

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN EN HIDROTRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y VANADIO SOPORTADOS EN ALÚMINA SINTETIZADOS POR REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA EN ATMÓSFERA REDUCTORA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Medina S., Johany P.,
Para optar al Título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN EN HIDROTRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE NÍQUEL Y VANADIO SOPORTADOS EN ALÚMINA SINTETIZADOS POR REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA EN ATMÓSFERA REDUCTORA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Carolina Pfaff
COTUTOR ACADÉMICO: Prof. Douglas González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Medina S., Johany P.,
Para optar al Título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2014

Caracas, 10 de Noviembre de 2014

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: **Johany Patricia Medina Sanoja**, titulado:

***Evaluación catalítica en hidrotratamiento,
de catalizadores soportados de níquel y vanadio,
sintetizados por la Reacción a Temperatura Programada
bajo atmósfera reductora***

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**.


Dr. Joaquín Brito (Jurado)
Centro de Química IVIC


Prof.ª María A. Rodríguez (Jurado)
Ingeniería Química UCV


Prof.ª Carolina Pfaff (Tutora)
Química Aplicada UCV


Prof. Douglas González (Co-Tutor)
Ingeniería Química UCV



DEDICATORIA

A mis queridos padres Yasmin Sanoja y Luis Medina y mi hermano Luis C. Medina. Significan todo para mí y no estaría aquí sin el amor que me han brindado y el apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela por no solo brindarme la oportunidad de crecer en lo académico, sino también en lo personal. Completamente orgullosa de pertenecer a la casa que vence las sombras.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por ofrecerme sus espacios para la realización de los experimentos y en particular al Dr. Joaquín Brito, por permitirme formar parte de su excelente grupo de trabajo; y a la Ing. Yraida Díaz por su ayuda y buena disposición para explicar en el laboratorio.

A mis profesores de la escuela de Ingeniería química, de todos obtuve gran aprendizaje, en especial de los profesores Humberto Kum, Adriana García, Johliny Casanova, Johnny Vásquez, Luís García y Javier Acosta. Gracias por confiar en mí y brindarme siempre una respuesta a cualquier inquietud.

A mis compañeros de clases, en especial a Yessika Blanco, Kevin Contreras, Luis Ramírez, Majier Aponte, Lyanne Flores, Gilberto Ruiz, sin su ánimo para estudiar todo habría sido más difícil.

Por último y no menos importante, a mis amigos Yoel Hernández, Arlinda Rodríguez y Ronald Alvarado. Gracias por compartir conmigo alegrías y frustraciones. Sin su capacidad de ver el lado positivo a todo, la vida universitaria no habría sido la misma.

Medina S. Johany P.

**EVALUACIÓN EN HIDROTRATAMIENTO, DE CATALIZADORES DE
NÍQUEL Y VANADIO SOPORTADOS EN ALÚMINA SINTETIZADOS POR
REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA EN ATMÓSFERA
REDUCTORA**

Tutor Académico: Prof. Carolina Pfaff y Prof. Douglas González
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. Año 2014, 88p.

Palabras Claves: Catalizadores, hidrodesulfuración, catálisis, níquel,
vanadio, hidrotratamiento.

Resumen: Se sintetizaron catalizadores de níquel y vanadio soportados sobre alúmina (Al_2O_3) por medio de impregnación a partir de precursores metal-orgánicos preparados mediante soluciones acuosas de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), metavanadato de amonio (NH_4VO_3), ácido etilendiaminotetraacético ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$) y urea (NH_2CONH_2). Los catalizadores se sintetizaron mediante la técnica de Reacción a Temperatura Programada (RTP), empleando como gas de síntesis 100 mL/min de hidrógeno (H_2). Los sólidos fueron pasivados con 50mL/min de una mezcla de oxígeno en argón al 1%mol por 30min a temperatura ambiente; y fueron caracterizados con: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental, Área Superficial y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); los precursores se caracterizaron con Análisis Químico Elemental, DRX y Termogravimetría (ATG). La difracción de rayos X revela la formación de los nitruros metálicos, conjuntamente con la presencia de óxidos, presentando picos anchos que sugieren la formación de partículas finas. Los sólidos se evaluaron en hidrodesulfuración de tiofeno por 2h a 350°C evaluando el efecto de aplicar una etapa de sulfuración y otra de reducción “*In situ*” con disulfuro de carbono (CS_2) e hidrógeno respectivamente por 2h, mostrándose que al aplicar el tratamiento de sulfuración, se logran conversiones superiores y generalmente estables; con un conversión máxima de 80% para el catalizador V/ Al_2O_3 con EDTA.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	<u>Página</u>
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	2
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	2
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
I.2 ANTECEDENTES	3
I.3 OBJETIVOS.....	10
I.3.1 Objetivo general	10
I.3.2 Objetivos específicos	10
CAPÍTULO II	11
MARCO TEÓRICO	11
II.1 CATÁLISIS	11
II.1.1 Catalizador	12
II.2 CARBUROS Y NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN.....	15
II.3 COMPUESTOS QUÍMICOS A SER EMPLEADOS	18
II.3.1 Nitrato de níquel.....	18
II.3.2 Metavanadato de amonio.....	19
II.3.3 Urea	19
II.3.4 Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).....	20
II.3.5 Alúmina	20
II.4 EL PETRÓLEO Y SU PROCESAMIENTO	21
II.4.1 Hidrotratamiento.....	22
II.4.2 Hidrodesulfuración	24
CAPÍTULO III	28

MARCO METODOLÓGICO	28
III.1 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES METAL-ORGÁNICOS	28
III.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES METAL-ORGÁNICOS	28
III.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS	29
III.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBUROS Y NITRUROS METÁLICOS.....	31
III.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN	31
III.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBUROS Y NITRUROS METÁLICOS POST-EVALUACIÓN	33
CAPÍTULO IV.....	34
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34
IV.1 PRECURSORES METÁLICOS.....	34
IV.1.1 Análisis Químico Elemental.....	34
IV.1.2 Análisis termogravimétrico de los precursores.....	35
IV.1.2.1Precursores monometálicos de Níquel	36
IV.1.2.2Precursores monometálicos de Vanadio	37
IV.1.2.3Precursores Bimetálicos de Níquel y Vanadio	39
IV.2 CATALIZADORES METÁLICOS.	41
IV.2.1 Análisis Químico Elemental de los Catalizadores metálicos	41
IV.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	42
IV.2.2.1Catalizadores monometálicos de Níquel.....	42
IV.2.2.2Catalizadores monometálicos de Vanadio.....	45
IV.2.2.3Catalizadores bimetalicos de Níquel-Vanadio	47
IV.2.3 Área Superficial Específica Brunauer-Emmett-Teller (ASE-BET).....	49
IV.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS.	51
IV.3.1 Catalizadores monometálicos de Níquel (Ni)	52
IV.3.2 Catalizadores monometálicos de Vanadio (V)	55
IV.3.3 Catalizadores bimetalicos de Níquel-Vanadio (NiV).....	58
IV.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	63

CONCLUSIONES	69
RECOMENDACIONES	71
BIBLIOGRAFÍA.....	72
APÉNDICES	77
APÉNDICE A. PLANTILLAS DE LA BASE DE DATOS PDF DE CRISTALOGRAFÍA.....	77
APÉNDICE B. TÉCNICA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA POR EL MÉTODO DE	84
APÉNDICE C. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	85
APÉNDICE D. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB – EDX).	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Catalizadores sólidos de acuerdo a su conductividad eléctrica.....	13
Tabla 2 Superficie específica de los soportes comúnmente empleados.....	15
Tabla 3 Análisis Químico Elemental de los precursores metálicos en peso .	34
Tabla 4 Análisis Químico Elemental de los Catalizadores metal-orgánicos en peso	41
Tabla 5 Área superficial específica de los catalizadores sintetizados	50
Tabla 6 Análisis Químico Elemental de los Catalizadores metal-orgánicos en peso post-tratamiento de hidrodesulfuración	62
Tabla 7 Porcentaje en peso de los elementos presentes en zonas específicas del catalizador monometálico de níquel sin complejo post-evaluación, bajo el efecto de pre-sulfuración.....	65
Tabla 8 Porcentaje en peso de los elementos presentes en zonas específicas del catalizador bimetálico de níquel-vanadio con EDTA post-tratamiento, bajo el efecto de pre-sulfuración.....	66
Tabla 9 Porcentaje en peso de los elementos presentes en zonas específicas del catalizador monometálico de vanadio con EDTA post-tratamiento, bajo el efecto de pre-sulfuración.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Pasos para una reacción catalítica	12
Figura 2 Estructuras de TiC y W ₂ C	16
Figura 3 Molécula de Metavanadato de Amonio	19
Figura 4 Molécula de Urea.....	20
Figura 5 Molécula de EDTA	20
Figura 6 Proceso de Hidrotratamiento	24
Figura 7 Reactividad según el tamaño de moléculas de compuestos sulfurados	25
Figura 8 Proceso LC-Fining para hidrodesulfuración	26
Figura 9 Caminos de reacción para el tiofeno en proceso de hidrodesulfuración.....	27
Figura 10. Esquema de síntesis de precursores metal-orgánicos.....	28
Figura 11. Esquema de síntesis de los catalizadores metálicos	30
Figura 13 ATG y DATG del Precursor de Níquel con urea.....	37
Figura 14 ATG y DATG del Precursor de Vanadio sin acomplejante.....	38
Figura 15 ATG y DATG del Precursor de Vanadio con urea.....	39
Figura 16 ATG y DATG del precursor bimetálico de níquel-vanadio sin acomplejante.....	40
Figura 17 ATG y DATG del precursor bimetálico de níquel-vanadio con urea	40

Figura 18 Difractograma del precursor y Catalizador monometálico de níquel sin acomplejante	43
Figura 19 Difractograma del Precursor y Catalizador monometálico de níquel con EDTA.....	44
Figura 20 Difractograma del precursor y Catalizador monometálico de níquel con Urea	45
Figura 21 Precursores y Catalizadores monometálicos de Vanadio, sin acomplejante, con EDTA y urea	46
Figura 22 Precursores y Catalizadores bimetálicos de níquel y vanadio, sin acomplejante, con EDTA y urea	48
Figura 23 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de níquel sin acomplejante	52
Figura 24 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de níquel con EDTA.....	54
Figura 25 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de níquel con urea	55
Figura 26 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de Vanadio sin acomplejante.....	56
Figura 27 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de Vanadio con EDTA	57
Figura 28 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de Vanadio con urea.....	58

Figura 29 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador bimetalico de Níquel-Vanadio sin acomplejante	59
Figura 30 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador bimetalico de Níquel-Vanadio con EDTA.....	60
Figura 31 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador bimetalico de Níquel-Vanadio con urea	61
Figura 32 Estructura morfológica del catalizador monometalico de níquel con sin complejo bajo el efecto de pre-sulfuración, según microscopía electrónica de barrido.....	64
Figura 33 Estructura morfológica del catalizador bimetalico de níquel-vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración, según microscopía electrónica de barrido.....	65
Figura 34 Mapeo sobre el catalizador bimetalico de níquel-vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración	66
Figura 35 Estructura morfológica del catalizador monometalico de vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración, según microscopía electrónica de barrido.....	67
Figura 36 Mapeo sobre el catalizador monometalico de vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración	68

LISTA DE ABREVIATURAS

- ATG: Análisis Termogravimétrico
- AQE: Análisis Químico Elemental
- bcc: cubica centrada en el cuerpo
- BET: Brunauer-Emmett-Teller
- DATG: Derivada del Análisis Termogravimétrico
- DRX: Difracción de Rayos X
- EDX: Energía Dispersiva de Rayos X
- EPA: Environmental Protection Agency
- fcc: cubica centrada en las caras
- HDM: hidrodeshidrogenación
- HDN: hidrodeshidrogenación
- HDO: hidrodeshidrogenación
- HDS: hidrodeshidrogenación
- HDT: hidrotatamiento
- hcp: hexagonal compacta
- hex: hexagonal simple
- HMTA: hexametilentetramina
- HYD: hidrogenación
- MEB: Microscopia Electrónica de Barrido
- NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health
- RTP: Reacción a Temperatura Programada
- SMT: Sulfuro de metal de transición

INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de energía empleada a nivel mundial, sin embargo, su uso conlleva un gran impacto ambiental debido a los agentes contaminantes que genera: SO_x, NO_x y CO_x. Es por esta razón que surgen regulaciones ambientales cada vez más estrictas, dentro de Venezuela y a nivel internacional, donde se exigen una reducción en la cantidad de azufre presente en el crudo a 10 ppm. En consecuencia, se tiene que la elaboración de catalizadores de alta actividad y la práctica de un proceso avanzado de profunda desulfuración de combustibles, tanto para el transporte como para el petróleo crudo, se ha convertido de vital importancia.

Los catalizadores comúnmente empleados en el proceso de hidrotratamiento, particularmente en la hidrodeshulfuración, son de sulfuro de molibdeno soportado en alúmina, promovidos con cobalto o níquel. En los últimos años, los carburos y nitruros de metales de transición han obtenido una gran atención en el área de catálisis motivado a una actividad excepcional en reacciones que involucran transferencia de hidrógeno como, hidrogenación, hidrogenólisis, isomerización e hidrodeshulfuración de hidrocarburos.

Por lo antes mencionado, este Trabajo Especial de Grado tiene como propósito la síntesis de catalizadores de níquel y vanadio empleando para ello, precursores metal-orgánicos con el fin de evaluarlos en procesos de hidrodeshulfuración con tiofeno.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El petróleo y sus derivados, son considerados como la fuente de energía más empleada a nivel mundial desde fines del siglo XIX, sin embargo tendencias recientes en la oferta mundial de crudo indican una disminución de la disponibilidad de crudo convencional. Esta tendencia ha sido compensada por el aumento de la producción y el uso de crudo pesado y extra pesado, sin embargo, su uso genera algunos inconvenientes debido a sus altas viscosidades, grandes fracciones de peso molecular y el contenido de heteroátomos de nitrógeno, azufre, vanadio, entre otros; lo que trae como consecuencia corrosión en líneas y unidades de proceso, desactivación o envenenamiento de los catalizadores de los procesos de conversión media, así como también productos y subproductos con altas emisiones contaminantes. En la actualidad, las reservas de crudos pesados y extrapesados en Venezuela se han incrementado considerablemente, pasando a ser para el año 2012, el país con mayores reservas de crudo en el mundo. El crudo venezolano, contiene generalmente concentraciones significativas de compuestos indeseables con gran cantidad de impurezas como lo son compuestos sulfurados y nitrogenados.

Debido a lo descrito anteriormente, es necesario la remoción de los contaminantes presentes en dichos crudos, para ello se emplea el proceso de Hidrotratamiento donde se lleva a cabo una serie de reacciones químicas clasificadas de acuerdo al heteroátomo a eliminar bien sea S, N, O, o metales como Ni, V, entre otros. Uno de los procesos más importantes en hidrotratamiento es la Hidrodesulfuración, ya que las diversas leyes ambientales nacionales e internacionales restringen las emisiones de azufre

al ambiente a 10 ppm, además el azufre presente en la gasolina promueve la corrosión en los motores. Hoy en día se emplean catalizadores a base de sulfuros de níquel-molibdeno ó cobalto-molibdeno, soportados sobre una matriz de alúmina, sin embargo estos son preparados a temperaturas cercanas a los 1000 °C, causando gastos energéticos. Por otra parte se ha determinado en los últimos años, que si el material de partida (precursor), contiene todos los elementos químicos involucrados en la formulación de estos, es posible obtener carburos y/o nitruros de metales de transición como catalizadores a temperaturas desde los 500 °C, es por ello que en el presente trabajo se desea sintetizar y caracterizar catalizadores por el método de Reducción a Temperatura Programada (RTP) a partir de Complejos Metálicos para ser estudiados en reacciones de Hidrotratamiento.

I.2 ANTECEDENTES

Soogund y col. (2010): Evaluaron el papel del vanadio y su interacción con los átomos de molibdeno en los catalizadores utilizados para el hidrotratamiento de residuos de crudos. Prepararon los precursores de heteropolianiones de V-Mo y los depositaron por impregnación sobre el soporte de alúmina. Realizaron test catalítico en reacciones de hidrogenación, isomerización, hidrodesmetalización (HDM), hidrodesulfuración e hidrodesasfaltación (HDAsC₇) durante 2 horas con una alimentación de residuo de vacío de Safaniya. Los resultados obtenidos se compararon con los catalizadores comerciales (Ni)Mo/Al₂O₃, concluyendo que el uso de vanadio en la solución de impregnación promueve la HDM y la HDAsC₇ (aumento de la remoción de vanadio en 15 % en comparación con el catalizador de Mo sin vanadio). Relacionaron el aumento de la actividad HDM/HDAsC₇ con la mejora de la hidrogenación y/o isomerización.

Al-Dalama y Stanislaus (2011): Estudiaron la influencia del ácido etilendiamino tetra acético (EDTA) en la reducibilidad e interacción metal-soporte de SiO₂ - Al₂O₃

al incorporar Ni, Mo y NiMo (sin y con calcinación) utilizando como técnica de investigación la Reducción a Temperatura Programada (RTP). La adición de EDTA retrasó la reducción del Ni causando un aumento notable en la temperatura de la reducción del catalizador sintetizado sin calcinar, mientras que después de la calcinación ambos tipos de catalizadores Ni/SiO₂-Al₂O₃ (con y sin EDTA) mostraron un comportamiento de reducción similar. En el catalizador de NiMo/SiO₂-Al₂O₃ sin calcinar (y sin EDTA), la reducción del Ni ocurrió primero a una temperatura sustancialmente más baja antes de la reducción de Mo, mientras que con EDTA, la reducción de Mo fue seguida de cerca por la reducción de Ni en la región de temperatura de 400 a 500 °C. Concluyeron que los catalizadores preparados con EDTA eran notablemente más activos que los catalizadores preparados sin éste, tanto en las formas calcinadas como las no calcinadas. El debilitamiento de la interacción soporte-precursor de las fases activas condujo a una mejora de la actividad de HDS de catalizadores preparados con agentes quelantes, en particular, cuando la sulfuración se llevó a cabo después de la calcinación.

Jiao, Ma y Cao (2011): Prepararon muestras de CoMo/Al₂O₃ mediante el método de combustión de urea, denominado UMxC; y los evaluaron en un reactor de lecho fijo de acero tubular en reacciones de Hidrodesulfuración de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno disueltos en xileno. Las muestras fueron pre-sulfuradas utilizando una solución 3 % molar de disulfuro de carbono. Los resultados obtenidos fueron comparados con catalizadores preparados por métodos convencionales que implican la impregnación secuencial (SI) o la co-impregnación (CI). Al analizar los diversos sólidos por fisisorción de nitrógeno, se obtuvo que el catalizador elaborado bajo UMxC tenía mayor volumen de poro y área superficial que los preparados por los métodos CI y SI. El método UMxC aumentó la carga de metal y evitó la formación de fases inertes, mostrando que para la reacción de HDS, el método UMxC es superior a las técnicas convencionales. El método permitió tener partículas más pequeñas del promotor sobre la superficie del catalizador y facilitó

la formación de especies bien dispersas en la superficie del catalizador, lo que resultó en una mayor actividad catalítica de HDS.

Kaluža y col. (2012): Estudiaron la modificación de la alúmina como soporte, en los catalizadores de CoMo y NiMo. El mismo fue modificado con ácido bórico a altas cargas de $(\text{NH}_4)_3[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Complejo Anderson). El área superficial específica y la dispersión de la fase sulfurada se determinaron por fisisorción de nitrógeno y quimisorción de oxígeno, respectivamente. La actividad del catalizador fue medida en la hidrodesulfuración de 1-benzotiofeno. Los datos de espectrometría UV – Visible e Infrarroja revelaron la descomposición parcial del complejo Anderson formando nuevos compuestos, incluyendo heteropolianiones de molibdeno y separación de oxomolibdeno. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X mostró que la sulfuración del Molibdeno es la más baja de los catalizadores preparados sobre alúmina no modificada y modificada con boro. Por otra parte, el más alto grado de sulfuración fue encontrado en los catalizadores con alúmina modificada. El catalizador de níquel (en alúmina modificada) aumentó la actividad de HDS y la dispersión de la fase NiMo, que se asocia con la formación de un mayor número de sitios activos.

Medina (2012): Sintetizó nitruros de níquel y vanadio soportados en alúmina a partir de precursores metal-orgánicos, los cuales preparó mediante el mezclado de soluciones acuosas de nitrato de níquel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, metavanadato de amonio (NH_4VO_3) , como fuente metálica; y hexametilentetramina $((\text{CH}_2)_6\text{N}_4)$ o urea $(\text{NH}_2\text{CONH}_2)$ como fase orgánica rica en nitrógeno. El proceso de nitruración lo efectuó por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP) con una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, empleando nitrógeno (N_2) y amoníaco (NH_3) como gases de síntesis. El potencial catalítico de los sólidos lo evaluó en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica y 350°C , concluyendo que los compuestos orgánicos hexametilentetramina y urea aumentan significativamente la cantidad de nitrógeno en el sólido, el nitruro monometálico de

níquel preparado a partir de hexametilentetramina y pre-sulfurado antes del test catalítico, presentó mayor actividad y con la pre-sulfuración de los catalizadores antes de la reacción de hidrodesulfuración se alcanzan mayores conversiones de tiofeno.

Azizi N., Ahmed Ali, S., Alhooshani, K. y Col (2013): Para superar la inhibición de compuestos aromáticos en el aceite de ciclo ligero bajo en nitrógeno (LCO) en su profunda hidrodesulfuración (HDS), emplearon como catalizadores sulfuros de CoMo y NiMo soportados en γ -alúmina, zeolita recubierta de alúmina (ACZ) y TiO_2 con el objetivo de lograr una gran disminución de azufre a través de la ruta de desulfuración directa a temperatura relativamente alta de 360 °C. Emplearon una temperatura más alta lo que aceleró el HDS probablemente a través de la ruta de desulfuración directa sobre todos los catalizadores estudiados. También resultó en la reducción de aromáticos totales en alrededor de 50% lo que conduce a una mejora significativa en el número de cetano. Los catalizadores convencionales CoMo y NiMo soportados en Al_2O_3 fueron bastante activos para HDS, hidrogenación e hidrogenólisis, pero no pudieron satisfacer la demanda de una profunda HDS para lograr 10-15 ppm de azufre en los productos tratados con hidrógeno, incluso a temperaturas de reacción más altas de 340 a 360 °C. Los catalizadores soportados en zeolita cubierta con alúmina (ACZ) mostraron una mayor actividad de HDS en comparación con catalizadores soportados en Al_2O_3 , sin embargo, también exhiben alta actividad de craqueo y formación de coque, lo que los hizo inadecuados para HDS profunda a altas temperaturas. Los catalizadores soportados en un medio no polar y baja acidez (TiO_2 y carbón activado en polvo (CAP)) mostraron ser mejores que los catalizadores soportados en Al_2O_3 y su actividad de craqueo fue significativamente menor que los catalizadores soportados en ACZ y Al_2O_3 . Cuando el LCO fue tratado con hidrógeno en CoMo / CAP a 350 ° C, el producto contuvo sólo 12 ppm de azufre. Por lo tanto, concluyeron que soportes no polares y de baja acidez (tales como TiO_2

y CAP) son más adecuados para los catalizadores CoMo y NiMo para obtener un proceso HDS profundo con alimentaciones ricas en aromáticos tales como LCO.

Lai, W., Pang, L., Zheng, J. y Col (2013): Presentaron una investigación experimental en la hidrodesulfuración (HDS) teniendo como compuesto modelo dibenzotiofeno (DBT). Emplearon catalizadores mesoporosos de NiMo-Al₂O₃ para HDS y fueron preparados usando cloruro de aluminio como material de inicio, urea como precipitante y almidón como plantilla. Los catalizadores se caracterizaron mediante fisisorción de N₂, DRX, SEM, TPR, XPS y HRTEM. Los resultados de la caracterización mostraron que, en comparación con los catalizadores NiMo / Al₂O₃ preparados por el método de impregnación, los catalizadores NiMo-Al₂O₃ preparados por este método exhiben partículas más pequeñas de tamaño nanométrico esféricas de alúmina y más altas dispersiones de especies de Ni y Mo. Por lo tanto, estos catalizadores NiMo-Al₂O₃ poseen un mayor rendimiento catalítico en la HDS de DBT que los de los catalizadores impregnados.

