



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Postgrado en Química

***Actividad de catalizadores bimetálicos y trimetálicos
depositados sobre soportes modificados hacia reacciones
de HDS de gasóleos de vacío***

Tesis Doctoral,
presentada ante la ilustre Universidad Central de Venezuela
por la Licenciada Clarimar Alejandra Camacho Mora,
para optar al título de Doctora en Ciencias, Mención Química
Tutor: Prof. Carmelo Bolívar

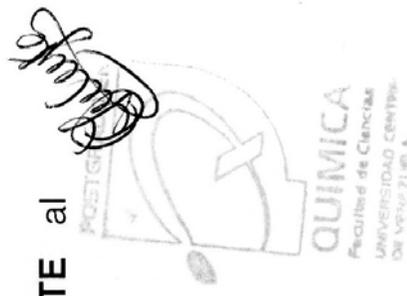
Caracas, Venezuela
Junio de 2014



VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **Tesis Doctoral** presentada por: **CLARIMAR ALEJANDRA CAMACHO MORA**, Cédula de identidad N° 16.952.152, bajo el título **“ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Y TRIMÉTÁLICOS DEPOSITADOS SOBRE SOPORTES MODIFICADOS HACIA REACCIONES DE HDS DE GASÓLEOS DE VACÍO”**, a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

- 1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 08 de Octubre de 2014 a las 02:00 PM., para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en Salón Beta, 3er. Piso, Escuela de Química, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.
- 2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por la autora, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado
- 3.- El jurado por unanimidad decidió otorgar la calificación de **EXCELENTE** al presente trabajo por considerarlo de excepcional calidad.



UNANIMIDAD otorgar la calificación de **EXCELENTE** al presente trabajo.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 08 días del mes de Octubre del año 2014, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinador del jurado el Dr. Carmelo Bolívar.

El presente trabajo fue realizado bajo la dirección del Dr. Carmelo Bolívar



Dr. Paulino Betancourt/ C.I. 6.508.770
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dr. Sócrates Acevedo / C.I. 2.943.787
Universidad Central de Venezuela
Jurado designado por el Consejo
de la Facultad



Dra. Omayra Delgado/ C.I. 12.484.540
PDVSA/INTEVEP

Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado

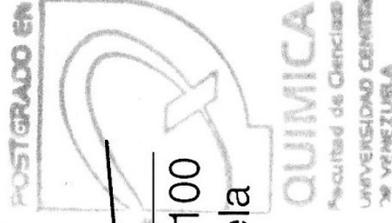


Dr. Joaquín Brito / C.3.816.039
IVIC

Jurado designado por el Consejo
de Estudios de Postgrado



Dr. Carmelo Bolívar / C.I. 2.117.100
Universidad Central de Venezuela
Tutor



Dedicatoria

A mi abuela Margot,

Por su amor

Por su paciencia

Por su Fe

Por no olvidarme pese a que los años se roban sus recuerdos.

¡Te amo!

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a quienes me han apoyado para cumplir una meta más en mi vida. Porque las cargas han sido más livianas y el triunfo más emotivo, gracias a su formación, solidaridad, fe y esperanza.

- **Universidad Central de Venezuela**, a la Facultad de Ciencias y a la Escuela de Química por formarme profesionalmente. Me siento muy orgullosa de ser egresada de La Casa que Vence las Sombras y de seguir siendo ¡ucevista!
- **Profesores de la Escuela de Química**, quienes han contribuido con mi formación profesional y se esfuerzan cada día por educar a jóvenes llenos de expectativas y sueños sobre esta ciencia tan maravillosa como lo es la Química.
- **Profesor Carmelo Bolívar**, quien además de ser mi tutor es mi amigo. Gracias profesor por sus consejos, apoyo y confianza durante estos años. Deseo expresar el respeto y admiración que siento hacia usted por formar sin mezquindad a sus pupilos y bajo la convicción de que ellos deben ser mejores que usted.
- **Profesora Mireya Goldwasser**, por contribuir con mi formación durante el postgrado y a su apoyo incondicional. Gracias profesora por su ayuda, carisma y positivismo.
- **Red Interamericana de Ciencias y a su programa de Mujeres en Ciencias**, por brindarme la oportunidad de realizar pasantías referentes a

mi Tesis Doctoral en la Universidad de California Riverside. Igualmente quiero agradecer a la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales de Venezuela por postularme y apoyarme para la obtención de la beca.

- **Universidad de California Riverside**, primordialmente al Prof. Francisco Zaera quien contribuyó significativamente a la comprensión de la superficie de los catalizadores y a su grupo de laboratorio: Ilkeun Lee, Yang Li, Juan Pablo Simonovis, Carlos Guzmán y Fernando Plascencia, quienes me colaboraron pacientemente en la realización de cada uno de mis experimentos e hicieron más amena mi estadía en Riverside. Thanks!
- **Universidad de Calgary**, el Profesor Carlos Scott y Héctor Guzmán por su colaboración en la realización de análisis de XPS. Prof. Carlos y Héctor, aprecio mucho su confianza hacia mi.
- **Laboratorio de Análisis Elemental del Centro de Química del IVIC**, principalmente a la Lic. Eleinne Severino, quién realizó Análisis de Nitrógeno total a las muestras de los gasóleos de vacío.
- **A mis compañeros del Laboratorio de Química del C1**, gracias por su colaboración. Especialmente a Juan Álvarez, mi gran amigo.
- **Mis compañeros del Laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos**, Doris, Johanny, Max, Juan Pablo, Mery, Juan, Yusbeyka, Francisco, Marianny y Norielys. Porque este trabajo, forma parte de un proyecto en conjunto y está completo gracias a su esfuerzo también. Su compañía ha sido importante para mi a lo largo de estos 5 años.

