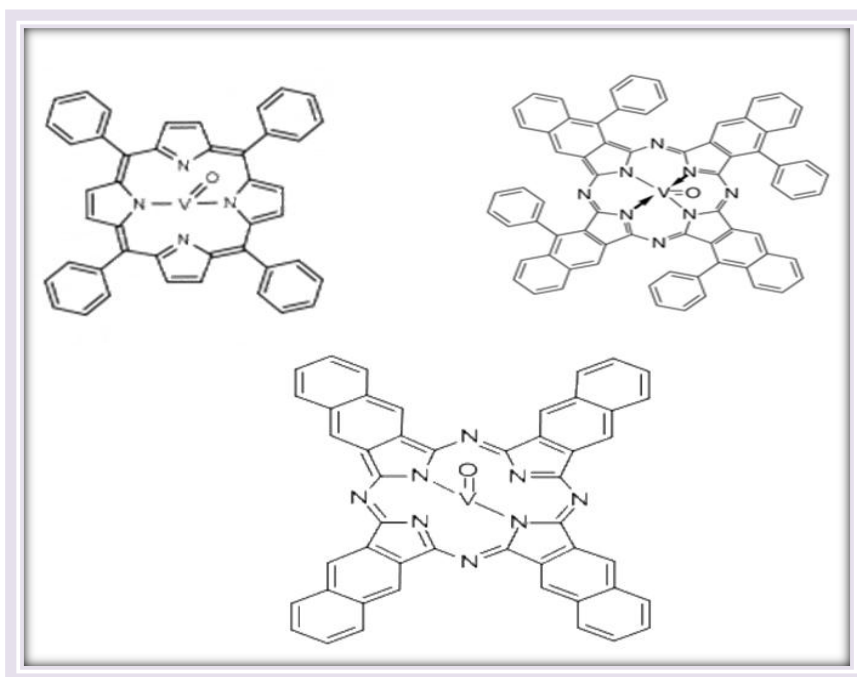


Figura N° 7: Moléculas modelos presentes en el crudo.

Es importante resaltar que recientemente se han realizado investigaciones acerca de los efectos del vanadio como catalizador como por ejemplo nitruros de vanadio tanto bimetalicos como monometalicos, catalizadores níquel-vanadio y cobalto vanadio entre otros; en las cuales se evidencian las propiedades de este metal dentro de rama de la catálisis.

En la práctica industrial los catalizadores comerciales comúnmente utilizados poseen propiedades físicas y químicas que dependen de diversas variables son sólidos resistentes y muy complejos.

En el proceso de hidrotratamiento, el tipo de catalizadores más utilizados son sulfuros bimetálicos a base del níquel, el cobalto, el wolframio, paladio y molibdeno; bien sea en su fase oxídica como metálica pura; siendo soportados en matrices estructuralmente resistentes como la alúmina, la sílice y sus derivados. En el caso particular de la hidrodesulfuración se han empleado catalizadores NiMoS y CoMoS soportados en Al_2O_3 , siendo los principales proveedores de los mismos, empresas como: Akzo chemicals, Criterion catalysts, Axens y Haldor-Topsoe.

En la actualidad estos catalizadores se preparan por medio de la impregnación de la alúmina con las sales metálicas disueltas en solventes como el agua, dispuestos en grandes lagunas o bateas, bajo condiciones estrictas de temperatura y tiempo. Dicha impregnación puede ser llevada a cabo de dos maneras, bien sea de forma sucesiva, es decir impregnando un metal a la vez; o impregnación simultánea, en el cual, el licor contenido en la laguna contiene a todos los metales y elemento involucrados en el proceso. Por otra parte, el sólido impregnado es secado y llevado a su fase oxídica en grandes hornos.

Al emplearse el catalizador en la industria, la refinería, deberá realizar un proceso de activación del catalizador (*In situ*), ya que la fase oxídica del mismo no es activa para el proceso, por lo que se requiere transformar dicho óxido en sulfuros (NiMoS y CoMoS), por lo que se emplea como agente activo una corriente inicial de sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Por otro lado a nivel de laboratorio, la síntesis de catalizadores involucra una serie de etapas que dependen de las características fisicoquímicas que se desean obtener en el catalizador. Para este trabajo en particular, la síntesis se realizó mediante la impregnación de las sales

metálicas en el soporte, seguido de una calcinación, para finalmente evaluarlos en la reacción de HDS de tiofeno. Adicionalmente, los sólidos obtenidos son caracterizados con el objetivo de comprender las propiedades intrínsecas de los catalizadores estudiados.

A continuación se describen las técnicas de síntesis y caracterización utilizadas en este trabajo especial de grado.

- ✓ Impregnación: Consiste en añadir el soporte a una solución con el contenido de la fase activa deseada y eliminar el solvente por evaporación. Existen distintos métodos de realizar este proceso tales como: en impregnación en solución acuosa, impregnación incipiente, entre otras.
- ✓ Calcinación: en esta etapa de la preparación de un catalizador, el sólido es calentado en una atmósfera de oxidación (estática o dinámica) a una elevada temperatura, con el objetivo de descomponer el metal precursor y obtener la formación del óxido del mismo.
- ✓ Área superficial por el método de BET: (Brunauer, Emmet y Teller): este método se basa en la medición de sucesivos volúmenes de un gas no polar (generalmente nitrógeno) que son absorbidos sobre la superficie de los poros del catalizador y a su vez mide la presión de las moléculas que se absorben, hasta que la superficie esté saturada (Carballo L. (2002). El equipo empleado en esta técnica se muestra en la Figura N° 8.



Figura N° 8: Equipo de área específica por el método de BET.

- ✓ Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX): la microscopía electrónica consiste en la emisión y posterior incidencia de un haz de electrones sobre la superficie (previamente tratada para hacerla conductora); esta interacción entre los electrones y la muestra forman una diversidad de señales que son recolectada en una pantalla en forma de una imagen tridimensional (Carballo L. (2002). El equipo empleado para realizar las micrografías se muestra en la Figura N° 9.



Figura N° 9: Equipo de microscopía electrónica de barrido. Modelo: S-2400 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE, Marca: HITACHI.

- ✓ Análisis químico elemental (AQE): se define como el conjunto de operaciones que permiten conocer cuáles son los elementos y en que proporción se encuentran un compuesto químico. Es una técnica basada en la combustión en ambiente de oxígeno puro de una muestra, empleando una temperatura de aproximadamente 1000°C. a partir de esta combustión se convierten las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples, tales como dióxido de carbono (CO_2), nitrógeno (N_2); estos gases se presurizan y se transportan por un tubo de reducción por medio de un gas de arrastre inerte (helio). Por último los gases se llevan por separado hasta un detector de conductividad térmica, en donde son identificados debido a sus respectivas conductividades. Por medio de esta técnica se obtiene el contenido total de carbono, hidrógeno, y azufre presentes en un sólido ya sea de naturaleza orgánica o inorgánica (Schoog, D, 1994). En la Figura N° 10 se muestra un equipo de análisis químico elemental.



Figura N° 10: Equipo de análisis químico elemental.

- ✓ Difracción de Rayos X (DRX): es un método de alta tecnología, no destructivo. para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, y semiconductores.

Esta se rige bajo el principio de que una muestra policristalina está formada por pequeños cristales orientados al azar, por lo que la incidencia de un haz de rayos X sobre ella genera conos de difracción continuos que dan lugar a un patrón de difracción (2D) formado por anillos. Cada anillo corresponde con una reflexión provocada por un conjunto planos con el mismo espaciado. Los datos de difracción de polvo se recogen en un difractograma 1D en el que se representa la intensidad de difracción en función de 2θ . Cada patrón de difracción es característico de cada sustancia (Ortíz A.). El equipo empleado en esta técnica se muestra en la Figura N° 11.



Figura N° 11: Equipo de difracción de rayos X.

1.1. Antecedentes:

En los últimos años se han realizado diversos ensayos referentes a la optimización del proceso de hidrotratamiento, con la finalidad de lograr cumplir con las exigentes restricciones ambientales. Seguidamente se presentan algunos estudios referentes al tema.

Kim y col (1993): Observaron la desactivación de catalizadores Ni/Mo por depósitos de vanadio. Los catalizadores empleados contenían 2,8% en peso de níquel, 10,1% en peso de molibdeno y 2% en peso fósforo soportado en alúmina, estos catalizadores se pulverizaron y tamizaron para luego ser calcinados a 500°C durante toda la noche. Para la impregnación de vanadio se empleó metavanadato de amonio de grado reactivo (V-IMP) y los catalizadores V-TPP se prepararon por reacción bajo condiciones de hidrotratamiento, con tetrafenilporfirina de vanadio al 99% de pureza libre de cloro. La carga utilizada para la hidrodesulfuración fue dibenzotiofeno (DBT). De acuerdo con los análisis realizados el catalizador impregnado V-IMP se desactivó drásticamente conforme aumentó la carga de vanadio mientras que el catalizador V-TPP exhibe una desactivación constante por encima del 2% de la carga de vanadio. (C. S Kim y F. E Massoth, 1993)

Egorova y col(2004): Realizaron una investigación sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno utilizando catalizadores sulfurados NiMo/ γ -Al₂O₃, y CoMo/ γ -Al₂O₃, Mo/ γ -Al₂O₃. Los catalizadores utilizados en este trabajo contenían 8% en peso de Mo y de 0 a 3% en peso de promotor (Ni o Co), estos preparados por el método de impregnación sucesiva de γ -Al₂O₃ con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), seguido por una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) o nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O). Luego de la impregnación los catalizadores se secaron en aire a temperatura ambiente por 4 horas y en un horno a 120°C durante 15 horas para, finalmente, ser calcinados a 500 °C por 4 horas. En esta investigación se indica que la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno fue más rápida sobre el catalizador promovido por níquel como promotor que en el catalizador que contenía cobalto; y estos a su vez fueron más activos que el catalizador de molibdeno sin promotor. (Egorova M, 2004)

Dumeignily col (2005):Estudiaron la actividad de los catalizadores CoMo soportados en Al_2O_3 . El soporte fue preparado usando el método sol-gel con aluminio-tri-sec-butóxido (ABS). Para la etapa de la hidrólisis se mezcló agua con ABS con agua, empleando diferentes proporciones ($R = (\text{H}_2\text{O}/\text{ABS}) = 3-13$). Por otro lado los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación incipiente de estos soportes, utilizando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio hexahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ y nitrato de cobalto hexahidratado $(\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. El porcentaje en peso de Mo elegido fue 10 %. Entre las características que reveló dicho trabajo se tiene que la carga de Co y Mo disminuyó el volumen y diámetro de los poros; además en la hidrodesulfuración de tiofeno, dibenzotiofeno, y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno los catalizadores preparados con $R = 7$ y 10 presentaron alta actividad con respecto al resto de los catalizadores, debido al diámetro de poro de grande (6nm).(Dumeignil F., 2005)

Perdomo (2005):Sintetizó y caracterizó catalizadores a base de nitrato de vanadio y níquel-vanadio másicos y soportados en alúmina y carbón activado. Las sales precursoras empleadas fueron metavanadato de amonio y pentóxido de vanadio, en el caso de los catalizadores soportados se obtuvieron por impregnación sucesiva a 80°C y pH neutro, para los catalizadores bimetalicos se utilizó nitrato de níquel hexahidratado. La síntesis de dichos catalizadores se ejecutó por el método de reacción a temperatura programada (RTP) a 750°C , en una horno tubular bajo una corriente de amoníaco. Los sólidos sintetizados fueron estudiados en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno, observándose que al emplear metavanadato de amonio el catalizador arroja conversiones bajas. Mientras el catalizador sintetizado a partir de pentóxido de vanadio reportó una conversión mucho mayor al anterior. En el caso de los catalizadores soportados en carbón activado, la menor conversión se obtuvo en

catalizadores sintetizados a partir del pentóxido de vanadio, contrario a todos los casos anteriores.(Perdomo J., 2005)

Maity y col (2008): Realizaron un estudio de la desactivación acelerada de catalizadores de hidrotratamiento por el método de impregnación de vanadio. Los catalizadores utilizados en hidrotratamiento contenían 10,7% en peso de MoO_3 , 2,88% en peso de NiO y 3,73% en peso de TiO_2 y γ -alúmina; para la impregnación de vanadio se empleó pentóxido de vanadio. Luego los catalizadores se secaron a una temperatura de 120°C por un tiempo de 12 horas y se calcinaron a 500°C durante 5 horas. Los catalizadores fueron preparados con distintos porcentajes de vanadio (0 %, 5%, 8%, 9%, 12%, y 15%), la alimentación utilizada fue crudo pesado. Según la caracterización realizada se observó que el volumen y el tamaño de poro de los catalizadores disminuyen con el aumento en el contenido de vanadio. Igualmente se confirmó que a mayor carga de vanadio, este puede interactuar con la superficie de alúmina durante la calcinación y como resultado se observa la formación de tetraoxovanadato de aluminio (AlVO_4). La actividad se evaluó en las reacciones de hidrodesmetalización y la hidrodesulfuración, observándose que la conversión disminuye a medida que aumenta la cantidad de vanadio en los catalizadores.(MaityS. K., 2008)

Boonyawany col. (2008): Realizaron estudios en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofenosobre catalizadores MoS_2 , CoMoS_2 , NiMoS_2 sin soporte, preparados por un método hidrotérmico, para los cuales se comprobó que el promotor aumenta la actividad catalítica de los catalizadores y afecta el número de sitios activos. Los catalizadores se sintetizaron por el método hidrotérmico a partir de tetratimolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), utilizando una relación atómica del promotor de 0,43 ($\text{Me}/(\text{Me}+\text{Mo})$) con $\text{Me} = \text{Ni}$ y Co). En esta

investigación se determinó que la superficie y el volumen de poro disminuyeron su valor luego de la adición del promotor (Ni, Co). Los perfiles de reducción a temperatura programada demostraron que al añadir el promotor al sulfuro de molibdeno (sin promotor) el valor disminuye, lo que según el autor sugiere la disminución de energía de enlace entre el azufre y el metal.(Boonyawan Y., 2008)

Leyva y col(2009):Desarrollaronun estudio acerca de los catalizadores NiMo soportados en silico-alúminas, para su evaluación en crudos pesados. El soporte fue preparado por el método de co-precipitación homogénea con la cantidad adecuada de silicato de sodio (Na_2SiO_3), nitrato de aluminio e hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente precipitante proporcionándole agitación continúa; los sólidos fueron preparados a diversas relaciones molares $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0,31, 0,56, 0,78$ (AS-31, AS-56 y AS-78, respectivamente). Los catalizadores NiMo fueron preparados por el método de impregnación incipiente, utilizando heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel; posteriormente los catalizadores se secaron en presencia de aire a una temperatura de 120 °C durante toda la noche y fueron calcinados por 4 horas a 450°C. En el hidrotratamiento de crudos pesados trabajaron con NiMo/AS-0,31 y NiMo/AS-0,56, los cuales fueron preparados con cantidades similares de Mo y Ni. Según los resultados obtenidos, el catalizador NiMo/AS-0,31 (diámetro de poro pequeño, bajo contenido de sílice) presentó una buena actividad; mientras el catalizador NiMo/AS-0,56 (diámetro de poro grande, alto contenido de sílice) exhibió desde el inicio una alta actividad desactivándose de forma más drástica. En este trabajo se realizó un análisis cuantitativo de los elementos depositados en los catalizadores antes mencionados, en el cual se ponderó la cantidad depositada de carbón, potasio, vanadio, hierro y níquel, observándose que la mayor cantidad de especies depositadas se encontraron en el catalizador con mayor diámetro de poro. El estudio confirmó que la desactivación inicial de los catalizadores

NiMo utilizados en el hidrotratamiento de crudos pesados se debe a la deposición de carbono, y progresivamente la desactivación se debió a la deposición de metales en la superficie del catalizador. (Leyva C., 2009)

Boonyawan y col(2010): Ejecutaron un estudio referente catalizadores NiMo empleando los mismos materiales de partida, observando que la actividad catalítica fue excelente en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los efectos de la temperatura en la evaluación del catalizador mostró la tendencia clásica de un incremento gradual proporcional al incremento de la temperatura. (Boonyawan Y., 2010)

CAPITULO II

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACION

2.1. Planteamiento del Problema.

Muchos procesos actuales involucran reacciones químicas donde alcanzar las condiciones finales de interés requieren de un tiempo prolongado, el cual no se dispone debido a factores económicos y del proceso, es por ello que surge el uso de catalizadores, compuestos que disminuyen ese tiempo requerido y/o mejora las condiciones de presión, temperatura y volumen, modificando la cinética de la reacción sin afectar su termodinámica.