Nikulshin, P., Salnikov V., Mozhaev, A. y Col (2014): estudiaron los efectos del carbón activado de un soporte de alúmina recubierta de carbono y la morfología de fase activa del sulfuro de metal de transición (SMT) de catalizadores en hidrotratamiento (HDT) de compuestos que contienen azufre. Los catalizadores se sintetizaron a partir de compuestos de tipo heteropoliácidos Anderson y se caracterizaron con múltiples métodos: difracción de rayos X, fisisorción de N₂, desorción a temperatura programada de amoníaco, la reducción a temperatura programada, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Los catalizadores se ensayaron en la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, dibenzotiofeno y HDT de diesel. Los resultados sugirieron que la actividad catalítica en HDS y reacciones de hidrogenación depende de la forma de cristalitos de la fase activa. Los resultados se interpretaron usando el concepto de la dinámica de capas intermedias

propuesto recientemente, útil para establecer relaciones estructura-actividad del sulfuro de metal de transición (SMT).

Kim, T., Ryu, J., Min-Ji, K. y Col (2014): Caracterizaron especies metálicas de níquel y vanadio sintetizadas mediante atmósfera reductora a través de métodos convencionales de análisis, así como a través de la detección de cromatografía de gases-emisión atómica. Midieron exitosamente la concentración de vanadio por resonancia de spin electrónico (ESR) y con espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Confirmaron las características de las señales mostradas por especies V y Ni, de las cuales al menos cinco señales fueron de vanadio y seis señales fueron de níquel. Además, el análisis de productos después de hidrodesmetalización (HDM) se investigó sobre ambos catalizadores de óxidos y sulfuros. Este análisis proporcionó evidencia de un mecanismo de desmetalización para el craqueo del grupo alquilo unido a la estructura de porfirina de metal sobre fases oxídicas de los catalizadores. Este mecanismo muestra la contribución a la mejora de HDM del sistema catalítico.

Villasana, Y., Escalante, Y., Rodríguez, J. y Col. (2014): Llevaron a cabo el hidrotratamiento (HDT) de crudo Maya en un reactor Parr por lotes, usando alúmina como base para los catalizadores soportados basados en sulfuros, carburos y nitruros de NiMo, que fueron sintetizados mediante reacción a temperatura programada de los precursores de tipo óxido. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, fisisorción de N₂ y Microscopía Electrónica de transmisión de alta Resolución. Seleccionaron los catalizadores con el mejor rendimiento en la hidrodesulfuración de tiofeno (HDS) para ser utilizado en el HT de crudo Maya. Las reacciones de HT se llevaron a cabo en 320°C y 70-80 kg/cm². Todos los catalizadores fueron sulfurados ex situ con una mezcla de CS₂/H₂, antes de la reacción. Analizaron los productos por destilación simulada, contenido de azufre y de metales. También midieron peso específico, que se utilizó además para calcular la gravedad específica y la gravedad API. Demostraron un efecto sinérgico

mediante el uso de Ni como promotor para nitruros y carburos de Mo, además, durante el HT de crudo Maya llevaron a cabo la mejora de la gravedad API mediante el uso de sulfuro de NiMo. La eliminación de azufre y de metales también tuvo éxito el usar estos materiales, confirmando que las fases activas basadas en nitruros y/o carburos NiMo podrían ser considerados como nuevos catalizadores HT para el procesamiento de materias primas real.

Liu C., Zhou Z. y Col. (2014): Utilizaron Al_2O_3 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en forma de materiales jerárquicamente estructurados macro / mesoporosos como soportes para preparar catalizadores para hidrodeshulfuración (HDS) de Co-Mo-Ni y usaron un catalizador comercial sin canales macroporosos de Co-Mo-Ni/ Al_2O_3 como referencia. Los catalizadores se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectrometría de energía dispersiva, adsorción-desorción de N_2 , Difracción de rayos X (DRX), y la reducción a temperatura programada (RTP). Las actividades de los catalizadores porosos para HDS de tiofeno fueron superiores a las del catalizador comercial, atribuyendo principalmente el efecto de difusión mejorada de la estructura jerárquica de poros bimodal. La adición de óxido de titanio a la alúmina en el soporte ayudó a debilitar la interacción entre la fase activa y el soporte, y como resultado obtuvieron un nuevo catalizador Co-Mo-Ni / $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una carga baja de óxido de titanio (28%, en masa) exhibiendo altas actividades en HDS, incluso sin tratamiento de presulfuración. Sin embargo, el catalizador con una alta carga de óxido de titanio (61%, en masa) mostró actividades mucho más bajas, lo que fue causado principalmente por su baja área superficial y volumen de poros, así como la distribución no uniforme de titanio y alúmina. El análisis cinético demostró aún más los efectos del soporte en actividades de HDS de los catalizadores.

I.3 OBJETIVOS

En base a la información presentada, en este trabajo de investigación se plantea el siguiente objetivo general y los objetivos específicos

I.3.1 Objetivo general

Evaluar catalíticamente en hidrotratamiento, catalizadores soportados de níquel y vanadio, sintetizados por la reacción a temperatura programada bajo atmósfera reductora

I.3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar y caracterizar complejos metal-orgánicos a partir de sales de vanadio y níquel empleando sales orgánicas coordinadas y alúmina como soporte.
2. Sintetizar y caracterizar catalizadores soportados de níquel y vanadio por el método de Reacción a Temperatura Programada, empleando atmósfera reductora.
3. Evaluar los catalizadores obtenidos en reacciones de Hidrotratamiento.
4. Caracterizar Físico-Químicamente los sólidos post-evaluación.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la serie de conceptos teóricos que son necesarios para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

II.1 Catálisis

La catálisis es la ciencia que estudia los procesos que involucran el uso de catalizadores. Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción química sin afectar el equilibrio termodinámico, y que en teoría sale del proceso sin sufrir cambios. [Fogler, 2001].

La catálisis homogénea se refiere a procesos en los que el catalizador está en solución con por lo menos uno de los reactivos mientras que la catálisis heterogénea es aquella donde interviene más de una fase, por lo general el catalizador es sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa [Fogler 2001]. Para que una reacción catalizada por sólidos tenga lugar, se pueden identificar siete (7) pasos los cuales se observan en la Figura 1.

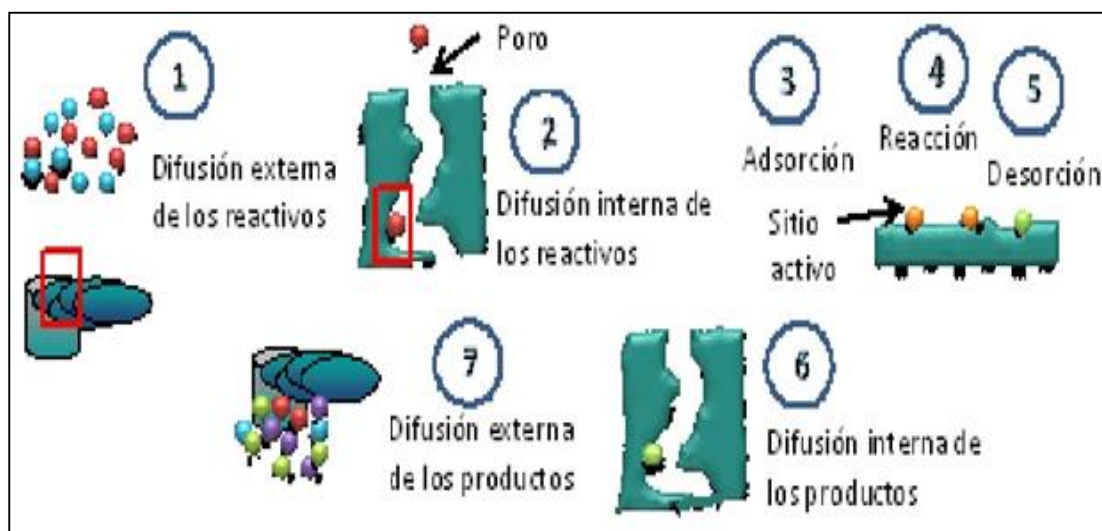


Figura 1 Pasos para una reacción catalítica

II.1.1 Catalizador

Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción, sin afectar su termodinámica y sale del proceso sin sufrir cambios. Por lo regular altera la velocidad de una reacción promoviendo un camino diferente para ésta. Normalmente, cuando se habla de catalizador se hace referencia a un aumento en la velocidad de la reacción, aunque en términos estrictos, puede acelerar o frenar una reacción química.

Originalmente, se pensaba que el catalizador no intervenía en la reacción. Pero se ha comprobado que participa activamente en la transformación química e incluso en algunas oxidaciones, desempeñando una acción de intermediario entre reactivos y productos. En el campo industrial los sólidos de interés catalítico son metales (Pt, Ni, Ag, entre otros), óxidos (V_2O_5 , NiO, Al_2O_3) y ácidos (H_3PO_4 , entre otros), ya sea en forma pura, mezclados o soportados. Hay varias maneras de ordenar o clasificar las sustancias catalíticas sólidas, pero ninguna es totalmente satisfactoria. Una de las más conocidas, basada en la conductividad eléctrica se presenta en la Tabla 1 (Droguett, 1983).

Tabla 1 Catalizadores sólidos de acuerdo a su conductividad eléctrica

TIPOS	CONDUCTORES	EJEMPLOS	FUNCIÓN PRINCIPAL
Metales	Conductores	Pt, Ni, Fe, Cu, Ag.	Hidrogenaciones y Deshidrogenaciones
Óxidos y sulfuros metálicos	Semi conductores	NiO, ZnO, V ₂ O ₅ , CuO, Cr ₂ O ₃	Oxidaciones, Reducciones, y Desulfuraciones
Óxidos	No conductores	Al ₂ O ₃ , SiO ₃	Deshidratación y Isomerización
Metales ácidos	No conductores	SiO ₂ – Al ₂ O ₃ H ₃ PO ₄	Craqueo, Isomerización, Alquilación, y Polimerización

Los catalizadores heterogéneos del tipo metal/soporte se caracterizan por tener un área superficial mucho mayor que los catalizadores metálicos no soportados (másicos). Aunque algunos de ellos son utilizados en estado puro, la gran mayoría están formados por varios componentes, destacándose: la fase activa o precursor, que es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración de la reacción química. La fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, entre otros) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno, níquel y cobalto), por lo que requiere, en algunos casos, de otros componentes para dispararla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

Los promotores son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas que son poco activas o no lo son, pero

adicionadas a un agente activo, aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación.

El soporte es una sustancia generalmente muy poco activa en la reacción, de gran área superficial específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Aunque la mayoría de los soportes son inactivos, algunos como la γ -alúmina, en catalizadores de reformado de petróleo desarrollan una acción importante. Éstos manifiestan propiedades catalíticas ácidas, que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional. Además de estas propiedades, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las que destacan: mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura; facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejorar las características mecánicas evitando la disgregación de las partículas, asegurando así una mayor vida útil. Esto es debido a que los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar gran peso y roce entre ellas (Corma y Kumar, 1998).

Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores heterogéneos son los que poseen una elevada porosidad y, por tanto, alta área superficial, para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos (Krstić, 2002).

Muchas sustancias se utilizan como soporte. En la Tabla 2 se indican algunas de las más usadas, junto con el rango aproximado de su superficie específica (Droguett, 1983).

Tabla 2 Superficie específica de los soportes comúnmente empleados

Soporte	Superficie específica (m ² /g)
Carbón activado	500 – 1500
Gel de sílice	200 – 800
Alúminas activadas (γ y η – Al ₂ O ₃)	100 – 500
Sílico – alúminas (SiO ₂ - Al ₂ O ₃)	200 – 500
Arcillas naturales	100 – 200
Kieselguhr	≈1
Alúminas	<1

Entre las propiedades que determinan la selección de un catalizador se encuentran la actividad, que se relaciona con la capacidad que tiene el catalizador para transformar un determinado reactivo, la selectividad, relacionada con la capacidad que tiene el catalizador para transformar un reactivo en un producto determinado, el tiempo de vida, que determina los años de uso antes de que el catalizador sea descargado, la facilidad de regeneración, la toxicidad, que determina la facilidad y seguridad en la manipulación y en la disposición de los catalizadores gastados y por ultimo pero no menos importante el costo del catalizador.

II.2 Carburos y nitruros de metales de transición

Los carburos y nitruros de metales de transición constituyen una clase de materiales con muchas aplicaciones tecnológicas, debido a su fuerza y durabilidad han sido usados en condiciones extremas de temperatura y presión. También poseen interesantes propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas que les otorgan múltiples aplicaciones como por ejemplo en barreras de difusión. En la actualidad se ha demostrado que los carburos y nitruros presentan grandes

propiedades para reacciones de hidrotratamiento, en particular en las reacciones de hidrodesulfuración (Oyama, 1996).

Los carburos de metales de transición, también llamados intersticiales, reciben este nombre debido a que los átomos de carbono ocupan huecos o intersticios en la red metálica formada por los átomos metálicos. El tamaño de los átomos de los metales debe ser lo suficientemente grande como para alojar en el hueco que genera al átomo de carbono. El valor umbral para el radio del metal es 135 pm y existen distinciones claras para cada caso.

Para un radio mayor a 135 pm en los carburos de estequiometría MC (M=metal y C=carbono), los átomos metálicos adoptan una estructura con empaquetamiento cúbico compacto ocupando el carbono todos los huecos octaédricos. Si los carburos son de estequiometría M_2C los átomos metálicos están en una red empaquetamiento hexagonal compacto y la mitad de las posiciones octaédricas están ocupadas por el carbono. Como ejemplos están el V_2C , Nb_2C , Ta_2C y W_2C .

Para un radio metálico menor a 135 pm (por ejemplo de metales como Cr, Fe, Co y Ni), se forman carburos con un intervalo de estequiometría que produce estructuras complejas y cuyas redes metálicas se pueden deformar. Estos compuestos serán más reactivos que los anteriormente descritos. Los carburos de este tipo se hidrolizan en H_2O o en ácido diluido para dar mezclas de hidrocarburos e H_2 .

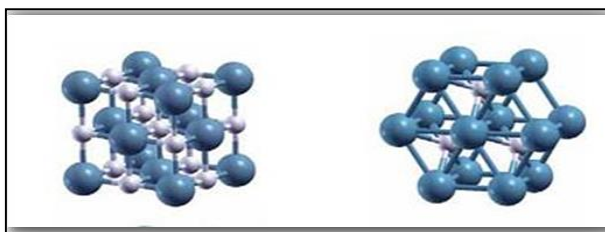


Figura 2 Estructuras de TiC y W_2C

Los nitruros de metales de transición son compuestos intersticiales en los que el átomo de nitrógeno ocupa algunos o todos los intersticios de la estructura metálica. Los elementos del grupo III al VIIIB forman nitruros intersticiales, ya que la diferencia de electronegatividad entre el nitrógeno y el metal es grande y esto hace que exista una gran diferencia entre sus radios atómicos, permitiendo de esta manera la incorporación de los átomos de nitrógeno en los intersticios de la estructura metálica formando sólidos duros, químicamente inertes y de alto punto de fusión, con importantes aplicaciones como materiales refractarios y catalizadores. Los nitruros de metales de transición constituyen una diversa clase de materiales con muchas aplicaciones tecnológicas, lo que se debe a su gran fuerza y durabilidad, ya que tradicionalmente son usados bajo extremas condiciones de temperatura y presión

Las formaciones cristalinas de esta clase de compuestos suelen ser más estructurados que aquellos que contienen únicamente al metal. Estas tendencias son sistematizadas en un principio por la regla de Hägg, donde se establece que la estructura formada depende de la relación existente entre el cociente de los radios atómicos del nitrógeno y del (o los) metal(es). Si este valor es menor de 0,59 el nitruro metálico formará estructuras comunes, es decir, cúbicas centradas en las caras (fcc), hexagonal compacta (hcp) o hexagonal simple (hex) con el átomo del nitrógeno ubicado en los sitios intersticiales de la geometría prismática octaédrica o cúbica. No obstante cuando es mayor de 0,59 el arreglo metálico se distorsiona para dar cabida a átomos más grandes y preservar las interacciones metálicas.

Aunque la regla de Hägg proporciona una explicación geométrica simple para la formación de las estructuras comunes, se tiene además la Teoría de Engel-Brewer, que se basa en sus propiedades electrónicas, reflejando mediante estas los cambios sistemáticos en la estructura cristalina de los metales puros y en sus fases nitrogenadas. En el caso de los metales puros, los elementos a la izquierda en la tabla periódica adoptan estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (bcc), pero

los elementos en el centro prefieren la estructura hexagonal compacta (hcp) y los elementos que se encuentran más a la derecha prefieren una estructura cubica centrada en las caras (fcc). Esta progresión en la estructura cristalina ha sido explicada por la teoría de Engel-Brewer, la cual manifiesta que la estructura cristalina depende de la cantidad de electrones de valencia por cada átomo (e/a). Cuando esta relación está entre 1 y 1,5 se formará la estructura bcc; mientras que si se encuentra entre 1,7 y 2,1 la estructura sería hcp, y por último cuando esté entre 2,5 y 3 la estructura de preferencia es fcc.

II.3 Compuestos Químicos a ser empleados

II.3.1 Nitrato de níquel

El níquel metálico y sus compuestos tienen muchas aplicaciones industriales y comerciales, incluyendo el uso en aceros inoxidables y otras aleaciones de níquel, catalizadores, baterías, pigmentos y cerámicas. Las sales de níquel son cristales de color verde en su mayoría, que generalmente son solubles en agua y se descomponen cuando se calientan. El nitrato de níquel está disponible comercialmente en forma anhidra o hidratada, con fórmulas moleculares de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. El principal uso del nitrato de níquel se encuentra en la preparación de catalizadores empleados en la hidrogenación de derivados orgánicos y como un intermediario en la producción de baterías cadmio-níquel. También se utiliza para fabricar productos que se emplean en el pre-tratamiento de los metales antes del proceso de pintura. [Jankovic, 2009].

II.3.2 Metavanadato de amonio

Es un compuesto inorgánico soluble en agua, cristalino y de color blanco ligeramente amarillo, que contiene el metal de vanadio. Esta sal metálica es de fórmula molecular NH_4VO_3 , y es uno de los principales materiales de partida en la preparación de productos químicos de vanadio. Se trata de un reactivo utilizado en química analítica, en la industria fotográfica y en la industria textil, también se ha reportado su uso como un catalizador barato y eficiente en la síntesis de α -hidroxifosfanato por la reacción de diversos aldehídos con el trietilfosfito, a temperatura ambiente. [Sonar, 2009]

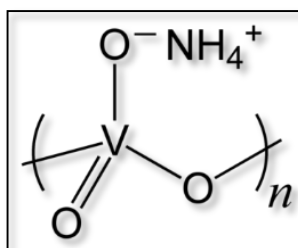


Figura 3 Molécula de Metavanadato de Amonio

II.3.3 Urea

La urea (NH_2CONH_2), es la amida del ácido carbámico o la diamida del ácido carbónico. Es un sólido cristalino, blanco e inodoro que se disuelve fácilmente en agua, alcoholes y en el amoníaco líquido. Es poco soluble en éter etílico, en acetato de etilo y en piridina a las temperaturas ordinarias. Es fácilmente producida como perlas o gránulos. Además de su amplio uso como fertilizante, también es usada como suplemento de proteínas para rumiantes, en la producción de melanina, como un insumo en la manufactura de resinas, plásticas, adhesivas, recubrimientos y resinas de intercambio iónico. Es un intermediario en la manufactura de sulfamato de amonio [Austin, 1984].

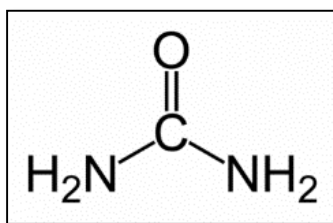


Figura 4 Molécula de Urea

II.3.4 Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)

El ácido etilendiaminotetraacético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$), también denominado EDTA, es una sustancia utilizada como agente quelante que puede crear complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina a metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos. Es utilizado frecuentemente para estandarizar las soluciones acuosas de cationes de metales de transición y precipitar metales pesados tóxicos entre otros usos. [Laitinen. 1982]

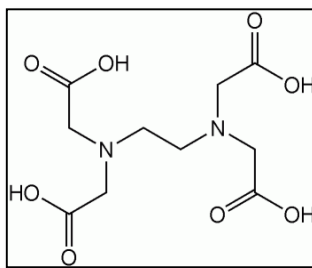


Figura 5 Molécula de EDTA

II.3.5 Alúmina

El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y esmeril. La alúmina, Al_2O_3 , se halla también en forma de óxidos hidratados, que son los

componentes de la bauxita y de la laterita (ésta consta principalmente de hidróxidos aluminico y férrico, sílice y menores proporciones de otros óxidos). Entre los tipos de alúminas destacan: la α -alúmina, que se emplea para lechos de tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componentes de vidrios de poca dilatación térmica y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. La β -alúmina, la cual según diversos investigadores se forma en presencia de un álcali; por consiguiente, es esencialmente un aluminato cuya composición aproximada es $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. La γ - Al_2O_3 , y otras fases de transición como δ , ϵ , etc., son aquella que se forma cuando se calientan a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina o la α -monohidrato, perdiendo su agua combinada.

Se emplean alúminas en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en etileno. Además tiene actividad para muchas otras reacciones; por ejemplo: isomerización, deshidrogenación y desulfuración. Se suele emplear para obtener mayores áreas específicas, más estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo. Los óxidos de molibdeno, cromo y vanadio que impregnan la alúmina activada son buenos catalizadores en las reacciones de deshidrogenación, como la conversión de butano en butadieno. Los metales con actividad catalítica, como níquel, hierro, cobalto y platino, se emplean con soporte de alúmina con el fin de elevar su potencial de hidrogenación y de síntesis. [Kirk, 1961]

II.4 El Petróleo y su Procesamiento. (Martínez, 2012)

El petróleo es un compuesto químico complejo, en el cual coexisten fases sólidas, líquidas y gaseosas; se le atribuye un origen orgánico. Está constituido por cadenas lineales, altamente estructuradas a base de carbono e hidrógeno 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 contenido pesado 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; siendo el hidrotratamiento uno de los más importantes.

II.4.1 Hidrotratamiento (Calderón, 2011)

Consiste principalmente en el tratamiento de las fracciones de petróleo en presencia de hidrógeno y un catalizador. Se pueden distinguir dos tipos de procesos de hidrotratamiento denominados; hidroconversión e hidropurificación.

En las reacciones de hidroconversión, el principal propósito es la eliminación de un gran número de heteroátomos modificando la estructura de las moléculas heterocíclicas presentes en los diferentes cortes, con el fin de obtener combustibles o carburantes más refinados, es decir; con moléculas más pequeñas y relación de H/C más elevada. Dentro de las operaciones que se comprenden en esta clasificación encontramos, el hidrorompimiento o hidrocracking.

Por otra parte, las reacciones de hidropurificación o mejor conocida como hidrorefinación, consiste en la remoción de los heteroátomos presentes en las diferentes cargas, sin alterar el peso molecular promedio de la mezcla, dando como resultado diferentes reacciones que pueden ocurrir simultáneamente al eliminar cada uno de los elementos presentes en la carga. Las principales reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidropurificación son:

- Hidrodesulfuración (HDS): consiste en eliminar átomos de azufre.
- Hidrodesnitrogenación (HDN): remueve los átomos de nitrógeno.
- Hidrodesmetalación (HDM): consiste en remover todos los metales presentes en las cargas tales como; el níquel y vanadio.
- Hidrodesaromatización (HDA): consiste en la hidrogenación de los compuestos aromáticos.
- Hidrodesoxigenación (HDO): disminuye los compuestos oxigenados.

