

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO



**CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALÚMINAS CON DIFERENTES DIÁMETROS DE POROS Y EVALUACIÓN
DE SU REACTIVIDAD EN REACCIONES DE DESULFURACIÓN
SELECTIVA DE GASOLINA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Lic. Salazar R. Mariam F.
para optar al Título de
de Magíster Scientiarum en Ingeniería Química

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO



**CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALÚMINAS CON DIFERENTES DIÁMETROS DE POROS Y EVALUACIÓN
DE SU REACTIVIDAD EN REACCIONES DE DESULFURACIÓN
SELECTIVA DE GASOLINA**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis García

ASESOR INDUSTRIAL: Lic. Juan Carlos De Jesús

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Lic. Salazar R. Mariam F.
para optar al Título de
Magíster Scientiarum en Ingeniería Química

© Mariam Fabiola Salazar Rodríguez, 2009
Hecho el Depósito de Ley.
Depósito Legal lft487201062030



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO.

VEREDICTO

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería y por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo de Grado, presentado por la Licenciada **Salazar R. Mariam F.**, portadora de la Cédula de Identidad V- 14.851.463 bajo el título, **“Caracterización de Catalizadores Como Soportados en Alúminas con Diferentes Diámetros de Poros y Evaluación de su Reactividad en Reacciones de Desulfuración Selectiva de Gasolina”**, a los fines de cumplir el requisito legal para optar al título de Magister Scientiarum en Ingeniería Química, dejan constancia de los siguiente:

- 1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los Miembros del Jurado, éste fijó el día viernes 04 del mes de diciembre del año en curso, para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en la Auleta de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, a las 3:00 pm., mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el Jurado; todo conforme a lo dispuesto en los Artículos 45, 49,50,51 y 52 del Reglamento de Estudios de Postgrado.
- 2.- Finalizada la defensa pública del trabajo, el Jurado decidió Aprobarlo por considerar, sin hacerse solidario con las ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para dar el veredicto, el Jurado estimó que la obra examinada representa un aporte importante al conocimiento para desarrollo de catalizadores utilizados en la desulfuración selectiva de gasolinas, en el cual se muestra una caracterización físico-química rigurosa, mediante diferentes técnicas y su correlación con la actividad catalítica, lo cual permitió establecer que durante el hidrotreamiento de gasolinas, las reacciones de hidrodesulfuración y de hidrogenación de olefinas ocurren paralelamente en sitios similares. Adicionalmente, por la elevada calidad de la exposición, del manuscrito y por el aporte al conocimiento se sugiere otorgar **Mención Honorífica**.

En fe de lo cual se levanta la presente Acta, a los cuatro días del mes de Diciembre de dos mil nueve, dejándose también constancia de que, conforme a lo dispuesto en la normativa jurídica vigente, actuó como Coordinador del Jurado el Dr. Luis V. García B.

Prof. Felix Avendaño
CI: 2.959.723
Jurado

Lic. Juan Carlos De Jesús
CI: 5.887.230
Asesor- Industrial

Prof. Trino Romero
CI: 3.974.040
Jurado

Prof. Luis V. García B.
CI: 3.979.409
Tutor- Coordinador



Caracas, 2009

Caracas, 2009

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 licenciada Mariam Salazar, titulado:

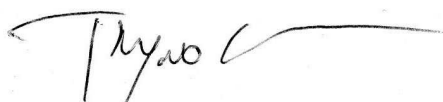
“Caracterización de catalizadores CoMo soportados en alúminas con diferentes diámetros de poros y evaluación de su reactividad en reacciones de desulfuración selectiva de gasolina”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Maestría en Ingeniería Química, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por la autora, lo declaran APROBADO.



Dr. Felix Avendaño

Jurado



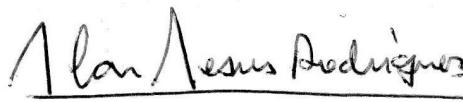
Prof. Trino Romero

Jurado



Prof. Luis García

Tutor Académico



Juan Carlos De Jesús

Asesor Industrial

DEDICATORIA

ANHELO

*Por algún tiempo solía ocupar;
las noches, de las estrellas admirar
y de los capullos de nieve mirar
cuando el brillo de la luna los deja al viajar,
los días, no me casaba de observar
el refrescante reflejar
que la luz obsequiaba al mar
ni tampoco olvidaba pensar
en el imponente levantar
de la tierra que hasta el cielo parece llegar
donde grandes dioses ocultan su hogar
donde verde desparrama su color
donde basta vida llena todo lugar
donde secreto ocultar
donde ímpetu y belleza se han de acumular.*

*Mientras que el hombre no estima su valor
hay muchos que se interesan en conocer
lo que la ciencia dice de este gran poder
y con gran furor se atreven a leer
lo que sabias hojas regalan para aprender
y con gran atención se puede escuchar
a los que se preparan para enseñar
y también se puede avanzar
si respuestas a interrogantes hallas,
pero con el paso del tiempo
la pasión se puede ir desvaneciendo
al dejarse envolver por las redes
que el hombre esta tejiendo
la fuerza de la ambición,
que se aloja con gran convicción,
en el hombre y su corazón,
la lucha por poder
en batalla puedes perder la razón,
la competencia y la conveniencia
palabras que se parecen pero tienen
diferencias
la competencia hace a muchas amistades
derrumbarse
la conveniencia hace falsas amistades
realzarse.*

*Tal vez un claro ideal
el trabajo en equipo en busca del bienestar.
El engaño y el interés
se dan la mano cada vez
que hombre decide por la deshonrades;
quizás un sueño profundo
la honestidad y la transparencia..
Pero capaz sea apariencia
que el hombre a estos sentimientos
alimenta con tanta eficiencia
y que no le atormenta la conciencia,
sin embargo, puedes darte cuenta con
paciencia
Que tal vez, es un mal enfoque de su
inteligencia
O el camino herrado para hacer acto de
presencia.*

*La vida natural esta muriendo,
la vida espiritual esta desapareciendo,
el mundo de lo material esta creciendo,
como cual huracán comienza su
movimiento,
y al mismo tiempo el vacío va en aumentó.
Una бага mirada por la realidad
hace corazones temblar con ansiedad
Luego, vuelvo al mundo irreal
como si los ojos solo hacia delante enfocara
como si la cabeza inmóvil permaneciera
como si en ángulo no mirara lo que
suciediera
como si dolor el corazón no sintiera
y de esta manera el mundo gira
sin percibir nada de nuestra mirada.
Espero con zozobra en el pecho
que el monstruo del anhelo
despierte pronto con gran recelo.*

RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS

A mis Tutores

Juan Carlos De Jesús y Prof. Luis García: por su apoyo constante a nivel personal y profesional, por su paciencia y perseverancia. Gracias por su especial dedicación en este trabajo, a buscar soluciones, a relacionar resultados.

A PDVSA-Intevep, A la Universidad Central de Venezuela

A todas las personas que participaron en la realización de este trabajo, en especial a:

Simón Yunes, Prof. Marcos Rosa, Prof. Feliz Avendaño, Andreina Mármol, Evelyn González, Natalia Do Campo, Carlos Valero, Kiby Mora, Ismael González, Rafael Cordero.

A mi familia y a mis amigos.

Salazar R., Mariam

**CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALÚMINAS CON DIFERENTES DIÁMETROS DE POROS Y
EVALUACIÓN DE SU REACTIVIDAD EN REACCIONES DE
DESULFURACIÓN SELECTIVA DE GASOLINA**

**Tutor Académico: Prof. Luis García. Asesor Industrial: Lic. Juan Carlos
De Jesus. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de
Ingeniería Química. 2009, 141 p.**

Palabras Claves: Caracterización, Catalizadores, Desulfurización, Gasolina,
Hidrotratamiento, Nafta

Resumen. En este trabajo fueron evaluados catalizadores de HDS selectivos de nafta con distribuciones de tamaños de poros variadas entre un rango de 60-150 Å, cuyo desempeño fueron comparados con un catalizador de referencia. Inicialmente, se llevaron a cabo las modificaciones de textura de la alúmina obteniendo tres soportes denominados C-60, C-100 y C-150, donde el número corresponde con el tamaño de poro promedio centrado en 60, 100 y 150 Å, respectivamente. Posterior a la etapa de síntesis del soporte, fue incorporado simultáneamente Co y Mo por el método impregnación por humedad incipiente. Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas: adsorción de nitrógeno, reducción a temperatura programada (TPR), sulfuración a temperatura programada (TPS), reducción de sulfurados a temperatura programada (TPRS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (MET), y la acidez de los catalizadores fue determinada por la

distribución de grupos OH superficiales y la quimisorción de piridina seguida por FTIR. La evaluación de la actividad catalítica se realizó en fase gas utilizando un reactor de lecho fijo, donde la concentración de azufre total fue monitoreada por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX); y la hidrogenación de olefinas (HYO) fue seguida un cromatógrafo de gases conectado en línea.

Los resultados muestran que el tamaño de poro no tiene un efecto significativo sobre la selectividad de los catalizadores. No obstante, en términos de actividad se determinó que el catalizador C-60 es tan activo como C-100, seguido por C-150 y el catalizador menos activos de todos los probados fue el catalizador de referencia. Las diferencias en actividad tanto para HDS y HYO pueden ser explicadas por la dispersión metálicas de los catalizadores, así C-60 y C-100 presentan mayores dispersiones que C-150, cuya baja área superficial lo provee de una baja capacidad de dispersión. Entre tanto, los resultados de caracterización (TPR, TPRS, XPS, MET) indicaron que el catalizador de referencia presenta una baja dispersión, lo que explica su baja actividad tanto en HDS como en HYO.

En cuanto a las correlaciones de los datos de caracterización con la reactividad se observó: asociación entre el consumo de hidrógeno a temperatura bajas del perfil de reducción de sulfurados (TPRS) con la reactividad. También, la dispersión determinada por MET esta en línea con los resultados de actividad. Por el contrario, los resultados de TPR y TPS no muestran una correlación clara. Mientras que, los datos de acidez evidenciaron que el contenido de sitios ácido Lewis podrían tener influencia sobre las reacciones de hidrogenación de olefinas, y que la concentración de grupos OH ácidos esta en concordancia con la idea que los grupos Brönsted promueven las reacciones de isomerización de olefinas.

Los resultados evidencian que la promoción de la reacción de desulfuración condujo a un aumento del grado de hidrogenación, y en consecuencia se observó una menor selectividad. Asimismo, la inhibición de la reacción de desulfuración, condujo a una disminución de la hidrogenación. Lo que parece indicar que los sitios activos de las reacciones de desulfuración e hidrogenación están asociados.

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
CAPITULO I	7
MARCO REFERENCIAL	7
I.1. Hidrodesulfurización	7
I.2. Desulfurizacion de nafta	8
I.3. Reacciones de desulfurización	11
I.4. Reacciones de las olefinas	14
I.5. Procesos de hidrodesulfuración de nafta	18
I.5.1. Descripción general del proceso hidrodesulfuración	19
I.5.2. Procesos comerciales de hidrotratamiento de nafta	20
I.6. Catalizadores de Hidrotratamiento	28
I.7. Naturaleza de los sitios activos de desulfurización	31
I.7.1. Sitios de desulfuración vía directa (DDS) vs vía hidrogenación (HYD)	39
I.7.2. Sitios de desulfuración (HDS) vs. sitios de hidrogenación de olefinas (HYO)	42
I.7.3. Efecto de la naturaleza de la acidez del soporte	48
I.8. Caracterización de los catalizadores de hidrotratamiento	52
I.8.1. Temperatura Programada de Sulfuración (TPS) y de reducción de sulfurados (TPRS)	52
I.8.2. Espectroscopía infrarroja para la caracterización de catalizadores de hidrotratamiento	56
<i>I.8.2.1. Espectroscopía Infrarrojo para la caracterización de acidez y basicidad</i>	57
<i>I.8.2.2. Espectro vibracional de grupos hidróxilos</i>	59
I.8.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	60
CAPITULO II	64
MÉTODOLOGÍA EXPERIMENTAL	64

II.1. Preparación de los sólidos catalíticos	64
II.2. Caracterización Físico-química	65
II.2.1. Determinación de propiedades texturales por adsorción de N ₂ a 70K	66
II.2.2. Análisis Térmicos	67
II.2.2.1. Reducción a temperatura programada (TPR)	67
II.2.2.2. Sulfuración a temperatura programada (TPS) y de reducción de sulfurados a temperatura programada (TPRS)	68
II.2.3. Propiedades acidas determinadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	70
II.2.3.1. Determinación de la acidez usando piridina como molécula sonda	71
II.2.3.2. Obtención del espectro de los grupos OH	72
II.2.4. Procedimiento de sulfuración	72
II.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	73
II.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET)	74
II.3. Actividad	75
II.3.1. Descripción general de la planta micro	75
II.3.2. Descripción de la alimentación usada	78
II.3.3. Activación de los catalizadores	79
II.3.3.1. Secado	79
II.3.3.3. Presulfuración	81
II.3.3.4. Condiciones de operación evaluadas	82
II.3.3.5 Seguimiento de las pruebas	82
II.3.3.5.1 Cálculo del porcentaje de hidrodesulfurización (HDS)	82
II.3.3.5.2 Cálculo del porcentaje de saturación de olefinas (HYO)	83
II.3.3.5.3 Cálculo del porcentaje de isomerización de olefinas (ISO)	83
CAPITULO III	84
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	84
III.1. Propiedades Texturales de los Materiales Catalíticos	84
III.2 Análisis Térmicos	89
III.2.1. Resultados de reducción a temperatura programada (TPR)	89

III.2.2 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS)	95
III.2.3 Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPRS)	99
III.3. Propiedades ácido-básicas	104
III.3.1. Medidas de acidez por adsorción piridina seguida por espectroscopía FTIR	104
III.3.2. Distribución de grupos OH	107
III.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	111
III.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET)	117
III.6. Actividad	121
III.7. Correlaciones	124
CONCLUSIONES	134
BIBLIOGRAFÍA	136

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Bandas características de la absorción de piridina en catalizadores ácidos	59
Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes	64
Tabla 3. Métodos de caracterización empleados	66
Tabla 4. Procedimiento experimental para obtención de perfiles de TPR	67
Tabla 5. Procedimiento experimental para obtención de perfiles de TPS y TPRS	69
Tabla 6. Conductividad de los gases	70
Tabla 7. Condiciones de sulfuración de los catalizadores para análisis de XPS y MET	73
Tabla 8. Composición de la carga sintética	79
Tabla 9. Resumen de condiciones de secado	80
Tabla 10. Resumen de condiciones de premojado	81
Tabla 11. Resumen de condiciones de presulfuración	81
Tabla 12. Condiciones de operación	82
Tabla 13. Propiedades texturales de los materiales catalíticos en estudio	86
Tabla 14. % de reducibilidad por zona y consumo de hidrógeno del TPR	94
Tabla 15. Consumos de hidrógeno en los análisis de TPRS	102
Tabla 16. Resultados de las medidas de acidez de los catalizadores	106
Tabla 17. Resultados de XPS en términos de concentración de los elementos y posición de las bandas correspondiente a las muestras sulfuradas y oxídicas	111
Tabla 18. Relaciones de concentración de elementos obtenidas por XPS y análisis elemental para las muestras sulfuradas y oxídicas	112
Tabla 19. Resultados del porcentaje de Mo(IV), Mo(VI) y grado de sulfuración de los catalizadores sulfurados	112
Tabla 20. Identificación de los productos de reacción mediante espectrometría de masa	121
Tabla 21. Reactividad de los catalizadores	122

Tabla 22. Correlación de la temperatura máxima del pico Ps del TPS con la conversión HDS	126
Tabla 23. Datos de actividad vs. acidez Lewis obtenida por adsorción de piridina	128
Tabla 24. Relación de la isomerización con la intensidad de la bandas a 3600 cm-1 (grupos OH)	129
Tabla 25. Correlaciones entre la actividad y los resultados de XPS del los catalizadores sulfurados	130
Tabla 26. Relación de los resultados de obtenidos por TEM y la actividad	131

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Impacto en el HDS de las especies azufradas (Song, 2003)	8
Fig. 2. Relación entre la desulfurización (a) y el contenido de olefinas (b) y el número de octano (Song, 2003)	9
Fig. 3. Especies de azufre presente según el punto de ebullición del hidrocarburo	10
Fig. 4. Estrategias para el tratamiento de nafta	11
Fig. 5. Vías de reacción para la deshidrodesulfuración del DBT (Knudsen, 1999)	12
Fig. 6. Mecanismo de reacción del 4,6-DMDBT (Breysse, 2003)	13
Fig. 7. Reacciones de isomerización del 1-penteno	16
Fig. 8. Distribución de equilibrio de pentenos vs. temperatura (Salazar, 2003)	16
Fig. 9. Ubicación de los procesos de desulfuración de nafta en refinería	18
Fig. 10. Diagrama de flujo de un proceso de hidrotratamiento convencional	19
Fig. 11. Diagrama de proceso convencional con tres reactores	20
Fig. 12. Proceso Selecfining (UOP, 2005)	21
Fig. 13. Proceso de la Tecnología Prime G+ (Brunet, 2005)	22
Fig. 14. Selectividad del proceso Prime G+ (Brunet, 2005)	23
Fig. 15. Selectividad del catalizador de Scanfining (ExxonMobil, 2003)	23
Fig. 16. Diagrama de flujo del proceso Scanfining (ExxonMobil, 2003)	24
Fig. 17. Configuración de Scanfining (ExxonMobil, 2003)	24
Fig. 18. Proceso OCTGain (Song C., 2003)	26
Fig. 19. Proceso ISAL	27
Fig. 20. Estructura del MoS ₂	28
Fig. 21. Distribución de compuestos de azufre a alto grado HDS usando un catalizador Ni-Mo (derecha) y Co-Mo (izquierda) (Knudsen, 1999)	30
Fig. 22. Representación esquemática del modelo de la monocapa	33
Fig. 23. Representación esquemática de los modelos de la intercalación y pseudo-intercalación	34
Fig. 24. Ilustración de las características estructurales de la fase activa como fue propuesta por el modelo de sinergia de contacto	34

Fig. 25. Vista esquemática de diferentes fases de cristal presentes un catalizador típico soportado sobre alúmina (Lauritsen, 2007)	35
Fig. 26. Imagen STM (48 Å* 53 Å) de (a) una capa simple de nanoclusters de Co-Mo-S (b) capa simple triangular de un nanocluster de MoS ₂ (c) Vacancia de S. (Lauritsen, 2001)	37
Fig. 27. Modelo de pelotas (vista del tope) de: (a) un hexágono hipotético MoS ₂ másico truncado exponiendo ambos bordes de Mo y S. (b) Cluster MoS ₂ triangular exponiendo bordes de Mo con átomos de azufre localizados fuera de registro del plano basal. (c) modelo de bolas de la estructura propuesta de Co-Mo-S hexagonalmente truncada con cobalto sustituyendo a los S-borde. (Lauritsen, 2001)	37
Fig. 28. Imagen de STM de una nanocluster triangular (a) mostrando la adsorción de tiofeno sobre el cluster triangular MoS ₂ a bajas temperaturas. Tipo B representa las moléculas de tiofeno adsorbidas en posiciones de tope del estado “anillo brillante”; (b) expuesto a hidrógeno atómico; la gran protuberancia en el “borde” posiblemente identifica la interacción de la molécula de tiofeno con la superficie del borde (Topsøe 2005, Lauritsen, 2004)	40
Fig. 29. Modelo de “rim sides” propuesto por Daage y Chianelli	41
Fig. 30. Efecto del H ₂ S en la hidrogenación de olefinas lineales y ramificadas (Hatanaka, 1997)	45
Fig. 31. Efecto del promotor sobre las reacciones de desulfurización y hidrogenación de olefinas ramificadas y lineales (Hatanaka, 1997)	46
Fig. 32. Relación entre el número de sitios ácidos (medidos por adsorción de NH ₃) y las actividades de hidrogenación de catalizadores de CoMo sulfurados (Flego, 2001)	50
Fig. 33. A) Resultados de selectividad, b) banda de adsorción de CO medidas por FTIR, de CoMo/alúmina CoMoK/alúmina (Mey , 2004)	51
Fig. 34. Perfil de sulfuración de un catalizador comercial CoMo	54
Fig. 35. Perfil de reducción de un catalizador comercial CoMo	55
Fig. 36. Bandas de Grupos OH en el IR de alúmina	60

Fig. 37. Transiciones envueltas en el XPS	61
Fig. 38. Espectro de XPS (nivel Mo3d) de catalizador de Mo oxídico (A), Mo sulfurado (B), CoMo sulfurado (C,D)	62
Fig. 39. Análisis químico de los catalizadores	65
Fig. 40. Esquema general del equipo TPDRO 1100	68
Fig. 41. Diagrama simplificado de planta micro	75
Fig. 42. Esquema de carga del sistema catalítico de planta micro	76
Fig. 43. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales catalíticos en estudio	84
Fig. 44. Distribución del tamaño de poro por BJH de adsorción de los materiales catalíticos	88
Fig. 45. Distribución del tamaño de poro por BJH de desorción de los materiales catalíticos	88
Fig. 46. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores en estudio azul: C-60: verde, C-100: naranja, C-150: morado, referencia: rojo.	90
Fig. 47. Perfiles de reducción de los óxidos de cobalto y molibdeno sin soportar	90
Fig. 48. Perfiles de reducción del óxido de cobalto soportado (Azul) y óxido de molibdeno soportado (Rojo)	91
Fig. 49. Perfil de reducción del soporte de los catalizadores. C-60:verde, C-100: azul, C-150: rojo	93
Fig. 50. Perfiles de sulfuración a temperatura programada de los catalizadores.	96
Fig. 51. Perfiles de sulfuración a temperatura programada de los soportes	96
Fig. 52. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPRS) de los catalizadores sulfurados (señal TCD). C-60: azul, C-100: verde, C-150: naranja, referencia: rojo.	100
Fig. 53. Perfil de reducción de soporte de C-60: azul, de C-100: verde, catalizador C-100: rojo.	101
Fig. 54. Consumo de H ₂ (señal TCD) y producción de H ₂ S (señal cuadrupolo de masas) durante el paso de reducción de los catalizadores sulfurados.	103
Fig. 55. Espectros de adsorción de piridina a temperaturas de 250 °C y 350°C de los catalizadores en estudio	105

Fig. 56. Distribución de los grupos OH de los catalizadores en estudio	107
Fig. 57. Cinco posibles configuraciones de OH en la superficie de la alúmina según Modelo de Knözinger. (los círculos representan los OH, los triángulos y los cuadrados representa la coordinación tetraédrica y octaédrica del aluminio respectivamente).	108
Fig. 58. Posibles estructuras de OH, y frecuencias de OH, en la superficie de una alúmina según modelo de Busca	109
Fig. 59. Espectros de XPS del Co 2p de los catalizadores oxídicos	115
Fig. 60. Espectros de XPS del Co 2p de los catalizadores sulfurados	115
Fig. 61. Espectros de XPS del Mo 3d de los catalizadores oxídicos	116
Fig. 62. Espectros de XPS del Mo 3d de los catalizadores sulfurados	116
Fig. 63. Micrografías TEM del catalizador C-60	117
Fig. 64. Micrografías electrónica de transmisión de una lámina de MoS ₂ del catalizador C-60	118
Fig. 65. Distribución del catalizador C-60 a) de la longitud de cadena del MoS ₂ , b) del número de apilamiento	118
Fig. 66. Micrografías TEM del catalizador de referencia sulfurado	119
Fig. 67. Distribución de la longitud de cadena del MoS ₂ del catalizador de referencia	120
Fig. 68. Reactividad de la olefinas de acuerdo a el grupo: terminales, internas y cíclicas	124
Fig. 69. Relación de la actividad de HDS y HYD de los catalizadores en estudio con el porcentaje de reducibilidad total	125
Fig. 70. Relación de la actividad de HDS y HYD con el consumo de hidrógeno del primer pico del TPRS	127
Fig. 71. Interpretación de los modelos de la estructura CoMo en el desempeño catalítico hacia HDS selectivo	132

INTRODUCCIÓN

La combustión de los derivados del petróleo produce óxidos de azufre (SOx) causantes de algunos de los efectos más perjudiciales atribuidos a la contaminación atmosférica, tales como la lluvia ácida, que ocasiona daños a la salud de los seres vivos, al patrimonio cultural y al ecosistema. Esto explica que las regulaciones ambientales sean cada vez más estrictas con relación a los máximos de azufre permitidos en gasolina (Babich, 2003). Así, la oficina de Transporte y Calidad del Aire de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) ha anunciado la meta de disminuir el límite a 10 ppm de azufre en la gasolina para el año 2009; y lo mismo ocurre para Japón y Europa (Breysse 2003; Knudsen 1999). Los compuestos azufrados no solo causan daños al medio ambiente, sino que también provocan corrosión en dispositivos de las unidades de refinación así como el envenenamiento de catalizadores.

La nafta proveniente de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) es el principal componente de la gasolina. Esta corriente contiene cerca de 10-30 % de olefinas, las cuales contribuyen a mejorar el número de octano. Sin embargo, la nafta del FCC también contiene altos niveles de azufre (0,005-1,5% p/p), dependiendo de si la alimentación a la unidad de FCC ha sido previamente hidrotratada o no (Mochizuki, 2008), y este contenido puede representar a la postre más del 90% del azufre presente en la mezcla final de gasolina (Brunet, 2005). Esto hace que la hidrosulfuración (HDS) de la gasolina proveniente de FCC sea un requisito indispensable en la producción de gasolina limpia. Sin embargo, en este proceso catalítico no solo ocurre la remoción de azufre sino también la indeseable hidrogenación de las olefinas presentes originalmente en la corriente de FCC, lo que conduce simultáneamente a una seria pérdida en el número de octano. También, las olefinas son convertidas en tioles por reacciones de recombinación con el H₂S producido en el HDS, resultando en la reducción de la conversión. Por lo tanto, el reto del HDS actual de nafta catalítica de FCC, consiste en alcanzar altos niveles de

desulfurización, pero limitando o compensando al mismo tiempo la hidrogenación colateral de las olefinas y, con ello, limitando el consumo adicional de hidrógeno y la consecuente pérdida de octano.

Una alternativa para evitar la pérdida del número de octano durante la desulfuración de las naftas catalíticas es la llamada desulfuración selectiva. Con este propósito se han desarrollado tradicionalmente catalizadores soportados en alúmina basados en nanopartículas de MoS_2 promovido por Co o Ni. Las modificaciones en la preparación para lograr catalizadores más activos y selectivos, han involucrado la incorporación de agentes quelantes, modificaciones de la alúmina convencional con aditivos, uso de nuevos soportes, desarrollos de métodos variados de incorporación de metales y nuevos procedimientos de sulfuración, entre otras.

Los desarrollos de nuevos catalizadores de HDS con formulaciones catalíticas diferentes, han sido basados en un profundo conocimiento de sus propiedades superficiales, en sobre como las moléculas reactantes interactúan con estos sólidos y que tipo de proceso toma lugar propiamente durante la reacción. Es aquí donde la caracterización del catalizador juega un rol vital al proporcionar información que permite identificar la naturaleza de la fase activa y cuantificarla, lo que conduciría a comprender el fenómeno catalítico y con ello a predecir el desempeño de estos sistemas durante la reacción. Aún más, las técnicas de caracterización *in-situ* han permitido un notable entendimiento del catalizador de HDS al evaluarlo en el estado activo del catalizador, es decir, como especies de sulfuros metálicos.

En hidrotratamiento, la velocidad de reacción esta influenciada decisivamente por la difusión en los poros del catalizador. Así, poros de diámetro pequeño limitarían la necesaria difusión de las moléculas reactivas a su interior, mientras que con poros muy grandes el área superficial específica disminuye, y con ello la actividad. Por lo tanto, un apropiado compromiso entre la difusión en los poros y el área superficial podría optimizar el desempeño catalítico. En la literatura abierta, la influencia del

tamaño medio de poro de los catalizadores soportados en reacciones de desulfuración de gasolina aun no ha sido completamente aclarada. De acuerdo a lo antes expuesto, el objetivo de este trabajo es evaluar catalizadores de HDS selectiva de gasolina con distribuciones de tamaños de poro variadas, mediante el empleo de técnicas de caracterización que permitan obtener información que pueda ser relacionada con el desempeño catalítico.

OBJETIVOS

General

Evaluar la influencia de la distribución del tamaño de poro en catalizadores de desulfuración selectiva (SHDS) de gasolina basados en CoMo soportados en alúmina, mediante el empleo combinado de técnicas de caracterización y pruebas de microactividad, que permitan establecer correlaciones entre las propiedades del catalizador con el desempeño catalítico en reacciones de desulfurización e hidrogenación de olefinas.

Específicos

- Preparar sistemas catalíticos basados en CoMo soportados en alúminas con una distribución de poro monomodal entre un rango de 60-150 Å, mediante el método de precipitación de sales de aluminio y posterior incorporación de metales por el método de impregnación por humedad incipiente.
- Identificar y acondicionar técnicas de caracterización que permitan obtener información fisicoquímica de estos catalizadores tanto en su estado oxidico como sulfurado.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores usando las técnicas de caracterización acondicionadas.

- Establecer correlaciones entre la caracterización del catalizador en su estado oxídico y sulfurado.
- Evaluar los catalizadores de SHDS bajo condiciones de operación industrial, usando carga sintética que contiene moléculas sonda de reacciones de desulfuración e hidrogenación de olefinas.
- Llevar a cabo correlaciones entre los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización y la respectiva actividad catalítica encontrada en la prueba de microreactividad.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La demanda urgente de reducir la emisión de contaminantes en motores de combustión interna hace necesario el control del contenido de azufre en la gasolina, el cual proviene principalmente (>90%) de unidades de FCC, de manera que la reducción del azufre en estas corrientes juega un rol determinante en la producción de gasolina limpia. El hidrotreamiento de gasolina de FCC es una de las más importantes tecnologías de desulfuración profunda, pero en el proceso no solo ocurre la remoción de azufre sino también la indeseable hidrogenación de olefinas, lo que conduce a una seria pérdida en el número de octano. Una alternativa para minimizar la pérdida en este índice es la desulfuración selectiva. Con este propósito se han desarrollado nuevos catalizadores basados en nanopartículas de MoS₂, que involucran modificaciones del soporte, nuevos métodos de incorporación de metales y procedimientos de sulfuración, entre otros. En el marco de las modificaciones estudiadas para mejorar el desempeño de catalizadores HDS selectivos, pocos trabajos han sido orientados al estudio de las propiedades texturales, por lo que en este trabajo se evaluó el efecto del tamaño de poro del catalizador en su desempeño catalítico.

Por otro lado, los desarrollos de nuevos catalizadores de HDS con formulaciones catalíticas diferentes, han sido basados en un profundo conocimiento de sus propiedades físico-químicas. Por ende, el desarrollo y optimización de técnicas de caracterización *in-situ* y la introducción de ensayos apropiados, no solo sería útil para predecir la reactividad de los catalizadores, sino que también podría ser usada para evaluar novedosas rutas de preparación. De acuerdo a lo antes expuesto, este trabajo pretende optimizar y desarrollar las técnicas y metodologías disponibles en el área de caracterización de catalizadores de PDVSA para el estudio y evaluación de catalizadores de HDS principalmente *in situ* en su estado activo sulfurado. El desarrollo de técnicas *in-situ* ha generado un gran impacto en la investigación de catalizadores heterogéneos, no obstante, aun es necesario desarrollar nuevas técnicas

prácticas de caracterización que permitan obtener de forma rutinaria información de la dispersión.

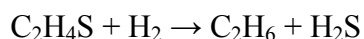
En ocasiones, la preparación y caracterización de catalizadores se operan en escenarios excluyentes, y en el presente trabajo se integran ambas áreas con pruebas adecuadas de microreactividad con miras a obtener correlaciones entre propiedades fisicoquímicas y el desempeño catalítico. Ello permitirá dirigir la investigación con el objetivo final de dar soluciones tecnológicas al problema de la desulfuración selectiva de gasolinas.

CAPITULO I

MARCO REFERENCIAL

I.1. Hidrodesulfurización

Las reacciones hidrodesulfuración consisten en la remoción de azufre de corrientes de refinería en presencia de hidrógeno y un catalizador heterogéneo, típicamente compuesto por molibdeno combinado con cobalto y/o níquel soportados. Estas reacciones dan lugar a la formación de H₂S, que es atrapado aguas abajo en procesos de adsorción y finalmente convertido en azufre elemental, lo que constituye en ocasiones un pasivo ambiental del proceso. Así, una reacción típica de hidrodesulfuración puede representarse como:



La conversión de azufre que se alcanza en el proceso dependerá principalmente de la naturaleza química de las especies involucradas, que para el caso de cortes de gasolina son predominantemente del tipo mercaptanos, sulfuros y tiofenos, las cuales son identificadas generalmente como poco refractarias. Mientras que para el caso de los cortes diesel, las especies principales están compuestas por azufre refractario típicamente dibenzotiofenos (DBT) de alto peso molecular que pueden contener cadenas en posiciones cercanas a los átomos de azufre. De tales compuestos estéricamente impedidos fueron identificados dos como los más difíciles de desulfurizar, los cuales son 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), por lo tanto cuando se persigue hidrotratar a niveles más profundos se hace necesario remover estos compuestos. Como se muestra en la Fig. 1, el rango de destilación tiene un fuerte impacto en el tipo y tamaño de molécula de azufre, lo cual determina su reactividad (Song, 2003). Así, a medida que el punto de ebullición del hidrocarburo se incrementa, la concentración de sulfuros aromáticos estéricamente impedidos aumenta en la corriente respectiva.

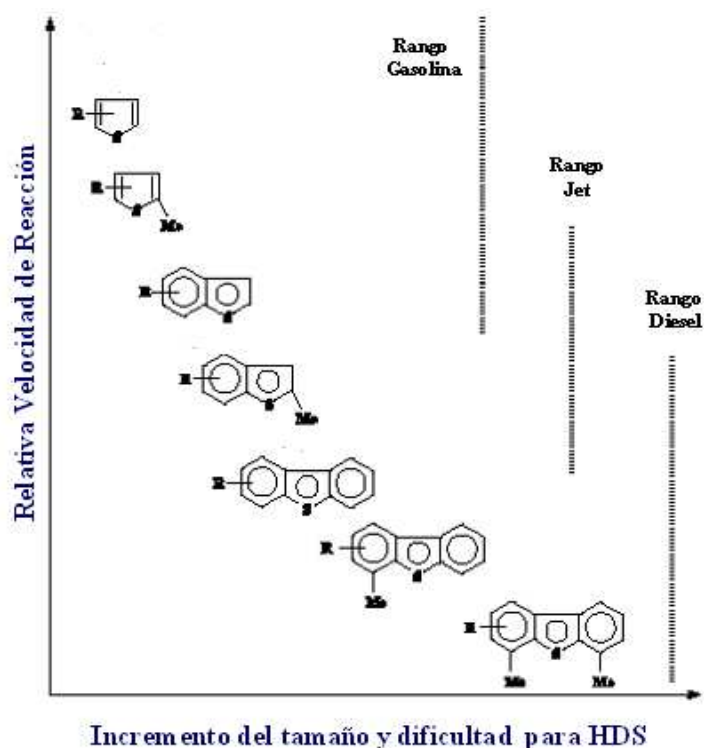


Fig. 1. Impacto en el HDS de las especies azufradas (Song, 2003)

Según lo antes expuesto, es más sencillo remover azufre de gasolina que moléculas azufradas presentes en cortes diesel. No obstante, en el proceso de desulfurización de nafta comúnmente ocurren otras reacciones indeseables como la recombinación y la hidrogenación de olefinas. Esta última conduce a una seria pérdida en el número de octano. Por lo tanto, el problema principal del hidrotratamiento de nafta radica en preservar el número de octano en condiciones de alta desulfurización. El proceso basado en este principio es conocido como hidrodesulfurización selectiva (SHDS).

I.2. Desulfurización de nafta

La mezcla de gasolina está compuesta entre un 25-40% de la nafta proveniente de las unidades de FCC, lo que provee de más del 90% del azufre y esencialmente todas las olefinas contenidas en la mezcla final de gasolina. Por lo tanto, un factor clave para la

desulfurización profunda de gasolina es remover cuidadosa y selectivamente el azufre de la nafta del FCC. Con catalizadores típicos de HDS pueden lograrse niveles de azufre bajos pero acompañado de una disminución del número de octano como consecuencia de la hidrogenación de olefinas, las cuales se encuentra en las naftas del FCC a concentraciones cercanas al 20%. En la Fig. 2 se muestra un ejemplo, basado en datos industriales, de la relación entre la desulfurización y la pérdida del número de octano para un hidrotreamiento convencional.

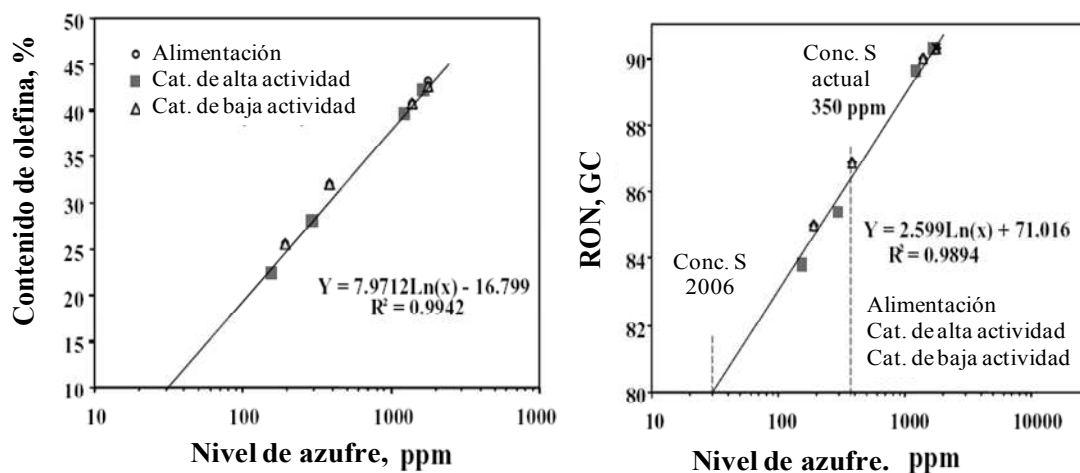


Fig. 2. Relación entre la desulfurización (a) y el contenido de olefinas (b) y el número de octano (Song, 2003)

La nafta del FCC puede ser hidrotreamada bajo diferentes esquemas, los cuales dependerán principalmente de la composición de la carga. De esta forma, la nafta de FCC puede ser dividida en un fraccionador en: nafta catalítica ligera (LCN, punto de ebullición (IBP): 60°C), nafta catalítica media (MCN) y nafta catalítica pesada (HCN). La nafta de FCC totalmente desbutanizada destila en el rango de ebullición entre 27-221 °C (80-430°F) (Fig. 3). Un corte de MCN está definido por un punto de ebullición inicial que debería incluir tiofeno, el cual empieza a destilar junto con los hidrocarburos C6 a 60 °C (140°F). De esta manera, las especies de azufre cambian

progresivamente de mercaptanos en cortes LCN (140°F) a tiofenos para cortes MCN, a tiofenos sustituidos en rangos 140-390 °F (MCN+HCN), y a bezotiofenos y benzotiofenos sustituidos en 390-430 °F (fondo del HCN). En general, LCN tiene más olefinas y azufre en forma de mercaptanos, que pueden ser removidos mediante un tratamiento cáustico. Por el contrario, el tiofeno en las concentraciones presentes en las naftas de FCC no puede ser removido con tratamiento cáustico. No obstante, el corte MCN contiene mucho menos olefinas que el LCN y más tiofeno por lo que puede ser desulfurado en un hidrotatador selectivo o no, ya que MCN contiene la porción de octanaje más bajo de la nafta de FCC. En los procesos de desulfuración selectiva básicamente pueden reaccionar los compuestos azufrados y las olefinas, y para entender la química del proceso en las siguientes secciones se desarrolla el tema. Las estrategias para el tratamiento de nafta se presentan en la Fig. 4.