En las últimas décadas se ha incrementado el interés en estudiar los efectos que originan el uso de metales de transición como catalizadores; por ejemplo, la interacción del níquel y el cobalto con el molibdeno en una estructura sulfurada (NiMoS y CoMoS), la cual presenta la capacidad de ser altamente hidrogenante, por lo que se emplea en las diversas unidades de Hidrotratamiento dentro de una refinería, con el fin de eliminar heteroátomos como el azufre, nitrógeno, oxígeno, entre otros, que son altamente perjudiciales en los diversos derivados del petróleo e incluso ocasionan daños en el proceso como tal; además cada día las regulaciones ambientales son más estrictas con respecto a la cantidades compuestos contaminantes presentes en los productos finales de la industria de la refinería.

En general el crudo se compone de un número infinito de diferentes hidrocarburos complejos (moléculas extremadamente grandes) que contienen grandes cantidades de impurezas (nitrógeno, azufre, metales pesados, etc.)(Leyva C.,2009), que traen consigo el envenenamiento y/o

desactivación de los diversos catalizadores de forma temprana. Uno de estos metales pesados (abundante en el petróleo Venezolano) que interfieren en la vida útil de un catalizador dentro de una refinería, es el vanadio, ya que el mismo se sitúa sobre los sitios activos del catalizador, neutralizándolos, ocurriendo de esta forma un efecto de dopaje del sitio activo del catalizador estructurado de NiMoS y CoMoS; por esta razón se desea estudiar el comportamiento de dopaje causado por el vanadio, a diversas relaciones y su efecto sobre la actividad en reacciones de hidrotratamiento, en particular la hidrodesulfuración de tiofeno.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo General

Evaluar el efecto dopante del vanadio en catalizadores tipo CoMoS y NiMoS empleados en la Hidrodesulfuración de tiofeno.

2.2.2. Objetivos Específicos

1.- Sintetizar precursores para catalizadores tipos CoMoS y NiMoS soportados en alúmina, por los métodos de impregnación sucesiva y simultánea.

2.- Incorporar vanadio a los precursores sintetizados y al catalizador comercial, por mezcla mecánica e impregnación a diversas relaciones metálicas.

3.- Caracterizar Fisicoquímicamente los diversos sólidos formados a estudiar.

4.- Evaluar el comportamiento catalítico en Hidrodesulfuración de tiofeno de los sólidos catalíticos sintetizado e industrial.

5.- Caracterizar Fisicoquímicamente los diversos sólidos una vez evaluados.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

A continuación se presenta la metodología que se empleó en esta investigación para cumplir con los objetivos propuestos, así como también la terminología asociada a la catálisis heterogénea y el estudio fisicoquímico de superficies y estructuras de compuestos asociados al área de estudio.

3.1. Síntesis de los precursores.

3.1.1. Sales precursoras.

Las sales precursoras metálicas empleadas fueron nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), como promotores, y heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}$), como fuente de la fase activa, soportados sobre gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

3.1.2. Preparación de los precursores.

Las síntesis de los precursores se realizó mediante una serie de etapas que se detallan a continuación:

- Impregnación: Los precursores fueron impregnados de forma sucesiva; es decir, primero la fase activa, Mo y luego el promotor, Ni o Co. La relación másica promotor/ metal empleada para la preparación de los sólidos fue Ni(Co)/Mo de 3/12. Inicialmente se preparó la solución con las cantidades necesarias de las sales metálicas para cumplir con la relación másica. Luego en un beaker se colocaron 10ml de esta solución y posteriormente se le incorporó la alúmina. Esta mezcla fue puesta en una plancha de calentamiento, para la evaporación total del solvente a 80°C. Finalmente sólido seco se pulverizó hasta convertirlo en polvo.

- Calcinación: esta etapa se llevó a cabo en una atmósfera de oxígeno estático a una temperatura de 500 °C durante 5 horas. En algunos catalizadores la calcinación se realizó en dos etapas, esto es detallado en el siguiente punto.

3.1.2. Incorporación del vanadio.

En la síntesis de catalizadores a partir de vanadio es común utilizar compuestos como pentóxido de vanadio y metavanadato de amonio. Se sabe que las condiciones de preparación de las soluciones que contienen pentóxido de vanadio son muy severas puesto que se emplean ácidos concentrados para lograr la solubilización completa. Es por ello que para la impregnación de los catalizadores sintetizados se utilizó metavanadato de amonio ($\text{NH}_4(\text{VO}_3)$), ya que esta sal presenta una buena solubilidad en agua.

La incorporación con vanadio se realizó de forma mecánica y acuosa con diversas relaciones de vanadio (0,5, 10, 15 y 20% de la masa de vanadio en el catalizador). Para la realización de esta etapa los precursores se dividieron en tres grupos. El primero de ellos se llevó directamente de la etapa de impregnación a la calcinación, luego se impregnó con vanadio y se procedió a calcinar nuevamente (dos etapas de calcinación). El segundo grupo se impregna con vanadio y posterior a ello se calcina bajo las condiciones indicadas anteriormente (una etapa de calcinación) y en el último grupo solamente se llevó a cabo la impregnación, es decir, estos catalizadores no poseen ninguna etapa de calcinación.

A continuación se muestran las Tablas (N° 5 y 6) que reflejan los códigos de los catalizadores preparados, el porcentaje de vanadio (sólo se trabajó con 0 y 20% en peso de vanadio) y la respectiva descripción de los tratamientos realizados para los catalizadores tipo NiMo.

Tabla N° 5: Código de los sólidos preparados tipo NiMo.

Tipo de catalizador	Código	Porcentaje de Vanadio (%)	Incorporación del vanadio	Etapas de Calcinación
NiMo	NiMo-(SI0)	0	Impregnación acuosa	Ninguna
	NiMo(V)-(SI0)	20		
	NiMo-(SI1)	0	Impregnación acuosa	1
	NiMo(V)-(SI1)	20		
	NiMo-(SM0)	0	Mezcla mecánica	Ninguna
	NiMo(V)-(SM0)	20		
	NiMo-(SM1)	0	Mezcla mecánica	1
	NiMo(V)-(SM1)	20		
	NiMo-(SI2)	0	Impregnación acuosa	2
	NiMo(V)-(SI2)	20		
	NiMo-(SM2)	0	Mezcla mecánica	
	NiMo(V)-(SM2)	20		

La Tabla N° 6 refleja los códigos de los catalizadores preparados, el porcentaje de vanadio (sólo se trabajó con 0 y 20% en peso de vanadio) y la respectiva descripción de los tratamientos realizados para los catalizadores tipo CoMo.

Tabla N° 6: Código de los sólidos preparados tipo CoMo.

<i>Tipo de catalizador</i>	<i>Código</i>	<i>Porcentaje de Vanadio (%)</i>	<i>Incorporación del vanadio</i>	<i>Etapas de Calcinación</i>
CoMo	CoMo-(SI0)	0	Impregnación acuosa	Ninguna
	CoMo(V)-(SI0)	20		
	CoMo-(SI1)	0	Impregnación acuosa	1
	CoMo(V)-(SI1)	20		
	CoMo-(SM0)	0	Mezcla mecánica	Ninguna
	CoMo(V)-(SM0)	20		
	CoMo-(SM1)	0	Mezcla mecánica	1
	CoMo(V)-(SM1)	20		
	CoMo-(SI2)	0	Impregnación acuosa	2
	CoMo(V)-(SI2)	20		
	CoMo-(SM2)	0	Mezcla mecánica	

3.2. Preparación de los catalizadores comerciales.

El procedimiento utilizado para el estudio de los catalizadores comerciales se realizó de forma similar al anterior. Inicialmente los catalizadores se pulverizaron, luego se pesaron 600mg de la masa del sólido y se procedió a impregnar con vanadio tanto de forma acuosa como por mezcla mecánica, empleando las relaciones descritas anteriormente.

3.2.1. Impregnación en solución acuosa.

La cantidad de vanadio necesaria para cumplir con la relación vanadio/catalizador se vierte en un beaker con 100 ml de agua de destilada y se coloca en una plancha de agitación por quince minutos aproximadamente. Una vez transcurrido este tiempo, se añade la masa de catalizador comercial. La solución evapora utilizando una temperatura de 80 °C.

3.2.2. Mezcla mecánica.

En un mortero se colocan las cantidades necesarias de vanadio y el catalizador comercial, aplicándole presión y movimientos circulares de forma manual.

3.3.3. Calcinación.

Esta etapa se realizó a una temperatura de 500 °C por cinco horas en una atmósfera de oxígeno estático.

Los catalizadores comerciales utilizados NiMo y CoMo soportados en alúmina, contenían 10% en peso de Mo, y 3% en peso de Ni (Co), estos catalizadores se emplean comúnmente en la síntesis de metanol (*Criterion Catalysts*) y en la hidrodesulfuración de crudos venezolanos (*Chevron Texaco*) respectivamente. Los códigos de estos catalizadores y su respectiva descripción se muestran en la Tabla N° 7.

Tabla N° 7: Código de los catalizadores comerciales.

Código	Tipo de catalizador	Porcentaje de Vanadio (%)	Incorporación de vanadio	Etapas de Calcinación
NiMo-(CI1)	NiMo	0	Impregnación acuosa	1
NiMo(V)-(CI1)		20		
NiMo-(CM1)		0	Mezcla mecánica	
NiMo(V)-(CM1)		20		
CoMo-(CI1)	CoMo	0	Impregnación acuosa	
CoMo(V)-(CI1)		20		
CoMo-(CM1)		0	Mezcla mecánica	
CoMo(V)-(CM1)		20		

3.3. Caracterización de los sólidos catalíticos formados.

Los catalizadores, en general, poseen una alta complejidad en su estructura y composición de los mismos, es por ello que es necesario emplear técnicas de caracterización para obtener el detalle las propiedades del sólido estudiado. A través de las siguientes técnicas se caracterizaron y analizaron los sólidos obtenidos en la parte anterior.

Análisis Elemental (AE): Para determinar la composición química elemental (carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre) de los sólidos.

Difracción de rayos X (DRX): Para estudiar la formación de las fases cristalinas de los sólidos.

3.4. Evaluación catalítica en hidrodesulfuración:

En esta etapa se evaluó el potencial catalítico de los sólidos tanto sintetizados como comerciales en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Previamente se realizó el pretratamiento o activación “*In situ*”, en la cual se pesaron de 200 mg de la masa de catalizador y se colocaron en un sistema reactor-horno, luego se hizo pasar una corriente de 100 mL/min de hidrógeno saturado (a 0°C) con disulfuro de carbono (CS₂) a fin de sulfurar el sólido utilizando una temperatura de 350 °C por un tiempo de 120 min.

Una vez realizada la etapa de pretratamiento se procedió a evaluar el desempeño del sólido catalítico, empleando una temperatura de 350 °C y la misma cantidad de masa de catalizador. Dicho sólido se sometió a una corriente de 100 mL/min de hidrógeno saturado a 0°C de tiofeno (C₄H₄S) por un tiempo de 60 min. Mientras ocurría la reacción se realizaron inyecciones

periódicas del gas de salida del reactor, en el cromatógrafo gases de gases con detector FID Hewlett Packard Series II, modelo 5890.

En el cromatógrafo la muestra es inyectada a en la cabeza de una columna cromatográfica y es arrastrada por un gas inerte (fase móvil). En la columna ocurre la separación de la muestra en cada uno de sus componentes, luego pasa por detector en donde se miden las concentraciones de sus compuestos. Estas concentraciones son representadas en cromatograma, el cual refleja el tiempo de retención y área de cada componente presente en la muestra. En la Figura N° 10 se presenta el equipo de cromatografía a empleado, adjunto a ello se muestra un cromatograma producto del análisis de una muestra.

3.5. Caracterización de los sólidos evaluados.

Posterior a la evaluación catalítica, los sólidos sintéticos y comerciales fueron caracterizados mediante, difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB), para estudiar la morfología de los sólidos evaluados.

El procedimiento descrito en esta sección se realizó en el laboratorio de fisicoquímica y superficies del instituto venezolano de investigaciones científicas (I.V.I.C).

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la realización de la parte experimental de este trabajo, correspondientes a las caracterizaciones y evaluaciones catalíticas realizadas a los catalizadores NiMo y CoMo tanto comercial como los sintetizados en el laboratorio.

4.1 Precursores de sólidos sintetizados NiMo:

A partir de este análisis se obtuvo la cantidad de nitrógeno, carbono e hidrógeno presentes en los precursores impregnados con vanadio. Los porcentajes de estos elementos se muestran en la Tabla N° 8.

Tabla N° 7: Porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno presentes en los sólidos precursores para los catalizadores sintetizados de NiMo.

<i>Código</i>	Porcentaje de vanadio (%)	<i>Nitrógeno</i>	<i>Carbono</i>	<i>Hidrógeno</i>
NiMo-(SI0)	0	1,963	0,000	1,826
NiMo(V5%)-(SI0)	5	1,713	0,000	2,066
NiMo(V10%)-(SI0)	10	2,093	0,000	1,168
NiMo(V15%)-(SI0)	15	2,174	0,000	1,189
NiMo(V)-(SI0)	20	2,058	0.000	1,128

Comparando las cantidades nitrógeno e hidrógeno de los diversos sólidos mostrados en la Tabla N° 7, no se observa variación en la magnitud de los porcentajes a medida que aumenta el contenido de vanadio, por esta razón para los estudios descritos anteriormente se seleccionaron los sólidos con 0% y 20% en peso de vanadio.

A continuación se presentan los patrones de difracción de rayos X de cada precursor sintetizado, para observar la formación de las fases

cristalinas, estos se muestran en la Figura N° 12 distinguiéndose por la cantidad de vanadio añadida a cada uno de ellos.

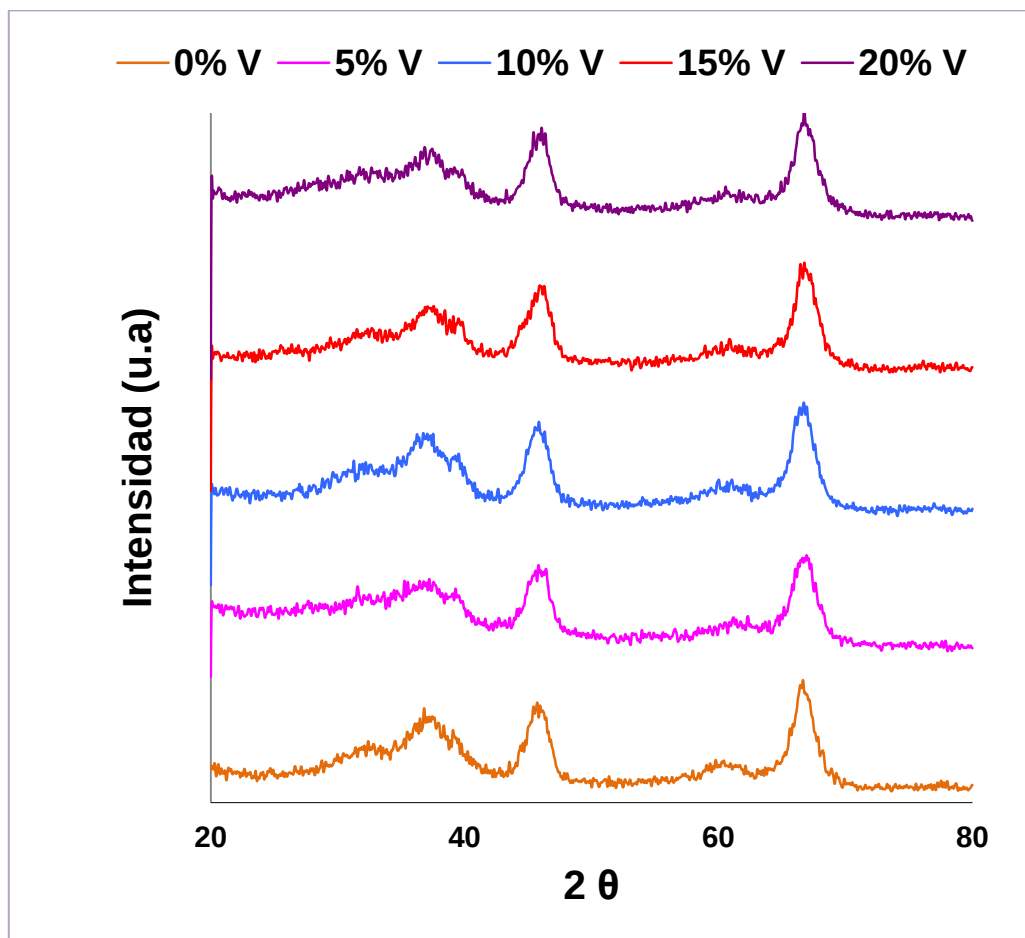


Figura N° 12: Patrones de DRX de los precursores de NiMo a diferentes contenidos de vanadio.

Como se aprecia en cada uno de los patrones de difracción de los sólidos precursores, la fase que prevalece es la de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), por lo tanto esta técnica no es concluyente para identificar las fases de níquel, molibdeno, y vanadio.