Durante el proceso de hidrotratamiento, se hace reaccionar hidrógeno con hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos) transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos). Además el hidrógeno reacciona con compuestos de azufre, nitrógeno y oxigenado transformándolos en ácido sulfhídrico (H_2S), amoníaco (NH_3) y agua (H_2O).

La carga constituida por fracciones de crudo proveniente de la destilación primaria (Topping) y naftas pesadas de las Unidades de Coque, luego de ser calentada, pasan por un sistema de reacción donde el hidrocarburo toma contacto con el hidrógeno en presencia de un catalizador. La corriente de salida del sistema de reacción pasa por un separador de alta presión donde se separa el hidrógeno que no reaccionó junto con parte del ácido sulfhídrico y amoníaco formado, luego la corriente pasa a una torre estabilizadora donde se elimina una pequeña cantidad de gases por la parte superior y Por el fondo sale la fracción de crudo hidrotratado así como se observa en la figura 6.

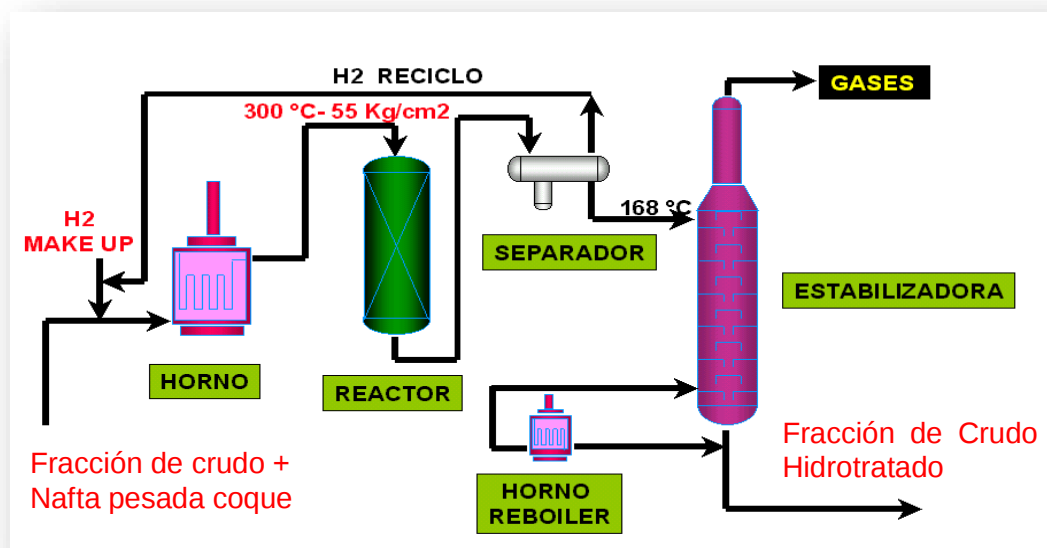


Figura 6 Proceso de Hidrotratamiento

Dentro del hidrotratamiento, uno de los procesos más importantes es la hidrodesulfuración (HDS), debido a que, por leyes internacionales como NIOSH Y EPA, así como regulaciones ambientales como COVENIN y PDVSA, se establece que la cantidad de azufre que debe existir en las fracciones de crudo es de 10 ppm.

II.4.2 Hidrodesulfuración

La Hidrodesulfuración (HDS) es un proceso de tecnología fisicoquímica que se lleva a cabo en la refinación del petróleo, destinado a reducir el porcentaje de azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo, luego de diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado, o desintegración catalítica.

El azufre se encuentra combinado formando componentes químicos y se tendrá el nivel de hidrodesulfuración dependiendo de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes, debido a que mayor tamaño de molécula,

menor será la reactividad tal como se muestra en la figura 7), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

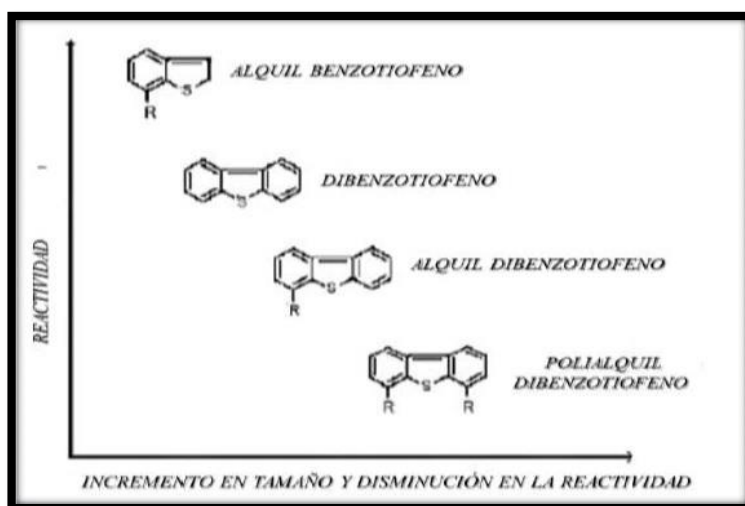


Figura 7 Reactividad según el tamaño de moléculas de compuestos sulfurados

El proceso consiste en una mezcla de hidrocarburos que se alimentan a un reactor catalítico de lecho empacado, el cual se pone en contacto con hidrógeno recirculado y fresco donde se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración, formando ácido sulfhídrico, bajo condiciones de operación que van de 320-425 °C y 55-170 atm. El efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para ser enfriado por la corriente de alimentación y así ser llevada la mezcla a un separador flash de alta presión, donde son separadas en dos fases gas y líquido, posteriormente la mezcla gaseosa es llevada a una columna de absorción de gases donde se remueve un determinado porcentaje de H_2S en contracorriente con una solución de H_2O , y el efluente gaseoso se hace pasar a una columna de absorción con una solución de aminas y así eliminar el H_2S y recircular el H_2 al reactor catalítico.

Por último el efluente obtenido del primer separador es llevado a una columna de destilación donde se obtiene el combustible diesel con bajo contenido en azufre. Este proceso puede ser evidenciado en la figura 8

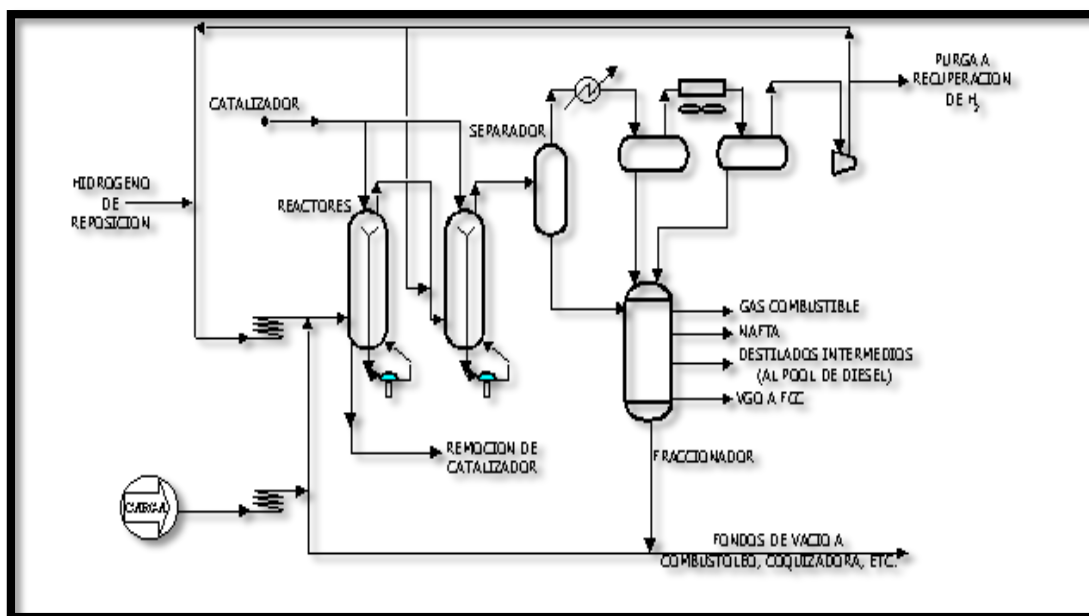
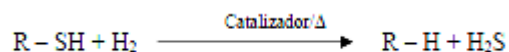


Figura 8 Proceso LC-Fining para hidrodesulfuración

La reacción de hidrodesulfuración de compuestos alifáticos sulfurados se muestra esquemáticamente en la siguiente ecuación, donde R representa un grupo alquilo.



Una reacción similar le ocurre a los compuestos sulfurados aromáticos cíclicos y policíclicos, donde un hidrocarburo desulfurado y H₂S son nuevamente los productos finales de reacción. Sin embargo, el mecanismo de la reacción de los compuestos azufrados que contienen anillo(s) aromático(s) no es tan simple como el que se presenta en la ecuación anterior, debido a que se puede proceder a través de varios caminos de reacción, como el mostrado esquemáticamente para el tiofeno en la figura 9, donde el primer

camino es hidrogenación de la molécula y el segundo es la desulfuración inmediata.

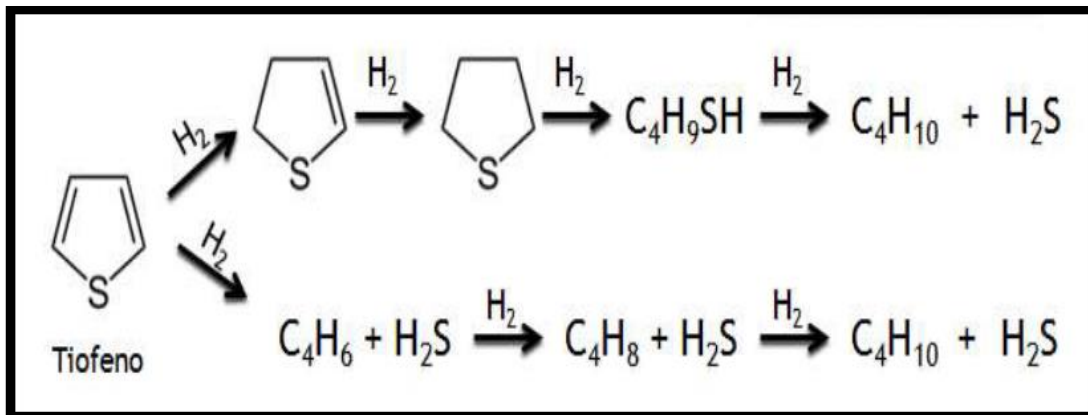


Figura 9 Caminos de reacción para el tiofeno en proceso de hidrodesulfuración.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

III.1 Síntesis de los precursores metal-orgánicos

La síntesis se realizó mediante el método de impregnación mezclando soluciones acuosas de las sales precursoras metálicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de níquel) y NH_4VO_3 (metavanadato de amonio) con los compuestos orgánicos, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (ácido etilendiaminotetraacético, EDTA) y $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (urea) como acomplexantes, en una relación molar Ni/V/quelante de 1/1/10 respectivamente; añadiendo por último el soporte (alúmina), en una relación másica 70 % en peso (y 30 % correspondiente a la suma de los metales), dejando evaporar todo el solvente a una temperatura constante de 80 °C. En la figura 10 se esquematiza los pasos seguidos durante la síntesis. Las soluciones acuosas de las sales se prepararon de tal modo que su concentración se encontrara en 0,5M para la del nitrato de níquel y 0,05M para el metavanadato de amonio.



Figura 10. Esquema de síntesis de precursores metal-orgánicos

III.2 Caracterización de los precursores metal-orgánicos

Los precursores obtenidos mediante el procedimiento anterior, fueron analizados y caracterizados mediante las siguientes técnicas:

- **Análisis Termogravimétrico (ATG):** esta técnica se aplicó para estudiar el perfil de descomposición térmica de los precursores así como las temperaturas óptimas de síntesis de los nitruros. En esta investigación, todas las muestras fueron calentadas hasta los 900°C, a una rampa de 10°C/min y con un flujo continuo de nitrógeno de 100mL/min (atmósfera inerte) y se empleó un analizador térmico Dupont 945.
- **Difracción de Rayos X (DRX):** a través de este análisis se estudió la formación de las fases cristalinas de los sólidos (nitruros, óxidos, carburos), así como su grado de cristalinidad. Para esto se empleó la Difracción de Rayos X haciendo un barrido entre 20° y 80° (2 θ) con un paso de 0,02° y un tiempo de retención de 0,3s. Para ello se empleó un equipo modelo SIEMENS 5005 con línea K α de Cu (1,5409 Å), empleando 30mA y 40 KV.
- **Análisis Químico Elemental (AQE):** en este análisis se determinó la composición química elemental de los sólidos precursores (nitrógeno, carbono e hidrógeno) y de esta manera se calcularon las fórmulas químicas de los complejos formados. El análisis se realizó en un equipo Filsons EA 1108, automuestreador AS 200 LS.

III.3 Síntesis de los catalizadores metálicos

Luego de la elaboración de los precursores, se realizó la síntesis de los diversos catalizadores metálicos por el método de reacción a temperatura programada (RTP) descrito por Volpe, Boudart y colaboradores en la década de los 80 [Volpe y Boudart, 1985], en el cual el precursor es calentado a temperaturas de reacción de 600 °C (según análisis del ATG) de forma lineal

y controlada. Para esto se hizo a una rampa de 20°C/min y manteniendo dicha temperatura por un período de 120 minutos. Durante todo el tiempo se hizo fluir sobre la superficie del sólido una corriente 100 mL/min de hidrógeno (H_2) y una vez finalizada la reacción, se pasivaron los catalizadores sintetizados mediante una corriente de 50 mL/min de 1 % O_2 /Ar por 30 min.

El sistema principal de reacción estuvo conformado por un reactor de cuarzo, donde se colocó aproximadamente 2 gramos del precursor sobre un soporte de lana de cuarzo en un sistema de lecho fijo, como se muestra en la Figura 11. El reactor fue colocado en un horno Barnstead Thermolyne, TubeFurnace 2110 modelo F21135, donde la temperatura, el tiempo y las rampas de calentamiento fueron controlados por medio de un controlador PID (Proporcional Integral Derivativo).

Los gases de salida fueron neutralizados y liberados al ambiente mediante una campana de extracción.

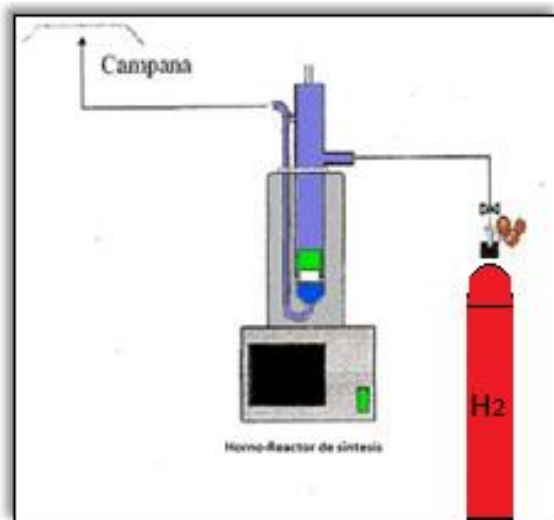


Figura 11. Esquema de síntesis de los catalizadores metálicos

III.4 Caracterización de los carburos y nitruros metálicos

- **Análisis Químico Elemental (AQE):** se realizó con la finalidad de determinar la composición química elemental de carbono, nitrógeno e hidrógeno; y poder asociarla a la formación de nitruros, carburos y otras fases de interés.
- **Difracción de Rayos X (DRX):** se estudió con la finalidad de observar la formación de fases cristalinas en los sólidos (nitruros, carburos y óxidos), así como su grado de cristalinidad.
- **Área Superficial Específica Brunauer-Emmett-Teller (BET):** se realizó para determinar la superficie existente en cada uno de los sólidos sintetizados mediante el uso de un sorptómetro QUANTACHROME modelo Quantasorb, empleando una relación de flujo de He/N₂ de 30/10.
- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):** con esta técnica se observó detalladamente la morfología presentada por los diversos sólidos, así como de las diversas fases que presenta. El metalizador empleado para la preparación de la muestra fue un SPUTTER marca HITACHI, modelo E102 ION y el equipo empleado es HITACHI Modelo S-2400, el cual trabajó a 20kv.

III.5 Evaluación catalítica en hidrodeshidrosulfuración

En esta etapa se evaluó el potencial catalítico de los catalizadores sintetizados en la reacción de hidrodeshidrosulfuración de tiofeno, estudiando el efecto de 2 tipos de pretratamiento y el catalizador sin pretratamiento alguno. Los pasos seguidos para los pretratamiento fueron los siguientes:

Pre-sulfuración: en esta oportunidad se hizo pasar una corriente de hidrógeno de 100ml/min por un burbujeador con disulfuro de carbono a 0°C,

con el fin de saturar la corriente y hacerla pasar sobre la superficie del sólido por un periodo de 2 horas a 350°C.

Reducción: para este pre-tratamiento se hizo pasar una corriente de hidrógeno de 100ml/min sobre la superficie del sólido a 350°C por 120 min, con el fin de reducir la capa de óxido formado durante el proceso de pasivación, quedando así el nitrato del metal para la posterior evaluación.

En el caso del catalizador sin pretratamiento, el sólido se evaluó directamente en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, con el fin de evaluar el desempeño de la fase oxidica de los sólidos.

Una vez realizados los tipos de pre-tratamiento se evaluó catalíticamente a 350°C, haciendo fluir 100ml/min de una corriente de hidrógeno saturado (a 0°C) de tiofeno (C_4H_4S), mientras que el avance de la reacción fue seguida mediante inyecciones periódicas del gas de salida del reactor, a un cromatógrafo de gases con detector FID. Para el montaje inicialmente se prepararon los saturadores de disulfuro de carbono CS_2 y tiofeno con sus respectivos termos conectados a la línea de hidrógeno, se pesaron 100 mg aproximadamente de muestra y se introdujo el reactor de vidrio sobre lana de vidrio, que posteriormente se introdujo en el horno. Se procedió a regular el flujo de CS_2 y conectarlo al sistema reactor-horno dejándolo reaccionar por un periodo de 120 min. Una vez terminado el pre-tratamiento se cambió al de tiofeno y se dejó reaccionar por otros 120 min. El avance de la reacción fue seguida mediante inyecciones periódicas del gas de salida del reactor, en un cromatógrafo de gases, este tiempo de análisis fue de 10 min, ya que por experiencias anteriores se sabe que el tiofeno presenta un tiempo de retención en el cromatógrafo entre 7 y 8 min.

III.6 Caracterización de los carburos y nitruros metálicos Post-Evaluación

- **Análisis Químico Elemental (AQE):** se realizó con la finalidad de determinar la composición de azufre del sólido y poder asociarla a la formación de nuevos sulfuros
- **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB):** Para ver al detalle la morfología que presentó los diversos sólidos, así como de las diversas fases existentes.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1 Precursores metálicos

IV.1.1 Análisis Químico Elemental

Se realizó el análisis químico elemental de los 9 precursores requeridos para la elaboración de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, mostrando el resultado de este análisis en la tabla 3. Con esta información se determinaron los porcentajes máscicos de hidrogeno, nitrógeno y carbono presente en cada uno de ellos, los cuales permiten inferir la posibilidad de formación tanto de nitruro como de carburo al momento de obtener el catalizador.

Tabla 3 Análisis Químico Elemental de los precursores metálicos en peso

Precursores	Compuestos								
	Sin Complejo			EDTA			Urea		
	%C	%N	%H	%C	%N	%H	%C	%N	%H
Ni	0	4,21	1,59	21,45	6,31	4,12	4,47	9,85	2,02
V	0	5,49	1,51	22,37	6,37	4,22	6,49	14,00	3,64
NiV	0	4,43	2,78	23,84	6,47	4,49	5,38	16,04	3,04

Se puede observar que los sólidos que fueron preparados utilizando EDTA y urea presentaron un porcentaje considerablemente mayor de nitrógeno y carbono en comparación a los sólidos cuya preparación no

involucró ningún compuesto orgánico. Esto es debido a que tanto la molécula de EDTA como la de urea sirven como fuente de nitrógeno (ver Figuras 4 y 5), lo que podría favorecer la formación de las fases nitruradas monometálicas y bimetálicas, tal y como reportan diversos autores, así como también otorgan átomos de carbono lo que beneficiaría de igual forma la formación de fases carburadas. Al comparar los compuestos orgánicos entre sí, se evidencia claramente que la urea proporciona mayor cantidad de nitrógeno infiriendo con esto una mayor posibilidad de formación de nitruros, mientras que el porcentaje de carbono presente en los sólidos con EDTA beneficiaría la formación de carburos. Cabe mencionar que la diferencia porcentual en la composición de cada sólido corresponde a la cantidad de metales y oxígeno. (Chouzier, 2011; Giordano 2009).

IV.1.2 Análisis termogravimétrico de los precursores

El análisis termogravimétrico se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso y los gases utilizados en esta técnica son N_2 , aire, Ar, CO, H_2 , Cl_2 , o SO_2 . (Brown, 2001).

Una característica fundamental de este análisis es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc.

A fin de determinar las temperaturas de descomposición de los precursores y conocer además la temperatura óptima para la elaboración de los catalizadores, se tomó como referencia el análisis realizado por (Medina, 2012), donde sometió los distintos precursores al análisis termogravimétrico.

A continuación se muestran los resultados mostrados por el autor de esta técnica para los sólidos monometálicos y bimetálicos.

IV.1.2.1 Precusores monometálicos de Níquel

La Figura 12 muestra el análisis termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno, correspondiente al sólido monometálico de níquel preparado sin acomplexante. Los termogramas muestran dos curvas donde la primera representa la variación de peso del material en función de la temperatura y se identifica como ATG; mientras que la segunda, identificada como DATG, proporciona la primera derivada de la curva anterior, tomándose sus puntos máximos como los valores de temperatura a los cuales los sólidos experimentan pérdida de peso.

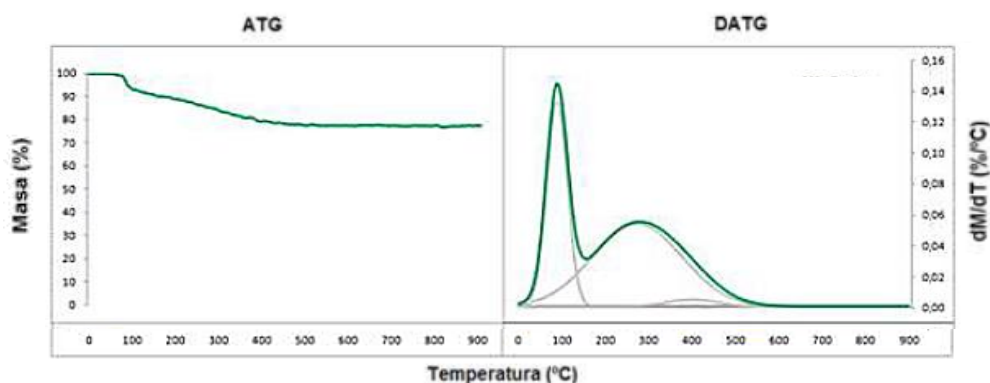


Figura 12 ATG y DATG del Precursor de Níquel sin acomplexante

Se observa una inflexión en la curva ATG a los 90°C. Dicha inflexión representa una pérdida de peso de aproximadamente 10%, lo cual es atribuido a la eliminación de moléculas de agua absorbidas por el sólido y una cierta cantidad del agua estructural del compuesto. Entre los 200 y 500°C ocurre también una variación de la masa, siendo de más fácil observación en la curva

DATG. Esta etapa está asociada a la pérdida de agua estructural remanente de la sal metálica y a la formación de óxidos de níquel. (Wolfgang, 2007)

En la figura 13 se tiene el análisis termogravimétrico del precursor preparado con urea, el cual presentó dos etapas de descomposición térmica y es posible observarlas en el primer recuadro de ATG. En la primera etapa el porcentaje de pérdida de masa se encuentra alrededor de 12%. Este desprendimiento se debe a la eliminación de las moléculas de agua absorbida por el sólido. En la segunda etapa, la eliminación es de 20% aproximadamente y se da por el desprendimiento de los grupos funcionales de la urea y la descomposición del nitrato de níquel hasta la formación del óxido del metal.