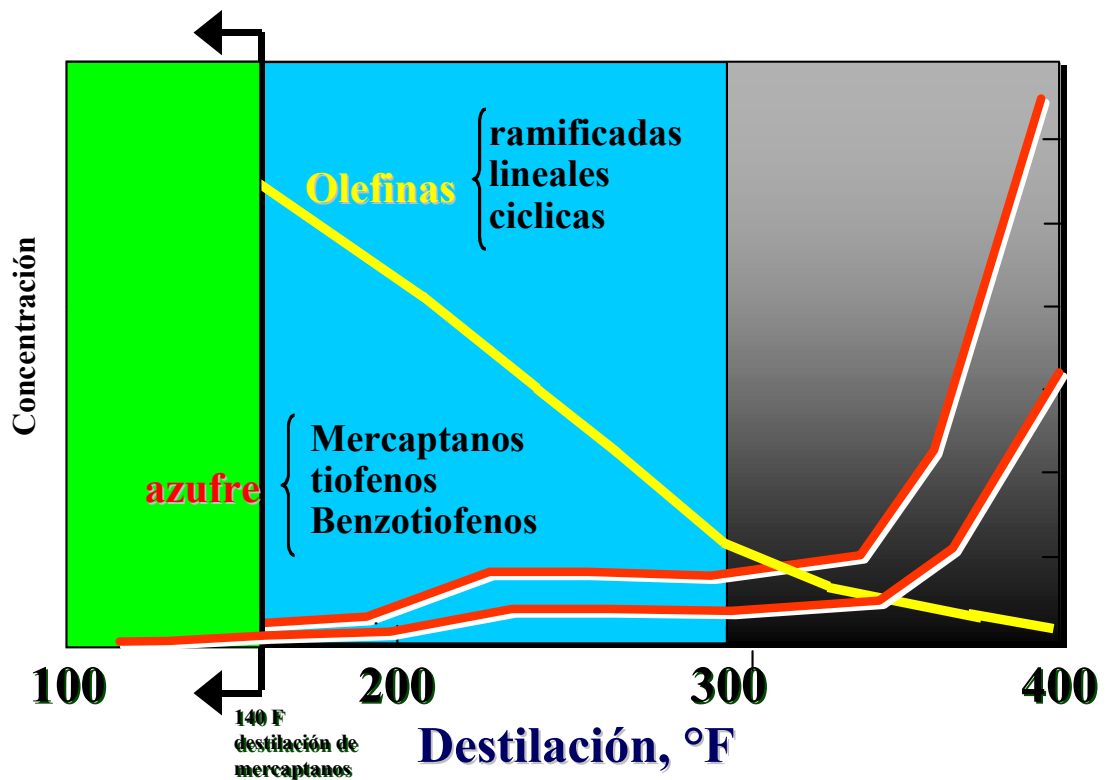


Fig. 3. Especies de azufre presente según el punto de ebullición del hidrocarburo

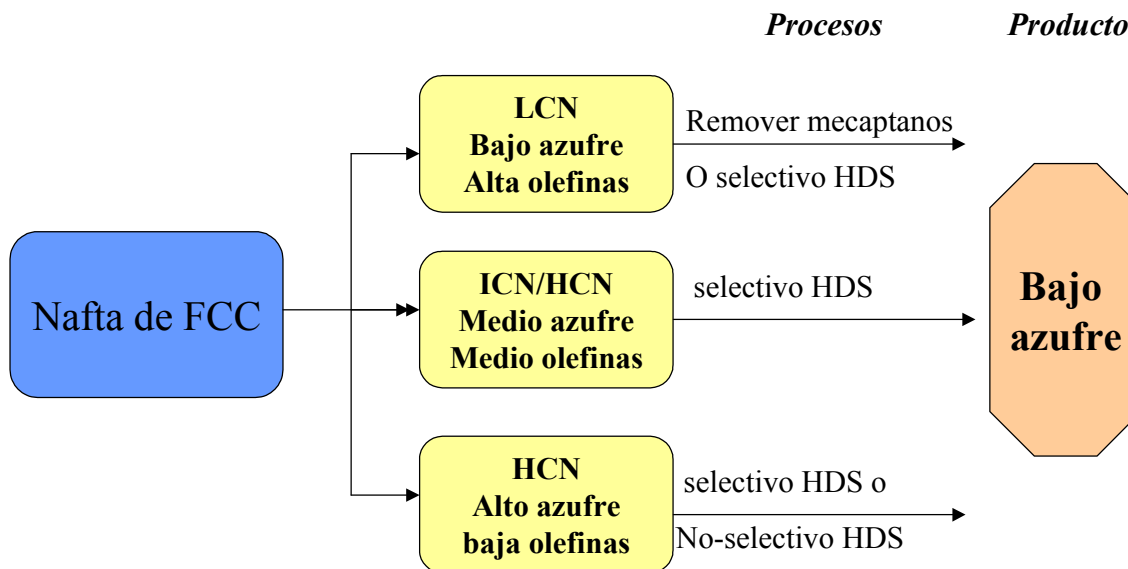


Fig. 4. Estrategias para el tratamiento de nafta

I.3. Reacciones de desulfurización

Los mecanismos de reacción de remoción de S son generalmente complejos e involucran un cierto número de pasos individuales, incluyendo reacciones de hidrogenación, las cuales son de hecho muy importantes. Estas aparecen en la mayoría de las reacciones de hidrotreatmento, y la prehidrogenación de los anillos que contienen heteroátomos ocurre previo al rompimiento del enlace C-S. La razón de esto es el enlazamiento relativamente fuerte entre el heteroátomo y un átomo de carbono aromático (hibridación sp^2), en contraste con enlaces más débiles con átomo de carbón tipo alifático (hibridación tipo sp^3) (Töpsøe H., 1996). Sin embargo, en el HDS de compuestos tiofenicos, donde el enlace S-C (sp^2) es relativamente débil, una remoción directa de azufre puede ocurrir sin llegar a la saturación del anillo aromático que contiene al heteroátomo. Los sustituyentes alifáticos adyacentes al átomo de azufre S generalmente retardan las reacciones de HDS debido a impedimento estérico, mientras que los grupos metilos distantes del átomo de S generalmente incrementan la actividad de HDS por efecto inductivo.

Se ha propuesto que las reacciones de desulfuración proceden principalmente por dos vías: desulfuración directa (hidrogenólisis-HDS) e hidrogenación (HYD) (Fig. 5). La primera consiste en la extracción directa de las moléculas de los átomos de azufre, y en la segunda vía ocurre primero una pre-hidrogenación del anillo aromático seguida por la extracción de azufre. Para compuestos de azufre sin una conjugación estructural entre el átomo de S y los electrones π del anillo aromático, incluyendo sulfuros, disulfuros, sulfidas, tioles, tetrahidrotiofeno, la reacción de desulfurización ocurre directamente por la vía de hidrogenólisis. Estos compuestos azufrados presentan una reactividad de HDS un orden de magnitud mayor que la del tiofeno. Por otro lado, las reactividades de compuestos de azufre de 1- a 3- anillos decrecen en el orden: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos. Para esta serie que involucra la conversión de moléculas estéricamente impedidas (refractarias), la vía de hidrogenación domina.

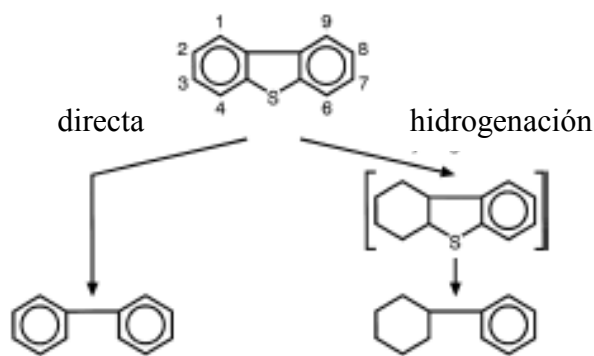


Fig. 5. Vías de reacción para la deshidrodesulfuración del DBT (Knudsen, 1999)

Específicamente, pruebas con compuestos modelos han mostrado que la reacción de HDS para DBT preferiblemente progresa vía extracción directa. Mientras que cuando DBT presenta sustitutos alquilo, estos son atraídos por átomos de azufre lo que conduce a que la velocidad de extracción directa de S se vea disminuida mientras que la velocidad de remoción de azufre vía ruta prehidrogenación permanece relativamente inafectada. Por otro lado, se ha observado que el 4,6-DMDBT reacciona vía hidrogenación; el mecanismo propuesto por Breysse, y col. (2003) (Fig.

6) muestra que las especies obtenidas vía HYD producen compuestos parcial o totalmente hidrogenados.

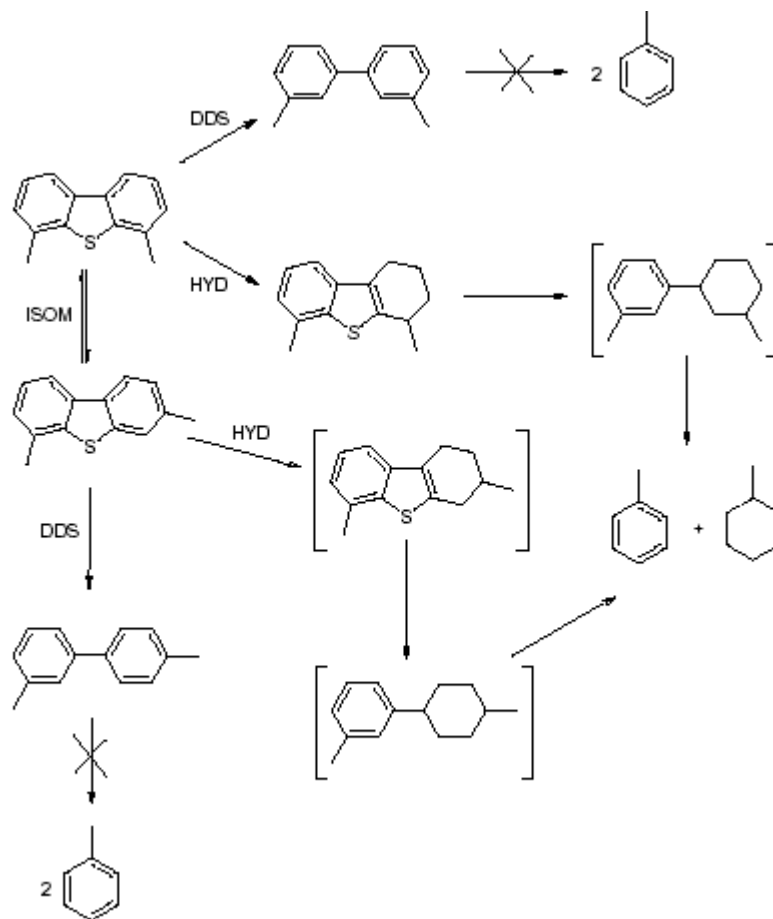


Fig. 6. Mecanismo de reacción del 4,6-DMDBT (Breyse, 2003)

Promover las reacciones de hidrogenación en cortes diesel no solo facilitaría la remoción de compuestos azufrados refractarios sino que además conducía a mejoras en el índice de cetano de la mezcla por la consecuente hidrogenación de aromáticos. De manera que sería beneficioso para tratar diesel aumentar el número de sitios HDS que reaccionen vía hidrogenación.

El dominio de una vía u otra de desulfuración dependerá no solo de las moléculas reactantes sino también de la naturaleza y composición de los sitios activos en la superficie del catalizador. Así, los catalizadores Co-Mo actúan principalmente vía

desulfuración directa, mientras que los catalizadores Ni-Mo exhiben una selectividad más alta para desulfurar vía hidrogenación. También, las condiciones de operación determinan la extensión por la cual un catalizador desulfuriza vía una ruta u otra; así se ha encontrado que la presión parcial de H_2 , H_2S y propiedades de la carga pueden tener efectos en el desempeño catalítico.

Aunque en la literatura no está claro, se puede suponer que la vía de desulfuración directa debe ser favorecida para tratamiento de nafta no solo debido a que los compuestos de azufre no-refractarios predominan en corte de nafta, sino porque la ocurrencia de una extensa hidrogenación conduciría a pérdidas importantes del número de octano como consecuencia de la desaparición de las olefinas. De manera que, en teoría, sería beneficioso para tratar gasolina aumentar el número de sitios de HDS en el catalizador que reaccionen vía directa, mientras se mantiene un estricto control de los sitios de hidrogenación. Para lograr un mejor entendimiento de este tema es necesario revisar la información disponible en la literatura acerca de la naturaleza de los sitios activos involucrados en las diferentes vías de reacción. Esta información ha sido desarrollada en la siguiente sección.

I.4. Reacciones de las olefinas

Las olefinas pueden sufrir varias reacciones, dependiendo de las condiciones de operación, de la naturaleza de los catalizadores de hidrotratamiento, así como de su estructura química. Con relación a este último aspecto, la reactividad relativa de las olefinas aumenta en el siguiente orden:

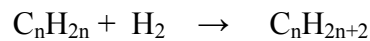
Terminal > Internas > Ramificadas > Cíclicas

Las corrientes que alimentan las unidades de hidrodesulfurización de nafta (HDS) provienen principalmente de unidades de craqueo catalítico y de coquificación retardada. Éstas corrientes contienen una importante cantidad de olefinas, entre un 20-40 %p/p. La mayor parte de las olefinas son **iso-olefinas**, mientras que las olefinas

lineales representan aproximadamente el 25% de la fracción de olefinas totales (Hatanaka, 1997). Se espera bajo las condiciones del proceso de desulfurización de gasolina que las olefinas sufran reacciones de hidrogenación, isomerización y recombinación.

Hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación consisten en la incorporación de H₂ en un alqueno, para dar lugar a un alcano. La reacción de hidrogenación de olefinas puede ser esquematizada como:



La hidrogenación de alquenos es exotérmica. Sin embargo, el cambio de entropía en la hidrogenación es poco favorable, debido a que dos moléculas (hidrógeno y alqueno) se convierten en una sola y esto disminuye el desorden del sistema. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrogenación la temperatura de alimentación al reactor debe disminuirse a medida que aumenta el contenido de olefinas en la carga.

Isomerización

Las reacciones de isomerización pueden dividirse en isomerización del doble enlace e isomerización esqueletal. La primera involucra cambios en la posición del doble enlace y la segunda conduce a cambios en la forma en que están conectados los átomos. Un ejemplo de isomerización del 1-penteno se muestra en la Fig.7. La isomerización de olefinas se lleva a cabo sobre catalizadores ácidos, y normalmente se reporta que la isomerización del doble enlace requiere menor fuerza ácida que la isomerización esqueletal y esta a su vez menor acidez que el craqueo catalítico. Debido a que los catalizadores de hidrodesulfuración selectiva son débilmente o no ácidos, se espera que las olefinas sufran principalmente isomerización del doble enlace.

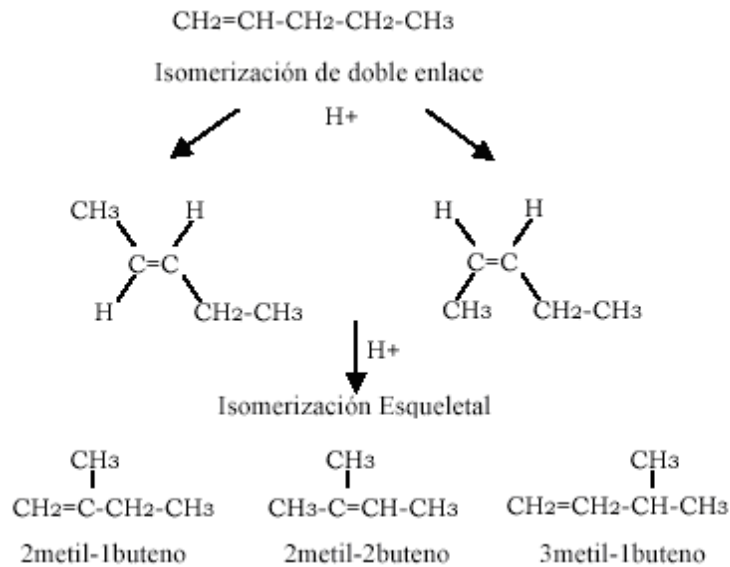


Fig. 7. Reacciones de isomerización del 1-penteno

De acuerdo a la termodinámica en el equilibrio los isómeros ramificados son predominantes, mientras que los isómeros lineales se encuentran en menor proporción. En la Fig. 8 se muestra un ejemplo de la distribución de los isómeros del penteno en equilibrio. La mezcla contiene entonces seis isómeros, los lineales (1-penteno, cis-2penteno y trans-2-penteno) y los ramificados (2metil-2buteno, 2metil-1buteno y 3metil-1buteno), y tal como se puede notar la concentración es superior para los isómeros ramificados que para los lineales.

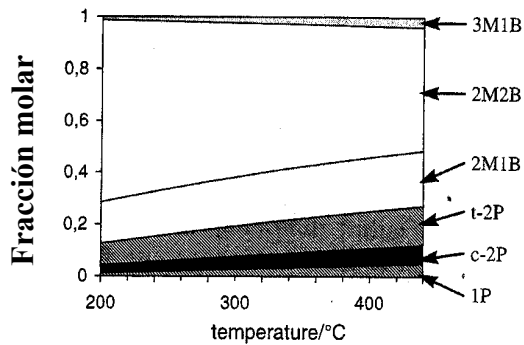
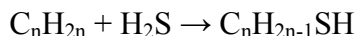


Fig. 8. Distribución de equilibrio de pentenos vs. temperatura (Salazar, 2003)

Recombinación

La recombinación es la reacción de H₂S y olefinas que da origen a la formación de mercaptanos. La reacción de recombinación puede ser expresada como:



El carácter exotérmico de esta reacción (Stevens, 2000) hace que se vea favorecida a bajas temperaturas, por lo que temperaturas altas limitarían la reacción de recombinación. Además pueden verse afectadas por la presión parcial de sulfuro de hidrógeno y olefina dentro del reactor. La recombinación involucra la presencia de un medio ácido, el cual puede ser proporcionado por los sitios ácidos del catalizador, por lo que la reacción de recombinación puede ocurrir en los mismos sitios activos donde ocurre la isomerización de las olefinas.

La recombinación es una reacción muy rápida por lo que los mercaptanos formados deberían estar en equilibrio con las olefinas correspondientes. Sin embargo, estudios de UOP (Leonard, 2006) revelan para cargas reales que la distribución se aleja de la predicha por la literatura.

Hatanaka y col. (1997) estudiaron las reacciones de HDS en ausencia de olefinas y no observaron la producción de mercaptanos, por lo que los mismos no son intermediarios en las reacciones de HDS de compuestos de azufre. Por consiguiente, todos los mercaptanos formados en el proceso son productos de reacciones de recombinación.

I.5. Procesos de hidrodesulfuración de nafta

Las tecnologías disponibles para la desulfuración de nafta tienen variaciones respecto a la configuración. Estas incluyen: post-tratamiento del producto de la nafta de FCC, pretratamiento de la alimentación del FCC, incremento de la conversión de azufre *in-situ* a sulfuro de hidrógeno durante la operación del FCC. Por lo tanto, las unidades de hidrotratamiento de nafta dentro del esquema de refinación se ubican como se muestra en la Fig. 9.

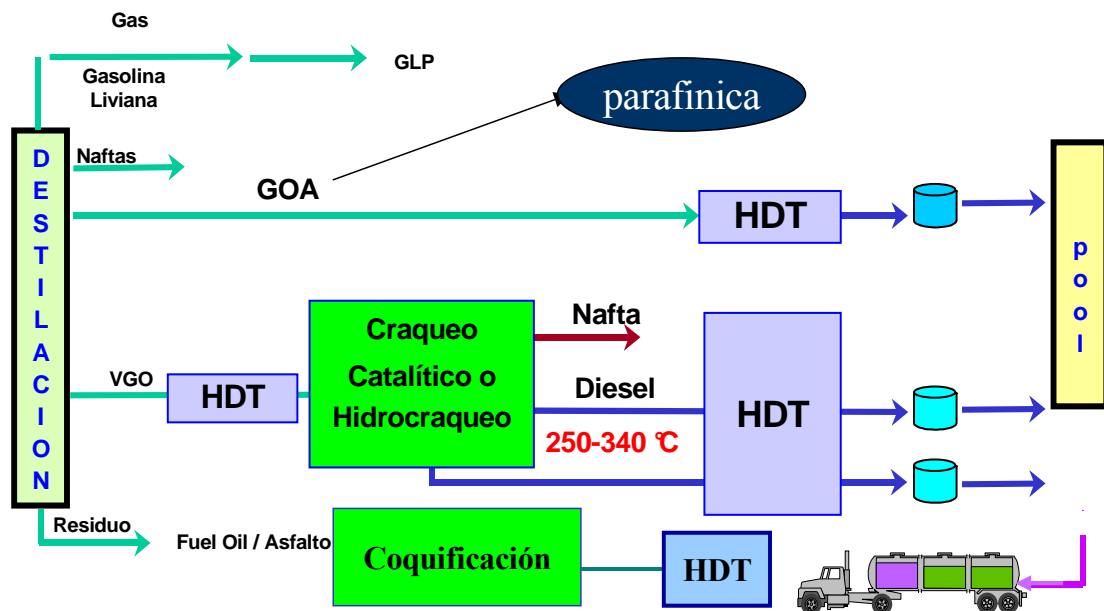


Fig. 9. Ubicación de los procesos de desulfuración de nafta en refinería

Los principios de estas unidades están basados en uno o más de los siguientes procesos: HDS catalítico, HDS selectivo, adsorción selectiva, destilación o extracción acoplada con HDS, membrana y procesos bioquímicos. En este trabajo solo se describirán los procesos catalíticos disponibles comercialmente.

I.5.1. Descripción general del proceso hidrodesulfuración

En una unidad de hidrodesulfuración típica, como la mostrada en el diagrama de flujo de la Fig. 10, la alimentación del hidrocarburo es mezclada con hidrógeno, proveniente de reciclo y la corriente fresca, tal mezcla es precalentada en un calentador cuya temperatura se encuentra entre 315- 420 °C y entonces la presión cambia a 1,000 psi, bajo estas condiciones la mezcla es enviada al reactor de lecho fijo. En el reactor, los compuestos azufrados reaccionan para dar H₂S e hidrocarburos, los cuales posteriormente son enviados a un separador de alta presión. El gas de reciclo del tope del separador se procesa en una unidad de separación de H₂S. El uso del reciclo minimiza la pérdida del valioso hidrógeno, cuyo consumo es especialmente alto cuando se tratan alimentaciones cada vez más pesadas. El gas limpio es convenientemente usado como combustible para los hornos de la refinería, mientras que el producto líquido de hidrotratamiento se envía normalmente a una columna para la remoción de H₂S y otros componentes indeseables.

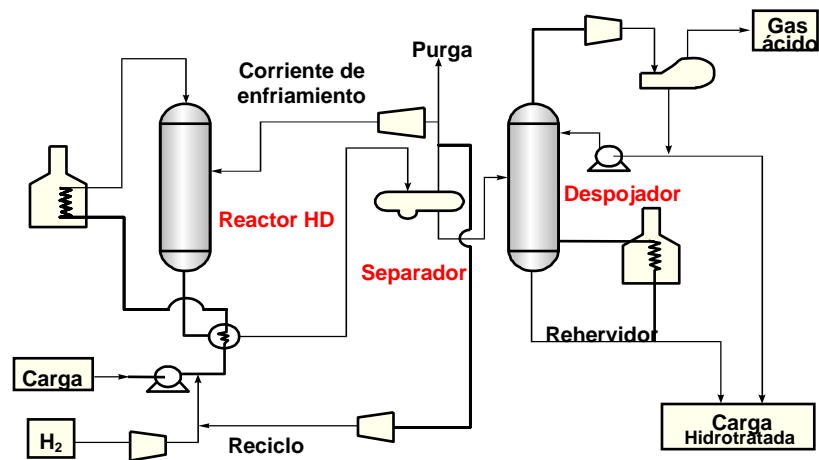


Fig. 10. Diagrama de flujo de un proceso de hidrotratamiento convencional

En un reactor de hidrotratamiento de lecho fijo, el catalizador puede ser empacado en varios lechos (Fig. 11), entre los cuales un gas de enfriamiento es introducido para compensar la subida de temperatura causada por la naturaleza exotérmica de la

reacción de HDS. El chequeo constante de temperatura es necesario no solo para controlar la reacción sino también para evitar las caídas de presión y el envejecimiento prematuro del catalizador. Además, la temperatura es elevada continuamente durante operación para compensar la desactivación gradual del catalizador.

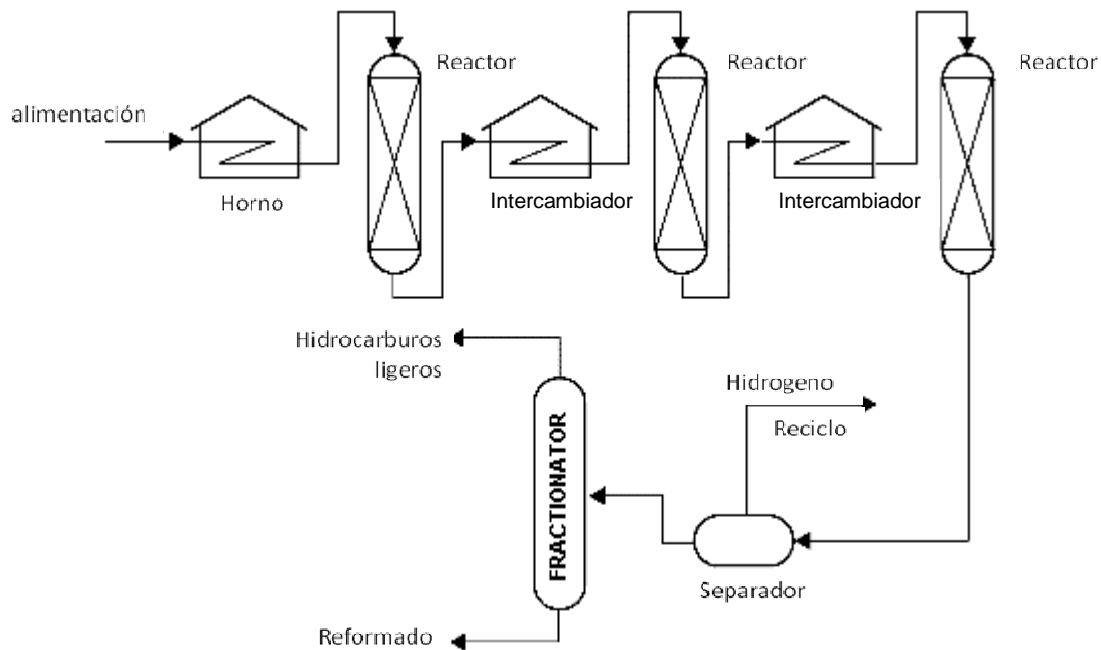


Fig. 11. Diagrama de proceso convencional con tres reactores

Para mantener el control de los diversos parámetros que regulan las reacciones de hidrotratamiento, han sido propuestos numerosos esquemas dependiendo básicamente de la composición de la carga, las especificaciones del producto final y las características del catalizador. En la siguiente sección se describen los procesos disponibles para el hidrotratamiento de nafta.

I.5.2. Procesos comerciales de hidrotratamiento de nafta

Básicamente, los procesos disponibles comercialmente para el hidrotratamiento de nafta pueden ser clasificados en tres categorías: Hidrotratamiento selectivo, Hidrotratamiento seguido de recuperación de números de octano, y otros.

La ruta de hidrotratamiento selectivo está representada por tres tecnologías; *Selecfining* desarrollada entre Intevep y UOP, *Prime G+* perteneciente al Instituto Francés del Petróleo (IFP) y por *SCANfining* desarrollada por Exxon-Mobil (Song, 2003).

El proceso *Selecfining* (UOP, 2005) es capaz de trabajar en un amplio intervalo de temperaturas de ebullición de naftas olefinicas, y el esquema de proceso se presenta en la Fig. 12. Tanto el esquema de proceso como las condiciones de operación son similares al proceso convencional, lo que permite hacer uso de los equipos de hidrotratamiento disponibles en la refinería. Selecfining puede incluir una unidad de estabilización de diolefina (altamente reactivas), donde la nafta que entra es mezclada con una fracción de hidrógeno previamente calentado. La nafta estabilizada es calentada a la temperatura de reacción y enviada al reactor principal que contiene el catalizador “Selecfining”. El efluente del reactor es enfriado y separado en las fracciones líquido y gas. El gas recuperado es despojado del H_2S mientras que los líquidos son debutanizados y enviado a la mezcla de gasolina.

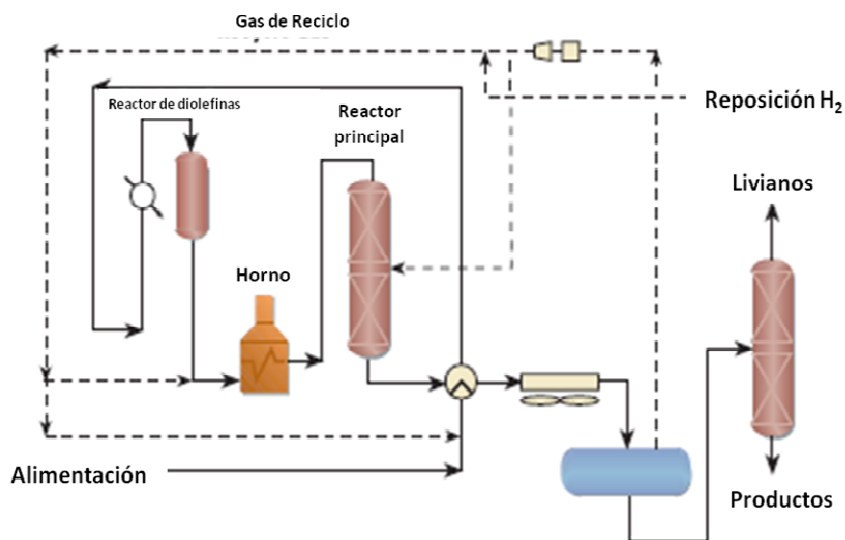


Fig. 12. Proceso Selecfining (UOP, 2005)

Prime G+ fue diseñada para desulfurización ultra profunda de naftas de FCC con mínima pérdida de octano (Axens, 2003). La corriente que sale del FCC es alimentada a un primer reactor, donde bajo condiciones medias, las diolefinas son selectivamente hidrogenadas y los mercaptanos son convertidos a especies de azufre mas pesadas (Fig. 13). El efluente del primer reactor es usualmente fraccionado para producir cortes tipos nafta catalítica liviana y pesada (LCN y HCN). La corriente de LCN libre de mercaptanos contiene una pequeña cantidad de azufre y diolefinas que pueden ser enviadas a unidades de esterificación y alquilación. Entonces, el HCN entra a la sección de prime G+ principal, donde se logra HDS profundo con un sistema catalítico doble. El catalizador usado en esta etapa es una combinación de HR-806 y HR-841 desarrollados por IFP y comercializado por Axens. Así, en una primera etapa la corriente se hace pasar por un lecho catalítico que estabiliza diolefina, estabiliza la carga y promueve reacciones de isomerización de olefinas terminales a olefinas internas. El segundo lecho consiste del catalizador de hidrotratamiento selectivo. De acuerdo al IFP la tecnología puede alcanzar ganancias con respecto a tecnologías convencionales, entre 4-8 puntos en números de octano con una alta conversión de compuestos azufrados (Fig. 14).

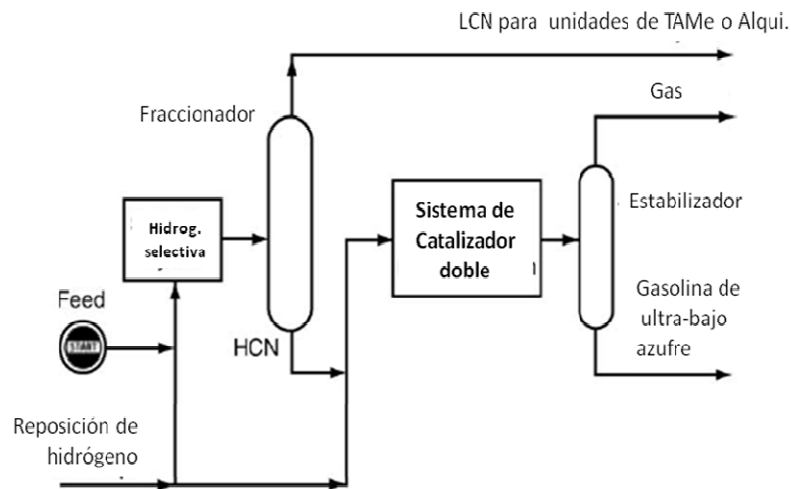


Fig. 13. Proceso de la Tecnología Prime G+ (Brunet, 2005)

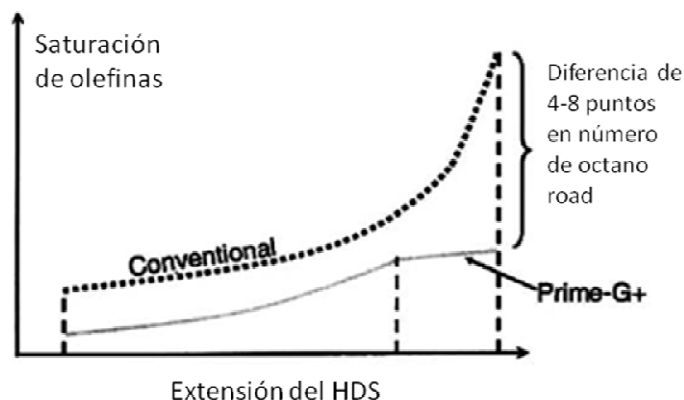


Fig. 14. Selectividad del proceso Prime G+ (Brunet, 2005)

El diagrama de flujo del proceso de Scanning no es diferente de un hidrotratamiento convencional (Fig.16). No obstante, el secreto de la tecnología radica en el catalizador que Exxon ha desarrollado junto con Akzo Nobel. Este catalizador es obtenido por una técnica de impregnación de metales que produce una distribución uniforme dentro del catalizador y un tiempo de vida prolongado. La Fig. 15 ilustra el desempeño el catalizador para HDS de nafta y hidrogenación de olefinas. El segundo secreto de Scanning es el diseño del separador de nafta (Fig. 17) dispuesto antes de Scanning, en este sentido hace énfasis del correcto uso de las curvas de equilibrio vapor-líquido (VLE) para minimizar tiofeno en el producto sobrecalentado (ExxonMobil, 2003).

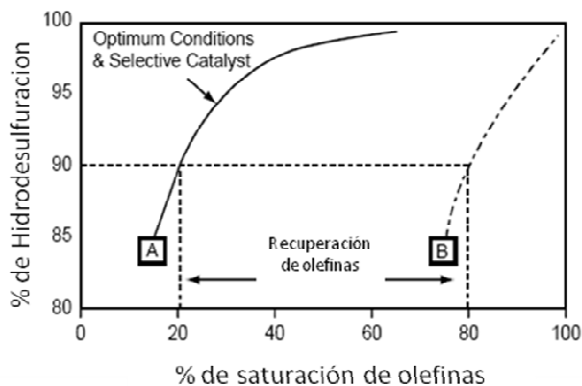


Fig. 15. Selectividad del catalizador de Scanning (ExxonMobil, 2003)

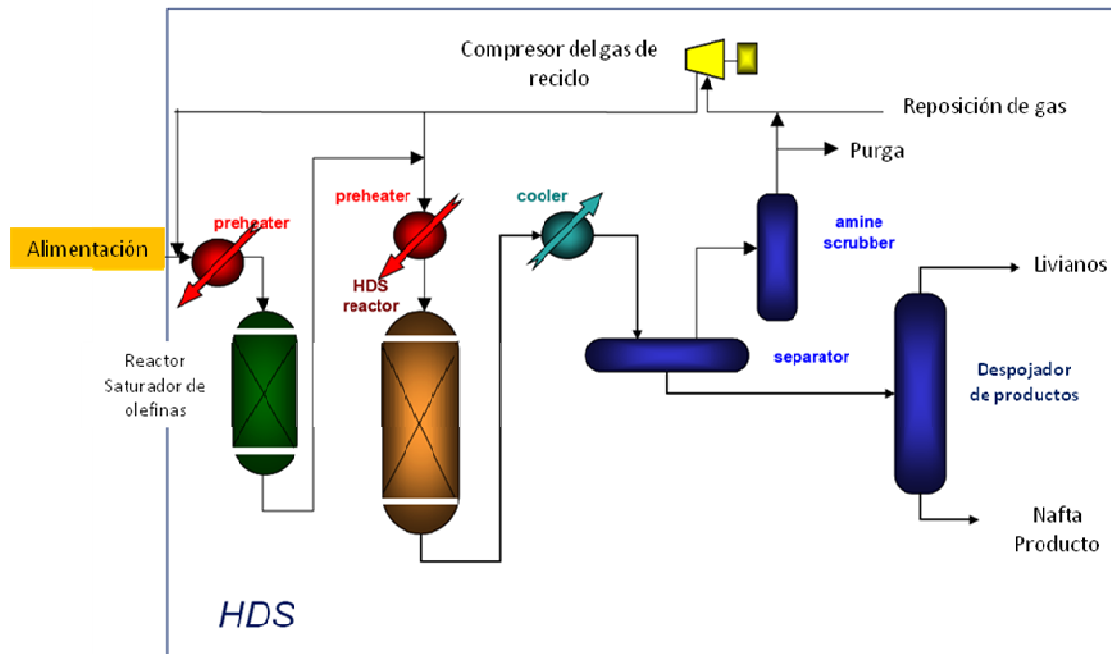


Fig. 16. Diagrama de flujo del proceso Scantfining (ExxonMobil, 2003)

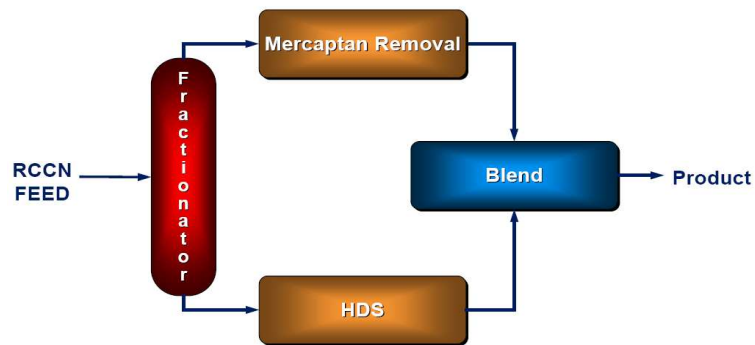


Fig. 17. Configuración de Scantfining (ExxonMobil, 2003)

Los tres procesos descritos se basan en catalizadores selectivos capaces de mantener el número de octano evitando la saturación de la porción de olefinas de la nafta de FCC. Una ventaja de esta ruta radica en que mantiene el rendimiento de producto líquido. En contraparte, la debilidad de proceso es justamente la pérdida de octanaje debido a que no es fácil de alcanzar una alta selectividad. Una característica importante de estos procesos es que la selectividad cambia con las condiciones de

operación. Desafortunadamente, a medida que la severidad de proceso incrementa para la remoción de azufre también incrementa la saturación de olefinas. Así, todos los procesos selectivos se vuelven no selectivos cuando son requeridas condiciones de sulfuración severas. La selectividad del proceso también es dependiente de la concentración de olefinas de la alimentación, de esta manera, corrientes que posean alta concentración de olefinas tendrán mayor pérdida de octanaje. Estos procesos se ven comprometidos por especificaciones entre el grado de sulfuración y el número de octano del producto final.

La ruta de desulfuración seguida de recuperación de número de octano es representada por el proceso ISAL de Intevap-UOP y OCTGain de Exxol-Mobil.

La tecnología OCTGain fue comercializada en 1991 por Mobil (Song C., 2003). En la Fig. 18 se muestra el esquema de proceso, el cual usa un lecho fijo para desulfurizar nafta. El proceso primero remueve totalmente azufre y satura olefinas, y entonces restablece el octanaje a los niveles económicamente requeridos, así la variación en el contenido de azufre alimentado no implica impactos en el producto que típicamente contiene < 5 ppm de azufre y $< 1\%$ de olefinas. El diagrama de flujo del hidrotratador contiene un lecho catalítico donde el azufre alimentado es convertido a sulfuro de hidrógeno con saturación de olefina casi completa. Luego, el efluente es enviado a un segundo lecho catalítico diferente, el octanaje es recuperado por reacciones de isomerización y craqueo. De manera que si se compara con los procesos de Exxon-Mobil, OCTGain resulta más severo que SCANfining, por tanto OCTGain es más apropiado para refinerías que trabajen con una dieta de alto contenido de azufre y requiera hidrotratamiento severos para alcanzar especificaciones del contenido de azufre.

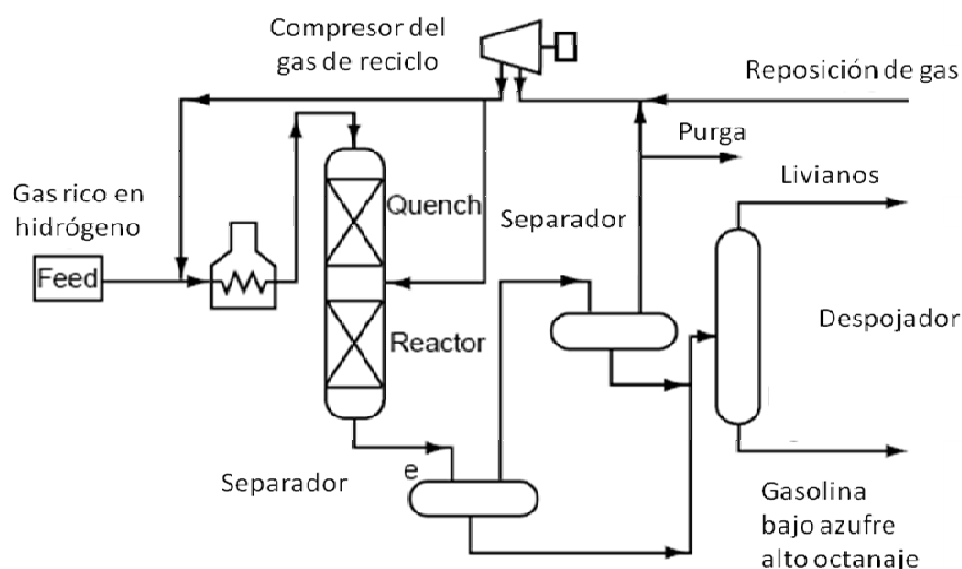


Fig. 18. Proceso OCTGain (Song C., 2003)

Al igual que OCTGain, el proceso ISAL se basa en una primera etapa de desulfuración sin consideraciones en la hidrogenación de olefinas, seguida de una unidad de isomerización para recobrar octanaje (UOP, 2001). La mayor desventaja del paso de isomerización es la pérdida de rendimiento a líquidos. No obstante, el proceso presenta las ventajas de su capacidad de mantener el número de octano y además el octanaje producto no depende de las olefinas iniciales provenientes del FCC, lo que permite flexibilidad en decidir la corriente de alimentación.

El proceso ISAL, que ha sido el resultado de un desarrollo conjunto entre Intevap y UOP, consiste en dos lechos catalíticos que trabajan a temperaturas y presiones moderadas (Fig.19), el primer lecho conduce las reacciones de desulfuración sin consideraciones de número de octano y en el segundo lecho se llevan a cabo reacciones que convierten los componentes de bajo octanaje en compuestos capaces de aumentar el número de octano. Una de las características más importante de estos procesos es la formulación catalítica, típicamente se usa una combinación de un catalizador HDS como $\text{CoMo-P/Al}_2\text{O}_3$ y un catalizador promotor de octanaje basado

en una zeolita ST-5, patentada por Intevep en el año 1993 (Martínez, 1993), a la cual se le han incorporado metales como Ga y Cr, entre otros.

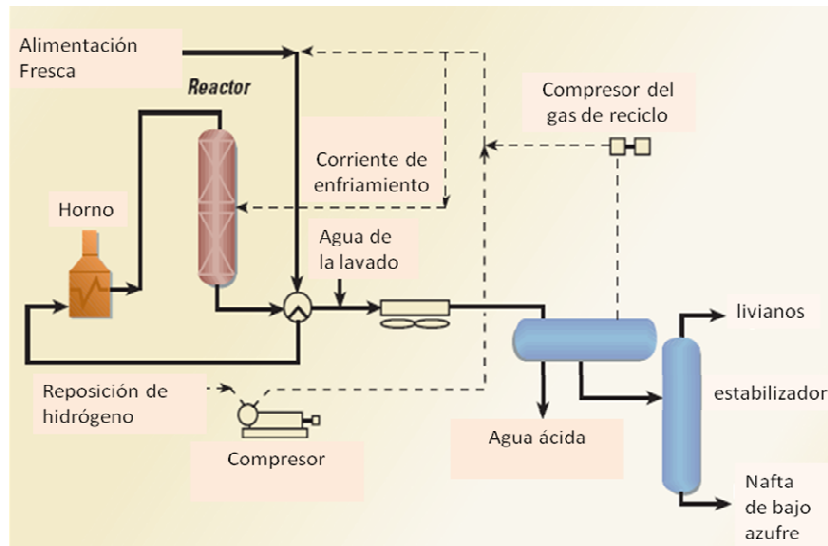


Fig. 19. Proceso ISAL

El proceso ISAL reduce el contenido de azufre y nitrógeno y el contenido de olefinas, no incrementa el contenido de aromáticos, y puede mantener o incrementar el número de octano de la nafta. La habilidad de proceso ISAL de desulfurizar mientras mantiene el número de octano, es el resultado de desarrollos de nuevos sistemas catalíticos que promueven reacciones de mejoramiento de octano, por isomerización, y ruptura de moléculas. Recientemente, las mejoras en el sistema catalítico y configuración del proceso permiten lograr las especificaciones en contenido de azufre exigido (< 10 ppm) con alto rendimiento y bajo costo de capital. Los esquemas de procesos de OCTGain y ISAL son similares en el diseño pero se diferencian en el sistema catalítico y las condiciones del proceso.