4.1. Catalizadores sintetizados de NiMo y CoMo.

Seguidamente se presenta la Tabla N° 8 que contiene los resultados del análisis químico elemental realizado a los sólidos catalíticos sintetizados tipo NiMo, sin impregnación con vanadio.

Tabla N° 8: Porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno de los catalizadores NiMo.

Código	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno
NiMo-(SI0)	2,008	0,000	1,812
NiMo-(SI2)	0,000	0,008	0,526
NiMo-(SM0)	2,161	0,000	2,275
NiMo-(SM2)	0,000	0,000	0,001

Los catalizadores NiMo-(SI0) y NiMo-(SM0) no poseen ninguna etapa de calcinación mientras que NiMo-(SI2) y NiMo-(SM2) pasaron por dos etapas. Tal y como se observa en la Tabla N° 8 las cantidades de nitrógeno e hidrógeno, luego de las etapas de calcinación, disminuyeron debido a que en el proceso se descomponen las sales impregnadas para dar lugar a la formación de los respectivos óxidos.

La Tabla N° 9 presenta los resultados del análisis químico elemental realizado a los sólidos catalíticos sintetizados tipo CoMo, sin impregnación con vanadio.

Tabla N° 9: Porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno de los catalizadores CoMo.

Código	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno
CoMo-(SI0)	3,968	0,000	1,759
CoMo-(SI2)	0,000	0,000	0,059
CoMo-(SM0)	3,613	0,000	2,342
CoMo-(SM2)	0,000	0,000	0,162

Para este caso el análisis es muy similar al anterior. Los sólidos catalíticos CoMo-(SI0) y CoMo-(SM0) no se calcinaron mientras que el resto de ellos tienen dos etapas de calcinación. Así mismo, se puede observar que las cantidades de nitrógeno e hidrógeno disminuyen al ser sometidos al proceso de calcinación, debido a lo antes expuesto.

4.2. Catalizadores impregnados con vanadio:

4.2.2 Catalizadores sintetizados de NiMo y CoMo:

En esta sección se presentan los porcentajes de la composición elemental para los catalizadores NiMo y CoMo impregnados con 20% en peso de vanadio.

La Tabla N° 10 presenta los resultados del análisis químico elemental realizado a los sólidos catalíticos sintetizados tipo NiMo, impregnados con vanadio, mostrando para los catalizadores NiMo(V)-(SI0) y NiMo(V)-(SM0) mayor cantidad de nitrógeno e hidrógeno ya que estos sólidos no poseen ninguna etapa de calcinación, mientras que los catalizadores NiMo(V)-(SI2) y NiMo(V)-(SM2) poseen doble etapa de calcinación. Por otro lado los catalizadores NiMo(V)-(SI1) y NiMo(V)-(SM1) poseen una etapa de calcinación e igualmente presentan cantidades bajas de nitrógeno e hidrógeno. Este resultado es similar al reportado para los catalizadores preparados con CoMo (Tabla N° 11).

Tabla N° 10: Porcentajes de la composición elemental de los catalizadores NiMo impregnados con 20% en peso de vanadio.

Código	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno
NiMo(V)-(SI0)	2,26	0,000	1,415
NiMo(V)-(SI2)	0,007	0,000	0,736
NiMo(V)-(SM0)	6,037	0,000	2,576
NiMo(V)-(SM2)	0,002	0,000	0,0901
NiMo(V)-(SI1)	0,029	0,000	0,653
NiMo(V)-(SM1)	0,003	0,002	1,254

Tabla N° 11: Porcentajes de la composición elemental de los catalizadores CoMo impregnados con 20% en peso de vanadio.

Código	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno
CoMo(V)-(SI0)	6,943	0,043	2,445
CoMo(V)-(SI2)	0,009	0,000	0,023
CoMo(V)-(SM0)	6,71	0,000	2,317
CoMo(V)-(SM2)	0,000	0,000	0,062
CoMo(V)-(SI1)	0,018	0,000	0,270
CoMo(V)-(SM1)	0,000	0,000	0,216

A partir de los resultados obtenidos en los análisis químicos mostrados en las Tablas N° 10 y 11, se evidencia que la calcinación se llevó a cabo completamente tanto para los catalizadores NiMo y CoMo impregnados con vanadio y que es independiente de si se lleva a cabo en una o dos etapas; es decir, los óxidos de cada metal involucrado (Ni, Co, Mo y/o V) se estarían formando completamente; los cuales no pudieron ser evidenciados en los análisis por difracción de rayos X, debido al solapamiento de las señales de estos óxidos con el soporte.

4.4. Evaluación catalítica:

En esta sección se presentan tanto los porcentajes en conversión para la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno, así como su comportamiento en función del tiempo para todas las series de catalizadores estudiados. El seguimiento de dicha actividad se llevó a cabo mediante inyecciones periódicas en el cromatógrafo de gases dispuesto para ello en el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C).

Las conversiones de los sólidos sintetizados se presentan en la Tabla N° 12, tanto para los catalizadores sin calcinar como los calcinados en dos etapas y los que poseen 0 y 20% en peso de vanadio, evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Tabla N° 12: Conversiones obtenidas en la evaluación catalítica de los sólidos sintetizados.

Código (NiMo)	Conversión (%)	Código (CoMo)	Conversión (%)
<i>NiMo-(SI0)</i>	100	<i>CoMo-(SI0)</i>	88
<i>NiMo-(SI2)</i>	45	<i>CoMo-(SI2)</i>	65
<i>NiMo-(SM0)</i>	100	<i>CoMo-(SM0)</i>	70
<i>NiMo-(SM2)</i>	100	<i>CoMo-(SM2)</i>	69
<i>NiMo(V)-(SI0)</i>	61	<i>CoMo(V)-(SI0)</i>	72
<i>NiMo(V)-(SI2)</i>	96	<i>CoMo(V)-(SI2)</i>	60
<i>NiMo(V)-(SM0)</i>	60	<i>CoMo(V)-(SM0)</i>	40
<i>NiMo(V)-(SM2)</i>	100	<i>CoMo(V)-(SM2)</i>	72
<i>NiMo(V)-(SI1)</i>	90	<i>CoMo(V)-(SI1)</i>	84
<i>NiMo(V)-(SM1)</i>	75	<i>CoMo(V)-(SM1)</i>	51

Observando los valores reflejados en la Tabla N° 12, las conversiones obtenidas durante la evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno son altas, para todas las series de

catalizadores. En general, se aprecia que la actividad catalítica para los catalizadores de NiMo son mayores que para los de CoMo sintetizado. Las conversiones fueron obtenidas en tiempo de 100 minutos de reacción.

En la Figura N° 13 se presenta el comportamiento de la actividad catalítica de los catalizadores NiMo sin calcinar, impregnados con vanadio en función del tiempo de reacción.

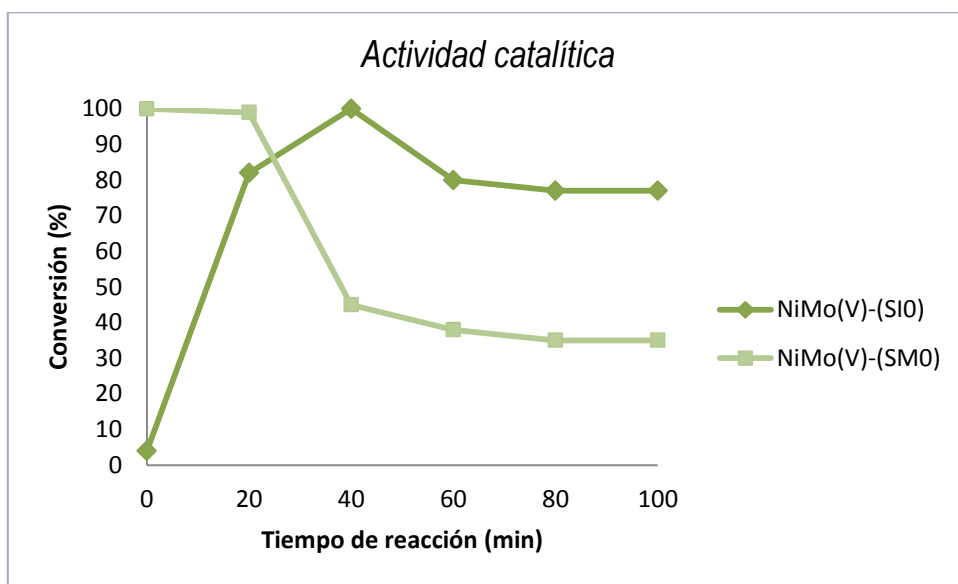


Figura N° 13: Conversión de los catalizadores NiMo sin calcinar, impregnados con vanadio en función del tiempo.

Como se aprecia en la Figura N° 13, la actividad catalítica del catalizador NiMo(V)-(SMO), inicialmente presenta conversiones altas y después de 40 min de tiempo de reacción, disminuyen. Esto puede ser debido a que el vanadio cumplió la función de veneno de catalizador, impidiendo la transformación de la molécula de tiofeno. En investigaciones anteriores, se ha discutido el efecto de la presencia de metales pesados en los catalizadores; en los cuales se dice que dichos metales se depositan en la boca del poro, causando el impedimento de la difusión de los reactivos

hacia los sitios activos (Maity S.K. y col., 2008), trayendo como consecuencia porcentajes de conversión bajos, sin embargo no se observa una desactivación total y esto puede ser evidencia de la posible formación de especies sulfuradas de vanadio que pudiesen contribuir en la actividad del sólido.

Por otro lado, el catalizador NiMo(V)-(SI0) presentó un comportamiento atípico, ya que en principio la conversión es baja, posteriormente aumenta hasta llegar a un máximo y luego disminuye. Esto puede ser consecuencia de una deficiencia en la etapa de la activación del catalizador; es decir en la etapa de presulfuración, lo que indica que el sólido se estaba sulfurando con la molécula de tiofeno una vez iniciado el proceso de hidrodesulfuración.

La tendencia de la actividad catalítica de los sólidos con una etapa de calcinación se presenta en la Figura N° 14, para los catalizadores NiMo.

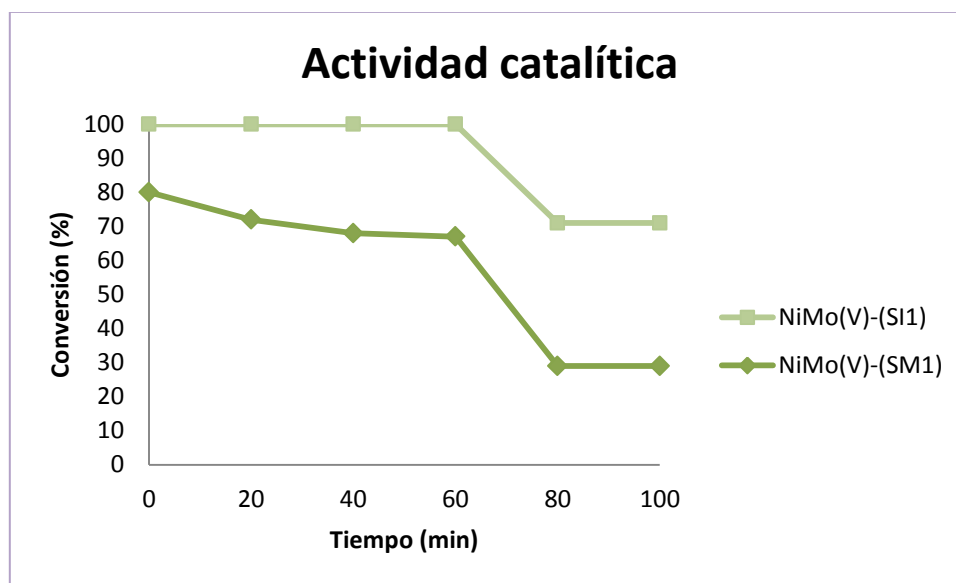


Figura N° 134: Conversión de los catalizadores NiMo, con una etapa de calcinación e impregnados con vanadio en función del tiempo.

En la Figura N° 14, se observa que ambos catalizadores inicialmente mantienen una conversión estable y posterior a 60 minutos la conversión disminuye. Esto implica que luego de dicho tiempo, el catalizador se pudiese estar desactivando producto de la acción del vanadio en la superficie del catalizador.

El comportamiento de la actividad catalítica de los catalizadores NiMo doblemente calcinados e impregnados con vanadio, se muestra en la Figura N° 15.

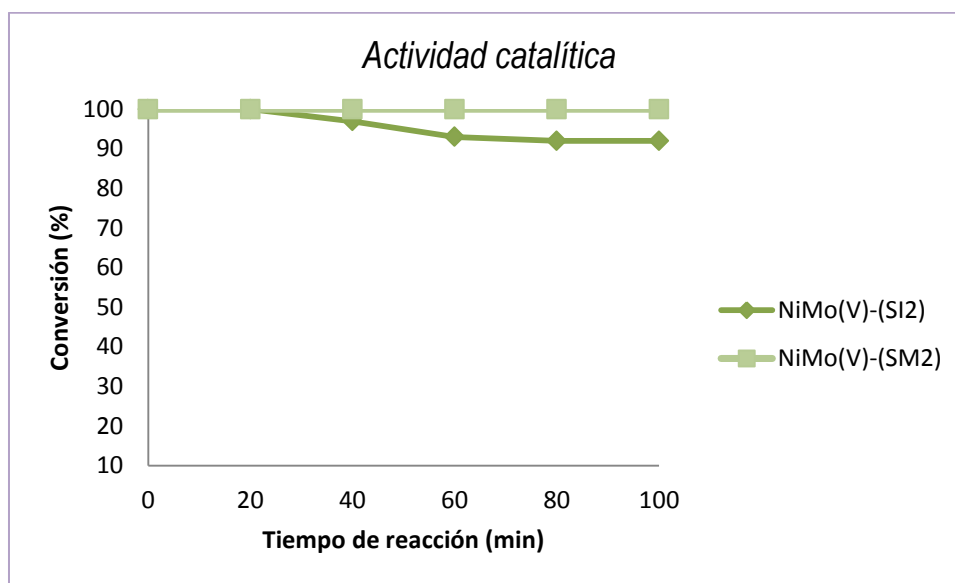


Figura N° 14: Conversión de los catalizadores NiMo doblemente calcinados e impregnados con vanadio en función del tiempo.

La conversión en los catalizadores que poseen dos etapas de calcinación es alta manteniéndose en valores que oscilan entre 90 y 100% aproximadamente.

Adicionalmente al comparar las actividades reflejadas en las Figuras N° 13, 14 y 15, se observa que al añadir vanadio se ven favorecidos los catalizadores que poseen doble etapa de calcinación, NiMo(V)-(SI2) y

NiMo(V)-(SM2). En otras palabras, cuando el vanadio es agregado a los sólidos sin calcinar la actividad catalítica es baja en comparación con los catalizadores calcinados. Lo que se explica, por la formación del óxido de vanadio en la segunda etapa de calcinación y como es conocido por investigaciones anteriores, este compuesto posee propiedades catalíticas que optimizan el proceso de hidrodesulfuración. (Lumbreras J. A.,2008)

En cuanto al comportamiento catalítico de los catalizadores CoMo en función de tiempo, se observaron conversiones bajas en comparación con los catalizadores NiMo. Esto se corrobora en las Figuras N° 15, 16 y 17, que reflejan dicho comportamiento.

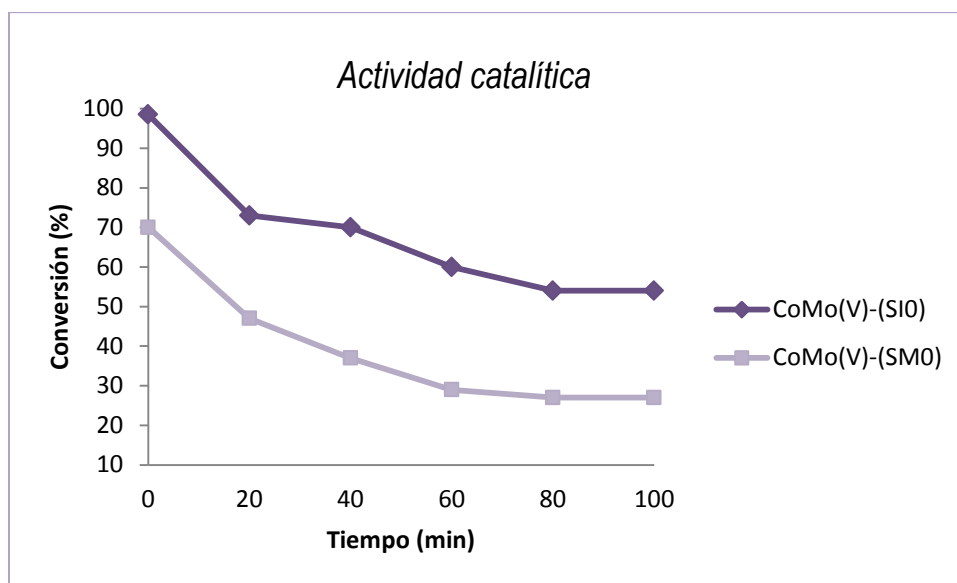


Figura N° 15: Conversión de los catalizadores CoMo, sin calcinar impregnados con vanadio en función del tiempo.