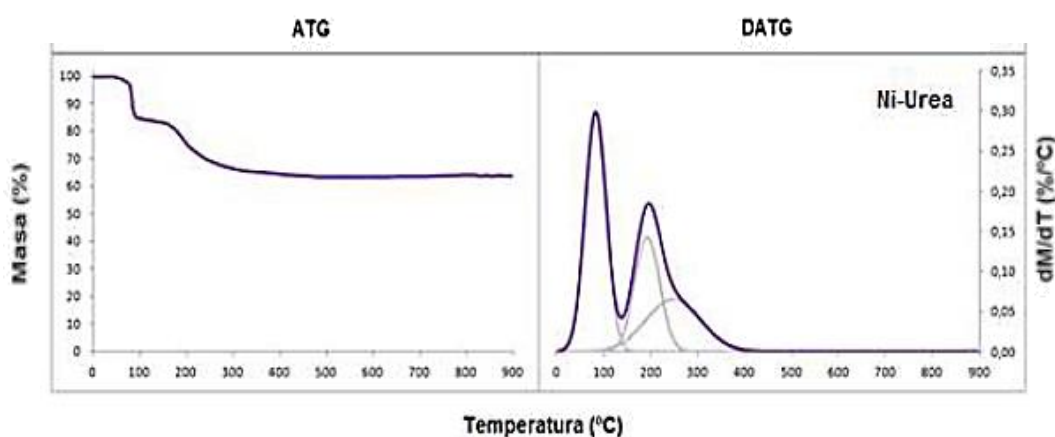


Figura 13 ATG y DATG del Precursor de Níquel con urea.

IV.1.2.2 Precursores monometálicos de Vanadio

El análisis termogravimétrico del precursor monometálico de vanadio sin acomplejante se muestra en la Figura 14, donde es posible visualizar que ocurre un primer cambio de masa a 98°C, debido a la eliminación del agua no estructural. El segundo cambio aparece desde los 150°C hasta los 470°C, el

cual se debe a la pérdida del agua estructural y del ión amonio en forma de amoníaco, producto de la descomposición del metavanadato de amonio y la oxidación en pentóxido de vanadio (Taniguchi, 1964). Este hecho se puede observar mediante la siguiente reacción química:

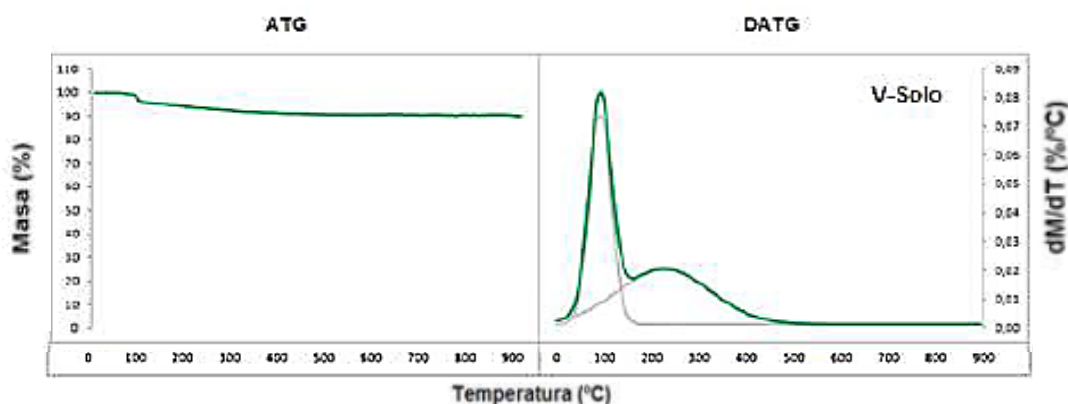
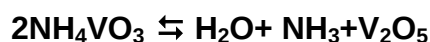


Figura 14 ATG y DATG del Precursor de Vanadio sin acomplejante.

En el precursor con urea se producen dos cambios de manera notoria y es posible observarlas en la figura 15. El primero a 98 °C donde se libera el agua no estructural al igual que en casos anteriores y el segundo a 200°C aproximadamente, donde se genera la liberación de los grupos funcionales pertenecientes al complejo orgánico y al metavanadato de amonio. Esta última variación termina aproximadamente a los 300°C y representa una pérdida de 30% de la masa total del precursor.

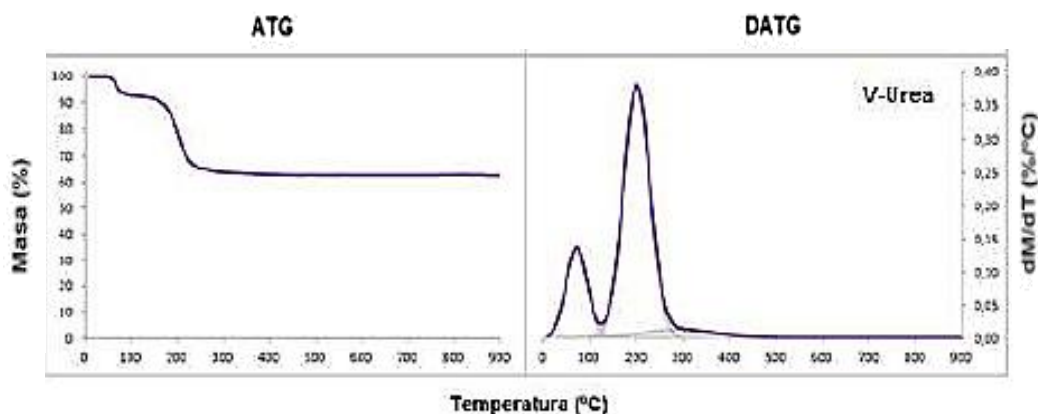


Figura 15 ATG y DATG del Precursor de Vanadio con urea

IV.1.2.3 Precursores Bimetálicos de Níquel y Vanadio

Al impregnar la solución monometálica y bimetalica sobre la alúmina, se tiene un perfil de descomposición similar a la del soporte, lo que haría inferir que la descomposición térmica de los iones que acompañan a los metales se realiza de forma simultánea con el re-arreglo estructural que padece la alúmina entre sus diversas fases (Pfaff, 2011).

El sólido bimetalico preparado sin compuesto orgánico presenta una inflexión a los 90°C debido a la evaporación del agua absorbida (Figura 16); en una segunda inflexión ubicada entre los 130 y 440°C se supone la descomposición del NH_4VO_3 (Taniguchi, 1964) y la liberación del agua estructural correspondiente al nitrato de níquel. Una tercera y menor inflexión ocurre hasta los 510°C donde se espera que se formen los óxidos tanto de níquel como los óxidos de vanadio.

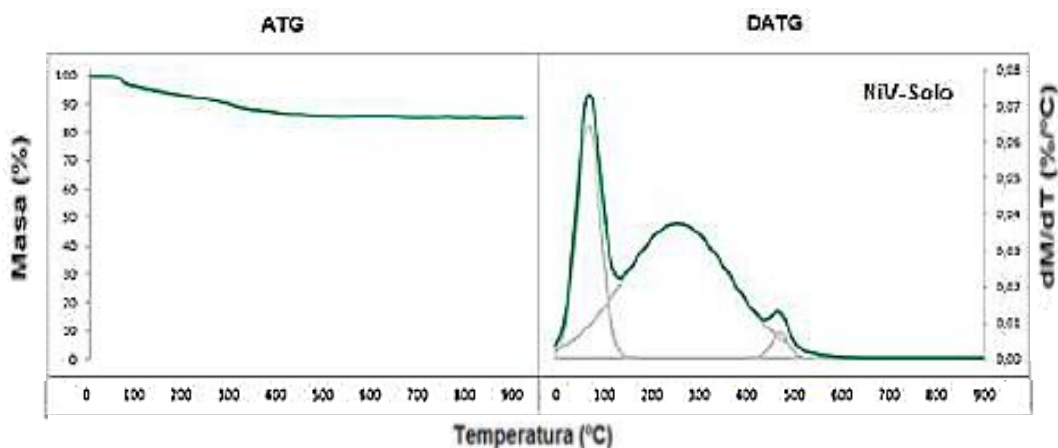


Figura 16 ATG y DATG del precursor bimetálico de níquel-vanadio sin acomplejante

Para el complejo preparado con urea, se observan en la figura 17 dos etapas de descomposición térmica, donde igual que en casos anteriores, en una primera etapa se elimina el agua absorbida y en una segunda etapa se eliminan los compuestos orgánicos. Además de estos, en la segunda etapa también ocurre la eliminación de los grupos funcionales de dichos compuestos orgánicos. Se tiene como observación importante las notables pérdidas de peso que implica el uso de los acomplejante en la preparación de los diversos sólidos, siendo mucho mayor a cuando no se utilizan, diferencia que se puede constatar en las curvas ATG.

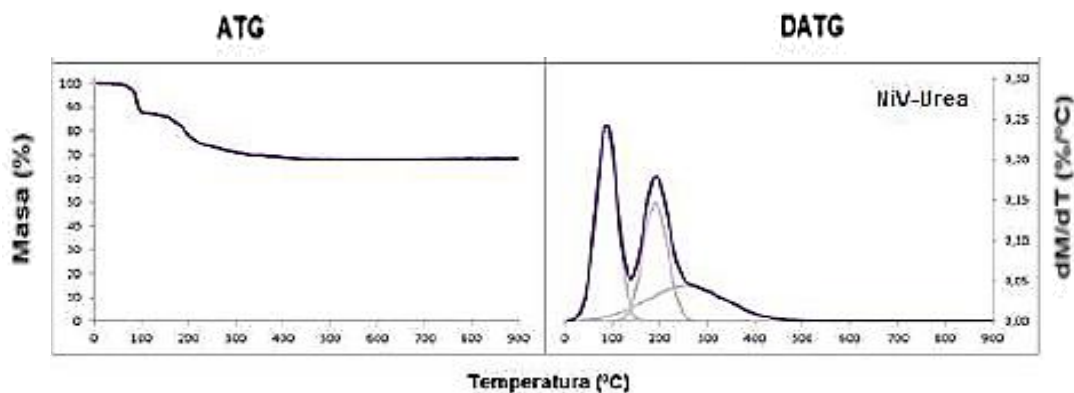


Figura 17 ATG y DATG del precursor bimetálico de níquel-vanadio con urea

IV.2 Catalizadores Metálicos.

IV.2.1 Análisis Químico Elemental de los Catalizadores metálicos

Con la intención de conocer la cantidad de nitrógeno y carbono existente en cada uno de los catalizadores sintetizados, se realizó el análisis químico elemental de los mismos. Adicionalmente también se desea conocer el porcentaje de hidrógeno existente para lograr determinar el porcentaje del precursor que reaccionó, al compararlo con el porcentaje de hidrogeno que presentó el precursor al momento de su estudio.

Los resultados del AQE se pueden apreciar en la tabla 4 mostrada a continuación.

Tabla 4 Análisis Químico Elemental de los Catalizadores metal-orgánicos en peso

Catalizadores	Compuestos								
	Sin Complejo			EDTA			Urea		
	%C	%N	%H	%C	%N	%H	%C	%N	%H
Ni	0,39	1,50	0,90	10,46	3,52	1,59	1,98	2,85	0,85
V	0,15	0,12	1,00	11,37	3,49	2,15	1,80	4,15	1,21
NiV	0,24	0,10	1,53	10,39	3,22	1,39	2,41	6,79	1,00

Los catalizadores elaborados sin complejo orgánico, a partir de vanadio y de Níquel-Vanadio, presentaron mayores porcentajes de carbono respecto

al nitrógeno, siendo únicamente el catalizador monometálico de níquel quien mostró mayor cantidad de nitrógeno respecto al carbono. En consecuencia, se infiere que los catalizadores de Vanadio y de Níquel-Vanadio sin complejo, presentan una mayor posibilidad de mostrar fases carburadas en lugar de fases nitruradas.

Los catalizadores creados a partir de EDTA como complejo orgánico, muestran una gran diferencia en porcentaje de carbono respecto a la cantidad de nitrógeno presente en cada uno de ellos, por lo que esperan mayores fases carburadas y en menor proporción fases nitruradas.

Al emplear urea como complejo orgánico los sólidos presentaron mayor porcentaje de nitrógeno por lo que se espera mayor existencia de nitruros en ellos. Los resultados obtenidos se deben principalmente a que la urea por ser un compuesto tridentado, permite durante el proceso de descomposición separarse con mayor facilidad respecto al EDTA, que por ser hexadentado, requiere de mayor energía para su separación, otorgando entonces menor cantidad de átomos de nitrógeno a los catalizadores.

Todos los resultados muestran un comportamiento esperado, manteniendo las proporciones observadas en análisis químico elemental de los precursores, mostrado en la tabla 3.

IV.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

IV.2.2.1 Catalizadores monometálicos de Níquel

En la Figura 18 se muestran los patrones de difracción de rayos X para el precursor monometálico de níquel sin acomplexante y el catalizador sintetizado. Lo primero que se observa es la similitud existente entre los

patrones del precursor y el catalizador, siendo común al emplear la alúmina como soporte (Sundaramurthy, 2006). Es posible identificar óxido de níquel (NiO_2) perteneciente a la base (PDF-851977) y alúmina de acuerdo a (PDF-861410). No se observan fases carburadas, aunque debido al porcentaje de carbono presentado en el Análisis Químico Elemental (véase tabla 2), la probabilidad es prácticamente nula. No es posible identificar de igual forma ninguna fase nitrurada debido a que las señales de la alúmina solapan las señales de los nitruros, haciéndolos muy difíciles de identificar, sin embargo se infiere su existencia debido al porcentaje de nitrógeno presente en el sólido, mostrado en la tabla 4.

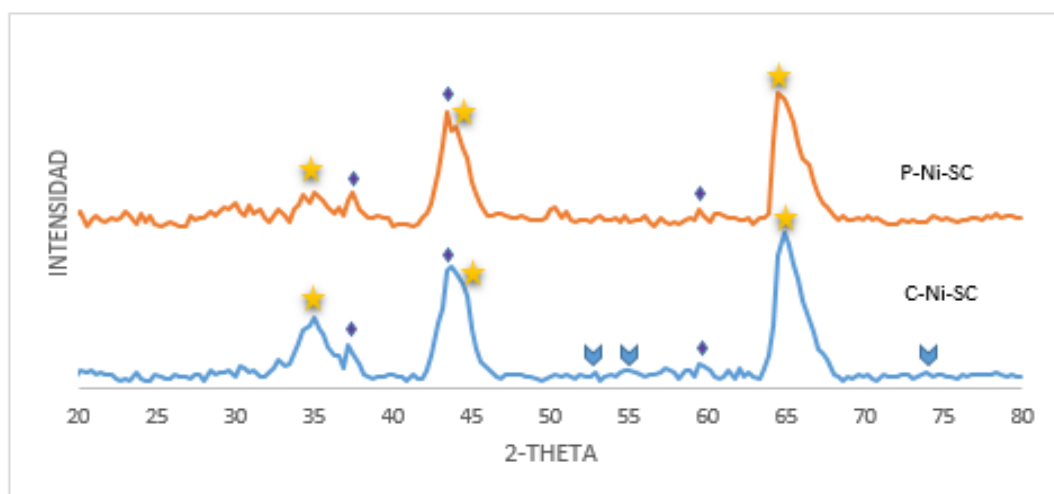


Figura 18 Difractograma del precursor y Catalizador monometálico de níquel sin acomplexante

◆ NiO_2 ★ Alúmina

La Figura 19 muestra los patrones de difracción de rayos x para el precursor de níquel y el catalizador con EDTA. Se visualiza una gran diferencia entre ambos patrones, debido a los picos de alta intensidad presentes en el patrón del precursor y que son característicos del ácido etilendiaminotetraacético (PDF-331672), donde además se logra identificar en nitrato de níquel (PDF-74226) y óxido de níquel (PDF-851977). Los grandes picos que se encontraban en el precursor, desaparecen después de la

obtención del catalizador, debido a que se descompone la fase orgánica, mostrando unos picos de menor intensidad, lo que sugiere la presencia de nuevas fases y/o compuestos más amorfos. En este patrón se logró identificar por comparación el nitrato de níquel Ni_4N correspondiente a la base de datos (PDF-361300). No se logra identificar fases carburadas, debido a que las señales se encuentran solapadas por las señales de la alúmina, sin embargo, se infiere la existencia de fases carburadas en la superficie del sólido debido a su alto porcentaje de carbono encontrado en el AQE mostrado en la tabla 4. Se aprecia además que el EDTA no reaccionó completamente por lo que existe un remanente en el catalizador, pudiendo corroborarse con el porcentaje de hidrógeno distinto de cero (0) en el catalizador, exhibido en la tabla 4.

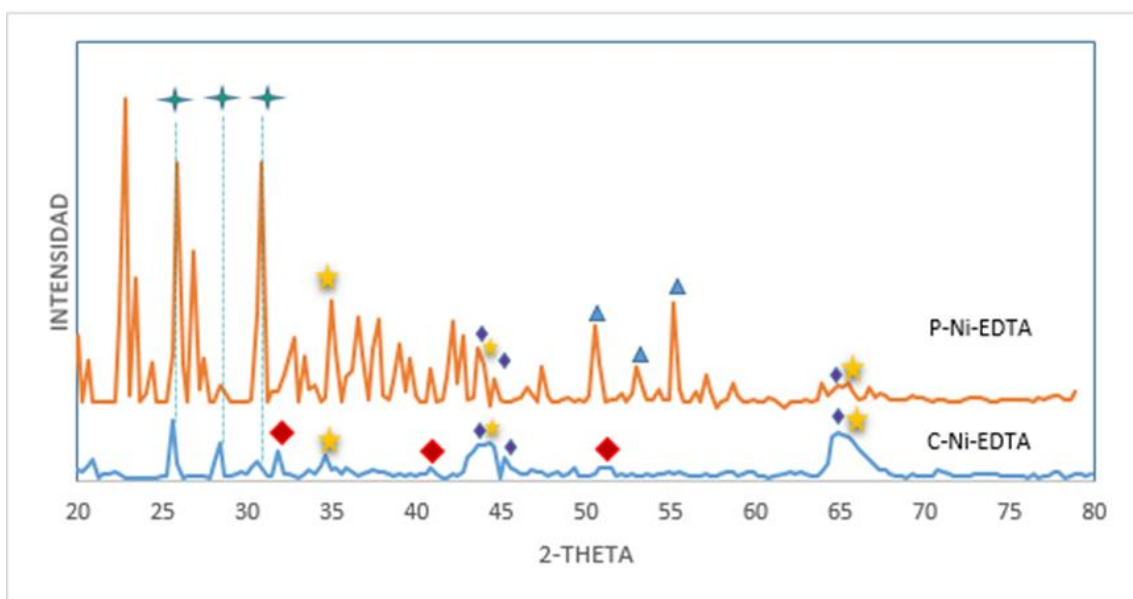


Figura 19 Difractograma del Precursor y Catalizador monometálico de níquel con EDTA

◆ NiO_2 ★ Al_2O_3 ◆ Ni_4N ▲ $\text{Ni}_2(\text{NO})_3$ ★ EDTA

El patrón de DRX del precursor con urea presenta similitud con el patrón del precursor con EDTA (Figura 20) al tener unas señales de alta intensidad, siendo esto lógico por la materia orgánica que le otorgan ambos compuestos

a los precursores. Sin embargo al observar el patrón del catalizador con urea, se visualiza que a pesar de que se detectó la presencia del óxido de níquel NiO_2 (PDF-851977), no se logra identificar ninguna fase nitrurada o carburada a lo largo del patrón. Estas observaciones coinciden con lo reportado por (Sundaramurthy, 2006), indicando que las fases nitruradas y carburadas posiblemente están altamente dispersas en el soporte de alúmina.

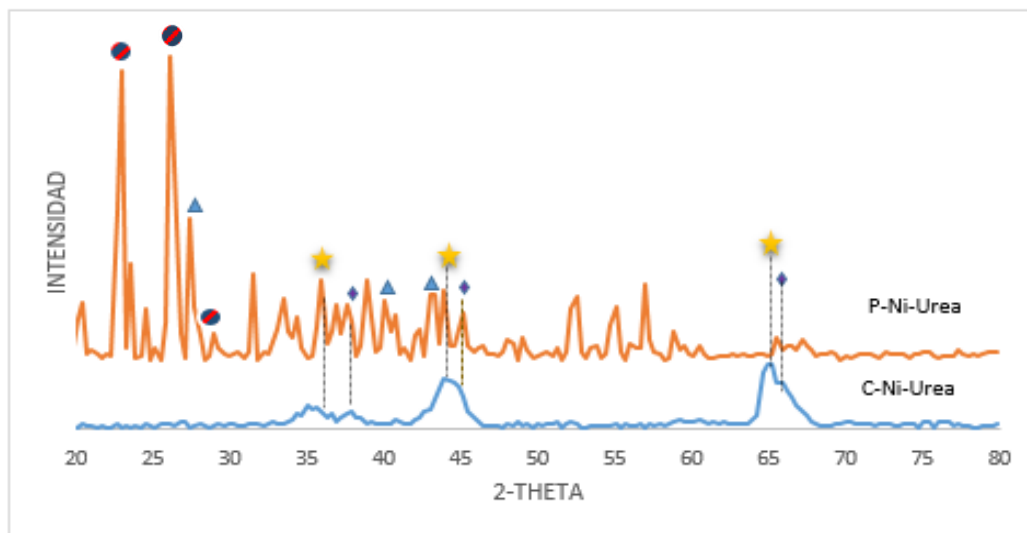


Figura 20 Difractograma del precursor y Catalizador monometálico de níquel con Urea

◆ NiO_2 ▲ $\text{Ni}_2(\text{NO})_3$ ★ Al_2O_3 ● Urea

IV.2.2.2 Catalizadores monometálicos de Vanadio

Los resultados referidos al precursor monometálico de vanadio sin acomplexante, con EDTA y con urea, además de los catalizadores sintetizados respectivos, se pueden observar en la Figura 21. Allí se puede apreciar un gran parecido en los patrones de los catalizadores debido a que la alúmina solapa las diferentes señales haciéndolas todas similares.

Los patrones del precursor y catalizador sin acomplexante son similares debido al uso de la alúmina como soporte, sin embargo es posible ver en el precursor óxido de vanadio (VO_2) de acuerdo al (PDF-821074). El catalizador

sintetizado sin acomplexante exhibió de igual manera, óxido de vanadio (VO_2) de acuerdo al (PDF-821074), pentóxido de vanadio de acuerdo al (PDF-852422) y además se aprecia la formación de una fase nitrurada (V_2N) de acuerdo al (PDF-710618). No se observa fases carburadas, sin embargo no se esperan debido al tener un porcentaje nulo en el AQE.