- **A mis amigos**, que me han acompañado en los momentos gratos y no tan gratos de mi vida ofreciéndome no sólo su colaboración sino también su comprensión y cariño. A ustedes y a sus familias ¡muchas gracias!
- **Mi gratitud a mi familia**, por su apoyo, paciencia y comprensión. Gracias, mamá, papá, abuela, hermanos, tíos y primos, su confianza y amor hacia mí es enorme y le dan fuerzas a mi vida.

Resumen

En este trabajo se diseñaron catalizadores bimetálicos y trimetálicos con 4% de carga metálica en base a sulfuros de CoMo, NiMo, CoNiMo, CoFeMo y NiFeMo, empleando un método de síntesis que involucró la modificación de los soportes alúmina y gel de sílice con un compuesto órgano-metálico. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de XPS e IR-TF adsorbiendo como moléculas sondas CO y trans-buteno. Los análisis de caracterización revelaron la presencia de sulfuros mixtos y puros en los catalizadores sintetizados. Asimismo, las energías de adsorción de CO fueron determinadas mediante la ecuación de Redhead e indicaron la existencia de diferentes geometrías de coordinación de los sitios activos de Mo, Co y Ni en los catalizadores trimetálicos, con respecto a los catalizadores bimetálicos.

La actividad de los catalizadores se evaluó en el proceso de hidrotratamiento de gasóleos de vacíos (HVG0 y VGO). Se determinó que la adición de un segundo metal promotor aumenta significativamente la conversión de azufre de las cargas hidrotratadas. Igualmente se estudió la reactividad de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos y la reactividad de los compuestos organosulfurados más refractarios, observándose una disminución mayor al 50% de estos compuestos en las cargas hidrotratadas. El aumento de la actividad de los catalizadores trimetálicos se podría deber a la presencia de sitios activos que favorecen las reacciones de hidrogenación (Ni), desulfuración (Co) e hidrogenólisis (Fe) de los compuestos organosulfurados consecutivamente.

Lista de acrónimos

BNT: Benzonaftatíofeno.

BT: Benzotíofeno.

C_nBT: Benzotíofenos sustituidos con cadenas de *n* átomos de carbono.

C_nDBT: Dibenzotíofenos sustituidos con cadenas de *n* átomos de carbono.

Co_{4c}: Cobalto tetra-coordinado.

DMDBT: dimetil-DBT: dimetil-dibenzotíofeno.

4,6-DMDBT: 4,6-dimetil-DBT: 4,6-dimetil-dibenzotíofeno.

f_{BT}: Compuestos pertenecientes a la familia del benzotíofeno.

f_{DBT}: Compuestos pertenecientes a la familia del dibenzotíofeno.

f_{FNT}: Compuestos pertenecientes a la familia del fenantrotíofeno.

f_{BNT}: Compuestos pertenecientes a la familia del benzonaftatíofeno.

FNT: Fenantrotíofeno.

HDS: Hidrodesulfuración.

HDT: Hidrotratamiento.

HVGO (*siglas en inglés de high vacuum gas oil*): Gasóleo de alto vacío.

MDBT: metil-dibenzotíofeno.

4- MDBT: 4-metil-dibenzotíofeno.

Mo_{4c}: sitios de Mo tetra-coordinados.

Mo_{5c}: sitios de Mo penta-coordinados.

Mo_{6c}: sitios de Mo hexa-coordinados.

-M: arista metálica.

Ni_{4c}: Ni tetra-coordinado.

PAH (*siglas en inglés de polycyclic aromatic hydrocarbons*): hidrocarburos policíclicos aromáticos.

PASH (*siglas en inglés de polycyclic aromatic sulfur hydrocarbons*): hidrocarburos policíclicos aromáticos de azufre.

-S: arista de azufre.

VGO: (*siglas en inglés de vacuum gas oil*): Gasóleo de vacío.

Índice General

| | |
|---|---------|
| Capítulo 1. Introducción..... | 5-38 |
| Capítulo 2. Metodología Experimental..... | 39-52 |
| Capítulo 3. Caracterización de gasóleos de vacío..... | 53-66 |
| Capítulo 4. HDT empleando catalizadores en base a MoS ₂ | 67-81 |
| Capítulo 5. HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo..... | 82-98 |
| Capítulo 6. HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo..... | 99-114 |
| Capítulo 7. HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo..... | 115-138 |
| Capítulo 8. HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo..... | 139-153 |
| Capítulo 9. HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo..... | 154-172 |
| Capítulo 10. Discusión de Resultados..... | 173-209 |
| Capítulo 11. Conclusiones..... | 210-212 |

Capítulo 1. Introducción

Índice

| | |
|---|----|
| 1.1 Antecedentes..... | 8 |
| 1.2 Revisión Bibliográfica..... | 13 |
| 1.2.1 Hidrotratamiento..... | 13 |
| 1.2.1.1 Hidrodesulfuración..... | 14 |
| 1.2.1.2 Aspectos termodinámicos de las reacciones de HDS..... | 15 |
| 1.2.1.3 Cinética de las reacciones de HDS..... | 16 |
| 1.2.2 Catalizadores de HDT..... | 23 |
| 1.2.2.1 Sulfuración de los catalizadores de HDT..... | 26 |
| 1.2.2.2 Sulfuración ex-situ e in-situ..... | 28 |
| 1.2.3 Desactivación de los catalizadores de HDT..... | 29 |
| 1.2.3.1 Sinterización..... | 29 |
| 1.2.3.2 Segregación del promotor..... | 29 |
| 1.2.3.3 Deposición de metales..... | 30 |
| 1.2.3.4 Deposición de coque..... | 30 |
| 1.2.3.5 Adsorción de compuestos nitrogenados..... | 30 |
| 1.2.4 Catalizadores comerciales de HDT..... | 31 |
| 1.2.5 Otras tecnologías para la eliminación de azufre..... | 33 |
| 1.2.5.1 Adsorción de azufre..... | 33 |
| 1.2.5.2 Biodesulfuración..... | 34 |