La tendencia de la actividad catalítica de los sólidos sin calcinar CoMo(V)-(SI0)yCoMo(V)-(SM0) es la disminución de la conversión a media que transcurre el tiempo (Fig. 15). Esto indica que el vanadio obstaculizó el proceso de hidrodesulfuración de tiofeno, ya que este elemento químico

actúa como un veneno de catalizador, similar a lo reportado para los sólidos de NiMo antes descrito.

Las conversiones obtenidas de los sólidos con una etapa de calcinación se presenta en la Figura N° 16, para los catalizadores CoMo.

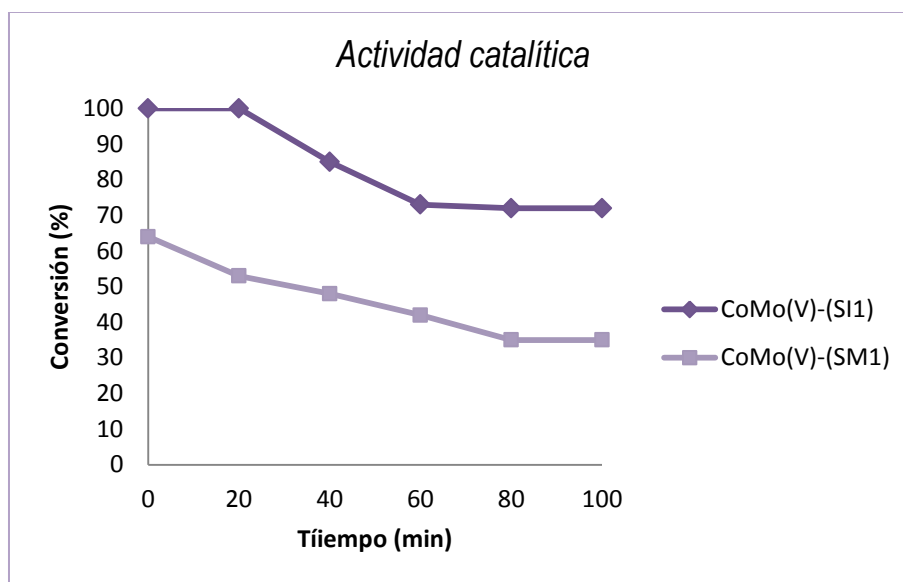


Figura N° 16: Conversión de los catalizadores CoMo, con una etapa de calcinación e impregnados con vanadio en función del tiempo.

La tendencia de la actividad catalítica para los catalizadores mostrados en la Figura N° 16 es similar a la observada en el caso de catalizadores NiMo. Al inicio las conversiones son altas e inmediatamente comienzan a disminuir como consecuencia de la presencia de vanadio en el sólido catalítico, sin embargo esta disminución es menos drástica que en el caso de los de NiMo, sugiriendo un efecto menos marcado para los de CoMo con una etapa de calcinación.

Al comparar el comportamiento catalítico de los sólidos mostrados en las figuras N° 15 y 16, según el método de impregnación empleado para

cada tipo de catalizador, se aprecia claramente que la impregnación en su solución acuosa presenta mayor actividad que la impregnación mecánica.

En la Figura N° 17, se presenta el comportamiento de la actividad catalítica de los catalizadores CoMo con dos etapas de calcinación e impregnados con vanadio en función del tiempo de reacción.

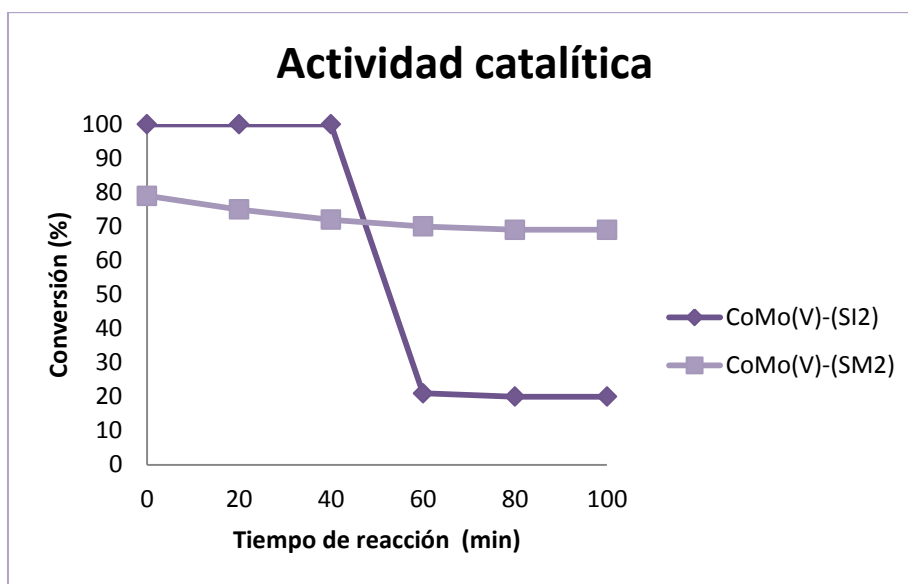


Figura N° 17: Conversión de los catalizadores CoMo, doblemente calcinados e impregnados con vanadio en función del tiempo.

El catalizador CoMo(V)-(SM2) exhibió conversiones relativamente altas que oscilan entre 70 y 80%, mientras que el catalizador CoMo(V)-(SI2) inicia con 100% de conversión y posteriormente disminuye hasta llegar a 20% aproximadamente, lo que indica que la distribución del vanadio en la superficie y/o poros es mucho más efectiva para los sólidos impregnados que para el caso de aquellos obtenidos por mezcla mecánica.

Generalizando, se aprecia la disminución de la actividad catalítica en los catalizadores sin calcinar, puesto que ocurre el fenómeno de desactivación por envenenamiento con vanadio tanto para los catalizadores

tipo NiMo y CoMo. Los sólidos con una etapa de calcinación presentan comportamientos similares al anterior para ambos tipos de catalizadores. Todo lo opuesto se aprecia en los sólidos doblemente calcinados ya que con la incorporación de vanadio, la actividad se incrementa, dicho en otras palabras, la adición de vanadio a los catalizadores calcinados en dos etapas favorece las actividades catalíticas (lo anterior no se aplica para CoMo(V)-(SI2)). Además se observa que según el método de incorporación de la sal vanadio, en los sólidos sin calcinar es más activo el catalizador preparado de forma mecánica; mientras que en los catalizadores con una etapa de calcinación se muestran activos los preparados por impregnación en solución acuosa. Para los catalizadores doblemente calcinados las conversiones obtenidas se mantuvieron entre 90 y 100%, por lo que la diferencia entre las actividades es mínima y en consecuencia el método de incorporación de vanadio no influye en la actividad.

Seguidamente se presenta la Tabla N° 13, en cual se muestra una comparación entra las conversiones obtenidas de los catalizadores seleccionados NiMo y CoMo sintetizados.

Tabla N° 13: Conversiones de catalizadores seleccionados NiMo y CoMo sintéticos.

Código	Conversión (%)	Código (CoMo)	Conversión (%)
NiMo(V)-(SI0)	61	CoMo(V)-(SI0)	72
NiMo(V)-(SI1)	90	CoMo(V)-(SI1)	84
NiMo(V)-(SI2)	96	CoMo(V)-(SI2)	60
NiMo(V)-(SM0)	60	CoMo(V)-(SM0)	40
NiMo(V)-(SM1)	75	CoMo(V)-(SM1)	51
NiMo(V)-(SM2)	100	CoMo(V)-(SM2)	72

En la Tabla N° 13 se aprecia claramente que los valores de las conversiones obtenidas en los catalizadores NiMo son mayores en

comparación con las obtenidas en los sólidos tipo CoMo. Las respectivas tendencias en sus actividades catalíticas se muestran a continuación.

Las actividades catalíticas de los sólidos seleccionados que fueron impregnados con vanadio de forma acuosa, se muestran en la Figura N° 18.

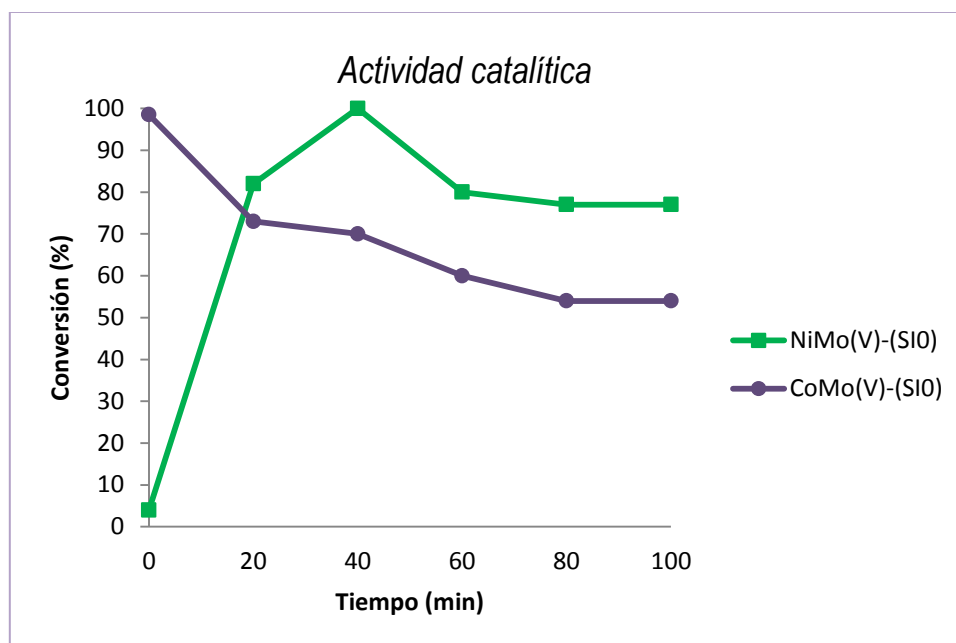


Figura N° 18: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SiO) y CoMo(V)-(SiO).

En la Figura N° 18, se aprecia la tendencia del catalizador CoMo(V)-(SiO) a la desactivación a medida que avanza la reacción. Este comportamiento es debido a la alteración del sistema catalítico cobalto-molibdeno-alúmina por la incorporación de vanadio. A pesar de esta tendencia el valor de la conversión se considera alto manteniéndose entre los valores 50 y 60 %. Para el comportamiento observado en el sólido NiMo(V)-(SiO), se dijo anteriormente, que la etapa de presulfuración no se llevó a cabo de manera eficiente, por ello cuando inicia la reacción el catalizador se sulfura con la molécula modelo empleada en el sistema (tiofeno).

El comportamiento catalítico en los catalizadores seleccionados con una etapa de calcinación e impregnados en solución acuosa, se muestra en la Figura N° 19.

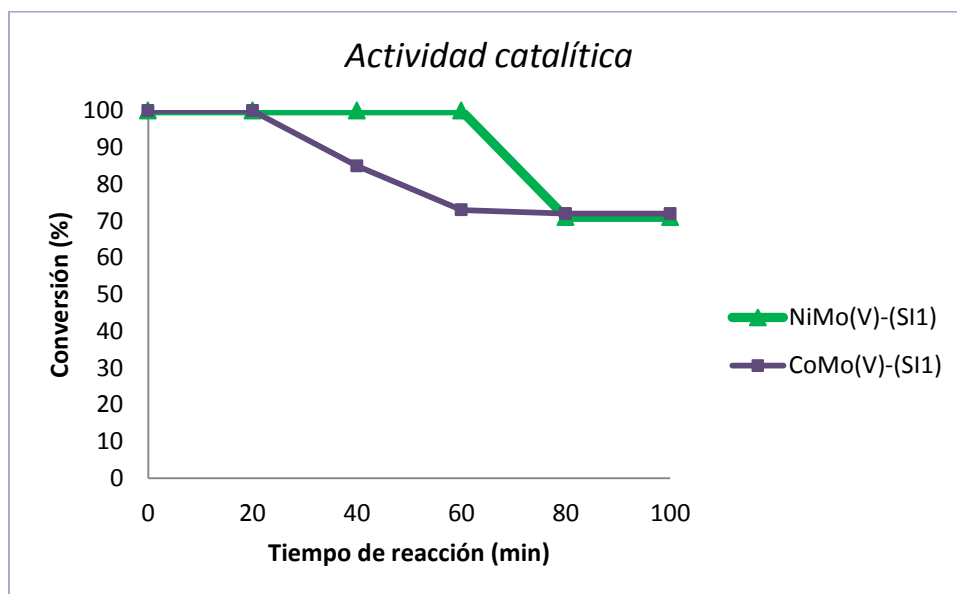


Figura N° 19: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SI1) y CoMo(V)-(SI1).

En la Figura N° 19, los catalizadores exhiben conversiones altas. El catalizador preparado con cobalto muestra una disminución de la actividad en función del tiempo, lo que se explica por la actuación del vanadio en la superficie del mismo. Sin embargo el catalizador preparado con níquel mantiene una conversión de 100% hasta llegar al minuto 60, en donde cae hasta llegar a 70% aproximadamente.

Una tendencia equivalente a la anterior se aprecia en los sólidos NiMo(V)-(SI2) y CoMo(V)-(SI2), en donde el catalizador más afectado por la presencia del vanadio es el preparado con cobalto. La Figura N° 20 refleja el comportamiento catalítico de los catalizadores doblemente calcinados e impregnados por impregnación.

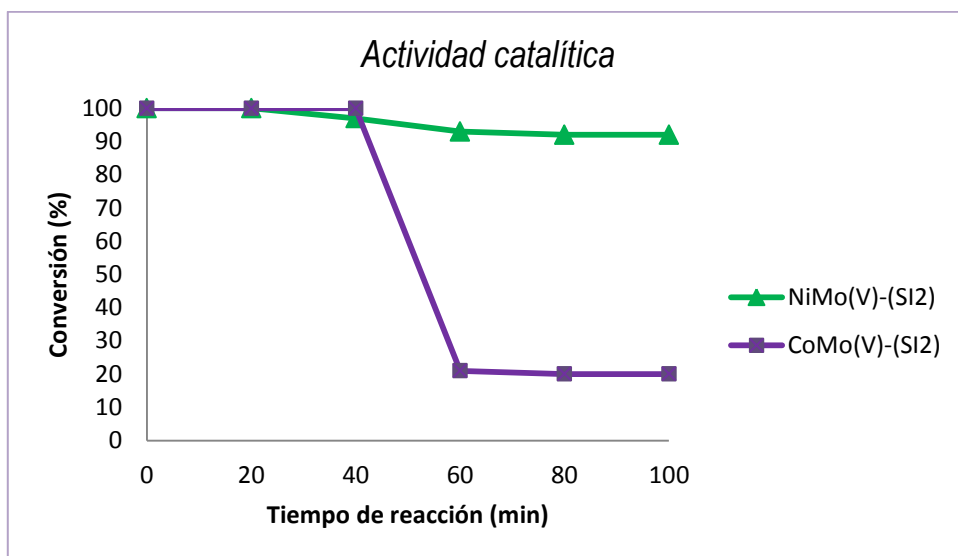


Figura N° 20: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SI2) y CoMo(V)-(SI2).

Como se aprecia en la Figura N° 20, el catalizador NiMo(V)-(SI2) presenta actividad catalítica alta, contrario a lo que se observa en el catalizador tipo CoMo, ya que como se dijo anteriormente, en el catalizador CoMo(V)-(SI2) se evidencia el fenómeno de desactivación por envenenamiento.

A continuación se muestran las actividades catalíticas correspondientes a los catalizadores seleccionados que fueron preparados por impregnación mecánica.

La Figura N° 21 presenta las conversiones obtenidas para los catalizadores sin calcinar NiMo(V)-(SM0) y CoMo(V)-(SM0).