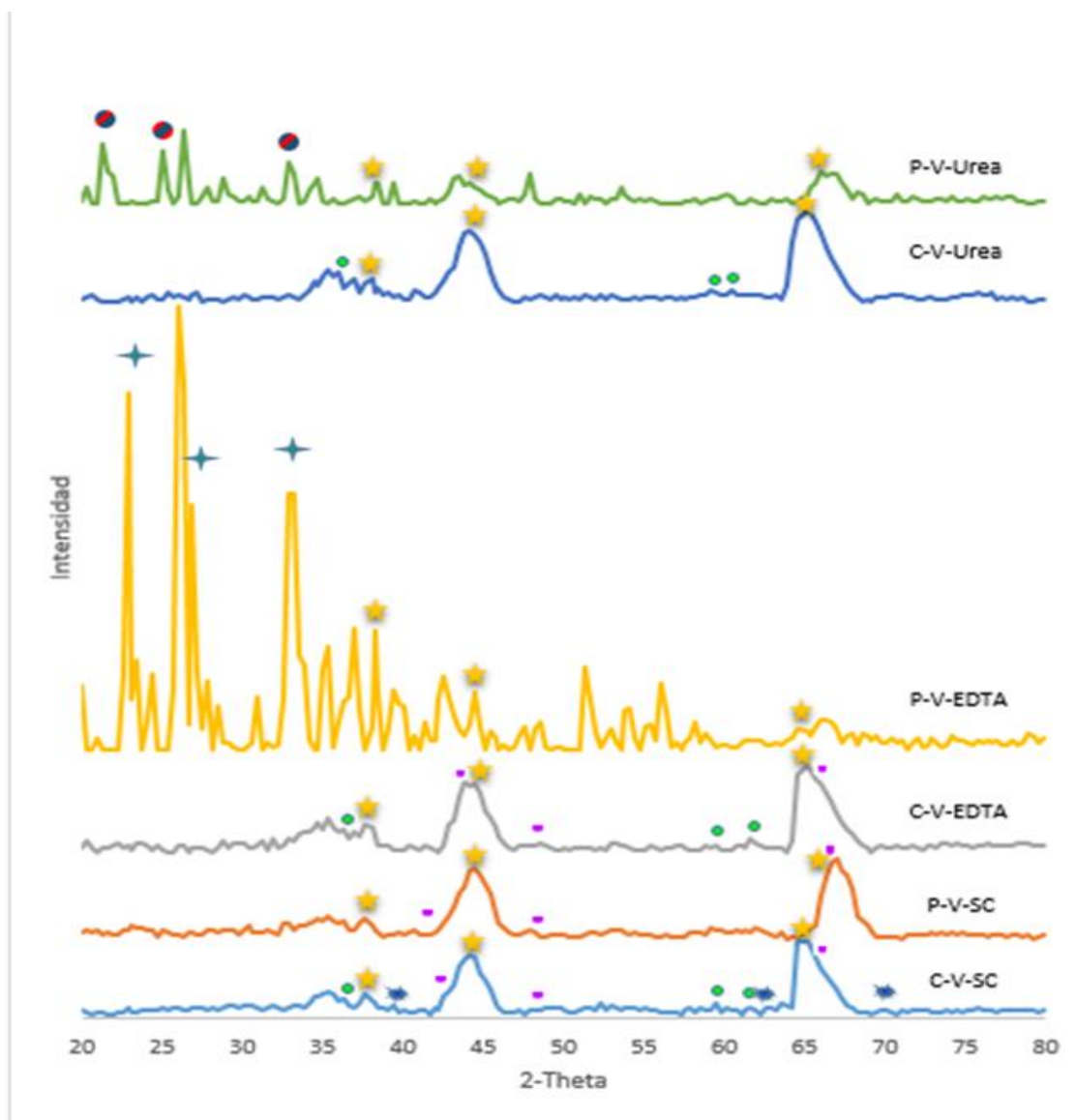


Figura 21 Precursores y Catalizadores monometálicos de Vanadio, sin acomplexante, con EDTA y urea

★ EDTA ★ Al_2O_3 ● Urea ■ VO_2 ★ V_2O_5 ● V_2N

En el difractograma del precursor preparado con EDTA, además de la presencia de la alúmina (PDF-861410), se aprecia altos picos característicos del compuesto orgánico, mientras que en el catalizador con EDTA se observa de óxido de vanadio (VO_2), así como también una fase nitrurada (V_2N) de acuerdo al (PDF-710618) y EDTA que no reaccionó, sin embargo no pudo observarse presencia de fases carburadas, pero se infiere que se encuentran dispersas a lo largo del soporte por el alto porcentaje presentado en el análisis químico elemental (véase tabla 4).

El precursor con urea solo logra identificarse la fase orgánica y alúmina, se observa una total descomposición de la materia orgánica en el catalizador y presencia de óxido de vanadio (VO_2) (PDF-821074). El catalizador además mostro patrones de nitruro de vanadio de acuerdo al (PDF-710618). Y como en casos anteriores no se logra determinar fases carburadas, pero se infieren su existencia debido al resultado obtenido al análisis químico elemental.

IV.2.2.3 Catalizadores bimetálicos de Níquel-Vanadio

La Figura 22 muestra los patrones de DRX correspondientes los precursores bimetálicos sin acomplejante, con EDTA y urea, además de los respectivos sólidos sometidos a tratamiento térmico.

En el catalizador sin complejo se identifica la fase nitrurada de níquel (Ni_4N) de acuerdo al (PDF-361300), además se identificaron en ambos patrones, tanto en el precursor como el catalizador, la existencia del óxido de vanadio (VO_2) de acuerdo al (PDF-821074) y el pentóxido de vanadio (PDF-852422).

De acuerdo con análisis anteriormente expuestos, los precursores de EDTA y urea presentan de manera similar, altos picos de intensidad por los

compuestos orgánicos existentes. Se logra identificar en el catalizador de urea nitruro de níquel (Ni_4N) de acuerdo al (PDF-361300) y nitruro de níquel (VN) según el PDF-781315, además de óxido de níquel (PDF-851977) y óxido de vanadio (VO_2) (PDF-821074). Este último presente también en el precursor.

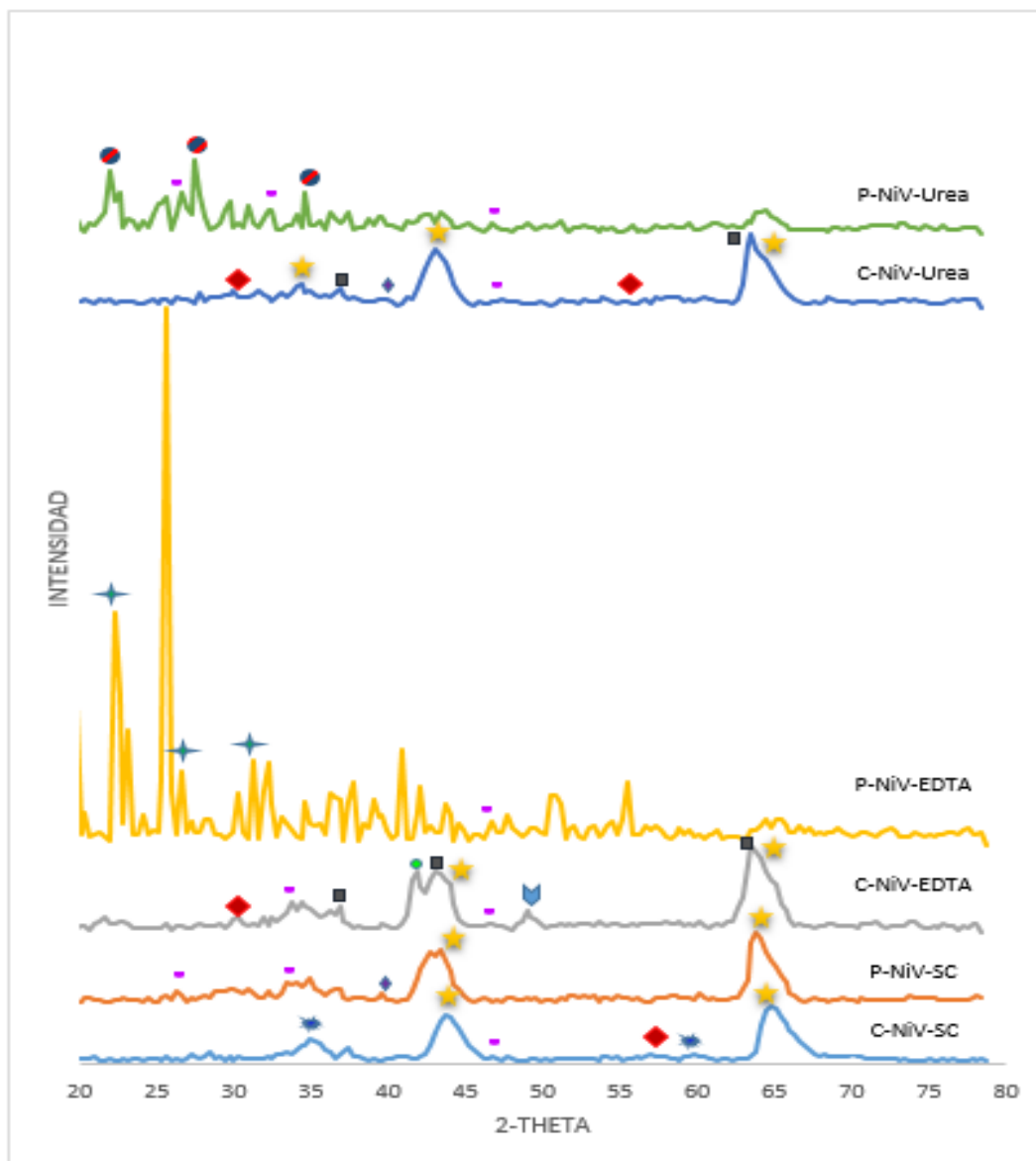


Figura 22 Precursores y Catalizadores bimetalicos de níquel y vanadio, sin acomplexante, con EDTA y urea

★ EDTA ★ Al_2O_3 ● Urea ■ VO_2 ★ V_2O_5
 ● V_2N ◆ Ni_4N ◆ NiO_2 ◆ Ni_3N ■ VN

Se observa en el difractograma del catalizador con EDTA, al igual que el catalizador con urea, la presencia de nitruro de níquel (Ni_4N) (PDF-361300), nitruro de níquel (VN) (PDF-781315), óxido de níquel (PDF-851977) y óxido de vanadio (VO_2) (PDF-821074). Adicionalmente presenta la formación de otro nitruro de vanadio (V_2N) de acuerdo al (PDF-710618). Se logra identificar una fase nitrurada de Ni_3N , sin embargo al poder identificar un solo pico, no se puede garantizar que exista realmente la fase, debido a que la alúmina solapa las señales.

No se logra visualizar ninguna fase carburada, sin embargo, debido al porcentaje presente en el análisis químico elemental mostrado en la tabla 4, se infiere la existencia de carburos a lo largo de la superficie de la alúmina y que no es posible observarlos debido a que las señales tanto para el carburo como para el nitruro son muy similares.

En ninguno de los análisis de difracción de rayos X fue posible observar fases carburadas, y en algunos casos, tampoco se logra ver fases nitruradas debido a las señales intensas de la alúmina, por lo que es imposible determinar con exactitud la cantidad de fases presentes en los sólidos sintetizados, teniendo entonces que el análisis de difracción de rayos X no es concluyente para catalizadores con alúmina y debe apoyarse en otras técnicas analíticas para mejor resultado.

IV.2.3 Área Superficial Específica Brunauer-Emmett-Teller (ASE-BET)

El área superficial corresponde a la rugosidad del exterior de la partícula y a su interior y está relacionada con la velocidad de disolución de un sólido y con otros fenómenos como la actividad de un catalizador, las propiedades electrostáticas de materiales en polvo, la dispersión de luz, la opacidad, las propiedades de sinterización, la cristalización, la retención de humedad, la

caducidad y muchos otras propiedades que pueden influir en el procesado y comportamiento de polvos y sólidos porosos. Por tanto, la medida del área superficial es una de las más utilizadas para la caracterización de materiales porosos.

El área superficial específica de los catalizadores fue realizada bajo el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5 a continuación:

Tabla 5 área superficial específica de los catalizadores sintetizados

CATALIZADOR	Ni SC	V SC	NiV SC	Ni EDTA	V EDTA	NiV EDTA	Ni Urea	V Urea	NiV Urea
AREA SUPERFICIAL (m ² /g)	-	273,92	-	112,87	38,89	162,25	93,56	192,30	196,48

La γ -alúmina posee una gran área superficial, siendo su valor de 210m²/g. En el caso de los catalizadores sintetizados sin complejo orgánico se ve evidenciado un significativo aumento del área superficial, en valores no esperados, debido posiblemente por una gran distribución de los metales sin obstruir los poros existentes en la alúmina.

En el caso de los catalizadores sintetizados con compuestos orgánicos se observa en algunos casos una disminución del área superficial, siendo un comportamiento esperado ya que el área superficial de un catalizador soportado disminuye a medida que se le adiciona la fase activa. Esta disminución se debe tanto a un efecto diluyente de la cantidad de soporte como a un probable bloqueo de la estructura porosa por las especies soportadas. En el caso particular de los catalizadores sintetizados con EDTA se evidencian menores resultados de área superficial debiéndose a que al ser el EDTA una

molécula tan grande cubre la superficie de la alúmina disminuyendo en consecuencia su área superficial.

Los catalizadores monometálicos de vanadio son los que poseen menor área superficial en sus respectivos grupos, debido a que al momento de síntesis, es probable que la descomposición del metavanadato de vanadio no permita obtener vanadio solo, dejando una molécula de mayor tamaño como lo es el VO_3 en la superficie del catalizador, obstruyendo los poros del mismo.

De acuerdo a este resultado, se espera una mayor conversión de tiofeno para los catalizadores monometálicos de níquel, debido a poseer una mayor área superficial específica, que se traduciría en una mayor capacidad de adsorción de azufre.

IV.3 Evaluación catalítica en HDS de los catalizadores Metálicos.

Una vez sintetizados los 9 catalizadores, se decidió analizar el óxido, el nitruro/ carburo y el sulfuro procedente de los mismos, con el fin de evaluar el potencial catalítico en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, empleando un cromatógrafo de gases operado a presión atmosférica y 350°C .

Para el estudio del óxido se hizo pasar directamente una corriente de tiofeno para evaluar su comportamiento a lo largo de tiempo. En el caso de la evaluación de los carburos y/o nitruros se realizó en primer lugar una reducción con hidrógeno (H_2) durante 120 minutos, donde una vez finalizado el tiempo, se hizo interactuar el catalizador con la corriente de tiofeno para estudiar su potencial. Por último, se realizó una etapa previa al análisis de pre-sulfuración con disulfuro de carbono (CS_2), con el fin de obtener sulfuros en el catalizador. Al igual que en el proceso de reducción, el proceso de sulfuración tuvo una

duración de 120 minutos y los perfiles de conversión se muestran a continuación.

IV.3.1 Catalizadores monometálicos de Níquel (Ni)

En la figura 23 se muestran los porcentajes de conversión de tiofeno en función del tiempo para el sólido monometálico de níquel preparado sin acomplexante. Se aprecia que el sulfuro presenta la mayor actividad en la conversión de C_4H_4S , teniendo un aumento gradual luego de los 60 minutos, llegando a un máximo de 61% de conversión.

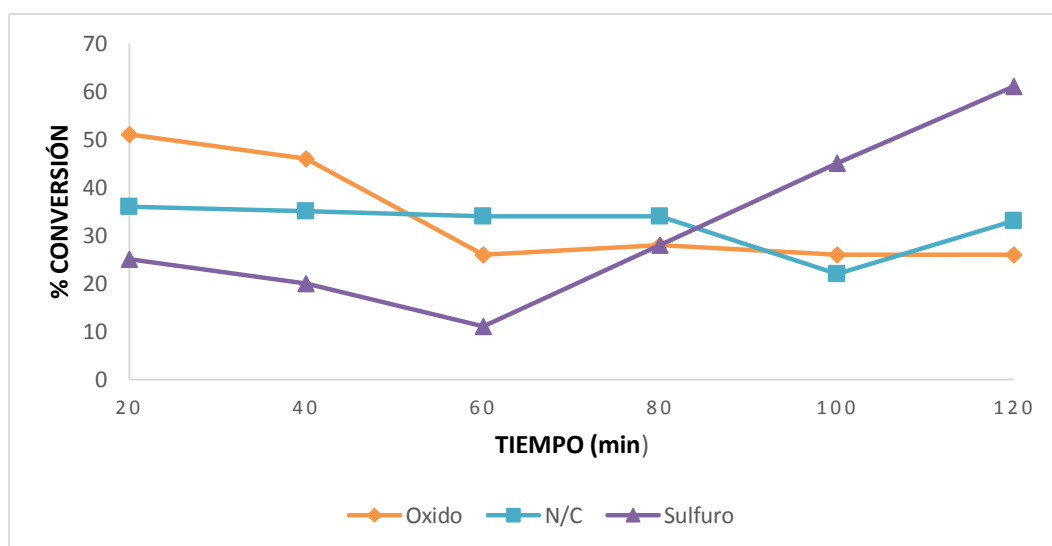


Figura 23 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de níquel sin acomplexante

El nitruro y/o carburo presentó un comportamiento estable, teniendo una conversión promedio de 33% pese a una leve disminución de actividad en el minuto 100. Por último, el óxido presentó una conversión inicial de 51%, pero disminuye su actividad progresivamente hasta 26% donde se mantiene constante hasta el minuto 120, algo esperado sabiendo la incapacidad del catalizador en su fase óxido para adsorber el azufre del tiofeno.

El comportamiento general presentado por el sulfuro obedece posiblemente a que el óxido presente en la superficie del sólido, mostrado en la difracción de rayos X (véase figura 18) es transformado, formando fases nitrosulfuradas o carbosulfuradas, como consecuencia del tratamiento con CS_2 , generando de esta manera mayor presencia de sitios activos. Teniendo como consecuencia mayor conversión para el sulfuro del metal. Adicionalmente se observa que su aumento de actividad requirió de 60 minutos, lo puede explicarse en el proceso de HDS el azufre otorgado por el tiofeno crea nuevas fases sulfuradas.

La respuesta obtenida el catalizador monometálico de níquel con EDTA se observa en la figura 24. Es posible distinguir que la conversión del sulfuro comienza con un 41% a los 20 minutos, fluctuando su tendencia hasta estabilizarse a los 100 minutos con una conversión constante de 26%. En el caso del óxido, el comportamiento presentado es de una leve fluctuación pero con tendencia a disminuir su actividad en el tiempo, presentando una conversión inicial de 27% y una conversión final de 21%, además se infiere que esta conversión seguirá disminuyendo debido a la curva mostrada. El nitruro y/o carburo exhibe un comportamiento de poca variación en la conversión y logra estabilizarse con una conversión de 29%, siendo éste entonces, el mejor catalizador entre este estudio. Es posible que la reducción realizada en el catalizador permitiera mostrar mayor número de fases activas debido a una mayor existencia de vacancias en el sólido aumentando de esta forma la actividad del mismo y en consecuencia obtener una mayor conversión respecto al óxido y el sulfuro.

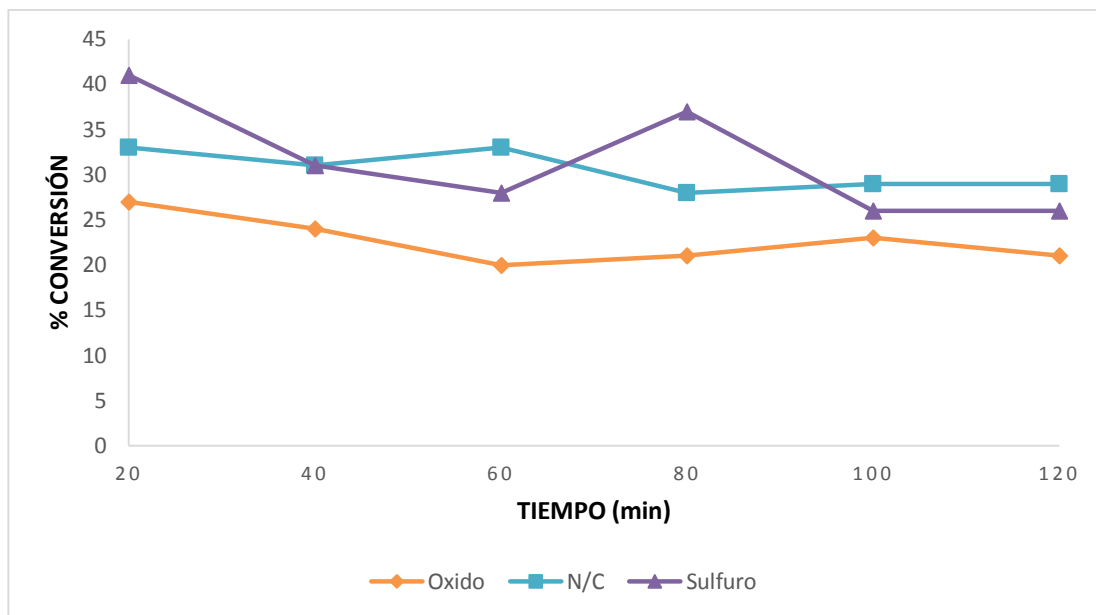


Figura 24 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de níquel con EDTA

La conversión del catalizador monometálico de níquel sintetizado con urea se muestra en la figura 25. En ella se observa que el catalizador proveniente de la reducción inicia el análisis con la más alta conversión, sin embargo presenta una disminución de su actividad llegando a un valor mínimo de 28%, donde luego de esta decaída, comienza un aumento en la conversión para situarse en 34% en el minuto 120. El óxido se mantiene constante durante la mayor parte del proceso pero sufre una declinación a partir de los 80 minutos por lo que se infiere una disminución en la conversión para tiempos mayores a los analizados. Por su parte, el sulfuro no comienza con el mayor porcentaje de conversión, pero si tiene un comportamiento ligeramente estable, donde por periodos de tiempo disminuye su actividad, pero retoma nuevamente su capacidad de conversión, posiblemente por adsorber el azufre proveniente del tiofeno, por lo que se puede inferir que el comportamiento oscilatorio se mantendrá en tiempos mayores a los analizados.

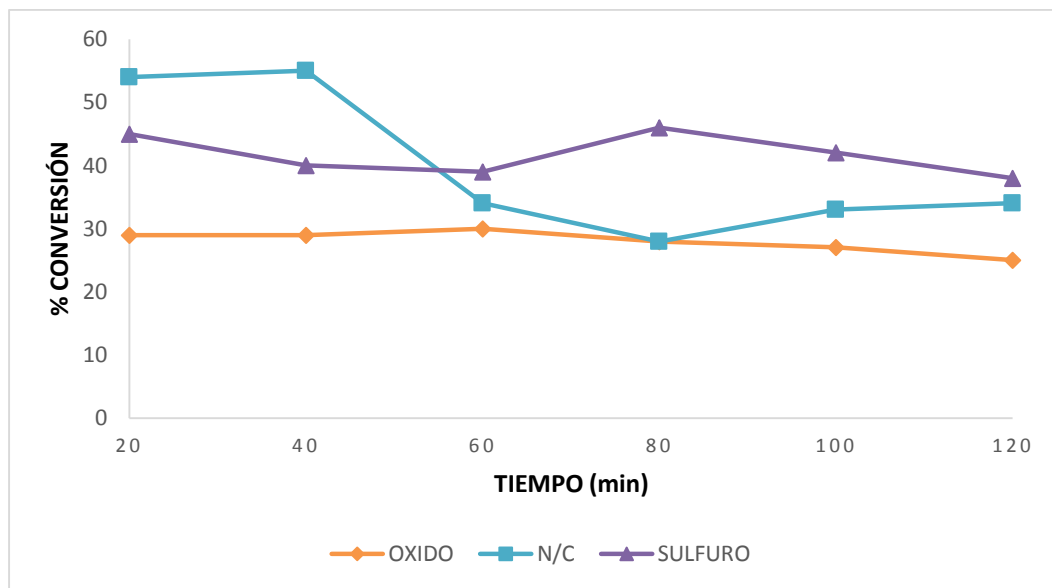


Figura 25 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de níquel con urea

En los catalizadores monometálicos de níquel se obtiene que aquellos con una etapa de pre-sulfuración poseen una mayor conversión respecto a aquellos sin pretratamiento o con una reducción. Es de notar además que el sulfuro del catalizador sin complejo fue más activo, confirmando la hipótesis obtenida en el análisis de área superficial donde los catalizadores sin complejo poseen un área superficial mucho mayor respecto a los sintetizados con complejos orgánicos.

IV.3.2 Catalizadores monometálicos de Vanadio (V)

Los resultados pertinentes al análisis de conversión para el catalizador monometálico de vanadio sin acomplexante se exhiben en la figura 26. Allí se observa que el nitruro/carburo presentó al inicio una conversión de apenas 7% y fue decreciendo hasta llegar a valores nulos de conversión para los 100 minutos, manteniéndose de esa manera hasta concluir el análisis. El óxido por su parte, inicia de igual forma con una baja conversión pero aumenta luego de los 40 minutos a 24%, valor que se mantiene en promedio constante hasta finalizar el análisis. En el caso del sulfuro, presentó la mayor actividad durante

todo momento, comenzado con una conversión de 17% y aumentando progresivamente hasta el último instante donde se obtuvo una conversión de 30%. Es posible que el catalizador sin tratamiento (óxido) lograra sulfurar algunas fases presentes en él mediante reacción del azufre dado por el tiofeno en la superficie del catalizador aumentando su actividad.

