

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



EVALUACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Pd-Mo PARA EL
HIDROTRATAMIENTO PROFUNDO DE LIGHT CYCLE OIL

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Manuel E.
Tovar F. para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Octubre 2013

Yo Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa, Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Dra. Celia Susana Pinto, Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, Certificamos que, el presente Trabajo especial de grado, titulado:

“EVALUACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Pd-Mo PARA EL
HIDROTRATAMIENTO PROFUNDO DEL LIGHT CYCLE OIL”

Que presenta el Br. Manuel Tovar, para aspirar al título de Licenciado en Química, se está realizando en el Laboratorio de Tratamiento Catalítico de efluentes de la Escuela de Química de la UCV, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dr. Paulino J Betancourt Figueroa.

Dra. Celia Susana Pinto Castilla.

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "EVALUACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Pd-Mo PARA EL HIDROTRATAMIENTO PROFUNDO DEL LIGHT CYCLE OIL". Presentado por el Br. Manuel Tovar, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa

(Tutor)

Dra. Celia Susana Pinto

(Tutor)

Dra. Carolina Corao

(Jurado)

Dr. Jimmy Castillo

(Jurado)

RESUMEN

El mejoramiento de crudos pesados se ha vuelto una necesidad cada vez más imperiosa para la industria petrolera a nivel mundial. En este ámbito el hidrotratamiento ha figurado como uno de los procesos catalíticos más eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos sulfurados, nitrogenados y aromáticos de las corrientes dentro de las refinerías. La revalorización de la corriente de LCO, que es un subproducto que proviene de las unidades de craqueo catalítico y que posee un alto contenido de aromáticos y de azufre, es particularmente importante para ser incluido dentro del pool de diesel.

El proceso de hidrotratamiento para el estudio en el mejoramiento de cortes de LCO se llevó a cabo sobre moléculas modelo y una fracción real, en un reactor operado en flujo continuo a alta presión, y temperatura constante ($T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$), donde se trataron soluciones de tiofeno (10%p/p), tolueno (30%p/p) y piridina (10%p/p) para ensayar las reacciones de HDS, HYD y HDN. Para ello se utilizaron catalizadores de Pd-Mo soportados sobre alúmina y MCM41 los cuales fueron sintetizados en la Universidad de Oriente Núcleo Cumana. Los mismos fueron presulfurados con CS_2 *in situ* antes de dar inicio a la reacción a $T= 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica de hidrógeno. Los catalizadores fueron caracterizados por técnicas texturales y de superficie, área específica BET (AE-BET) y tamaño de poro, espectroscopía infrarroja (IRFT), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental (ICP-AEE). Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases (GC-FID).

En este trabajo se observó que los catalizadores de PdMo soportados arrojaron mejores resultado de conversión en las reacciones de HDS y HYD, en las cuales se obtuvieron conversiones hasta 98%. Por otro lado, en las reacciones de HDN se observó que a mayor contenido de paladio afecta la actividad del catalizador en dicha reacción.

En las reacciones con LCO se observó un aumento en la actividad de los catalizadores hacia las reacciones de hidrodeshidrosulfuración con el incremento del contenido de Paladio, en el caso de hidrodeshidrogenación la tendencia fue la contraria. Sin embargo los valores máximos alcanzados siempre fueron comparables e inclusive mayores que aquellos logrados con los catalizadores industriales, por lo que se puede indicar que los catalizadores estudiados en el proceso de hidrotreatmento catalítico podrían ser eficientes para el mejoramiento de la corriente de LCO.

ÍNDICE

	Pág.
1. Introducción.....	1
2. Revisión bibliográfico.....	3
2.1. La energía.....	3
2.2 Perspectivas del mercado energético mundial.....	3
2.3 Venezuela y el mercado de petróleo mundial.....	5
2.4. El Petróleo.....	6
2.4.1. Composición química del petróleo.....	6
2.5. Compuestos Heteroatómicos presentes en el crudo.....	8
2.5.1. Compuestos de azufre.....	8
2.5.2. Compuestos nitrogenados.....	10
2.6. El diesel.....	11
2.6.1. Propiedades del diesel.....	12
2.6.1.1. Índice de cetano.....	12
2.7. Light Cycle Oil (LCO)	16
2.8. Acta del aire limpio.....	18
2.9. Hidrotratamiento.....	19
2.9.1. Reacciones de hidrotratamiento.....	20
2.9.1.1. Hidrodesulfuración (HDS).....	20
2.9.1.2. Hidrogenación (HYD).....	22

2.9.1.3. Hidrodesnitrogenación (HDN).....	23
2.10. Catalizadores.....	24
2.10.1. Catalizadores de hidrotratamiento.....	26
3. Antecedentes.....	27
4. Objetivos.....	29
5. Metodología experimental.....	30
5.1. Reactivos.....	30
5.2. Síntesis de catalizadores.....	30
5.3. Caracterización.....	32
5.4. Sistema de reacción.....	34
5.5. Esquema de trabajo.....	37
6. Resultados y discusión.....	38
6.1. Análisis de los Catalizadores.....	38
7. Reactividad.....	50
7.1 Reacciones de hidrotratamiento con moléculas modelo.....	50
7.1.1 Hidrodesulfuración.....	50
7.1.2 Hidrogenación.....	54
7.1.3 Hidrodesnitrogenación.....	55
7.2 Reacciones de hidrotratamiento (LCO).....	57
8. Conclusiones.....	63
9. Referencias bibliográficas.....	64

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Adopción de la especificación del diesel de bajo azufre.....	15
Tabla 2. Principales características de un LCO típico.....	17
Tabla 3. Emisión de compuestos de azufre y nitrógeno permitida por la U.E.....	18
Tabla 4. Reactivos y materiales utilizados.....	30
Tabla 5. Condiciones de Reacción en las pruebas catalíticas.....	36
Tabla 6. Resultados del análisis Químico elemental y Área específica de los catalizadores soportados sobre Alúmina.....	39
Tabla 7. Resultados del análisis Químico elemental y Área específica de los catalizadores soportados sobre MCM-41.....	41
Tabla 8. Características del LCO tratado con los catalizadores soportados sobre alúmina.....	60
Tabla 9. Características del LCO tratado con los catalizadores soportados sobre MCM-41.....	61
Tabla 10. Características del LCO tratado con los catalizadores industriales.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Distribución estimada de fuentes de energía para el año 2030.....	4
Figura 2. Años de reservas de petróleo al ritmo de producción del 2010.....	6
Figura 3. Tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo.....	20
Figura 4. Mecanismo de reacción para la HDN de la piridina según Mcllvred.....	24
Figura 5. Representación de la acción de un catalizador.....	25
Figura 6. DFP equipo de hidrogenación, HDN y DDS.....	35
Figura 7. Concentración de especies superficiales de la alúmina en función a pH.....	40
Figura 8. Gráfica volumen de poro vs diámetro de poro de los catalizadores soportados sobre MCM-41.....	42
Figura 9. Espectros IR de catalizadores MCM-41.....	43
Figura 10. DRX (a) PdMo/Al ₂ O ₃ (3-12) ; (b) PdMo/MCM-41(3-12)	45
Figura 11. Micrografía del catalizador Pd/Mo/MCM-41(1-12).....	46
Figura 12. EDX, porcentaje atómico de los elementos presentes.....	47
Figura 13. Micrografía y EDX del catalizador Pd/Mo/MCM-41(2-12).....	48
Figura 14. Morfología del óxido de molibdeno obtenidas a diferentes pH.....	49
Figura 15. Reacciones de hidrodesulfuración.....	51
Figura 16. Esquema propuesto para la hidrogenólisis de la molécula de tiofeno.....	52
Figura 17. Mecanismo sugerido para HDS del tiofeno sobre el catalizador Pd-Mo soportado.....	53
Figura 18. Reacciones de hidrogenación.....	54
Figura 19. Reacciones de hidrodesnitrogenación.....	56

Figura 20. Conversión del LCO con los catalizadores soportados en alúmina	58
Figura 21. Conversión del LCO con los catalizadores soportados en MCM-41	59

1. - INTRODUCCIÓN

La meta de satisfacer la demanda creciente de energía, en las formas y condiciones que nuestra sociedad requiere, es uno de los aspectos más relevantes a los que se enfrenta la humanidad, por la propia importancia de la disponibilidad energética, y por las limitaciones habidas en las reservas y recursos naturales, sumado a esto a la limitada capacidad ambiental de asimilación de los efectos que el consumo de energía produce. La demanda de productos de alto valor del petróleo tales como los destilados medios, gasolina y aceites lubricantes está en aumento, mientras que la demanda de productos de menor valor, tales como los combustibles está disminuyendo. Por lo tanto, la maximización del rendimiento de los productos líquidos de diversos procesos de valorización y los residuos es de atención inmediata para las refinerías. Al mismo tiempo, las preocupaciones ambientales han aumentado, resultando en más rigurosas especificaciones de los productos combustibles. Estas tendencias han hecho hincapié en los procesos que convierten las fracciones más pesadas del petróleo en productos ligeros y limpios, transformándolos en derivados más valiosos.

Específicamente, el diesel es un combustible para transporte con una alta eficiencia de combustión. Como se ha mencionado, el aumento de las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, busca la disminución en las emisiones gaseosas nocivas (SO_x y NO_x). Estas tendencias presentan un desafío para la industria: más combustible diesel debe ser producido y su calidad debe ser mejorada. En particular puede considerarse un producto como el Light Cycle Oil (LCO), proveniente de unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), como un componente importante para el “pool” de diesel. Sin embargo, el LCO posee un alto contenido de compuestos de azufre, nitrógeno y sobre todo de moléculas aromáticas refractarias, por

lo que disminuir el contenido de estos compuestos, es un factor importante para aumentar su valor como combustible e incorporarlo en el pool de diesel.

El objetivo de este trabajo es mejorar las “cualidades” del LCO proveniente de las unidades de FCC de refinerías venezolanas, así como optimizar el rendimiento hacia la producción de diesel. En función a esto, la presente investigación se basará en el estudio de la eficiencia de catalizadores de Pd-Mo soportados sobre γ -alúmina y MCM-41, en reacciones de hidrotratamiento sobre moléculas modelo y una carga real de refinería (LCO).

2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 La energía.

Es la fuerza vital de nuestra sociedad. De ella dependen la iluminación de interiores y exteriores, el calentamiento y refrigeración de casas, el transporte de personas y mercancías, la obtención de alimento y su preparación, el funcionamiento de las fábricas, etc. Hace poco más de un siglo, las principales fuentes de energía eran la fuerza de los animales, la de los hombres y el calor obtenido al quemar la madera. El ingenio humano también había desarrollado algunas máquinas con las que aprovechaba la fuerza hidráulica para moler los cereales, preparar el hierro en las ferrerías, la fuerza del viento en los barcos de vela y los molinos de viento. Pero la gran revolución vino con la máquina de vapor, y desde entonces, el gran desarrollo de la industria y la tecnología han cambiado, drásticamente, las fuentes de energía que mueven la moderna sociedad. Ahora, el desarrollo de un país está ligado a un creciente consumo de energía de combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural [1]

2.2 Perspectivas del mercado energético mundial

De acuerdo con estimaciones de la Comisión Europea [2], entre el período de tiempo comprendido entre 2000 y 2030, la demanda mundial de energía aumentará a un ritmo de 1,8% anual. Este ritmo de crecimiento, parte de las premisas de una media de crecimiento económico anual de 3,1%, un crecimiento demográfico del 1% y una disminución anual de la intensidad energética, éste último factor fuertemente influenciado por los avances tecnológicos y los incrementos en los costos de la energía.

La Agencia Internacional de Energía [3] asegura que el mundo de la energía se enfrenta a una incertidumbre sin precedentes debido a la crisis que afecta a buena parte de las grandes economías. De hecho, estima que el factor clave para el futuro de la energía será el ritmo en que la economía global supere la crisis. Sin embargo, son los gobiernos los que definirán el futuro energético en el largo plazo, de acuerdo a las valoraciones que hagan al cambio climático y a la seguridad energética.

Dicho esto, según las estimaciones, los llamados combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), seguirán dominando el mercado mundial de energía para 2030. De hecho, la distribución sería como la que se muestra en la figura 1.

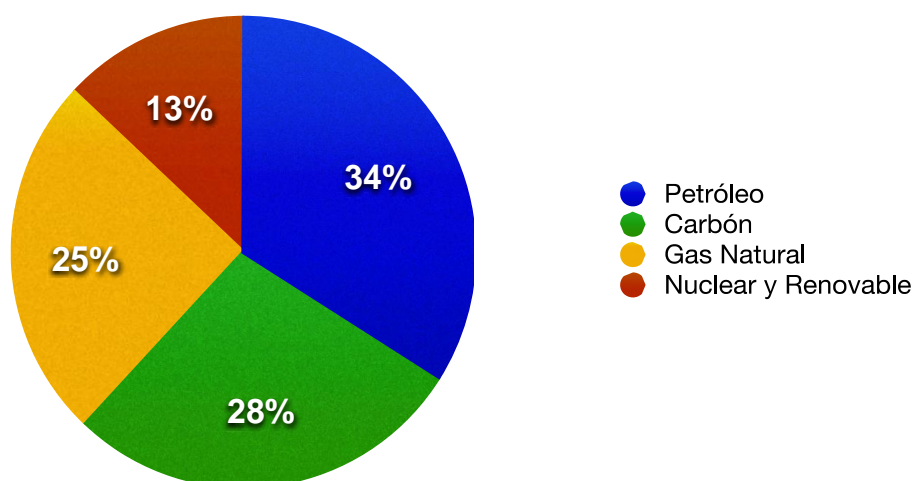


Figura 1. Distribución estimada de fuentes de energía para el año 2030 [2]

Se observa con claridad que se espera que el petróleo siga siendo la principal fuente de energía, seguido muy de cerca por el carbón y el gas natural. La energía nuclear y otras energías renovables apenas si superarán el 10% del suministro de energía.

2.3 Venezuela y el mercado de petróleo mundial

Según la OPEP [4], los países que la conforman cuentan con el 81,33% de las reservas probadas del mundo, frente a los países no OPEP que poseen el 18,67% de dichas reservas. Del total de reservas de los países miembros, alrededor del 65% se concentran en el Medio Oriente. Sin embargo, a nivel individual, Venezuela tiene las mayores reservas probadas del mundo, lo que representa el 24,8% de las reservas de los países OPEP.

El 09 de junio de 2011, el diario The Economist [5] publicó un informe en el cual daba cuenta de que Venezuela, podía suministrar petróleo hasta por más de dos siglos (234,1 años, según las cifras), de seguir con el ritmo de producción de 2010. En base a esta información, el país que le seguía a Venezuela y que podía suministrar petróleo por más de ciento veinte años era Irak. Países como China, Brasil e incluso Estados Unidos, podrían consumir sus reservas en un lapso de entre 9,9 años en el caso del China y 18,3 años en el caso de Brasil. Puede verse el caso de algunos países en la figura 2.