| | |
|--|----|
| 1.2.5.3 Oxidación de azufre..... | 34 |
| 1.2.5.4 Obtención de diesel a partir del proceso Fischer-Tropsh y biodiesel | 34 |
| 1.3 Objetivos..... | 35 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Espectro de UV-Vis RD de los precursores catalíticos de Co soportados por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 | 9 |
| Figura 1.2. Espectro de UV-Vis RD de los precursores catalíticos de W soportados por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 | 9 |
| Figura 1.3. Difractogramas correspondientes a: a) Soporte: sepiolita; b) Catalizador de W; c) Catalizador de níquel; d) Catalizador 20%Ni-80%W e) Sepiolita Tratada térmicamente a 850°C (no se observan las fases correspondientes a los sulfuros metálicos)..... | 10 |
| Figura 1.4. Micrografía correspondiente al catalizador monometálico de W soportado por sepiolita, tratado térmicamente con N_2 | 10 |
| Figura 1.5. Micrografía correspondiente un catalizador bimetálico 20%Ni-80%W soportado por sepiolita, tratado térmicamente con N_2 | 11 |
| Figura 1.6. Gráfico de la expresión de velocidad de segundo orden para la reacción de HDS de un residuo atmosférico..... | 20 |
| Figura 1.7. Cinética de la reacción de HDS de un residuo atmosférico..... | 21 |
| Figura 1.8. Distribución de tamaño de poro de catalizadores de hidrotratamiento..... | 25 |
| Figura 1.9. Efecto del tamaño de partícula en la reacción de HDS..... | 26 |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1 Valores de las constantes de equilibrio para algunas reacciones de HDS..... | 16 |
| Tabla 1.2. Composición típica de los catalizadores de HDT..... | 24 |
| Tabla 1.3. Reactividad relativa de los catalizadores de HDT..... | 24 |

En la actualidad los niveles de contaminación ambiental han aumentado a causa del desarrollo industrial y automotriz, así como baja calidad de los crudos que alimentan las refinerías, los cuales son cada vez más pesados y poseen gran cantidad de compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados como vanadio y níquel. Estos factores hacen necesario el establecimiento de normas de control ambiental muy estrictas, las cuales exigen el cumplimiento de rigurosos y específicos estándares para combustibles; como lo es la disminución del contenido de azufre y nitrógeno de los combustibles a fin de disminuir las emisiones de SO_x y NO_x a la atmósfera.

El hidrotratamiento se ha convertido en uno de los procesos más importantes en la refinación del petróleo y consume la mayor cantidad de catalizadores anualmente, esto puede deberse a diferentes motivos: la protección de catalizadores utilizados en otros procesos de la refinería (como por ejemplo la FCC), la disminución de las emisiones de SO_x y NO_x , al aire, por la combustión de moléculas orgánicas, la mejora de las propiedades finales de los productos de refinación (olor, color, estabilidad) y la valorización de alimentaciones pesadas.

Debido a la baja calidad de los crudos venezolanos, principalmente del tipo pesados y extrapesados, es necesario el desarrollo de nuevos procesos y la mejora de los ya existentes para poder tratar este tipo de crudos y lograr un máximo aprovechamiento de los mismos. Nuestro grupo de investigación, está enfocado en el estudio de reacciones que se llevan a cabo en procesos de HDT, específicamente en las reacciones de HDS y HDN de fracciones de refinerías, como HVGO y VGO, los cuales constituyen la alimentación del proceso de FCC para la producción de combustibles. Nuestro principal objetivo, es el diseño de catalizadores en base a Mo, CoMo, NiMo, CoNiMo, NiFeMo y CoFeMo más activos y selectivos que los catalizadores comerciales, para hidrotratar fracciones de crudos. El método de preparación implica la modificación de soportes convencionales (γ -alúmina y gel de sílice), con un compuesto organometálico, la adición de la fase activa mediante un método de adsorción e intercambio y la sulfuración empleando como agente sulfurante una mezcla de disulfuro de carbono e hidrógeno.

1.1 Antecedentes

La síntesis de catalizadores mediante el procedimiento de adsorción e intercambio en soportes modificados con γ -aminopropiltriétoxissilano, es una buena alternativa para el diseño de catalizadores de HDT de cortes de crudos, dado que los catalizadores poseen una elevada dispersión, tamaños de partícula en el orden de los nanómetros y una alta actividad catalítica en las reacciones de HDS. Otro atractivo de este método de síntesis es el bajo contenido de carga metálica ($< 4\%$), ya que, los catalizadores comerciales poseen entre 12 y 15% de fase metálica, esta ventaja tendría un impacto económico en los procesos de HDT, ya que economizaría los costos de producción del catalizador y por ende del proceso.

Estudios realizados anteriormente en nuestro grupo, utilizando el método de síntesis, citado anteriormente, han conducido a resultados prometedores en cuanto a la actividad catalítica de los mismos. A continuación se resumen los aspectos más relevantes obtenidos en cada una de las investigaciones.