Los procesos comercializados como CDTech's CDHydro/CDHDS Plus y Phillips S Zorb están clasificados como otros. Estos difieren significativamente del hidrotratamiento convencional tanto en su química como en el proceso, por lo que no serán descritos en este trabajo.

I.6. Catalizadores de Hidrotratamiento

Las combinaciones más comunes de elementos activos en los catalizadores de hidrotratamiento son las familias de CoMo, NiMo y NiW. La concentración en peso de metales es usualmente 1-4% de Co o Ni, de 8-16% de Mo y 12-25% de W. Los soportes típicos son alúmina, sílica-alúmina, sílica, zeolitas y magnesia, con área superficial entre 100-300 m²/gr.

Desde el punto de vista estructural un catalizador de hidrotratamiento puede ser descrito como nanopartículas de MoS₂ o WS₂ distribuidas sobre un soporte de alta área superficial. Estos cristales de MoS₂ están formados por pilas de capas de S-Mo-S mantenidas juntas por interacciones de Van der Waals. Cada capa esta compuesta de dos planos hexagonales de átomos de S y un plano intermedio hexagonal de átomos de Mo (Fig. 20).

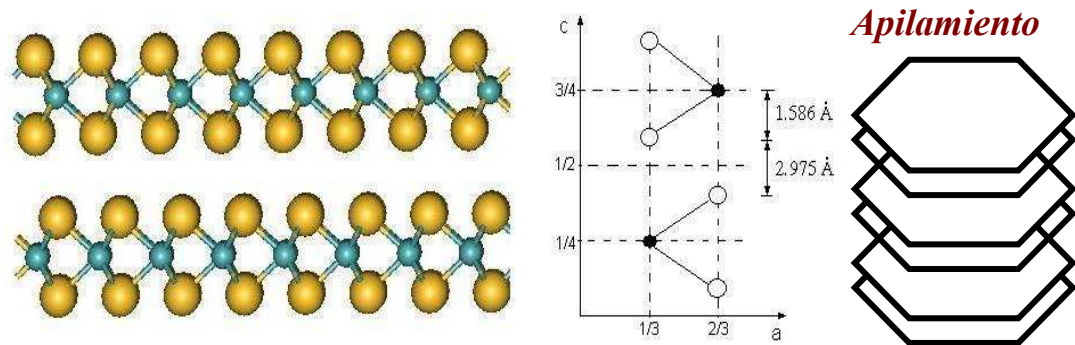


Fig. 20. Estructura del MoS₂

En caso de catalizadores de alta actividad, esta bien establecido que bajo condiciones de operación los cristales de MoS₂ están presentes como lámina de S-Mo-S de capa simple con un tamaño promedio de 2-3 nm (Lauritsen, 2007). Además, se conoce que el Co o Ni añadido al MoS₂ incrementan la actividad del catalizador, y debido a que solo es necesaria una pequeña fracción de Co o Ni relativa al Mo son considerados promotores. La actividad a hidrotratamiento, para ambos promotores, incrementa más

de un orden de magnitud, y la selectividad específica del catalizador CoMo o NiMo sulfurado cambia con respecto a hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), y hidrogenación (HYD). Así, el efecto de los dos promotores puede ser bastantes diferentes.

El catalizador CoMo es excelente para reacciones de HDS, pero menos activo para hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación de aromáticos. Como resultado, el catalizador CoMo da un consumo de hidrógeno relativamente bajo. Por otro lado, los catalizadores NiMo son muy buenos en reacciones de HDN y hidrogenación de aromáticos pero el consumo de hidrógeno es muy alto. Consecuentemente, los NiMo son preferidos para tratar corrientes que contienen compuestos insaturados. De la tercera combinación mencionada, los catalizadores NiW tienen una actividad más alta para hidrogenación de aromáticos a presiones parciales de sulfuro de hidrógeno bajas y son también activos en hidrocrqueo, pero su uso ha sido limitado debido a su alto costo.

En la Fig. 21 se muestran los cromatogramas obtenidos usando un detector de quimioluminiscencia de azufre colocado después de un cromatógrafo de gases. Para catalizadores NiMo y CoMo que operan a condiciones severas de desulfuración sobre una alimentación de SRGO, la LHSV y la temperatura de reacción fueron ajustadas para obtener el 99.5% de HDS correspondiente a 60-70 ppm de sulfuros menos en el producto (Knudsen, 1999). Los resultados muestran que el catalizador CoMo comparado con el catalizador NiMo, no es eficiente para remover el 4,6-DMDBT, pero es mejor que el Ni-Mo para remover DBT y 4-MDBT.

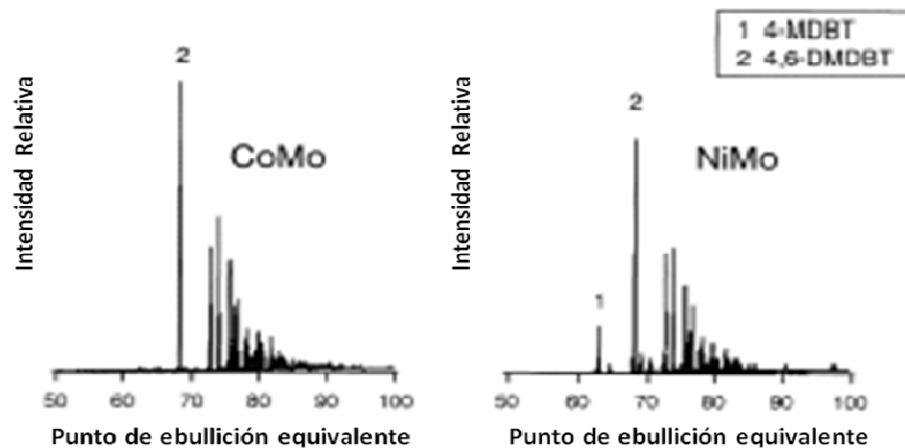


Fig. 21. Distribución de compuestos de azufre a alto grado HDS usando un catalizador Ni-Mo (derecha) y Co-Mo (izquierda) (Knudsen, 1999)

Un catalizador típico de hidrotratamiento necesita ser sulfurado antes de lograr su estado activo. La sulfuración tradicionalmente se ha hecho durante la fase de inicio de un proceso por exposición del catalizador a una alimentación que contiene sulfuros o por adición de H_2S a la corriente de recirculación de hidrógeno. La experiencia comercial también ha mostrado que el proceso de sulfuración puede tener una significativa influencia sobre la actividad y la estabilidad catalítica.

En hidrotratamiento, las reacciones son frecuentemente influenciadas por la difusión en los poros del catalizador. Así, la decisión del tamaño y forma del catalizador, como la geometría del sistema de poros, es importante. Esto es especialmente cierto en el tratamiento de cargas pesadas, donde las reacciones pueden estar limitadas por la entrada y salida del sistema de poros. Las restricciones de difusión generalmente se vuelven más severas durante operación debido a la deposición de metales y coque en la entrada de los poros. El efecto del tamaño de poro en reacciones HDS ha sido estudiado por varios autores (Töpsoe, 1996), los que han demostrado que el tamaño de poro óptimo depende principalmente de la presión de operación y el tamaño de las moléculas que constituyen la carga. Con poros más pequeños, la actividad se vuelve

limitada a la difusión, mientras que con poros de mayor tamaño, se dispone de una menor superficie activa.

El catalizador de hidrotratamiento pierde actividad por un número de mecanismos diferentes: sinterización de la fase activa, descomposición de la fase activa, cubrimiento de la fase activa por reactantes y productos, coquificación, depósitos de sílica y deposición de metales. En muchas operaciones de hidrotratamiento, la coquificación y deposición de metales sulfurados son las más importantes causas de desactivación. Muchos autores han atribuido la desactivación inicial a la coquificación y el envejecimiento a la deposición de metales. Los estudios han mostrado que los asfaltenos y fracciones aromáticas polinucleares de alto peso molecular son principalmente responsables de la coquificación, la cual depende de las propiedades de acidez intrínseca del catalizador, esto sugiere que el coque es formado por reacciones de polimerización que involucran productos o especies de transición de reacciones de craqueo. Recientes estudios han mostrado que la deposición de metales desactiva al catalizador no sólo por el envenenamiento de los sitios activos, sino también causa bloqueo de la boca del poro.

Según lo antes expuesto, varias características son importante para seleccionar un catalizador, entre estas, la actividad hacia las reacciones deseadas e indeseadas, tiempo de vida del catalizador, caídas de presión, facilidad de activación, regeneración y precio.

I.7. Naturaleza de los sitios activos de desulfurización

Con el objeto de tener una base firme para el entendimiento de las propiedades de los catalizadores de hidrotratamiento, es deseable obtener una completa descripción de la estructura y química donde la catálisis toma lugar, los llamados “sitios activos”. Información de esta naturaleza se puede obtener de resultados de la aplicación de

técnicas de caracterización de catalizadores, sin embargo, la interpretación es compleja debido a múltiples factores.

En este punto es importante hacer la distinción entre sitio activo y fase activa; el primer término se refiere al lugar donde ocurre la adsorción de las moléculas reactantes y el segundo término al arreglo estructural de los iones de azufre y metales que dan lugar al sitio activo. Desde 1969 se conoce que los sitios activos de las reacciones de desulfuración son vacancias o sitios de coordinación insaturados (CUS) creados en presencia de hidrógeno, no obstante la naturaleza exacta de la fase activa aún está en debate. En las últimas décadas muchas estructuras fueron propuestas para describir el estado activo de CoMo/Al₂O₃ y explicar la promoción o efecto sinérgico del Co y Ni sobre la actividad de HDS de los sulfuros de Mo o W. Los modelos propuestos fueron el modelo de la monocapa, el modelo de intercalación, el modelo de sinergia de contacto, y el modelo de CoMoS (Töpsøe, 1996). Tales modelos se describen en detalle a continuación.

Modelo de la Monocapa: este modelo desarrollado por Schuit y col. (Töpsøe, 1996), fue el primer modelo propuesto de la estructura de CoMo/alúmina, el cual propone que las especies de molibdeno se enlazaban a la superficie de la alúmina formando una monocapa una vez calcinado. De tal manera, se propuso que la interacción del molibdeno con la alúmina ocurría vía enlaces de oxígeno, resultado de la reacción con los OH superficiales. Además, se pensó que la incorporación del Mo⁺⁶ era compensada por una “capa” de O²⁻ en el tope de la monocapa. Este modelo asumía que el cobalto estaba en posiciones tetraédricas reemplazando los iones de Al⁺³ en la superficie de la alúmina. El efecto de promoción del cobalto es el resultado de un incremento de la estabilidad de la capa de Mo causada por la ausencia de cationes de aluminio reemplazados en la capa superficial adyacente a la monocapa.

De acuerdo a este modelo, los iones sulfuro (S²⁻) reemplazan a iones de oxígeno (O²⁻) durante la sulfuración, y un máximo de solo un sulfuro por cada dos iones de oxígeno

puede ser incorporado en la monocapa debido al relativo mayor tamaño de los iones sulfuro. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de catálisis remueve algunos de los iones S^{2-} resultando en la reducción de los iones de molibdeno adyacentes al Mo^{3+} , los cuales se creyeron eran catalíticamente activos en las reacciones de HDS (Fig. 22).

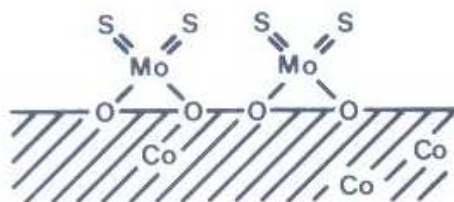
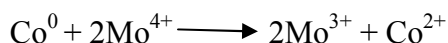


Fig. 22. Representación esquemática del modelo de la monocapa

Modelo de Intercalación (Fig. 23): este modelo fue inicialmente desarrollado por Voorhoeve y Stuver. Ellos asumieron que el catalizador contenía MoS_2 depositado directamente sobre la superficie de la alúmina. La estructura del MoS_2 consiste de láminas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo entre dos hexagonos que empaacan iones sulfuro. De acuerdo con este modelo, los iones cobalto ocupan posiciones de intercalación octaédrica entre las láminas unidas por fuerzas de Van der Waals. Posteriormente, Farragher y Cossee (Töpsoe, 1996) señalaban que la intercalación del Co o el Ni en cristales ideales de MoS_2 o WS_2 no era enérgicamente favorable, y modificaron el modelo, en el cual la intercalación fue asumida como restringida a los ángulos de la superficie de la red de MoS_2 o WS_2 (“modelo de pseudo-intercalación”). La promoción fue relacionada a una reconstrucción superficial, que conducía a un incremento en la concentración de Mo^{+3} causada por la presencia de átomos promotores:



Este modelo puede explicar las elevadas relaciones Co/Mo necesarias para lograr el máximo de actividad catalítica, considerando tamaños de cristal muy pequeños de MoS_2 .

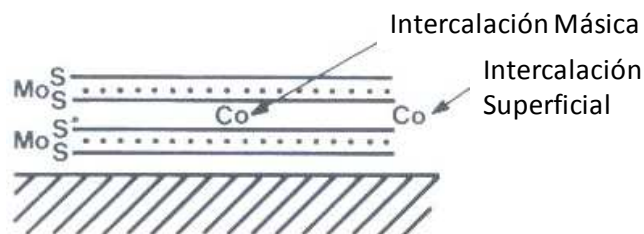


Fig. 23. Representación esquemática de los modelos de la intercalación y pseudo-intercalación

Modelos de sinergia de contacto (Fig. 24): propuesto por Delmon y Col. (Töpsoe, 1996), supone que el sulfuro promotor (Co_9S_8) es necesario para producir hidrógeno que migra a la fase MoS_2 o WS_2 donde puede reaccionar con compuestos orgánicos o crear nuevos centros catalíticos. El efecto de promoción es atribuido al contacto entre las fases MoS_2 y Co_9S_8 microcristalinas, los cuales son sulfuros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. Este modelo puede explicar la ganancia de actividad obtenida con la mezcla mecánica Co_9S_8 con MoS_2 .

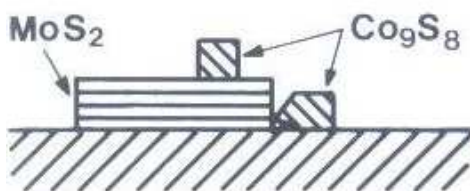


Fig. 24. Ilustración de las características estructurales de la fase activa como fue propuesta por el modelo de sinergia de contacto

El **modelo del Co-Mo-S** (Fig. 25) fue desarrollado por Töpsoe y col (Lauritsen 2007, Lauritsen 2004, Lauritsen 2001, Töpsoe 2005, Carlsson 2004, Knudsen 1999); quienes basados en resultados obtenidos principalmente por espectroscopía Mossbauer, espectroscopía de adsorción de rayos-X y estudios de IR, demostraron que la promoción de la actividad de HDS esta ligada a la presencia de estructuras

CoMoS, las cuales pueden ser consideradas como nanopartículas de MoS₂ con átomos de cobalto localizados en los bordes de las láminas de MoS₂. Esta estructura posterior a la reacción con hidrógeno origina vacancias aniónicas o sitios no-coordinados, los cuales son responsables de la actividad catalítica. Las vacancias aniónicas de los bordes de los cristales de MoS₂ están también presentes tanto en Mo/Al₂O₃ como en CoMo/Al₂O₃, sin embargo su concentración y fuerza es más alta para este último, lo que deja una fuerte adsorción y retención de moléculas básicas. La estructura Co-Mo-S no es estequiométrica con respecto a la relación Co/Mo, y no puede ser definida con precisión su celda unidad. Asimismo, la estructura del CoMoS no es simple, debería concordar con una familia de estructuras en un amplio rango de concentraciones de Co, del MoS₂ puro a un cubrimiento total de Co en los ángulos de MoS₂. Todos los átomos de cobalto no pueden tener las mismas propiedades debido a efectos como: diferencias geométricas de sitios (ángulos), interacción Co-Co, y cambios en la configuración en sulfuros. En este contexto, es notable que los cálculos en la entalpía libre molar de formación de las láminas de MoS₂ indiquen que la incorporación de promotores en los ángulos incrementa la estabilidad de las láminas. El Co no solo está presente formado especies CoMoS sino también como sulfuros másicos Co₉S₈ y puede ser incorporado en la estructura de la alúmina como Co:Al₂O₃.

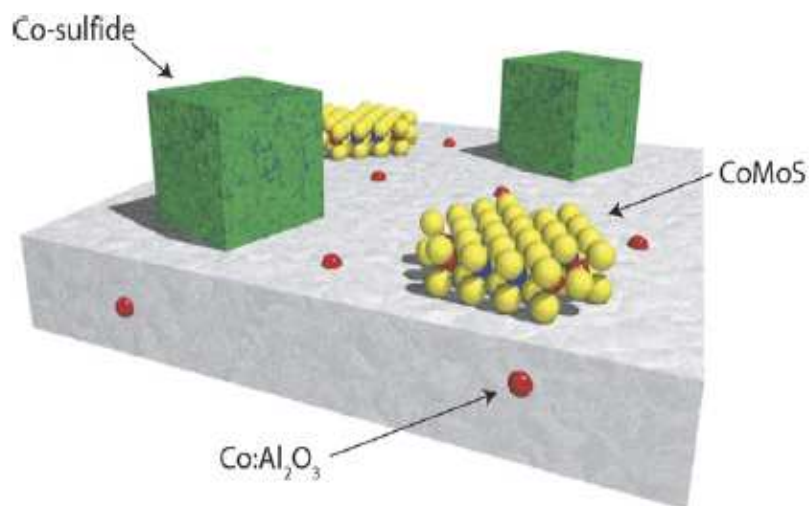


Fig. 25. Vista esquemática de diferentes fases de cristal presentes un catalizador típico soportado sobre alúmina (Lauritsen, 2007)

Los modelos mencionados causaron controversias y generaron polémicas entre la comunidad científica desde los años 1970 hasta nuestros días, lo que ha conducido a una gran cantidad de publicaciones. De estos modelos resaltan: i- control remoto o sinergia de contacto, ii- CoMoS. No obstante, a pesar de que la naturaleza exacta de los sitios activos aún esta en debate, el modelo Co-Mo-S es el más ampliamente aceptado.

Posterior a la introducción de nuevas técnicas de caracterización como microscopía de efecto túnel (cuyas siglas en inglés son STM) y de mejoras en la modelación molecular como la teoría funcional de densidad (DFT), se han obtenido nuevas evidencias de la estructura CoMo. La microscopía de efecto túnel (STM) ha sido exitosamente usada para estudiar el espacio real o monitorear directamente la morfología, obteniendo imágenes en resolución atómica de la estructura de nanoclusters de MoS₂ y CoMoS como sistemas modelos de los catalizadores de HDS (Töpsøe 2005, Lauritsen 2004, Lauritsen 2001, Carlsson 2004).

Por STM se observó que para un sistema de capa simple de MoS₂, (Fig. 26 b, c) la morfología triangular domina y no la hexagonal, lo que implica que unas de las terminaciones angulares son más estables que las otras. Más aún, la presencia de cobalto causa cambios en la forma de los nanoclusters de triangular a hexagonalmente truncada (Fig. 26 a y 27 c). Estos cambios en la morfología parecen ser conducidos por la preferencia del cobalto a ser localizado en los ángulos del MoS₂. Lo anterior está de acuerdo con cálculos obtenidos por teoría funcional de densidad (DFT), que indican que la adición de Co a la estructura MoS₂ baja la energía de los enlaces de sulfuros en los bordes y también provee de sitios más activos (Töpsøe 2005). También por STM fue posible observar las vacancias de azufre, las cuales son generadas una vez que el cristal de MoS₂ es expuesto en un ambiente reductor de hidrógeno predisociado (Fig 26c).

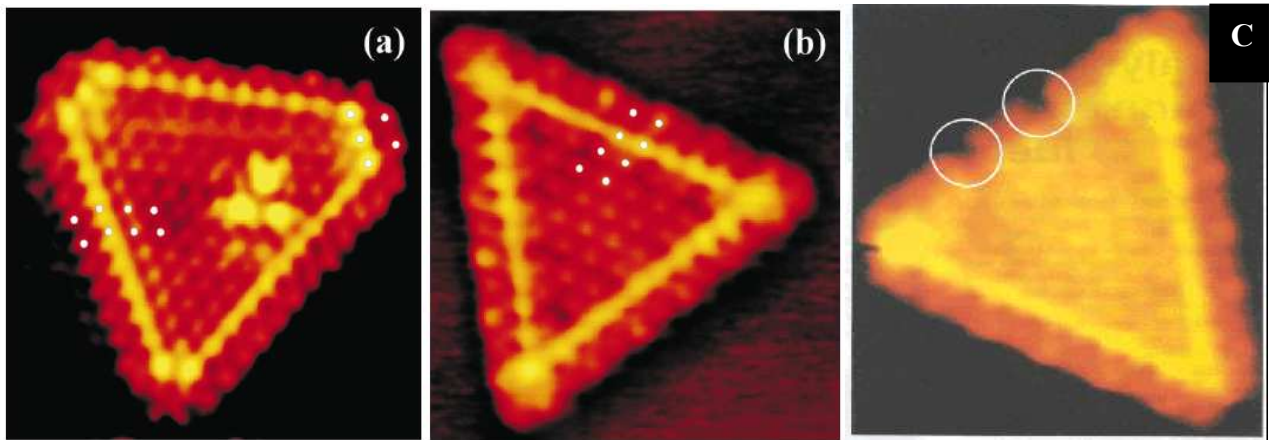


Fig. 26. Imagen STM ($48 \text{ \AA} \times 53 \text{ \AA}$) de (a) una capa simple de nanoclusters de Co-Mo-S (b) capa simple triangular de un nanocluster de MoS_2 (c) Vacancia de S.
(Lauritsen, 2001)

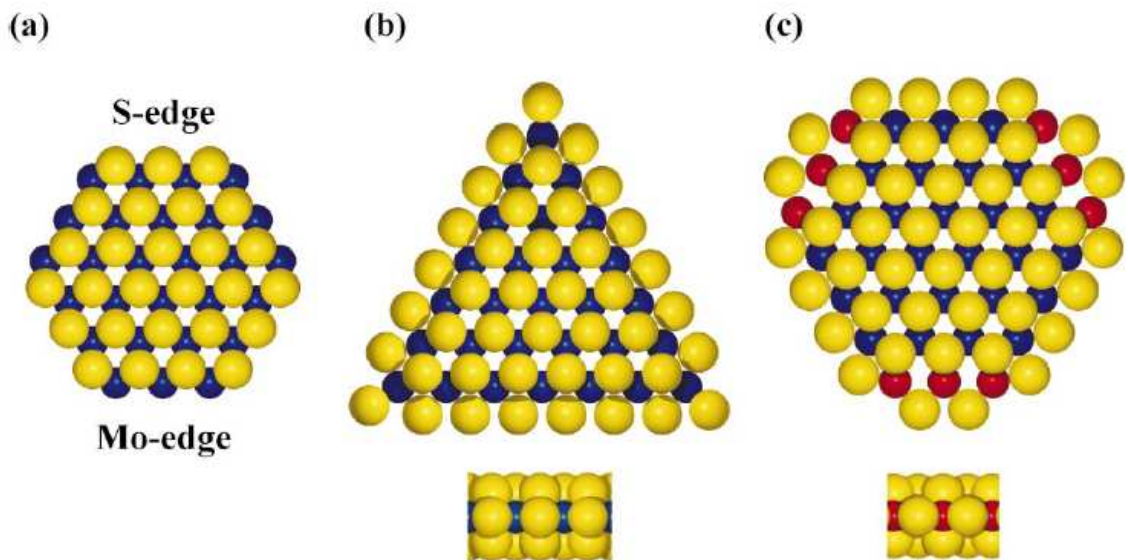


Fig. 27. Modelo de pelotas (vista del tope) de: (a) un hexágono hipotético MoS_2 másico truncado exponiendo ambos bordes de Mo y S. (b) Cluster MoS_2 triangular exponiendo bordes de Mo con átomos de azufre localizados fuera de registro del plano basal. (c) modelo de bolas de la estructura propuesta de Co-Mo-S hexagonalmente truncada con cobalto sustituyendo a los S-borde. (Lauritsen, 2001)

De la fase CoMoS másica al catalizador soportado existen diferencias debido a que la interacción con el soporte puede también influenciar la actividad intrínseca de los sitios activos en la estructura Co-Mo-S. En este sentido, por muchos años se ha observado que incrementando la temperatura de sulfuración se consigue una modificación de la estructura Co-Mo-S, la cual muestra una actividad más alta que aquella formada a baja temperatura. La forma Co-Mo-S de alta y baja actividad fue referida como Tipo II y I, respectivamente. La estructura Tipo I se propuso ser de sulfuración incompleta, tiene algunos enlaces al soporte a través de Mo-O-Al y presenta menos apilamiento, mientras que la estructura tipo II es más apilada y menos enlazada con el soporte (Töpsoe 2005, Töpsoe 1999). Por razones estéricas, en Co-Mo-S tipo I los enlazamientos catalizador-soporte probablemente impiden que moléculas reactantes se aproximen a los sitios catalíticamente activos y además la presencia de enlazamientos de oxígeno con bordes de S incrementa significativamente la energía requerida para la formación de vacancias necesarias para la reacción de desulfuración.

Hasta ahora se ha considerado que los sitios activos son vacancias o sitios de coordinación insaturados (CUS). Como esta reportado en la literatura, estas vacancias, tienen una afinidad para formar enlaces tipo- σ con los átomos de azufre de los reactantes. De la misma manera, se asume que las vacancias enlazarían H_2S , lo cual explica el origen del efecto de inhibición encontrado en muchos estudios. Sin embargo, esta imagen simple no puede explicar como dependiendo del tipo de molécula reactante la desulfuración puede ser conducida por una de las dos vías, desulfuración directa (DDS) o hidrogenación (HYD), aun más no puede explicar porque existe dependencia de estas rutas con moléculas reactantes y el comportamiento hacia ciertos venenos.

De la misma forma que se han explicado las vías de desulfurización, se ha supuesto que las reacciones de hidrogenación de olefinas pueden proceder en sitios activos diferentes a aquellos de desulfurización. Estas asunciones fueron basadas en la

dependencia de estas reacciones con las moléculas reactantes y sus diferencias ante efectos de venenos. A pesar que se han hecho estimaciones de la naturaleza del sitio activo vía directa e hidrogenación, en la literatura abierta existe poca información acerca de la naturaleza de los sitios de hidrogenación de olefinas. Cabe preguntarse ¿Qué relación guardan los sitios de hidrogenación de olefinas y los sitios de desulfurización vía hidrogenación?. Para desarrollar este tema, primero se presentará un sondeo de la información disponible en la literatura en cuanto al sitio activo de desulfuración vía directa y vía hidrogenación.

1.7.1. Sitios de desulfuración vía directa (DDS) vs vía hidrogenación (HYD)

Generalmente es asumido, que la vía de HYD procede vía enlaces- π , sin embargo hay un gran desacuerdo en la literatura en cuanto a la naturaleza de los sitios envueltos en la reacción de hidrogenación. Muchos autores han propuesto sitios de multivacancias, los cuales podrían ser el producto de Mo “desnudo”, lo cual es opuesto a la observación de que la vía de HYD no es severamente envenenada por H_2S ya que estaría disponible una superficie altamente no-saturada. En este sentido, las imágenes de STM de resolución atómica (Fig. 28) revelan un borde brillante localizado en el tope del nanocluster triangular de MoS_2 , lo que refleja regiones de alta densidad electrónica (Töpose 2005, Lauritsen, 2004). Un análisis detallado de los nanoclusters de MoS_2 no muestra átomos de Mo “desnudos” como fue propuesto para los sitios de HYD. De hecho, las imágenes de STM están de acuerdo con los cálculos de DFT, los que sugieren que esta región brillante es saturada por azufre, y no resulta de la presencia de vacancias. Para la discusión presente es importante enfatizar que la región de borde es saturada con azufre, y que no fue observado que el estado de borde resulta de la presencia de vacancias.

Resultados de STM, también revelan que los estados electrónicos inusuales asociados con el “anillo brillante” pueden facilitar la formación de enlaces estables de tiofeno. La Fig. 28a muestra una imagen de un cluster de MoS_2 después de la exposición de

tiofeno a bajas temperaturas ($T < 200$ K), lo que evidencia que el tiofeno es adsorbido sobre el tope del borde. La apariencia y dimensión del tiofeno sugiere que el tiofeno es π -enlazado al estado “borde” y no es fuertemente enlazado. Desde el punto de vista catalítico, las propiedades de enlace con el “borde” son muy interesantes, debido a que un buen catalizador es frecuentemente caracterizado por un enlazamiento de fuerza intermedia. En contraste, el plano basal interior no enlaza tiofeno aún a las bajas temperaturas del experimento, soportando la idea general de que estos sitios son químicamente inertes y no juegan un rol en la catálisis.

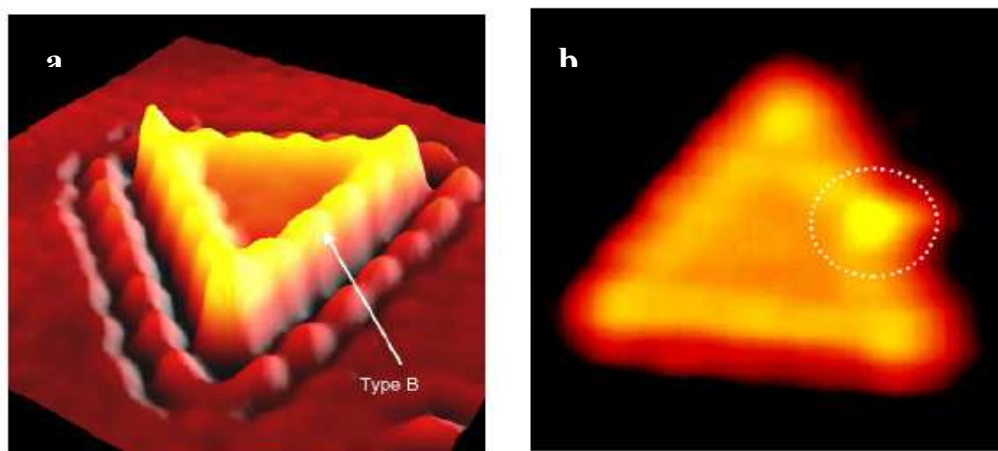


Fig. 28. Imagen de STM de una nanocluster triangular (a) mostrando la adsorción de tiofeno sobre el cluster triangular MoS_2 a bajas temperaturas. Tipo B representa las moléculas de tiofeno adsorbidas en posiciones de tope del estado “anillo brillante”; (b) expuesto a hidrógeno atómico; la gran protuberancia en el “borde” posiblemente identifica la interacción de la molécula de tiofeno con la superficie del borde (Töpsøe 2005, Lauritsen, 2004)

También, los experimentos de STM mostraron que la adsorción de hidrógeno sobre los nanoclusters MoS_2 que preferiblemente ocurre sobre dimeros de sulfuros, deja la formación de grupos SH sobre el “anillo brillante” (Fig. 28b). Los cálculos teóricos evidencian que la posición más estable del hidrógeno se encuentra sobre el tope de los átomos de S adyacente a estados de “anillo brillante”. Por lo tanto, la combinación

de la capacidad de adsorción de hidrógeno y tiofeno en las cercanías del “anillo brillante” es una importante característica en términos catalíticos, debido a que la cercanía de los reactantes puede promover la reacción. Tales evidencias, indican que los anillos brillantes ubicados en el plano basal de los cristales de MoS₂ puede ser los sitios activos en las reacciones de HDS vía hidrogenación.

En contraparte, Daage y Chianelli (1994) mostraron que existe una directa conexión entre el grado de apilamiento de láminas de MoS₂ estimado por difracción de rayos X (DRX) y la selectividad de hidrogenación vs hidrogenólisis (HDS). Así, propusieron la existencia de dos sitios, cuya concentración relativa es dependiente del apilamiento. Este resultado es interpretado en términos de un simple modelo llamado “rim side”, donde las partículas catalíticas pueden ser descritas como una pila de varios discos. Los discos del tope y el fondo son asociados con los “rim sides”. Mientras que, los discos “sandwiched” entre el tope y el fondo son asociados con los bordes. La hidrogenólisis de azufre es obtenida en sitios rim y sitios de borde, mientras que la hidrogenación de dibenzotiofeno ocurre exclusivamente sobre los “rim side”. Este modelo es representado en la Fig. 29.

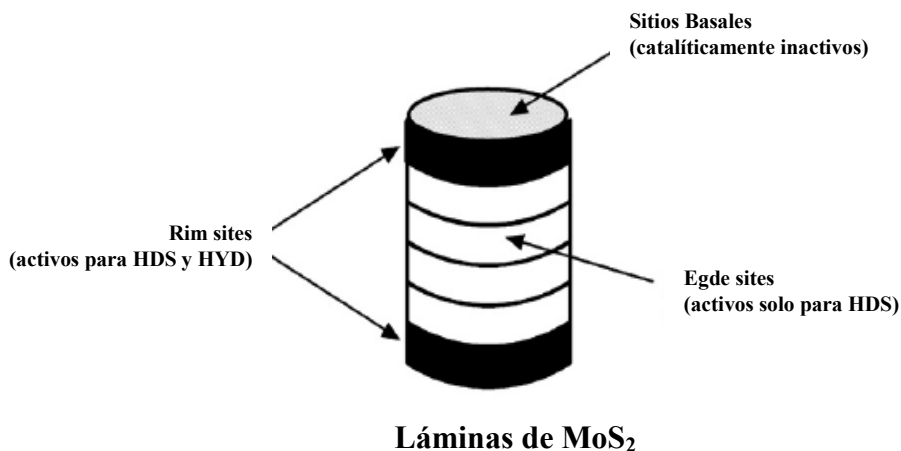


Fig. 29. Modelo de “rim sides” propuesto por Daage y Chianelli

El modelo de “rim side” guarda estrecha relación con el modelo propuesto por Töpsoe “Brim sites” o anillo brillante, ya que ambos proponen que la base de las

láminas de MoS₂ son responsable de la actividad hacia hidrogenación. No obstante, sus diferencias pueden entenderse en términos estructurales, así el modelo de “rim side” propone que la reacción de hidrogenación ocurre en el borde de la base, mientras que el modelo brim site asume que ocurre en el plano basal, el cual es considerado para Chianelli catalíticamente inactivo. Además, Töpsøe provee más detalle de la estructura indicando que los sitios de hidrogenación no son vacancias de S sino al contrario sitios de exceso de azufre. En general, ambos modelos parecen indicar que a medida que se aumenta el grado de apilamiento los sitios de hidrogenación disminuyen. Entonces, en teoría para desulfuración de gasolina, situaciones extremas como obtener capas simples sería perjudicial debido a que se aumentarían los sitios de hidrogenación, y obtener un alto grado de apilamiento conduciría a una baja dispersión. Por tanto, para obtener una buena selectividad se debe llegar a un compromiso intermedio de apilamiento.

A pesar de que lo anterior no responde la pregunta inicialmente planteada acerca de la relación de los sitios de hidrogenación de olefinas con los de desulfuración vía hidrogenación, da una buena indicación de donde puede ocurrir esta última reacción.

I.7.2. Sitios de desulfuración (HDS) vs. sitios de hidrogenación de olefinas (HYO)

Varios autores basados en resultados de estudios cinéticos apuntan a favor de la existencia de dos tipos de sitios activos, uno para hidrogenólisis y otro para hidrogenación (Lee 1977, Girgis 2001, Van Parij 1986, Hargreaves 1979); algunos ejemplos se detallan a continuación:

Lee y Butt (1977) estudiaron la cinética de hidrogenólisis de tiofeno y subsecuente hidrogenación de buteno, y además llevaron a cabo la hidrogenación de 1-buteno en ausencia de tiofeno. Estos autores concluyeron de sus correlaciones de velocidad que los centros catalíticos para ambas reacciones son diferentes pero presentan respuestas paralelas al envenenamiento con piridina.

Girgis y Gates (1991) infieren que la hidrogenación de olefinas y hidrogenólisis ocurre en dos tipos de sitios debido a que el sulfuro de hidrógeno afecta la velocidad de hidrogenólisis de tiofeno y la hidrogenación de olefina de manera distinta.

Van Parij y col. (1986) llevaron a cabo un riguroso estudio de la hidrogenólisis de tiofeno en buteno y subsecuente hidrogenación de buteno en butano, el cual confirmó la existencia de dos sitios activos, uno para hidrogenólisis y otro para hidrogenación. La existencia de dos tipos de sitios fue también justificada por las diferencias de las constantes de equilibrio de adsorción del hidrógeno sobre ambos sitios.

Por otro lado, Hargreaves y Ross (1979) en un estudio el efecto de promoción de Co sobre la ruptura del enlace C-S y la actividad de hidrogenación/deshidrogenación para tetrahidrotiofeno, 1,3-butadieno y 1-buteno en catalizadores de Mo y CoMo sobre alúmina, concluyeron que la hidrogenación y desulfurización ocurren en centros distintos pero interaccionados y ambos centros promovidos por Co aunque la hidrogenación fue menos afectada que la desulfurización.

A pesar de la dificultad de definir mecanismos de reacción y ecuaciones cinéticas, numerosos estudios cinéticos apuntan a la existencia de dos tipos de sitios. De hecho, varios estudios concluyeron que si los sitios involucrados en la hidrogenación y desulfurización son diferentes, debería haber alguna conexión o relación entre ambos (Lee 1977, Girgis 2001, Van Parij 1986, Hargreaves 1979). Los estudios cinéticos no hacen una diferencia de la hidrogenación de olefinas de los productos de desulfurización e hidrogenación de las olefinas de la carga, sino que asumen que ambas reacciones ocurren en el mismo sitio; lo que es razonable debido a que estos estudios se han hecho para tiofeno, cuyo producto de la desulfuración es buteno. No obstante, la desulfuración de dibenzotiofenos que normalmente ocurre vía hidrogenación puede considerarse estructuralmente diferente debido a que involucra la hidrogenación de un aromático.

Por otro lado, varios autores (Lee 1977, Okamoto 1980, Hatanaka 1997) han estudiado el efecto de coreactantes y venenos sobre el HDS e hidrogenación de olefinas. Muchos de ellos, encontraron que las dos reacciones no tienen la misma sensibilidad para los coreactantes o venenos; y concluyeron que ocurren en centros distintos. Por ejemplo, cuando se introdujo piridina como veneno al sistema de reacción se obtuvo que los sitios involucrados en ambas reacciones diferían en fuerza ácida, los más fuertes responsables de la hidrogenación de olefinas.

En el trabajo de Okamoto y col. (1980) encontraron con el catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado, que la relación de actividades para la hidrogenación de butenos y la desulfuración de tiofeno fue función del grado de sulfurización. Por otro lado, Okamoto encontró que la actividad relativa para la hidrogenación de buteno y la desulfuración fueron constantes, lo que conduce a concluir que ambas reacciones ocurren sobre el mismo sitio.

Más recientemente Hatanaka y Yamada (1997) encontraron que las olefinas inhibieron el HDS de compuestos de azufre contenidas en la gasolina de FCC, este efecto puede ser interpretado asumiendo que las olefinas pueden interactuar con el sitio de desulfuración. Por otro lado, el efecto del H_2S fue diferente en la hidrogenación de normal olefinas e iso-olefinas (Fig. 30), lo cual fue explicado sugiriendo la existencia de tres tipos de sitios activos: Tipo I- sitios activos de HDS donde las n- e iso-olefina pueden acercarse, estos sitios son inhibidos por H_2S y promovidos por Co; Tipo II- sitios de hidrogenación de n-olefinas, estos sitios son inhibidos por H_2S e inhibidos por Co; Tipo III- Sitios activos a hidrogenación de isolefinas, promovidos por H_2S y ligeramente inhibidos por Co.

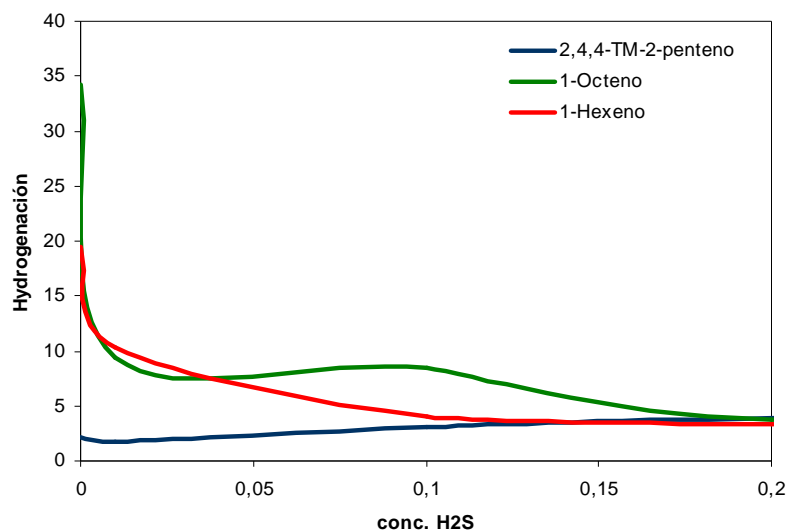


Fig. 30. Efecto del H₂S en la hidrogenación de olefinas lineales y ramificadas (Hatanaka, 1997)

También, se ha estudiado el efecto del promotor en la selectividad HDS/HYO. En este sentido, se puede encontrar en la literatura resultados que parecen indicar que el óptimo en la sinergia para HDS e hidrogenación de olefinas podría ocurrir a concentraciones diferentes del promotor. En general, los estudios han reportado que la velocidad de ruptura del enlace C-S es más sensible a la promoción que el paso de hidrogenación por la incorporación Co.

Hatanaka y Yamada (1997) estudiaron el efecto del promotor en catalizadores CoMo/alúmina con una mezcla de olefinas y tiofeno disueltos en tolueno. Esperaron un efecto del Co sobre HDS de tiofeno, pero sorprendentemente encontraron un efecto inhibitor moderado en la hidrogenación de la iso-olefina y un pronunciado efecto inhibitor en la hidrogenación de n-olefinas (Fig. 31).