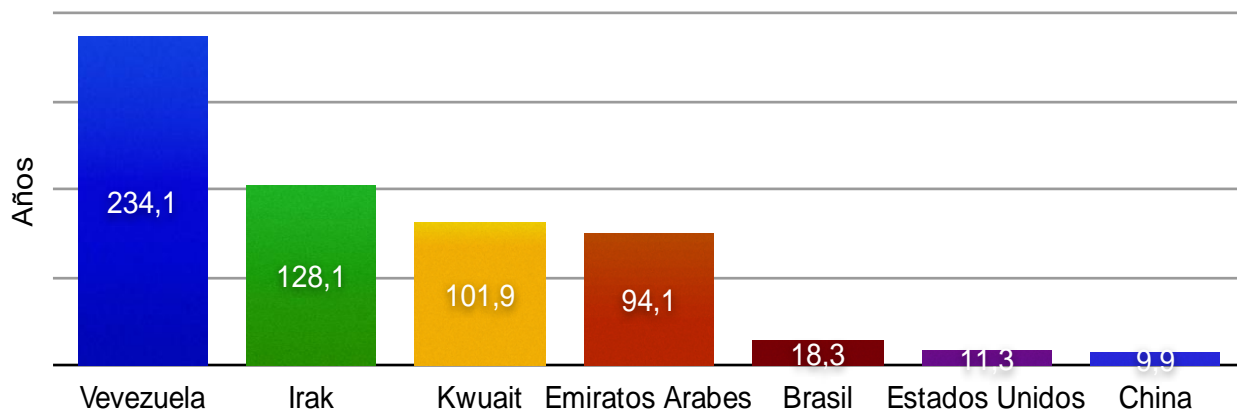


Figura 2. Años de reservas de petróleo al ritmo de producción de 2010. Elaborado con datos de la The Economist [5]

2.4 El Petróleo.

Es una mezcla compleja no homogénea, de composición variable de hidrocarburos de diferentes puntos de ebullición, y otros compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno, nitrógeno y metales. La naturaleza y proporción de estos compuestos dependen del origen, evolución del crudo y de la fracción considerada [2]

2.4.1 Composición Química.

La composición del crudo es muy amplia, pudiéndose clasificar los grupos de sus componentes de la siguiente manera [1] :

- Hidrocarburos saturados o parafinas. De formula general C_nH_{2n+2}
- Hidrocarburos etilénicos u olefinas (C_nH_{2n})
- Hidrocarburos acetilénicos (C_nH_{2n-2})
- Hidrocarburos cíclicos. Naftenos
- Hidrocarburos bencénicos o aromáticos (C_nH_{2n-6})
- Compuestos oxigenados (derivados de hidrocarburos etilénicos, por oxidación y polimerización)
- Compuestos sulfurados (tiofénicos, benzo y di-benzo tiofénicos)
- Compuestos nitrogenados cíclicos (piridínicos y pirrolicos)
- Trazas de compuestos metálicos, tales como sodio (Na), hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V), plomo (Pb), etc. Esencialmente Ni y V.

La presencia de estos últimos compuestos nombrados, (sulfurados, nitrogenados, y metales) dentro del crudo está distribuida en fracciones de destilados con un amplio rango de puntos de ebullición, pero generalmente la concentración de los mismos aumenta en las fracciones de punto de ebullición más elevado y en los residuos no volátiles [6]

Según la predominación de uno de los compuestos característicos, se pueden clasificar los petróleos en [7]:

- crudos parafínicos, presentan una proporción elevada de hidrocarburos tipo parafinas y ceras naturales (Pennsylvania, Libia);
- crudos nafténicos, con una cantidad más grande de naftenos, hidrocarburos de la serie anulares o cíclicos (Venezuela);
- crudos aromáticos, en los que se encuentran hidrocarburos bencénicos (Borneo);
- crudos sulfurosos, que contienen sulfuro de hidrógeno y mercaptanos formados por la fijación de azufre sobre un hidrocarburo (Oriente Medio);

2.5 Compuestos Heteroatómicos presentes en el crudo

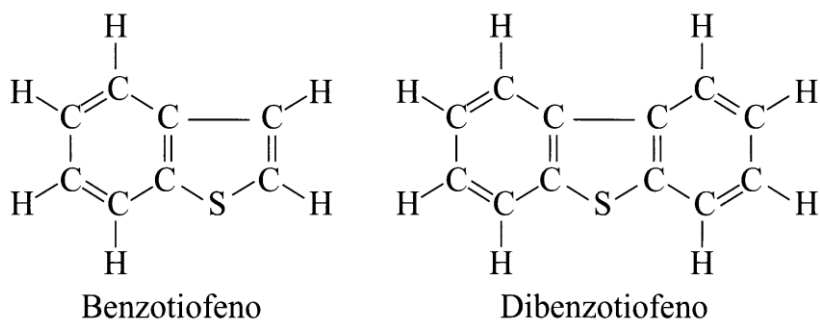
2.5.1 Compuestos de azufre

El azufre es el heteroátomo más abundante dentro de las fracciones del crudo, variando significativamente de acuerdo a su origen. Su concentración puede estar entre el 0,1 y más del 3% en peso; este contenido se relaciona con la densidad del crudo y por consiguiente con su calidad.

El azufre puede estar presente en forma inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico H_2S , sulfuro de carbonilo COS, o formando parte de moléculas orgánicas tales como:

- Los sulfuros intercalándose en una cadena saturada $CH_2-CH_2-CH_2-S-(CH_2)_4-CH_3$ (Propil pentil sulfuro) o como sulfuros cíclicos teniendo 4 o 5 átomos de carbono en el ciclo.
- Los disulfuros, de fórmula general $R-S-S-R'$, presentes sobre todo en las fracciones ligeras.
- Los tioles o mercaptanos, $C_nH_{2n-1}SH$ (se encuentran en las fracciones de bajo punto de ebullición), en los que el hidrogeno ligado al azufre tiene carácter ácido.
- Los tiofenos y sus derivados, presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de $250^\circ C$, constituyen un grupo importante de compuestos sulfurados. En éstos el azufre se inserta en ciclos aromáticos.

Ejemplo:



El conocimiento de estos compuestos y sus estructuras son fundamentales en el tratamiento de los crudos, ya que éstos son nocivos en diferentes aspectos: olor

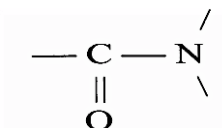
desagradable, liberación al medio ambiente para formar lluvia ácida (compuestos SO_x), envenenamiento de catalizadores. La meta común de los diferentes procesos de refinación es la eliminación de las moléculas sulfuradas [8]

2.5.2 Compuestos Nitrogenados

Un contenido alto en nitrógeno es indeseable, dado que los compuestos orgánicos nitrogenados son la causa de serios envenenamientos en los catalizadores usados en el proceso. Los crudos que contienen nitrógeno en cantidades superiores al 0,25% en peso requieren procesados especiales para eliminar el nitrógeno [9]

En el crudo, el nitrógeno se encuentra principalmente en las fracciones de punto de ebullición superior a 250°C, estando especialmente concentrado en las resinas y asfáltenos. El nitrógeno se encuentra bajo las siguientes formas:

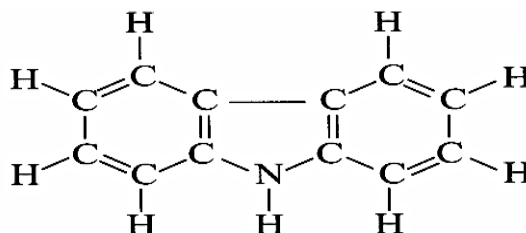
- Amidas, tanto saturadas como aromáticas.



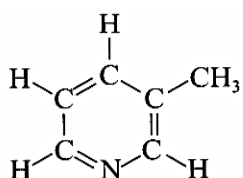
- Aminas:



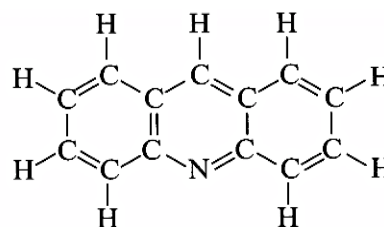
- Carbazoles, en los que un anillo nitrogenado está condensado a uno o varios aromáticos (estos compuestos son neutros) Ejemplo: dibenzopirrol



- Piridinas (nitrógeno básico) El nitrógeno está incorporado en un anillo hexagonal con tres dobles enlaces [8] Ejemplos:



2 Metil Piridina



Acridina

2.6 El Diesel.

En una refinería, el crudo es convertido a una variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. El primer proceso al que se somete el crudo en la refinería, es la destilación para separarlo en diferentes fracciones. La sección de destilación es la unidad más flexible en la refinería, ya que las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar un amplio intervalo de alimentaciones, desde crudos ligeros hasta pesados. Dentro de las torres de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas licuado de petróleo (GLP), vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan. Los líquidos

medianamente pesados, como la queroseno y la fracción diesel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebulen por debajo de los 200°C mientras que en el caso del diesel sus fracciones tienen un límite de 350°C. Esta última contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos.

El combustible diesel, también se manufactura, en muchos casos a partir de mezclas de gasóleos con querosenos, y light cycle oil, el cual es producto de la unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado.

En un tiempo, la manufactura de diesel involucró utilizar lo que quedaba después de remover productos valiosos del petróleo, hoy en día este proceso es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas. La producción de diesel estable y homogéneo requiere de experiencia, respaldada por un estricto control de laboratorio.

2.6.1 Propiedades del diesel

2.6.1.1 Índice de cetano

El número o índice de cetano guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión, denominado “Intervalo de encendido”. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida

En las gasolinas, el número de octano de las parafinas disminuye a medida que se incrementa la longitud de la cadena, mientras que en el diesel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tiene un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados, en el diesel, se ve limitado por su contenido de aromáticos.

El índice de cetano es una propiedad muy importante, sin embargo existen otras relevantes que caracterizan la calidad del combustible [10]

El azufre se encuentra naturalmente en el petróleo. Si éste no es eliminado durante los procesos de refinación, contaminará al combustible.

La reducción del límite de azufre en el diesel a 0,05 por ciento es una tendencia mundial. La correlación del contenido de azufre en el diesel con las emisiones de partículas y el SO_x está claramente establecida. En la Tabla 1 se presenta las fechas en que los principales países han adoptado el 0,05 por ciento como máximo en el límite de azufre en el diesel.

Tabla 1. Adopción de la especificación de diesel de bajo azufre [10]

PAIS	FECHA DE IMPLANTACIÓN
Suecia	Enero de 1991
Dinamarca	Julio de 1992
Finlandia	Julio de 1993
EUA (Inc. California)	Octubre de 1993
Suiza	Enero de 1994
Noruega	Enero de 1994
Canadá	Octubre de 1994
Austria	Octubre de 1995
Taiwán	Enero de 1997
Japón	Mayo de 1997
Corea del Sur	Enero de 1998
Tailandia	Enero de 2000

Densidad y Viscosidad

La inyección de diesel en el motor, está controlada por volumen o por tiempo de la válvula de solenoide. Las variaciones en la densidad y viscosidad del combustible resultan en variaciones en la potencia del motor y, consecuentemente, en las emisiones y el consumo [10]

Aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos son grandes estructuras químicas cíclicas presentes en los combustibles y que resultan difíciles de quemar. Los combustibles con un alto contenido de hidrocarburos aromáticos pueden producir una gran cantidad de humo de escape y tienen generalmente un contenido inferior de cetano [10].

Lubricidad

Las bombas de diesel, a falta de un sistema de lubricación externa, dependen de las propiedades lubricantes del diesel para asegurar una operación apropiada. Se piensa que los componentes lubricantes del diesel son los hidrocarburos más pesados y las sustancias polares.

Los procesos de refinación para remover el azufre del diesel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta [10]

2.7 LCO (Light Cycle Oil, por sus siglas en inglés)

El light cycle oil (LCO) es un subproducto del proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC) en una refinería de petróleo. Ha sido utilizado en nuestro país para mejorar el transporte de crudo pesado y el ajuste de la viscosidad, además de que

ayuda en el proceso de destilación del crudo ya que lo enriquece en la suma de compuestos livianos [11]

Tabla 2. Principales características de un LCO típico [14]

<i>Forma Física</i>	Liq. Amarillo
<i>Densidad (g/ml)</i>	0,9125
<i>Azufre (%P/P)</i>	1,58
<i>Nitrógeno (%P/P)</i>	0,2
<i>Aromáticos (%P/P)</i>	33
<i>Número de Cetanos</i>	49,6
<i>Temperatura de Destilación (°C)</i>	
<i>Punto de Ebullición Inicial</i>	215,5
5%	246,6
50%	276,5
95%	325,9
<i>Punto de Ebullición Final</i>	359,0

En nuestro país, ha aumentado el interés en mejorar el LCO ya que este proceso para nuestra nación es rentable y generaría un combustible de calidad. Esto cambiaría el uso improductivo de esta corriente en las refinerías, usado para el transporte de crudo pesado y lo tornaría en un producto de mayor valor como combustible [12]

2.8 Acta del aire limpio

El Acta del aire limpio (Clean Air Act) es una serie de piezas de legislación relativa a la reducción de contaminantes en el aire y el smog del aire en general. El uso por los gobiernos de ella para hacer cumplir las normas de aire limpio ha contribuido a una mejora en la salud humana y una vida más larga [15]

El acta propone normas para cuatro contaminantes primarios (partículas, dióxido de azufre, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno). Hacia 1990 se realizaron enmiendas al acta que añadieron disposiciones para hacer frente a la lluvia ácida, el agotamiento del ozono en la atmósfera y la contaminación tóxica del aire. [16] El dióxido de azufre y el óxido de nitrógeno son dos fuentes de partículas finas, un contaminante que contribuye a decenas de miles de enfermedades y muertes prematuras cada año [17]

Tabla 3. Emanaciones de compuestos de azufre y nitrógeno permitidas en la U.E. [18]

AÑOS	COMPUESTO	NIVEL (ppm)
2005-2008	Azufre	50
	Nitrógeno	100
2008-2009	Azufre	15
	Nitrógeno	25
2009 en adelante	Azufre	<15
	Nitrógeno	<25

2.9 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento catalítico es un proceso importante en la refinación del petróleo, utilizado para eliminar aproximadamente el 90% de los contaminantes tales como nitrógeno, azufre y oxígeno, sin alterar significativamente el intervalo del punto de ebullición y la distribución del tamaño molecular de los cortes. Estos contaminantes, si no se eliminan de las fracciones del crudo a medida que viajan a través de las unidades de tratamiento en refinería, puede tener efectos perjudiciales sobre el equipo, los catalizadores y la calidad del producto acabado. El hidrotratamiento también se utiliza antes de craqueo catalítico para reducir el azufre y mejorar el rendimiento del producto. Además, el hidrotratamiento convierte olefinas y aromáticos a los compuestos saturados [14]

El proceso de hidrotratamiento catalítico (HDT) de los gasóleos de carga a FCC ha cobrado mayor importancia a nivel mundial porque, además de mejorar la calidad de dichas fracciones mediante la reducción de la contaminación de compuestos de azufre, nitrógeno y metales, así como la saturación de compuestos aromáticos, incrementa la producción de diesel FCC y, con ello, la rentabilidad de ambas unidades. El proceso se lleva a cabo mediante el tratamiento catalítico de la carga en presencia de hidrogeno a condiciones de alta temperatura y presión [18]

2.9.1 Reacciones de hidrotratamiento

2.9.1.1 Hidrodesulfuración (HDS)

La Hidrodesulfuración es el proceso en el que el azufre es removido de los compuestos organosulfurados que están presentes en los destilados del petróleo y otras materias primas, a través del tratamiento con hidrógeno gaseoso (más de 200 atm de presión) a temperaturas comprendidas entre 300 y 450°C. Las condiciones de reacción dependen, en parte, del contenido de azufre del crudo, que típicamente está en un rango de 0,2 a 4% [19]

Los tipos de compuestos organosulfurados que se encuentran en el petróleo son mostrados en la figura 3.