La modificación del soporte con γ -aminopropiltriétoxissilano (GAPS) ^[1-4], permite adicionar la carga metálica al soporte. Un estudio ^[4], empleando precursores catalíticos en base a CoW demostró mediante la técnica de Reflectancia Difusa que los iones Co^{2+} , están presentes en la superficie del soporte con una geometría tetraédrica, mientras que en el caso del precursor de tungsteno se observó la banda característica del anión WS_4^{2-} , como se aprecia en las figuras 1.1 y 1.2. Los resultados obtenidos mediante la técnica de Reflectancia Difusa para los precursores de Co determinaron que por este método de preparación es posible eliminar las espinelas formadas entre el ión Co^{2+} y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que no se observaron las bandas características de este tipo de estructura.

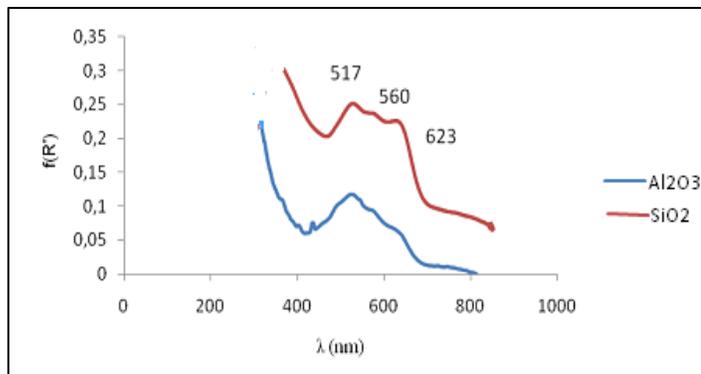


Figura 1.1. Espectro de UV-Vis RD de los precursores catalíticos de Co soportados por γ - Al_2O_3 y SiO_2 [4]

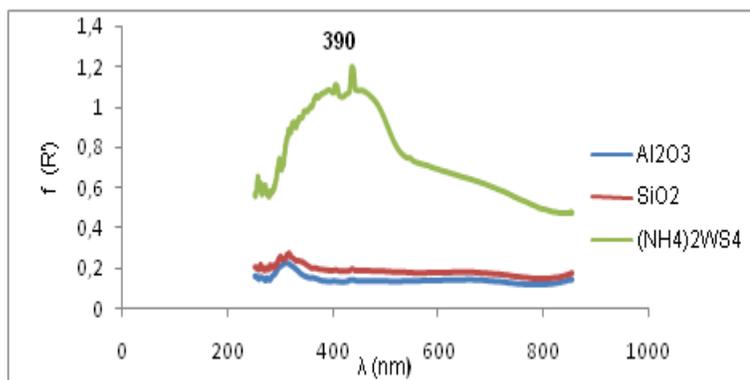


Figura 1.2. Espectro de UV-Vis RD de los precursores catalíticos de W soportados por γ - Al_2O_3 y SiO_2

[4]

Otra ventaja que señalan los autores con respecto al uso del GAPS como agente modificante se debe a que la presencia de compuestos orgánicos, permite la formación de una superficie carbonosa *in-situ*, durante la activación del catalizador, la cual sirve de soporte a la carga metálica. Mediante la técnica de Rayos X no fue posible observar los picos de difracción característicos de los sulfuros metálicos [1,2], probablemente por dos razones, la primera es el bajo contenido metálico y/o alta dispersión de los sulfuros metálicos y la segunda el enmascaramiento de los picos de difracción por parte del patrón de difracción del soporte, como se puede observar en la figura 1.3. Empleando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión en el modo STEM, se determinó [1] una alta dispersión de los sulfuros de W y Ni, el tamaño de partícula se estimó en el orden de los nm, como se aprecia en las figura 1.4 y 1.5 y se propuso que este resultado se podría deber a

que la formación de la fase activa es simultánea a la formación del material carbonoso y actúa como elemento estabilizador de la fase metálica.

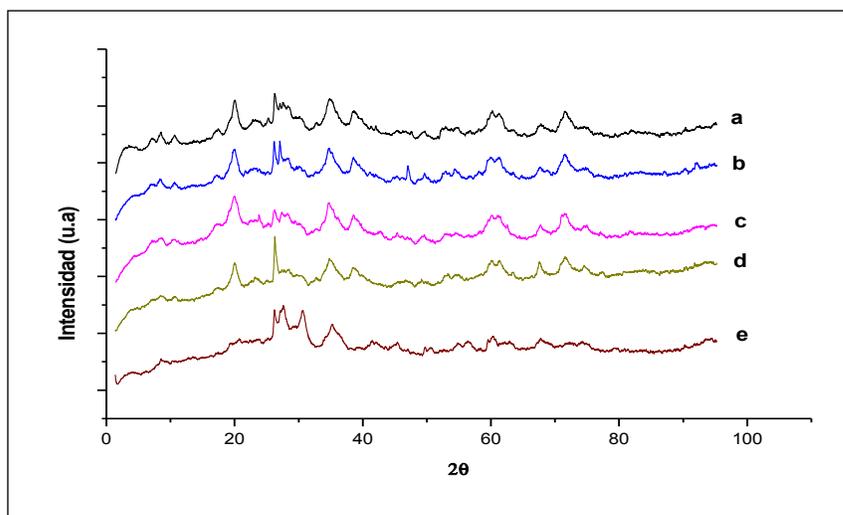


Figura 1.3. Difractogramas correspondientes a: **a)** Soporte: sepiolita; **b)** Catalizador monometálico de W; **c)** Catalizador monometálico de níquel; **d)** Catalizador 20%Ni-80%W **e)** Sepiolita Tratada térmicamente a 850°C (no se observan las fases correspondientes a los sulfuros metálicos) ^[1]