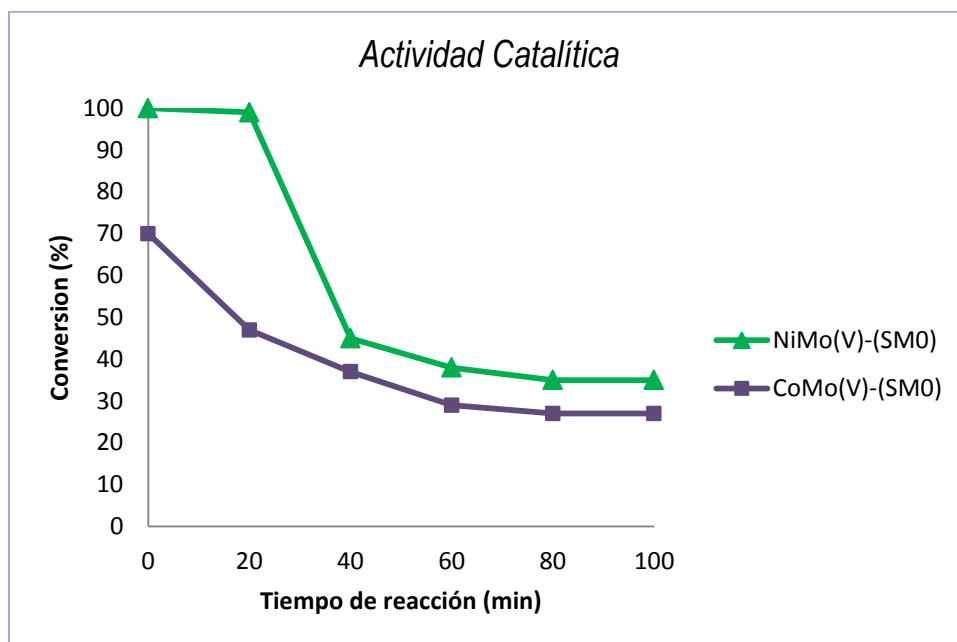


Figura N° 21: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SM0) y CoMo(V)-(SM0).

Para los catalizadores mostrados en la Figura N° 21, se evidencia la desactivación del catalizador a medida que ocurre la reacción. Al igual que en los casos expuestos anteriormente las conversiones del catalizador tipo CoMo se mantienen por debajo de las conversiones del catalizador NiMo.

La Figura N° 22 muestra las actividades de los catalizadores seleccionados con una etapa de calcinación, impregnados de forma mecánica.

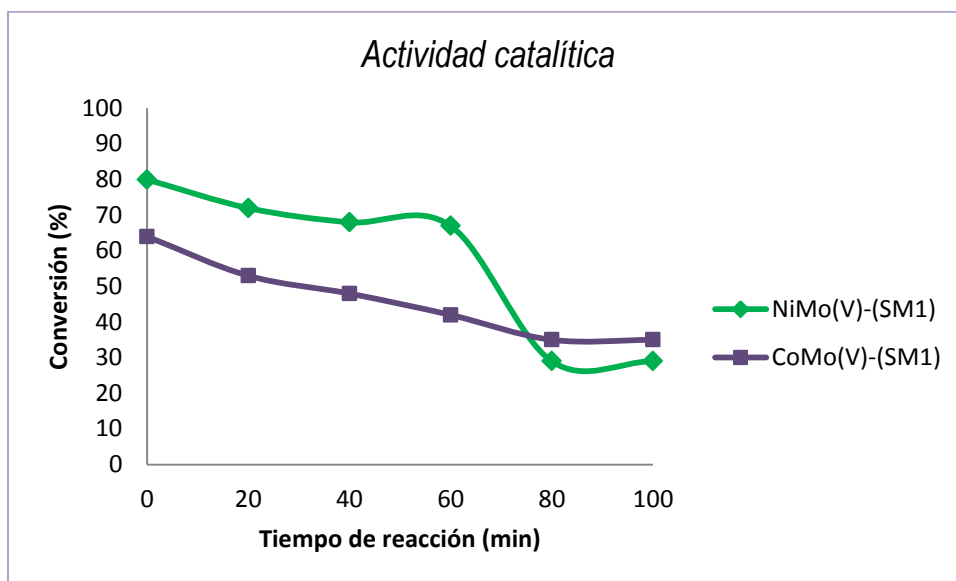


Figura N° 22: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SM1) y CoMo(V)-(SM1).

Nuevamente se presenta el efecto de dopaje causado por el vanadio en los catalizadores, ya que como se aprecia en la Figura N°22 ambas conversiones tienden a decrecer a medida que transcurre el tiempo de reacción. Sin embargo la curva que corresponde al catalizador NiMo se mantiene por encima del catalizador CoMo, lo que implica que las conversiones obtenidas en el sólido que contiene NiMo son mayores en comparación con las del sólido que contiene CoMo.

El comportamiento catalítico observado en los catalizadores doblemente calcinados e impregnados de forma mecánica se muestra en la Figura 23.

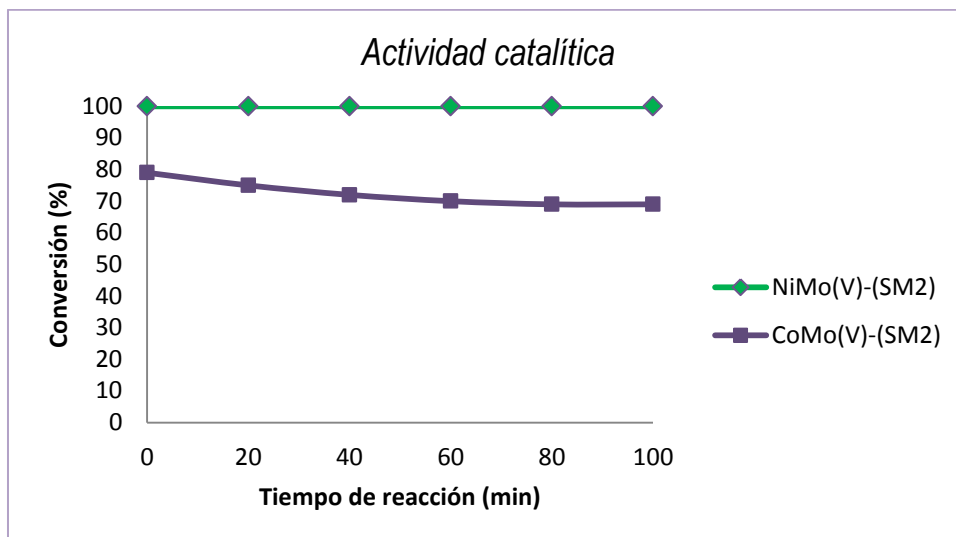


Figura N° 23: Conversiones catalíticas de los sólidos NiMo(V)-(SM2) y CoMo(V)-(SM2).

En la Figura N° 23 se observa que las conversiones obtenidas son altas en ambos catalizadores. No obstante, la actividad catalítica del catalizador tipo CoMo permanece por debajo de la actividad del catalizador tipo NiMo.

Tal como se ha descrito anteriormente, las conversiones reportadas para los catalizadores cuyo promotor es el níquel son altas, lo que implica que el vanadio dopa más a los catalizadores realizados a partir de cobalto que a los catalizadores realizados a partir de níquel. Esto puede deberse a la facilidad de la difusión en el átomo de níquel debido a que el tamaño de este es menor al tamaño del átomo de cobalto.

En cuanto a la actividad catalítica de los catalizadores comerciales, se obtuvo una conversión completa de cada catalizador, es decir del 100%. La Tabla N° 14 refleja las conversiones obtenidas para cada catalizador.

Tabla N° 14: Porcentajes de conversión de los catalizadores comerciales.

Código	Conversión (%)
NiMo-(CI1)	100
NiMo-(CM1)	100
CoMo-(CI1)	100
CoMo-(CM1)	100
NiMo(V)-(CI1)	90
NiMo(V)-(CM1)	97
CoMo(V)-(CI1)	96
CoMo(V)-(CM1)	97

La menor conversión observada en el tiempo para los catalizadores comerciales es 90% correspondiente al catalizador NiMo(V)-(CI1), los que indica que estos sólidos son altamente activos a pesar de incorporación del vanadio.

La actividad catalítica en función del tiempo de los catalizadores comerciales NiMo, se presentan a continuación en la Figura N° 24, además se anexan las actividades de los catalizadores sintetizados, impregnados de forma similar a los comerciales.

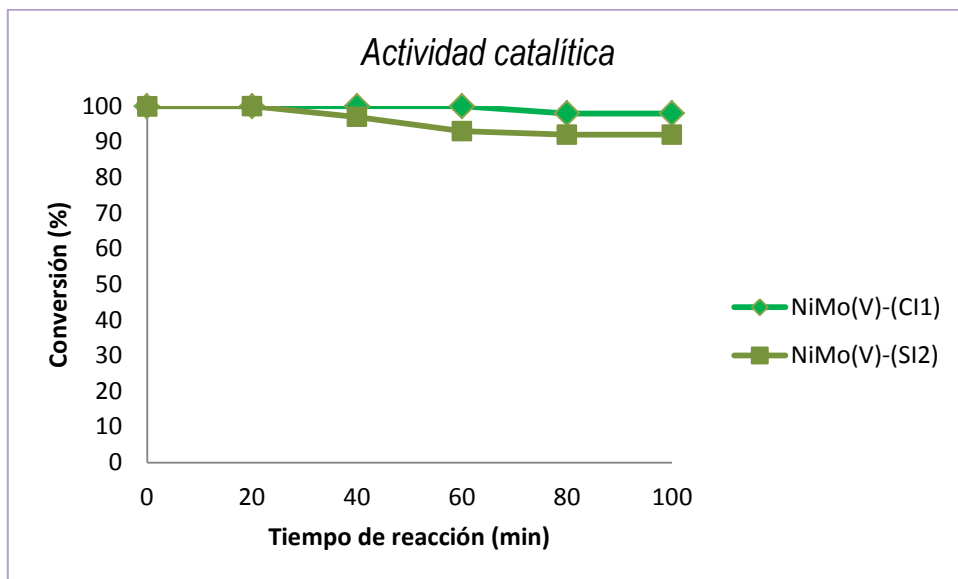


Figura N° 24: Conversión de los catalizadores NiMo comerciales y sintetizados, impregnados con vanadio.

En la Figura N° 24, se observa que catalizador el comercial NiMo(V)-(Cl1) presenta conversiones altas y constantes en el tiempo evaluado, a pesar de la incorporación de vanadio. Además se aprecia claramente que este catalizador es mucho más activo que el sintetizado. Ambos catalizadores fueron preparados por impregnación en solución acuosa.

La actividad catalítica de los catalizadores a los cuales se les incorporó vanadio de forma mecánica se presenta en la Figura N° 25, en cual se aprecia que inicialmente el catalizador comercial presenta un 100% de conversión y luego de 60 minutos esta disminuye 10% del valor inicial. Esto puede ser debido a la cantidad de vanadio incorporado que causa un pequeño dopaje al catalizador comercial. Sin embargo este efecto no es tan significativo puesto que el valor de la conversión es alto. Por su lado el sólido catalítico sintetizado, presenta una conversión constante de 100%.

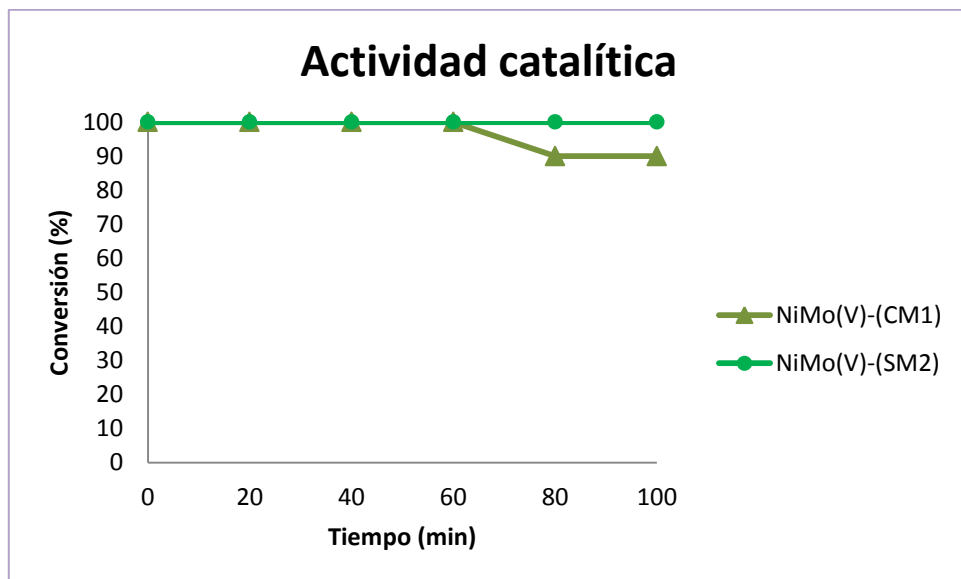


Figura N° 25: Conversión de los catalizadores comerciales y sintetizados NiMo, impregnados con vanadio.

Con respecto a los catalizadores CoMo comerciales, el comportamiento catalítico se presenta a continuación. En la Figura N° 26, se muestra la tendencia de la actividad catalítica para los catalizadores impregnados de forma mecánica.

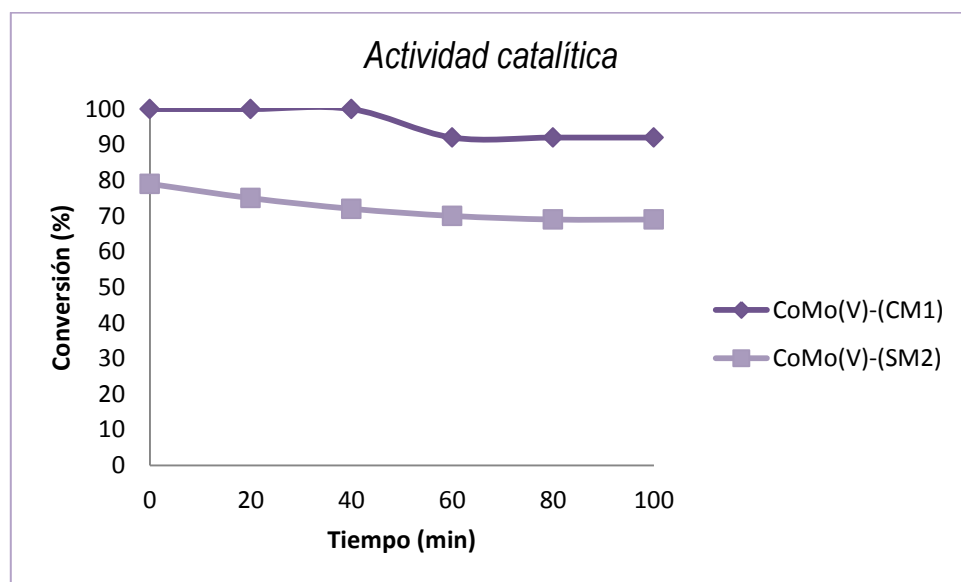


Figura N° 26: Conversión de los catalizadores CoMo comerciales y sintéticos, impregnados con vanadio.

El catalizador comercial presentado en la Figura N° 26 presenta conversiones altas al inicio de la reacción, luego disminuye en un pequeño porcentaje. Esta disminución puede ser causada por vanadio presente en la superficie del catalizador. A pesar este pequeño decrecimiento las conversiones se mantienen en un valor alto. Comparando el comportamiento catalítico del sólido comercial y el sintetizado, se aprecia que el comercial es mucho más activo que el sintético.

En la Figura N° 27, se muestra la actividad catalítica del catalizador comercial CoMo, al cual se le incorporó la sal vanadio de forma acuosa.

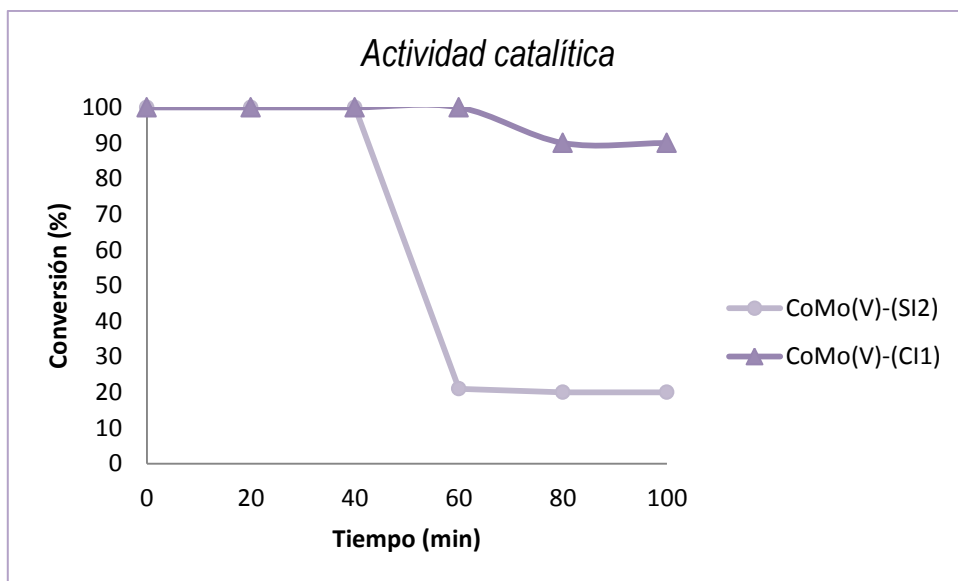


Figura N° 27: Conversión de los catalizadores CoMo comerciales y sintéticos, impregnados con vanadio.