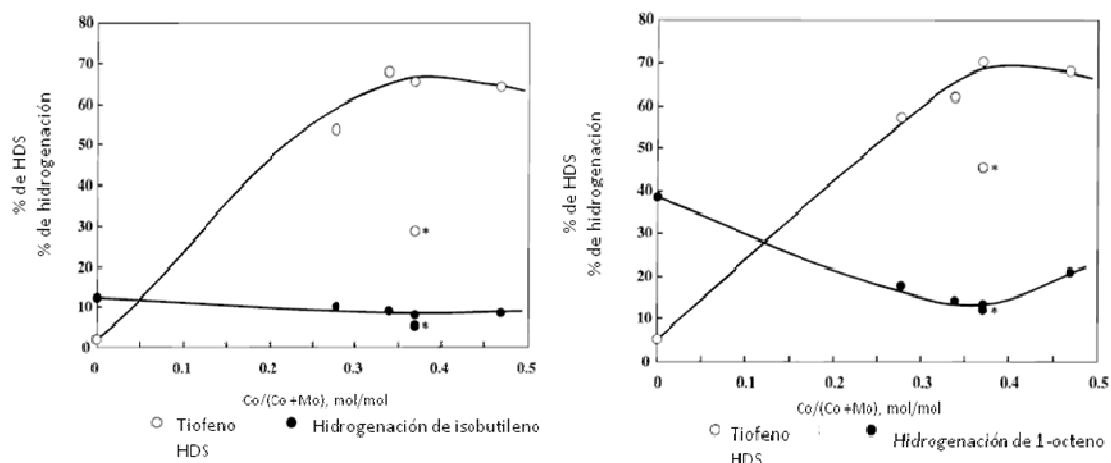


Fig. 31. Efecto del promotor sobre las reacciones de desulfurización y hidrogenación de olefinas ramificadas y lineales (Hatanaka, 1997)

Miller y col. (2000) determinaron la actividad catalítica y selectividad para desulfuración y hidrogenación de olefinas, de una nafta de FCC para MoS₂ en diferentes soportes y para CoMo/alúmina, ambos con y sin adición de alcalinos. Ellos encontraron que la promoción con Co mejora la selectividad de HDS/hidrogenación, más que la naturaleza básica del soporte. Además, sugirieron que la reacción de HDS selectiva para nafta de FCC, es debida a la adsorción competitiva de compuestos de azufre que inhiben la adsorción y saturación de olefinas en naftas.

Hargreaves y Ross (1979) estudiaron por separado el HDS de tiofeno y la hidrogenación de butenos, y mostraron que el catalizador promovido fue 10 veces más activo para HDS de tiofeno que el catalizador no-promovido mientras que solo fue tres veces más activo para la hidrogenación de 1-buteno. Esto añadido a consideraciones cinéticas permiten concluir que la ruptura del enlace C-S y la hidrogenación ocurren en sitios diferentes aunque interrelacionados y que los sitios de hidrogenación son menos afectados por el promotor.

Varios grupos estudiaron el HDS de tiofeno a butenos y la hidrogenación consecutiva a butano. Estos no llegaron a la misma conclusión acerca del efecto introducido por el

promotor en actividad hacia HDS con respecto a la observada para hidrogenación. Por ejemplo, Massoth y Chung (1981) plantearon que como la hidrogenación es una reacción consecutiva a la desulfuración, es más difícil de apreciar el efecto de la promoción. Ellos reportaron que a la misma conversión de tiofeno las selectividades de hidrogenación para todos los catalizadores fueron muy parecidas, por lo que concluyeron que el mismo sitio está involucrado en ambas reacciones.

De acuerdo con los resultados reportados por Candia y col. (1982) el efecto de promoción de níquel sobre la hidrogenación de olefinas es más significativo que el efecto del cobalto, las diferencias no son tan pronunciadas en el HDS de tiofeno. Lo que está de acuerdo con los resultados reportados recientemente donde el cobalto casi no tuvo efecto y el níquel tuvo un efecto marcado sobre la hidrogenación de ciclopenteno, mientras que ambos tuvieron un efecto similar para HDS de dibenzotiofeno. Esto puede explicar porque los catalizadores promovidos con cobalto son más eficientes que los promovidos con níquel para tratar selectivamente las corrientes provenientes de unidades de FCC.

A pesar de que los estudios cinéticos, efectos de venenos y efecto del promotor dan evidencias de que las reacciones de hidrogenación e hidrógenolisis no ocurren en un mismo sitio, estos resultados no permiten obtener información acerca de la naturaleza de la fase activa involucrada en ambas reacciones. Obviamente, la pregunta sobre el número y naturaleza de los centros activos en hidrogenación y hidrodesulfuración no ha sido respondida del todo. No obstante, en la bibliografía no se encontró información que indique que los sitios de desulfuración vía hidrogenación de moléculas de azufre pesadas son diferentes a aquellos que intervienen en la hidrogenación de olefinas del corte nafta, sino al contrario parece ser asumido que son iguales. De esta manera, es posible hacer uso de la información estructural reportada del sitio activo de HDS vía hidrogenación.

También, puede ser considerado que la superficie no es estable en presencia de reactantes y que la interconversión de sitios puede ocurrir dependiendo de la composición de la fase gaseosa. Por ejemplo, se propuso que la interconversión de los centros de hidrogenación e hidrogenólisis toma lugar en reacciones en presencia de H_2S y *spillover* de hidrógeno, en consecuencia la distribución de estos sitios depende de la relación H_2/H_2S . Esta hipótesis puede explicar la actividad de catalizadores sulfurados en hidrogenación de olefina e hidrodesulfurización.

I.7.3. Efecto de la naturaleza de la acidez del soporte

Esta bien documentado que el soporte tiene un efecto crítico en las propiedades de los catalizadores sulfurados. En este sentido, se ha planteado que el efecto del soporte puede ser muy complejo, debido a que afecta de una manera interconectada a la dispersión, así como a las propiedades electrónicas y geométricas del componente activo.

Con respecto a esto, se ha mostrado que la acidez puede promover la actividad de hidrogenación (Muralidhar1984, Okamoto 1980, Flego 2001). La mejora en actividad ha sido atribuida en parte al fenómeno de transferencia electrónica del metal o sulfuro a sitios aceptores en el soporte. Así, la transferencia favorecería la adsorción del sustrato y por tanto la actividad de hidrogenación. Consecuentemente, se espera que la modificación de las propiedades ácido-base del soporte tuviera un efecto en la selectividad de HDS/hidrogenación. También se espera que los soportes básicos mantengan un bajo nivel de desactivación por deposición de coque. Con el objeto de estudiar estos efectos se ha puesto últimamente gran atención a cambios en la naturaleza del catalizador por modificación del soporte o introducción de aditivos. Aunque muchos de estos trabajos no son específicos al problema de desulfuración selectiva de nafta, son descritos algunos con el objeto de entender el efecto de la acidez en catalizadores de hidrotratamiento.

Muralidhar y col. (1984) estudiaron por separado el HDS del tiofeno y la hidrogenación de 1-hexeno así como el craqueo de 2,4,4-trimetilpentano sobre varios catalizadores CoMo soportados sobre diferentes tipos de alúmina y sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ y TiO_2 . Ellos encontraron que el CoMo soportado sobre alúmina fue más activo que los otros para HDS y hidrogenación, lo que fue atribuido a una mejor dispersión del Mo sobre la alúmina. Sin embargo, el catalizador soportado sobre alúmina fue menos activo para hidrocraqueo, lo que indica una menor acidez que los otros catalizadores. También, encontraron que el incremento en el contenido de SiO_2 en la mezcla $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ decrece la actividad de HDS e hidrogenación pero incrementa la actividad de hidrocraqueo. Este efecto en el hidrocraqueo era esperado ya que el incremento en SiO_2 aumenta la acidez de materiales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. No obstante, los resultados de hidrogenación de 1-hexeno no están en línea con la expectativa de que a medida que incrementa la acidez del soporte debería de aumentar la actividad de hidrogenación. Una posible explicación de este resultado, fue explicado por incremento en la desactivación por deposición de coque producto del incremento de la acidez.

Okamoto y col. (1980) examinaron también el efecto de la naturaleza del soporte Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 sobre la actividad en HDS de tiofeno y en la hidrogenación de butadienos de catalizadores de sulfuro de Mo y sulfuro CoMo soportados. Un efecto significativo se encontró para catalizadores no-promovidos. En HDS, el catalizador MoS_2 soportado sobre SiO_2 fue más activo que el catalizador MoS_2 soportado sobre Al_2O_3 . La interpretación de estos autores esta de acuerdo con la teoría de rim-edge de Daage y Chianelli debido a que se observó mas apilamiento de MoS_2 con SiO_2 . Sin embargo, los autores no descartan la posibilidad de efectos electrónicos y geométricos. Los resultados muestran que tanto la hidrogenación y el HDS fueron afectados por los diferentes soportes. De los resultados obtenidos se concluyo que el mejor catalizador en cuanto a la selectividad HDS/hidrogenación fue CoMo/ SiO_2 .

En línea con la idea de que catalizadores menos ácidos deberían de ser menos activos en hidrogenación se han llevado a cabo modificaciones del soporte o catalizador con varios aditivos como metales alcalinos y alcalinoterreos, elementos de tierras raras, envenenamiento con carbón y nitrógeno. En la siguiente sección se presentan algunos ejemplos.

En un trabajo de Flego y col. (2001) se prepararon catalizadores CoMo con varios contenidos de óxidos de Zr, Ga, Si y B combinados con alúmina. La acidez y basicidad fueron determinadas por medidas de adsorción volumétrica de NH_3 y CO_2 , respectivamente; mientras que la selectividad fue estimada usando una carga que contiene tiofeno. Ellos encontraron que tanto la actividad de hidrogenación como la actividad de HDS incrementan con la densidad de sitios ácidos, aunque el incremento fue mayor para HDS que para hidrogenación (Fig. 32). La consecuencia fue que el soporte tuvo solo un pequeño efecto sobre la selectividad de HDS/hidrogenación. En el decrecimiento de la actividad de hidrogenación en el caso de las muestras que contienen óxido de boro fue explicado por la fuerte adsorción de olefinas sobre sitios ácidos, lo que evita la migración de los reactantes a la fase sulfurada.

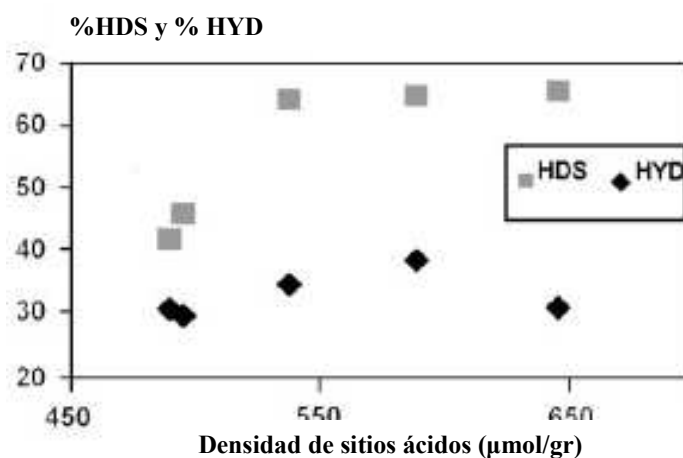


Fig. 32. Relación entre el número de sitios ácidos (medidos por adsorción de NH_3) y las actividades de hidrogenación de catalizadores de CoMo sulfurados (Flego, 2001)

Por otro lado, varios autores (Miller 2000, Muralidhar 1984) que estudiaron el efecto de metales alcalinos y alcalinoterreos en catalizadores de hidrotratamiento, no encontraron ninguna mejora en la selectividad de SHDS. Por ejemplo, Miller y col. (2000) no entraron efecto con la adición de cesio y potasio a MoS_2 y potasio para catalizadores CoMo tanto en actividad a HDS como en pérdida de octano en un intervalo de azufre entre 0 y 800 ppm.

Por el contrario, Mey y col. (2004) observaron un efecto positivo del potasio sobre la selectividad SHDS de catalizadores CoMo comerciales pero con una conversión de HDS baja. Estos autores encontraron que el potasio inhibe la reacción de HDS, como resultado de la mejora de selectividad de HDS/hidrogenación y explican los resultados basados en el decrecimiento de la acidez como consecuencia de la introducción de K al catalizador, la cual fue medida por FTIR de CO adsorbido (Fig. 33). Así de acuerdo con la interpretación del efecto del soporte, se puede inferir que los metales alcalinos y alcaloterreos inducirían efectos electrónicos, los cuales limitaría la hidrogenación de la misma manera que un soporte básico. Otra posible explicación propuesta por Mey, es que el decrecimiento en la hidrogenación de olefinas podría ser consecuencia de la inhibición de la isomerización del doble enlace, debido a la neutralización de sitios ácidos del soporte por el metal alcalino.

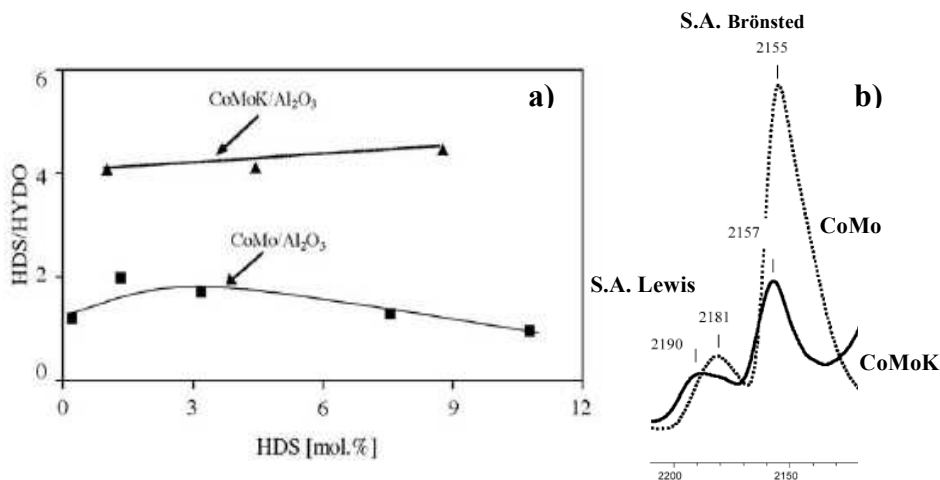


Fig. 33. a) Resultados de selectividad, b) banda de adsorción de CO medidas por FTIR, de CoMo/alúmina CoMoK/alúmina (Mey , 2004)

También se ha observado una mejor selectividad en catalizadores de hidrotratamiento desactivados por pretratamiento para inducir coquificación, que el respectivo catalizador fresco (Hatanaka, 1998). Este resultado no es fácil de entender debido a que en los catalizadores gastados no ocurre solo deposición de coque, sino también de metales como Fe, Ni, V, así como compuestos nitrogenados y sulfurados.

1.8. Caracterización de los catalizadores de hidrotratamiento

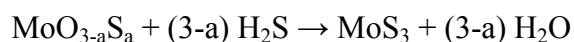
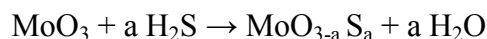
Se han utilizado muchas técnicas de de caracterización para entender sistema de cobalto-molibdeno, no obstante sólo se explicarán aquellas que fueron usadas en este trabajo para obtener correlaciones con la actividad hacia HYO y HDS.

1.8.1. Temperatura Programada de Sulfuración (TPS) y de reducción de sulfurados (TPRS)

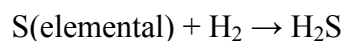
Las técnicas termoanalíticas están entre los métodos más importantes y ampliamente usados para caracterización de propiedades y actividad de materiales sólidos. Estas técnicas involucran medidas de la respuesta de un sólido a cambios de temperaturas, los cuales se llevan a cabo normalmente en régimen dinámico por aplicación de un programa de temperatura lineal. La consideración del uso de estas técnicas en el campo de la catálisis heterogénea se debe principalmente a la búsqueda de información que permita el entendimiento de la interacción gas-sólido y de la reactividad superficial. Con este objeto se han desarrollado las técnicas de sulfuración a temperatura programada (TPS) y de reducción a temperatura programada de sulfuros (TPRS), las cuales en términos experimentales se diferencian en la naturaleza del gas al que es expuesto el catalizador. Así, un catalizador en TPS es expuesto a un flujo de un gas sulfurante y en TPRS el catalizador ya sulfurado es expuesto a una mezcla reductora. La velocidad de sulfuración y reducción es seguida por el constante análisis de la composición del gas a la salida del reactor a medida que la temperatura incrementa (Ertl, 2000).

La técnica de TPS ha sido empleada para obtener información de la sulfuración, que constituye un paso determinante durante la etapa de activación del catalizador, este proceso en escala industrial es complicado debido a que las reacciones de sulfuración son altamente exotérmicas. El mecanismo y velocidad de sulfuración de catalizadores de hidrotratamiento depende de la naturaleza del catalizador (naturaleza del soporte, dispersión de la fase activa) y también de las condiciones experimentales (Cedeño 2002, Arnoldy 1985). En caso de Mo/soportado se ha observado que la sulfuración procede por la transformación de MoO_3 en MoS_3 , este último constituido de S_2^{2-} y especies enlazadas de S_2^{2-} vía oxi-sulfuros. Sucesivamente, el MoS_3 se convierte en la fase MoS_2 por hidrogenación que va acompañada por la desorción de H_2S . Este pico de hidrogenación característico en perfiles de TPS ha sido denominado pico Ps, a modo de ejemplo se ilustra en la Fig. 34 un perfil de TPS. Finalmente, a mayores temperaturas las especies oxi-sulfuro del metal son transformadas en MoS_{2-x} por intercambio de oxígeno por azufre. Las reacciones que ocurren durante un TPS pueden ser sistematizadas como sigue:

Paso 1



Paso 2



Paso 3



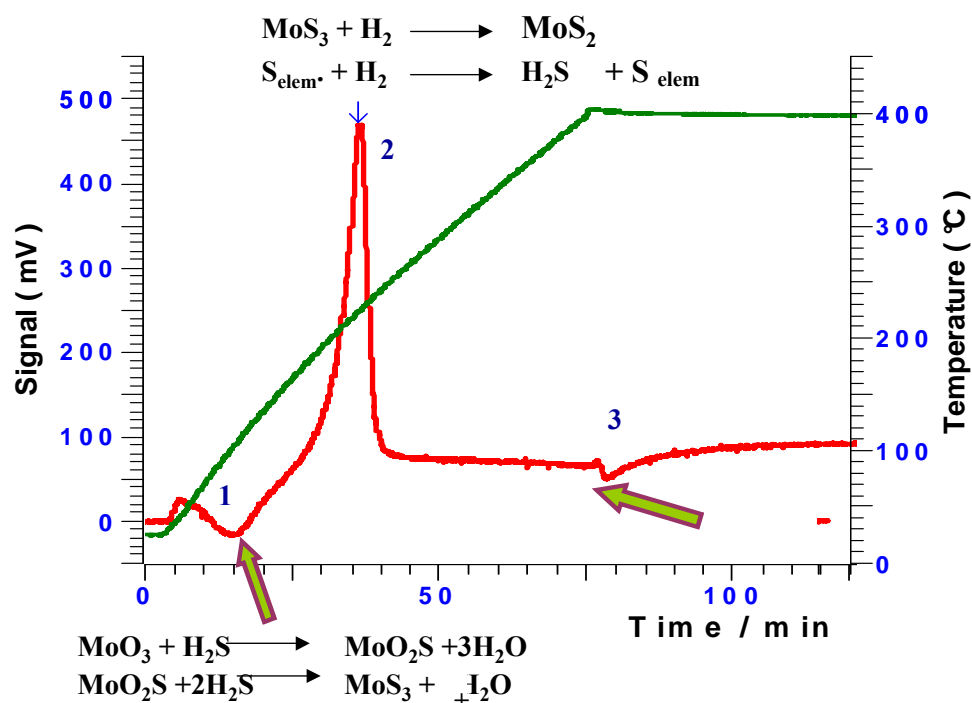


Fig. 34. Perfil de sulfuración de un catalizador comercial CoMo

La temperatura de evolución de pico Ps ha sido objeto de varias publicaciones (Cedeño 2002, Arnoldy 1985, Iwamoto 1997), donde se sugiere que la facilidad de hidrogenación de átomos de azufre adsorbidos sobre sitios activos de HDS podría acelerar la reacción de HDS. Iwamoto y col. (1997) hicieron un estudio del efecto del cobalto en la temperatura de sulfuración de catalizador CoMo/Al₂O₃, y encontraron que la temperatura del pico Ps decrece a medida que incrementa la cantidad de cobalto en el catalizador.

La técnica de reducción a temperatura programada se ha estado aplicando para obtener información sobre la formación y concentración de CUS en la superficie de los catalizadores sulfurados y su correlación con la actividad en HDS (Sheffer 1990, Mangnus 1995, López Cordero 2000). Resultados recientes han revelado que el TPRS permite evaluar la energía de enlace metal-azufre de la fase sulfurada, que es un parámetro fundamental en hidrot ratamiento, puesto que determina la concentración

de CUS a condiciones dadas. Asimismo, se ha encontrado que el consumo de hidrógeno correspondiente al pico de baja temperatura en el TPR de catalizadores sulfurados correlaciona, aunque no de un modo simple, con la actividad en HDS. En la Fig. 35 se muestra un perfil típico de TPRS.

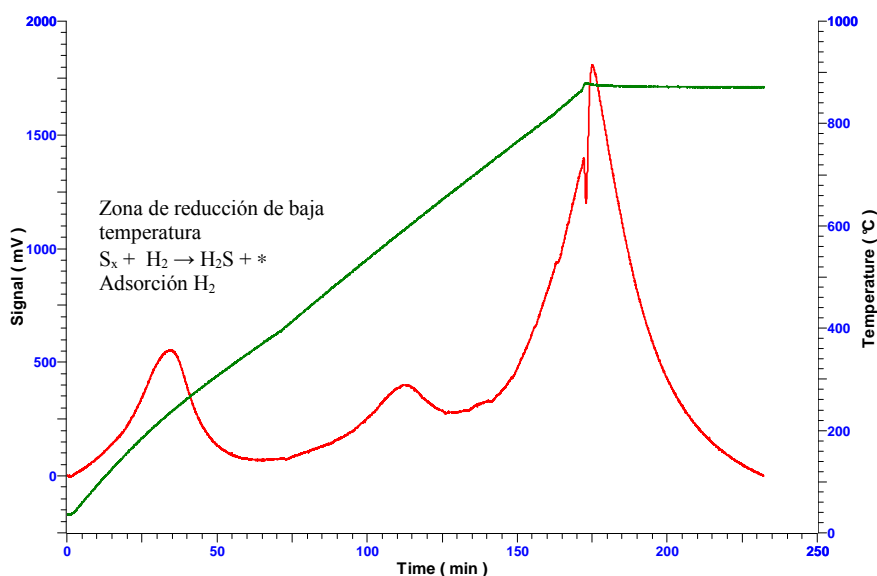


Fig. 35. Perfil de reducción de un catalizador comercial CoMo

En este sentido, Sheffer encontró TPRS caracterizados por tres zonas de temperaturas y atribuyó el pico de reducción a temperaturas más alta a la hidrogenación de sulfuros estequiométricos (Sheffer, 1990), para el caso de Mo a especies tipo MoS_2 . La reducción a temperaturas intermedias fue asignada a la hidrogenación de especies de azufre los cuales son mas lábiles que el sulfuro estequiométrico. La labilidad de estas especies indica que especie de Mo presentan muchos defectos o que esta desestabilizada por la interacción con el soporte. Mientras que la señal de menor temperatura se caracterizó por un pico agudo lo que indica que son especies altamente reactivas, y fue atribuido a la hidrogenación de especies de sulfuro no estequiométrico que pueden estar químicamente adsorbidas sobre los CUS del catalizador. En contraparte López Cordero y col. (2000), no solo atribuyen el pico de

reducción a baja temperatura especies de azufre no-estequimétrico sino también a la adsorción de hidrógeno sobre vacancias aniónicas.

I.8.2. Espectroscopía infrarroja para la caracterización de catalizadores de hidrotratamiento

La espectroscopía infrarroja (IR) se basa en la medición de la absorción de energía luminosa en la región IR, la cual da lugar transiciones en los niveles vibracionales y rotacionales en las moléculas que están siendo irradiada. La información así obtenida es aplicada en la caracterización de materiales catalíticos, principalmente para identificación de estructuras y en la determinación de ciertas propiedades, como acidez, basicidad y densidad de sitios activos.

En el estudio estructural, la región de absorción de grupos funcionales provee información normalmente de la distribución de grupos OH, mientras que la zona de “huella digital” es característica de la estructura, lo que frecuentemente contempla la identificación de materiales másicos como alúmina, sílica, zeolitas, tamices moleculares o materiales multi-componentes. En cuanto a catalizadores de metales de transición soportados, tales como los catalizadores de hidrotratamiento, el estudio estructural es débil en el rango de frecuencias menores a 1100 cm^{-1} , debido a que encuentra un sistema opaco por la fuerte absorción del soporte, como consecuencia las vibraciones del componente mayoritario (soporte) se solapan con aquellas del metal soportado que están presentes en menor proporción.

La espectroscopía infrarroja (en sus modalidades de transmitancia o reflectancia difusa) es usada en la caracterización de catalizadores y adsorbentes para la identificación de estructuras y grupos funcionales, en este último caso se encuentran los grupos hidróxilos, formados por quimisorción disociativa de moléculas de agua, los cuales no solo reducen la energía libre superficial del sólido, sino también constituyen la base de las propiedades ácido-base de los catalizadores (Ertl, 2000).

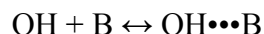
Estos grupos hidróxilos pueden formar parte de la estructura, como en las zeolitas, o estar presentes para compensar cargas en la truncación de los cristales en sólidos másicos, como por ejemplo los óxidos. Por otro lado, la adsorción de moléculas sondas puede ser seguida por espectroscopía infrarroja, la cual provee información cuantitativa y cualitativa de la acidez, basicidad o de sitios específicos catalíticamente activos, como las vacancias.

1.8.2.1. Espectroscopía Infrarrojo para la caracterización de acidez y basicidad

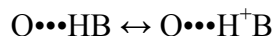
Los catalizadores de hidrotratamiento usan soportes que presentan ciertas propiedades ácido-básicas. Aun más, después de la incorporación de metales al soporte y de la sulfuración para la activación, las características acido-base del catalizador pueden cambiar. Una alternativa para medir las propiedades acido-base superficiales es a través de técnicas de adsorción de moléculas sonda seguida por espectroscopía infrarroja.

Además de las técnicas espectroscópicas existen otras técnicas clásicas de titulación, como isotermas de adsorción y medidas calorimétricas, que pueden ser usadas para la determinación de las propiedades ácido-base de sólidos, pero es difícil o aún imposible discriminar los diferentes tipos de sitios (Brønsted y Lewis). La espectroscopía infrarroja permite discriminar entre varios tipos de sitios superficiales basándose en la detección espectroscópica de la interacción de una molécula sonda adsorbida con los grupos superficiales. Al mismo tiempo que provee información de la densidad de centros superficiales y su fuerza, esta última está relacionada con la energía de interacción del centro superficial ácido o básico y la molécula sonda.

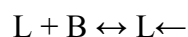
El término de acidez Brønsted o Lewis puede ser entendido como sitios próticos o apróticos, respectivamente. Los primeros son típicamente grupos hidróxilos OH sobre la superficie de un óxido, y los últimos sitios de coordinación insaturada (CUS). Una molécula sonda básica interactuará con grupos hidróxilos vía enlaces de hidrógeno:



Eventualmente, puede ocurrir transferencia del protón, si el grupo hidróxilo es suficientemente ácido y la afinidad protónica de la base es suficientemente alta:



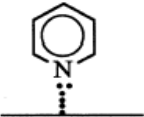
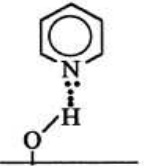
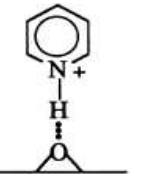
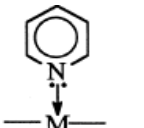
En caso de sitios Lewis, la base forma un aducto ácido-base:



La piridina es una molécula sonda comúnmente usada para la determinación de acidez, ya que puede coordinarse con sitios apróticos, protonarse para formar el ion piridinium PyH^+ sobre grupos OH y genera enlaces de hidrógeno con grupo menos ácidos. Los espectros de infrarrojo de compuestos de coordinación de piridina son claramente distintos de aquellos PyH^+ y piridina *H-bonded*, de manera que pueden ser fácilmente distinguidos sitios ácidos Brønsted, Lewis y *H-bonded*.

Las bandas de absorción de piridina más importantes se muestran en la Tabla 1, de las cuales las bandas características de interacciones de piridina con sitios Brønsted (B) y Lewis (L) se encuentran aproximadamente en 1545 cm^{-1} y 1455 cm^{-1} , respectivamente. Las intensidades de estas bandas pueden servir para determinar cuantitativamente la concentración de las especies absorbidas y por ende los sitios ácidos.

Tabla 1. Bandas características de la absorción de piridina en catalizadores ácidos

Especie de Py	Configuración	Asignación	Frecuencia (cm ⁻¹)	
			v ₁	v ₄
Py(l)		Piridina líquida	1587	1433 y 1449
Py(g)		Piridina gaseosa	1582	1438
PPy		Piridina físisorbida	1585	1445 y 1435
HPy		Piridina enlazada por puente de hidrogeno (H-bonded)	1600-1580	1447-1440
BPy		Piridina enlazada a sitio ácido Brønsted	1640-1630	1540-1500
LPy		Piridina enlazada a un sitio ácido Lewis	1633-1600	1460-1445

1.8.2.2. Espectro vibracional de grupos hidróxilos

Es conocido que la superficie de óxidos básicos presenta ciertas propiedades ácido-base. Estas propiedades ácido-base están relacionadas a los grupos OH superficiales, los cuales pueden ser detectados mediante el análisis vibracional en el IR de los grupos OH de la superficie oxidica. En la alúmina, usualmente las bandas de grupos OH son detectadas a longitudes de ondas comprendidas entre: 3700-3800 cm⁻¹. Cuando derivan de grupos aislados (libres de interacciones tipo OH *bonding*), las bandas, debido a la vibración O-H, son agudas, relativamente débiles y localizadas en altos números de ondas (>3600 cm⁻¹). Por esta razón los patrones espectrales de

hidróxilos superficiales libres son una huella digital del óxido y, frecuentemente, proveen un criterio para el entendimiento superficial de la alúmina.

En la Fig. 36 se muestra la distribución de los grupos OH en alúmina de transición. La asignación de estas bandas ha sido por largo tiempo una tarea dura y controversial: esto cubre un período de 30 años y algunos aspectos aun no han sido concluidos completamente. Una de las principales consideraciones se refiere a la configuración del aluminio en la estructura de la alúmina. Los átomos de aluminio preferiblemente ocupan los sitios octaédricos, sin embargo, ellos pueden también adoptar configuración tetraédrica, por lo tanto su combinación puede dar una gama de configuraciones. Una información detallada de los diferentes modelos que explican la distribución de grupo OH puede ser encontrada en las Referencias: Knözinger 1978, Moterra 1996.

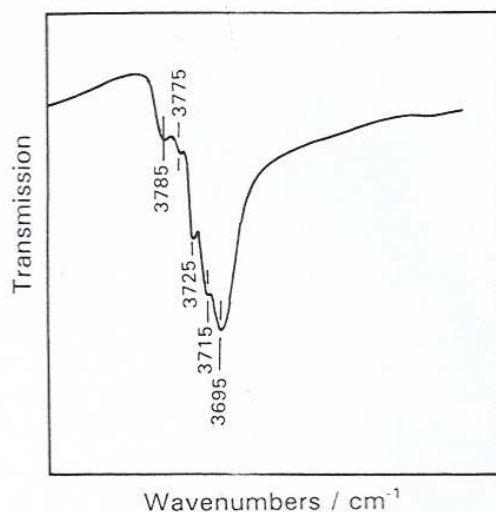


Fig. 36. Bandas de Grupos OH en el IR de alúmina

I.8.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se relaciona con la determinación de las energías de enlace de electrones internos. Un átomo o molécula, cuando es sometido a bombardeo con un haz de rayos X de alta energía, produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra.

Todos aquellos electrones cuyas energías de enlace sean inferiores a la energía contenida en los rayos X de excitación serán desalojados de la muestra. Un diagrama esquemático de las transiciones involucradas se muestran en la Fig. 37.

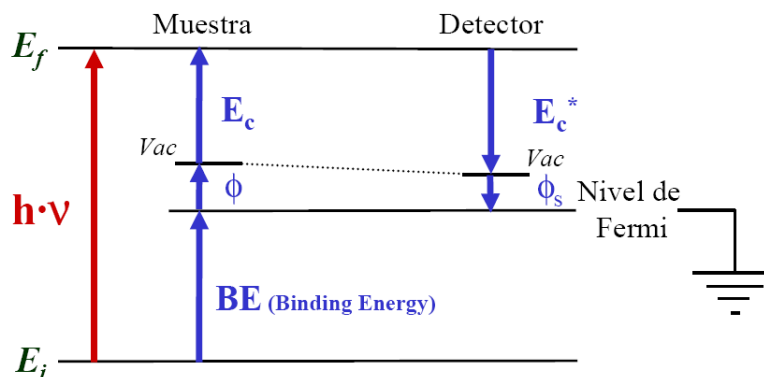


Fig. 37. Transiciones envueltas en el XPS

Posteriormente se mide la energía cinética, E_k , de los fotoelectrones emitidos usando un analizador de energía. La energía de enlace de electrones internos, E_b , puede calcularse con el uso de la siguiente expresión:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón entrante y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro. Un fotón de rayos X puede excitar fotoelectrones hasta una profundidad de cientos de nanómetros, pero solamente los fotoelectrones de capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y ser eventualmente detectados y medidos. Generalmente, esta profundidad puede alcanzar solo 2 nm más próximos a la superficie del material. Lo que implica que mediante esta técnica es posible obtener información de la composición de la muestra a solo unas pocas capas de profundidad.

La utilidad de la técnica para caracterizar los catalizadores de hidrotratamiento radica en la información que puede ser obtenida de los resultados de los desplazamientos químicos observados para diferentes energías de enlace electrónico. Las energías de

enlace de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, el cambio se refleja como una variación de la energía de enlace de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de enlace de los electrones internos, experimentan un desplazamiento químico característico. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de la energía de enlace, a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Por lo general, para cualquier parámetro, como estado de oxidación, electronegatividad de ligantes o número de coordinación que afecten la densidad electrónica alrededor del átomo que se excita, se espera un desplazamiento químico como resultado del cambio de energía de enlace electrónico.

En la Fig. 38 se presenta un espectro de XPS de Mo soportado. En el estado reducido el nivel de Mo 3d forma un simple doblete. La energía de enlace alta es usada para determinar la cantidad de Mo(IV), mientras que energías de enlace bajas pueden ser usadas para distinguir la contribución entre Mo(V) y Mo(IV).

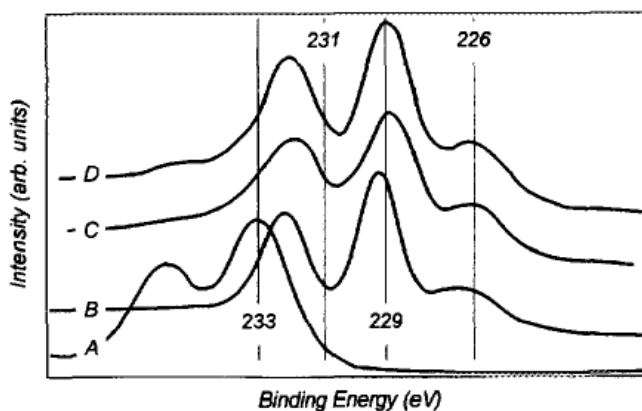


Fig. 38. Espectro de XPS (nivel Mo3d) de catalizador de Mo oxidico (A), Mo sulfurado (B), CoMo sulfurado (C,D)

XPS podría dar información de la presencia de la especie CoMoS, no obstante los resultados deben ser interpretados cuidadosamente. Por ejemplo, Bouwens y col. (1994) intentaron hacer asignaciones de la especie CoMoS con las diferencias de energía de enlaces. Así obtuvieron ΔE_1 y ΔE_2 , por la sustracción de la energía de enlace del pico de S2p del pico del Co2p(3/2) y del pico Mo d (5/2), respectivamente. Los valores de ΔE_1 para CoMoS (I)/Al, 616.7 eV, y CoMoS(II)/Al, 617.4 eV, los cuales fueron razonablemente parecidos a valores de 617.0 eV, que ha sido reportado característico de Co en fase CoMoS. No obstante, la síntesis de un catalizador tipo CoMoS/C dio un ΔE_1 de 616.1 eV, que sería típico de especies Co_9S_8 . Esta conclusión contradecía los resultados observados por espectroscopía Mossbauer los cuales demostraron que el Co está sólo presente en una fase CoMoS. Por tanto, los resultados fueron atribuidos a una fuerte interacción metal-soporte, además fue concluido que los datos de XPS no fueron una guía confiable para determinar fases en catalizadores CoMo sulfurados.

CAPITULO II

MÉTODOLÓGÍA EXPERIMENTAL

II.1. Preparación de los sólidos catalíticos

El soporte empleado para preparar los catalizadores consiste en alúmina con una distribución de diámetros de poros que se centran alrededor de 60, 100 y 150 Å, por lo que fueron etiquetadas como S-60, S-100 y S-150; mientras que los catalizadores que fueron sintetizados a partir de estos soportes fueron llamado C-100, C-150, C-180; donde S indica soporte, C se refiere al catalizador y el numero que al diámetro de poro promedio. Además, se uso un catalizador de referencia, que en la discusión que sigue será denominado Ref. Las especificaciones de textura de los soportes son reportadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes

<i>Catalizador</i>	<i>Area BET (m²/g)</i>	<i>Vp (des) cm³/gr</i>	<i>Dp (des) Å</i>
S-60	265	0.41	47
S-100	197	0.46	73
S-150	146	0.51	138

* soportes que dan lugar al catalizador fueron llamados S-X, donde x representa el diámetro de poro promedio

Entre tanto, los catalizadores fueron preparados por el método de humedad incipiente por impregnación simultánea de 1,1% Co y 3.9% Mo. La cantidad apropiada de agua para preparar las soluciones de la sales de molibdeno y cobalto fue determinada por análisis termogravimétrico. Así, las sales de heptamolibdato de amonio [(NH₄)₇(Mo₇O₂₄), Sigma-Aldrich] y el nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO)₃.6H₂O, Sigma-Aldrich] fueron disueltas en un volumen de agua equivalente

al volumen de poro a base seca determinado por TGA. Luego, los catalizadores fueron secados a 120°C por 12 horas, y calcinados a 450°C por 5 horas.

Con el objeto de obtener la concentración real de metal en los catalizadores, se realizó análisis químico mediante la técnica de ICP y determinó S por LECO. Así, los resultados mostrados en la Fig. 39 presentan que la concentración de metal determinada por análisis químico es menor al valor nominal en los catalizadores preparados, también se observa que no fue detectado la presencia de sodio; por el contrario los sólidos preparados presentaron contenidos importantes de azufre, el cual proviene de los sulfatos remanentes de la síntesis de alúmina.

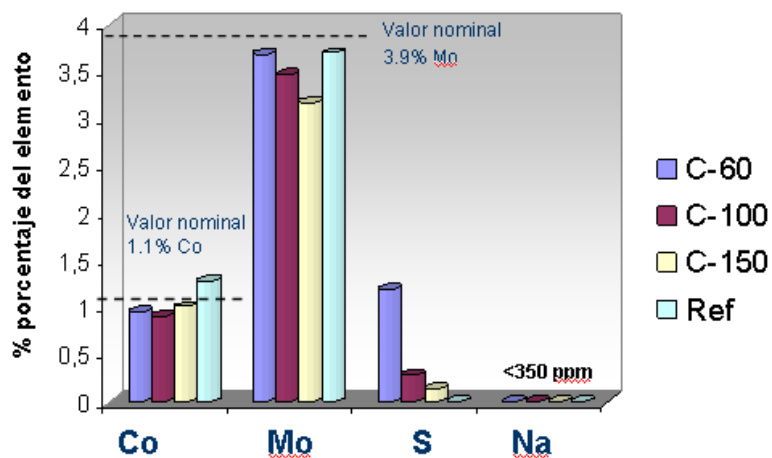


Fig. 39. Análisis químico de los catalizadores

II.2. Caracterización Físico-química

En la Tabla 3 se resumen el conjunto de técnicas de caracterización que fueron empleadas para obtener información acerca de las propiedades de los sólidos preparados y dar lugar a correlaciones con la actividad de desulfurización e hidrogenación. Para los casos de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía fotoelectronica de rayos X (XPS) el análisis fue llevado a cabo con muestras del catalizador en estado sulfurado.

Tabla 3. Métodos de caracterización empleados

<i>Propiedades determinada</i>	<i>Estado de catalizador</i>	<i>Técnica empleada</i>
Propiedades texturales	Oxídico	Adsorción de N ₂ a temperatura del nitrógeno líquido
Propiedades físico-química	Oxídico Oxídico Sulfurado	Reducción a temperatura programada (TPR) Sulfuración a temperatura programada (TPS) Reducción de sulfurados a temperatura programada (TPRS)
Propiedades químicas superficiales	Oxídico y Sulfurado	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)
Propiedades acido-base	Oxídico Oxídico	Adsorción de piridina seguida por FTIR Distribución de grupos OH seguida por FTIR
Propiedades morfológicas estructurales	Sulfurado	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

II.2.1. Determinación de propiedades texturales por adsorción de N₂ a 70K

Las propiedades texturales que involucran el área superficial específica (ASE), volumen de poro total (V_p) y la distribución de los diámetros de poros (D_p) fueron determinados a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ determinadas a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). Los análisis fueron llevados a cabo a un equipo marca Micromeritics, modelo Tristar 300 V3.01. Previo al análisis, todas las muestras fueron desgasificadas a 250 °C por 8 horas bajo vacío.

La distribución en el rango de mesoporosidad fue determinada empleando el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), el cual está basado en la ecuación Kelvin, que relaciona la condensación capilar de un adsorbato a su temperatura de licuefacción con el diámetro de poro. En este método se asume que la adsorción del adsorbato toma lugar en multicapas, lo que resulta finalmente en la condensación capilar en sólido mesoporoso a presiones relativas mayores a 0,42. Mientras que, el volumen de poro total fue determinado a una presión relativa de 0,98; donde se considera que los poros han sido llenados con el adsorbato líquido. Información detallada de esta técnica puede ser consultada en las referencias (Leofanti 1997, Webb 1997, Gregg 1982).