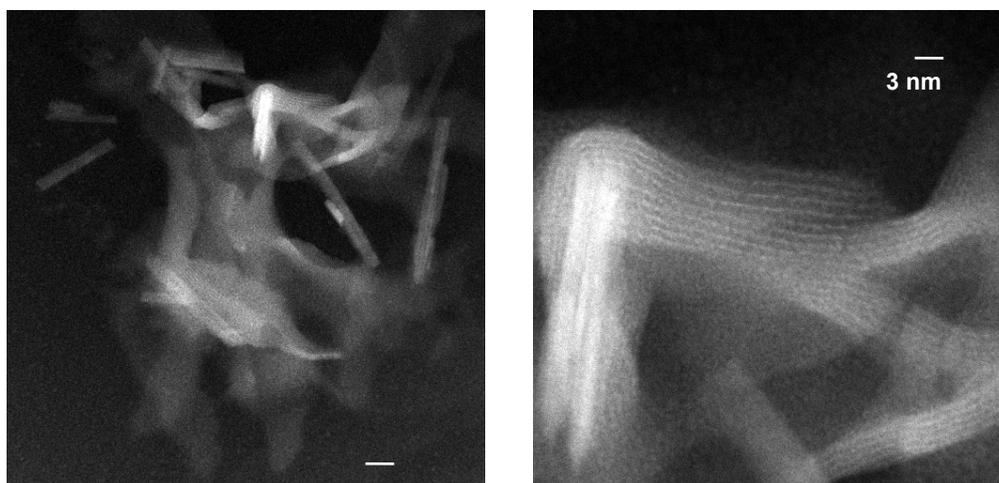


Figura 1.4. Micrografía correspondiente al catalizador monometálico de W soportado por sepiolita, tratado térmicamente con N₂ ^[1]

Los materiales carbonosos son de gran interés para ser utilizados como un potencial adsorbente de hidrógeno, a causa de su rápida cinética de adsorción-desorción. El carbón activado con alta área específica revela una buena capacidad para el almacenamiento de hidrógeno, comparado con otros materiales carbónicos, tales como, nanotubos de carbón y nanofibras de carbón [5]. El almacenamiento de hidrógeno en materiales carbonosos por el fenómeno de *spillover* del hidrógeno fue reportado en varios artículos [6-9]. Estudios [8,9], proponen que el efecto *spillover* puede contribuir a explicar el aumento observado en el almacenamiento de hidrógeno en nanoestructuras de carbón, en donde se depositan o soportan metales como Pd, Pt y Ni. También se ha determinado en dichas investigaciones que los catalizadores en base a Ni permiten adsorber y disociar moléculas de hidrógeno para formar enlaces C-H_n en la estructura del carbón [8,9].

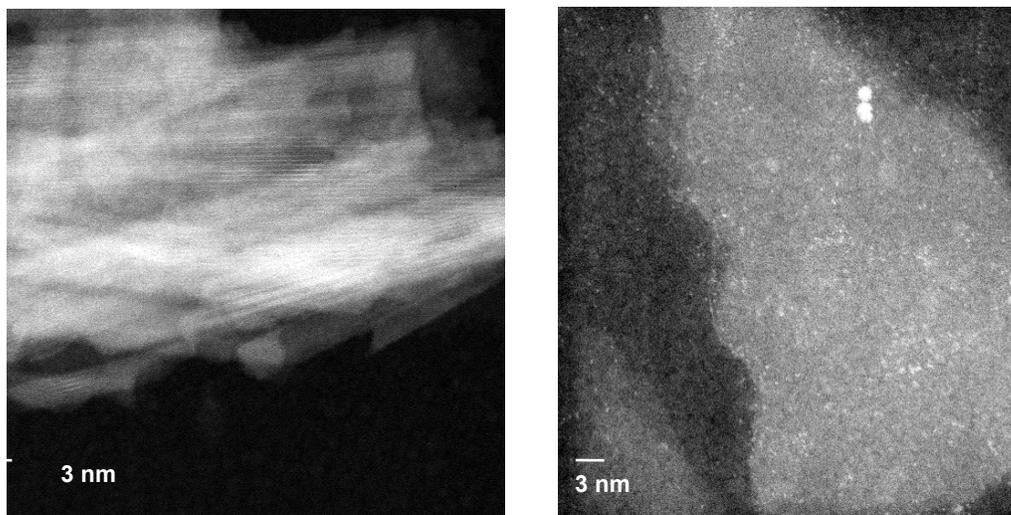


Figura 1.5. Micrografía correspondiente un catalizador bimetalico 20%Ni-80%W soportado por sepiolita, tratado térmicamente con N₂ (la micrografía de la izquierda corresponde a las láminas de sulfuro de W y la de la derecha corresponde al sulfuro de Ni) [1].

Investigaciones [4,10,11], con catalizadores depositados sobre distintos soportes modificados establecieron que la actividad no varía significativamente, si se emplea como soporte γ -Al₂O₃ o SiO₂, resultados, congruentes con la hipótesis de que la fase activa se

encuentra dispersa sobre la superficie carbonosa generada durante la activación y no interacciona directamente con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o el SiO_2 . Igualmente se estudió ^[4], la influencia de sales promotoras en la actividad de los catalizadores, en reacciones de HDS de HVGO, determinándose que los catalizadores preparados utilizando oxisales, poseen menor actividad que los catalizadores preparados a partir de tiosales, lo cual se debe posiblemente a la oxidación de la superficie carbonosa, durante el proceso de activación del catalizador, empleando como mezcla sulfurante $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. En trabajos más recientes ^[10,11] se ha demostrado, que el empleo de la mezcla sulfurante CS_2/H_2 favorece la activación de los catalizadores sintetizados mediante sales de óxidos metálicos, ya que durante la descomposición térmica del CS_2 se forma material orgánico, que puede ser oxidado más fácilmente que la superficie carbonosa del catalizador.