Como se observa en la Figura N° 27, el catalizador comercial, al igual que en los casos anteriores, exhibe conversiones altas que luego disminuyen en un pequeño porcentaje, lo que indica que el vanadio incorporado causó un efecto de dopaje en el sólido estudiado. Comparando con el catalizador sintetizado se observa que el catalizador comercial es más activo que el

sintetizado, y además en este último, la acción del vanadio como veneno de catalizador fue más intensa.

De forma global, se observó que los catalizadores comerciales presentaron un comportamiento catalítico excelente, apreciándose conversiones altas en el tiempo a pesar de la presencia de vanadio en su estructura. Además los catalizadores comerciales son más activos que sintetizados en el laboratorio.

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la realización de la técnica de difracción de rayos X luego de la evaluación catalítica.

En la Figura N° 28 se presenta el resultado de la difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores NiMo sintéticos.

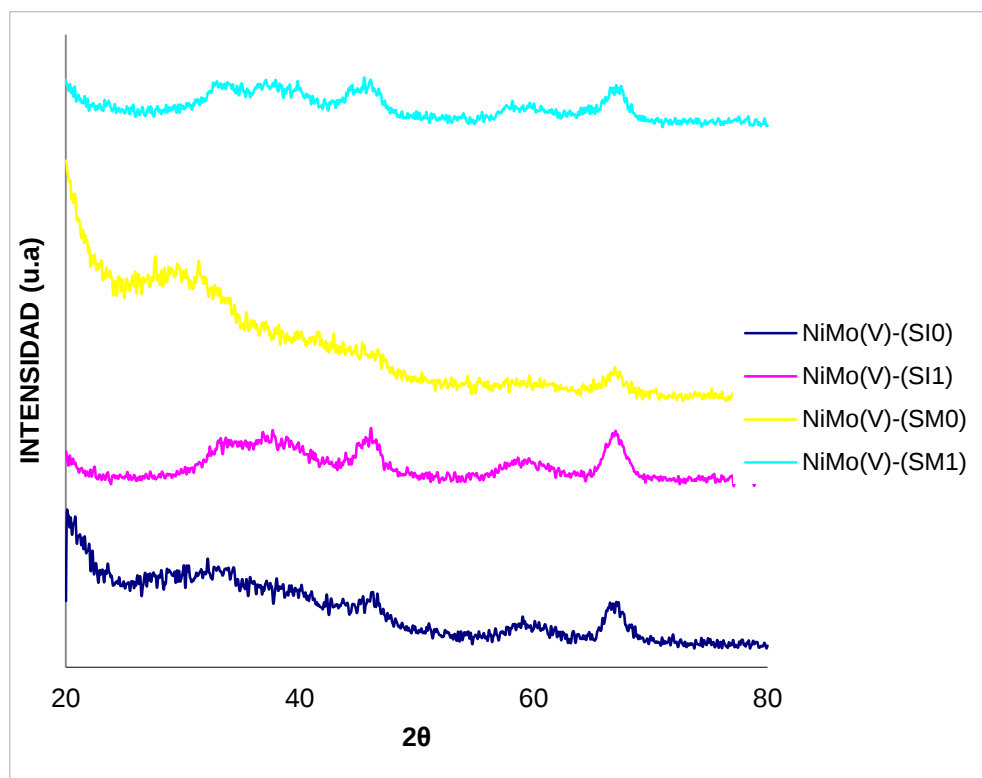


Figura N° 28: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores NiMo.

En la Figura N° 28, se observa en cada catalizador los picos característicos de la fase de alúmina, por lo que no se puede distinguir la formación de las posibles fases de los posibles óxidos y sulfuros. Esto debe a que es probable que las fases formadas sean amorfas, lo que implica que la fase de la alúmina y las que posiblemente seformaron, estén solapadas.

Los resultados de la difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores CoMo se presentan en la Figura N° 29.

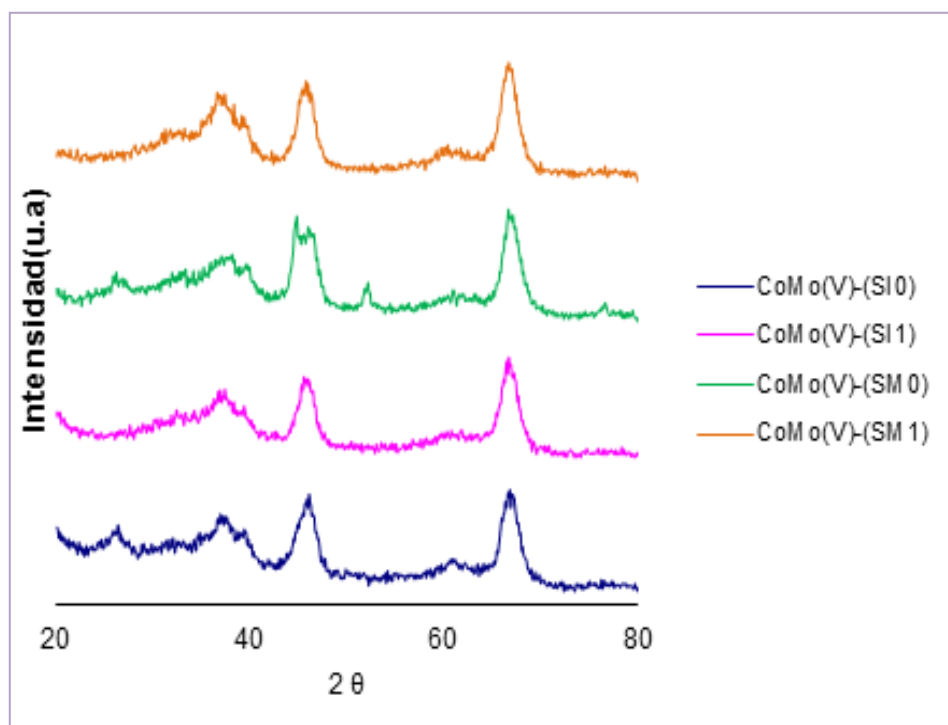


Figura N° 29: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores CoMo.

En los patrones de difracción de rayos X obtenidos a partir de los sólidos evaluados tipo CoMo no se observan las fases de los posibles sulfurosformados, ya que como se observa en la Figura N° 29 solo se aprecia los picos característicos de fase de la alúmina. Esto es debido a las razones expuestas anteriormente.

De la misma manera se presentan los resultados de la difracción de rayos X para los catalizadores calcinados doblemente, estos se observan el Figura N°30.

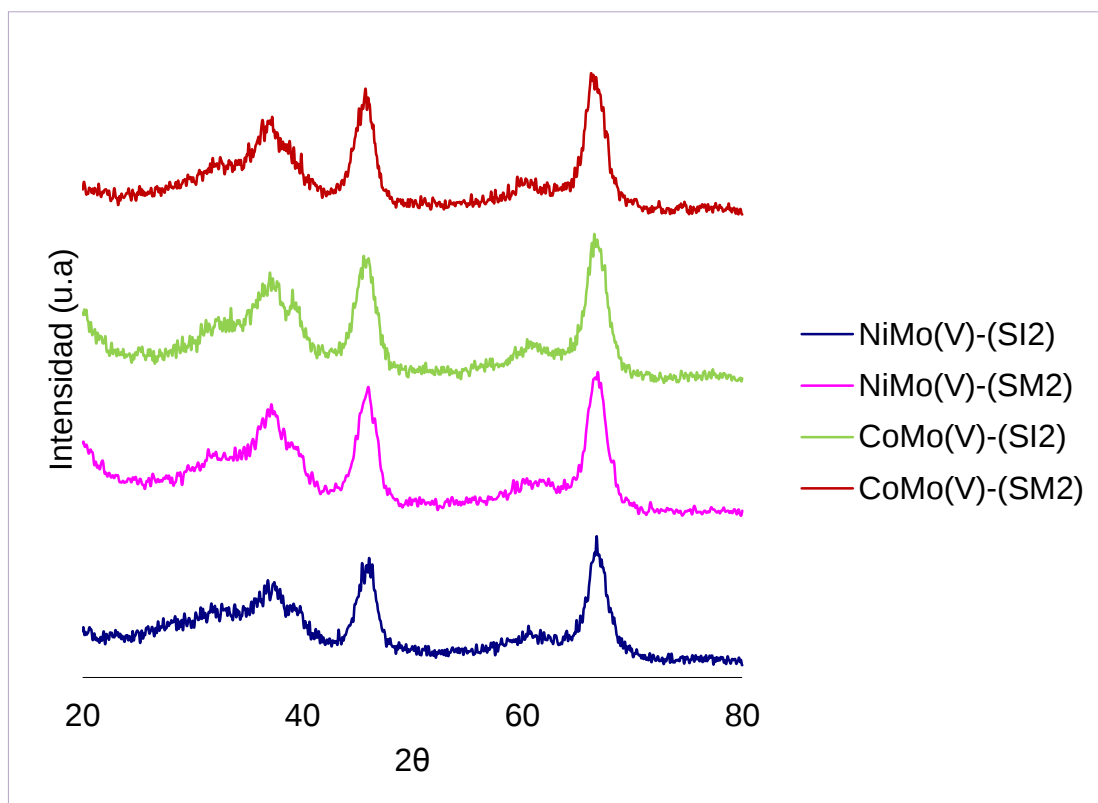


Figura N° 30: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores CoMo

En los catalizadores que poseen doble calcinación, los patrones reportados en cada uno son los de la alúmina, tal y como puede apreciar en la Figura N° 30. Igualmente, es probable que las posibles fases formadas estén solapadas con los picos de la alúmina.

Así mismo se presentan en la Figura N° 31 los patrones de difracción de rayos X para los catalizadores comerciales NiMo y CoMo.

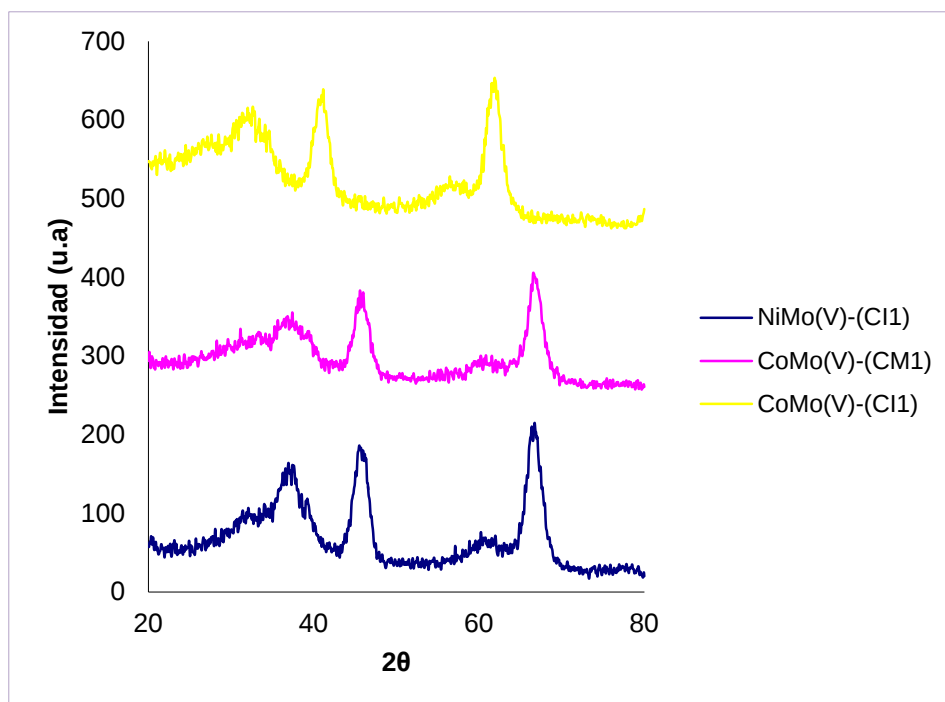


Figura N° 31: Patrón de difracción de rayos X para los catalizadores Comerciales.

El análisis realizado anteriormente se aplica para los catalizadores comerciales, puesto que como se aprecia en la Figura N° 31, el patrón observado es el de la alúmina, lo que impide distinguir otras fases involucradas por las razones mencionadas anteriormente.

4.4. Microscopía electrónica (MEB-EDX):

Esta técnica se aplicó a los catalizadores NiMo(V)-(SI0), CoMo(V)-(SI0), NiMo(V)-(SI2), NiMo(V)-(SM2), CoMo(V)-(SI2), CoMo(V)-(SM2), NiMo(V)-(Cl1), CoMo(V)-(CM1), para obtener de manera detallada la morfología de los sólidos seleccionados. Adicionalmente se analizaron por dispersión de energía de rayos X (EDX) para identificar los elementos químicos presentes en cada muestra y su composición. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada catalizador.

4.4.1. Resultados de MEB-EDX para los sólidos sin calcinar.

En la Figura N° 32, se presenta la imagen obtenida a través de la microscopía electrónica de barrido realizada al sólido NiMo(V)-(SiO) empleando una magnificación de 100, en la cual se aprecia una morfología amorfa con un tamaño de partícula entre 50 y 100 micras aproximadamente.

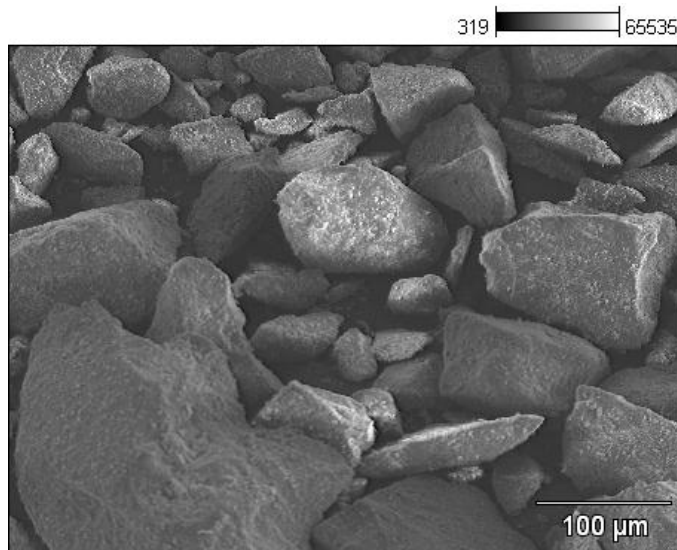


Figura N° 32: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SiO).

El análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) se realizó en dos puntos de interés señalados en la Figura N° 33, esto permitió determinar la presencia de alúmina, azufre, vanadio, níquel y molibdeno en cada punto estudiado. Los porcentajes de estos elementos se reflejan en la Tabla N° 15.

Tabla N° 15: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Níquel (%)	Molibdeno (%)
1	19,34	41,51	9,88	0,72	9,02	13,53
2	23,64	39,64	9,79	0,63	8,10	18,19

Según los resultados reflejados en la Tabla N° 15 en el punto 1, se observa un gran porcentaje alúmina Al_2O_3 con pequeñas incrustaciones de sulfuro de molibdeno y cantidades pequeñas del promotor utilizado. Dichas incrustaciones fueron observadas en el punto 2, con la diferencia que la cantidad de la fase activa es mayor que en el punto 1, esto puede deberse a una alta dispersión de los metales sobre el soporte y la no formación de fases mixtas NiMo. En ambos puntos la cantidad de vanadio encontrada fue escasa. El detalle morfológico de las incrustaciones en el punto 1 se puede observar en la Figura N° 33 (magnificación de 2000).

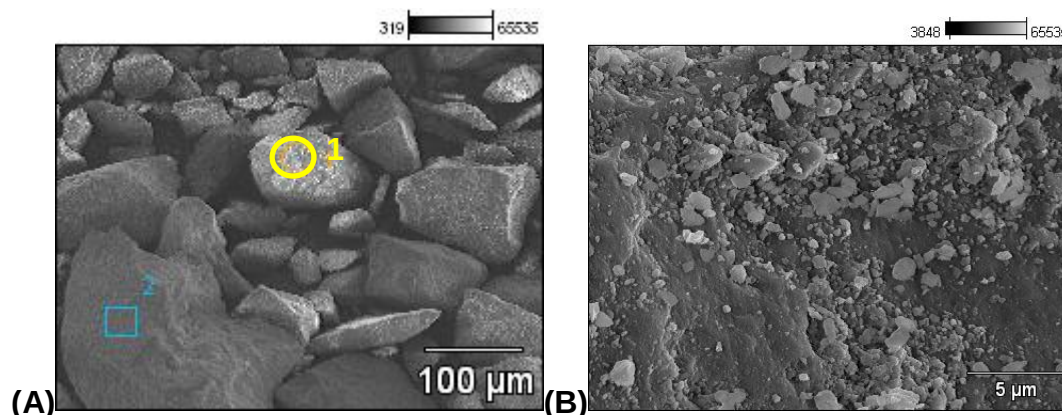


Figura N° 33: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SiO). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 2000 en punto 1.