II.2.2. Análisis Térmicos

II.2.2.1. Reducción a temperatura programada (TPR)

El grado de reducibilidad de los catalizadores oxidados en forma de extrudados se determinó con un equipo marca modelo Autochem II 2920 de la casa Micromeritics. El equipo está provisto de un detector de conductividad térmica, y fue acoplado a un espectrómetro de masa marca Pfeiffer modelo ThermoStar. Previo al análisis, las muestras fueron pretratadas térmicamente con el objeto de eliminar el agua adsorbida, y por tanto evitar su interferencia en los perfiles de TPR. El pretratamiento que se lleva a cabo a 250°C por 1 ½ hora bajo flujo continuo de N₂ a 20 cc/min. Para el análisis de TPR, la muestra de aproximadamente 0,5 gr fue calentada bajo un flujo constante de una mezcla de 10 % de H₂ en Ar (20 cc/min), a una velocidad de 10 °C/min desde 35 °C hasta 1000 °C, temperatura que es mantenida por 45 min. En este punto es importante acotar que era conocido que el último pico del perfil de TPR de los catalizadores no retornaba a la línea base a 1000 °C, no obstante, la temperatura no fue incrementada con el objeto de garantizar un prolongado tiempo de vida del horno. Un resumen de las condiciones a la que se llevaron a cabo los análisis de TPR se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Procedimiento experimental para obtención de perfiles de TPR

Condición	Etapas 1 Pretratamiento	Etapas 2 análisis
Gas	-	H ₂ /Ar (10%)
Flujo (cc/min)	-	20
Ti (°C)	250	30
Rampa (°C/min)	-	10
Tf (°C)	-	1000
Tiempo a Tf (min)	480	45

II.2.2.2. Sulfuración a temperatura programada (TPS) y de reducción de sulfurados a temperatura programada (TPRS)

Los análisis de sulfuración a temperatura programada y reducción de sulfurados fueron llevados a cabo en un equipo marca ThermoQuest Italia S.P.A., modelo TPD/R/O 1110. El esquema del equipo es mostrado en la Fig. 40, el cual consta de controladores de flujo másico, un reactor de cuarzo cubierto por un horno cuya temperatura es monitoreada por termocoupladas ubicadas en el horno y en lo interno de reactor, además está provisto de dispositivos que permite incorporar adsorbentes y/o introducir una trampa fría para atrapar selectivamente gases a la salida del reactor. El seguimiento de la reacción se lleva a cabo con el detector de conductividad térmica (DCT) que forma parte del equipo y un espectrómetro de masa marca Pfeiffer modelo Omnistar que fue acoplado a la salida de los gases de sistema descrito.

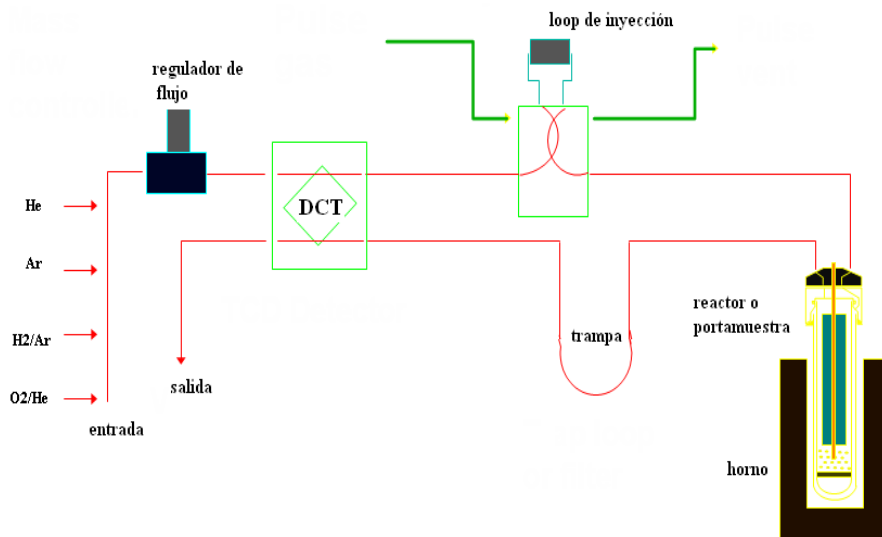


Fig. 40. Esquema general del equipo TPDRO 1100

Los resultados obtenidos por TPS y TPRS se realizaron en serie, es decir, primero fue monitoreado la sulfuración y el catalizador sulfurado resultante fue sometido a

condiciones de reducción. El procedimiento puede ser resumido como se presenta en la Tabla 5 y será descrito detalladamente en la siguiente sección.

Tabla 5. Procedimiento experimental para obtención de perfiles de TPS y TPRS

Codiciones	Etapa 1 Pretratamiento	Etapa 2 Sulfuración (TRS)	Etapa 3 Remoción de H ₂ S	Etapa 4 Reducción (TPRS)
Gas	Ar	H ₂ S/H ₂ (3%)	Ar	H ₂ /Ar (10 %)
Flujo (cc/min)	20	20	20	20
Ti (°C)	30	50	400	30
Rampa (°C/min)	5	5	5	5
Tf (°C)	150	400	550	900
Tiempo a Tf (min)	30	30	60	60

Para llevar a cabo el análisis una cantidad de catalizador extrudado fresco fue pesado y empacado en el reactor. Luego, la muestra fue pretratada con el objeto de remover agua y otros contaminantes a 120 °C por 30 min bajo un flujo de Ar (20 cc/min). Una vez que el pretratamiento culmina, la siguiente etapa involucra sulfuración del material, así se introduce en el sistema el gas sulfurante que consiste de una mezcla de H₂S y H₂ al 3% v/v y la reacción fue monitoreada desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 400 °C. El tiempo que es mantenido a 400 °C fue evaluado y se determinó que a tiempos mayores a 30 min no ocurren cambios significativos de la concentración de H₂S, por lo tanto en este momento se considera que la reacción de sulfuración se completó. El siguiente paso de remoción de H₂S es determinante para la reproducibilidad del perfil de reducción obtenido en la etapa siguiente, y consiste en la remoción con un gas inerte del exceso de H₂S que puede permanecer adsorbido en el catalizador. Dada la criticidad de este paso, el mismo fue evaluado cuidadosamente a diferentes condiciones: una consistió en mantener la temperatura a 400 °C y en la otra se hizo aumentar la temperatura a 550 °C. El criterio para la elección del intervalo de tiempo que permanece a la temperatura final se basó en el comportamiento de la señal de H₂S, y fue seleccionado para el momento en que no se observan cambios en la concentración de H₂S. Entre tanto, se selecciono

para llevar a cabo los análisis una temperatura final de 550 °C con el criterio de garantizar que durante la siguiente etapa, señales por encima de 400 °C no se deban a la evolución de H₂S que este fuertemente enlazado en la superficie del catalizador sino a la reacción de reducción per se. Finalmente, la última etapa consistió en el seguimiento de la reducción del sólido previamente sulfurado, la reacción se lleva a cabo con una mezcla de H₂/Ar al 10 % v/v bajo las condiciones mostradas en la Tabla 7. La mezcla de gases tanto sulfurante como reductora fue escogida considerando que sus conductividades térmicas son lo suficientemente diferentes como para obtener una adecuada sensibilidad en el detector de conductividad térmica, tales datos son mostrados en la Tabla 6. Además, el procedimiento descrito se llevó a cabo con una trampa de material compuesta por óxido de calcio y hidróxido de sodio, el cual permite la remoción selectiva de H₂O pero no del H₂S gaseoso que se desea detectar durante la primera etapa, a diferencia de zeolitas o alúminas que absorben ambos compuestos de manera cuantitativa.

Tabla 6. Conductividad de los gases

Gases	Conductividades $\lambda \times 10^5$ a 0°C (Cal . cm ⁻¹ . sec ⁻¹ . °C ⁻¹)
Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	3.045
Hidrógeno (H ₂)	39.60
Argón (Ar)	3.88
Helio (He)	33.60
Amoniaco (NH ₃)	5.135

II.2.3. Propiedades acidas determinadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Todos los espectros de IR fueron realizados con muestras autosoportadas de alúmina, empacadas y preparadas en una celda especial que permite el calentamiento y evacuación in-situ de la muestra. La celda, esta equipada con ventanas de CaF₂ mantenida en un sistema de vidrio Pirex. Los espectros fueron tomados en un

espectrómetro Pelkin-Elmer modelo 1750, entre un rango de frecuencia de 4000-400 cm^{-1} , una resolución de 4.0 cm^{-1} y un promedio de 100 barridos acumulados por espectro.

II.2.3.1. Determinación de la acidez usando piridina como molécula sonda

Previo a la toma de los espectros la muestra fue activada o pretratada, con este propósito la muestra se expuso a una temperatura de 120 °C bajo vacío de 10^{-6} mbar por 2 horas, y luego, la temperatura fue incrementada a 400 °C para la activación de catalizador. Ambas etapas fueron llevadas a cabo con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Una vez que la muestra es activada, fue tomado el espectro base, y se realizó la adsorción de Py a temperatura ambiente. Este procedimiento involucra admitir vapores de piridina a la celda por un tiempo de 30 min. Luego, se realiza la desorción de la piridina fisisorbida aplicando vacío de 10^{-6} mbar.

El número de sitios ácidos Lewis y Brønsted totales contenidos en la muestra fueron determinados mediante un apropiado tratamiento de los datos generados a partir de los espectros obtenidos una vez desorbida la piridina a 250 °C y 350°C bajo vacío por una hora. La cuantificación se llevó a cabo integrando el área debajo de la banda a 1450 cm^{-1} y a 1550 cm^{-1} asignadas a sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted respectivamente y se aplicó la Ley de Beer:

$$A = \epsilon c D$$

Donde

A = absorbancia, $\log_{10}(I_0/I)$, con I_0 e I las intensidades de radiación incidente y transmitida.

ϵ = coeficiente de extinción molar.

c = concentración en moles por litro.

D = Longitud de la celda.

Para el cálculo se empleó el coeficiente de extinción molar reportado por Ermes (1993), el cual fue determinado asumiendo que no depende del soporte y/o de la fuerza de los sitios ácidos.

II.2.3.2. Obtención del espectro de los grupos OH

Los espectros de la zona de los grupos OH, fueron obtenidos con muestras pretratadas, tal procedimiento fue descrito en la sección anterior. Los análisis han determinado que, tanto la temperatura como el vacío son condiciones determinantes en los resultados, además la medida requiere lograr una transmitancia lo suficientemente alta, lo que implica preparar pastillas con el máximo grado de transparencia (lo más delgada posible).

II.2.4. Procedimiento de sulfuración

Los catalizadores en estado oxídico fueron sulfurados para llevar a cabo los análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopía electrónica de rayos X (XPS). Así, las muestras fueron molidas y tamizadas a un tamaño de partícula en un rango de 250-75 μm . El procedimiento de sulfuración se llevó a cabo a presión atmosférica empleando una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 3% a un flujo constante de 50 cc/min, a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 400°C manteniendo esta temperatura por espacio de 4 horas (Tabla 7). Entonces, las muestras fueron enfriadas bajo flujo constante de la mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ hasta temperatura ambiente, cuando se cambia a un flujo de gas inerte (Ar) a 50 cc/min, con el objeto de limpiar la muestra del H_2S fisisorbido. El catalizador sulfurado fue transferido a un recipiente de vidrio bajo atmósfera inerte y se agregó isoctano, el cual fue previamente despojado del aire disuelto mediante el paso de un flujo de argón por 15 min. La función del isoctano es mantener la muestra protegida

de cualquier contacto con el aire, tanto en el momento de hacer la transferencia a los equipos de medición como durante el almacenamiento de la muestra.

Tabla 7. Condiciones de sulfuración de los catalizadores para análisis de XPS y MET

Condición	Etapa 2 análisis
Gas	H ₂ S/H ₂ (3%)
Flujo (cc/min)	50
Ti (°C)	30
Rampa (°C/min)	5
Tf (°C)	400
Tiempo a Tf (horas)	4

II.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El muestreo de los análisis de XPS fue hecho mediante dos procedimientos, uno para el catalizador oxidico y otro para el catalizador sulfurado. Las muestras oxidicas en polvo fueron convertidas en pastillas mediante el uso de una presa hidráulica, y luego colocadas en el portamuestra del equipo mediante un tape doble faz. Por otro lado, las muestras sulfuradas fueron introducidas cuidadosamente una por una con el objeto de evitar derrames de isooctano dentro el equipo. En este caso, luego de la evaporación en vacío del isooctano las partículas de catalizador quedan soportadas en un tape de carbón, para evitar la disolución del mismo por el solvente orgánico.

El espectro de XPS fue recogido en un instrumento de la casa Specs dotado con un analizador de energía cinética hemiesférico modelo Phoibos 150. Se empleó una fuente no-monocromática de Al (1486.6 eV) y una energía de paso del analizador de 0.05 eV para el Co, Mo y S; y a una presión por debajo de 1×10^{-6} Pa en la cámara de análisis de muestras. Las energías de ligadura de los elementos fueron referidas al nivel C 1s del carbón de contaminación en 284.6 eV. Los espectros colectados fueron analizados mediante el uso del software CasaXPS. La concentración atómica efectiva

[*i*] de átomos *i* fue obtenida de las medidas correspondientes al área del pico total *A_i* y el uso apropiado del factor de sensibilidad *S_i*. Así, la concentración atómica efectiva de cada átomo fue calculada como:

$$[i] = \frac{A_i / S_i}{\sum_{i=1}^{i=n} A_i / S_i}$$

Para un átomo, la señal obtenida puede ser descompuesta en diferentes contribuciones relativas a varias especies químicas. El cálculo de la contribución relativa de cada área del pico proporciona la proporción relativa de cada especie química. Por ejemplo en el caso del Mo fue detectado como Mo (IV) y Mo(VI), la concentración relativa del Mo (IV) está dada por:

$$\%Mo(IV) = \frac{Mo(IV)}{Mo(IV) + Mo(VI)} * 100$$

II.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET)

Las muestras sulfuradas protegidas inicialmente con isooctano fueron embebidas con una mezcla de epóxido, el cual fue endurecido por 48 bajo atmósfera de N₂.

La sección de cerca de 60-nm de espesor fue preparada con un ultramicrotome, después de la preparación, las secciones fueron investigadas con un TEM Jeol Jem-2010F-HR, un haz de 200-kV. La morfología fue estudiada por las imágenes TEM bajo condiciones de campo oscuro.

II.3. Actividad

II.3.1. Descripción general de la planta micro

Las pruebas de reactividad fueron realizadas en una microplanta ubicada en las instalaciones de Intevep. En la Fig. 41 se muestra el diagrama de flujo de la microplanta diseñada y construida para llevar a cabo pruebas de hidrot ratamiento de destilados livianos.

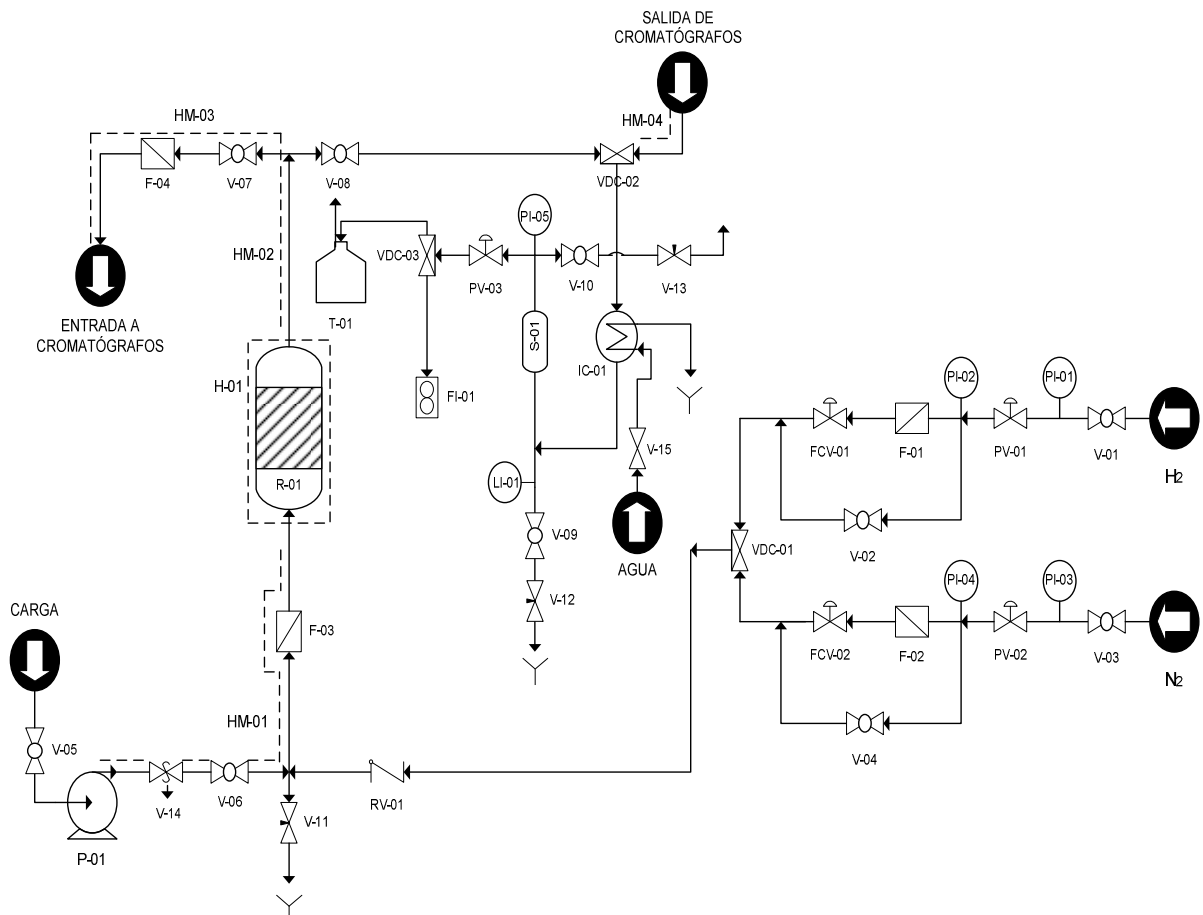


Fig. 41. Diagrama simplificado de planta micro

La planta puede ser descrita considerando tres zonas: alimentación, reacción y análisis. La zona de alimentación está compuesta por una bomba neumática (P-01), tipo pistón, marca Williams que puede alcanzar una velocidad máxima de flujo de 250 cc/h, la cual fue usada para almacenar la carga y enviarla bajo un determinado

flujo al reactor. Mientras que, los gases de hidrógeno y nitrógeno son suministrados a la planta por dos líneas independientes de alta presión que trabajan a 1100 psi. Las líneas de alimentación tanto del gas inerte como del hidrógeno están provistas de válvulas de cierre rápido (V-01, V-03), válvulas reguladoras de presión (PV-01, PV-02), válvulas de control de flujo (FCV-01, FCV-02) con salidas de 500 cc/min y medidores de presión (PI-01, PI-02, PI-03, PI-04), esta configuración permite regular la presión dentro de sistema y el flujo de gases que es alimentado al reactor.

Antes de entrar al reactor, la carga es precalentada a 100 °C por medio de una manta de calentamiento eléctrica (HM-01) y mezclada con hidrógeno. Una vez que la carga deja la línea de pre-calentamiento, pasa a través del reactor del lecho fijo (R-01) de flujo ascendente. El reactor es un tubo de acero de 1 cm de diámetro interno y 50 cm de longitud, el cual es empacado bajo un procedimiento que permite disminuir posible efectos de transferencia de masa y calor. Así, el lecho catalítico consiste de una mezcla de 3 cm³ de catalizador en forma de pellets con 3 cm³ de carburo de silicio que se ubica en la zona media del reactor (Fig. 42).

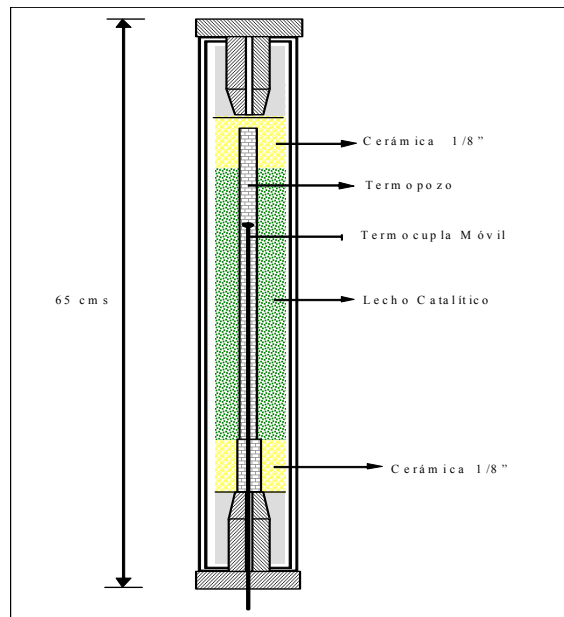


Fig. 42. Esquema de carga del sistema catalítico de planta micro

La dilución del catalizador con carburo de silicio permite obtener un mejor control de la temperatura por su capacidad de conducir calor y además evita tener espacios vacíos y por tanto canales preferenciales en la zona de reacción. De igual forma, en el tope y en el fondo del reactor se coloca un lecho de carburo de silicio con la finalidad de soportar el lecho catalítico en la zona media del reactor, obtener una mejor distribución de la carga y evitar choques directo de los fluidos con el catalizador.

La temperatura de operación es alcanzada mediante un horno cilíndrico (H-01) con lámparas infrarrojas de radiación y esta provisto de una chaqueta externa cuya función es enfriar con un flujo de agua, las placas que recubren al reactor. La temperatura es regulada por medio de un controlador de temperatura marca Wallow que trabaja junto con un termopar ubicado en la parte interna del lecho catalítico. El sistema de calentamiento descrito es capaz de seguir programaciones de velocidades de calentamiento, alcanzar y mantener una temperatura constante dentro del reactor.

El producto de la reacción, pasa a la zona de análisis que consiste de un cromatógrafo de gases conectado en línea, el equipo usado fue un Hewlett Packard 5890 serie II, el cual consta de una columna de separación tipo PONA y sistema de detección por ionización a la flama (FID). Los cromatogramas obtenidos fueron usados para determinar las concentraciones relativas de olefinas y parafinas producidas. Toda la línea de análisis fue cubierta con mantas que alcanzan temperaturas entre 100-120°C (HM-02, HM-03) con el objeto de evitar condensación de los reactivos y productos.

Finalmente, la corriente que pasa a través de la línea del cromatógrafo es enviada a un separador (S-01) enfriado con una corriente de agua donde se separa el líquido y el gas compuesto principalmente por H_2 y H_2S . El producto líquido es recogido en el visor (FI-01) de capacidad 100 cm^3 y luego es almacenado en el tanque T-01. Por otro lado, la corriente gaseosa se hace pasar a través de una trampa básica (NaOH 10 %p/p) con el fin de neutralizar el H_2S producido. La presión en el sistema es regulada a través de la válvula auto-reguladora de presión o “Back Pressure” PV-03.

El producto líquido condensado en los separadores S-01, es almacenado de manera periódica y se recolectan al menos 2 muestras para analizar su contenido de azufre total. Tal análisis fue llevado a cabo por fluorescencia de rayos X con un equipo marca Horiba modelo Sindie-7039 que trabaja bajo una configuración de dispersión de longitud de onda monocromática selectivo.

II.3.2. Descripción de la alimentación usada

Las pruebas se llevaron a cabo con una carga sintética compuesta de 4 olefinas de diferente número de carbonos tipos cíclica, lineal o ramificada; las cuales muestran reactividades variables. Estos compuestos fueron diluidos con n-heptano, ciclometilhexano y tolueno, para luego contaminar con 1200 ppm de metil-tiofeno y un compuesto nitrogenado. La composición de la mezcla sintética fue escogida de acuerdo a los componentes encontrados típicamente en una nafta (Tabla 8), asimismo las concentraciones de cada componente fueron seleccionados bajo el criterio de aproximase a los obtenidos en una carga real. La carga sintética así constituida permite obtener resultados de desulfurización al mismo tiempo que se evalúa la reacción de hidrogenación de olefinas de diferentes naturaleza.

Tabla 8. Composición de la carga sintética

Componente	Concentración (%p/p)
Compuestos olefinicos	
2-metil-2-buteno	2,5
4-metil-1-penteno	2,5
ciclo-hexeno	5
1-octeno	5
Diluentes	
n-heptano	25
metil-ciclohexano	10
tolueno	50
Compuestos azufrados	
metil-tiofeno	1000 ppm
Compuestos nitrogenados	
ciclohexilamina	300 ppm

II.3.3. Activación de los catalizadores

Debido a que el catalizador para su comercialización y manejo se encuentra en forma oxidica, se requiere de una serie de pasos para su activación antes de iniciar la reacción. Este proceso es delicado ya que de su correcta ejecución depende, en buena parte, la obtención de resultados apropiados durante las corridas experimentales.

La activación del catalizador comprende de una serie de pasos que involucran el secado, el premojado y la sulfuración de catalizador. Cada uno de estas etapas serán descritas con detalle en la siguiente sección.

II.3.3.1. Secado

El secado consiste en eliminar la humedad absorbida por el catalizador debido a su alta porosidad y área superficial. Este proceso debe ser llevado a velocidades de calentamiento lentas para evitar la expansión violenta del agua que se evapora, lo que

puede causar ruptura de poros o modificaciones indeseables en la superficie del catalizador.

El procedimiento de secado se realiza a las condiciones mostradas en la Tabla 9.

Tabla 9. Resumen de condiciones de secado

Gas Seco	Hidrógeno
Presión de Operación	100 psi
Flujo de gas	75 cc/min
Temperatura inicial	25 °C
Velocidad de calentamiento	1,6
Temperatura Final	120°C
Tiempo a Temp. final	1 hora

II.3.3.2. Premojado

Concluido el secado, se inicia el premojado del lecho catalítico con la carga, el cual consiste en humedecer el catalizador de forma apropiada para mejorar el contacto líquido-sólido y evitar la formación de caminos preferenciales a lo largo del lecho catalítico durante operación normal de la planta. El mojado del lecho del catalizador se realiza solo con la carga utilizada para la sulfuración del catalizador, es decir, este paso requiere cortar el suministro del flujo de hidrógeno con el cual se llevó a cabo la etapa de secado. La mezcla sulfurante se preparada con n-heptano al 2% p/p de azufre proveniente del dimetil-disulfuro (DMDS). Las condiciones de operación durante el premojado se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resumen de condiciones de premojado

Carga líquida	Mezcla Presulfurante (n-heptano+2% S como DMDS)
Flujo de carga	12 cc/h
Presión	400 psi
Temperatura Inicial	120 °C
Velocidad de Calentamiento	1 °C/min
Temperatura final	150°C
Tiempo	0,5 horas

II.3.3.3. Presulfuración

Esta operación tiene como objetivo activar el catalizador a través de la conversión de los óxidos de la fase metálica a sulfuros, los cuales son la fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento. Dicha activación se lleva a cabo haciendo pasar a través del catalizador hidrógeno junto con una mezcla líquida constituida por n-heptano y dimetil disulfuro (DMDS) como agente presulfurante.

Bajo las condiciones de la presulfuración, el dimetil-disulfuro se descompone in situ formando H_2S y metano. El H_2S reacciona con los óxidos metálicos presentes en la superficie del catalizador para formar los respectivos sulfuros metálicos activos. Este procedimiento se realiza a las condiciones mostradas en la Tabla 11.

Tabla 11. Resumen de condiciones de presulfuración

Gas	Hidrógeno
Carga líquida	Mezcla Presulfurante (n-heptano+2% S como DMDS)
Flujo de hidrógeno	25 cc/min
Flujo de carga	6 cc/h
Presión	400 psi
Temperatura Inicial	150 °C
Velocidad de calentamiento	0.5 °C/min
Temperatura final	300 °C
Tiempo a Temp. final	1,5 horas

II.3.3.4. Condiciones de operación evaluadas

Las condiciones de operación fueron escogidas de acuerdo a un estudio previo llevado a cabo en Intevp, donde fue considerada la reactividad de los catalizadores y la severidad del proceso para la elección apropiada de condiciones. De esta manera, se encontró que condiciones de operación severas conducen a muy altas actividades que no permiten establecer comparaciones entre los catalizadores. Por lo tanto, fue preferible evaluar los catalizadores a baja temperaturas y alta velocidad espacial. Este estudio no consideró variaciones en la presión como la relación H₂/carga, debido a que estos parámetros son poco flexibles en la operación comercial, pues afectan directamente la vida útil del catalizador. Las condiciones de operación son indicadas en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de operación

Velocidad espacial (LHSV)	6 h ⁻¹
Relación H ₂ /Carga	450 NV/V
Temperatura	260 °C
Flujo de carga	18 cc/h
Presión	200 psi

II.3.3.5 Seguimiento de las pruebas

La prueba de reactividad fue evaluada mediante la determinación del porcentaje de hidrogenación de olefinas y el porcentaje de desulfurización de la carga sintética. Los cálculos fueron hechos como se indican en la sección a continuación.

II.3.3.5.1 Cálculo del porcentaje de hidrodesulfurización (HDS)

El porcentaje de HDS se estima de la relación:

$$HDS = \frac{(S_{Alim} - S_{Prod})}{S_{Alim}} * 100$$

Donde:

HDS : porcentaje de hidrodesulfurización, % p/p

S_{Alim} : contenido de azufre en la carga, ppmp

S_{Prod} : contenido de azufre en el producto, ppmp

II.3.3.5.2 Cálculo del porcentaje de saturación de olefinas (HYO)

El contenido de olefinas del producto se obtiene a partir del análisis cromatográfico, y con éste se calcula el porcentaje de saturación de olefinas o HYO:

$$HYO = \frac{(Olef_{Alim} - Olef_{Prod})}{Olef_{Alim}} * 100$$

Donde:

HYO : porcentaje de saturación de olefinas, % p/p

$Olef_{Alim}$: contenido de olefinas en la carga, % p/p

$Olef_{Prod}$: contenido de olefinas en el producto, % p/p

II.3.3.5.3 Cálculo del porcentaje de isomerización de olefinas (ISO)

De forma análoga se calcula el porcentaje de HDS:

$$ISO = \frac{(O_{Alim} - O_{iso})}{O_{Alim}} * 100$$

Donde:

ISO : porcentaje de isomerización, % p/p

O_{Alim} : olefinas alimentada, % p/p

O_{Prod} : olefinas isomerizada en el producto, % p/p

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

III.1. Propiedades Texturales de los Materiales Catalíticos

En esta sección se discutirán las propiedades texturales obtenidas mediante el análisis de adsorción de N_2 a temperatura del nitrógeno líquido (96 K). Estas propiedades incluyen el área superficial específica (ASE), el volumen de poro total (V_p), el volumen poro en el rango microporoso, volumen poro en el rango mesoporoso, diámetro de poro promedio (D_p), distribución de tamaños de poros. Tales resultados son obtenidos mediante el empleo adecuado de ecuaciones que se nutren de los datos que dan lugar típicamente a las isothermas de adsorción-desorción, las cuales son mostradas en la Fig. 43.

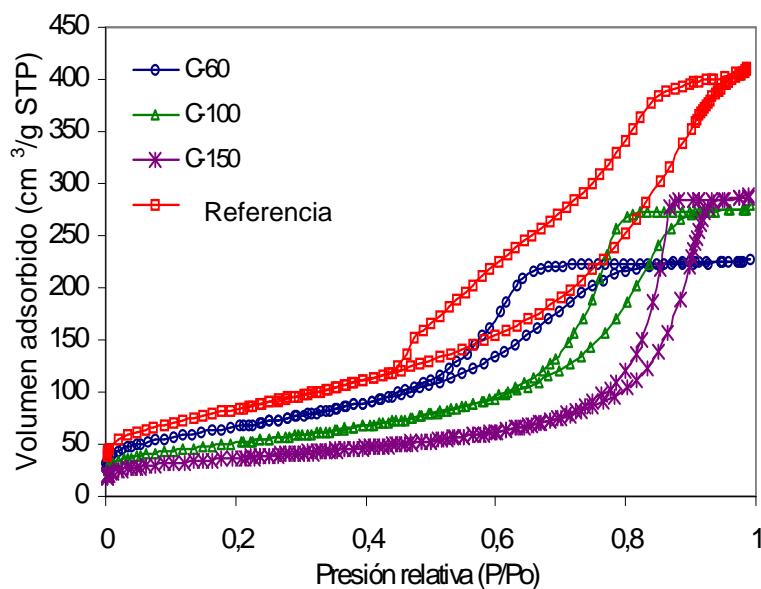


Fig. 43. Isothermas de adsorción-desorción de los materiales catalíticos en estudio

Según la clasificación de las isotermas de adsorción-desorción establecido por la IUPAC, los materiales catalíticos en estudio corresponden a isotermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos. Estas isotermas pueden ser descritas por 3 zonas: en la zona de presiones relativa bajas ($P/P_0 < 0,05$) ocurre un incremento sustancial del volumen adsorbido, lo que se debe a la primera interacción de las moléculas del adsorbato con la región más energética de la superficie del sólido, en la zona a presiones relativas intermedias ($P/P_0: 0,05-0,30$) la pendiente de la curva disminuye, indicando el comienzo de la formación de la monocapa; y en la zona de presiones relativa alta ($P/P_0 > 0,3$) comienza la condensación capilar en los mesoporos y macroporos, lo que es indicativo de su presencia o ausencia. De esta manera, se espera que los materiales que absorben volúmenes altos a presiones relativas intermedias presenten mayor área superficial, mientras que altos volúmenes de adsorción a presiones relativas mayores a 0.9 son indicativos de un volumen de poro total grande. Tal correspondencia fue encontrada con los valores de área superficial y volumen de poro reportados en la Tabla 13.

Las isotermas de desorción de los materiales en estudio revelan histéresis; esta característica es distinguible en isotermas tipo IV correspondiente a sólidos mesoporosos. El tamaño y la forma de la histéresis son indicativos de la forma de los poros, en particular para un modelo de poro tipo botella, las diferencias en histéresis revelan variaciones entre el diámetro del cuello y la cavidad del poro. Así, cuanto mayor es la histéresis, mayor es la diferencia entre la apertura y la cavidad del poro. De acuerdo a las gráficas presentadas, la amplitud de la histéresis es mayor para el catalizador de referencia que los catalizadores preparados, lo que indica diferencias mayores entre el diámetro del cuello y la cavidad de los poros para el catalizador de referencia que para los catalizadores preparados, y entre estos últimos se observa que el volumen de la histéresis disminuye con el aumento del diámetro de poro, lo que indica que la forma de los poros es más homogénea en el catalizador de diámetro mayor (C-150).

En la Tabla 13 se registran, el área, el volumen de poro (V_p), el diámetro de poro promedio (D_p), el volumen microporoso (V_p micro) y el volumen mesoporoso (V_p meso). Estos últimos dos valores fueron obtenidos a partir de los volúmenes de adsorción a presiones relativas (P/P_0) de 0.05 y 0.98, respectivamente.

Tabla 13. Propiedades texturales de los materiales catalíticos en estudio

<i>Catalizador</i>	<i>Area BET</i> (m^2/g)	<i>V_p (des)</i> cm^3/gr	<i>D_p (des)</i> Å	<i>V_p micro</i> cm^3/gr	<i>V_p meso</i> cm^3/gr	<i>%V. meso</i>	<i>%V. micro</i>
C-60	243	0,36	48	0,035	0,41	92,0	8,0
C-100	186	0,43	76	0,002	0,43	99,7	0,3
C-150	138	0,44	121	0,000	0,36	100,0	0,0
Referencia	303	0,64	55	0,053	0,59	91,7	8,3

Los valores de presión relativa seleccionados para calcular el volumen micro y mesoporoso, fueron elegidos tomando en consideración los siguientes aspectos: a una presión relativa de 0.05 se asume que la superficie porosa ha sido cubierta por la monocapa de las moléculas de adsorbato, mientras a presiones relativas cercanas a 0.98 los materiales mesoporosos alcanzan un plateau en la isoterma que indica que aun estimulando el sistema por aplicación de presiones superiores la muestra no adsorbe más gas, es decir, la muestra ha alcanzado la saturación. El volumen obtenido a presiones relativas (P/P_0) cercanas a uno corresponde al volumen de poros total de la muestra, por lo que el volumen mesoporoso es el resultado de la resta del volumen total con el correspondiente valor del volumen microporoso. Así, una vez obtenido los valores del volumen de gas adsorbido son transformados en volumen líquido empleando el factor de Gurvitch (0.0015468).

Los datos de la Tabla 13 indican diferencias significativas de textura entre los catalizadores, por un lado los catalizadores preparados presentan áreas superficiales que disminuyen a medida que el diámetro de poro aumenta, asimismo se observa un aumento del volumen de poro a medida que el diámetro de poro promedio aumenta.

Estos datos son consistentes con los reportados en la literatura, donde se indica la dependencia entre los tres parámetros para sólidos mesoporosos. Por otro lado, el catalizador de referencia presenta la mayor área superficial de los materiales en estudio lo que puede ser justificado por la presencia de un volumen microporoso mayor a los otros sólidos, además presenta el mayor volumen de poro total que es el resultado una mayor concentración de mesoporos en esta muestra.

Las diferencias de la distribución de los diámetros de poros de los materiales, pueden ser visualizados en las gráficas de distribución de tamaño de poro obtenidas empleando el método de BJH en las isothermas de adsorción y desorción, las cuales son mostradas en las Fig. 44 y 45. Normalmente en un modelo de poro tipo botella la distribución obtenida de la rama de adsorción es asociada a diámetros de poros de la cavidad y aquella obtenida de la rama de desorción al cuello del poro. El BJH de adsorción muestra una distribución de poro monomodal con diámetros de poros centrados en 60, 100 y 150 Å para los materiales catalíticos preparados y alrededor de 120 Å para el catalizador de referencia. Por otro lado, la distribución de poros obtenida por BJH de desorción es más estrecha y muestra un ligero desplazamiento a diámetros de poro menores a los obtenidos la isoterma de adsorción. Lo que corresponde con una forma de poro tipo botella, donde el cuello es de menor diámetro que el cuerpo. A diferencia de los catalizadores preparados el BJH de desorción del catalizador de referencia muestra una distribución bimodal centrada en diámetros de poros de 30 y 100 Å. Lo anterior provee evidencias, adicionales a las obtenidas por la forma de histéresis, de la heterogeneidad en la geometría de los poros del catalizador de referencia.

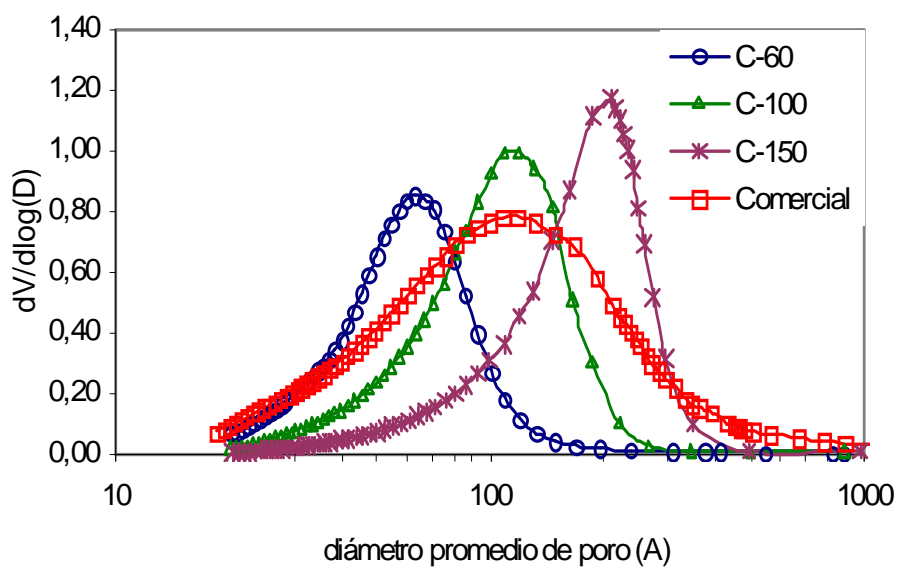


Fig. 44. Distribución del tamaño de poro por BJH de adsorción de los materiales catalíticos

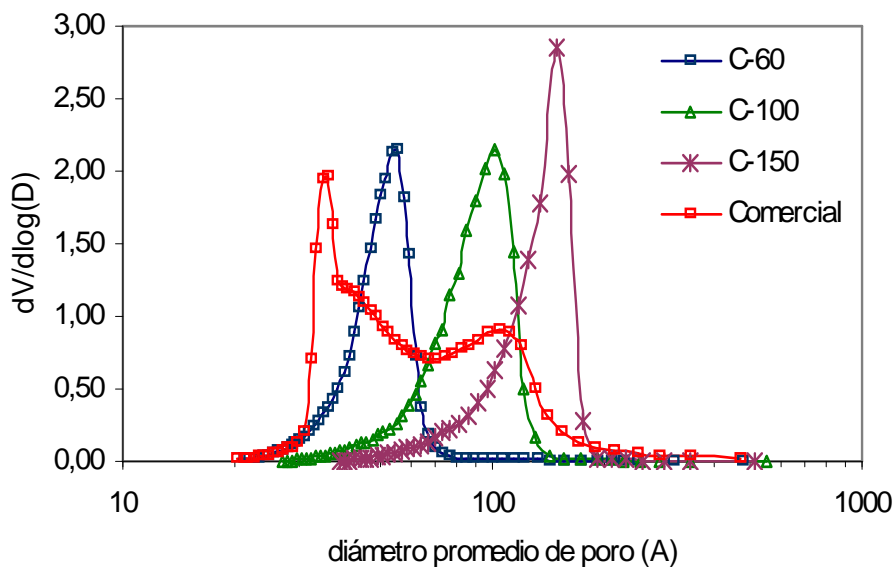


Fig. 45. Distribución del tamaño de poro por BJH de desorción de los materiales catalíticos

En resumen, las diferencias básicas de textura entre los catalizadores preparados radica en variaciones en los diámetros de poros, los cuales están centrados en 60, 100, 150 Å. A medida que el diámetro de poro aumenta el área superficial disminuye, alcanzado una caída casi del 45% para C-150, asimismo el volumen de poro aumenta en un 20 %. Entre tanto, el catalizador de referencia se diferencia por la presencia de una porción microporosa y un mayor contenido de mesoporos lo que le provee de un área superficial relativamente alta, mientras que sus diámetros de poros abarcan una distribución amplia que se extiende en todo el rango obtenido para los catalizadores preparados en el presente estudio, es decir, entre 30-200 Å.

III.2 Análisis Térmicos

III.2.1. Resultados de reducción a temperatura programada (TPR)

En la Fig. 46 se muestran los termogramas de reducción a temperatura programada, en los cuales se definieron arbitrariamente 2 zonas: la zona 1 corresponde a especies que reducen a temperaturas menores a 700 °C y la zona 2 es generada por la reducción de especies a temperaturas superiores a 700 °C.

La reducción de los óxidos de cobalto y molibdeno soportados en las alúminas preparadas se caracteriza por la evolución de dos señales cuyos máximos de velocidad de reducción se ubican a temperaturas alrededor de 550 °C y 1050 °C para todos los casos. La génesis de estos picos puede entenderse remitiéndose a los perfiles obtenidos de los óxidos puros de cobalto y molibdeno no soportados y soportados, los cuales son mostrados en las Fig. 47 y 48, respectivamente.