El método de síntesis de adsorción e intercambio conduce a la obtención de catalizadores de HDT que son más activos que los catalizadores diseñados por métodos convencionales ^[1-4,10,11]. Los resultados obtenidos en cuanto a la selectividad de los catalizadores sintetizados, para las reacciones de HDT de moléculas modelos como tiofeno ^[2] y dibenzotiofeno ^[1], sugieren que los catalizadores promovidos con Ni favorecen las reacciones de HDS vía hidrogenación, mientras que los catalizadores promovidos con Co o sin promover, favorecen las reacciones de HDS vía desulfuración directa. En el caso de los catalizadores en base a Ni se planteó la posible existencia de un mecanismo de reacción que implica la intervención de $\text{H}\cdot$ proveniente de un proceso de *spillover*, facilitado por NiS altamente disperso. Sin embargo, no se descartó la intervención de una fase mixta tipo NiWS.

Otros estudios ^[12-14], reportaron un aumento en la actividad de los catalizadores en base a sulfuro de FeMo en las reacciones de HDT, debido al efecto sinérgico de Fe sobre el Mo, sin embargo el efecto promotor observado en estos catalizadores es menor al observado en los catalizadores convencionales en base a CoMo y NiMo. Se ha publicado ^[15,16], que la adición de un segundo promotor de Ni o Co aumenta la actividad de los catalizadores en base a FeMo en las reacciones de HDT. Catalizadores en base a FeMo

preparados por el método de adsorción e intercambio ^[17], fueron menos reactivos hacia la reacción de HDS de HVGO que los catalizadores en base a CoMo y NiMo

En la literatura abierta existe poca información sobre el uso de catalizadores trimetálicos ^[17-21], en reacciones de HDT. Sin embargo, se ha reportado ^[19,21] que el método de preparación del catalizador, el proceso de sulfuración y el soporte utilizado pueden influir en el efecto de un promotor adicional. En un trabajo ^[21] donde se empleó catalizadores en base a CoNiMo, se observó un efecto promotor adicional del Ni en los catalizadores en base a CoMo en las reacciones de HDS, el cual está relacionado con un cambio en la simetría del Co. En la reacción de HDN, también se observó un efecto promotor adicional del Ni en catalizadores en base a CoMo, relacionado con la concentración de ambos promotores en superficie ^[21]. Se ha determinado ^[21] que la relación atómica óptima de los promotores Ni/Ni+Co está comprendida entre 0.7 y 0.8.

1.2 Revisión Bibliográfica

1.2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento o hidroprocesamiento, es la tecnología asociada con el mejoramiento de crudo, en la cual se eliminan moléculas de S, N, O y metales contaminantes de los cortes de refinación. Durante el hidrotratamiento, las fracciones de crudo son tratadas empleando un catalizador e hidrógeno, con temperaturas comprendidas entre 200 y 450 °C y presiones entre 5 y 300 bar ^[22]. Numerosas reacciones se llevan a cabo simultáneamente:

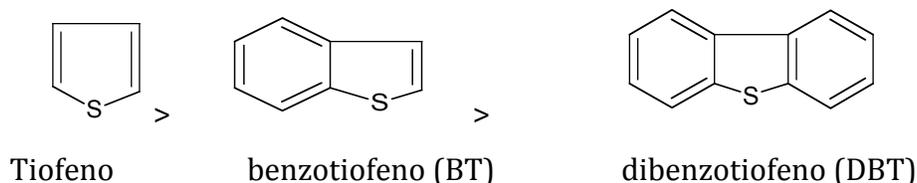
- Hidrogenación de hidrocarburos insaturados
- Hidrocraqueo de moléculas grandes
- Hidrodesulfuración
- Hidrodesnitrogenación
- Hidrodesoxigenación
- Hidrodesmetalización de metalporfirinas de Ni y V.

En la actualidad, todos los productos generados en una refinería son hidrotratados, en alguna etapa de su procesamiento.

Los catalizadores más utilizados a nivel industrial son los catalizadores en base a Co, Ni, Mo y W soportados sobre alúmina. La alúmina posee favorables propiedades químicas, físicas, mecánicas, una alta disponibilidad y un bajo costo. El consumo de crudos a nivel mundial se ha elevado de 70 a 80 millones de barriles por día de 1995 al 2005 y se espera un crecimiento de 90 millones de barriles por día para el 2020; por lo tanto la demanda de catalizadores para hidrotratamiento, debe seguir en crecimiento [22].

1.2.1.1 Hidrodesulfuración

El proceso de hidrodesulfuración permite eliminar el azufre presente en las distintas fracciones de crudo y combustibles fósiles mediante reacción con hidrógeno. La efectividad de dicho proceso depende en gran medida del tamaño de la molécula que contiene el átomo de azufre. El siguiente orden de reactividad ha sido reportado en la literatura [23]:



El orden de reactividad está basado en las bien conocidas observaciones experimentales. Los compuestos orgnosulfurados sin una estructura de conjugación entre el par solitario del átomo de azufre y los electrones π del anillo aromático, incluyendo disulfuros, sulfuros y el tetrahidrotiofeno, exhiben mayor reactividad en la HDS que los tiofenos por un orden de magnitud, ya que poseen mayor densidad electrónica en el átomo de azufre y el enlace C-H es más débil. Las reactividades de los compuestos organosulfurados de 1 a 3 anillos decrecen en el orden tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofeno.