En la microscopía realizada al sólido CoMo(V)-(SiO), utilizando una magnificación de 300; en la cual se observan partículas con una superficie lisa y un tamaño de 50 micras aproximadamente, y otras con pequeñas incrustaciones de diversos tamaños.

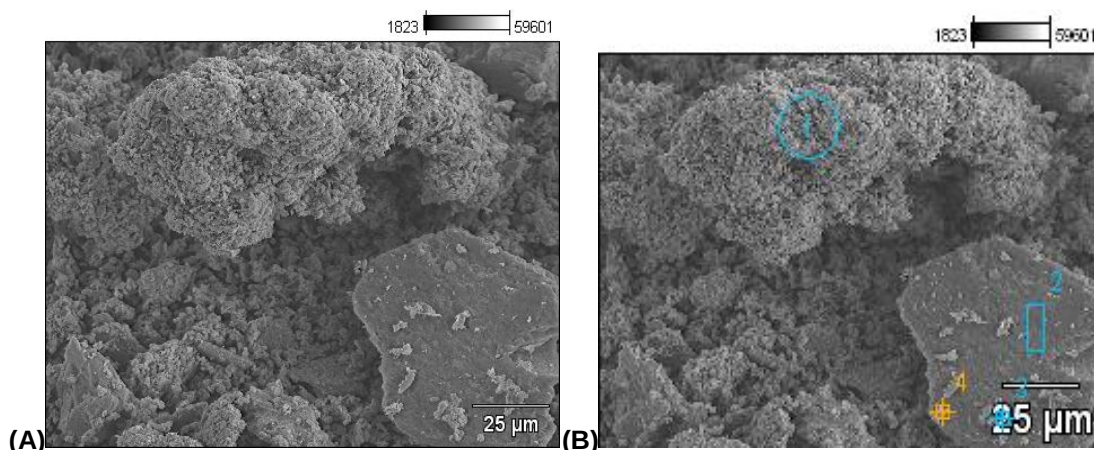


Figura N° 34: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SiO) . (A): Magnificación 300. (B): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX.

El análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) se realizó en ambas superficies, para el primer estudio se seleccionaron cuatro puntos específicos de la superficie lisa, señalados en la Figura N° 34.

A continuación se muestran los porcentajes de los elementos obtenidos una vez realizado dicho análisis, en el que se aprecian cantidades de oxígeno, aluminio, azufre, cobalto, vanadio y molibdeno.

Tabla N° 16: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Cobalto (%)	Molibdeno (%)
1	0,00	1,31	6,07	81,19	0,92	9,48
2	15,72	49,85	10,01	1,40	0,99	21,80
3	0,00	7,30	15,38	3,42	4,19	69,72
4	3,12	8,53	13,40	8,07	4,03	62,85

Como se observa en la Tabla N° 16, el punto 1 está compuesto por gran cantidad de vanadio y azufre, lo que podría evidenciar la formación de un aglomeramiento de una fase de sulfuro de vanadio, la cual estaría depositada sobre la superficie de la alúmina, lo que ocasiona el bajo

porcentaje de alúmina adicionalmente se encontraron cantidades bajas de molibdeno y cobalto. El siguiente punto estudiado es la partícula que posee una superficie lisa y está compuesto en su mayoría por alúmina. Los puntos 3 y 4 pertenecen a incrustaciones mínimas encontradas en esta superficie, estos puntos contienen gran cantidad de azufre y molibdeno con pequeñas cantidades vanadio y cobalto, infiriendo la presencia mayoritaria de fases sulfuradas de molibdeno. Es importante resaltar que estas incrustaciones presentan una morfología diferente a las observadas en el punto 1.

Adicionalmente, las micrografías mostradas en la Figura N° 35, son aumentos realizados en una de las partículas incrustadas en la superficie lisa la cual mostró en detalle la forma de la misma y otra realizada en las incrustaciones del punto 1. Para la superficie mostrada en la Figura N° 35(B), se aprecia distintos tamaños de partículas que varían entre 0,5 y 2,5 micras. En la Tabla N° 17 se muestran los resultados de EDX para cinco puntos de diferentes morfologías de estos sólidos.

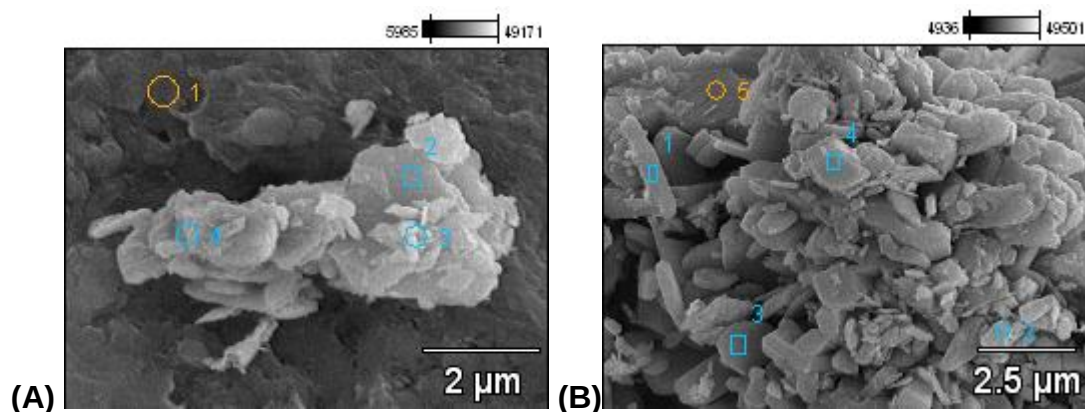


Figura N° 35: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SiO) . (A): Magnificación de 6000 en punto 2. (B): Magnificación de 4000 en punto 1.

Tabla N° 17: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Cobalto (%)	Molibdeno (%)
1	0,00	2,11	4,81	82,93	0,14	10,02
2	0,00	5,14	8,23	13,51	1,06	72,07
3	0,00	0,87	5,21	81,46	0,66	11,80
4	0,00	2,55	7,67	72,13	0,65	17,00
5	0,00	1,62	10,57	64,25	1,78	21,78

Se observa claramente que todos los puntos estudiados corresponden a partículas soportadas en la alúmina, conformadas principalmente por vanadio, molibdeno y azufre. El punto 2 difiere de la composición anterior ya que la cantidad de molibdeno es mayor a la de vanadio.

4.4.2. Resultados de MEB-EDX para los sólidos doblemente calcinados.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos por la técnica de microscopía electrónica y al análisis EDX de los catalizadores que poseen doble etapa de calcinación.

La Figura N° 36-A refleja la microscopía realizada al catalizador NiMo(V)-(SI2), en la cual se observa que el sólido posee una morfología amorfa con partículas de diferentes tamaños. Empleando una magnificación de 2000, se seleccionaron tres puntos diferentes mostrados en la Figura N° 36-B para la realización del análisis por dispersión de rayos X (EDX). Los porcentajes de la composición de cada uno de los puntos se presentan a continuación, en la Tabla N° 18.

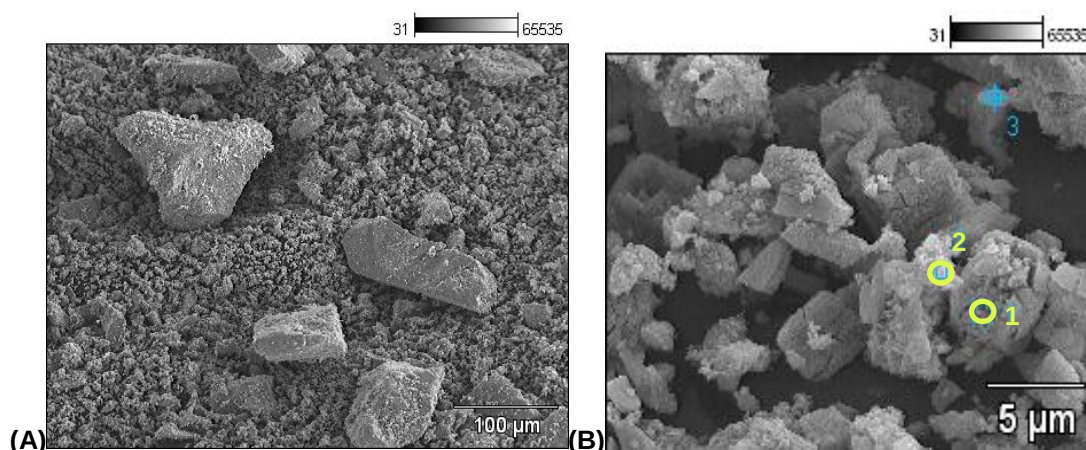


Figura N° 36: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SI2). (A): Magnificación de 100. (B): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX.

Tabla N° 18: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Níquel (%)	Molibdeno (%)
1	4,94	3,30	6,07	81,66	0,52	3,50
2	6,90	18,18	5,90	36,09	0,54	32,39
3	7,95	20,84	10,36	43,02	4,74	13,09

A partir de los valores obtenidos en el análisis de EDX se puede sugerir la formación de fases monometálicas de vanadio y molibdeno, así como de fases mixtas de vanadio-molibdeno. Sin embargo no es posible corroborar la existencia de estas, debido a que los resultados de DRX no mostraron sus señales características.

En la Figura N° 37 se muestra el estudio de la microscopía realizada al catalizador NiMo(V)-(SM2), empleando una magnificación de 500, en la cual se observa que el sólido posee una morfología totalmente amorfa y con un tamaño de partículas de 2 micras aproximadamente y alta aglomeración en comparación con los sólidos anteriores.

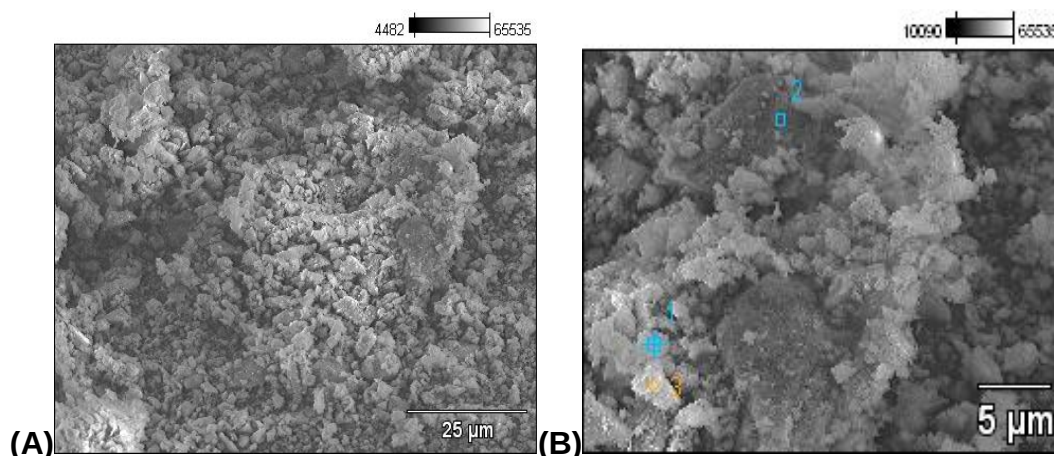


Figura N° 37: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(SM2). (A): Magnificación de 100. (B): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX.

Al detallar la estructura de sólido (Figura N°38 B) se seleccionaron dos puntos para identificar los elementos y cuyos porcentajes se muestran en la Tabla N° 19.

Tabla N° 19: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Níquel (%)	Molibdeno (%)
1	25,20	39,67	4,75	15,83	2,04	12,51
2	13,14	43,17	12,23	5,09	4,27	21,90

En ambos puntos se evidencia la presencia del soporte (alto porcentaje de aluminio); adicionalmente los porcentajes de vanadio, molibdeno y azufre permiten sugerir la formación de especies sulfuradas monometálicas y/o mixtas de vanadio-molibdeno.

En cuanto a los catalizadores CoMo, los resultados del análisis de la técnica de microscopía electrónica se muestran a continuación.

En la Figura N° 38 se presenta el estudio de la microscopía realizada al catalizador CoMo(V)-(SI2), empleando una magnificación de 100, en la cual se observan aglomeraciones en una de las superficies amorfas del sólido. El tamaño de las partículas oscila en 50 y 100 micras aproximadamente.

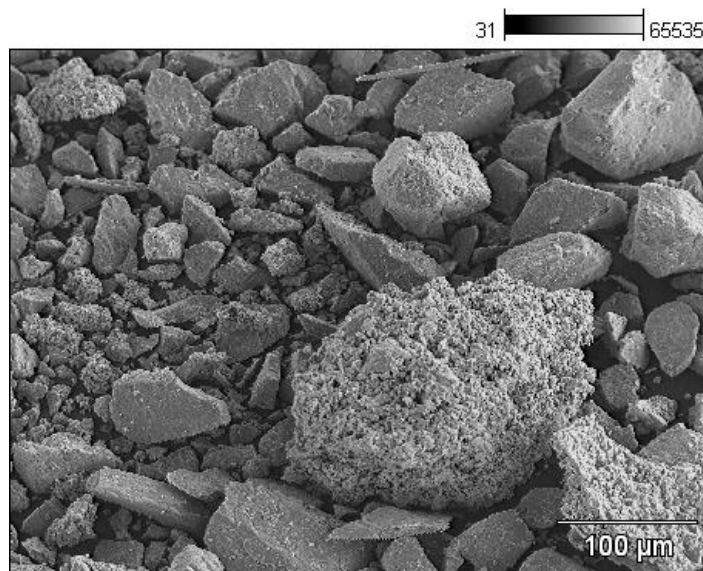


Figura N° 38: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SI2).

Para el análisis por dispersión de rayos X (EDX), se utilizó una magnificación de 500. Fueron seleccionados cuatro puntos de diferentes morfologías para dicho análisis, los cuales se muestran en Figura N° 39-A.

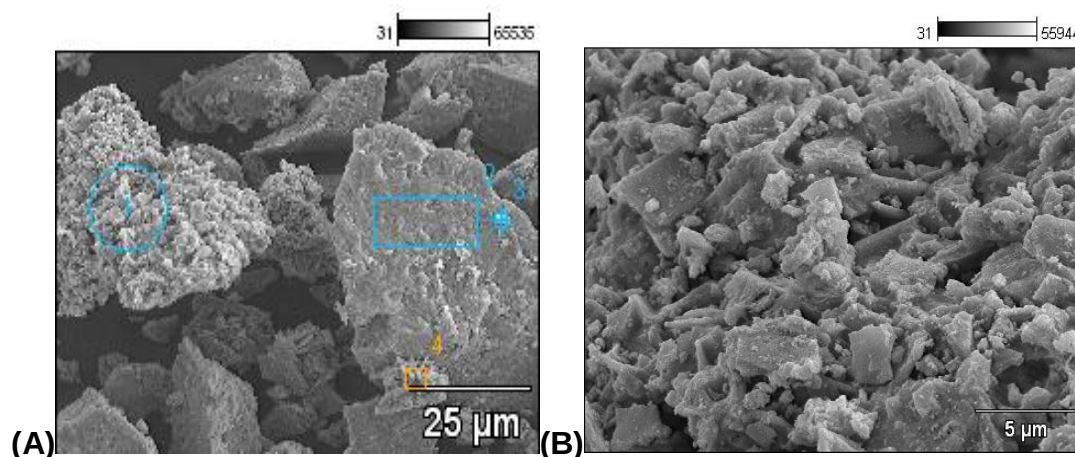


Figura N° 39: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SI2). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 2000 en el punto 1.

Tabla N° 20: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Cobalto (%)	Molibdeno (%)
1	7,23	9,22	3,55	19,58	2,59	57,82
2	9,65	34,37	9,36	17,23	31,12	28,28
3	3,64	20,61	5,27	17,27	3,38	49,82
4	6,90	13,56	5,43	8,24	1,61	64,26

En todos los puntos se evidencia la presencia del soporte con partículas sobre la superficie, las cuales poseen diferentes porcentajes de vanadio, cobalto y molibdeno, indicando la posible formación de diferentes especies sulfuradas de estos metales. Es importante resaltar que a diferencia de los catalizadores con níquel, se muestra un contenido de cobalto superior.

En la Figura N° 40, se muestra la imagen obtenida del análisis de microscopía para el catalizador CoMo(V)-(SM2), en donde se observan una morfología amorfa con partículas cuyo tamaño varía entre 20 y 40 micras. La magnificación empleada fue de 300.