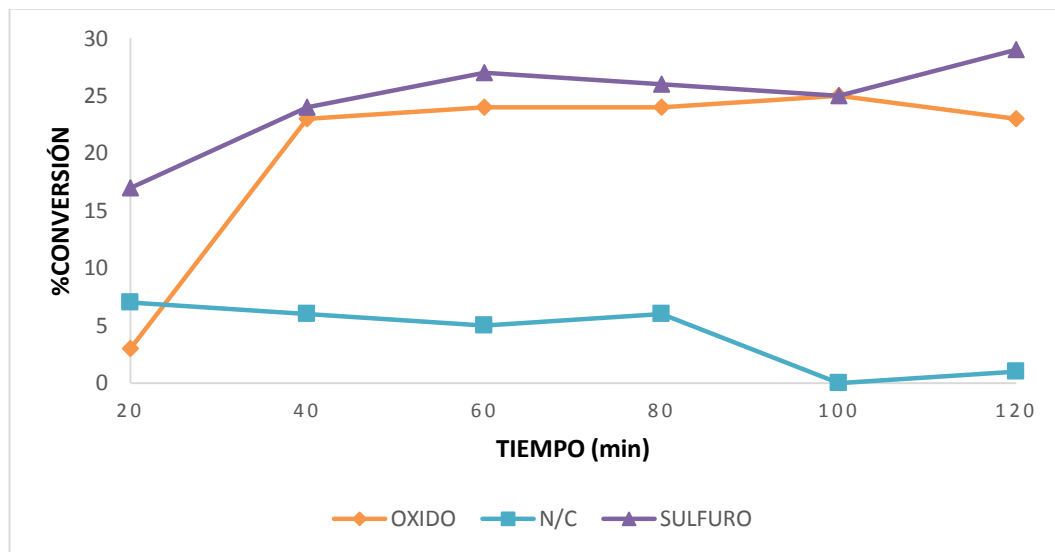


Figura 26 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de Vanadio sin acomplejante

Las tendencias mostradas respecto a la conversión del catalizador monometálico de vanadio con EDTA se muestran en la figura 27. Se logra observar en esta una menor capacidad de conversión para el óxido, siendo esta una respuesta esperada debido a que al no recibir tratamiento, las fases activas son menores. En el caso del sulfuro y el nitruro/carburo se observa un comportamiento particular, el sulfuro comienza con una mayor conversión que el nitruro/carburo, sin embargo con el paso del tiempo, disminuye la capacidad de conversión de éste mientras el nitruro/carburo aumenta su actividad, teniendo finalmente que ambos se estabilizan a partir del minuto 100 en una conversión del 64%.

El catalizador de Vanadio con EDTA presentó un área superficial de 39 m²/g siendo el área más pequeña de todas, contradiciendo la hipótesis de mientras mayor área superficial mayor conversión, pero su sulfuro presenta las mayores conversiones de tiofeno respecto a todos los demás catalizadores. Es posible que el EDTA distribuyera de una manera más eficiente las fases activas del catalizador y además exista una configuración de fases de tal manera que incrementara su actividad, tomando en cuenta que de acuerdo al análisis químico elemental, este catalizador es quien posee el mayor porcentaje de carbono.

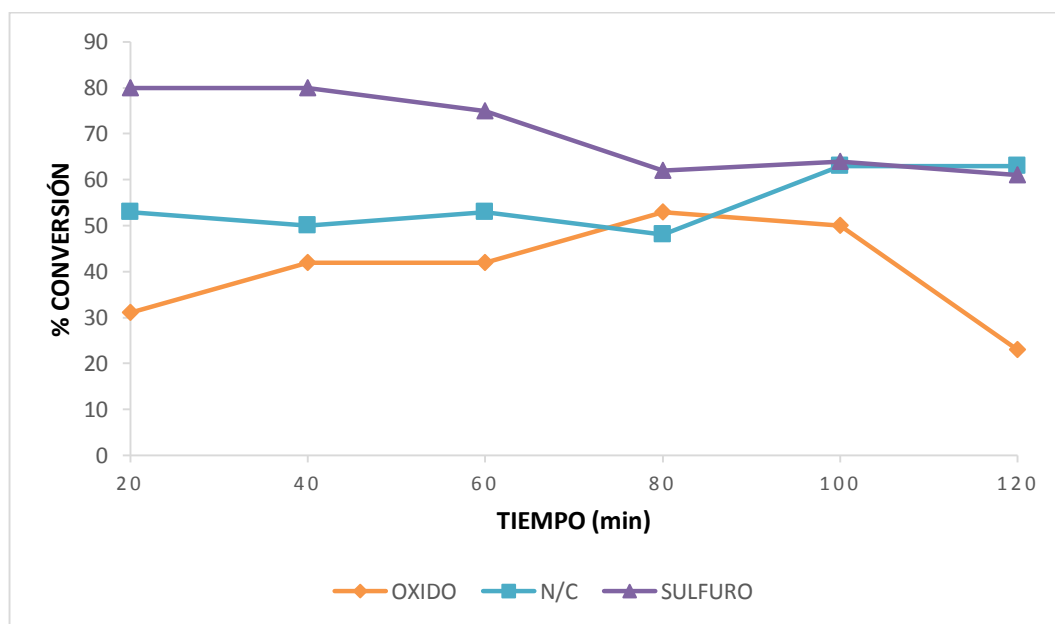


Figura 27 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de Vanadio con EDTA

En la figura 28 se tiene las tendencias mostradas por el sulfuro, nitruro/carburo y óxido del catalizador monometálico de vanadio con urea. En ellas se aprecian que tanto el óxido como el sulfuro presentaron una tendencia negativa en la conversión del tiofeno, teniendo conversiones menores al 10% al finalizar el estudio. Análogamente, el nitruro/carburo si presenta tendencia positiva, teniendo su máximo en 37% de conversión, además, al no

estabilizarse la tendencia se infiere que su capacidad de conversión aumentará en tiempos mayores a los analizados.

Es posible que el catalizador de vanadio con urea necesitara la reducción para aumentar su capa de electrones disponibles, brindando mayores vacancias, lo que beneficiaría al proceso de HDS.

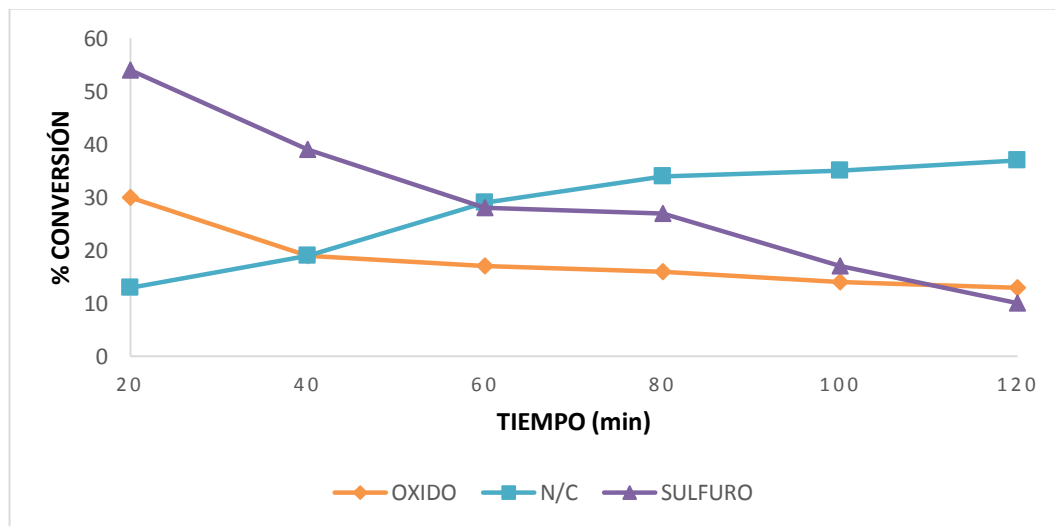


Figura 28 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador monometálico de Vanadio con urea

Aunque con algunas excepciones, los catalizadores de níquel presentaron mayor actividad respecto a los catalizadores de vanadio en la conversión de tiofeno. La razón de esto puede deberse a la característica de altamente hidrogenante del níquel, una propiedad que beneficia de gran forma la reacción de hidrodesulfuración.

IV.3.3 Catalizadores bimetálicos de Níquel-Vanadio (NiV)

Los resultados obtenidos para la evaluación en HDS del catalizador bimetálico NiV sin acomplejante se muestran en la figura 29. Se puede apreciar que en este sólido, a diferencia de los anteriormente expuestos, el proceso de reducción no mostró un aumento significativo en la conversión. Sin

embargo, al revisar la tabla N° 4 es posible notar que la cantidad de azufre en el sólido después del test catalítico es igual a 3%, deduciendo la existencia de sitios activos pero que no se presentaron de manera eficiente, lo que se traduce en la falta de actividad de dicho compuesto. En el caso del sulfuro, su comportamiento es estable con pequeñas fluctuaciones y mantiene un valor promedio de conversión de 31%. Análogamente, el óxido presentó una conversión inicial de 26% y fue aumentando su actividad, hasta el minuto 100. Sin embargo a los 120 minutos del análisis se muestra una disminución de donde se puede inferir el comienzo en la disminución. Como se ha mencionado anteriormente, el posible aumento de actividad de óxido se deba al azufre otorgado por el tiofeno, dando como resultado fases sulfuradas que aumenten la actividad.

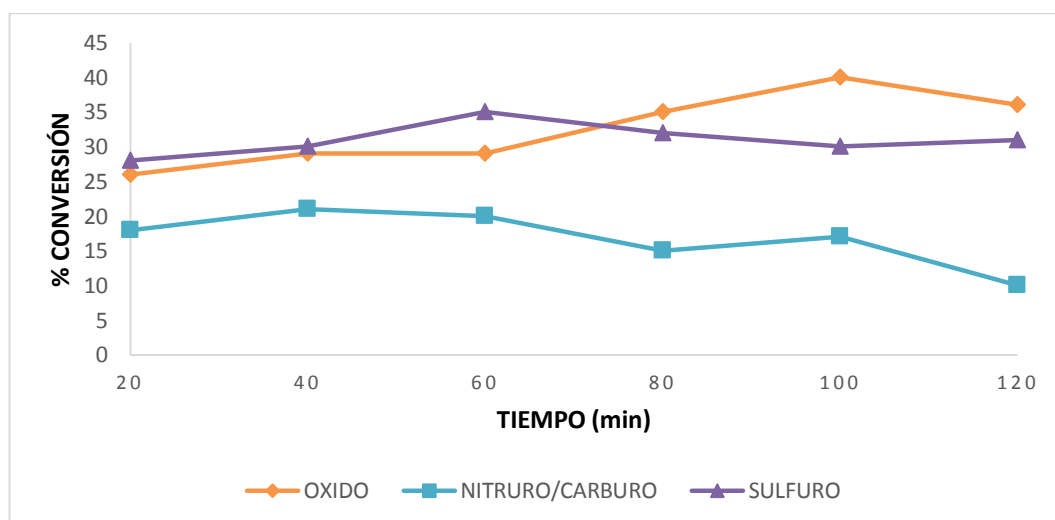


Figura 29 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador bimetalico de Níquel-Vanadio sin acomplejante

El EDTA es el compuesto orgánico que le ha dado mayores ventajas a los catalizadores monometálicos, y para el caso de catalizadores bimetalicos, también otorgó un incremento notable en el porcentaje de conversión, tal y como puede observarse en la figura 30, donde el sulfuro presenta una máxima conversión de 51%. El nitruro/carburo muestra la menor actividad en el inicio del análisis, sin embargo, después de un tiempo de reacción, aumenta la

actividad posiblemente debida a que el tiofeno sulfura la superficie del sólido creando sitios activos. El óxido al igual que el sulfuro, mantiene una actividad estable y de poca fluctuación con una conversión promedio de 40%.

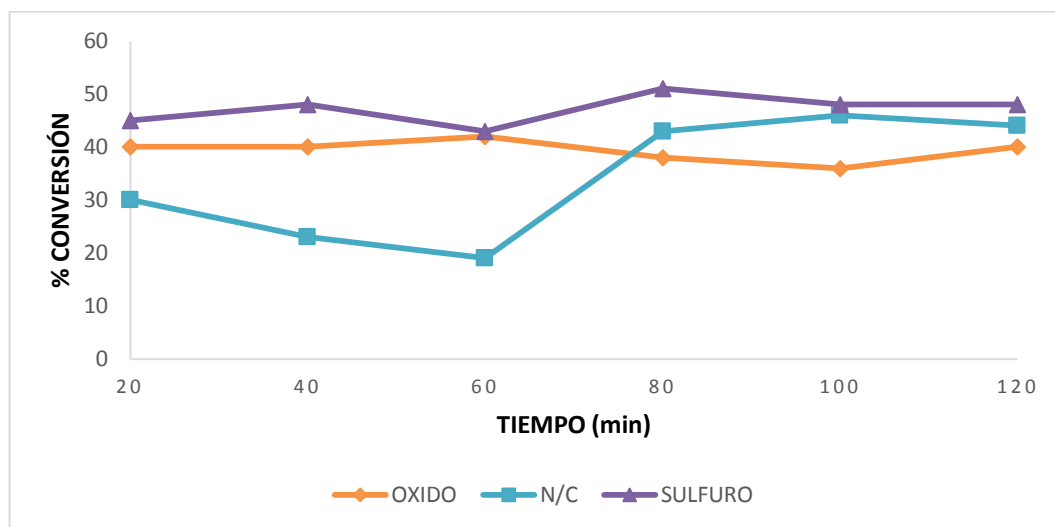


Figura 30 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador bimetálico de Níquel-Vanadio con EDTA

Para el caso donde se empleó urea como complejo orgánico no se tuvo el resultado esperado debido a que la mayor actividad la presentó el óxido con una conversión máxima de 25%, mientras que para el sulfuro y el nitruro/carburo, la tendencia es una disminución progresiva de la actividad. Esto puede verse en la figura 31 donde a pesar de la disminución, para el caso del nitruro/carburo da indicativo de aumento de actividad, quizás, como se mencionó antes, por las moléculas de azufre que otorga el tiofeno, sulfurando la superficie y de esta manera creando fases activas.

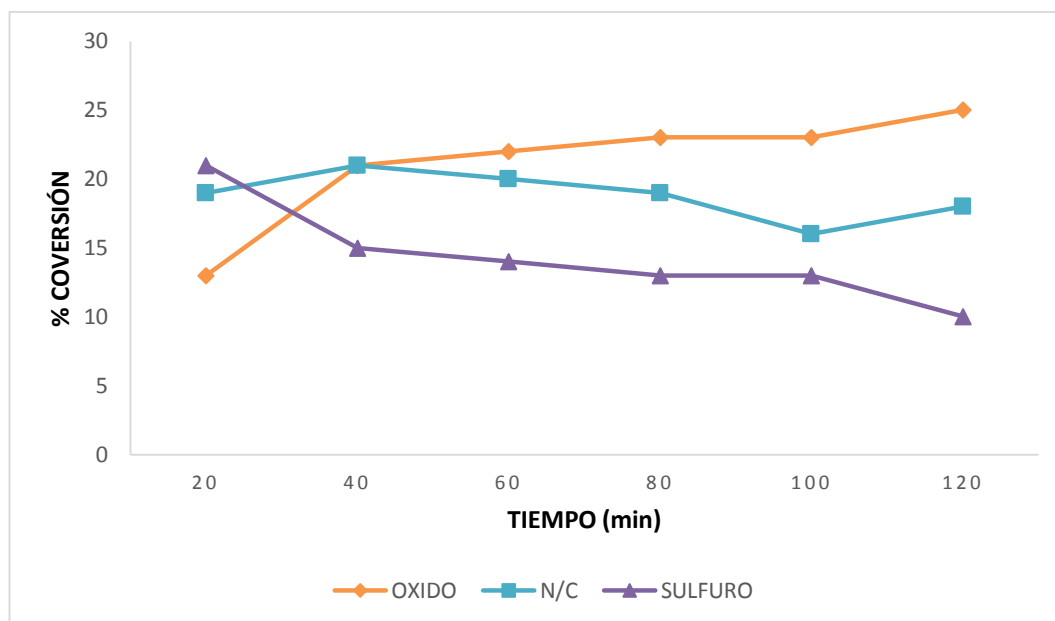


Figura 31 Conversión de tiofeno en función del tiempo del catalizador bimetalico de Níquel-Vanadio con urea

Los catalizadores bimetalicos poseen en la mayor cantidad de fases nitruradas y oxídicas, resultado mostrado mediante DRX (véase figura 22), lo que coincide con el hecho de tener, con excepción del bimetalico con urea y monometalico de vanadio con EDTA, las mayor conversiones respecto a los demás catalizadores.

Los catalizadores sintetizados con EDTA presentan mayores conversiones, lo que lo hace un mejor compuesto organico para la elaboración de catalizadores debido a que genera una mejor distribucion de las fases activas del catalizador.

Los porcentajes de los elementos contenidos en dichos catalizadores se obtuvieron a través del análisis químico elemental del post-tratamiento de cada uno de los mismos, y los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Análisis Químico Elemental de los Catalizadores metal-orgánicos en peso post-tratamiento de hidrodesulfuración

Catalizadores		Compuestos								
		Sin Complejo			EDTA			Urea		
		%C	%N	%S	%C	%N	%S	%C	%N	%S
Ni	O	0,30	1,50	0,10	10,20	3,28	0,16	1,70	2,52	0,01
	N/C	0,20	1,41	0,23	10,01	3,20	0,36	1,53	2,03	2,10
	S	0,22	1,21	2,40	9,22	2,87	3,22	0,95	0,98	5,25
V	O	12,50	2,40	0,00	12,45	2,40	0,00	4,20	7,20	0,00
	N/C	12,84	2,16	0,018	12,84	2,16	0,18	3,82	7,34	0,00
	S	12,03	2,00	2,54	12,03	2,00	2,54	2,55	5,03	2,33
NiV	O	0,20	0,02	0,54	9,84	3,00	0,00	2,22	5,91	0,00
	N/C	0,06	0,10	3,00	8,30	2,75	0,00	2,00	5,00	0,05
	S	0,00	0,01	3,47	7,97	2,09	3,41	1,84	3,25	4,33

Se observa que los porcentajes de azufre contenido en los óxidos son muy bajo, debido a que la fase oxídica no adsorbe al azufre en una cantidad considerable por lo que el azufre retenido en la superficie es únicamente otorgado por el tiofeno y luego es liberado. Esto es debido a la alta estabilidad de las fases oxídicas de los metales. El porcentaje de azufre encontrado en los

sulfuros es el más alto dentro de los catalizadores, algo lógico entendiendo que se realizó la sulfuración, lo que implica que el azufre proveniente del disulfuro de carbono pasó a ocupar el espacio ocupado por la fina capa de óxido del metal. Si a este hecho se le añade que el tiofeno también otorga azufre a la superficie del catalizador creando nuevas fases sulfuradas, entonces el resultado es el esperado. Finalmente el porcentaje de azufre encontrado en los nitruros/carburos, es intermedio entre los catalizadores sulfurados y los que no poseen ningún tratamiento.

Al observar los porcentajes carbono y nitrógeno, se aprecia que los valores registrados para los catalizadores tratados con EDTA presentan una mayor proporción respecto a los catalizadores con urea o sin complejo, afirmando el resultado obtenido en las evaluaciones con tiofeno, que los catalizadores sintetizados con EDTA benefician la mejor distribución de las fases activas, además de otorgarle átomos de carbono y nitrógeno necesario para la formación de fases carburadas y nitruradas. Por el contrario, los catalizadores sin complejo presentan en general los porcentajes más bajos lo que indica que podrían perder su actividad en un menor tiempo debido a la ausencia de fases activas.

IV.3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En esta sección se presentan los resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), técnica que fue aplicada para 3 sólidos, los cuales presentaron mejor actividad en el proceso de hidrodeshidrosulfuración del tiofeno, permitiendo evaluar las características morfológicas de las fases metálicas soportadas.

Las micrografías obtenidas cuentan con distintas magnificaciones dependiendo de la configuración de la superficie observada. Adicionalmente fue realizado el análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) en todas las

muestras, herramienta que permitió conocer la composición química de un punto determinado en el sólido.

En la Figura 32 se observa del lado izquierdo la imagen de MEB del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras que del lado derecho se aprecia la imagen de catalizador post-tratamiento. En ambos caso es posible visualizar la presencia de cristales muy dispersos sobre la superficie del soporte. Los puntos más claros son los sitios donde se concentra el metal, mientras que el soporte es posible observarlo como una zona lisa. En general se observan patrones morfológicos amorfos con tamaño promedio de partícula entre 20 y 25 micras, que cuentan con una buena dispersión sobre la superficie de la alúmina.

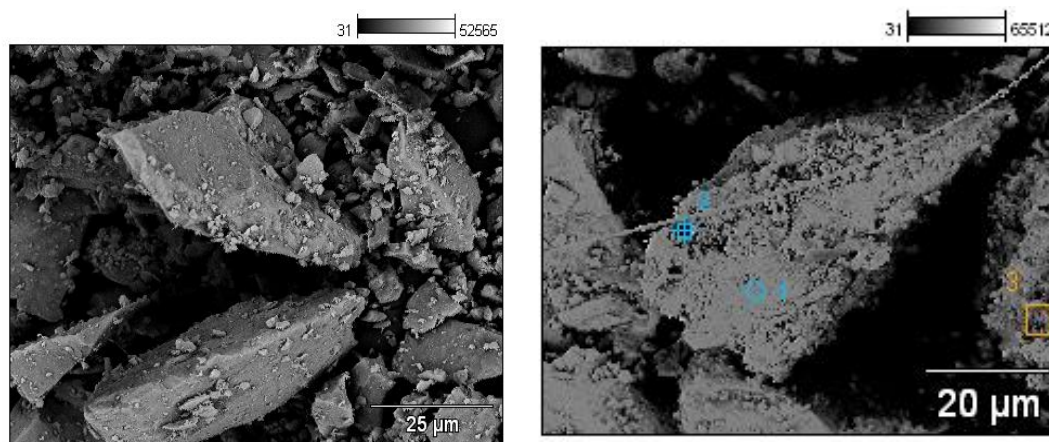


Figura 32 Estructura morfológica del catalizador monometálico de níquel con sin complejo bajo el efecto de pre-sulfuración, según microscopía electrónica de barrido.

Para identificar y determinar la composición de las especies químicas detectadas en las imágenes se emplearon los datos proporcionados por EDX para distintos puntos escogidos durante el estudio, los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7 Porcentaje en peso de los elementos presentes en zonas específicas del catalizador monometálico de níquel sin complejo post-evaluación, bajo el efecto de pre-sulfuración.

	%Al	%S	%Ni
Punto 1	82,68	9,89	3,83
Punto 2	74,42	13,17	5,42
Punto 3	78,93	-	15,14

La composición es mayoritariamente aluminio, debido a una mayor presencia de alúmina, en algunos puntos no logra observarse azufre y esto es por la dificultad de identificar algunas especies por el microscopio.

En la Figura 33 se observa la imagen de MEB del catalizador $\text{NiV}/\text{Al}_2\text{O}_3$, luego de sintetizado y post-tratamiento. El catalizador presenta un fuerte desgaste químico producto de su síntesis y puede observarse en el lado izquierdo de la figura. La imagen muestra una estructura amorfa lo que confiere una mayor área superficial a la alúmina.