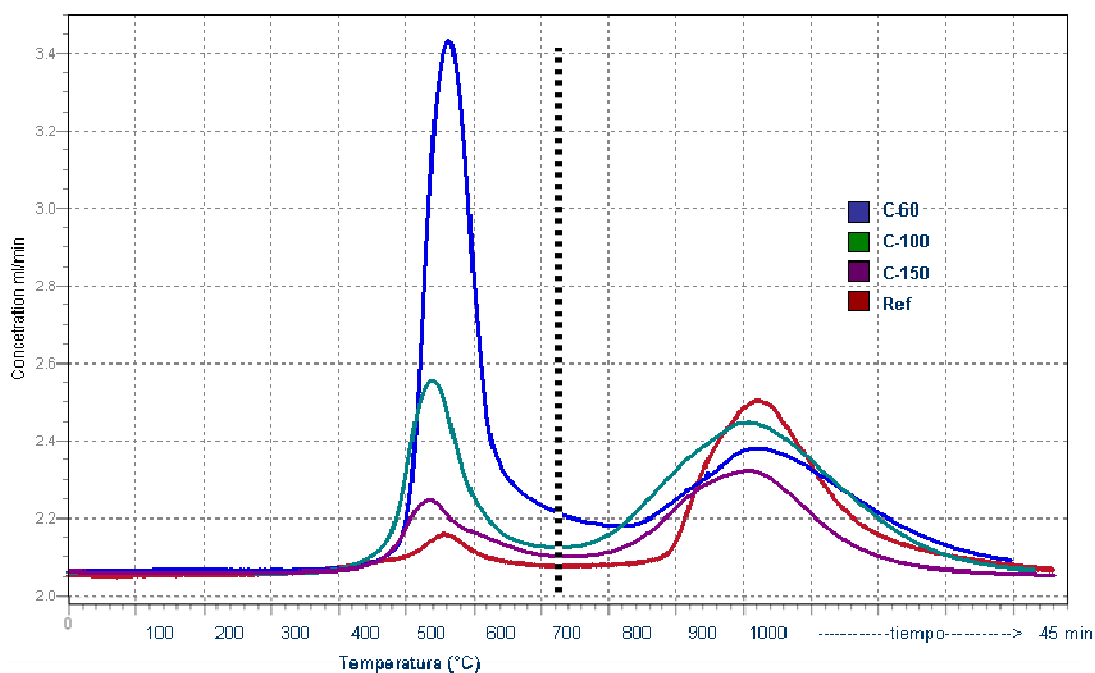


Fig. 46. Perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores en estudio azul: C-60: verde, C-100: naranja, C-150: morado, referencia: rojo.

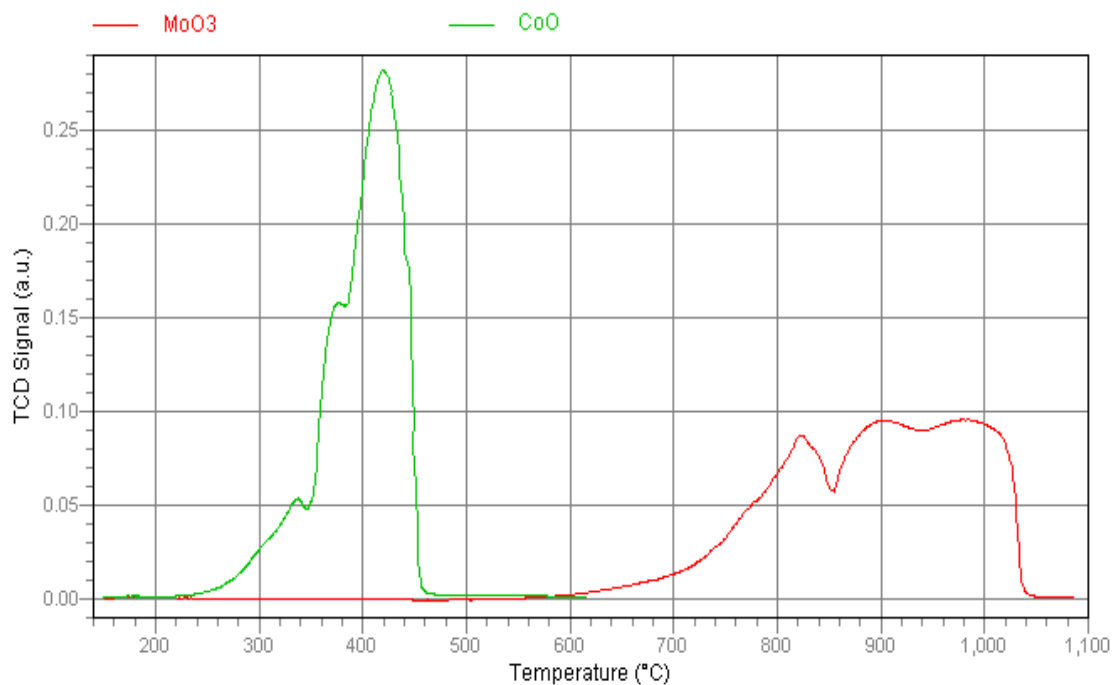


Fig. 47. Perfiles de reducción de los óxidos de cobalto y molibdeno sin soportar

De acuerdo a los termogramas, la reducción del óxido de cobalto puro sin soportar se caracteriza por la presencia de dos picos solapados que se originan a temperaturas comprendidas entre 350°C-450°C. La evolución de estos picos puede ser explicada considerando que los estados de oxidación de Co cambian secuencialmente de Co^{3+} a Co^{2+} a Co^0 . Por su parte, la reducción del óxido de Mo másico ocurre a temperaturas mayores a 600°C y muestra picos en un intervalo amplio de temperaturas, lo que evidencia los múltiples estados de oxidación del Mo.

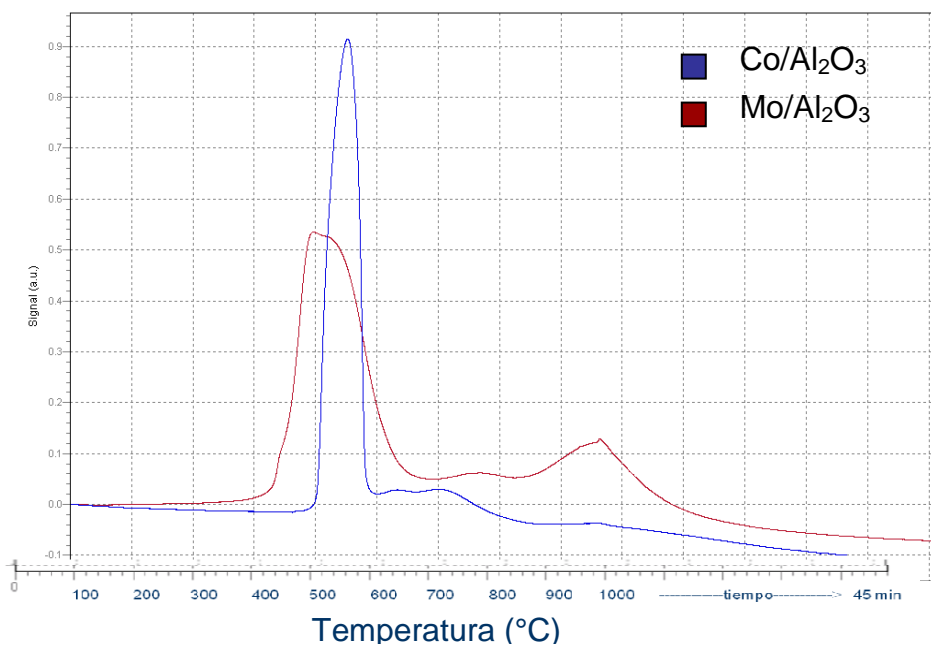


Fig. 48. Perfiles de reducción del óxido de cobalto soportado (Azul) y óxido de molibdeno soportado (Rojo)

Cuando el óxido de cobalto es soportado sobre alúmina (Fig. 46), los picos de reducción característicos del óxido de cobalto puro son desplazados a mayores temperaturas, lo que puede ser interpretado considerando que su incorporación en la alúmina genera tamaños de partículas pequeños que podrían interaccionar fuertemente con el soporte, ofreciendo así una mayor resistencia a la reducción. Además del pico principal de reducción centrado en 490°C, la reducción de

Co/alúmina presenta un pequeño consumo de hidrógeno a 650 °C que puede ser atribuido a la reducción de especies del tipo aluminato de Co. Entre tanto, el proceso de reducción del molibdeno soportado puede ser descrito en forma simple en dos pasos, uno que corresponde a la reducción de especies de molibdeno octaédrico reducibles a temperaturas menores de 700 °C, y el otro corresponde a la reducción de especies de molibdeno tetraédrico a temperaturas superiores a los 700 °C. De acuerdo a lo reportado en la literatura (Klimova 1998; Lopéz Cordero 1991), el proceso de reducción puede ser interpretado como:

Zona de reducción a bajas temperaturas:	$\text{Mo}^{+6}(\text{VI}) \text{-----} \text{Mo}^{+4}(\text{VI})$
Zona de reducción a temperatura intermedias:	Reducción Mo polimérico y MoO_3
Zona de reducción a altas temperaturas:	$\text{Mo}^{+4}(\text{VI}) \text{-----} \text{Mo}^0(\text{VI})$ $\text{Mo}^{+6}(\text{IV}) \text{-----} \text{Mo}^{+4}(\text{IV})$

En consonancia con la interpretación antes expuesta, el pico de reducción de los catalizadores CoMo que evoluciona a baja temperatura (Fig. 46) corresponde a la reducción simultánea de óxido de cobalto y especies de molibdeno octaédricas, y el pico de alta temperatura es generado por la reducción de especies oxídicas muy estables de molibdeno tetraédrico. Para los catalizadores mixtos CoMo es notable que la temperatura de reducción del óxido cobalto incrementa con respecto al óxido de cobalto soportado. Este fenómeno ha sido explicado por la influencia de Mo en la reducibilidad de Co (Arnildy, 1985), así se ha sugerido que la presencia de Mo^{+6} en los alrededores del Co resulta en un decrecimiento del número de aluminios vecinos, lo que produce un decrecimiento de la polarización del enlace Co-O, y consecuentemente una reducibilidad mayor.

A pesar de que los máximos de velocidades de reducción se ubican a temperaturas comparables entre los catalizadores, las relaciones de área entre los picos de reducción de cada zona son significativamente diferentes. Intentando de explicar este resultado, se detectó que los soportes presentaron un pico de reducción. Un análisis

de este fenómeno mediante espectrometría de masa determinó que el consumo de hidrógeno ocurre con la generación simultánea de sulfuro de hidrógeno, por lo que fue atribuido a la reducción de los sulfatos que quedaron remanentes de la preparación de la alúmina. La intensidad de este pico de reducción fue proporcional a la concentración de sulfatos, la cual aumenta para los soportes en el siguiente orden de S-60 > S-100 > S-150 (Fig. 49). Asimismo, se observó que la temperatura máxima de reducción aumenta a medida que el diámetro de poro del catalizador aumenta, lo que indica que la fuerza de adsorción de los sulfatos depende de la concentración y textura del soporte. De esta manera, se espera que el soporte de mayor área sea capaz de retener mas moléculas de sulfatos con enlaces débiles, y que el soporte de menor área adsorba fuertemente los sulfatos pero en menor concentración.

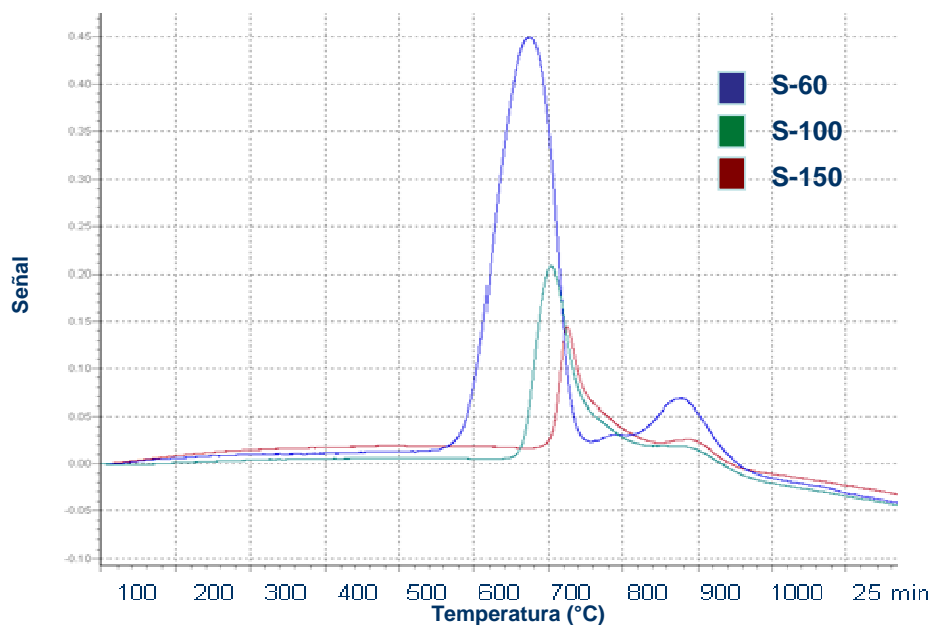


Fig. 49. Perfil de reducción del soporte de los catalizadores. C-60:verde, C-100: azul, C-150: rojo

En vista que los picos de reducción de sulfatos están centrados a temperaturas menores de 650 °C (Fig.49), se espera que su respectivo consumo de hidrógeno en

TPR de los catalizadores preparados contribuya principalmente a la señal de la primera zona de reducción (zona 1). En concordancia con lo antes planteado, el área del primer pico de reducción de los catalizadores aumenta en el mismo orden que la concentración de sulfatos en el correspondiente soporte. De manera que, las diferencias de consumos de hidrógeno observadas en la primera zona de reducción son principalmente consecuencia de la reducción de sulfatos.

Con el objeto de obtener el grado de reducibilidad sin desviaciones asociadas a la reducción de sulfatos, el consumo de hidrógeno total de los catalizadores fue corregido, restándole el consumo de hidrógeno proveniente de la reducción de los sulfatos (Tabla 14).

Tabla 14. % de reducibilidad por zona y consumo de hidrógeno del TPR

<i>Catalizador</i>	<i>% de reducibilidad</i>		<i>Moles de H₂/ gr de catalizador</i>		<i>% de reducibilidad</i>
	<i>Zona 1</i>	<i>Zona 2</i>	<i>Teórico</i>	<i>Experimental</i>	
C-60	66	34	31	26	85
C-100	62	38	30	25	85
C-150	60	40	28	26	94
Referencia	12	88	33	20	61

De los datos de la Tabla 14, se extrae que el porcentaje de reducibilidad en la zona 1 es significativamente mayor en los catalizadores preparados que para el catalizador de referencia, y en orden inverso para el porcentaje de reducibilidad en la segunda zona. Considerando que la segunda zona de reducción esta asociada a la reducción de las especies de molibdeno tetraédrico fuertemente asociadas al soporte, se espera que el catalizador de referencia presente una interacción más fuerte con el soporte que el resto de los materiales catalíticos preparados. Lo anterior esta en consonancia con el bajo grado de reducibilidad obtenido para catalizador de referencia, ya que especies de molibdeno tetraédrico o especies que interaccionan fuertemente con el soporte no pueden ser reducidas completamente. Con respecto el grado de reducibilidad de los

catalizadores preparados, se observa que el consumo de hidrógeno del catalizador C-60 es comparable con C-100, mientras que C-150 presentó el mayor reducibilidad, lo que puede estar asociado a su baja área superficial, así se espera que los metales tengan una menor capacidad de interaccionar con el soporte, y por ende menor disponibilidad de formar especies de molibdeno en coordinación tetraédrica y especies de cobalto generando estructuras tipo espinelas.

III.2.2 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS)

En la Fig. 50 se muestran los termogramas de sulfuración a temperatura programada. Para facilidad de discusión de los resultados, se definieron 4 zonas en el termograma de sulfuración a temperatura programada, de esta manera la zona 1 corresponde a la evolución de H₂S a temperaturas inferiores a 50 °C, la zona 2 se caracteriza por consumo de H₂S entre un rango de temperaturas de 50-150 °C, la zona 3 fue asignada al pico de producción de H₂S a temperaturas entre 150-400 °C y la zona 4 corresponde al consumo de H₂S a temperaturas mayores de 400 °C.

En general, los perfiles de TPS de los catalizadores se caracterizan por la evolución de dos picos negativos que indican consumo de H₂S y dos señales positivas que se deben a la producción de H₂S. En la zona 1 a temperaturas bajas (<50°C) se observa para todos los catalizadores un pico de producción de H₂S, en vista que la temperatura en la que se genera este pico es baja, su evolución fue asociada a la adsorción de H₂S a temperatura ambiente justo antes de iniciar el análisis, luego cuando el catalizador comienza a ser calentado el gas azufrado es expulsado de la muestra. Para verificar esta hipótesis se llevó a cabo el análisis de TPS para los soportes (Fig. 51), donde fue posible corroborar que efectivamente el soporte fisisorbia H₂S, y que su capacidad de adsorción (relacionada al área del primer pico de TPS) era proporcional al área superficial de los soportes.

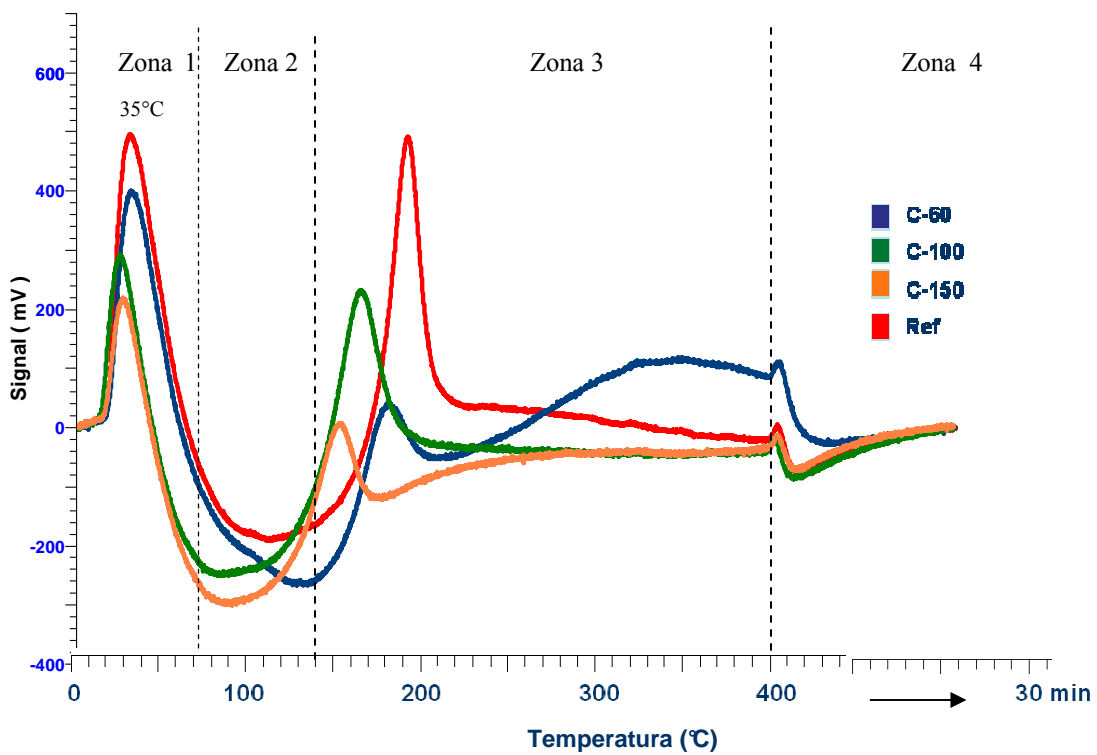


Fig. 50. Perfiles de sulfuración a temperatura programada de los catalizadores.

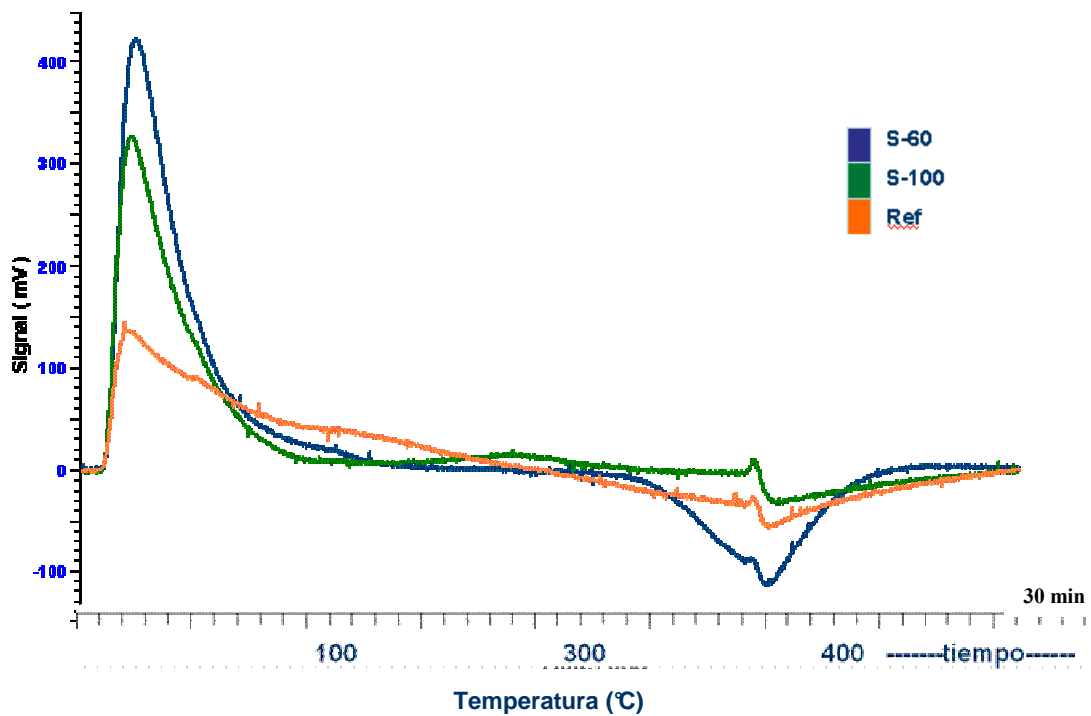
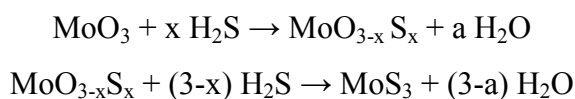
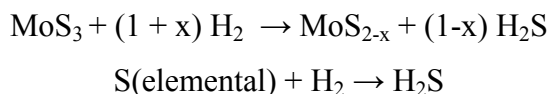


Fig. 51. Perfiles de sulfuración a temperatura programada de los soportes

En la zona 2 a temperaturas entre 50-150°C, los termogramas de los catalizadores presentan un pico ancho e intenso de consumo de H₂S, que se debe a la evolución de la reacción de sulfuración de los óxidos de metal presentes en el catalizador. El proceso de sulfuración de los catalizadores C-150 y C-100 se inicia a temperaturas menores y a mayor velocidad de sulfuración con un máximo en 80 °C aproximadamente, mientras que el catalizador C-60 y el catalizador de referencia los máximos de velocidad de sulfuración se hallan a temperaturas superiores, aproximadamente a 105 °C. Lo anterior indica que la activación de la reacción de sulfuración requiere menor energía para los catalizadores C-100 y C-150 que para los catalizadores C-60 y de referencia, por ende estos últimos son más difíciles de sulfurar. También, el grado de sulfuración podría dar indicación acerca de la facilidad de sulfuración de los catalizadores, no obstante, debido a la dificultad de definir los límites de integración no fue posible evaluar correctamente el grado de sulfuración en términos de consumo de H₂S en el TPS. Por otro lado, la señal de hidrógeno seguida por espectrometría de masa demostró que durante esta etapa no ocurre consumo de hidrógeno por lo que es asumido que el intercambio de oxígeno por azufre proveniente del H₂S toma lugar como:



La zona 3 que corresponde al pico agudo que evoluciona a temperaturas entre 150-200°C, denominado en la literatura como pico Ps, ha sido relacionado con la actividad de los catalizadores. Esta etapa se caracteriza por producción H₂S y consumo de H₂, lo que ha llevado a describir el proceso mediante la siguiente reacción:



De manera que las especies de MoS_3 generadas durante la etapa anterior se reducen a MoS_2 . La razón por la cual varios investigadores han relacionado el pico Ps con las medidas de reactividad hacia HDS se debe a la suposición de que el azufre no estequiométrico que se reduce podría estar quimisorbido sobre las vacancias o sitios de coordinación insaturada (CUS), por lo cual este paso de reducción implicaría una cuantificación indirecta de la cantidad de vacancias presentes en la muestra. Para el caso particular de los catalizadores en estudio, se observa que la temperatura máxima del pico Ps aumenta en el orden: C-150 < C-100 < C-60 < referencia. También las áreas del pico Ps muestran diferencias, en este sentido el catalizador de referencia presenta un pico intenso y bien definido a 180 °C, los catalizadores C-100 y C-150 generan áreas de menor intensidad y el catalizador C-60 muestra una señal de intensidad marginal a temperaturas cercanas a 160 °C. Las diferencias encontradas en el Ps para los catalizadores pueden ser interpretadas en términos de variantes en: tamaño de partícula, interacción-metal soporte, diversidad en la naturaleza de las especies de óxidos y sulfuros presentes.

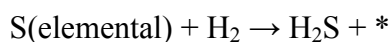
En particular, el termograma del catalizador C-60 muestra un pico de producción de H_2S en un intervalo amplio de temperatura (200-400°C). Este pico puede ser relacionado a la reducción de sulfatos débilmente enlazados al soporte. Bajo esta premisa se debe considerar que el soporte en si mismo no muestra señal de producción de H_2S en este rango de temperatura, lo que indica que la reacción de reducción es activada debido a la presencia de metales que son capaces de disociar hidrógeno. No obstante, este fenómeno solo ocurre en C-60 a pesar que C-100 y C-150 también presentan sulfatos superficiales, lo que puede ser explicado considerando que las especies de sulfatos que fueron reducidas en esta etapa son aquellas que están débilmente asociadas al soporte. De esta manera, la reducción de sulfatos durante la etapa de sulfuración depende de la concentración de metales, concentración de sulfatos y su fuerza de enlazamiento. En la sección de TPRS se darán más evidencias que soportan la discusión antes expuesta.

Finalmente, en la zona 4 se observa un pico negativo que evoluciona a 400 °C para todos los catalizadores en estudio. El desarrollo de esta señal ocurre justo en el momento que la rampa de temperatura cambia a una etapa isotérmica. En vista que esta señal se encuentra presente tanto en los soportes como en el catalizador, puede ser asignada a un artefacto electrónico, que probablemente se deba al cambio del flujo del gas reactante que ocurre por efecto de la temperatura.

III.2.3 Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPRS)

Los perfiles de reducción de los catalizadores previamente sulfurados in situ se muestran en la Fig. 52. Los termogramas fueron divididos convenientemente en tres zonas principales de reducción, que fueron definidas como: zona 1 correspondiente a las señales de reducción que evolucionan a bajas temperaturas (T. amb-350 °C), zona 2 atribuida a reducción a temperaturas intermedias (350- 750 °C) y una zona 3 para procesos de reducción a temperaturas altas (T> 750 °C).

En la zona 1, los catalizadores preparados presentan un importante consumo de H₂, cuyas velocidades máximas de reducción se ubican alrededor de 150 °C para todos los catalizadores preparados en Intevep, y en 175 °C para el material de referencia. Tales temperaturas han sido relacionadas con el grado de promoción del catalizador. De esta manera, se espera que los catalizadores preparados estén presenten una promoción por Co más efectiva que el catalizador de referencia. Por otro lado, el consumo de hidrógeno asociado a este pico ha sido atribuido a la hidrogenación de especies de sulfuro no estequiométrico que pueden estar químicamente adsorbidos sobre los CUS del catalizador. Por lo tanto, este paso de reducción podría dar información sobre la cantidad de sitios activos disponibles para reacciones de HDS. El fenómeno puede ser descrito basado en ecuaciones similares a aquellas planteadas para el pico Ps en TPS:



El asterisco (*) representa las vacancias o CUS accesibles a reactantes.

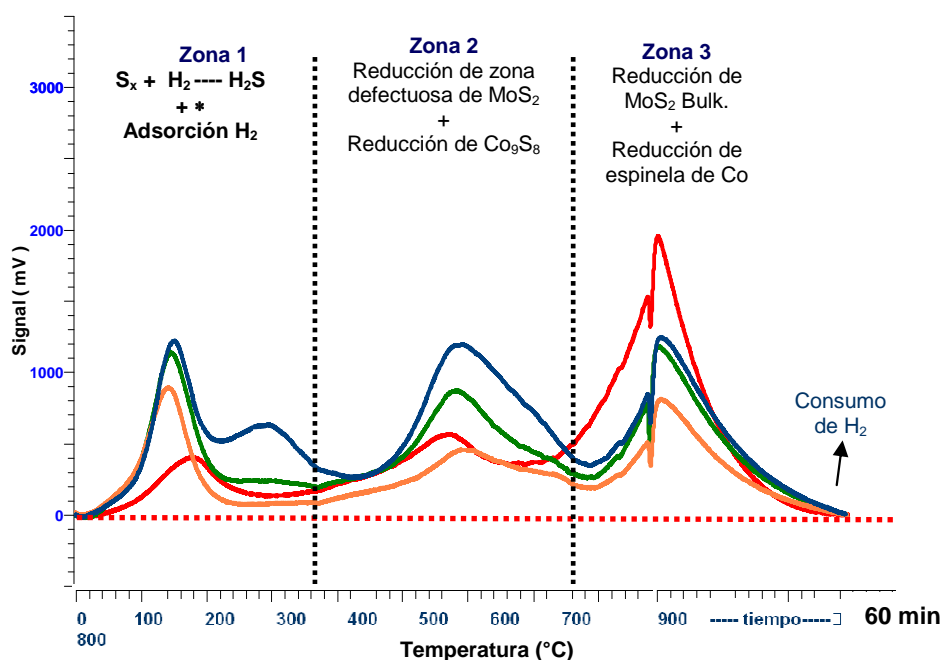


Fig. 52. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPRS) de los catalizadores sulfurados (señal TCD). C-60: azul, C-100: verde, C-150: naranja, referencia: rojo.

También en la zona 1 evoluciona un pico de reducción a temperaturas cercanas a 275°C, esta señal es más intensa para el catalizador C-60, aparece como un hombro del primer pico de reducción para C-100, y para los catalizadores C-150 y el de referencia es casi despreciable. La elución de este pico pudo ser explicado cuando contrastaron los perfiles de reducción del catalizador sulfurado con su soporte (Fig. 53), lo que evidenció al igual que en el TPR, que la señal de reducción de los sulfatos remanentes en el soporte contaminaban el perfil de reducción del catalizador sulfurado. Bajo esta premisa, hay dos aspectos que deben ser considerados, el primero que la temperatura de reducción de los sulfatos se desplaza a temperatura inferiores para el catalizador lo que puede ser entendido por el efecto de promoción de los sulfuros de metal, y segundo que la reducción de sulfatos no solo parecen afectar la reducción en la zona 1, sino también tiene influencia en la señal observada en la zona 2. De esta

manera, la interferencia de la reducción de sulfatos en los picos que evolucionan entre 250-600°C, explica que sus intensidades correspondan con la concentración de sulfatos en el catalizador, que como se había mencionado es superior en C-60, seguido por C-100 y finalmente C-150. También, se corroboró que el consumo de hidrógeno en el soporte es superior que en el catalizador, lo que parece evidenciar que parte de los sulfatos fue removido en las etapas previas de sulfuración y remoción de H₂S. Para el catalizador C-60, la remoción de sulfatos ocurre en una extensión mayor durante la etapa de sulfuración debido a su alta concentración de sulfatos.

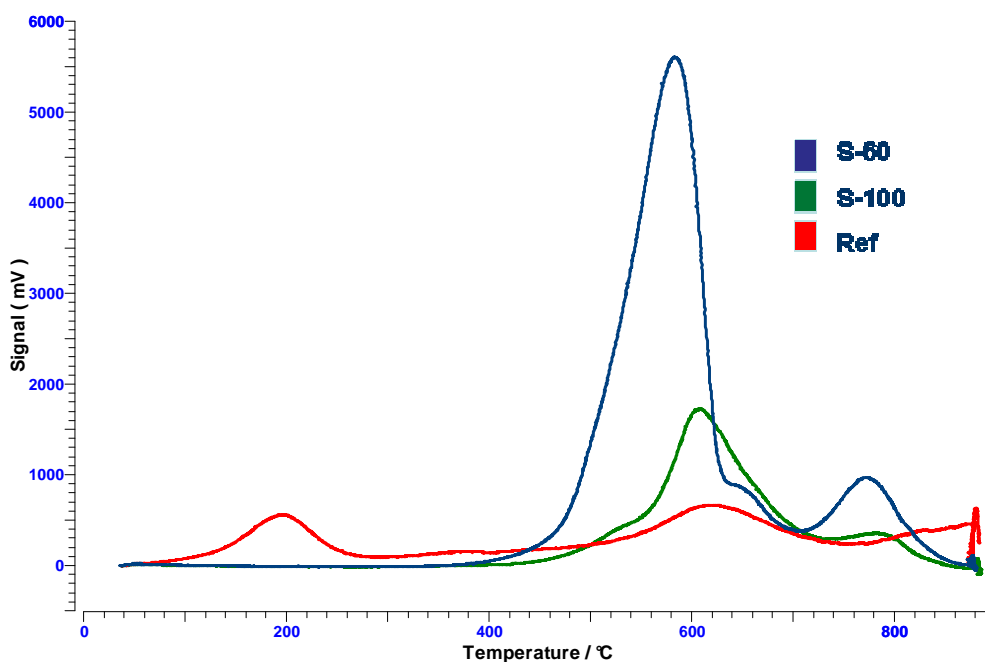


Fig. 53. Perfil de reducción de soporte de C-60: azul, de C-100: verde, catalizador C-100: rojo.

En la zona 2 no solo ocurre la reducción de los sulfatos sino también se espera la evolución de la reacción de reducción de los sulfuros de molibdeno y cobalto, en este sentido se ha planteado que a temperaturas intermedias (zona 2) ocurre la reducción de los sulfuros de cobalto y especies de MoS₂ que presentan enlazamientos lábiles. Esta inestabilidad indica que el MoS₂ presenta muchos defectos o está desestabilizado

por la interacción con el soporte. Por el contrario, la reducción a temperaturas altas (zona 3) está relacionada con la reducción de sulfuros estequiométricos estables, los cuales son difíciles de reducir.

Afortunadamente, las interferencias por la reducción de sulfato no afectan el consumo de hidrógeno de los catalizadores de la zona 1 y 3, los cuales son tabulados en la Tabla 15.

Tabla 15. Consumos de hidrógeno en los análisis de TPRS

<i>Catalizador</i>	Consumo de hidrógeno (moles H_2/moles de metal)	
	<i>Zona 1</i>	<i>Zona 3</i>
C-60	0.37	0.64
C-100	0.36	0.59
C-150	0.29	0.38
Referencia	0.19	0.99

De los resultados es notable que el consumo de hidrógeno en la zona 1 aumenta en el siguiente orden: C-60 \approx C-100 > C-150 > referencia. La correlación de estos datos con la actividad será presentada posteriormente en la sección III.7.

Mientras que en la zona 3 el consumo de hidrógeno aumenta en el siguiente orden: referencia > C-60 > C-100 > C-150. Esto indica que el catalizador de referencia contiene la mayor cantidad de sulfuros estequiométricos o tamaños de partículas más grandes. Este resultado da información de la disposición de los sulfuros en el catalizador y puede ser correlacionado con los datos de reactividad.

Por otro lado, en la Fig. 54 se comparan las respuestas del consumo de H_2 determinado con el TCD, con la evolución de H_2S detectado mediante espectrometría de masas. Los resultados evidencian que la producción de H_2S en la zona de baja

temperatura ocurre posterior al consumo inicial del hidrógeno, es decir, la reacción de reducción del azufre no estequiométrico ocurre de manera no concertada.

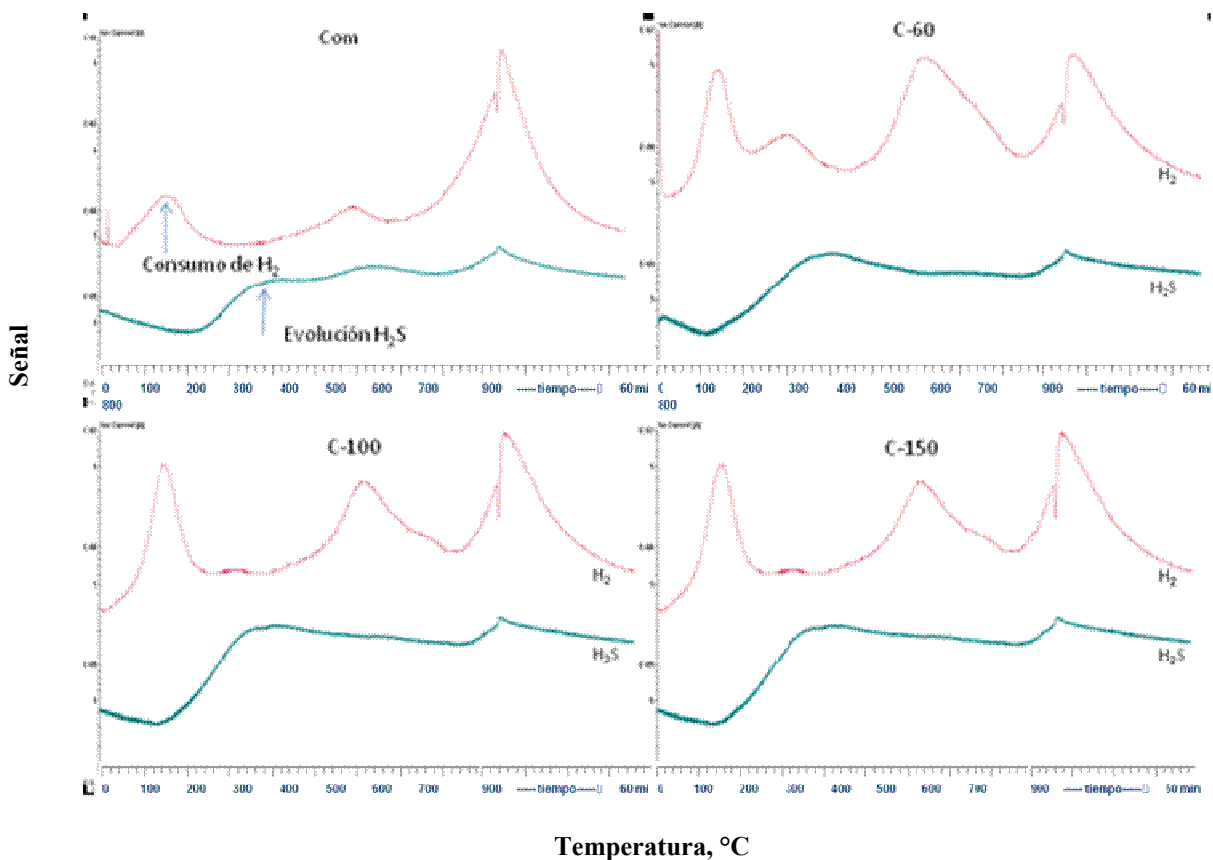


Fig. 54. Consumo de H_2 (señal TCD) y producción de H_2S (señal cuadrupolo de masas) durante el paso de reducción de los catalizadores sulfurados.

Este fenómeno no puede ser atribuido a reacciones de reducción de especies que no hayan sido sulfuradas debido a que la reducción de los óxidos soportados inicia a 400 °C tal como fue demostrado en los TPRs, por tanto se presume que pueda ser resultado de la absorción de H_2 sobre el soporte, lo que es conocido como spill-over, es decir, el hidrógeno es primero adsorbido, activado y luego migra a los sitios de reacción donde promueve la reacción de reducción del azufre no estequiométrico. En concordancia con este planteamiento Cordero y col (200), detectaron que el consumo

de hidrógeno asociado con el pico de baja temperatura no es consumido en la reducción de las especies de azufre, por lo que presumieron que hidrógeno de la región de baja temperatura es consumido a temperatura intermedias para la producción de H₂S o simplemente desorbido en esta región. En resumen, el consumo de hidrógeno a baja temperatura puede ser el resultado de dos efectos: la reducción de azufre no-estequiométrico adsorbido y adsorción de hidrógeno sobre vacancias aniónicas.

Los resultados de los análisis a temperatura programada concuerdan y se complementan entre ellos, así se encontraron evidencias de que el catalizador C-60 y C-100 presenta la mayor porción de especies de Co y Mo inestable o de menor tamaño de las láminas de MoS₂. En contraparte, el catalizador de referencia presenta la mayor porción de especies estables o láminas de MoS₂ de mayor dimensión, y el menor contenido de CUS titulado por el pico de reducción observado en la zona de baja temperatura en el TPRS.

III.3. Propiedades ácido-básicas

III.3.1. Medidas de acidez por adsorción piridina seguida por espectroscopía FTIR

La acidez de los catalizadores determinada mediante la adsorción de piridina, monitoreada por espectroscopía infrarroja. Mediante esta técnica de caracterización se puede determinar la cantidad relativa entre los sitios ácidos Lewis y Brönsted. La discriminación de los sitios es lograda mediante la detección espectroscópica de la interacción de la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos respectivos, cuyas bandas se ubican a 1550 y 1450 cm⁻¹ para acidez Lewis y Brönsted, respectivamente. En la Fig. 55 se presentan los espectros de adsorción de piridina de los catalizadores a dos temperaturas de desorción (250 °C y 350 °C).