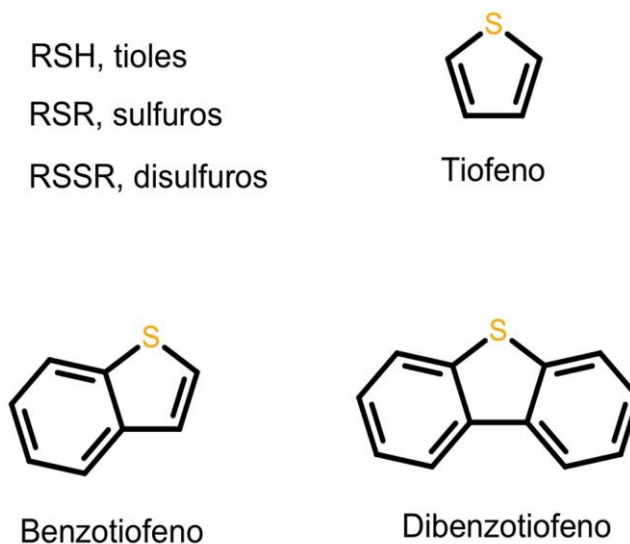
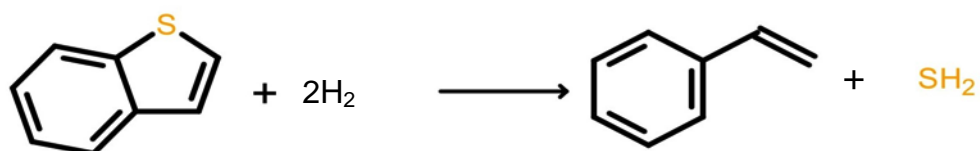


Figura 3. Tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo [19]

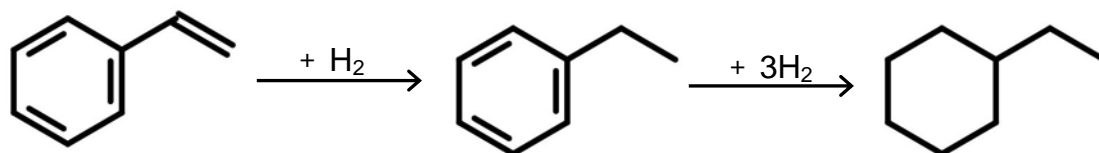
Unos de los aspectos más estudiado de esta reacción ha sido la influencia de la estructura de la molécula orgánica y su reactividad frente a la HDS, observándose que la reactividad depende del tamaño de la molécula y su estructura [20], reconociéndose el siguiente orden de reactividad:



La hidrodesulfuración del benzotiofeno puede efectuarse como sigue:



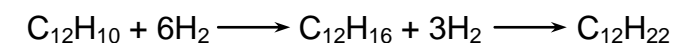
La hidrodesulfuración puede ser aun más intensa y alcanzar el doble enlace del radical olefínico, transformando el estireno en un etilbenceno, o también producir la hidrogenación del anillo bencénico.



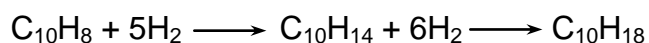
2.9.1.2 Hidrogenación.

La hidrogenación es un proceso muy utilizado en una gran variedad de industrias: petroquímica, carboquímica, petróleo, industrias de aceites y grasas, amoníaco, etc. Los procesos de hidrogenación involucran la adición de hidrogeno, en presencia de un catalizador, a altas presiones y temperaturas, sobre moléculas para dar lugar a infinidad de productos.

Sabatier, a comienzos de siglo, fue uno de los primeros investigadores que estudió en forma sistemática la hidrogenación de compuestos olefínicos y aromáticos [21].



(bifenilo)



(Naftaleno)

Los procesos de hidrogenación para la conversión de petróleo y productos derivados pueden ser clasificados como destructivos y no destructivos. El primero (hidrogenólisis o hidrocraqueo), se caracteriza por la ruptura de enlaces carbono-carbono y esta acompañado por la saturación de hidrógeno de los fragmentos para generar productos de bajo punto de ebullición. Este tratamiento requiere temperaturas más alta y altas presiones de hidrógeno, este último para minimizar la formación de coque [22].

Por otra parte, los no destructivos se utilizan generalmente con el fin de mejorar la calidad del producto (o incluso como materia prima) sin alteración del punto de ebullición promedio.

2.9.1.3 Hidrodesnitrogenación.

Es una reacción de hidrotratamiento importante, ya que los compuestos de nitrógeno causan serios problemas en el procesamiento y almacenamiento de productos de petróleo. En condiciones de hidrotratamiento, la desnitrogenación (HDN) es mucho más difícil que la hidrodesulfuración (HDS). En estas reacciones, son empleadas altas presiones de hidrógeno.

La piridina se ha empleado frecuentemente como molécula modelo representativa de los compuestos de nitrógeno que se pueden encontrar en los productos refinados del petróleo. La hidrodesnitrogenación de piridina es más difícil que la HDS de tiofeno, debido a la gran estabilidad del anillo piridínico y a las limitaciones termodinámicas del equilibrio piridina/piperidina [23]. El mecanismo de reacción para la HDN de piridina fue establecido originalmente por McIlvried [24]. Según este autor la reacción se lleva a cabo en tres etapas consecutivas:

1. Hidrogenación de la piridina para generar piperina.
2. Hidrogenólisis de la piperidina para generar n-pentilamina.
3. Posterior hidrogenólisis de esta amina primaria para generar pentano y amoniaco.

En la figura 4 se puede observar un esquema de la reacción. La etapa más lenta es la hidrogenólisis del anillo de piperidina y la más rápida la hidrogenólisis de la N-pentilamina.

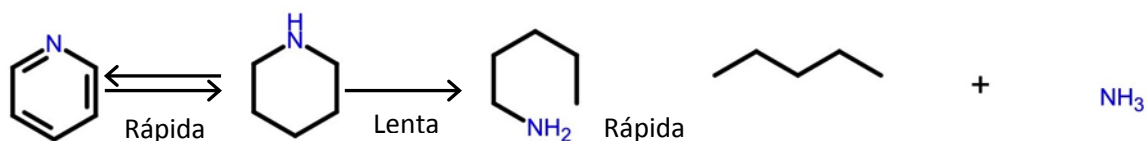


Figura 4. Mecanismo de reacción para la HDN de la piridina según McIlvried [24]

2.10 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia capaz de acelerar o retardar una reacción química, permaneciendo éste mismo inalterado. Estos elementos deben poseer características diferentes, acordes a la actividad que deben realizar dentro de un proceso que contenga una o varias reacciones químicas. En general los catalizadores son evaluados de acuerdo a los siguientes parámetros:

- **Actividad:** Se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo por gramo de catalizador.
- **Selectividad:** Está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador proporciona nuevos caminos de reacción con una menor energía de activación, lo que provoca una mayor cantidad de producto.
- **Estabilidad:** Es una variable que se debe optimizar en la aplicación

industrial y se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, que debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir, amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso [25].

Los catalizadores funcionan a través de un complejo químico inestable o de intercambio formado entre el sitio activo del catalizador y las moléculas de los reactivos. Dicho complejo se descompone para producir nuevos compuestos, mediante la disociación del mismo y regeneración del catalizador dando lugar a la transformación de moléculas adicionales de los reactivos. Una reacción puede llevarse a cabo en varias etapas, las cuales son elementales y en donde participan las moléculas de los reactivos. En la figura 5 se puede observar el comportamiento de una reacción en presencia de un catalizador para finalmente, obtener el producto deseado.

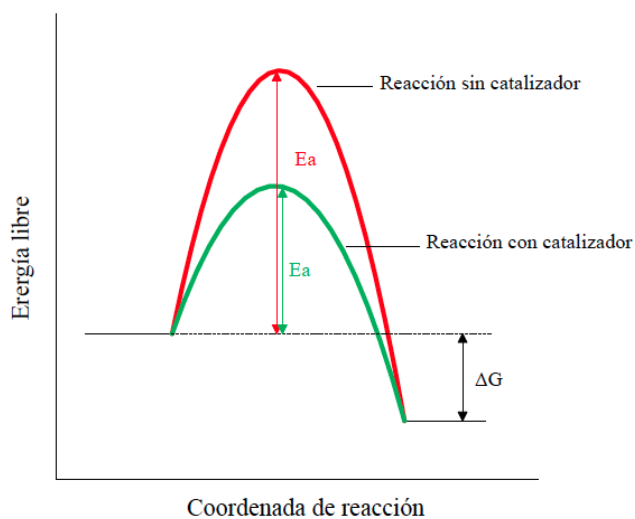


Figura 5. Representación de la acción de un catalizador [26].

2.10.1. Catalizadores de hidrotratamiento

Los catalizadores de hidrotratamiento están diseñados específicamente para el tipo de reacción donde serán utilizados, por ejemplo HDS, HDN, HYD, etc. En general los catalizadores para el hidroprocesamiento deben proveer un alto rendimiento y una elevada relación conversión/ costo.

Los catalizadores usados para el hidroprocesamiento de crudos, son sulfuros de cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno, soportados en alúmina. Los cuales tienen una variedad de estructuras de poros y dispersión activa de metales (sitios activos). La propiedad más importante para los catalizadores de hidroprocesamiento es el diámetro de poro, porque los crudos contienen moléculas muy grandes de asfáltenos, y quelatos de metal, como las porfirinas; que bajo las condiciones de reacción se depositan como sulfuros de metal (Ni_3S_2 , V_3S_2 y V_3S_4) sobre el catalizador. Estos metales depositados envenenan el catalizador al disminuir los sitios activos del mismo, dificultando el transporte de las moléculas reactivas y eventualmente tapando los poros [27].

En términos generales un buen sólido catalítico usado para el tratamiento de crudos pesados debe poseer las siguientes características:

- Una extensa estructura macroporosa, que permita el acceso de las especies con alto peso molecular, con la finalidad de prevenir una rápida desactivación del catalizador.
- Una buena actividad y estabilidad que permita una mayor eficiencia en los procesos de HDS y HDN.

3.- ANTECEDENTES

Desde hace varios años, se han investigado la aplicación en HDT de metales de transición sulfurados soportados o en estado másico. En estos últimos catalizadores, se analizó primeramente el efecto de la fase activa sin interferencia del soporte. De esa manera, **Pecoraro y Chianelli** [28] determinaron que la actividad hidrodesulfurante en sulfuros de metales de transición (SMT) depende de su posición en la tabla periódica. En ese trabajo se generaron curvas del tipo "volcán", presentando mayor actividad los elementos de los grupos 8, 9 y 10. Destacando los sulfuros estables de Ru, Ir, Os y Pd

Posteriormente, **Lacroix y col.** [29-30] extendieron el estudio de **Pecoraro y Chianelli** [28], en reacciones como la HDS de tiofeno e hidrogenación de bifenilo. Se confirmó que la actividad catalítica mostrada por los sulfuros de metales nobles no soportados como Ru, Rh y Pd en la hidrogenación de bifenilo es elevada en comparación con el Mo o el Nb.

Sin embargo, el empleo de sulfuros de metales de transición másicos no puede contemplarse a la escala industrial, principalmente por razones de resistencia mecánica insuficiente y de su área reducida. En la bibliografía se reporta el empleo de diferentes soportes como sílice, titania, zirconia, urania, óxidos de torio, entre otros y su empleo dependerá principalmente del objetivo que se presente en cada reacción [31].

Vily y Zdrazil [33] estudiaron la actividad catalítica en HDN de piridina e HDS de tiofeno simultáneas sobre sulfuros de Rh, Ru, Ir, Pt y Pd soportados en carbón con área superficial elevada, ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos autores reportaron que los resultados de

actividad para los metales fueron mejores, comparados con los de catalizadores comerciales: NiMo/Al₂O₃ y el CoMo/Al₂O₃. Las condiciones de operación empleadas por ellos fueron de 210 a 340°C de temperatura y 20 atm de presión. Además, selectivamente estos catalizadores proporcionaron resultados semejantes a los comerciales. En la reacción de HDS de tiofeno a 200°C, los resultados de actividad se presentaron de manera decreciente como sigue: Ir > Rh > Pt > Pd y a 400°C Rh > Ir > Ru > Pd > Pt, lo que indica que la temperatura presenta un efecto considerable en la reacción, modificando los sitios activos del catalizador, sugiriendo diferenciación entre sitios para hidrogenólisis de enlaces C-S así como para la hidrogenación.

Otros autores como **Vázquez y Pedraza** [33] estudiaron catalizadores de Pd, Ru y Rh soportados sobre sílice amorfa (SiO₂) en HDS de tiofeno. Estos autores reportan que el Pd presenta siempre los mejores resultados ya sea en su fase reducida o en las sulfuradas, en comparación con los catalizadores de Ru y Rh.

Lima [34] obtuvo un sistema a base de molibdeno, donde pequeñas cantidades de paladio ($r = 0,125$) inducen incrementos de actividad catalítica hidrodesulfurante hasta del 500%, con respecto al sistema monometálico de molibdeno.

Respecto al soporte, **Paiva** [35] estudió catalizadores Ni-Mo y Co-Mo soportados sobre MCM-41 en la reacción de hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados. En este trabajo obtuvo que los catalizadores soportados sobre MCM-41 presentaron mejores resultados que los catalizadores comerciales Ni-Mo/Al₂O₃ y Co-Mo/Al₂O₃ bajo las mismas condiciones de temperatura y masa de catalizador.

4.- OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Estudiar la eficiencia de catalizadores de Pd-Mo soportados sobre γ -alúmina y MCM-41 en reacciones de hidrotratamiento, empleando moléculas modelo y una carga real de refinería (LCO).

4.2. Objetivos específicos

- Caracterizar los catalizadores de Pd-Mo/ Al_2O_3 y Pd-Mo/MCM-41 empleando Difracción de Rayos-X, análisis químico elemental y área específica (BET), entre otros.
- Estudiar la reactividad de los catalizadores de Pd-Mo soportados en reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno, hidrogenación de tolueno e hidrodesnitrogenación de piridina.
- Evaluar la respuesta catalítica de los sistemas de Pd-Mo soportados, en la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de una carga real de refinería (LCO).
- Comparar los resultados obtenidos en las reacciones de Hidrotratamiento con los catalizadores industriales Ni/ Al_2O_3 (Harshaw), NiMo/ Al_2O_3 (UCV-HDT-1) y CoMo/ Al_2O_3 (Chevron-Texaco).

5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos

A continuación se muestra en la tabla 4 los reactivos que fueron empleados en las reacciones de HDS, HDN y HDY.

Tabla 4. Reactivos y materiales utilizados

Compuestos	Formula	Pureza (%)	Casa fabricante
Sulfuro de Carbono	CS ₂	0,08	BDH Chemical LTD
Heptano	C ₇ H ₁₆	99,0	Sigma-Aldrich
Tiofeno	C ₄ H ₄ S	10,0	Aldrich
Tolueno	C ₇ H ₈	30,0	Aldrich
Piridina	C ₅ H ₅ N	10,0	Baxter
LCO			PDVSA
Hidrógeno	H ₂	99,0	AGA gases
Nitrógeno	N ₂	99,0	AGA gases

5.2 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 fueron preparados en la Universidad de Oriente del núcleo de Cumaná, siguiendo el siguiente procedimiento:

Se prepararon soluciones de 1,5M de silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada. A esta solución se le añadió una suspensión acuosa de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), agitando por 24 horas a temperatura ambiente. Manteniendo la agitación, el pH fue llevado de 13,5 a 10,8, empleando ácido acético concentrado. La suspensión se agitó por unas 4 h más a una temperatura de 350K. La composición final del gel sería cercana a $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,25(\text{CTA})_2 \cdot 0,5\text{HBr} \cdot 100\text{H}_2\text{O}$. La mezcla de reacción se transfirió a recipientes de teflón y colocado en autoclaves a una temperatura de 423K, por 66 horas. Después del tratamiento hidrotérmico, se filtró y lavó con agua destilada. El sólido resultante fue secado en aire y molido. Para retirar la parte orgánica de este material, se realizó una extracción Soxhlet con HCl en una mezcla etanol/heptano. Finalmente, se calcinó a 773K en flujo de argón y mantenidas en flujo de aire por 20h.

Los catalizadores de paladio fueron preparados por impregnación del soporte con una solución de acetato de paladio (II) en acetona. El sólido MCM-41 y la solución estuvieron en contacto por 24 h a temperatura ambiente. Seguidamente, el líquido fue removido y el sólido se calcinó en aire a 773K por 4h y reducido en flujo de hidrógeno a la misma temperatura.

La incorporación de molibdeno se realizó por activación fotoquímica de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en hexano. La reacción fotoquímica se llevó a cabo en atmósfera inerte de argón a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido se lavó con hexano, luego fue calcinado en aire a 723K y reducido en H_2 a 573K.

5.3 CARACTERIZACIÓN

Análisis químico

Para analizar los contenidos de los metales, Pd y Mo de los catalizadores, se llevó a cabo el método ASTM-D-1977 y un espectrofotómetro de absorción atómica o espectrometría de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Se realizaron las digestiones con mezclas de ácidos fuertes (HCl y HNO_3).

Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores se determinaron a partir de los datos obtenidos por fisisorción de N_2 a 78K en un sorptómetro. Las superficies y distribuciones de tamaño de poro se calcularon a través de los métodos BET y de desorción BJH, respectivamente.

Espectroscopia infrarrojo (IR)

La identificación cualitativa de los grupos funcionales presentes en los catalizadores soportados sobre MCM-41, se realizó con un equipo: IR Thermo Scientific, Nicolet iS10, transmisión.