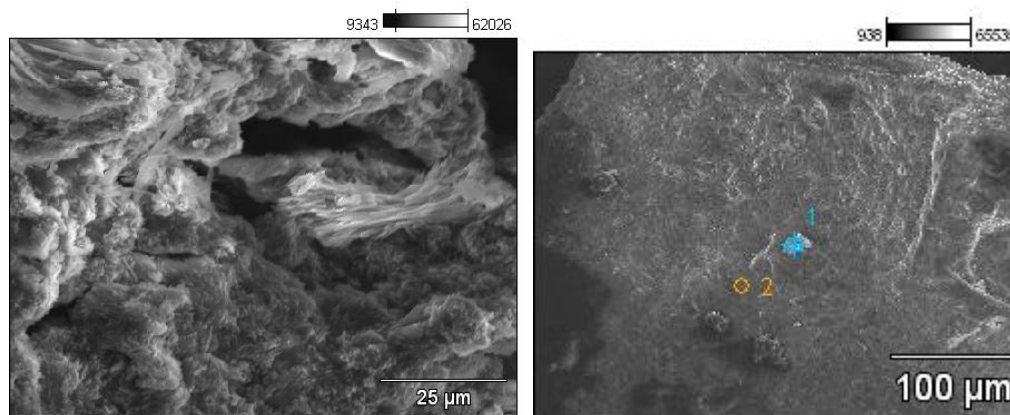


Figura 33 Estructura morfológica del catalizador bimetálico de níquel-vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración, según microscopía electrónica de barrido.

Del lado derecho de la figura 33 muestran puntos escogidos sobre el sólido post-tratamiento, con la intención de conocer su composición química mediante EDX, los resultados de ambos puntos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8 Porcentaje en peso de los elementos presentes en zonas específicas del catalizador bimetálico de níquel-vanadio con EDTA post-tratamiento, bajo el efecto de pre-sulfuración.

	%Al	%S	%V
Punto 1	23.85	1.41	2.53
Punto 2	36.34	3.05	6.19

No se logra identificar mediante EDX presencia de níquel en el catalizador, comportamiento que puede explicarse debido a la característica migratoria del níquel, por lo que en los puntos analizados no logra apreciarse. El porcentaje de azufre presentado en los puntos es bajo considerando el porcentaje de azufre mostrado por el análisis químico elemental, por este motivo se realizó un mapeo sobre la superficie del sólido, mostrado en la figura 34 con la finalidad de observar cómo se encuentran distribuidos los elementos sobre el mismo.

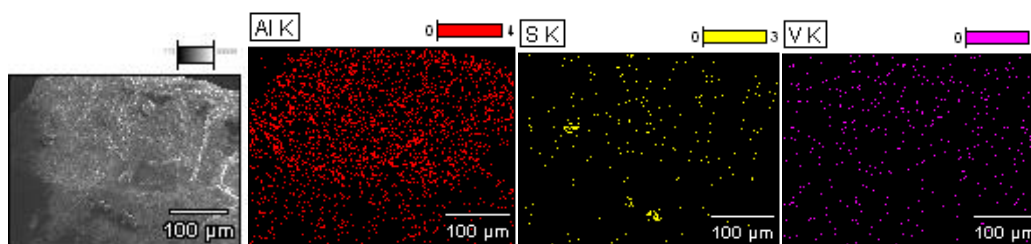


Figura 34 Mapeo sobre el catalizador bimetálico de níquel-vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración

Se observa mayoritariamente la presencia de aluminio debido a la alúmina, así como también el vanadio y el azufre disperso por toda la superficie lo que indica la existencia de fases activas a lo largo de la superficie del catalizador.

Por último se tiene MEB del catalizador de vanadio con EDTA donde se muestra un sólido amorfo con gran cantidad de compuesto orgánico sobre la superficie del catalizador, además de poca presencia de poros, confirmando el valor obtenido por el análisis de área superficial específica obteniendo un valor de 38,89 m²/g mostrado en la tabla 5.

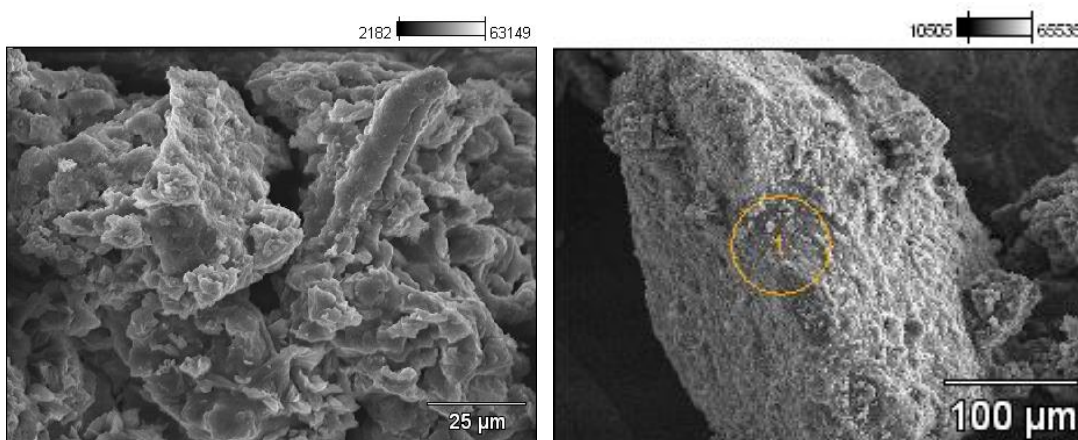


Figura 35 Estructura morfológica del catalizador monometálico de vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración, según microscopía electrónica de barrido.

Luego del proceso de HDS se observan en menor cantidad la presencia del compuesto orgánico, cubriendo la superficie de la alúmina. Se tomó un único punto para su análisis mediante EDX al considerar que toda su estructura es de composición similar. Los resultados se encuentran en la tabla 9.

Tabla 9 Porcentaje en peso de los elementos presentes en zonas específicas del catalizador monometálico de vanadio con EDTA post-tratamiento, bajo el efecto de pre-sulfuración.

	% Al	%V	% O
<i>Punto 1</i>	22.02	12.62	7.62

Los resultados de este análisis muestran la presencia de vanadio, aluminio y oxígeno en el sólido, lo que indica que esta partícula específica es uno de los sitios activos del catalizador, responsable de la conversión de tiofeno. Adicionalmente, se realizó un mapeo al sólido mostrado en la figura 36, donde se identifica la dispersión de los elementos en el sólido, revelando una distribución uniforme, beneficiando la existencia de fases activas en toda la superficie del catalizador.

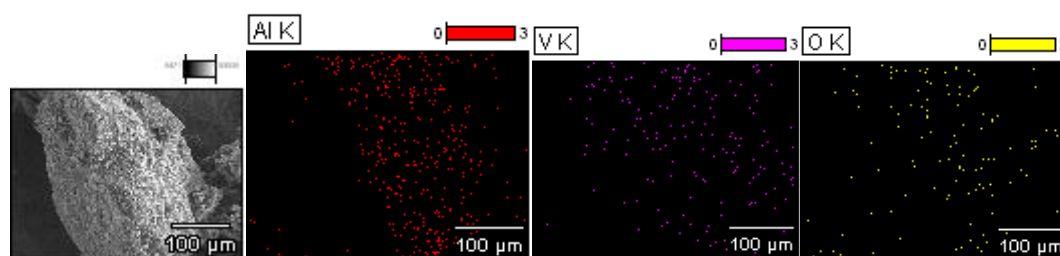


Figura 36 Mapeo sobre el catalizador monometálico de vanadio con EDTA bajo el efecto de pre-sulfuración

Los resultados obtenidos de microscopia electrónica de barrido coinciden con lo reportado por Pfaff (2011) donde obtuvo catalizadores con alta área específica y alta dispersión de estructuras carburadas y nitruradas de metales de transición. De igual forma las condiciones en que se llevaron a cabo las reacciones influyeron sobre la dispersión de las fases obtenidas, siendo el EDTA el responsable principal de la alta dispersión observada al ser fuente de carbono y nitrógeno que reduce la posibilidad de formación de aglomeraciones y limitaciones por difusión que se presentan cuando la fuente proviene únicamente de gases de síntesis.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Al realizar la síntesis de los catalizadores con hidrogeno (H_2), se favorece la obtención de sólidos de alta área superficial específica con la formación de una mezcla de fases carburadas y fases nitruradas dispersas por toda la superficie del soporte teniendo mayor probabilidad de fases activas.
- La temperatura óptima para la síntesis de los catalizadores se encuentra entre los $500^{\circ}C$ y los $700^{\circ}C$
- La técnica analítica de difracción de rayos X no es concluyente para determinar las fases formadas en los catalizadores soportados y debe soportar su resultado en otras técnicas analíticas.
- Los compuestos orgánicos EDTA y urea aumentan significativamente la cantidad de nitrógeno y carbono presente en los sólidos, aumentando la probabilidad de obtener fases carburadas o nitruradas en los catalizadores.
- Los catalizadores sintetizados con EDTA como compuesto acomplejante disminuyen el área superficial específica respecto a los sintetizados con urea o sin compuesto orgánico.

- Los sólidos monometálicos de níquel presentan en su mayoría mayores conversiones que los monometálicos de vanadio debido a la propiedad hidrogenante del níquel.
- Con el pre tratamiento con disulfuro de carbono de los catalizadores antes de la reacción de hidrodesulfuración se alcanzan mayores conversiones de tiofeno.

RECOMENDACIONES

Con la finalidad de mejorar el presente trabajo especial de grado, se plantean las siguientes recomendaciones para optimizar ciertas etapas de la investigación, como la metodología de síntesis y caracterización de los sólidos obtenidos

- Realizar técnicas de caracterización complementarias después de la evaluación catalítica, para observar detalladamente los cambios en las propiedades de los sólidos.
- Preparar complejos precursores metal-orgánico con otras fuentes de carbono y nitrógeno distintas al EDTA y urea para estudiar su beneficio y mejora en el área superficial específica.
- Elaborar precursores metálicos empleando Alúmina en pellet para estudiar su influencia en el proceso catalítico.
- Realizar análisis catalíticos adicionales para comprobar la actividad de los sólidos sintetizados en otras reacciones de hidrotratamiento, como hidrogenación (HID) e hidrodeshidratación (HDA).

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Dalama, K. y Stanislaus, A. (2011).** *Temperature programmed reduction of $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA.* *Thermochimica Acta*, 520, 67-74.
- Austin, George T. (1984)** *Shreve's Chemical process Industries*. Fifth Edition. USA. McGraw-Hill Book Company.
- Azizi, N., Ahmed Ali S., Alhooshani, K. y col. (2013).** *Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports.* *Fuel Processing Technology*, 109 (2013), 172–178.
- Badoga S., Sharma, R., Dalai, A. y col. (2014).** *Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA.* *Fuel*, 128, 30–38.
- Betancourt, P., Marrero S., Pinto-Castilla, S. (2013).** *V-Ni-Mo sulfide supported on Al_2O_3 : Preparation, characterization and LCO hydrotreating.* *Fuel Processing Technology*, 114, 21–25.
- Calderon, M (2011)** *Hidrotratamiento y Reformado*. [es.scribd.com] de: <https://es.scribd.com/doc/72805398/HIDROTRATAMIENTO-Y-REFORMADO>.
- Chouzier Sandra, y col. (2011).** *HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes.* *Applied Catalysis A: General* 400, 82-90.

Corma, A. y Kumar, D. (1998). *Materiales mesoporosos en catálisis*. Simposio Iberoamericano de Catálisis. Cartagena de Indias, Colombia.

Droguett, S. (1983). *Elementos de catálisis heterogénea*. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington.

Fogler, H. Scott (2001). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*. Tercera Edición. México. Pearson Educación.

Giordano, Christian y col (2009). *Metal Nitride and Metal Carbide Nanoparticles by a soft Urea Pathway*. *Chem. Mater.* 2009, 21, 5136–5144.

Jankovic B. y col. (2009). *A kinetic study of non-isothermal decomposition process of anhydrous nickel nitrate under air atmosphere*. *Physica B*, 404, 2263-2269.

Jiao, D., Ma, Y., Cao, F. (2011). *Hydrodesulfurization catalyst prepared by urea-matrix combustion method*. *Particuology*, 10, 468– 474.

Kaluža, L., Palcheva, R., Spojakina, A., Jirátová, K., Tyuliev, G. (2012). *Hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Co, Ni and B modified Al₂O₃ from Anderson heteropolymolybdates*. *Procedia Engineering*, 42, 873 – 884.

Kim, T., Ryu, J., Min-Ji, K. y col (2014). *Characterization and analysis of vanadium and nickel species in atmospheric residues*. *Fuel* 117, 783-791.

Kirk, Raymond. Othmer, Donald F. (1961). Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo II. Uteha.

Krstić, V. (2002). *Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído.* Memoria presentada para optar al grado de Doctora. Universidad de Cantabria. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica.

Lai, W., Pang, L., Zheng, J. y col. (2013). *Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo–Al₂O₃ catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization.* Fuel Processing Technology, 110, 8–16.

Laitinen, H. (1982). *Análisis químico.* 2da edición. España. Editorial Reverte.

Liu, C., Zhou, Z., Daudina, A., Huang, Y., y col. (2014). *Support Effects on Thiophene Hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al₂O₃ and Co-Mo-Ni/TiO₂-Al₂O₃ Catalysts.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 22(4), 383—391.

M.E. Brown (2001) “Introduction to Thermal Analysis” Second Edition, Techniques and Applications Kluwer Academic Publishers

Martínez, Isis (2012) *Evaluación del efecto dopante del vanadio en catalizadores tipo CoMoS y NiMoS, empleados en la hidrodeshulfuración de tiofeno.* (Tesis de pregrado inédita). Universidad Central de Venezuela.

Medina, Simón (2012). *Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en hidrodeshulfuración, de nitruros de níquel y vanadio soportados, por el método de reacción a temperatura programada.* (Tesis de Pregrado inédita). Universidad Central de Venezuela.

Nikulshin, P., Salnikov V., Mozhaev, A. et al. (2014). *Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions.* Journal of Catalysis, 309, 386–396.

Oyama, S.T. (1996) *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*, First Edition. Blackie Academic & Professional.

Pfaff, C., González, D. y col (2011) *Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en HDS, de nitruros de níquel y vanadio soportados en alúmina por impregnación y mezcla mecánica, a partir del método de reacción a temperatura programada.* XVIII congreso venezolano de catálisis, 28-30

Sonar, Swapnil S.; Amol H. Kategaonkar, Madhav N., y col. (2009). *Ammonium metavanadate: an effective catalyst for synthesis of α -hydroxyphosphonates.* ARKIVOC 2: 138-148.

Soogund, D., Lecoura, P., Daudina, A., y col. (2010). *New Mo–V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues.* Applied Catalysis B: Environmental, 98, 39–48.

Sundaramurthy V, y col. (2006). *Comparison of P-containing γ -Al₂O₃ supported Ni-Mo bimetallic carbide, nitride and sulfide catalysts for HDN and HDS of gas oils derived from Athabasca bitumen.* Applied Catalysis A: General 311, 155-163.

Taniguchi, M., Ingraham, T.R. (1964). *Mechanism of thermal decomposition of Ammonium metavanadate.* Extraction metallurgy Division, Mines Branch, Department of Mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada.

Villasana, Y., Escalante, Y., Rodríguez, J. y col. (2014). *Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalysts.* Catalysis Today, 220– 222 (2014), 318–326.

Volpe, L.; Boudart, M. J. (1985). *Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I. Nitrides.* Journal of Solid State Chemistry. Volume 59, Issue 3, 332–347

Wolfgang Brockner, y col. (2007). *Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in comparison to $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.* Thermochimica Acta 456 (1), 64-68.

Xinghua, Z., Tiejun, W., Longlong M., y col. (2013). *Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst.* Bioresource Technology, 127, 306–311.

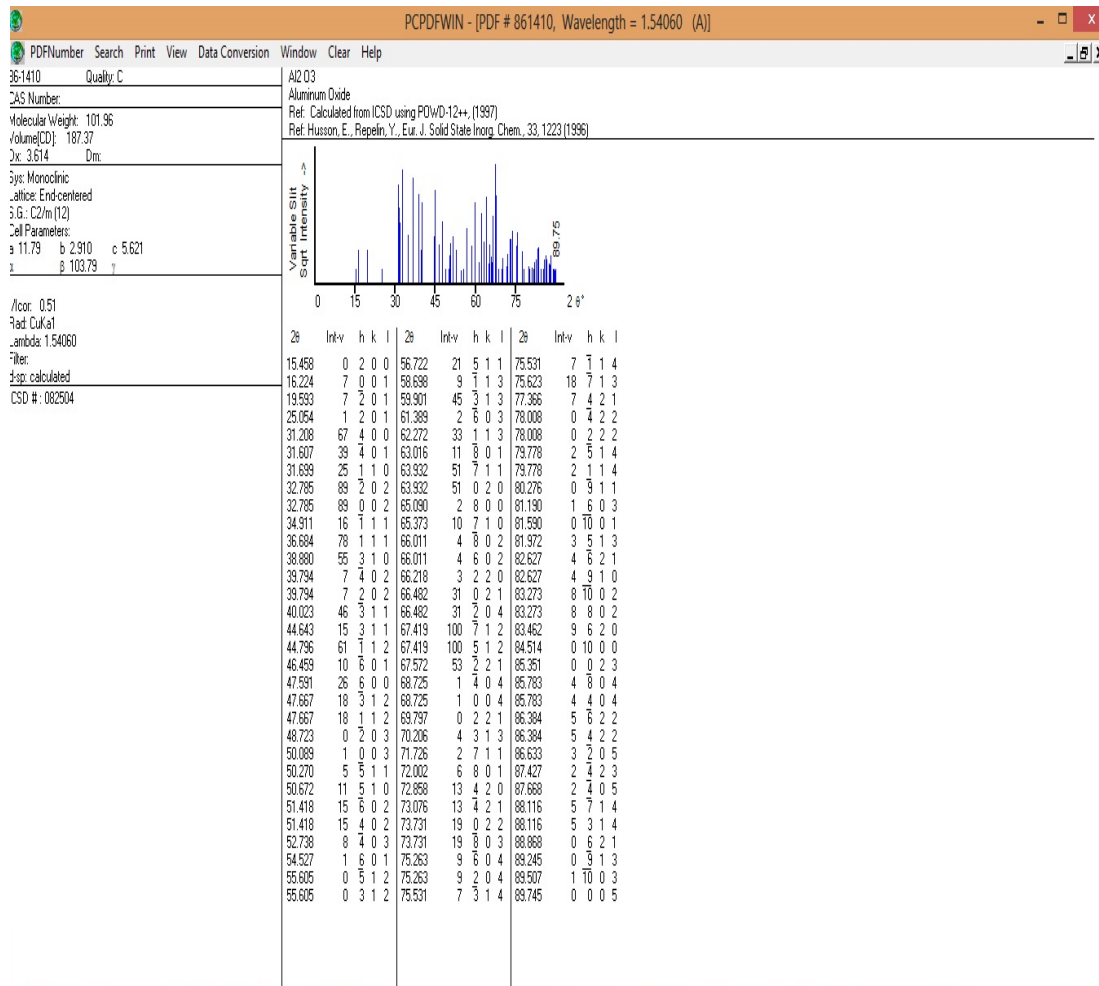
APÉNDICES

Apéndice A. Plantillas de la base de datos PDF de Cristalografía

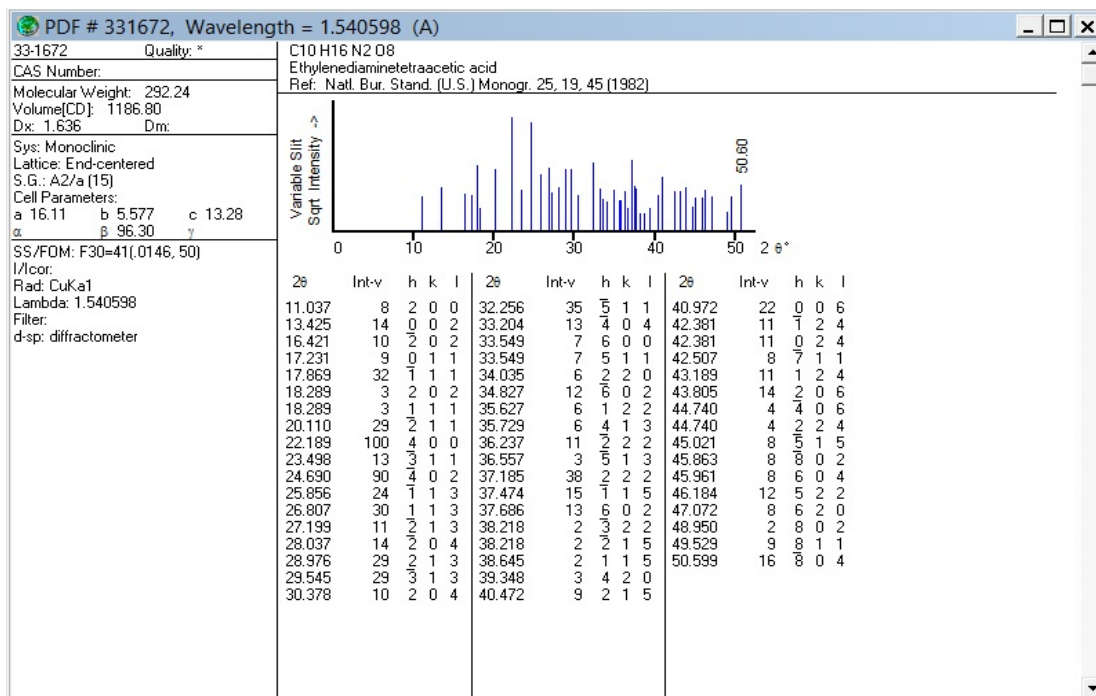
Tarjetas de los patrones de difracción

Las tarjetas de los patrones de difracción que se muestran a continuación son las encontradas en la base de datos del Power Diffraction File of International Center of Diffraction Data para el análisis de los DRX.