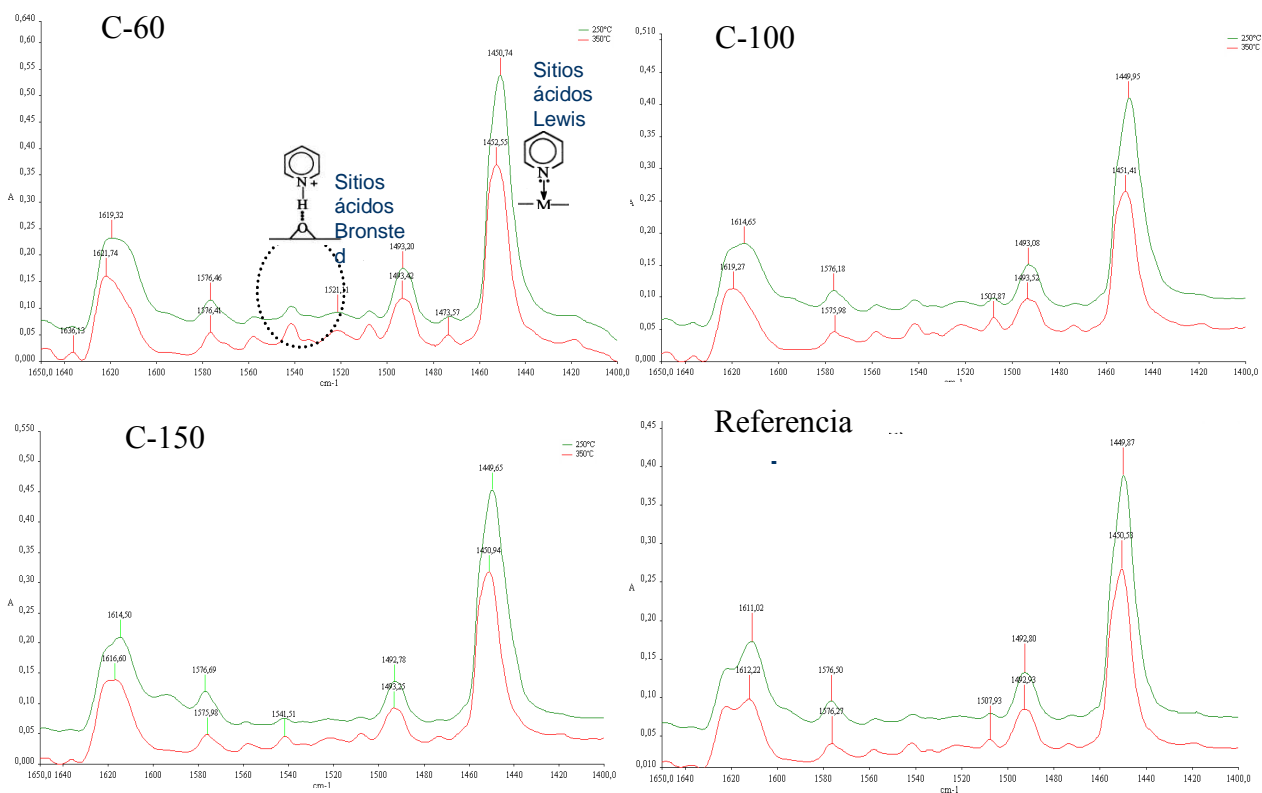


Fig. 55. Espectros de adsorción de piridina a temperaturas de 250 °C y 350°C de los catalizadores en estudio

De los espectros de adsorción de piridina se observa la evolución de dos picos intensos ubicados a frecuencias de 1615, 1449 cm^{-1} , los cuales son atribuidos a las vibraciones simétricas y asimétricas de la piridina adsorbida sobre sitios Lewis, respectivamente. Estos picos se desplazan a mayores frecuencias cuando la temperatura de evacuación aumenta, lo que indica un incremento en la fuerza de los sitios ácidos. Estos desplazamientos son aún más evidentes en el pico de frecuencia 1615 cm^{-1} , y en particular el catalizador de referencia presenta un claro desdoblamiento de esta señal, lo cual es indicativo de la presencia de sitios ácidos Lewis de dos naturalezas uno fuerte y otro más débil. Los catalizadores preparados presentan en cambio una señal a 1615 cm^{-1} cuya mayor porción puede ser atribuida a sitios Lewis fuertes. Además de las bandas correspondientes a sitios Lewis, los espectros muestran dos bandas medianamente intensas a 1492 y 1575 cm^{-1} que

resultan de la adsorción de piridina sobre sitios ácidos Lewis, Brönsted y enlaces con hidrógeno; por otro lado, las bandas de baja intensidad localizadas a 1540, 1575 cm^{-1} revelan una acidez Brönsted muy débil [3, 50]. Estas bandas relacionadas a especies PyH^+ no son lo suficientemente intensas para determinar adecuadamente la variación del número de sitios ácidos Brönsted, por lo que su cuantificación no puede ser determinada por este método.

Los resultados cuantitativos de acidez son reportados en la Tabla 16, la primera y la segunda columna corresponden al número de sitios ácidos Lewis determinados por adsorción de piridina a temperaturas de 250 °C y 350 °C, respectivamente. La medida a 250 °C representa la cantidad de sitios ácidos Lewis totales, y a 350 °C corresponde a la cantidad de los sitios ácidos Lewis fuertes, por lo tanto una resta simple conducirá a obtener el número de sitios ácidos Lewis débiles. Entre tanto, la distribución porcentual está definida como la porción de sitios ácidos débiles o fuertes en relación al número total de sitios ácidos, lo que da información acerca de la distribución de la fuerza de los sitios ácidos tipo Lewis.

Tabla 16. Resultados de las medidas de acidez de los catalizadores

<i>Catalizador</i>	<i>Lewis (micromoles de Py/gr cat)</i>		<i>Distribución porcentual de la fuerza ácida</i>	
	<i>250 °C</i>	<i>350 °C</i>	<i>débiles</i>	<i>fuertes</i>
C-60	279	207	36	64
C-100	206	146	30	70
C-150	161	124	25	75
Referencia	328	216	44	66

De los resultados de la Tabla 16 es posible concluir que la cantidad de sitios ácidos disminuye en el siguiente orden: Referencia > C-60 > C-100 > C-150. También, en términos de fuerza ácida se observa la misma tendencia que la acidez total, es decir, el catalizador que presenta la mayor acidez total también contiene la mayor cantidad

de sitios ácidos a la mayor temperatura de desorción de piridina (350°C) y viceversa. No obstante, en términos porcentuales el catalizador de referencia presenta la mayor porción de sitios ácidos débiles. Esto significa que a temperatura de reacción solo una porción de sitios ácidos serán capaces de adsorber los reactivos. Una información interesante que provee los resultados de acidez es que a medida que el tamaño de poro aumenta la acidez intrínseca total disminuye, lo que probablemente esté relacionado al orden estructural del soporte.

III.3.2. Distribución de grupos OH

La distribución de grupos OH obtenida por el análisis de la zona estructural de espectro de infrarrojo se muestra en la Fig. 56 para los sólidos en estudio.

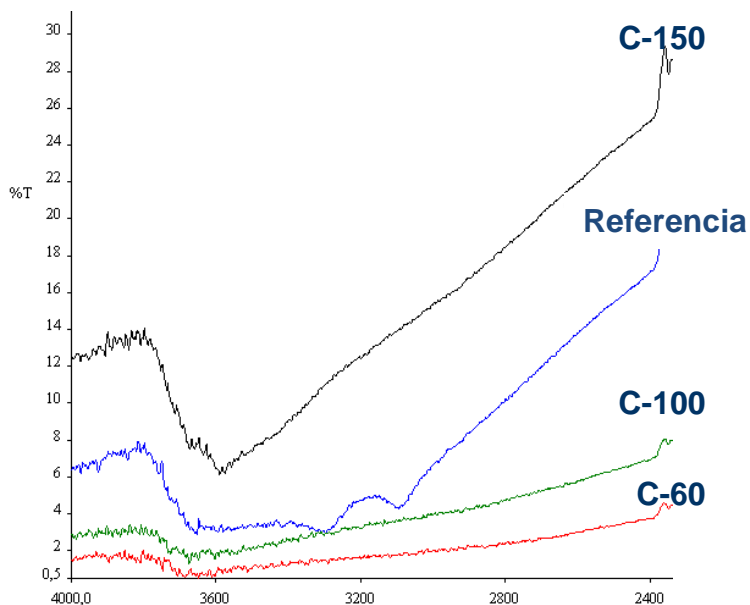


Fig. 56. Distribución de los grupos OH de los catalizadores en estudio

En la región de grupos OH mostrada aparecen varias bandas, cuya asignación no es trivial debido a la diversidad de modelos propuestos (Knözinger 1978, Moterra 1996, Morterra 1994, Topsøe 1993, Okamoto 1988) los cuales coinciden en la ubicación de

los picos característicos, pero muestran ciertas diferencias en cuanto al tipo de interacción H-O-Al al que corresponde cada señal. En nuestro análisis se considera la asignación realizada por Knözinger y Busca (Morterra 1994, Okamoto 1988), por lo tanto, antes de profundizar el análisis se muestran las diferencias de las estructuras de grupos OH que corresponde a cada modelo.

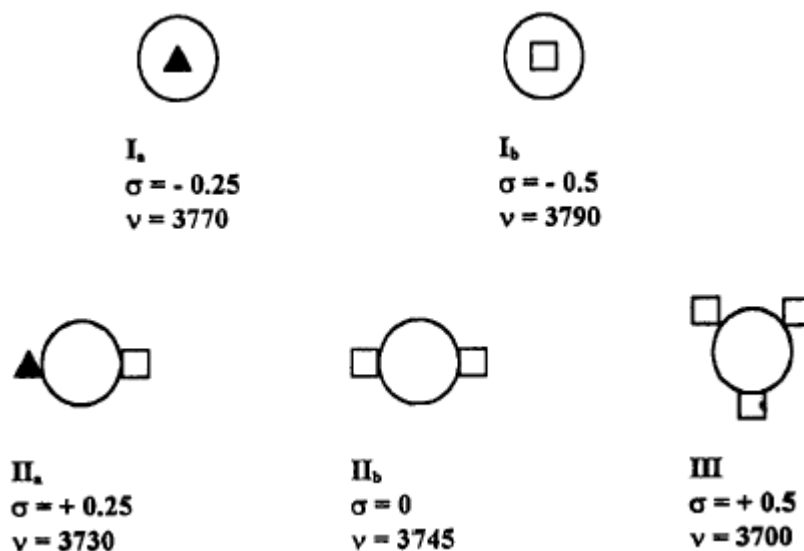


Fig. 57. Cinco posibles configuraciones de OH en la superficie de la alúmina según Modelo de Knözinger. (los círculos representan los OH, los triángulos y los cuadrados representa la coordinación tetraédrica y octaédrica del aluminio respectivamente).

El modelo introducido por Busca considera las vacancias catiónicas, además de la coordinación del OH y cationes. Como punto de inicio, este modelo usa el mismo criterio general exitosamente adoptado por Knözinger, pero modifica ligeramente la asignación hecha por Knözinger, en el sentido que: (i) se debería observar una gran diferencia y no una pequeña diferencia, si el OH está enlazado a Al^{IV} o Al^{VI} . Esto es particularmente evidente en el caso de grupos OH terminales, para los cuales la diferencia de frecuencia es 60 cm^{-1} (para Knözinger la diferencia de frecuencia entre los grupos OH tipo Ia y Ib es solo 20 cm^{-1}). (ii) las especies OH a $3700\text{-}3670 \text{ cm}^{-1}$, están adscritos a grupos bi-punteados, mientras que la banda a 3590 cm^{-1}

(previamente asignado por otros autores a OH tipo H-bonded) es adscrita a OH tri-puenteados. (iii) la presencia de vacancias cationicas es un factor importante en la determinación de la multiplicidad de bandas de OH observadas. En particular, la resolución de la banda de $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ en dos componentes es debido a la presencia de vacancias catiónicas en la esfera de coordinación de Al^{IV} responsable del componente de frecuencia más baja. La vacancia determina una alta basicidad del oxígeno alrededor del ion Al.

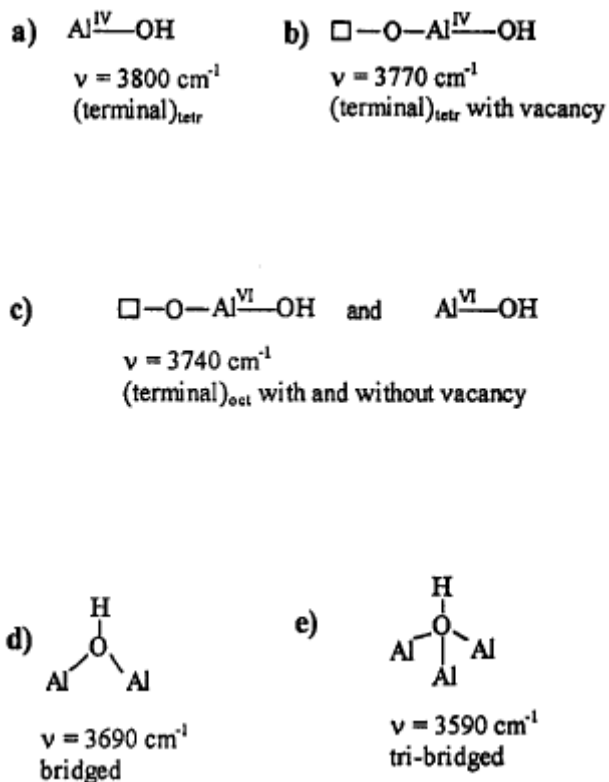


Fig. 58. Posibles estructuras de OH, y frecuencias de OH, en la superficie de una alúmina según modelo de Busca

El resultado más importante de estas consideraciones, es que podemos esperar cinco o seis configuraciones de OH diferentes sobre catalizador a base de alúmina. Como consecuencia, ellas deberían poseer diferentes propiedades ácido-base. Ambos modelos proponen que los grupos OH que absorben a mayores frecuencias corresponden a especies más básicas que aquellos que adsorben a bajas frecuencias.

Una vez introducidos estos conceptos teóricos, centremos la atención en las diferencias de los espectros en la zona de grupos OH que muestran los catalizadores en estudio. Para el catalizador C-60 y C-100 se observan bandas muy débiles a longitudes de onda alrededor de 3600 cm^{-1} , por el contrario el catalizador C-150 presenta una banda intensa de grupos OH, donde fue posible distinguir tres bandas centradas en $3660, 3590, 3430\text{ cm}^{-1}$, las dos primeras bandas han sido asignadas según Knözinger a especies tipo III y grupos H-bonding, y según Busca, a grupos de coordinación bidentada y grupos de coordinación tridentada, respectivamente. Por otro lado, el catalizador de referencia presenta una banda intensa y amplia que se extiende desde frecuencias de $3780\text{ a }2980\text{ cm}^{-1}$, en la cual es posible diferenciar tres picos centrados en $3690, 3290, 3080\text{ cm}^{-1}$. La primera banda corresponde a especies III según la asignación de Knözinger y las últimas dos pueden ser asignadas a grupos H-bonding. La configuración de OH tipo III o grupos bidentados y tridentado corresponden a las especies de OH que presentan propiedades ácidas, por lo tanto, mediante este método fue posible determinar cualitativamente que los catalizadores presentan grupos OH que pueden intervenir en reacciones catalizadas por sitios ácidos. A pesar que no fue posible hacer una determinación cuantitativa del contenido de grupo OH es posible tener una idea por la intensidad de las bandas, por lo tanto el catalizador C-60 y C-100 son menos ácidos que el catalizador C-150.

De acuerdo a la asignación descrita, las bandas identificadas corresponden a grupos OH ácidos, no obstante, las bandas correspondientes a grupos OH básicos, que emergen a altas frecuencias, son débiles o están ausentes. Lo anterior puede ser entendido considerando que los grupos OH de soporte presentan alta afinidad con los aniones de Co y Mo, es decir, una vez que los metales son incorporados para dar lugar al catalizador estos interactuarán preferiblemente con grupos OH básicos. En este sentido, Topsøe (1993) ha encontrado que los grupos OH removidos preferencialmente cuando es incorporado Mo, son aquellos que presentan la más alta frecuencia en el espectro. De acuerdo con lo anterior Okamoto y Imanaka (Okamoto,1988), observaron que los aniones de fluoruro reaccionan exclusivamente

con estos grupos hidróxilos y subsecuentemente decrece la capacidad de adsorción de aniones molibdato. Como se ha mencionado, las bandas de OH con las más altas frecuencias pueden ser atribuidas a los grupos hidróxilo más básicos (Knözinger 1978, Moterra 1996, Morterra 1994). Así, grupos OH básicos son los sitios de interacción preferidos por los aniones de molibdato.

III.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los resultados del % de concentración para el Mo, Co, y Al obtenidos por XPS son presentados en la Tabla 17. Asimismo, se reporta la posición en que evolucionan las bandas correspondientes a cada elemento en términos de la energía de ligadura. En la Tabla 18 se comparan las relaciones (Co+Mo)/Al, Co/Mo, Mo/Al, Co/Al obtenidas mediante XPS y por análisis químico; mientras que en la Tabla 19 se indican las concentraciones correspondientes a Mo(IV), Mo(VI) y grado de sulfuración calculado como S/(Co+Mo) de los catalizadores sulfurados.

Tabla 17. Resultados de XPS en términos de concentración de los elementos y posición de las bandas correspondiente a las muestras sulfuradas y oxídicas

	<i>Co</i>		<i>Mo</i>		<i>Al</i>	
	% conc. atómica	Posición (eV)	% conc. atómica	Posición (eV)	% conc. atómica	Posición (eV)
Catalizador Oxidado						
C-60	0,40	781,4	1,11	232,5	45,08	74,3
C-100	0,63	781,7	1,44	232,5	45,96	74,3
C-150	0,61	781,8	1,42	232,4	46,80	74,1
Referencia	0,51	781,3	0,88	232,7	44,61	74,2
Catalizador Sulfurado						
C-60	0,32	782,3	0,94	229	46,61	74,7
C-100	0,32	783,9	1,32	233,4	45,78	75,7
C-150	0,32	782,8	1,39	233,2	45,91	75,5
Referencia	0,31	781,2	0,68	232,4	46,31	75,1

Tabla 18. Relaciones de concentración de elementos obtenidas por XPS y análisis elemental para las muestras sulfuradas y oxidicas

	<i>Co/Mo Bulk</i>	<i>Co/Mo superficial</i>	<i>(Co+Mo)/Al Bulk</i>	<i>(Co+Mo)/Al superficial</i>	<i>Co/Al</i>	<i>Mo/Al</i>
Catalizador Oxidado						
C-60	0.42	0,36	0,049	0,033	0,0089	0,025
C-100	0.43	0,44	0,046	0,045	0,0137	0,031
C-150	0.51	0,43	0,044	0,043	0,0130	0,030
Referencia	0.56	0,58	0,052	0,031	0,0114	0,020
Catalizador Sulfurado						
C-60	0.42	0,34	0,049	0,027	0,0069	0,020
C-100	0.43	0,25	0,046	0,036	0,0070	0,029
C-150	0.51	0,23	0,044	0,037	0,0070	0,030
Referencia	0.56	0,46	0,052	0,021	0,0067	0,015

Tabla 19. Resultados del porcentaje de Mo(IV), Mo(VI) y grado de sulfuración de los catalizadores sulfurados

<i>Catalizador</i>	<i>%Mo(IV)</i>	<i>%Mo(VI)</i>	<i>S=/(Mo(IV)+Co)</i>
C-60	84,69	15,31	1,51
C-100	39,82	60,18	0,72
C-150	36,29	63,71	0,86
Referencia	58,97	41,03	1,04

Los espectros de XPS de cada elemento son mostrados las Fig. 59 y 60 para el Co 2p_{3/2} de los catalizadores sulfurados y oxidados, y en las Fig. 61 y 62 para el Mo 3d. De los espectros correspondientes al Co se observa claramente que la intensidad de la señal del catalizador sulfurado disminuye significativamente con respecto al catalizador oxidico, lo que se refleja directamente en las concentraciones reportadas en la Tabla 18; en la cual es evidente que la porción Co superficial del catalizador sulfurado disminuye con respecto al catalizador oxidico. Asimismo, se observa que la

señal del Mo en el catalizador oxídico es de menor intensidad que el correspondiente sulfurado. Esto puede ser entendido como un efecto de apantallamiento que introduce el azufre que forma parte de la estructura de MoS_2 y/o que el proceso de sulfuración deja azufre químicamente adsorbido sobre la superficie, el cual actúa como una capa que inhibe la detección mediante XPS del Co y Mo. En particular para el Co, no fue posible llevar a cabo la deconvolución de los picos debido a la baja intensidad de la señal.

Los espectros Mo 3d de los catalizadores oxídicos (Fig. 61) muestran un perfil similar entre ellos, siendo la energía de enlace de los picos que evolucionan correspondiente mayoritariamente a especies de Mo (VI). No obstante, la concentración de Mo (VI) superficial varía entre los catalizadores, encontrándose una mayor porción de Mo para C-100 seguido de C-150 y C-60. Mientras que, el catalizador de referencia presentó la menor porción de Mo superficial, lo que indica menor dispersión de Mo para el este catalizador.

Por otro lado, los espectros del Mo 3d de los catalizadores sulfurados (Fig. 62) fueron descompuestos de acuerdo a tres diferentes grados de oxidación (VI), (V) y (IV), los cuales han sido atribuidos a óxidos, oxisulfuros y sulfuros de molibdeno, respectivamente (Gandubert 2008, Zepada 2006). De estos resultados, resalta que la concentración de las diferentes especies de Mo varía para cada catalizador sulfurado, así se encuentra que el catalizador C-60 presenta la mayor porción de la fase MoS_2 , ya que corresponde con la concentración máxima de Mo (IV), seguida de catalizador de referencia y luego C-100 y C-150. De la misma forma, los cálculos del porcentaje de sulfuración expresado como $(\text{S}^-/\text{Mo(IV)+Co})$, aumentan en función del contenido de Mo (IV). También se observa para todas las muestras sulfuradas la presencia de señales correspondientes a Mo (VI), lo que evidencia que ninguno de los catalizadores fue sulfurado completamente, siendo el C-60 el catalizador que presenta el mayor grado de sulfuración con 85% de especies MoS_2 . La presencia de señales correspondiente Mo(IV) no solo es indicativo de incompleta sulfuración sino también

es probable que los catalizadores hayan sufrido reoxidación, lo cual está soportado en la detección de bandas de especies SO_x para todos los catalizadores sulfurados. Esto da evidencias que la transferencia del sólido a la cámara de análisis del XPS no fue efectivamente protegida por isoctano o que la transferencia en medio inerte después de la sulfuración, permite el contacto con oxígeno lo que produce que la muestra sea parcialmente oxidada.

En cuanto a las relaciones de $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}$ para los catalizadores oxídicos, se observa que los catalizadores preparados presentan mayor porción de metales en la superficie que el catalizador de referencia. Asimismo, si se observa las relaciones de Co/Al y Mo/Al por separado es posible notar que la tendencia de Mo/Al es la misma que para $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}$, lo cual indica que los catalizadores preparados están mejor dispersos que el de referencia. Entre tanto, la relación Co/Al sugiere que los catalizadores presentan una dispersión del cobalto que disminuye en el siguiente orden $\text{C-100} > \text{C-150} > \text{referencia} > \text{C-60}$. Por otro lado, la relación Co/Mo es mayor para el catalizador de referencia que para el resto, lo que indica una mayor porción de Co a nivel superficial. Mientras que, la relación de Co/Mo determinada por análisis químico, que representa la relación Co/Mo en el catalizador másico más no en la superficie, presenta una tendencia que coincide con la relación Co/Mo superficial, lo que indica a mayor contenido de Co mayor será la porción de Co expuesto en la superficie en el catalizador. Si se comparan estas relaciones con aquellas obtenidas para el catalizador sulfurado es posible notar que la tendencia $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}$ sigue el mismo orden que los catalizadores oxídicos, es decir $\text{C-100} > \text{C-150} > \text{C-60} > \text{Referencia}$. Asimismo, la relación Co/Mo del catalizador sulfurado presenta la misma tendencia del catalizador oxídico. No obstante, los valores de Co/Mo decrecen del catalizador oxídico al sulfurado, lo que ocurre probablemente como consecuencia de un efecto de redispersión durante el procedimiento de sulfuración o cambios en la morfología o orientación de los MoS_2 .

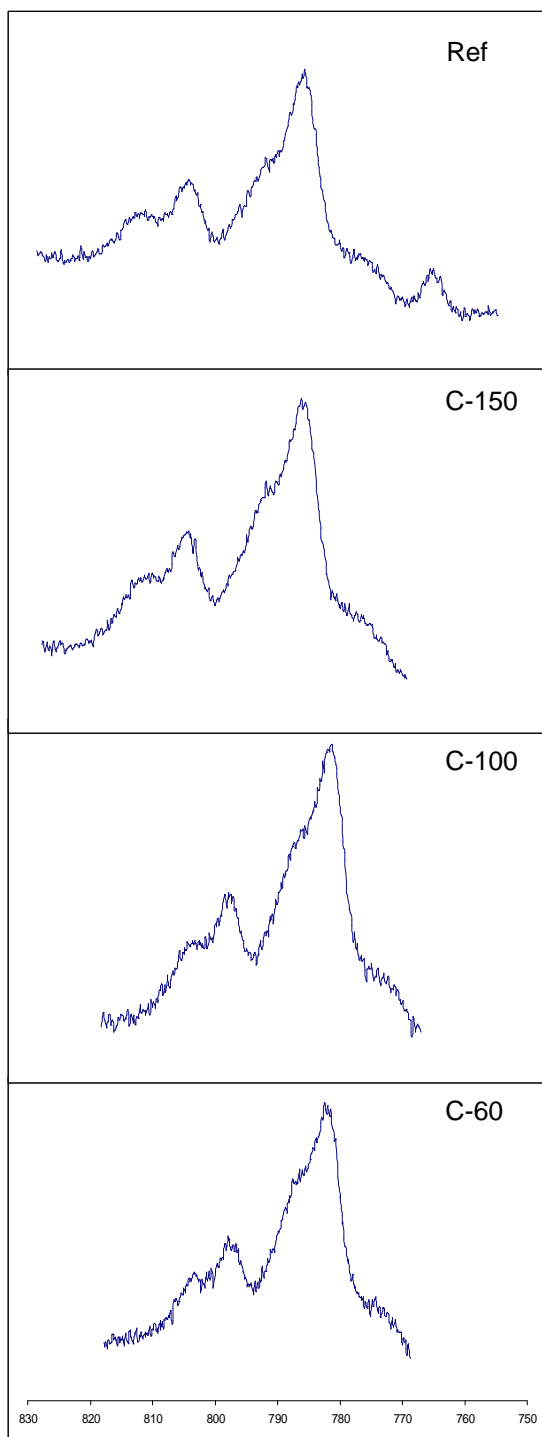


Fig. 59. Espectros de XPS del Co 2p de los catalizadores oxídicos

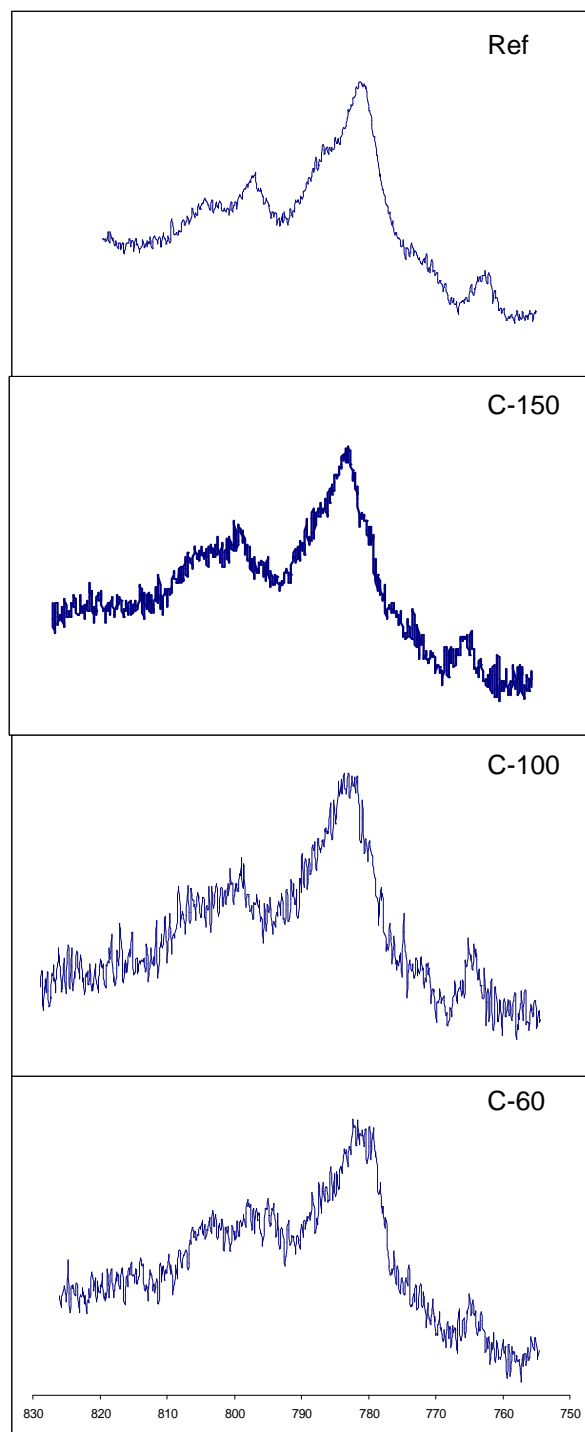


Fig. 60. Espectros de XPS del Co 2p de los catalizadores sulfurados

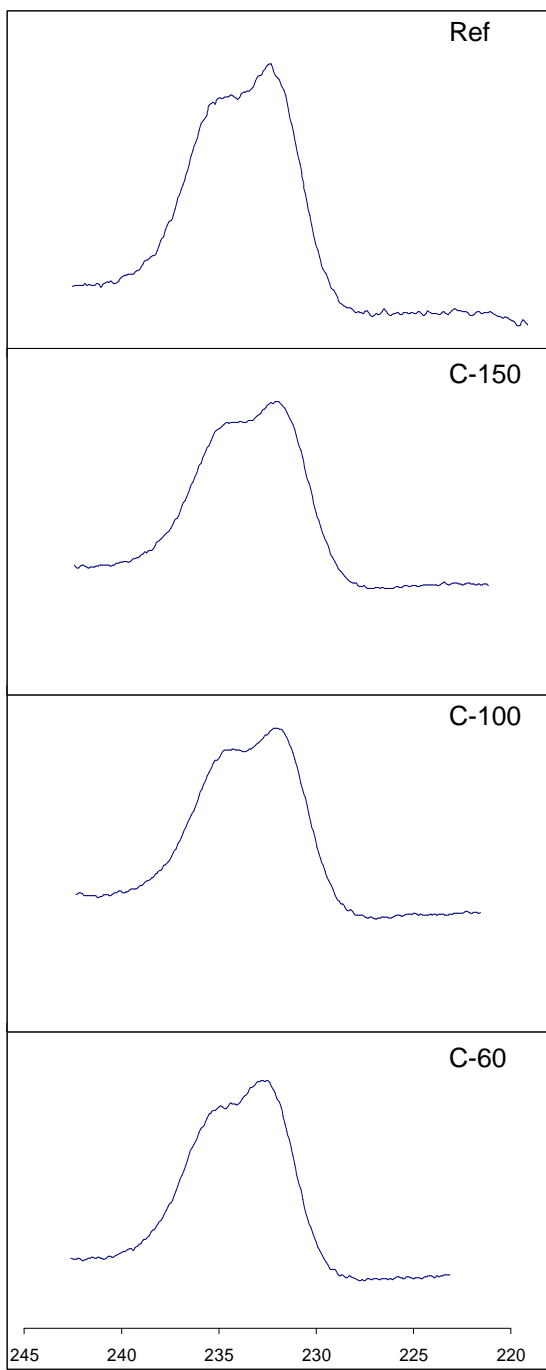


Fig. 61. Espectros de XPS del Mo 3d de los catalizadores oxídicos

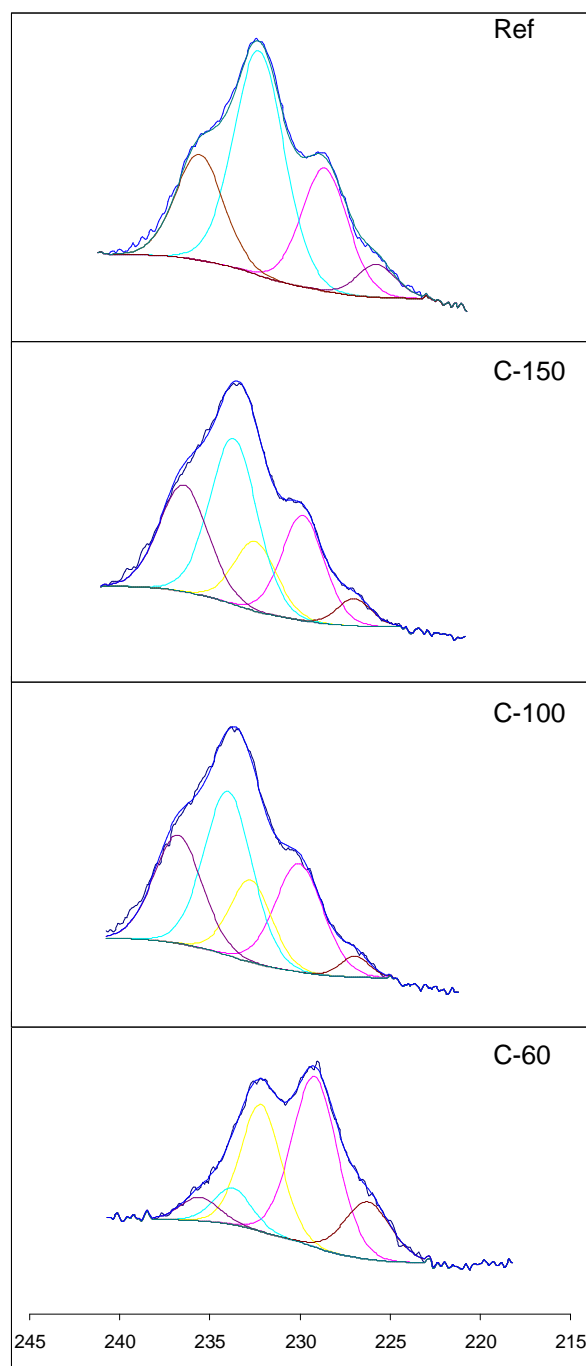


Fig. 62. Espectros de XPS del Mo 3d de los catalizadores sulfurados

III.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET)

Algunas de las imágenes obtenidas por TEM para el catalizador C-60 y el de referencia, son presentadas en las Fig. 63, 64, y 66. Por otro lado, el número de apilamiento y la longitud de lámina de MoS₂ fue calculado con un número finito de fotos, cuyos resultados están reportados en las Fig. 65 y 67 como función de la frecuencia de aparición.

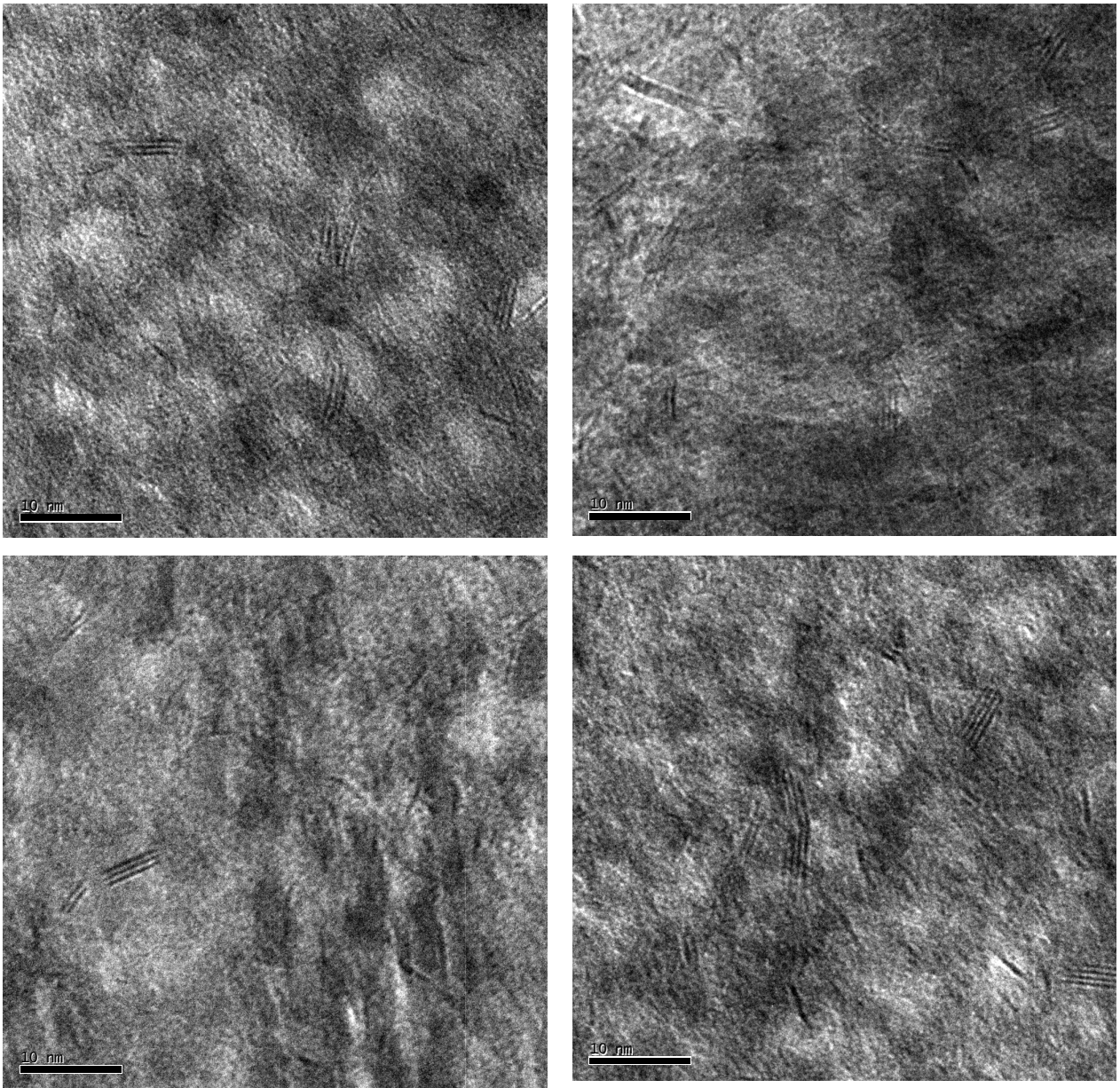


Fig. 63. Micrografías TEM del catalizador C-60

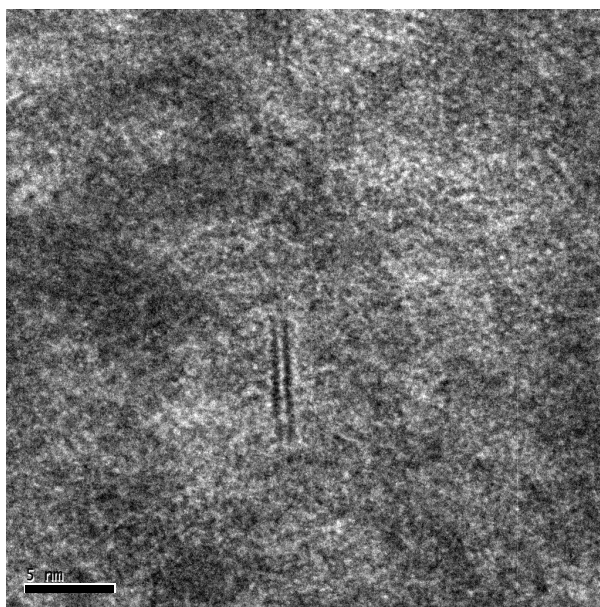


Fig. 64. Micrografías electrónica de transmisión de una lámina de MoS₂ del catalizador C-60

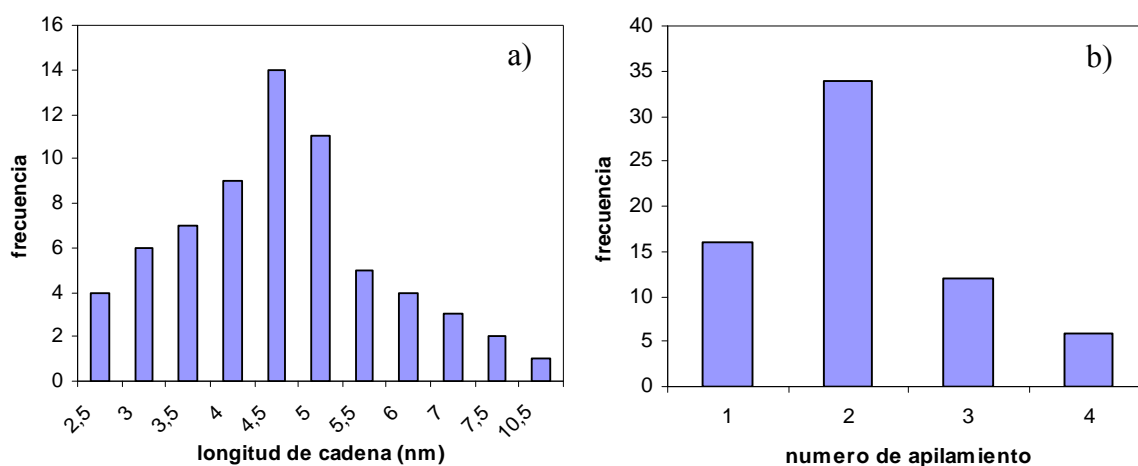


Fig. 65. Distribución del catalizador C-60 a) de la longitud de cadena del MoS₂, b) del número de apilamiento

Las micrografías muestran láminas de MoS₂ típicas con un grado de apilamiento entre 1 a 4, encontrándose un promedio de 2,2 para 70 partículas de MoS₂ analizadas. En cuanto a la longitud de la lámina de MoS₂ se observó que puede extenderse de 2,5

nm a 10,5 nm cuya mayor frecuencia se detectó en 4,6 nm. Los cristales MoS_2 fueron fácilmente diferenciables a un aumento de 250000X (10 nm).