Difracción de rayos X (DRX)

La cristalinidad y la pureza de las fases de los catalizadores sintetizados se caracterizaron por medio de un equipo: espectrómetro Bruker (Cu K α radiación, $\lambda = 0.154178$ nm, filtro de níquel, 30 mA, 35 kV) con una velocidad de exploración de 2 °. Min-1. Interpretación de los datos de difracción de rayos X se realizó mediante la comparación de patrones experimentales con los obtenidos en los archivos JCPDF estándar

Microscopia electrónica de barrido, SEM-EDX

Las microscopias se realizaron empleando un equipo: Hitachi S-2400 Software nora system s1x. Ubicado en la escuela de metalurgia de la facultad de ingeniería de la UCV.

5.4 Sistema de reacción

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

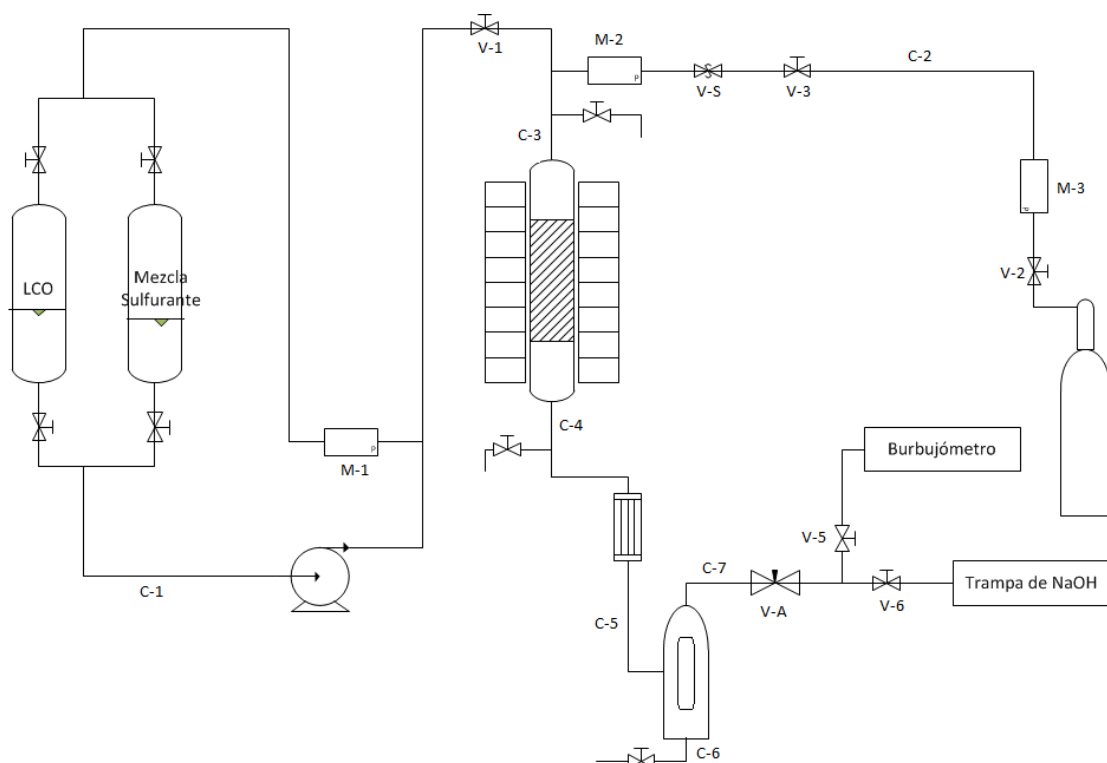


Figura 6. Diagrama de flujo de proceso; equipo de Hidrogenación, HDN y HDS

Como referencia, se utilizaron los catalizadores comerciales de Ni, NiMo y CoMo soportados sobre alúmina (Harshaw, UCV-HDT-1, Chevron-Texaco, respectivamente) los cuales fueron tamizados para obtener un tamaño de grano entre 30 y 60 mesh.

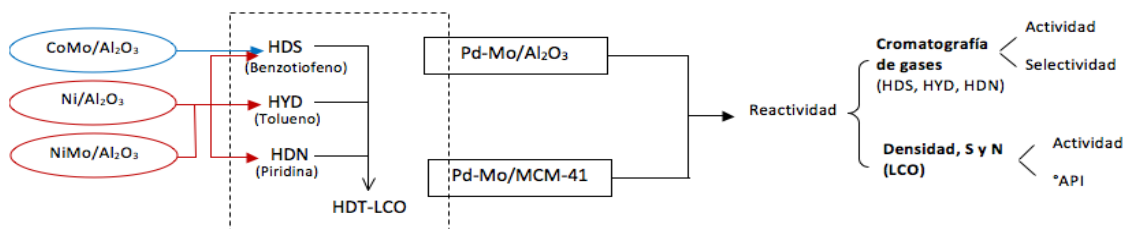
Los catalizadores (0,3 g) fueron colocados en el reactor de flujo continuo, donde fueron presulfurados in situ por 2 horas, a 350°C y presión atmosférica. Los ensayos catalíticos se realizaron de manera consecutiva, sometiendo al catalizador a procesos continuos de reacción y presulfuración. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases (HP 6890), equipado con una columna HP-5 (Crosslinked 5% PH-ME-Siloxane, 30m x 0.32mm x 0.25µm) y un detector de ionización de llama (FID). El equipo está unido a una PC para la adquisición de la data empleando

el software Chemstation. Las condiciones de operación para cada reacción, se muestran en la tabla 5. Es importante señalar que las cargas fueron preparadas al momento de cada reacción, empleando heptano como solvente.

Tabla 5. Condiciones de reacción en las pruebas catalíticas.

	Sulfuración	HDS	HYD	HDN	HDT
Alimentación	CS ₂	Tiofeno	Tolueno	Piridina	LCO
Concentración (%p/p)	0,08	10	30	10	---
Temperatura (°C)	350	210	200	230	375
Presión (atm)	1	13	30	13	30
F_{Alimentación} (mL/min)	0,04	0,75	0,75	0,75	0,75
F_{H₂} (mL/min)	60	45	45	45	45

5.5 Esquema de trabajo



Catalizador	HDS	HYD	HDN	LCO	A.E.	A.Q.E	DRX(*)
CoMo/Al₂O₃	X			X			
Ni/Al₂O₃	X	X	X	X			
NiMo/Al₂O₃	X	X	X	X			
Pd-Mo/Al₂O₃ (0-12)	X	X	X	X	X	X	
Pd-Mo/Al₂O₃ (1-12)	X	X	X	X	X	X	
Pd-Mo/Al₂O₃ (2-12)	X	X	X	X	X	X	
Pd-Mo/Al₂O₃ (3-12)	X	X	X	X	X	X	X
Pd-Mo/MCM-41 (0-12)	X	X	X	X	X	X	
Pd-Mo/MCM-41 (1-12)	X	X	X	X	X	X	
Pd-Mo/MCM-41 (2-12)	X	X	X	X	X	X	
Pd-Mo/MCM-41 (3-12)	X	X	X	X	X	X	X

(*) Catalizador oxidado, sulfurado y después de reacción

A.E.: Área específica (BET) / A.Q.E.: Análisis químico elemental / DRX: Difracción de rayos-X

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Análisis de los Catalizadores

En esta sección se presentan los resultados de los análisis de caracterización y reactividad realizados sobre los diferentes catalizadores sintetizados. Los catalizadores serán nombrados de acuerdo al siguiente acrónimo, PdMo/soporte (X-Y), donde “X” y “Y” representan el valor porcentual del contenido de paladio y molibdeno, respectivamente. Los soportes utilizados son: γ -alúmina y MCM-41. Por ejemplo, PdMo/Al₂O₃ (2-12) se refiere al catalizador bimetalico de paladio-molibdeno soportado sobre γ -alúmina, con contenidos nominales de 2% en Pd y 12% Mo. En el caso de los catalizadores monometálicos de molibdeno, se coloca cero (0) para indicar la ausencia de paladio.

Los resultados obtenidos en el análisis químico elemental (porcentajes en peso), área específica y volumen de poro de todos los catalizadores estudiados se encuentran resumidos en las Tablas 6 y 7. En la Tabla 6 se exhiben los resultados para los catalizadores soportados sobre alúmina.

Tabla 6. Resultados del análisis Químico elemental y Área específica de los catalizadores soportados sobre γ -Alúmina.

Catalizadores	%Pd	%Mo	AE (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
PdMo/Al ₂ O ₃ (0-12)	0	8,6	4,9	0,0124
PdMo/Al ₂ O ₃ (1-12)	0,4	7,5	5,0	0,0081
PdMo/Al ₂ O ₃ (2-12)	1,2	7,7	5,9	0,0041
PdMo/Al ₂ O ₃ (3-12)	2,2	7,1	6,3	0,0033

De los resultados se puede apreciar que los valores del contenido de paladio y molibdeno son ligeramente inferiores a los valores nominales propuestos. Así mismo, los resultados de área de los catalizadores de PdMo/Al₂O₃ van de 4,9 a 6,3 m² g⁻¹. Estos valores son muy inferiores al valor de área correspondiente a la γ -alúmina, (~200 m² g⁻¹), resultando un descenso del 97% en el área específica. Este descenso puede ser explicado en términos del pH de la solución al momento de preparar los catalizadores. Vordonis y col. [37] explican que el mecanismo de carga superficial de la alúmina puede describirse usando equilibrios de protonación/desprotonación [38], basado en esto se indica que las especies superficiales de la alúmina serán: neutra, protonada y desprotonada (AlOH, AlOH₂⁺ y AlO⁻), dependiendo del pH de la solución

(ver figura 7). De esta manera, un incremento en el valor del pH disminuye la concentración de las especies superficiales protonadas [39,40,41], que se corresponden con los sitios de adsorción del molibdeno.

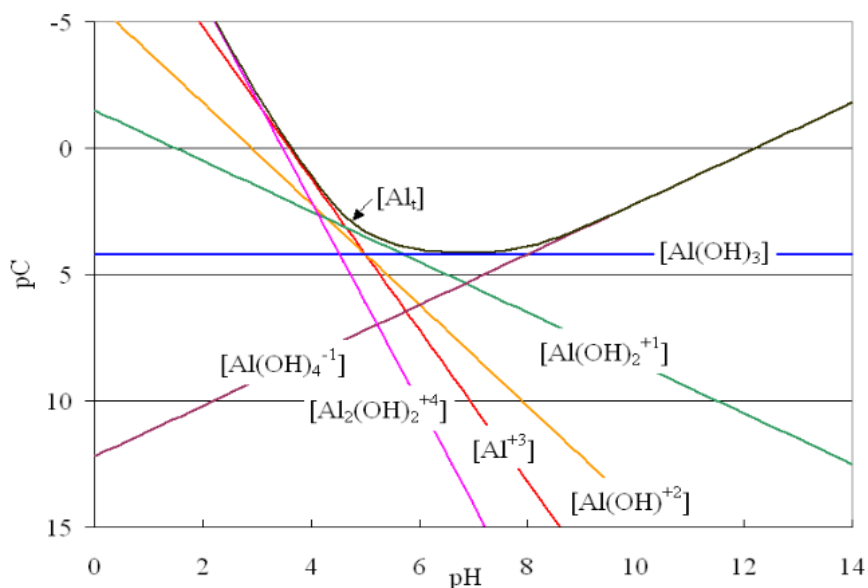


Figura 7. Concentración vs pH para el soporte de alúmina [36].

En función de esto, se plantea que las partículas del soporte suspendidas en la solución durante la impregnación del molibdeno a un valor de pH básico, disminuye la densidad de sitios de adsorción (grupos AlOH_2^+). Adicionalmente, debido al pH de la solución, ocurre una pérdida de los sitios de adsorción por el aglomeramiento de la alúmina, que incrementa el tamaño de la partícula y en consecuencia reduce el área específica y las especies superficiales de adsorción.

En la tabla 7 se exhiben los valores del análisis químico, área y volumen de poro de los solidos PdMo/MCM-41.

Tabla 7. Resultado del análisis Químico elemental y Área específica de los catalizadores soportados sobre MCM-41.

Catalizadores	%Pd	%Mo	AE (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
PdMo/MCM-41 (0-12)	0	8,2	60,6	0,240
PdMo/MCM-41(1-12)	0,6	7,4	55,8	0,233
PdMo/MCM-41 (2-12)	1,7	7,4	51,8	0,181
PdMo/MCM-41(3-12)	2,6	7,9	50,7	0,057

En cuanto al contenido metálico de paladio, se tiene que los porcentajes varían entre 0% y 2,6%, los cuales se aproximan a los valores propuestos.

Los catalizadores soportados sobre MCM-41 arrojan valores de área alrededor de 55 m²/g, la cual está muy por debajo del área de materiales mesoporosos del tipo MCM-41 (≈ 950 m²/g). Nuevamente, el pH de la solución esta involucrado en la pérdida parcial de la estructura. En este caso hay una redisolución de la sílice que produce una destrucción importante de la estructura cristalina de la MCM-41, generando un sólido

amorfo mesoporoso con diámetro promedio de poro de 15 nm. Esta última consideración es confirmada por los resultados texturales de volúmen de poro (ver figura 8).

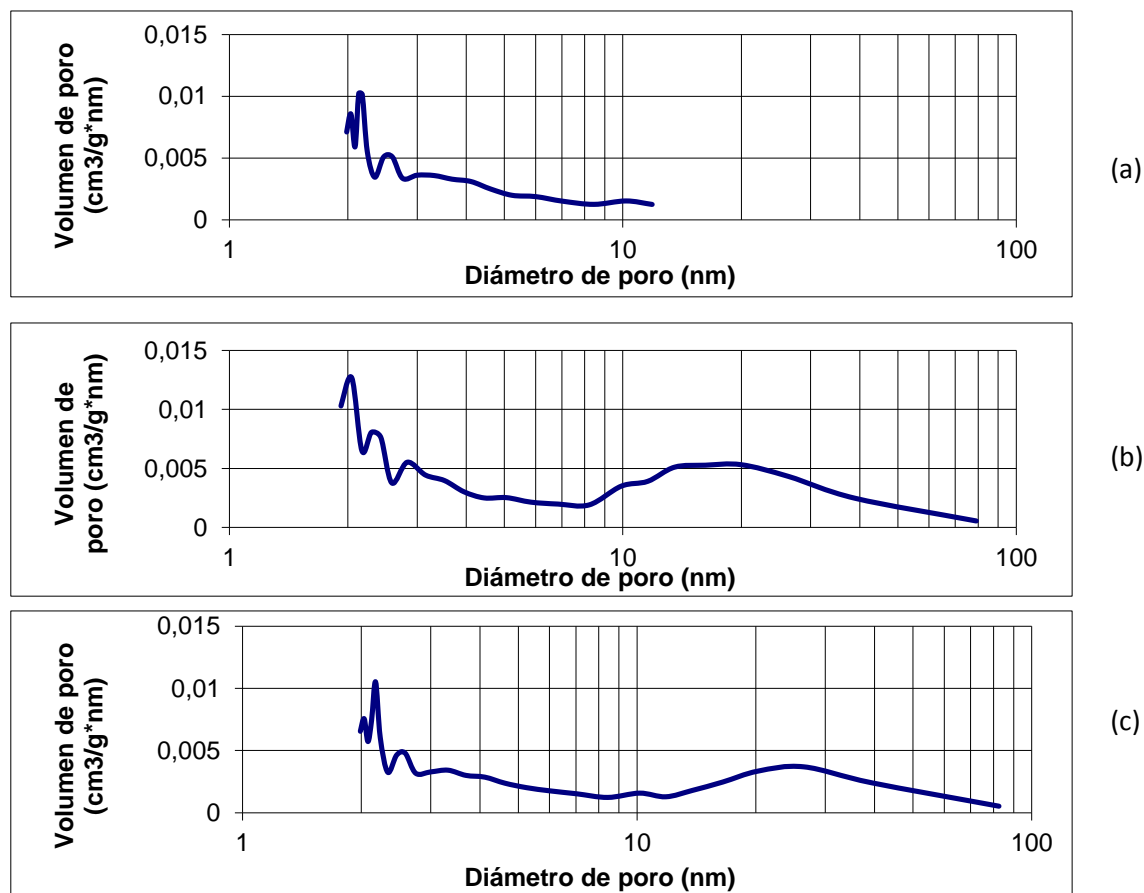


Figura 8. Grafica de volumen de poro vs diámetro de poro. (a) PdMo/MCM-41 (0-12) (b) PdMo/MCM-41(1-12) (c) PdMo/MCM-41 (2-12)

La identificación cualitativa de los grupos funcionales presentes, se realizaron únicamente a los catalizadores soportados sobre MCM-41, debido a que las vibraciones de los enlaces silicio-oxígeno pueden ser determinados fácilmente mediante espectroscopia IR-FT. En la Figura 7 se muestran los espectros de IR de los catalizadores MCM-41 con sus respectivas asignaciones.