El mecanismo más aceptado para la HDS de los compuestos organosulfurados propone que el clivaje del enlace C-S puede ocurrir por una ruta directa de desulfuración ó por una segunda vía de reacción en la cual el compuesto organosulfurado es primero hidrogenado y luego desulfurado. Ambas vías ocurren paralelamente empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador [23]. Cuando una de las rutas predomina, se puede deber a la naturaleza de los compuestos organosulfurados, a las condiciones de reacción o al catalizador utilizado.

1.2.1.2 Aspectos termodinámicos de las reacciones de HDS

La termodinámica de la reacción de hidrodesulfuración ha sido evaluada a través de las constantes de equilibrio de las reacciones de desulfuración más comunes, o de las reacciones parciales de desulfuración, tales como [24]:

1. Hidrogenación de compuestos modelos para obtener hidrocarburos saturados y H_2S .
2. Descomposición de compuestos modelos para obtener hidrocarburos insaturados y H_2S .
3. Descomposición de alquilsulfuros para obtener tioles y olefinas.
4. Condensación de tioles para obtener alquilsulfuros y H_2S .
5. Hidrogenación de disulfuros para obtener tioles.

Los logaritmos de las constantes de equilibrio para la reducción de los compuestos organosulfurados a hidrocarburos saturados en un amplio intervalo de temperatura son casi todos positivos, indicando que la reacción puede ocurrir, sí el hidrógeno está presente en cantidad estequiométrica. La constante de equilibrio, sin embargo disminuye con el aumento de la temperatura para cada reacción en particular, manteniéndose el valor positivo hasta 425 °C, lo que significa que esta es la máxima temperatura a la cual las reacciones de HDS deben ser realizadas. Los valores señalados en la Tabla 1.1, indican que

la descomposición de los compuestos organosulfurados para obtener hidrocarburos insaturados y sulfuro de hidrógeno, no está favorecido termodinámicamente por debajo de 325 °C y que éstas reacciones no finalizan completamente hasta que se alcancen temperaturas de 625 °C. Sin embargo la descomposición sustancial de los tioles puede ocurrir a temperaturas por debajo de 300 °C; efectivamente (con algunas excepciones) la descomposición de todos los compuestos organosulfurados está favorecida termodinámicamente a temperaturas por debajo de 425 °C.

Tabla 1.1 Valores de las constantes de equilibrio para algunas reacciones de HDS a diferentes temperaturas [24]

| Compuesto organosulfurado | Reacción de HDS ($\log_{10}K_{eqat}$) | | | |
|----------------------------|---|--------|--------|--------|
| | 25 °C | 225 °C | 425 °C | 625 °C |
| Metanotiol | +14.28 | +8.37 | +6.10 | +4.69 |
| Etanotiol | +11.70 | +7.06 | +5.01 | +3.84 |
| 2-Propanotiol | +9.59 | +6.05 | +4.45 | +3.52 |
| 1-Pentanotiol | +10.39 | - | - | - |
| 2-Tiobutano | +22.58 | +13.58 | +9.97 | +7.74 |
| Tiofeno | +30.89 | +12.07 | +3.85 | -0.85 |
| 3-Metiltiofeno | +29.85 | +11.27 | +3.17 | -1.43 |
| 2-Metiltiofeno | +28.91 | +10.84 | +2.94 | -1.55 |
| Etanotiol | -5.98 | -0.83 | +1.34 | +2.53 |
| 1-Propanotiol | - | +0.18 | - | - |
| 2-Propanotiol | -5.51 | -0.16 | +2.06 | +3.26 |
| 2-Metil-2-propanotiol | -4.40 | +0.76 | +2.89 | +4.04 |
| 2-Tiobutano | -9.38 | -2.63 | +0.20 | +1.75 |
| 3-Tiopentano | -9.32 | -2.45 | +0.41 | +2.00 |
| Metanotiol | +3.10 | +1.47 | +0.79 | +0.41 |
| Etanotiol | +3.34 | 1.70 | +0.93 | +0.53 |
| Metanotiol + 2-propanotiol | +2.57 | +1.26 | +0.75 | +0.47 |
| 2,3-Ditiobutano | +13.67 | +8.93 | +6.83 | +5.62 |
| 3,4-Ditiohexano | 13.35 | +8.80 | +6.67 | +5.56 |

1.2.1.3 Cinética de las reacciones de HDS

Los estudios cinéticos utilizando compuestos modelos organosulfurados, han indicado que la cinética de la reacción es de primer orden, con respecto al azufre y que el mecanismo que sigue implica la eliminación del azufre como sulfuro de hidrógeno. Sin

embargo, existe mucho por investigar sobre las velocidades relativas de reacciones de compuestos que se encuentran en el petróleo.

Las reacciones de HDT que involucran la hidrogenólisis de los compuestos organosulfurados son exotérmicas y están favorecidas termodinámicamente, bajo las condiciones de operación usuales. La reactividad de los compuestos organosulfurados depende de la estructura del compuesto, por ejemplo, los mercaptanos tienen una velocidad de reacción mayor que la del tiofeno y éste una velocidad de reacción mayor que la del dibenzotiofeno [24].

Las diferencias estructurales de las moléculas organosulfuradas presentes en el crudo, hace impráctico tener una expresión de velocidad sencilla que sea aplicable a todas las reacciones de HDS. Cada molécula organosulfurada tiene su propia cinética de hidrogenólisis, la cual es compleja a causa de los sucesivos estados de equilibrio que están involucrados y que son frecuentemente controlados por limitaciones de la difusión interna, durante el HDT.