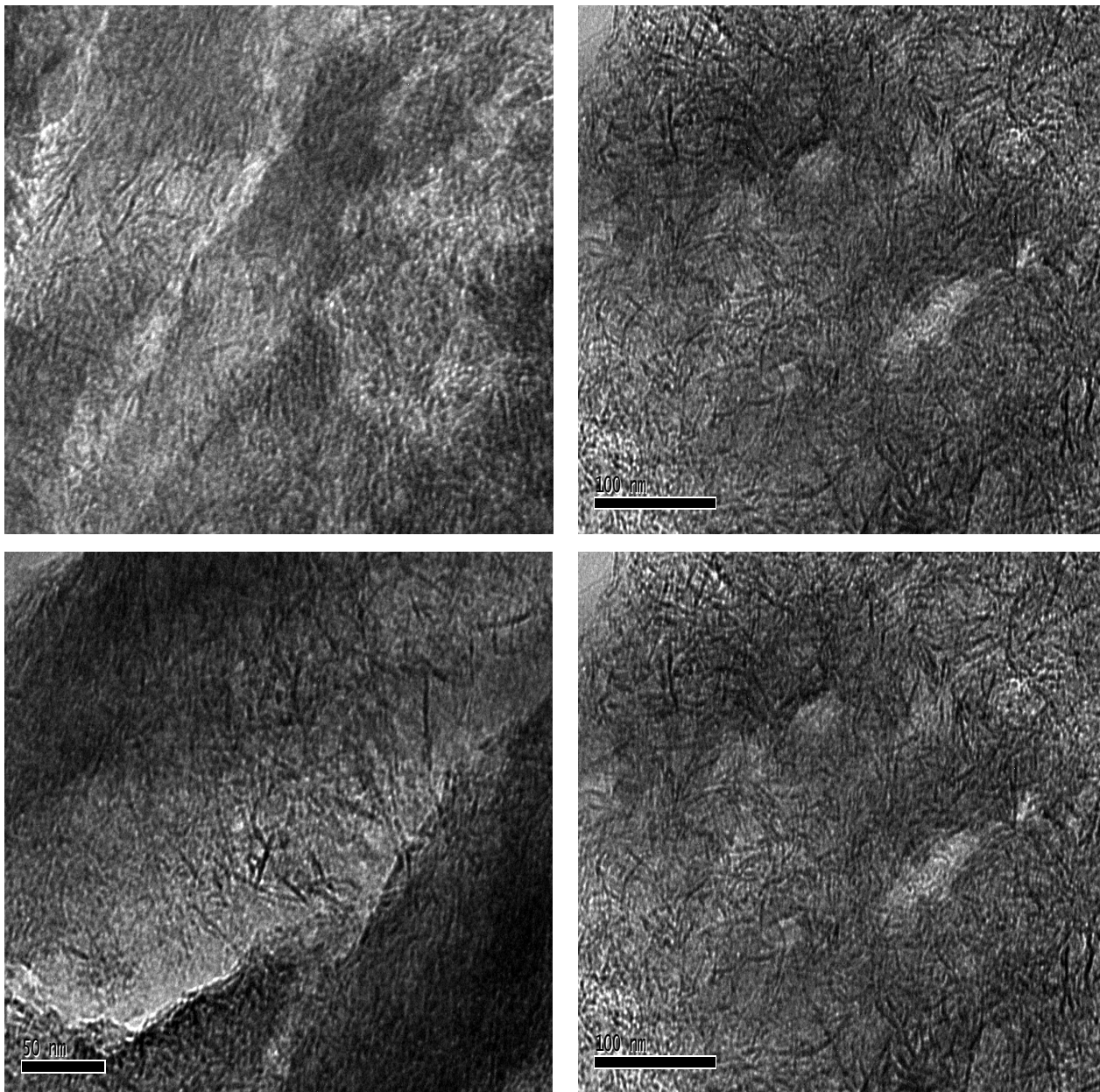


Fig. 66. Micrografías TEM del catalizador de referencia sulfurado

Entre tanto, catalizador de referencia presenta tamaños de lámina de MoS₂ que varían en un rango de 12-32 nm, cuyo promedio se encuentra en 20 nm. Las láminas ocurren con un grado de apilamiento promedio de 1 y no se encontró evidencias de apilamiento en la muestra, de manera que el apilamiento no domina la imagen sino más bien láminas simples de MoS₂ sobre la superficie de la alúmina. Por otro lado, se observa formas curvas en las láminas de MoS₂, lo cual ha sido relacionado en estudios previos (Eijsbouts 2005, Eijsbouts 1995, Iwata 1998, Chianelli 1995) al hecho que las capas de MoS₂ son muy largas.

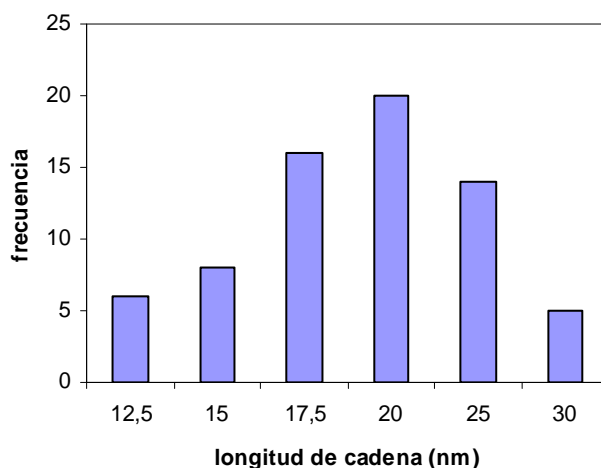


Fig. 67. Distribución de la longitud de cadena del MoS₂ del catalizador de referencia

Entre el catalizador de referencia y el C-60 existen diferencias significativas de las características de las láminas de MoS₂. Así, se observa por un lado que el catalizador C-60 contiene láminas de una longitud menor que aquellas que presenta el de referencia; y por el otro lado, este último solo contiene láminas simples mientras que en C-60 pondera la formación de MoS₂ apilado. Según lo reportado en la literatura, la longitud de las láminas de MoS₂ está directamente asociada al grado de dispersión metálica. Esto implica que el catalizador C-60 es más disperso que el catalizador de referencia por lo que se debería esperar comparativamente menor actividad para este último. Además, considerando que el catalizador de referencia presenta capas simples de MoS₂, se presume que las moléculas voluminosas, por efectos estéricos, sean más

difíciles de ser adsorbidas sobre los sitios activos localizados en los bordes de cristales de sulfuro de molibdeno, lo que debería afectar su reactividad.

A pesar que existe una gran cantidad de referencias que reportan medidas de dispersión obtenidas a través de TEM, se debe tomar en cuenta que la técnica presenta limitaciones, ya que no es capaz de detectar que pequeños agregados de MoS₂, y la pequeña porción de muestra analizada en el microscopio no tiene que ser necesariamente representativa de la mayoría del MoS₂ en el catalizador.

III.6. Actividad

La identificación de los productos de hidrogenación fue llevada a cabo por espectrometría de masa, y el resultado de este análisis fue sintetizado en la Tabla 20.

Tabla 20. Identificación de los productos de reacción mediante espectrometría de masa

Componente	Productos de isomerización	Productos de hidrogenación
Compuestos olefínicos		
2-metil-2-buteno	2-metil-1-buteno 2-metil-3-buteno	2-metil-butano
4-metil-1-penteno	4-metil-2-penteno 2-metil-1-penteno 2-metil-2-penteno	1-metil-pentano
Metil-Ciclohexeno	-	Metil-ciclohexano
1-octeno	2-octeno (Z y T) 3-octeno 4-octeno	octano

Para 1-octeno, fue detectado 2, 3, 4-octeno y su producto hidrogenado el octano, sin embargo no hay evidencias de isomerización estructural. De la misma manera, el

resto de las olefinas que componen la carga sintética fueron transformadas a productos de isomerización de doble enlace y productos de hidrogenación, siendo estos últimos los más comunes. Mientras que, los productos de isomerización esqueletal no fueron detectados. Por otro lado, no se identificó con el cromatógrafo selectivo de azufre la formación de tioles producto de la reacción de H₂S con olefinas. Los resultados de reactividad de los catalizadores son tabulados en la Tabla 21.

Tabla 21. Reactividad de los catalizadores

<i>catalizador</i>	<i>%HDS</i>	<i>%HYO</i>	<i>HYO/HDS</i>	<i>%ISO</i>
C-60	90	61	0.68	13
C-100	89	62	0.70	13
C-150	79	51	0.64	18
Referencia	67	42	0.62	22

De los resultados es evidente que el catalizador de referencia fue comparativamente menos activo que los catalizadores preparados en Intevp, y entre estos los catalizadores más activos son C-60 y C-100 seguidos de C-150. La tendencia anterior fue encontrada tanto para las reacciones de hidrogenación como para las reacciones de desulfuración. Asimismo, es notable que a medida que el catalizador es menos activo la relación HYO/HDS disminuye, lo que significa que los catalizadores de mayor reactividad son más hidrogenantes, estos a su vez son menos isomerizantes que los catalizadores C-150 y el de referencia. La combinación de ambos resultados puede deberse a que las olefinas isomerizadas son menos reactivas que las olefinas que le dan origen lo que evita al menos parcialmente que la olefina sea hidrogenada.

Los resultados antes expuestos parecen indicar que los sitios activos de las reacciones de desulfuración e hidrogenación están asociados, debido a que cuando un catalizador muestra promoción de la actividad de desulfuración también se observa aumento en

la actividad de hidrogenación, y viceversa. Esta tendencia se puede interpretar como que los sitios de hidrogenación y desulfuración son de la misma naturaleza.

En particular, para los catalizadores preparados variando el diámetro de poro, es notable que la textura no impacta significativamente su actividad, así la actividad de los catalizadores C-60 y C-100 es comparable, mientras C-150 es menos activo, lo que probablemente esté asociado a su poca capacidad para dispersar efectivamente las partículas de MoS₂ debido a que presenta menor área superficial.

En la Fig. 68 se muestra la conversión por tipo de olefinas para cada catalizador. De acuerdo a los datos las olefinas terminales, tanto 1-octeno como 4-metil-1-penteno son transformadas en mayor grado que las olefinas internas representadas por el 2-metil-2-buteno y la olefina cíclica del tipo metil-ciclohexeno. Para las olefinas terminales se observa que la conversión de la olefina lineal (1-octeno) y la olefina ramificada (4-metil-1-penteno) se da en magnitudes comparables, este resultado indica que el grupo metilo está lo suficientemente alejado del doble enlace como para ejercer un efecto estérico sobre la reactividad de las moléculas, lo cual está de acuerdo con lo reportado en la literatura (Toba, 2007) donde se sugiere que los grupos metilos alrededor del doble enlace ejercen un efecto estérico que influye en la reactividad hacia hidrogenación. De igual forma, el número de carbonos o longitud de la cadena no mostró un efecto significativo sobre la reactividad de las olefinas terminales: olefinas 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Estos resultados dan idea del efecto de la estructura de la olefina sobre su reactividad, así la conversión de olefinas decrece en el orden: olefinas terminales > olefinas internas \approx olefinas cíclicas. En modo general, todos los catalizadores presentan una conversión similar para las olefinas terminales, no obstante, la conversión de la olefina interna ramificada y la ciclolefina varía de acuerdo al grado hidrogenante del catalizador, así se evidencia una disminución en la conversión de las olefinas mencionadas de acuerdo con el catalizador, en el siguiente orden: Referencia < C-150 < C-100 \approx C-60.

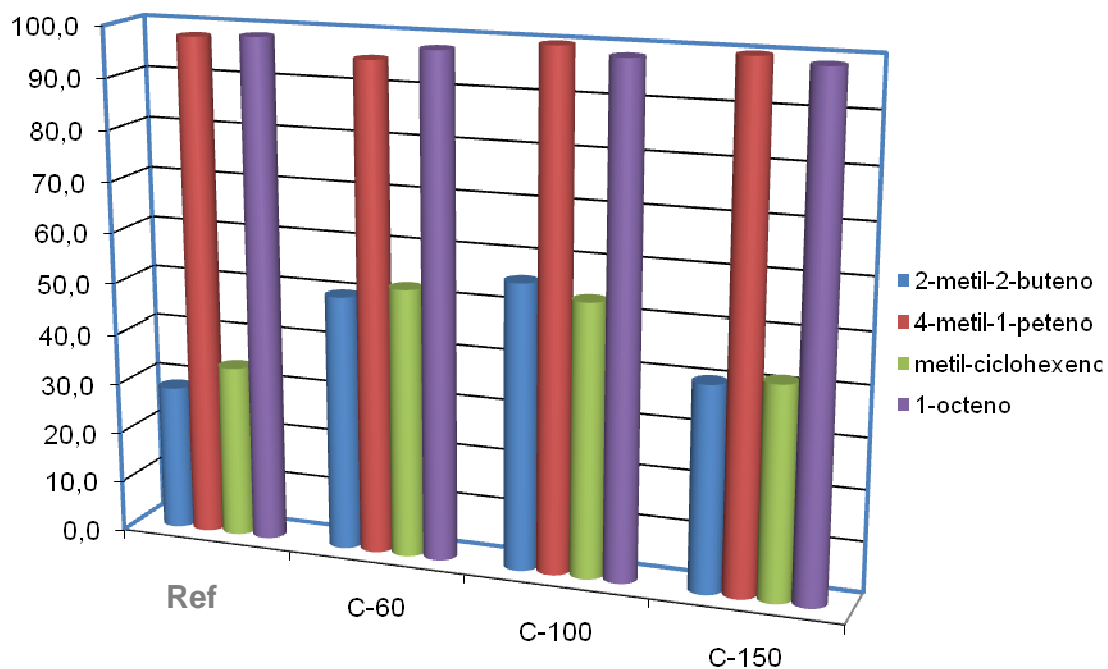


Fig. 68. Reactividad de la olefinas de acuerdo a el grupo: terminales, internas y cíclicas

III.7. Correlaciones

En esta sección se busca establecer correlaciones entre propiedades de los sólidos caracterizados y su desempeño catalítico. Además, se intenta lograr un mejor entendimiento de las funciones de los catalizadores preparados.

Con respecto a las diferencias de textura que presentan los catalizadores preparados, se puede esperar que la dispersión de los sulfuros de metal se vea favorecida a medida que el área superficial aumenta o su diámetro de poro promedio disminuya. En correspondencia con esta premisa, se obtuvo que el catalizador preparado con el soporte de menor área superficial (C-150) también es el menos activo; entre tanto, a los catalizadores C-60 y C-100 las diferencias de textura no parecen afectar su desempeño catalítico, ya que presentaron reactividades muy comparables. Probablemente, esto sea debido a que la pérdida de área del C-100 con respecto al C-

60 que constituye un 20%, no impacta decisivamente su capacidad para dispersar la fase metálica. De cualquier forma, los efectos del soporte pueden ser muy complejos debido a que afecta de una manera interconectada a la dispersión, así como las propiedades electrónicas y geométricas del componente activo.

Los resultados de TPR, en términos de % de reducción en la zona 1 y % de reducción total como función de la actividad hacia HDS y HYO son mostrados en la Fig. 69.

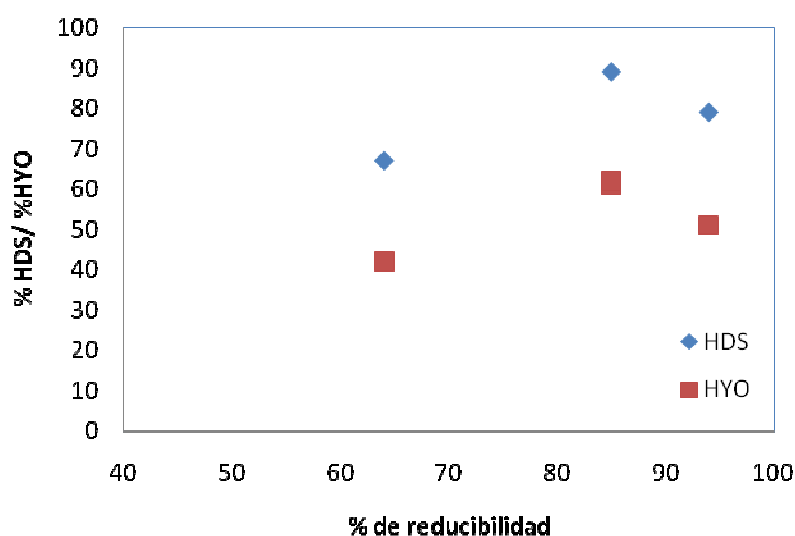


Fig. 69. Relación de la actividad de HDS y HYO de los catalizadores en estudio con el porcentaje de reducibilidad total

La gráfica indica que la asociación entre el % de reducibilidad total con la reactividad no es directa, si se considera que la capacidad de reducción del Mo y Co depende de múltiples factores como: interacción metal soporte, estados de oxidación, interacción entre el Co y Mo, formación de la espinela; se entiende que la relación entre el consumo de hidrógeno y la actividad sea compleja. Además, las transiciones del óxidos a los sulfuros de molibdeno implican transformaciones estructurales severas, por lo que aun no se tiene claro la relación entre el catalizador sulfurado con su respectivo precursor oxidico.

En el caso de los perfiles de TPS se han reportado dos parámetros que pueden asociarse con la reactividad, los cuales son la temperatura del pico Ps y la producción de H₂S dada por el área bajo la curva del pico Ps. Recordemos que la razón por la cual se ha relacionado el pico Ps con las medidas de reactividad hacia HDS se debe a la suposición de que el azufre no estequiométrico que se reduce podría estar quimisorbido sobre las vacancias o sitios de coordinación insaturada (CUS), así este paso de reducción implicaría una cuantificación indirecta de la cantidad de vacancias presentes en la muestra, de acuerdo con la ecuación:



Las temperaturas de máximos de velocidad de reducción y su actividad hacia HDS son reportados en la Tabla 22, de la que se extrae que los catalizadores C-100, C-150 y el de referencia respetan buenas asociaciones. No obstante, el catalizador C-60 presenta un comportamiento diferente, en primer lugar la temperatura del pico de Ps es casi comparable con la temperatura del catalizador de referencia, a pesar que sus actividades son bastante diferentes. En segunda instancia, la evolución de pico Ps podría estar afectada por la reducción de los sulfatos. En conclusión, a pesar de que el perfil de TPS puede dar una información valiosa del mecanismo de sulfuración, la información cuantitativa y su relación con la reactividad es limitada.

Tabla 22. Correlación de la temperatura máxima del pico Ps del TPS con la conversión HDS

<i>Catalizador</i>	<i>%conv. HDS</i>	<i>Tmax Ps</i>
C-60	90	160
C-100	89	130
C-150	79	140
Referencia	67	180

Comparando los resultados del consumo de hidrógeno del primer pico en el TPRS con la reactividad, se evidencia una relación, como la mostrada en la Fig. 70.

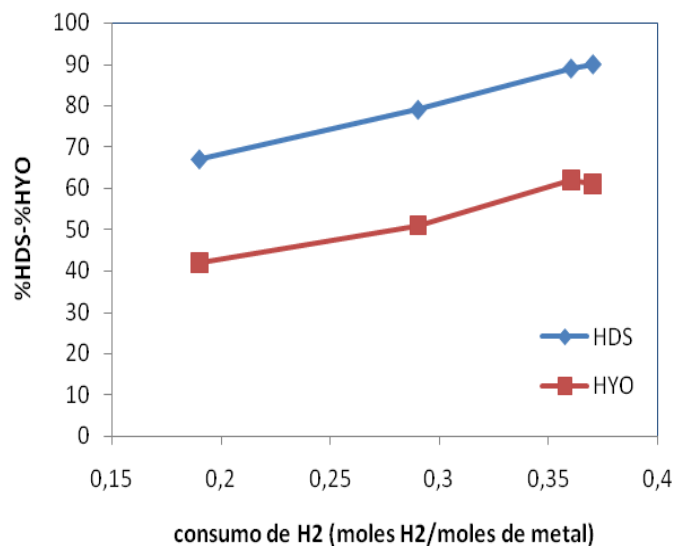


Fig. 70. Relación de la actividad de HDS y HYO con el consumo de hidrógeno del primer pico del TPRS

Es evidente de la Fig 70 que existe una proporcionalidad satisfactoria entre el consumo de hidrógeno a bajas temperaturas del TPRS con la actividad para ambas reacciones (HDS y HYO). La linealidad obtenida soporta la idea inicialmente propuesta de que el hidrógeno es consumido para conducir reacciones de reducción de S_x adsorbido sobre sitios activos y también el hidrógeno puede ser adsorbido sobre los sitios de coordinación insaturada de Mo (CUS). De manera que, la técnica de TPRS provee un método potencial para determinar la cantidad de sitios activos disponible en un catalizador. Tal resultado es de gran importancia desde el punto de vista de caracterización de catalizadores de hidrotratamiento debido a que muchos de los métodos empleados para medir la dispersión del catalizador sulfurado requieren de equipos o protocolos de pre-tratamiento complejos, tal es el caso de la adsorción de CO o NO a bajas temperaturas seguida por espectroscopía de infrarrojo.

Por otro lado, varios investigadores (Muralidhar 1984, Okamoto 1980, Flego 2001) han sugerido que las reacciones de las olefinas pueden estar promovidas por sitios ácidos. La mejora en actividad ha sido atribuida en parte al fenómeno de transferencia electrónica del metal o sulfuro a sitios aceptores en el soporte. Así, la transferencia favorecería la adsorción del sustrato y por tanto la actividad de hidrogenación. Consecuentemente se espera que la modificación de las propiedades ácido-base del soporte tendrían un efecto en la selectividad de HDS/hidrogenación. De acuerdo con este planteamiento, se intentó encontrar asociaciones entre la actividad de HYO y la cantidad de sitios ácidos totales tipo Lewis determinados por adsorción de piridina, sin embargo, los resultados mostrados en la Tabla 23 no están en línea con la expectativa de que a medida que incrementa la acidez del soporte debería de aumentar la actividad hacia hidrogenación. No obstante, cuando se contraponen los resultados de la distribución ácida, se observa que existe una correspondencia del grado de HYO del catalizador con la cantidad de sitios ácidos Lewis fuertes, lo parece señalar que los sitios capaces de adsorber moléculas básicas tipo olefinas, tienen un carácter fuerte.

Tabla 23. Datos de actividad vs. acidez Lewis obtenida por adsorción de piridina

<i>Catalizador</i>	<i>%HDS</i>	<i>%HYO</i>	<i>HYO/HDS</i>	<i>Sitios ácidos Totales ($\mu\text{mol/gr}$)</i>	<i>% sitios débiles</i>	<i>%sitios fuertes</i>
C-60	90	61	0.68	279	36	74
C-100	89	62	0.70	206	30	70
C-150	79	51	0.64	161	25	75
Referencia	67	42	0.62	328	44	66

En particular, el catalizador de referencia que presentó la menor relación HYO/HDS, también muestra una característica distinguible en el espectro de IR, la cual consiste un claro desdoblamiento de la señal a 1615 cm^{-1} , estas señales corresponden a sitios ácidos Lewis de dos naturalezas: unos fuertes y otros más débiles. A diferencia del

catalizador de referencia, en los materiales catalíticos preparados solo fue distinguible la banda que corresponde a los sitios ácidos Lewis fuertes. Por lo tanto, la asociación entre la acidez y la actividad de HYO no dependió de la cantidad sitios ácidos totales, sino se puede establecer una correspondencia con la fuerza de los sitios Lewis, es decir, de acuerdo a su capacidad de retener reactivos a la temperatura de reacción.

Los resultados de actividad indicaron que las reacciones de isomerización que toman lugar es la del doble enlace, la cual ha sido asociada a sitios ácidos Brønsted de fuerza débil. En correspondencia con lo anterior, los análisis por adsorción de piridina indican que la acidez Brønsted en las muestras es marginal o de fuerza muy débil, ya que no fueron capaces de enlazarse con la molécula sonda. Aunque no fue posible determinar la acidez Brønsted mediante la adsorción de piridina, los espectros de grupos OH pueden dar información acerca de la distribución de los hidróxilos. Así, la intensidad de la banda que se observa a 3600 cm^{-1} debería relacionarse con la reactividad hacia isomerización. Con este objeto, en la Tabla 24 se compara los valores de isomerización del doble enlace con la intensidad cualitativa de las bandas a 3600 cm^{-1} . Tales resultados están en línea con la idea que a medida que aumenta el carácter ácido tipo Brønsted, incrementa su capacidad para promover reacciones de isomerización. Además, indica que la distribución de grupos OH es un método adecuado para extraer información, al menos cualitativa, de los sitios Brønsted de fuerza débil presentes en catalizadores a base de alúminas.

Tabla 24. Relación de la isomerización con la intensidad de la bandas a 3600 cm^{-1} (grupos OH)

<i>Catalizador</i>	<i>%conv. isolefinas</i>	<i>Intensidad de la banda de grupos OH</i>
C-60	13	baja
C-100	13	baja
C'150	18	alta
Referencia	22	alta

Las correlaciones a partir de los resultados de XPS no fueron muy evidentes (Tabla 25). Sin embargo, se puede establecer que el % de Mo superficial en el catalizador oxidico y sulfurado responde bastante bien con la idea que los catalizadores preparados son más activos que el catalizador de referencia. Este último presenta la mayor porción de cobalto como es indicado por la mayor relación Co/Mo. El cobalto en este caso podría estar formando especies tipo CoMoS o enlazándose sobre las vacancias de las láminas de MoS₂. En línea con lo anterior, Hatanaka y col. (1997) encontraron un efecto inhibitor moderado de Co en la hidrogenación de la iso-olefina y un pronunciado efecto inhibidor en la n-olefinas. De manera que, menor reactividad hacia HYO del catalizador de referencia puede ser consecuencia de mayor contenido de cobalto superficial.

De igual forma, los resultados de dispersión expresados en términos de (Co+Mo)/Al tanto para el catalizador oxidico como el sulfurado no muestran una relación clara con la reactividad, no obstante, fueron capaces de predecir que el catalizador de referencia es menos reactivo que los catalizadores preparados; por lo tanto, las limitaciones de la técnica para establecer correlaciones actividad-dispersión son encontradas para catalizadores preparados bajo un mismo método de incorporación de metales y en soportes que básicamente se diferencian por distribución porosa.

Tabla 25. Correlaciones entre la actividad y los resultados de XPS del los catalizadores sulfurados

<i>Catalizador</i>	<i>%HDS</i>	<i>%HYO</i>	<i>%Mo</i>	<i>(Co+Mo)/Al superficial</i>	<i>Co/Mo</i>
C-60	90	61	0,94	0,027	0,34
C-100	89	62	1.32	0,036	0,25
C-150	79	51	1.39	0,037	0,23
Referencia	67	42	0,68	0,021	0,46

En cuanto a los resultados del grado de sulfuración es posible mencionar que la tendencia encontrada por TPRS, también se reproduce en los datos de XPS, es decir, los catalizadores C-60 y el de referencia son más propensos a ser sulfurados que los catalizadores C-100 y C-150.

Los resultados de la fotografías TEM mostraron significantes diferencias de morfología y estructura entre los catalizadores C-60 y el de referencia. Con el objeto de establecer correlaciones entre los datos TEM y la actividad, los valores de longitud promedio de las láminas de MoS₂ y el grado de apilamiento se tabulan junto al porcentaje de conversión en la Tabla 26.

Tabla 26. Relación de los resultados de obtenidos por TEM y la actividad

<i>Catalizador</i>	<i>%HDS</i>	<i>%HYO</i>	<i>Longitud de MoS₂ (nm)</i>	<i>Apilamiento promedio</i>
C-60	90	61	4,6	2,2
Referencia	67	42	20	1

De los resultados en notable que el catalizador C-60 presenta una menor longitud de lámina que el de referencia, lo que implica que la dispersión del primero es superior al segundo. Estos datos de dispersión ajustan bastante bien con la actividad medida, así se observa que el catalizador C-60 es más activo que el de referencia. Aun más, otro efecto que podría contribuir a obtener una menor actividad en el catalizador de referencia, lo constituye la presencia de capas simples de MoS₂, donde las moléculas voluminosas quedan impedidas a reaccionar, debido a la dificultad de acceder en los sitios activos localizados en los bordes de cristales de sulfuro de molibdeno.

Chianelli y Topsoe propusieron modelos que sugieren que las reacciones de hidrogenación ocurren sobre las láminas base de la estructura de MoS₂. Por tanto,

cuando incrementa el tamaño de las láminas de MoS₂, aumenta tanto el área transversal de la base (responsable de la hidrogenación en el Modelo de Topsoe) como la longitud de los bordes (responsable de la hidrogenación en el Modelo de Chianelli) por lo que se debería esperar una mayor actividad hacia hidrogenación. Por el contrario, cuando las dimensiones de las láminas de MoS₂ disminuyen, también decrece la superficie activa donde las olefinas pueden reaccionar. En concordancia con esta interpretación, Fan (2009) encontró que la morfología de las láminas de MoS₂ tiene un efecto más significativo sobre la selectividad de HDS que la estructura del poro o la acidez del catalizador. En este sentido, fue reportado que los catalizadores con láminas de MoS₂ altamente dispersa sobre el soporte y de bajo apilamiento incrementan el número de sitios de adsorción para las olefinas, lo que promueve la actividad de hidrogenación de olefinas, y en consecuencia se obtiene una indeseable selectividad. Mientras que, cuando láminas de MoS₂ tienen una dispersión pobre y alto grado de apilamiento se produce un decrecimiento del número de sitios de adsorción, pero también una pobre accesibilidad a los sitios de adsorción de compuesto azufrados, lo que resulta en un catalizador con actividad y selectividad indeseable. De manera que, para un catalizador de desulfuración ideal es crucial un adecuado compromiso entre la dispersión y el grado de apilamiento (Fig. 71).

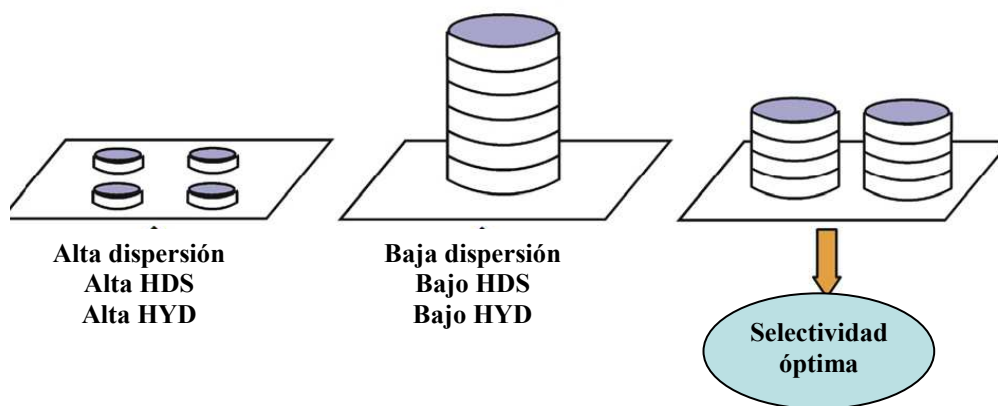


Fig. 71. Interpretación de los modelos de la estructura CoMo en el desempeño catalítico hacia HDS selectivo

Lo antes expuesto esta en contradicción con los resultados obtenidos, ya que se halló que el catalizador de referencia, caracterizado por la presencia de láminas simples de mayor tamaño, presenta la mejor selectividad o menor actividad hacia la hidrogenación. La contradicción puede ser explicada en términos de efectividad de promoción, es decir, el desempeño de catalizadores de hidrotratamiento no solo depende de las propiedades estructurales de MoS_2 , sino también de cómo el cobalto promueve las reacciones de HDT, y además de cómo el sulfuro de metal interactúan con el soporte. Por lo tanto, los catalizadores de hidrotratamiento no son un sistema simple y no puede ser considerado un sistema estático y aislado, sino por el contrario un sistema dinámico, cuyas características serán determinadas con las condiciones de entorno y las modificaciones que por este sean introducidas.

CONCLUSIONES

1. El catalizador de referencia es menos activo que los catalizadores preparados con diferentes diámetros de poros, y entre estos los catalizadores la actividad aumenta de $C-60 \approx C-100 > C-150$. De esta serie de catalizadores preparados el catalizador C-150, fue el que presentó mejor desempeño en virtud que presenta una selectividad hacia la hidrogenación de olefinas comparable con el catalizador de referencia.
2. La menor actividad del catalizador C-150 con respecto a C-60 y C-100 puede ser explicada por la pérdida significativa de área superficial, lo que implica que puede poseer una menor capacidad de dispersión de los metales.
3. Los resultados de caracterización (TPR, TPRS, XPS, MET) indicaron que el catalizador de referencia presenta una baja dispersión, lo cual explica su baja actividad tanto en HDS como en HYD.
4. La distribución de tamaño de poro en el rango de 20-150 Å, no parece tener un efecto significativo sobre la selectividad de los catalizadores.
5. El estudio realizado permitió definir una estrategia de caracterización de catalizadores de HDS selectivo, la cual puede ser entendida como:
 - Los resultados obtenidos por TPS, TPR, XPS proveen información limitada acerca de la dispersión de catalizadores de HDS.
 - Los resultados de dispersión obtenidos por MET y TPRS muestran buenas correlaciones con la actividad.

- El contenido de sitios ácidos Lewis y la concentración de grupos OH ácidos, podrían tener influencia sobre las reacciones de hidrogenación y isomerización de olefinas, respectivamente.
6. Se encontró proporcionalidad satisfactoria entre el consumo de hidrógeno a temperatura bajas del perfil de reducción de sulfurados (TPRS) con la actividad de los catalizadores tanto para las reacciones de desulfuración como para reacciones de hidrogenación. Esta linealidad soporta la propuesta que el hidrógeno es consumido por reacciones de reducción de azufre no estequiométrico adsorbido en sitios activos, o que el hidrógeno puede ser adsorbido sobre sitios de coordinación insaturados de Mo (CUS). De manera que, la técnica de TPRS provee un método potencial para determinar la cantidad de sitios activos disponibles en catalizadores de hidrotratamiento.
 7. Las reacciones de HDS y HYO muestran tendencias paralelas, lo que parece indicar que las reacciones de desulfuración e hidrogenación pudiesen ocurrir sobre los mismos sitios activos. Por lo tanto, el problema de desulfuración selectiva podría estar limitado catalíticamente, requiriéndose desarrollos y mejoras en el proceso.

BIBLIOGRAFÍA

Arnoldy P., Franken M.C., Sheffer B., Moulijn J.A. (1985). Temperature-programmed reduction of CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. (96), 381-395p.

Arnoldy P., Van den Heukant J.A.M., De Bok G.D., y Moulin J.A. (1985). Temperature-programmed sulfiding of MoO₃/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. (92), 35-55p.

Axens-IFP group Technologies (2003). Prime G+. Disponible: www.Axens.com.

Babich I. V., Moulijn J. A.(2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*. (82), 607-631p.

Berhault G., Lacroix M., Breysse M., Maugé F., Lavalley J., Nie H., y Qu L. (1998). Characterization of Acidic Sites of Silica-Supported Transition Metal Sulfides by Pyridine and 2,6 Dimethylpyridine Adsorption: Relation to Activity in CH₃SH Condensation. *Journal of Catalysis*. (178), 555-565p.

Bouwens S., Van Zon F., Van Dijk M., Van der Kraan A., Beer J., Van Veen J. y Koningsberger D. (1994). On the Structural Differences Between Alumina-Supported CoMo Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported CoMo Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS. *Journal of Catalysis*. (146), 375-393p.

Breysse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M. (2003). Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*. (86), 5-16p.

Breysse M., Djega-Mariadass G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M (2003). Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. *Catalysis Today*. (84), 129-138p.

Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F. (2005). On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General*. (278), 143-172.

Candia R., Clausen Bjerne S., Topsøe H. (1982). The origin of catalytic synergy in unsupported Co-Mo HDS catalysts. *Journal of Catalysis*. (77), 564-566p.

Carlsson A., Bronson M., Topsøe H. (2004). Morphology of WS₂ nanoclusters in WS₂/C hydrodesulfurization catalysts revealed by high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) imaging. *Journal of Catalysis*. (227), 530-536p.

Cedeño L., Cid R., Bendezú S., Fierro J.L.G., López Agudo A. (2002). XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Porlamar, Venezuela.

Chianelli R.R., Ruppert A.F., Yacaman M.J., Vasquez-Zavala A. (1995). HREM studies of layered transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today*. (23), 269-281p.

Daage M. y Chianelli R.R. (1994). Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *Journal of Catalysis*. (149), 414-427p.

Eijsbouts S., van den Oetelaar L.C.A., van Puijenbroek R.R. (2005). MoS₂ morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al₂O₃ and Co–Mo/Al₂O₃ hydroprocessing catalysts. *Journal of Catalysis*. (229), 352-364p.

Eijsbouts S., Heinerman J.I.L, Elzerman H.J.W. (1995). *Applied Catalysis A*. MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts: I. Semi-quantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results. Correlations between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activities and MoS₂ dispersion. (105), 53-68p.

Emeis C.A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*. (141), 347-354p.

Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. (2000). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Volumen 2. Wiley-VCH.

ExxonMobil (2003). Scanfining Process. Disponible: www.Exxon-Mobil.com.

Fan Y., Shi G., Liu H., Bao X.. (2009). Morphology tuning of supported MoS₂ slabs for selectivity enhancement of fluid catalytic cracking gasoline hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. (91) 73–82p.

Flego C., Arrigoni V., Ferrari M., Riva R., Zanibelli L. (2001). Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts. *Catalysis Today*. (65) 265-270p.

Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P. (2008). Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study. *Catalysis Today*. (130), 149-159 p.

Girgis M.J. y Gates B.C. (1991). Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. (30), 2021-2058p.

Gregg, S.J. y Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd Ed. New York.

Hargreaves A.E. y Ross J.R.H (1979). An investigation of the mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided Co-Mo/Al₂O₃ catalysts: II. The effect of promotion by cobalt on the C-S bond cleavage and double-bond hydrogenation/dehydrogenation activities of tetrahydrothiophene and related compounds. Journal of catalysis. (56), 363-376p.

Hatanaka S. y Yamada M. (1997). Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 1. Inhibiting Effects of Olefins on HDS of Alkyl(benzo)thiophenes Contained in Catalytic Cracked Gasoline. Industrial & Engineering Chemistry Research. (36) (36), 1519-1523p.

Hatanaka S. y Yamada M. (1997). Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site. Industrial & Engineering Chemistry Research. (36), 5110-5117p.

Hatanaka S. y Yamada M. (1998). Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 3. Selective Catalytic Cracked Gasoline Hydrodesulfurization on the Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst Modified by Coking Pretreatment. (37), 1748-1754p.

Iwamoto R., Inamura K., Nozaki T., Ilino A. (1997). Effect of cobalt on the sulfiding temperature of CoO-MoO₃/Al₂O₃ studied by temperature programmed sulfiding. Applied catalysis A: General. (163), 217-225p.

Iwata Y., Sato K., Yoneda T., Miki Y., Sugimoto Y., Nishijima A., Shimada H. (1998). Catalytic functionality of unsupported molybdenum sulfide catalysts prepared with different methods. Catalysis Today. (45), 353-359p.

Klimova T., Solís Casado D., Ramírez J. (1998). New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides. Catalysis Today. (43), 135-146p.

Knözinger H. y Ratnasamy P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. Catalysis Reviews: Science and Engineering. 17 (1978) 31-70p.

Knudsen K.G., Copper B.H., Topsøe H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. Applied Catalysis: General. (189), 205-215p.

Lauritsen J. V., Helveg S., Lagsgaard E., Clausen B.S., Stensgaard I., Topsøe H., y Besenbacher F. (2001). Atomic-Scale Structure of Co-Mo-S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. Journal of Catalysis. (197), 1-5p.

Lauritsen J. V., Nyberg M., Norskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E. y Besenbacher F. (2004). Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy. *Journal of Catalysis*. (224), 94-106p.

Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. (2007). Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*. (249), 220-233 p.

Lee H.C. y Butt J.B. (1977). Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene. *Journal of Catalysis*. (49) 320-331p.

Leofanti G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Borbiga S., y Zecchina A. (1997). Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*. (34), 307-327p.

Leonard L., Kokayeff P. (2006). AIChE Spring National Meeting.

López Cordero R. y López Agudo A. (2000). Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*. (202), 23-35p.

López Cordero R., Gil Llambia F.J., López Agudo A. (1991). Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of Mo/O₃Al₂O₃ and Mo/O₃SiO₂ catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading. *Applied Catalysis*. (74), 125-136p.

Mangnus P., Riezebos A., van Langeveld A.D., y Moulijn J.A. (1995). Temperature-Programmed Reduction and HDS Activity of Sulfided Transition Metal Catalysts: Formation of Nonstoichiometric Sulfur. *Journal of Catalysis*. (151) 178-191p.

Martínez N., Lujano J., Alvarez N., Machado F., Lopez C. (1993). U.S. 5, 254,327.

Massoth F.E., Chung K.S. (1981). Studies of Molybdena-Alumina Catalysts IX. Effect of Cobalt on Thiophene Hydrodesulfurization. *Studies in Surface Science and Catalysis*. (7), 629.

Mey D., Brunet S., Canaff C., Maugé F., Bouchy C., Diehl F. (2004). HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. *Journal of Catalysis*. (227) 436-447p.

Miller J.T., Reagan W.J., Kadul J.A., Marshall C.L., y Kropf A.J (2000). Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS₂ Catalysts: The Role of Cobalt. *Journal of Catalysis*. (193) 123-131p.

- Mochizuki T., Hideyuki H., Toba M., Miki Y. y Yoshimura Y. (2008). Effects of Acidic Properties on the Catalytic Performance of CoMo Sulfide Catalysts in Selective Hydrodesulfurization of Gasoline Fractions. *Energy and Fuel*. (22), 1456–1462p.
- Morterra C., Bolis V., y Magnacca G. (1994). IR Spectroscopic and Microcalorimetric Characterization of Lewis Acid Sites on (Transition Phase) Al₂O₃ Using Adsorbed CO. *Langmuir*. (10), 1812-1824p.
- Moterra C. y Magnacca G. (1996). A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*. (27), 497-532p.
- Muralidhar G., Massoth F. E., Shabtai J. (1984). Catalytic functionalities of supported sulfides : I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst. *Journal of Catalysis*. (85) 44-52p.
- Okamoto Y. y Imanaka T. (1988). Interaction Chemistry between Molybdena and Alumina: Infrared Studies of Surface, Hydroxyl Groups and Adsorbed Carbon Dioxide on Aluminas Modified with Molybdate, Sulfate, or Fluorine Anions *Journal of Physical Chemistry*. (92), 7102–7112p.
- Okamoto Y., Tomioka H., Imanaka T., y Teranishi S. (1980). Surface structure and catalytic activity of sulfided MoO₃/Al₂O₃ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities. *Journal of Catalysis*. (66), 93-100p.
- Salazar, M. (2003) Evaluación de catalizadores a base de platino soportado sobre materiales tipo MFI y mesoporosos en la transformación de n-pentano. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Sheffer B., Dekker N.J., Mangnus P.J., y Moulijn J.A. (1990). A temperature-programmed reduction study of sulfided Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Journal of catalysis*. (121), 31-46p.
- Song C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*. (86), 211-263 p.
- Stevens C. (Julio 2000). H₂S Recombination with olefin. UOP Memorandum.
- Toba M., Miki Y., Matsui T., Harada M., Yoshimura Y. (2007). Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. (70), 542–547p.
- Topsøe H., Hinnemann B., Norskov J.K., Lauritsen J.V., Besenbacher F., Hansen P.L., Hytoft G., Egeberg R.G., Knudsen K.G. (2005). The role of reaction pathways

and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*. (107-108), 12-22p.

Topsøe John R. y Boudart M. (1995). *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*. Volumen 11. Springer. Berlin.

Topsøe N. y Topsøe H. (1993). FTIR Studies of Mo/Al₂O₃-Based Catalysts : I. Morphology and Structure of Calcined and Sulfided Catalysts. *Journal of Catalysis*. (139) 631-640p.

UOP (2001). ISAL Process. Disponible: com. www.uop.com.

UOP (2005). SelectFininingTM Process. Disponible: www.UOP.com.

Van Parij I.A. y Froment G.F.. (1986) *Industrial & Engineering Chemistry Products and Derivates*. (25), 431.

Webb A.P, Orr C., Yunes S.Y., Camp R.W., Olivier J.P. (1997). *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. 1ra Ed. United States of America.

Zepada T.A., Pawelec B., Fierro J.L.G., Halachev T. (2006). Effect of Ti on the catalytic properties of CoMo/Ti(x)-HMS catalysts in the reaction of hydrodesulfurization of 4-ethyl-6-methyl dibenzothiophene. *Journal of catalysis*. (242), 254-269p.