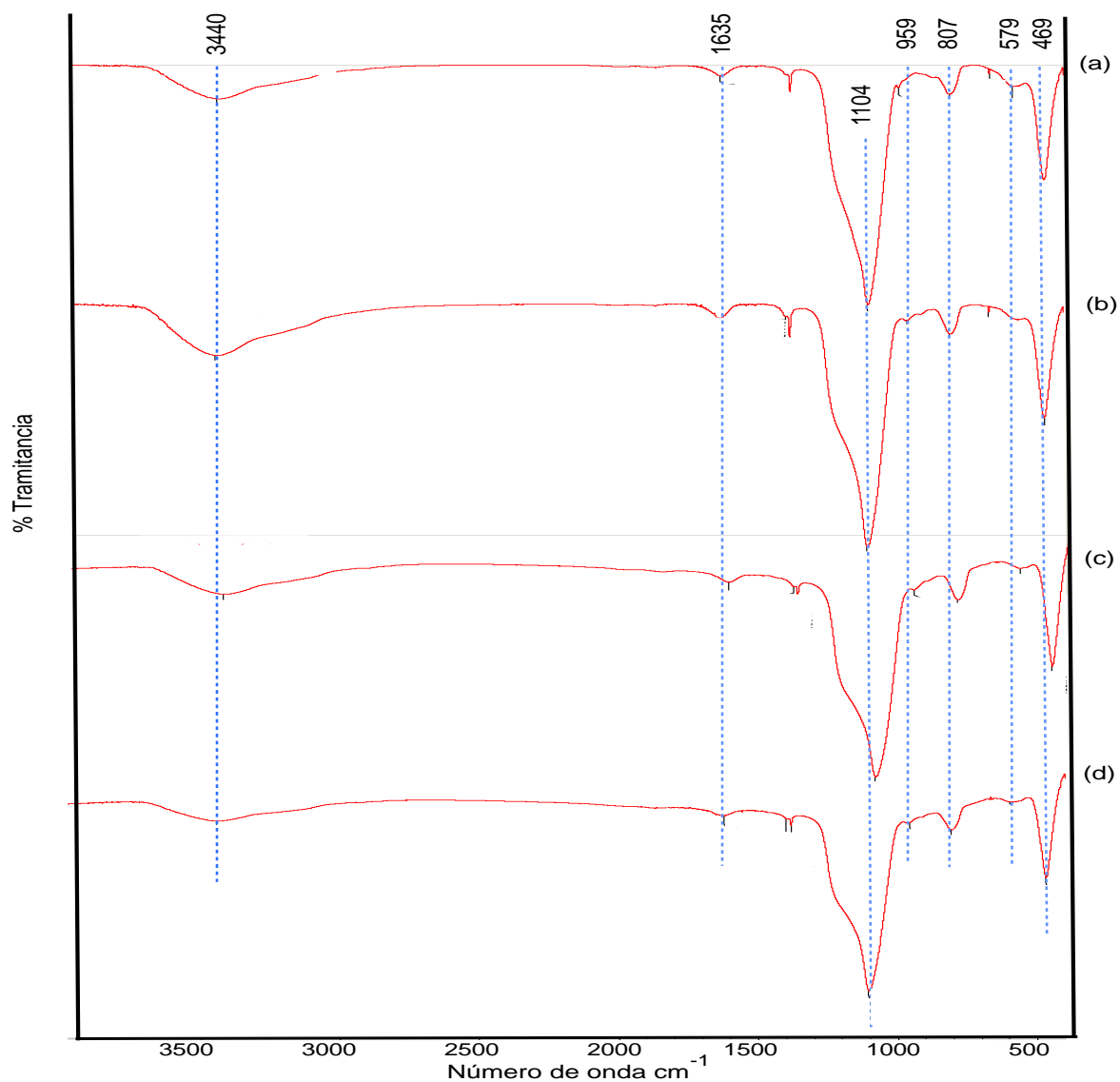


Figura 9. Espectros IR de catalizadores MCM-41

(a) PdMo/MCM-41 (0-12); (b) PdMo/MCM-41 (1-12); (c) PdMo/MCM-41 (2-12); (d) PdMo/MCM-41 (3-12)

En la Figura 9 se observa una banda a 1635 cm^{-1} correspondiente al enlace O-H del agua, cuya deformación se relaciona con los movimientos en el plano de los átomos de hidrógeno. La pronunciada banda a 3440 cm^{-1} es debida a los alargamientos de los hidroxilos del agua, producto de la hidratación por parte de los grupos silanol (Si-OH) en el MCM-41 [42]. También se pueden observar las bandas típicas que corresponden a las vibraciones antisimétricas y simétricas del enlace Si-O-Si que se encuentran alrededor de los 1104 cm^{-1} . Por otra parte, las bandas a 579 y 469 cm^{-1} son asignadas a vibraciones O-Si-O, asociadas a la condensación de la red de la sílice, las cuales están presentes en todos los casos. Finalmente, se pueden observar las señales ubicadas entre 1000 y 800 cm^{-1} que corresponden a los enlaces Mo-O asignados al MoO_3 [43]. Específicamente, se observaron las bandas que corresponden a los estiramientos del enlace sencillo Mo-O-Mo a 807 cm^{-1} y a las vibraciones del Mo=O a una frecuencia de 959 cm^{-1} .

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se empleó para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores. Con el fin de poder observar las fases presentes, se seleccionaron para el análisis los catalizadores con mayor contenido de paladio, debido a que la señal de la alúmina en estos análisis es muy intensa y podría solapar la fase del óxido de paladio cuando este se encuentra en pequeñas cantidades. En la Fig.10.a se muestran las señales de difracción con valores 2θ iguales a: 25, 35, 43 y 57, los cuales de acuerdo a la ficha JCPDF N° 75-1865 corresponden a las señales características de la fase γ -alúmina. En la misma figura 10.a, también se observan que las señales son muy intensas y agudas debido a la presencia de cristales de mayor tamaño, lo cual se correlaciona con los bajos valores de área que se presentan en los catalizadores.

Con señales mas claras para las fases metálicas, la Fig.10.b muestra el difractograma del catalizador PdMo/MCM-41(3-12), donde se observan señales a valores 2θ iguales a: 13, 23 y 27 grados 2θ , los cuales corresponden al trióxido de molibdeno (MoO_3) en su forma ortorrómbica de acuerdo a la ficha JCPDF N° 76-1003. Así mismo, se pueden observar las señales a valores 2θ iguales a: 34, 42, 55, 60 y 71° que corresponden al óxido de paladio (PdO) en su forma tetragonal de acuerdo a su ficha JCPDF N° 41-1107.

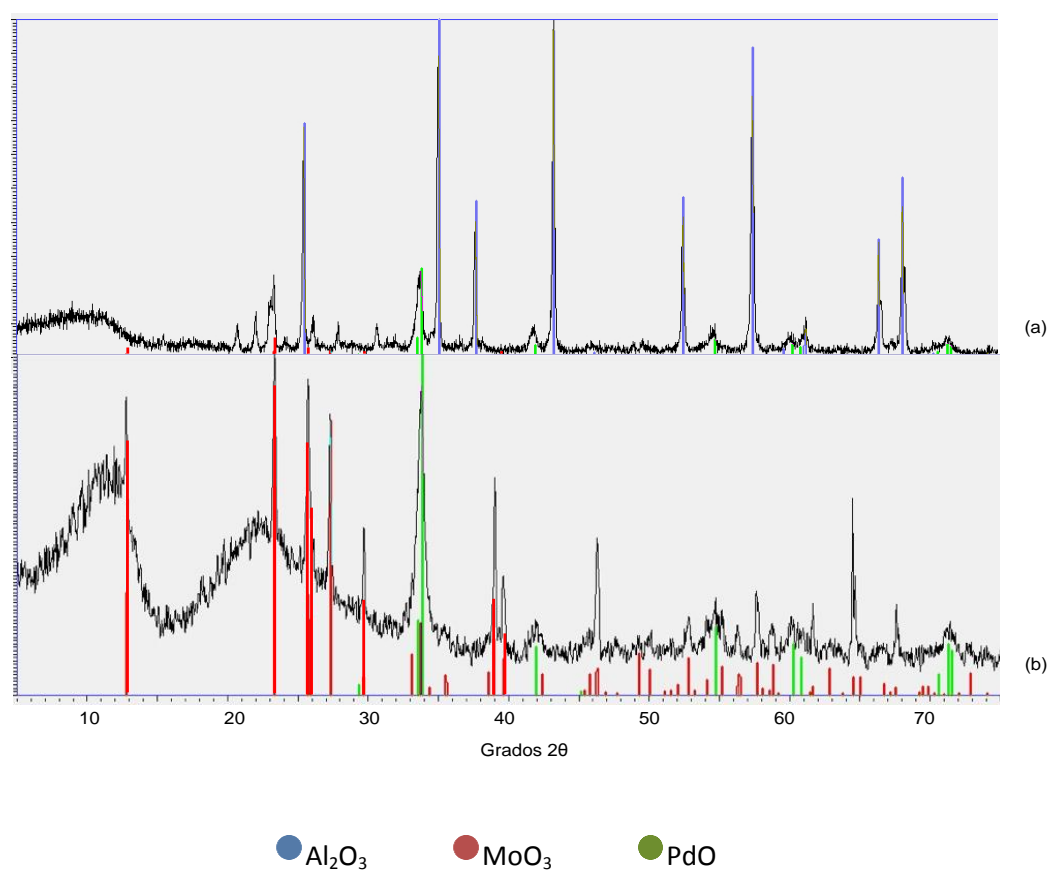
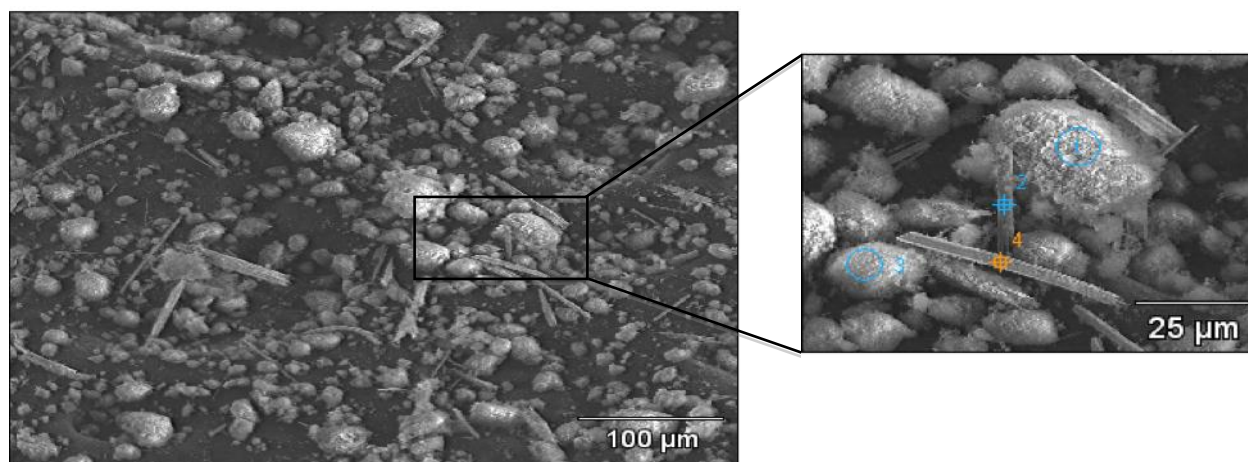


Figura 10. DRX (a) PdMo/ Al_2O_3 (3-12) %; (b) PdMo/MCM-41(3-12) %

Vale mencionar que el difractograma obtenido para la muestra soportada sobre MCM-41 (ver figura 10.b), fue tomado a partir de los 5 grados, quedando excluida la señal característica a $2,2^\circ$ correspondiente a la fase cristalina de la MCM-41 del plano

(100). Las otras señales de menor intensidad tampoco pueden ser observadas por lo antes señalado, además por el enmascaramiento debido al plexiglass, el cual es el soporte donde se lleva a cabo el análisis de DRX.

Siguiendo con la caracterización de los sólidos, la Figura 11 presenta las micrografías del catalizador Pd/Mo/MCM-41(1-12) y su composición semicuantitativa mediante Energía Dispersiva de Rayos X, (EDX). En las micrografías con escalas de 100 μm (Figura 11.a) y 25 μm (Figura 11.b), se observan dos morfologías muy diferentes, una constituida por grandes aglomerados de partículas y la otra bastante definida como un arreglo específico (forma de barras). En la Figura 11.b, se presentan las áreas sobre la que se determinó la composición semicuantitativa mediante EDX, la cual generan las Figuras 12(a,b,c,d) y los porcentajes atómicos de los elementos presentes.

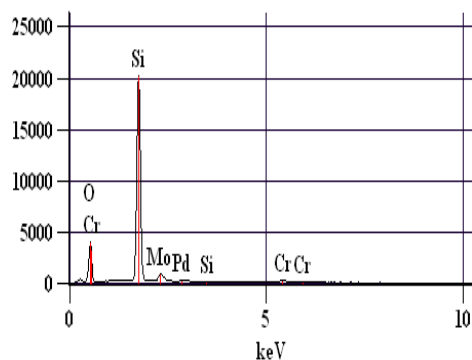


(a)

(b)

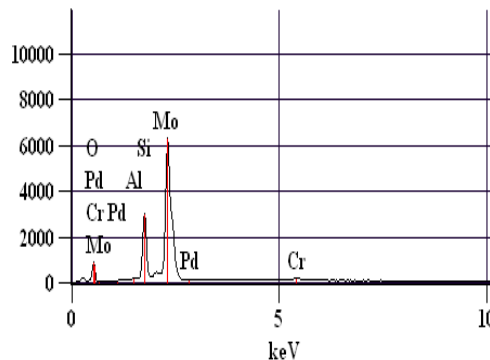
Figura 11. Micrografía del catalizador Pd/Mo/MCM-41(1-12)

Full scale counts: 20179 Muestra 6(3)_pt1



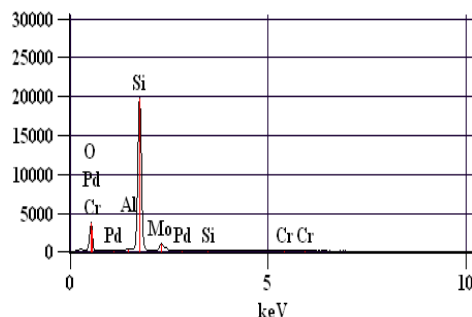
(a)

Full scale counts: 6307 Muestra 6(3)_pt2



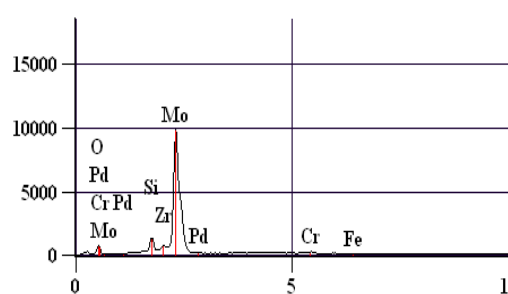
(b)

Full scale counts: 19769 Muestra 6(3)_pt3



(c)

Full scale counts: 9844 Muestra 6(3)_pt4



(d)

	(%) O K	(%) Si K	(%) Mo L	(%) Pd L
Pt 1	21,87	72,68	4,22	1,23
Pt 2	7,94	26,58	64,68	0,23
Pt 3	21,02	72,79	4,26	0,96
Pt 4	4,71	8,81	85,27	0,10

Figura 12. EDX, porcentaje atómico de los elementos presentes

En este mismo sentido, la figura 12 muestra la gran diferencia en el contenido de molibdeno en las dos estructuras, quedando en evidencia la pequeña cantidad de molibdeno adsorbido en el silicato, lo cual corrobora lo antes mencionado sobre la disminución de la cantidad en los sitios de adsorción por la pérdida significativa del área del soporte en el proceso de síntesis. Por otra parte, se puede observar en las figuras 12 y 13 que a pesar de que el paladio se encuentra bien disperso en la superficie, está principalmente asociado a la especie de óxido de silicio.