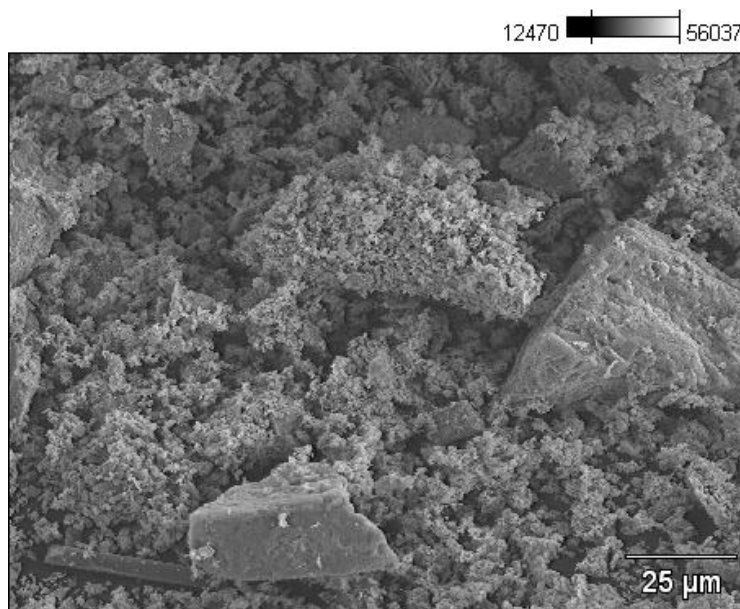


Figura N° 40: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SM2).

En la Figura 41-A se muestra la micrografía del catalizador CoMo(V)-(SM2) que contiene los puntos de interés a los cuales se les realizó el análisis por dispersión de rayos X (EDS). La Figura 41-B se refiere a una magnificación de 800 en el cual se detalla la morfología en el punto 3.

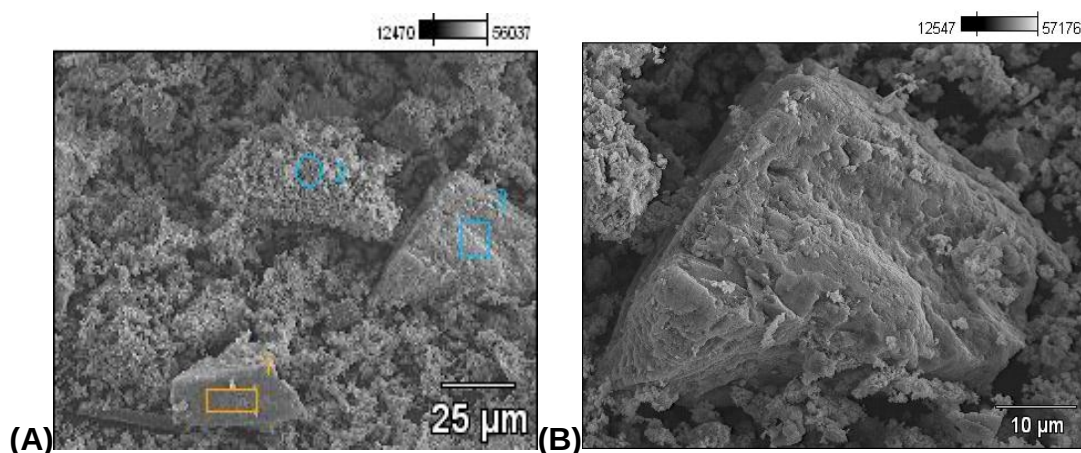


Figura N° 41: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(SM2). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 800 en el punto 3.

Tabla N° 21: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Cobalto (%)	Molibdeno (%)
1	4,33	38,35	15,32	5,69	4,07	32,25
2	0,00	2,50	7,80	54,51	2,07	32,55
3	16,69	42,43	9,49	2,40	0,50	28,49

Los puntos 1 y 3 presentaron alúmina con la presencia de incrustaciones de posibles fases mayoritarias de sulfuro de molibdeno; mientras que el punto 2 la fase que prevalecería sería una compuesta de azufre y vanadio.

Al igual que en el caso de los catalizadores de NiMo, en estos, no pudo evidenciarse la formación de fases sulfuradas por la técnica de DRX.

Esto podría deberse a una amplia dispersión de los mismos y/o un tamaño de partícula inferior al límite de detección de la técnica.

4.4.3. Resultados de MEB-EDX para los catalizadores comerciales NiMo(V)-(CI1) y CoMo(V)-(CM1).

Seguidamente se presentan los resultados de la caracterización a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) para los catalizadores comerciales.

En la Figura N° 42 se muestra la imagen de la superficie del sólido NiMo(V)-(CI1), usando una magnificación de 100. En dicha Figura se aprecian partículas grandes cuyo tamaño oscila entre 50 y 100 micras, son amorfas y presentan pequeñas incrustaciones.

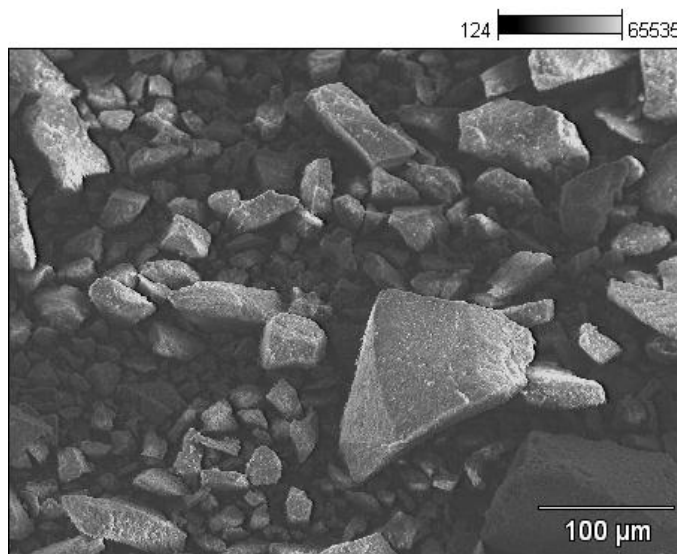


Figura N° 42: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(CI1).

Se utilizaron distintas magnificaciones para detallar la superficie del catalizador NiMo(V)-(CI1), las cuales se presentan en la Figura N° 43. En dichas imágenes se observan partículas con mayor grado de cristalinidad que en los sólidos sintetizados.

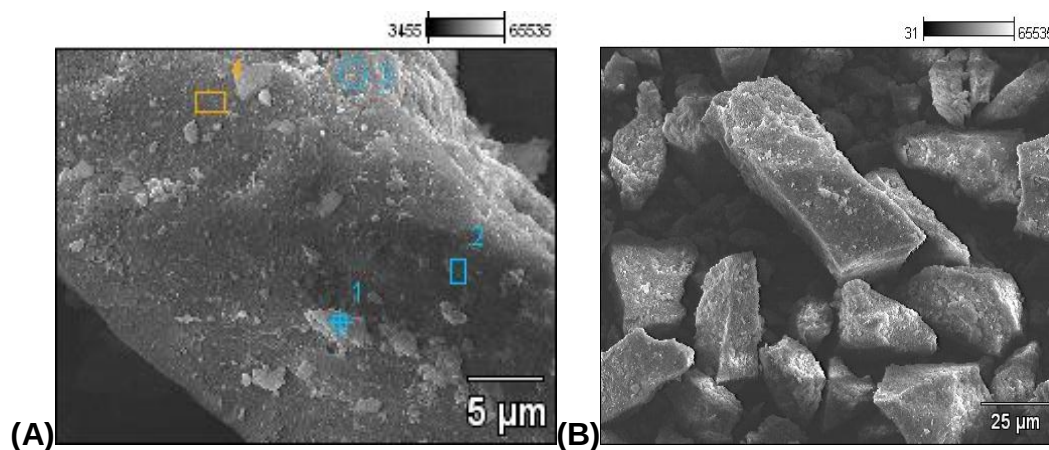


Figura N° 43: Microscopía electrónica de barrido para el sólido NiMo(V)-(Cl1). (A): Magnificación 1500, en donde se especifican las zonas de interés estudiadas.(B): Magnificación 300.

El análisis por dispersión de rayos X (EDX) se realizó de forma general en cual se corroboró que el catalizador está compuesto alrededor de 80% de alúmina y el resto por las cantidades de molibdeno, níquel proporcionados por los proveedores; además se analizaron en tres puntos específicos de la partícula mostrada en la Figura N° 43-A y las magnitudes de los porcentajes obtenidos se reflejan en la Tabla N° 22.

Tabla N° 22: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Níquel (%)	Molibdeno (%)
1	2,32	70,50	17, 75	2,60	4,07	32,25
2	9.07	64,73	6,64	2,35	2,07	32,55
3	22,14	57,34	3,34	1,17	1,92	14,09
4	18,19	60,86	4,06	1,15	1,48	14,25

En general los tres puntos se componen principalmente de alúmina y la fase activa (molibdeno) dispersa sobre ella. Los porcentajes de vanadio, níquel y azufre son bajos.

En la Figura N° 44 se presentan los resultados de la microscopía (MEB-EDX) realizada sobre la superficie del catalizador CoMo(V)-(CM1).

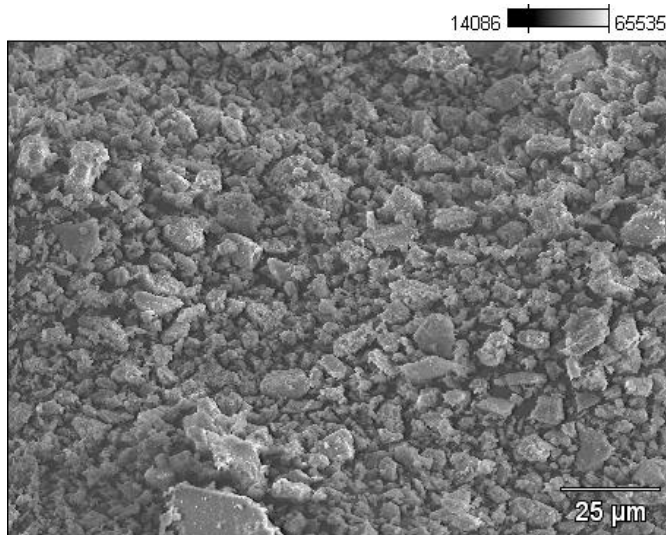


Figura N° 44: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(CM1).

El catalizador presenta una morfología amorfa y homogénea con tamaño de partículas entre 5 a 10 micras.

La evaluación cuantitativa de los elementos presentes en el sólido de forma general comprobó que el catalizador se compone por 80% en alúmina y el resto en la fase activa y el promotor cuyas proporciones son semejantes a las proporcionadas por el proveedor, además se muestra en la Tabla N° 22 los porcentajes de la composición en las zonas seleccionados para el análisis puntual, dichas zonas se especifican en la Figura N°45-A.

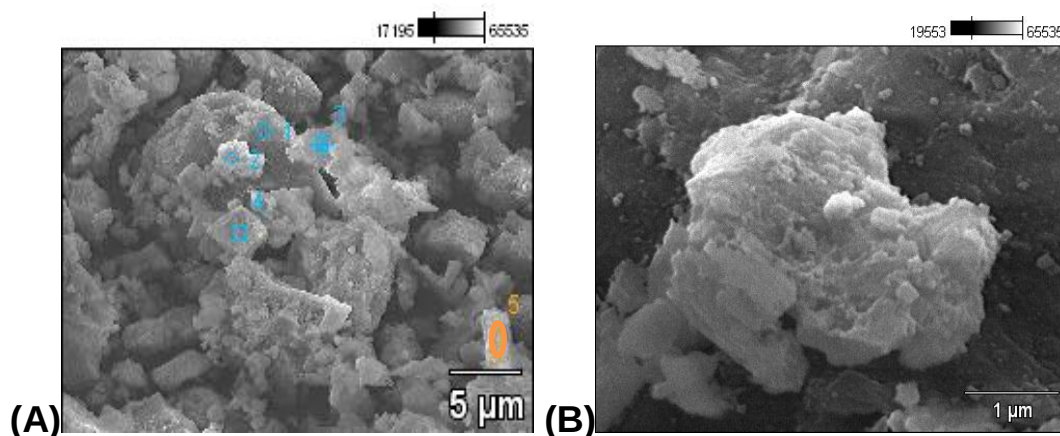


Figura N° 45: Microscopía electrónica de barrido para el sólido CoMo(V)-(CM1). (A): Zonas en las cuales se realizó el análisis EDX. (B): Magnificación de 10000 en una de las incrustaciones de la superficie de catalizador.

Tabla N° 23: Porcentajes en peso obtenidos mediante el análisis EDX para los puntos seleccionados.

Punto estudiado	Oxígeno (%)	Aluminio (%)	Azufre (%)	Vanadio (%)	Cobalto (%)	Molibdeno (%)
1	13,80	63,57	3,40	10,15	2,31	11,74
2	22,90	59,48	3,01	7,74	1,44	9,18
3	19,15	59,82	3,82	9,00	4,50	7,53
4	17,79	66,04	3,20	11,87	4,31	0,00
5	22,25	66,03	3,12	10,03	1,38	0,00

Observando las cantidades de la Tabla N° 23 se reflejan diferentes composiciones sobre la superficie; lo que indica una distribución heterogénea de los diferentes metales que conforman el sólido.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- ✓ La técnica de difracción de rayos X no fue concluyente para identificar las fases presentes en los sólidos sintetizados.
- ✓ La presencia de vanadio afectó negativamente la actividad catalítica en los catalizadores sin calcinar y los que poseen una etapa de calcinación.
- ✓ La adición de vanadio favoreció la actividad catalítica en los catalizadores doblemente calcinados.
- ✓ El tamaño de partícula de los catalizadores sintetizados oscilan entre 2 y 100 micras.

RECOMENDACIONES

- ✓ Incrementar el tiempo de reacción en los catalizadores doblemente calcinados, con el fin observar si ocurre una disminución en la conversión.
- ✓ Incorporar mayor cantidad en peso de sal vanadio a los catalizadores doblemente calcinados con el objetivo encontrar un porcentaje de vanadio que optimice mucho más el proceso conversión.
- ✓ Evaluar los catalizadores que poseen dos etapas de calcinación con cargas de crudo pesadas o en su defecto con moléculas modelos cuyas estructuras sean más complejas y menos reactivas que la del tiofeno.
- ✓ Verificar el sistema horno-reactor, con la finalidad de observar si el equipo presenta alguna anomalía que pudiese estar interfiriendo en la obtención de las conversiones.

BIBLIOGRAFÍA

Boonyawan Y., Chunshan S., Jae K., ChawalitN.,yPattarapan P. (2008). *Highly active MoS₂, CoMoS₂ and NiMoS₂ unsupported catalysts prepared by hidrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene*. Catalysis Today 130, 14-23.

Boonyawan Y., Chunshan S., Jae K., ChawalitN.,yPattarapan P. (2010). *Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMosulfidecatalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6- dimethyldibenzothiophene*. CatalysisToday 149, 52-6.

Carballo L. (2002) “*Introducción a la catálisis heterogénea*”, México,1-7.

Dumeignil F., Sato K., ImamuraM y MatsubayashiN,Payen E., ShimadaH.(2005). *Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol–gel prepared Al₂O₃*. Applied Catalysis A: General 287, 135-145.

EgorovaM.yPrins R. (2004). *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6- dimethyldibenzothiophene over sulfidedNiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalysts*. Journal of catalysis 225, 417-427.

Gómez, L. (2011) “*Optimizar las condiciones de síntesis y de evaluación catalítica en reacciones de hidrotrtamiento, de nituros de níquel y vanadio*” 25.

Hawkins, G. B. s.f. *The impact on catalysts performance of poisonings & fouling mechanisms*. [Revista en línea]. <http://www.GBHEnterprises.com> [Consulta: 2012, marzo 13].

Kim C.S. y Massoth F.E. (1993). Deactivation of NiMo hydrotreating catalyst by vanadium deposits. *Fuel Processing technol.* 35, 289-302.

Leyva C., Rana M., Trejo F. y Ancheyta J. (2009). *NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing*. *Catalysis Today* 141, 168-175.

Lumbreras J., Nuñez G., Sandoval G., Melo J., Robles S. y García S. (2008) “*Síntesis y Caracterización de Nitruros y Carburos de Vanadio*”. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24, 13-19.

Maity S.K., Ancheyta J., Alonso F. y Vázquez J.A. (2008). *Study of accelerated deactivation of hydrotreating catalysts by vanadium impregnation method*. *Catalysis Today* 130, 406-410.

Moulijn J.A. y col. (2001). *Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?*. *Applied Catalysis A: General* 212, 3-16.

Ortíz A., Silva B., M. y Galván de la Rosa, R. s.f. *El microscopio electrónico de barrido un instrumento útil para la ciencia*. Universidad autónoma de Aguascalientes. [Revista en línea]. <http://www.uaac.com.mx> [Consulta: 2012, abril 30].

Perdomo J. (2005) “*Evaluación de catalizadores a base de nitruro de vanadio y de vanadio-níquel para la hidrodeshulfuración del tiofeno*”. 32-45.

Scoog, D., James F., Nieman, T. (1994). *"Principios de análisis instrumental"* 5ta edición. México: McGraw Hill, 759-780.

X-Ma(1994). *Hydrodesulfuration Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuels*. Industrial Engineering and Chemistry Research 33. 218.