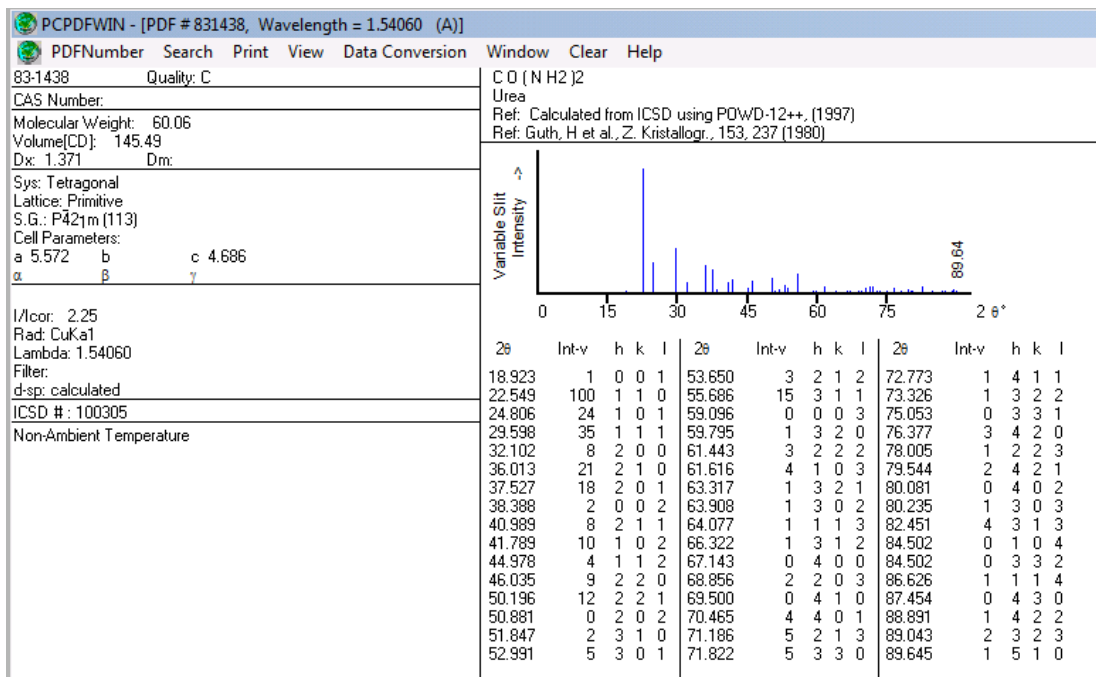
- Alúmina



- EDTA

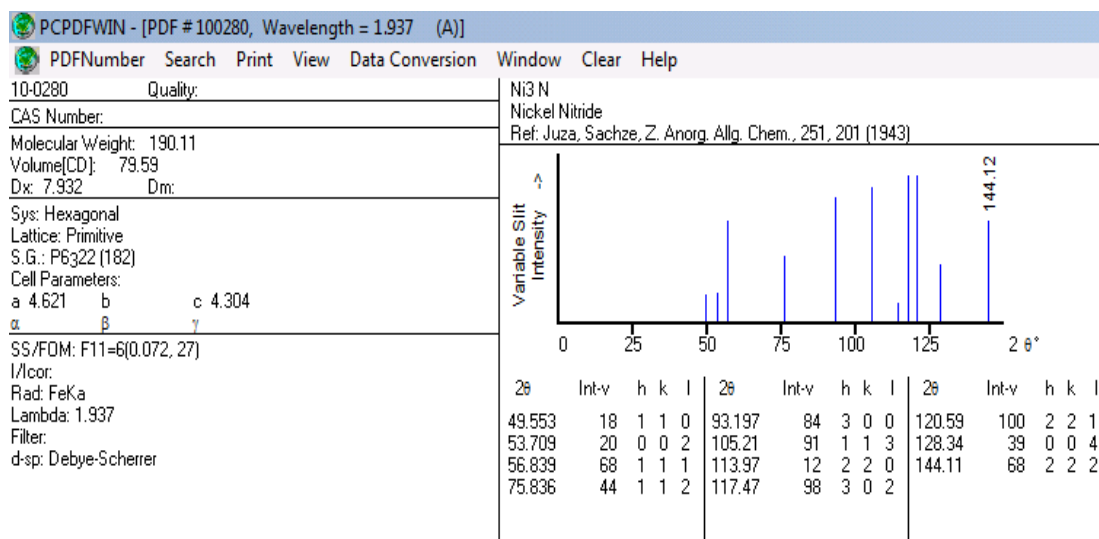


- Urea

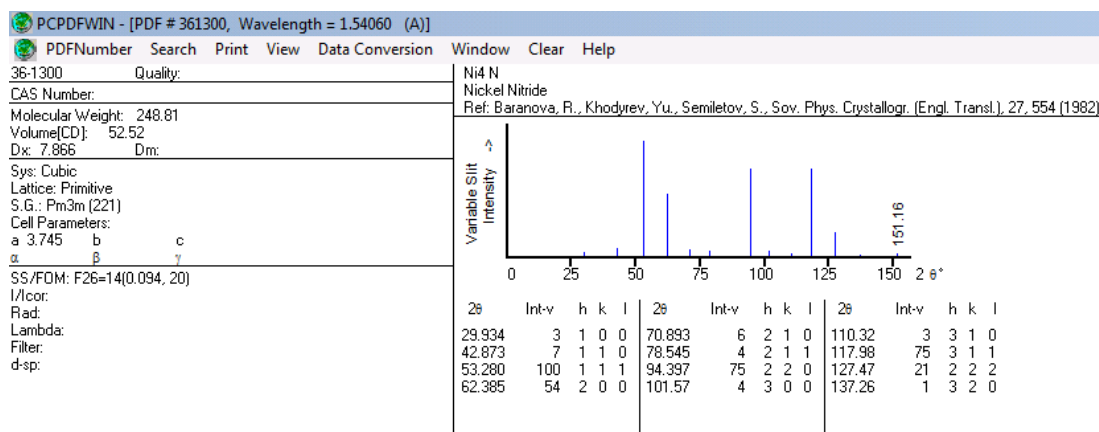


Compuestos de Níquel:

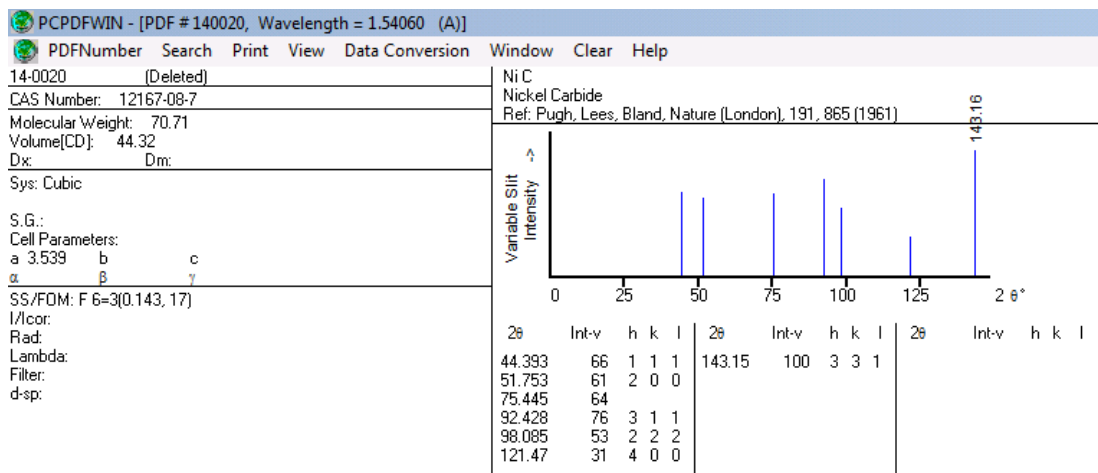
- Nitruro de Níquel (Ni_3N)



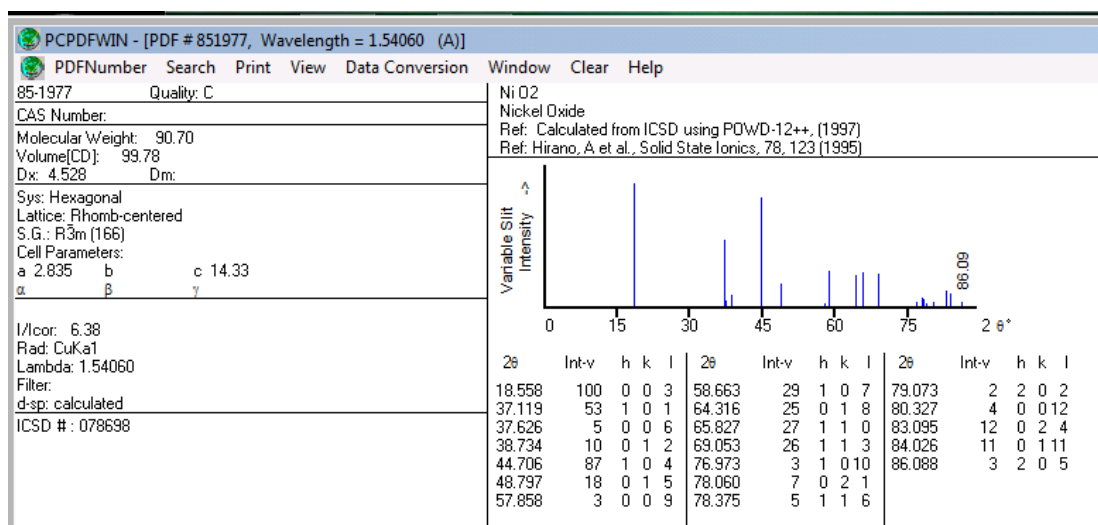
- Nitruro de Níquel (Ni_4N)



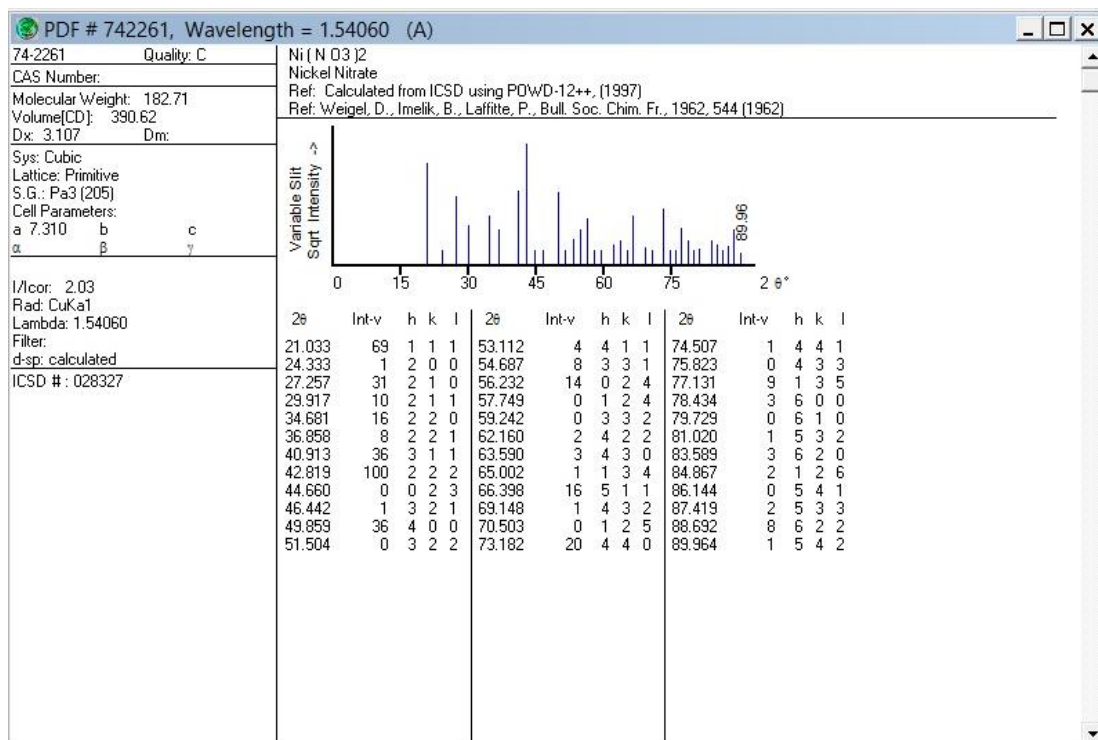
- Carburo de Níquel (NiC)



- Óxido de Níquel (NiO₂)

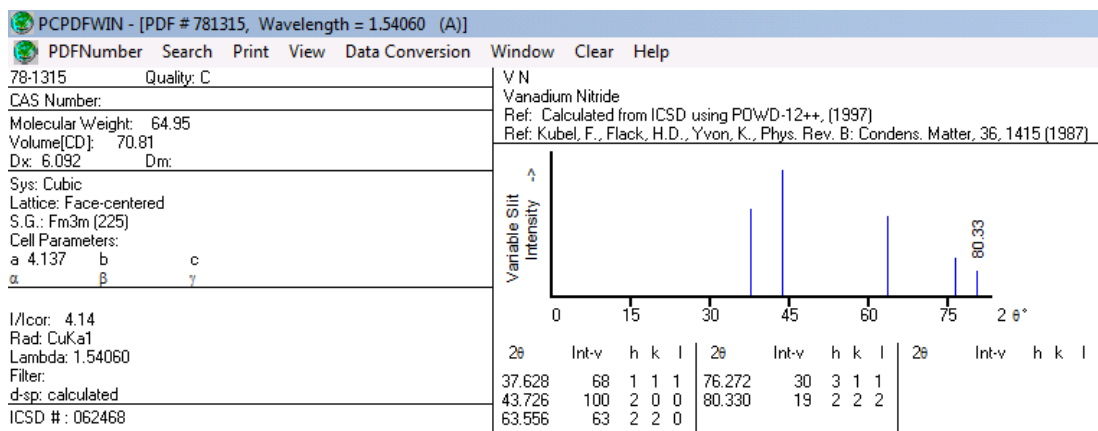


- Nitrato de Níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$):

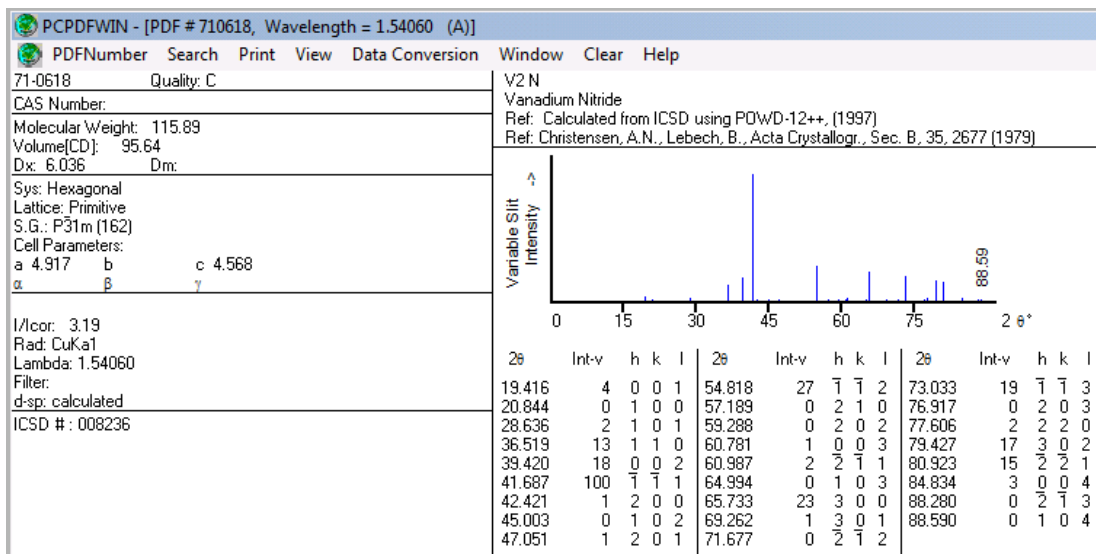


Compuestos de Vanadio:

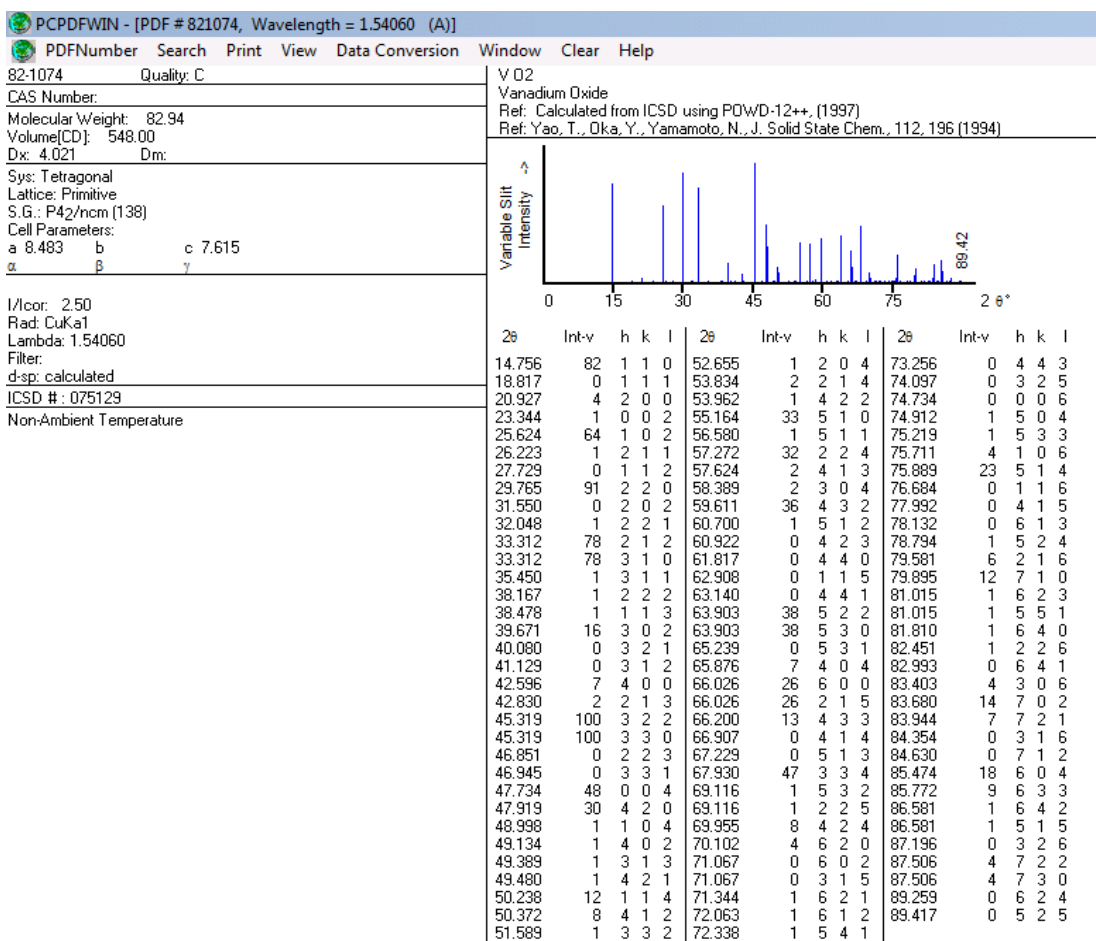
- Nitrato de Vanadio (VN)



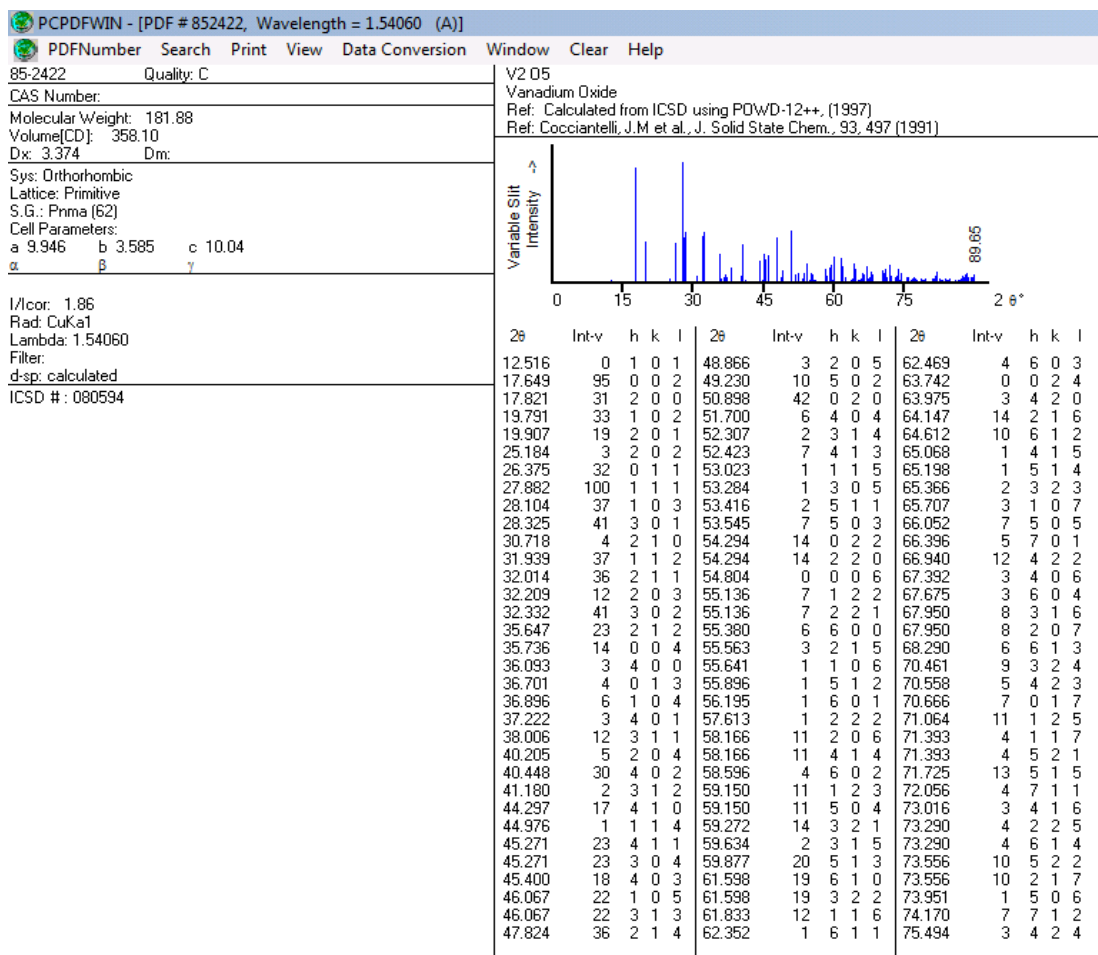
- Nitrato de Vanadio (V₂N)



- Óxido de Vanadio (VO₂)



- Óxido de Vanadio (V₂O₅)



Apéndice B. Técnica de Área superficial específica por el método de BET

El método BET está basado en la teoría de adsorción en multicapas de Brunauer, Emmett y Teller. La suposición fundamental indica que las fuerzas activas en la condensación de gases también son responsables de la energía de enlazamiento en la adsorción multimolecular. Solo la primera capa de moléculas adsorbidas, en contacto con la superficie del adsorbente, está sujeta por fuerzas adsorptivas, dando origen a la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. La teoría supone que estas fuerzas actúan solo sobre un pequeño rango de moléculas, lo que es llamado monocapa, por lo que la segunda y subsiguientes capas moleculares no son atraídas por estas fuerzas. Se considera constante el calor de adsorción de la segunda y siguientes capas, el cual es igual al calor de condensación de la especie adsorbida.

La ecuación empleada en la determinación del área superficial por el método BET se muestra a continuación:

$$V = \frac{V_m * C * P}{(P_o - P) * (1 + (C - 1) * \frac{P}{P_o})} \quad (1)$$

Donde:

V: Volumen adsorbido del gas (m³)

V_m: Volumen de la superficie porosa (m³)

C: Constante (m³)

P: Presión en la fase gaseosa (atm)

P_o: Presión de saturación del gas (atm)

El valor de la constante C puede determinarse a través de la siguiente expresión:

$$c \equiv EXP\left(\frac{qp - qL}{R * T}\right)$$

Donde:

qp: Calor de absorción de la primera capa

qL: Calor de licuefacción del adsorbente

R: constante de los gases ($L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T: Temperatura

Apéndice C. Difracción de Rayos X (DRX).

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de onda corta, producida por la aceleración de los electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de orbitales internos de los átomos. El impacto producido entre la radiación y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a la dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por un cristal, hay interferencia entre los rayos dispersados y en consecuencia ocurre el fenómeno de fracción. Se emplea la ley de Brägg para explicar este fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, y que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal, esta ley viene dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

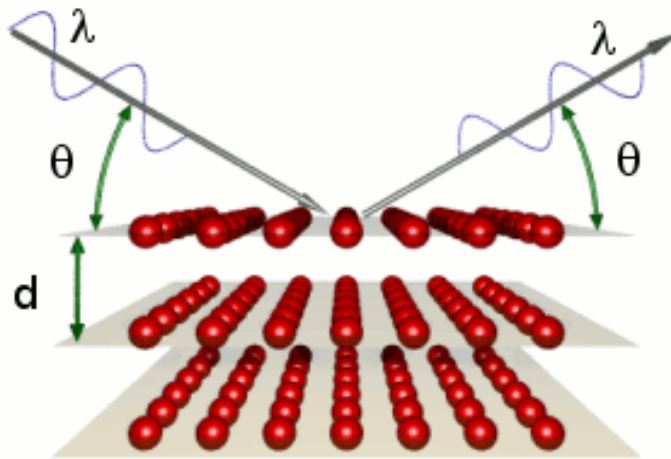
Donde:

n =Índice de refracción del medio.

λ =Longitud de onda de la radiación incidente.

d =Distancia entre los planos.

θ =Ángulo máximo de difracción o ángulo de Bragg.



La difracción de rayos en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas siendo esta su huella dactilar tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

ÁPENDICE D. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB – EDX).

Se basa en el principio de la microscopía óptica, donde se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, consiguiendo así resoluciones superiores a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de electrones en la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras.

APLICACIONES:

- Estudio Morfológico de polímeros, cerámicas, metales, polvos, obras de arte y estructuras arquitectónicas, tejido u órgano de animales y vegetales, etc.
- Estudio Cristalográfico de fases, bordes de grano y planos cristalinos
- Caracterización de catalizadores
- Pericia forense y Reconocimiento de fósiles
- Observación de transformaciones de fases: “In situ” producidos por efectos de temperaturas hasta el orden de los 1000 °C.
- Estudios de corrosión y composición química de Materiales
- Observar, analizar y explicar fenómenos que ocurren a nanoescala
- Estudios de ultraestructura de tejidos vegetales y animales
- Reconocimiento de virus y Estudio de citoquímica