En la figura 13, la cual representa la micrografía y el EDX del catalizador PdMo/MCM-41(2-12), se puede observar claramente que las barras están constituidas por molibdeno (Mo) y los aglomerados están formados por un alto contenido de silicio (Si), lo que confirma los EDX puntuales de la figura 12.

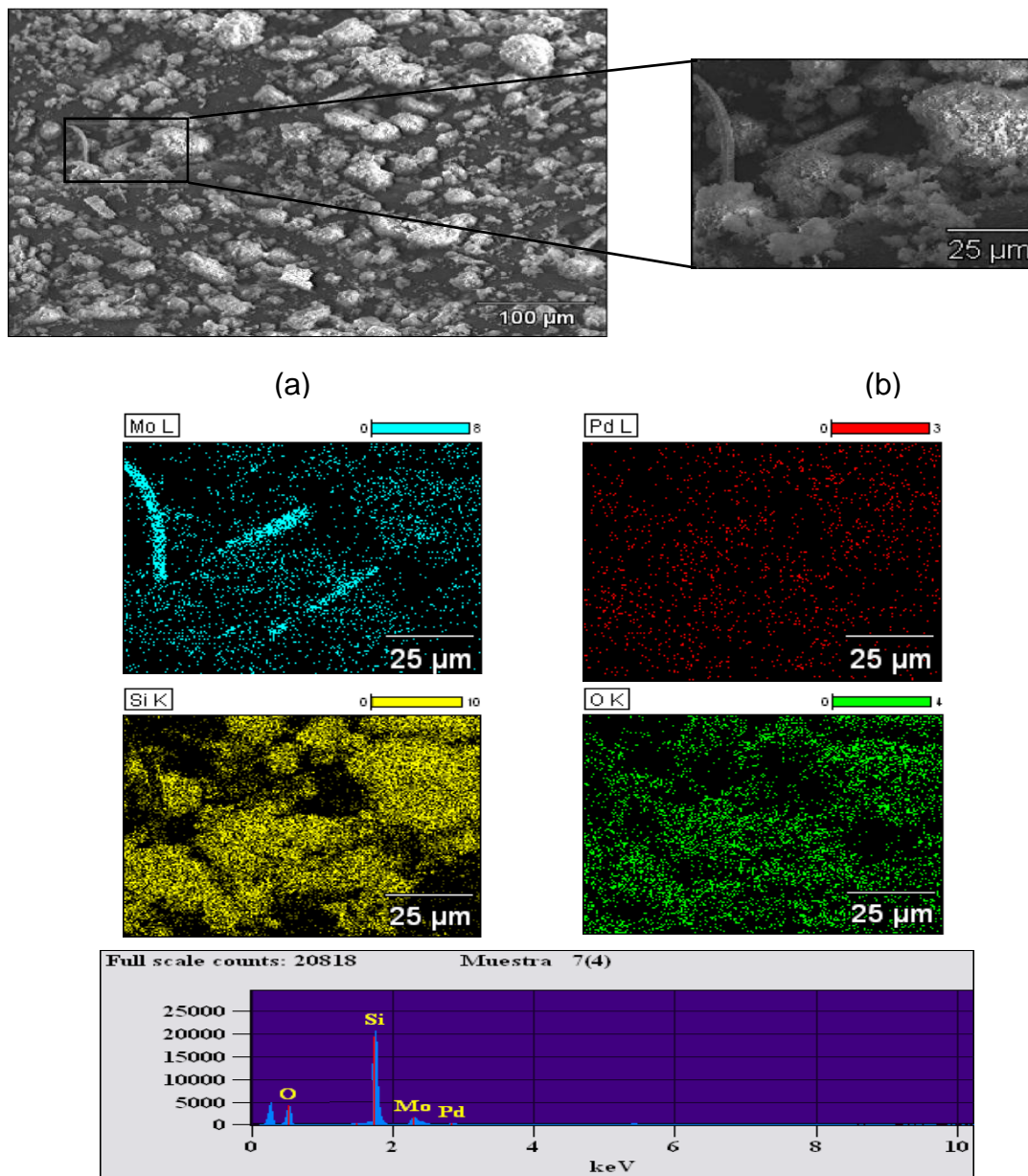


Figura 13. Micrografía y EDX del catalizador PdMo/MCM-41(2-12)

Por otra parte, en un estudio realizado por Chirakkal y col [45] se observó como a medida que el pH se fue incrementando, la morfología del óxido de molibdeno iba cambiando pasando de esferas a formas de barras. Lo cual se correlaciona con lo que se observa en los resultados de este trabajo, confirmando que el pH es el responsable de la morfología del óxido de molibdeno. La figura 14 muestra cómo la morfología de los materiales obtenidos variaron de esferas a pH de 1,5 a cristales en forma barras a $\text{pH} > 6$, pasando por formas menos definidas a valores de pH intermedios.

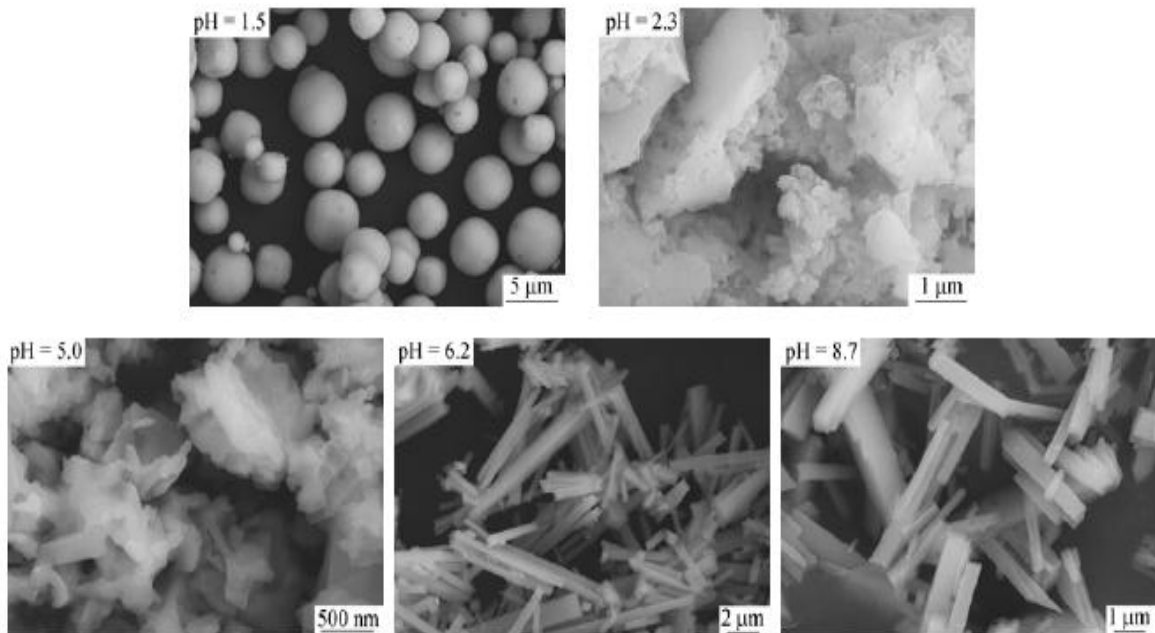


Figura 14. Morfología del óxido de molibdeno obtenidas a diferentes pH.[45]

7. REACTIVIDAD

7.1 REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO - MOLÉCULAS MODELO

Para ensayar la reactividad de los catalizadores se realizaron diversas corridas experimentales para la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno, hidrogenación de tolueno e hidrodeshidrogenación de piridina.

7.1.1. HIDRODESULFURACION (HDS)

Las gráficas mostradas en la figura 15 corresponden a las conversiones obtenidas con los catalizadores en la reacción de hidrodeshidrosulfuración (HDS) de tiofeno en función al tiempo (horas), tomando muestras cada 30 minutos por 2 horas una vez alcanzado el estado estacionario. En la figura 15.a se observan las conversiones obtenidas con los catalizadores industriales, en la figura 15.b con los catalizadores soportados sobre alúmina, en la figura 15.c con los catalizadores soportados sobre MCM-41 y en la figura 15.d se muestra una comparación entre los catalizadores PdMo/soporte que obtuvieron mayor conversión con el catalizador industrial CoMo. Dicha comparación arrojó que los catalizadores PdMo/Al₂O₃ (1-12) y PdMo/MCM-41 (2-12) generaron conversiones entre 90 y 97%, las cuales son equivalentes a las conversiones del catalizador industrial (CoMo/Al₂O₃) y superaron las alcanzadas por los catalizadores industriales (NiMo/Al₂O₃ y Ni/Al₂O₃) bajo las condiciones de operación en las cuales se llevaron a cabo los experimentos.

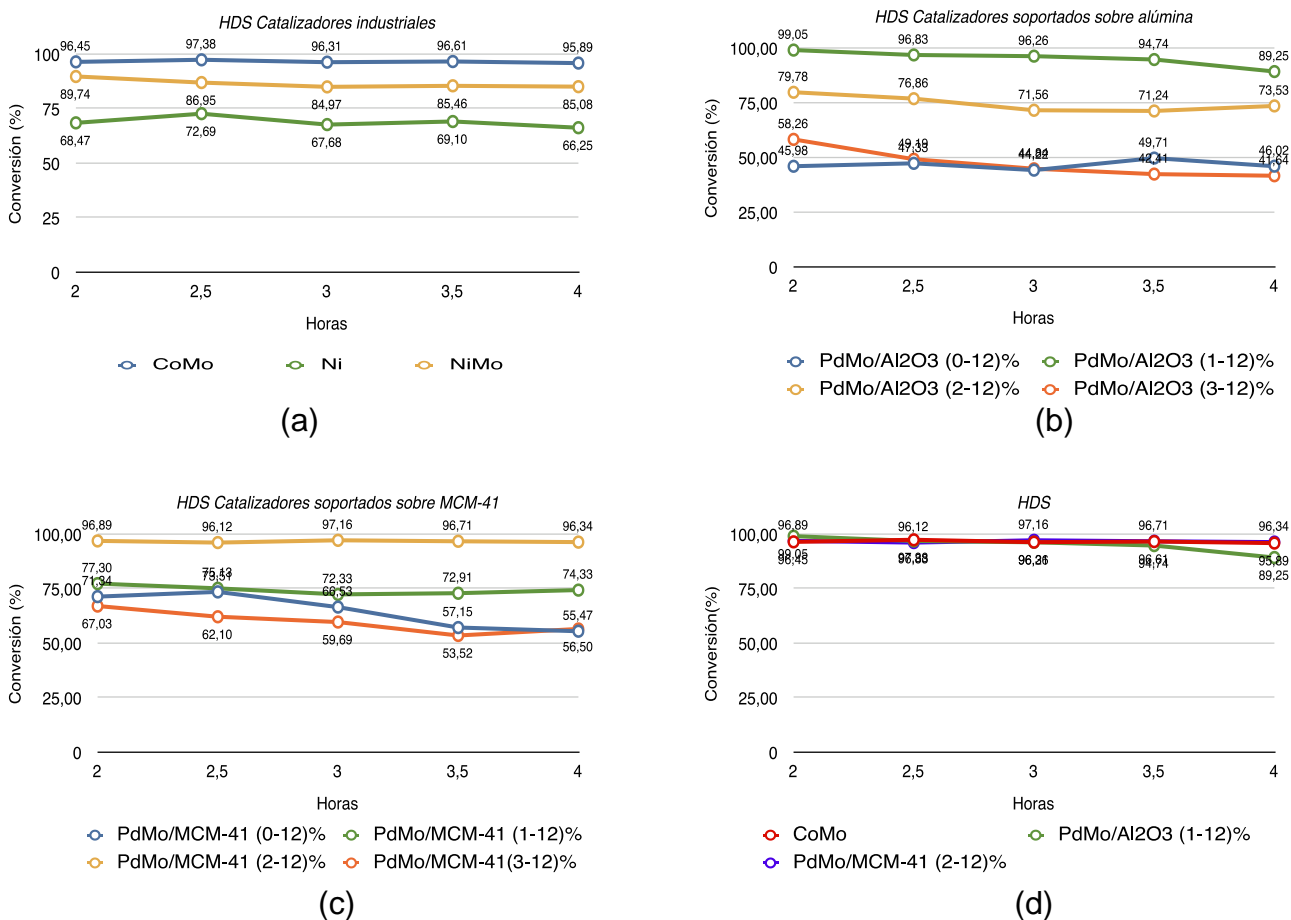


Figura 15. Reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno.

En los resultados se observaron como productos mayoritarios: butano, 1-buteno, cis- y trans-buteno (C₄), lo cual indican que la ruta de hidrogenólisis (ruptura del enlace C-S) se vio favorecida. No se observó con ningún catalizador la generación de tetrahidrotiofeno (THT) donde únicamente ocurre hidrogenación del anillo tiofénico, como se ha reportado en otros sulfuros de metales nobles [54,55]. Lo que quiere decir que estos sólidos se caracterizaron por poseer mayor actividad hidrogenolizante que hidrogenante.

La ausencia de THT en la fase gaseosa es evidencia de que el mecanismo de HDS pudo haber ocurrido vía hidrosulfuración directa (DDS, por su siglas en inglés). Las reacciones de HDS que ocurren vía DDS normalmente transcurren en dos etapas, en primer lugar se da la ruptura del enlace C-S obteniéndose productos C_4 insaturados que luego estos son hidrogenados [46,47]. Sin embargo ha sido reportado que las dos rutas paralelas que ocurren durante las reacciones de HDS, es decir hidrogenación y DDS poseen el mismo tipo de intermediario parcialmente hidrogenado, a partir del cual la reacción puede proseguir vía HYD o DDS [42,48,49,50]. En este ámbito, Startsev y col [51], para explicar la ausencia de THT en sus productos de reacción, proponen un esquema para la hidrogenólisis de tiofeno sobre catalizadores sulfurados que consta de 6 etapas (figura 16), en las que las moléculas de tiofeno son inicialmente adsorbidas, luego son hidrogenadas, para posteriormente producirse el clivaje del enlace C-S y por último ocurre la desorción de los productos generados, C_4 y H_2S hacia la fase gaseosa.

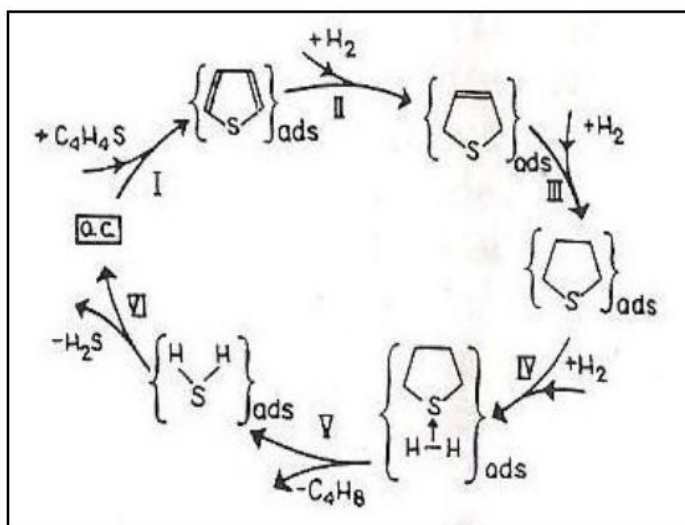


Figura 16. Esquema propuesto para la hidrogenólisis de la molécula de tiofeno [51]

Adicionalmente, en diferentes estudios se ha reportado que el paladio muestra una alta tendencia a disociar el hidrógeno [44], el cuál por efecto “spill-over” podría desplazarse hasta los sitios en los que se llevaría a cabo la reacción. Además, es bien sabido que en los sistemas a base de molibdeno se generan las vacancias en las que pueden ubicarse las moléculas a tratar. En función de todo lo antes expuesto, se sugiere que el mecanismo de reacción se desarrollaría vía control remoto, el cual explica el fenómeno de sinergia catalítica suponiendo que resulta de una cooperación, vía una especie móvil de superficie, entre el sulfuro de un metal del grupo VIII, llamado “donador” y un sulfuro de un metal del grupo VI, llamado “aceptor”. El donador es capaz de activar el hidrógeno molecular en una especie móvil: el “hidrógeno spill-over” (Hso), el cual emigra hacia la superficie del aceptor y modifica el número y la calidad de los sitios activos. El Hso, por reacción con la superficie del aceptor es capaz de mejorar o aumentar el estado de los sitios potencialmente activos para la hidrogenólisis y para la hidrogenación [56]. (Figura 17).

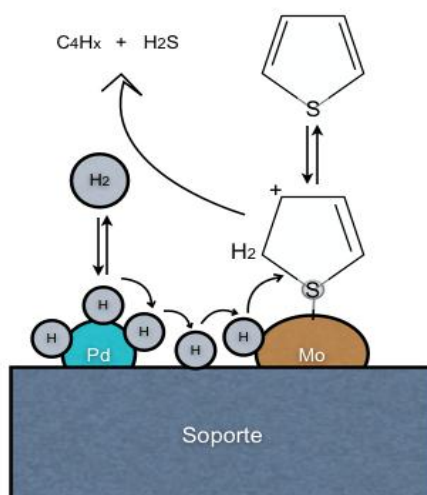
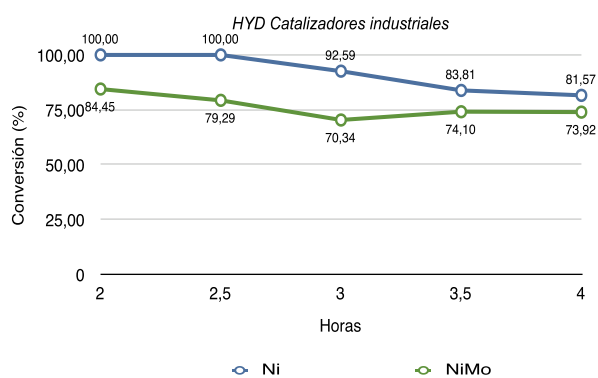


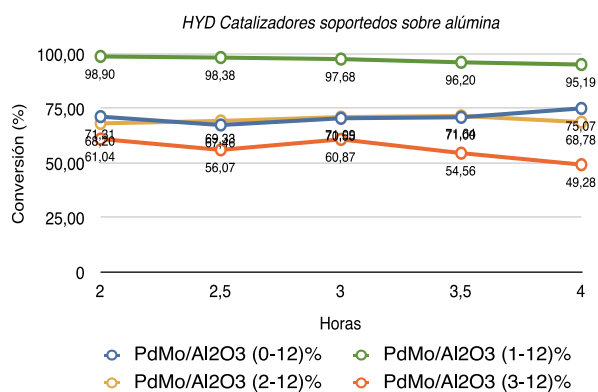
Figura 18. Mecanismo sugerido para HDS del tiofeno sobre el catalizador Pd-Mo soportado.

7.1.2 HIDROGENACION (HYD)

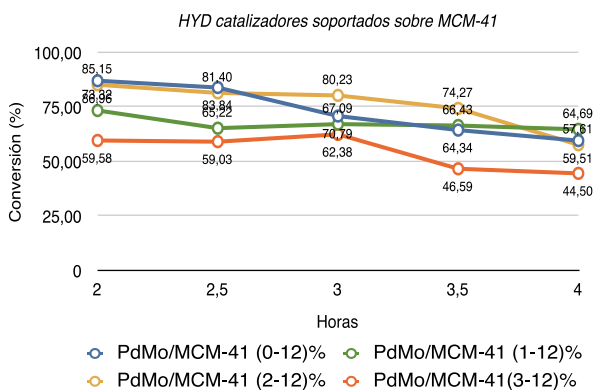
Las graficas mostradas en la figura 18 corresponden a las conversiones obtenidas con los catalizadores en la reacción de hidrogenación (HYD) del tolueno en función al tiempo (horas).



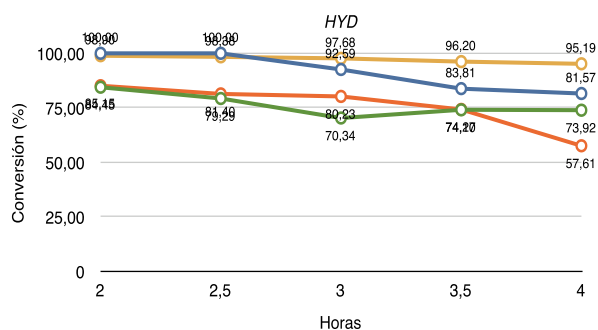
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 18. Reacciones de hidrogenación del tolueno.

En la figura 14.a se observan las conversiones obtenidas con los catalizadores industriales $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, en la figura 18.b con los catalizadores soportados sobre alúmina, en la figura 18.c con los catalizadores soportados sobre MCM-41 y en la figura 18.d se muestra una comparación entre los catalizadores que obtuvieron mayor conversión, con los catalizadores industriales. Dicha comparación arrojó que el catalizador $\text{PdMo/Al}_2\text{O}_3$ (1-12) proporciona una conversión estable promedio de 97%, la cual supera la conversión de los catalizadores industriales ($\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$). Ahora bien, el catalizador PdMo/MCM-41 (2-12), si bien no supera la conversión del catalizador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, es comparable con las conversiones del catalizador industrial $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, aunque el mismo muestra una ligera desactivación a las 3 horas y media de reacción. En cuanto a los compuestos obtenidos, estos fueron productos de hidrogenación e hidrogenólisis. Obteniéndose en su mayoría los compuestos ciclohexano y metil-ciclohexano.

Con respecto a la desactivación de los catalizadores soportados sobre MCM-41 (figura 18.c), una posible razón para esta tendencia es la formación de compuestos carbonáceos dentro de los poros de la zeolita, los cuales promueven la desactivación del catalizador [53].

7.1.3 HIDRODESINITROGENACION (HDN)

Las graficas mostradas en la figura 19, corresponden a las conversiones obtenidas con los catalizadores en la reacción de hidrogenación (HDN) de la piridina en función al tiempo (horas).

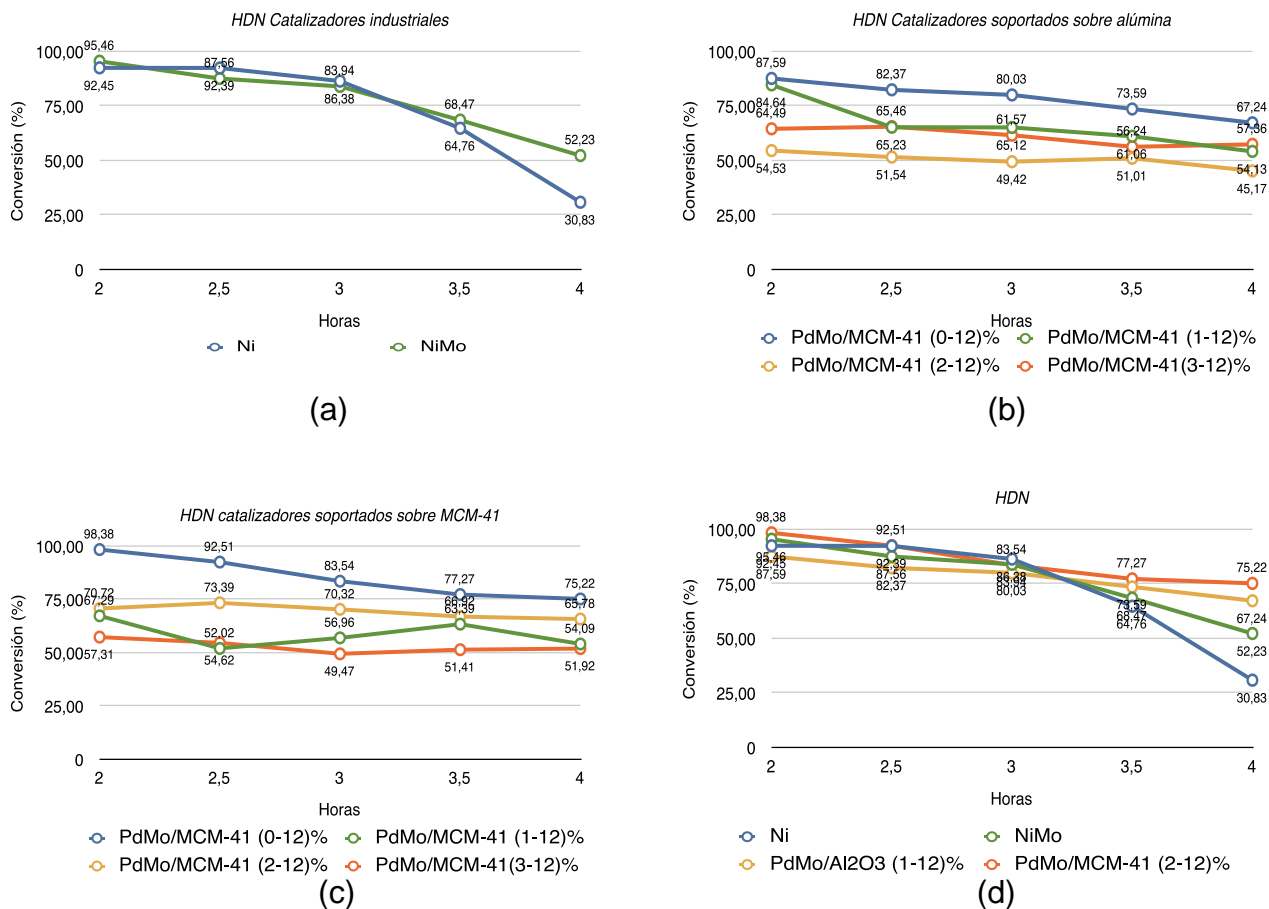


Figura 19. Reacciones de hidrodensificación.

En la figura 19.a se observan las conversiones obtenidas con los catalizadores industriales NiMo/Al₂O₃ y Ni/Al₂O₃, en la figura 19.b con los catalizadores soportados sobre alúmina, en la figura 19.c con los catalizadores soportados sobre MCM-41 y en la figura 19.d se muestra una comparación entre los catalizadores que obtuvieron una mayor conversión, con los catalizadores industriales.

En las figuras 19.b y 19.c se puede visualizar que a diferencia de las reacciones HDS y HYD, los catalizadores PdMo/Al₂O₃ (0-12) y PdMo/MCM-41 (0-12) obtienen la

mayor conversión, donde queda en evidencia que el Paladio (Pd) desmejora la actividad del catalizador en las reacciones de hidrodensnitrógenación.

Ahora bien, como producto mayoritario se observa la piperidina, con lo que queda en evidencia una vez más la dificultad de la ruptura del enlace C-N, esto se muestra en el mecanismo propuesto por McIlvried [24], donde señala que el paso lento de la reacción es la ruptura de dicho enlace. Topsoe y col [13], explican que la hidrogenación del anillo N-heterocíclico se da primero que la ruptura del enlace C-N en las reacciones de HDN. Por ello, existe un acuerdo general en que las dos funciones catalíticas necesarias para la HDN, hidrogenación y ruptura del enlace C-N, se llevan a cabo en diferentes sitios catalíticos. Los sitios para la hidrogenación se cree que están relacionados con vacantes aniónicas de azufre, mientras que los sitios activos para la ruptura del enlace C-N parecen ser ácidos Brønsted [57,58,59,60]

7.2 REACCIONES LCO

En esta sección se muestran las conversiones obtenidas al evaluar el LCO, en un tiempo de 2 y 4 horas de reacción por los catalizadores soportados sobre alúmina, en función de las reacciones de hidrodensulfuración (figura 20.a) e hidrodensnitrógenación (figura 20.b). Bajo las condiciones experimentales utilizadas, se aprecia que para la reacción de HDS la mayor conversión (disminución de compuestos sulfurados), se obtiene con el catalizador PdMo/Al₂O₃ (3-12). Adicionalmente se observa el hecho que al incrementar el contenido de paladio (Pd), aumenta también la conversión. Todo lo contrario ocurre en la reacción de HDN, el catalizador con mayor conversión es PdMo/Al₂O₃ (1-12), y se puede observar que a mayor contenido de paladio las conversiones disminuyen.

Ahora bien, con respecto a los catalizadores industriales en la reacción de HDS del LCO, no supera las conversiones obtenidas por el catalizadores PdMo/Al₂O₃ (3-12); sin embargo, en la reacción de HDN los catalizadores PdMo/Al₂O₃ se obtienen menores conversiones que los industriales

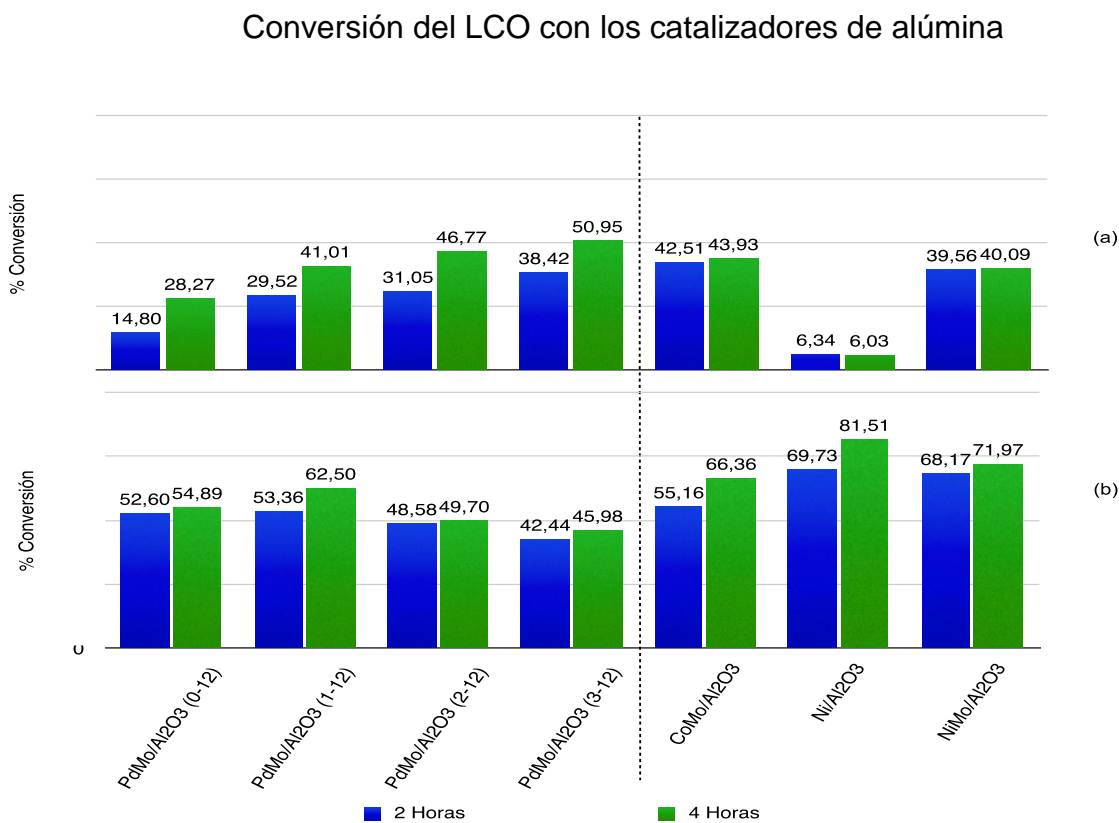


Figura 20. (a) Hidrodesulfuración (HDS); (b) Hidrodesnitrogenación (HDN)

Es importante señalar que las conversiones obtenidas en las reacciones con el LCO (figura 20 y 21), son menores que las alcanzadas en las reacciones con moléculas modelo (figura 15 y 19); esto se debe a que en las reacciones del LCO se producen reacciones de HDS, HDN y HYD simultáneamente, lo que provoca una competencia entre ellas, caso que no ocurre en las reacciones de moléculas modelo.

En la figura 21 se tienen los porcentajes de conversión en la reacción de HDS y HDN del LCO con los catalizadores soportados sobre MCM-41, en este caso las conversiones de estas reacciones sigue la misma tendencia que las obtenidas con los catalizadores sobre alúmina (figura 20), donde se puede observar que para la reacción de HDS, a medida que se incrementa en contenido de paladio (Pd) aumenta también la conversión; y lo contrario ocurre en la reacción de HDN a mayor contenido de paladio las conversiones disminuyen.

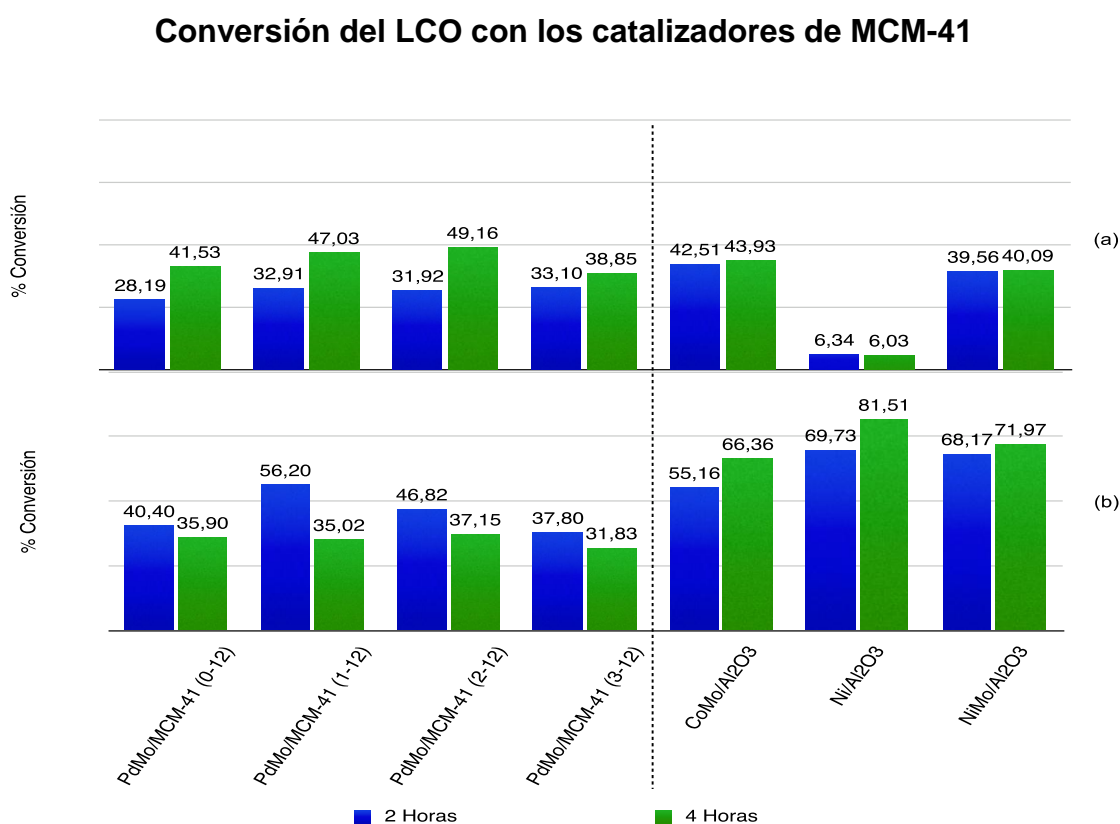


Figura 21. (a) Hidrodesulfuración (HDS); (b) Hidrodesnitrogenación (HDN)

Finalmente, a las muestras líquidas obtenidas en el proceso de reactividad

catalítica se les evaluó la densidad, gravedad específica, °API y viscosidad. Al observar los resultados obtenidos con los catalizadores PdMo/Al₂O₃(1-12) y PdMo/MCM-41(2-12) se destacan los resultados de gravedad °API de 59 y 57 respectivamente, siendo esta gravedad mayor a la relacionada al LCO antes de la reactividad catalítica (°API 41) (tablas 8 y 9), esto demuestra la capacidad de mejoramiento de estos catalizadores, lo que indica que el LCO continua manteniendo su carácter ligero. También con el uso de los catalizadores industriales se alcanza un mejoramiento de hasta °API 54 en el mejor de los casos (Ni/Al₂O₃) (tabla 9).

Tabla 8. Características del LCO tratado con los catalizadores soportados sobre alúmina.

Catalizadores	Densidad (g/mL)		Gravedad Especifica		°API		Viscosidad (cP)	
	2	4	2	4	2	4	2	4
	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas
PdMo/Al ₂ O ₃ (0-12)	0,79580	0,76952	0,7904	0,7703	47,52	52,20	3,48	3,04
PdMo/Al ₂ O ₃ (1-12)	0,76705	0,74250	0,7678	0,7432	52,79	58,88	3,06	2,47
PdMo/Al ₂ O ₃ (2-12)	0,80281	0,78776	0,8036	0,7885	44,58	47,94	3,56	3,42
PdMo/Al ₂ O ₃ (3-12)	0,78466	0,76073	0,7854	0,7692	48,66	54,32	3,22	3,04
LCO	0,81855		0,8194		41,20		5,10	

En cuanto a la viscosidad, en todos los casos se observa una disminución de 5,1 cP hasta 3,2 cP en promedio, resaltando algunos resultados como el de PdMo/Al₂O₃ (1-

12) y PdMo/MCM-41 (2-12), los cuales disminuyen aun más la viscosidad después de 4 horas de reacción a 2,5 cP (tabla 8) y 2,9 cP (tabla 9), respectivamente.

Tabla 9. Características del LCO tratado con los catalizadores soportados sobre MCM-41.

Catalizadores	Densidad (g/mL)		Gravedad Especifica		°API		Viscosidad (cP)	
	2	4	2	4	2	4	2	4
	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas
PdMo/MCM-41 (0-12)	0,78963	0,76142	0,7904	0,7622	47,52	54,15	3,64	3,04
PdMo/MCM-41 (1-12)	0,78677	0,77669	0,7875	0,7775	48,17	50,50	3,46	3,12
PdMo/MCM-41 (2-12)	0,76102	0,75025	0,7618	0,7510	54,25	56,91	3,10	2,92
PdMo/MCM-41 (3-12)	0,78696	0,75541	0,7877	0,7562	48,13	55,63	3,32	2,96
LCO	0,81855		0,8194		41,20		5,10	

Tabla 10. Características del LCO tratado con los catalizadores industriales.

Catalizadores	Densidad (g/mL)		Gravedad Especifica		°API		Viscosidad (cP)	
	2	4	2	4	2	4	2	4
	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas
CoMo/Al ₂ O ₃	0,77924	0,76880	0,7800	0,7696	49,20	52,37	3,36	3,02
NiMo/Al ₂ O ₃	0,78841	0,76531	0,7892	0,7661	47,80	53,21	3,16	2,94
Ni/Al ₂ O ₃	0,76576	0,75958	0,7665	0,7603	53,10	54,6	3,00	2,98
LCO	0,81855		0,8194		41,20		5,10	

Es importante señalar que debido a complejidad de la matriz del LCO es difícil proponer un mecanismo de reacción como se ha planteado con las reacciones anteriores (moléculas modelo). Sin embargo, al observar los resultados se puede afirmar que los catalizadores que fueron objeto de estudio en este trabajo son eficientes para hidrotratar el LCO e incorporarlo en el pool de combustible y de esta forma darle un mayor valor agregado.

8. CONCLUSIONES

En el presente estudio se investigo el mejoramiento de una corriente de Light Cycle Oil (LCO) empleando catalizadores de PdMo soportados en alúmina y MCM-41. Destacándose los catalizadores PdMo/Al₂O₃ (1-12) y PdMo/MCM-41(2-12), los cuales arrojaron las mayores conversiones en las reacciones empleando moléculas modelo. En casi todos los casos mejoro respecto a los catalizadores industriales. Así mismo, ambas series de catalizadores exhibieron altas conversiones hacia HDS y HDN de LCO, mejorando las propiedades reológicas y fisicoquímicas de la corriente tratada. Las observaciones por MET para los catalizadores mostraron una alta dispersión de las especies activas. Lo cual se considera responsable de la actividad desarrollada por estos catalizadores.

De lo anterior se puede indicar que los catalizadores aquí estudiados son buenos candidatos para el hidrotreatmento “profundo” de corrientes de LCO.

6.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Echarri Prim L., “Eficiencia energética”, Libro electrónico de ciencias de la tierra, <http://www.tecnun.es/asignaturas/ecologia/hipertexto/07energ/195eficener.htm> Consultado abril 2012.
- [2] Comisión europea. Perspectiva de la evolución mundial hasta 2030 en ámbitos de energía, la tecnología y la política climática. http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/key_messages_es.pdf Consultado abril 2012.
- [3] International Energy Agency. (2011). World Energy Outlook 2010. http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2010/weo2010_es_spanish.pdf Consultado abril 2012.
- [4] OPEP. (2011). Reservas de Petróleo de la OPEP 2010. [Documento en línea]. http://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm Consultado abril 2012.
- [5] The Economist. (2011). Oil reserves. [Documento en línea]. <http://www.economist.com/node/18805887> Consultado abril 2012.
- [6] Ron, A. (2010). *Estimar la reactividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento empleando catalizadores V-Ni-Mo / alúmina*, Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [7] Pacheco E. y col., “El petróleo”, <http://platea.pntic.mec.es/rmartine/petroleo.htm> Consultado abril 2012.
- [8] Waquier. J., El Refino del Petróleo. Ediciones Díaz de Santos, Tomo 1. (2004).
- [9] James. H. Gary Clem E. (2003). Refino del Petróleo Tecnología y economía.
- [10] Rodríguez N., “El diesel”, <http://www.ret.pememex.com/octanaje/24DIESEL.htm> Consultado abril 2012.

[11] Betancourt, P. y col., (2009). *V-Ni-Mo sulfide supported on Al₂O₃. Preparation, characterization and LCO hydrotreating*, Fuel Processing Technology.

[12] Hernández, Ana, (2010). *Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados de Ni-V*, Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

[13] Topsoe H. Clausen B.S. Massoth F.E. Hydrotreating Catalysis. Ed. Springer. (1996).

[14] Clevead C. y Szostak R., "Catalytic hydrotreating in petroleum refining", The encyclopedia of earth.
http://www.eoearth.org/article/catalytic_hidrotreating_in_petroleum_refining consultado abril 2012.

[15] Ecología, "Clean air act" <http://www.ecologiahoy.com/ley-de-aire-limpio-clean-air-act> Consultado abril 2012.

[16] Nebel, Bernard, J. Ciencia ambientales, Ecología y desarrollo. Sostenible. 6^a ed. Mexico. (1999).

[17] Younes L. y Pino J., "Propuestas para el aire limpio prometen drásticas reducciones en la contaminación de las plantas energéticas",
<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf> Consultado abril 2012.

[28] Salazar Sotero, D., Vázquez Román, R. Optimación de hidrotratamiento para la carga a desintegración catalítica fluidizada mediante simulación. México(2005).

[29] Angelici, R. Polyhedron. Vol 16, número 18. (1997).

[20] Nay N.K., Broderick D.H., Gates B. J. Catal. 57. (1979).

[21] Droguett, S. Elementos de Catálisis Heterogénea. Secretaria de la OEA. Washington. (2009).

[22] Dolbear G. E., J. Catal. (1987).

[23] Cocchetto, J.F., Satterfield, C.N., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 15, 272. (1976)

[24] McIlvried, H.G. *Ing. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 10, 125. (1971).

[25] Sergio F., Gabriela D. *Catalizadores. Aplicaciones industriales.*
http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_9.htm
Consultado abril 2012

[26] Levenspiel O., *Ingeniería de las reacciones químicas.* 3ª ed. Limusa Wiley (1975).

[27] Rana M., Sámano V., Ancheyta J., Díaz J.A.I. *Fuel* 86, 1216-1231, 175. (2007).

[28] Pecoraro T. A., y Chianelli R.R. *J. Catal.* 67. (1989).

[29] Lacroix M., Guillard C., Boutarfa N., Vrinat M. y Breysse M. *J. Catal.* 120,473. (1989).

[30] Lacroix M., Marrakchi H., Calais C., Breysse M. y Forquy C. *Heter.Catal. and Fine Chemistry.* II Amsterdam. 277. (1991).

[31] Gates B.C. *Chemistry of Catalytic Processes*, Cap. 5, 1ª Edición., McGraw Hill, N.Y. (1979).

[32] Vil Z. y Zdrzil M. *J. Catal.* 119. (1989).

[33] Vázquez A., Pedraza F.y Fuentes S. *Actas XII Simposio Iberoamericano de Catalisis.* (1990).

[34] Lima, G. *Estudio de catalizadores a base de Paladio en reacciones de hidrodesulfuración de Tiofeno.* Universidad Autónoma Metropolitana. México, D.F. (1997).

[35] Paiva L. *Hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados empleando catalizadores Ni-Mo y Co-Mo soportados.* Universidad Central de Venezuela. Caracas. (2007).

[36] <http://ceeserver.cee.cornell.edu/mw24/projects/SSF/alsol/aluminumsolubility.htm>
Consultado mayo 2013

[37] Fierro, J. L. G., Grange, P., and Delmon, B., *Prep. Catal.* 3, 591 (1982).

[38] Vordonis, L., Koutsoukos, P. G., and Lycourghiotis, A., *J. Catal.* 98, 296 (1986).

[39] Vordonis, L., Koutsoukos, P. G., and Lycourghiotis, A., *J. Catal.* 101, 186 (1986).

[40] Akratopulu, K., Vordonis, L., and Lycourghiotis, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 82, 3697 (1986).

[41] Vordonis, L., Koutsoukos, P. G., and Lycourghiotis, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1309 (1984).

[42] Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., *J. Catal.* 170. (1997).

[43] Li C., Zhag, H., Wang, K., Miao, Y., Xin, O., *Appl Spectroscopy.* 56. (1993).

[44] Macías Macías C. y González Barajas J. A. (2006). Exploración del comportamiento de sistemas catalíticos con paladio en reacciones de hidrogenación ed ambiente de hidrodesulfuración. Trabajo especial de grado, Universidad industrial de Santander, Bucaramanga.

[45] Chirakkal V. K, Rafael Muñoz-Espí, Qi Li, Christian Burger y Benjamin Chu. *Chinese Journal of Polymer Science* Vol. 27, No. 1, (2009), 11–22

[46] Zuo, D., Li, D., Nie, H., *J. Molec. J. Catal. A: Chem.* 211. (2004).

[47] Daly, F., *J. Catal.* 51. (1978).

[48] Macaud, M., Milenkovic, A., Vrinat, M., *J. Catal.* 193. (2000).

[49] Bataille, F., Lemberon, J.L., *J. Catal.* (2000). 191.

[50] Hermann N., Brorson, M., *J. Catal. Lett.* 65. (2000).

- [51] Startser A.N y Burmistor V.A. Appl. Catal. 45 (2000).
- [52] Satterfield C., Modell M. (1980). Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19.
- [53] Cano K., Teixeira M. (2002). *Síntesis y Caracterización de catalizadores metálicos con diferentes soportes para las reacciones de Hidrogenación de aromáticos*. Trabajo especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- [54] M. Lacroix, H. Marrakchi, C. Calais, M. Breysse y C. Forquy, Heter. Catal. and Fine Chem. 11 Amsterdam 277. (1991)
- [55] J. A. de Los Reyes H. y M. Vrinat, Appl. Catal. A: General, 79. 103. (1993)
- [56] S.Giraldo, P. Grange y B. Delmon, New Aspects of spillover Effect in Cata1. 345. (1993)
- [57] G. Perot, Catal. Today 10 447. (1991)
- [58] J.K. Minderhoud, J.A.R. Van Veen, Fuel Proc. Tech. 35, 87. (1993)
- [59] R.T. Hanlon, Energy Fuels 1. 424. (1987)
- [60] S.H. Yang, C.N. Satterfield, J. Catal. 81. 168. (1983)