Los compuestos organosulfurados más refractarios son los tiofénicos, es por esta razón que se escogen como compuestos representativos de las corrientes ligeras. La hidrogenólisis del tiofeno ocurre por dos vías distintas. En la primera vía de reacción, el tiofeno se transforma a butilmercaptano, y se encuentran en equilibrio con buteno y dibutiltioéter, finalmente se transforma a buteno y sulfuro de hidrógeno. Es muy poco probable que el tiofeno y el dibutilsulfuro puedan sufrir una hidrogenólisis directa con producción de sulfuro de hidrógeno, sin embargo, es posible que los butilmercaptanos puedan descomponerse mediante dos vías paralelas [24]:

1. La desulfuración del mercaptano en los sitios activos del sulfuro metálico o en los sitios ácidos de la alúmina, seguido por la hidrogenación del intermediario buteno.
2. La hidrogenólisis directa del enlace C-SH en los sitios activos del sulfuro metálico.

El estudio cinético para la desulfuración del benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados es mucho más complejo que para el tiofeno, ya que en estos tipos de moléculas se deben considerar los efectos estéricos que son consecuencia de la estructura tridimensional de las mismas, por lo que, pueden requerir catalizadores y parámetros de proceso adicionales para la eliminación del azufre [24].

La información obtenida en estudios cinéticos de compuestos modelos organosulfurados, se debe emplear cuidadosamente para estudios cinéticos con mezclas complejas, ya que, por interferencias de los productos con otros componentes de la mezcla, interferencias de los productos secundarios y terciarios en el curso de la reacción que dan lugar a la formación de los productos primarios, pueda no cumplirse exactamente lo previsto mediante los estudios con las moléculas modelos. Existe una gran cantidad de información acerca de la termodinámica de compuestos puros, así como de fracciones de crudos, que han revelado que a temperatura ambiente la reacción de hidrogenación de los compuestos organosulfurados para dar lugar a la formación de sulfuro de hidrógeno, está termodinámicamente favorecida y procederá completamente en presencia de una cantidad estequiométrica de hidrógeno. Los sulfuros, tiofenos sencillos y benzotiofenos son más fáciles de desulfurar que los dibenzotiofenos sustituidos y los tiofenos condensados de mayor peso molecular [24].

El desarrollo de una cinética general para las reacciones de hidrodesulfuración de diferentes fracciones de crudo es muy complicada, por la presencia de un gran número de compuestos organosulfurados que pueden reaccionar a diferentes velocidades. Se ha determinado, que la expresión cinética total de las reacciones de HDS es de segundo orden y se puede considerar como la competencia de dos reacciones de primer orden, la reacción de eliminación de azufre que no está dentro de la estructura de los asfáltenos y la reacción de eliminación de azufre que se encuentra dentro de la estructura de los asfáltenos.

La hidrodesulfuración de residuos de vacío, es considerablemente más compleja que la hidrodesulfuración de moléculas modelos de compuestos organosulfurados o de

fracciones ligeras de crudo. La cinética de la reacción de hidrodesulfuración de residuo de vacío se ha estudiado realizando una de las siguientes aproximaciones:

1. Las reacciones se describen en función de expresiones de velocidad de primer orden.
2. Las reacciones se describen utilizando simultáneamente dos expresiones de primer orden. Una expresión que involucra el azufre más fácil de eliminar y la otra expresión que involucra el azufre difícil de eliminar.
3. Las reacciones se describen en función de expresiones de velocidad de pseudo segundo orden.

Las aproximaciones señaladas, se han utilizado para describir la hidrodesulfuración de un residuo atmosférico bajo una variedad de condiciones, obteniéndose resultados satisfactorios en los tres casos. Sin embargo, con la aproximación de la expresión de velocidad de pseudo segundo orden los resultados son mejores. Para esta aproximación en particular de la velocidad de hidrodesulfuración, la ecuación de pseudo segundo orden, se expresa como:

$$\frac{C}{(1-C)} = k\left(\frac{1}{LHSV}\right) \quad \text{ec. 1.1}$$

en donde: C representa la relación entre el porcentaje en peso de azufre en el producto y el porcentaje en peso de la carga, k representa la constante de velocidad de la reacción y $LHSV$ es la velocidad espacial del líquido por hora (volumen de la alimentación por hora por volumen del lecho catalítico).

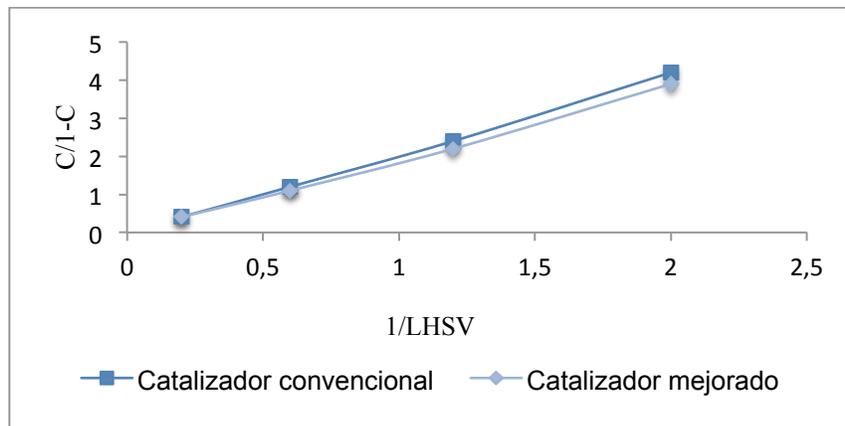


Figura 1.6. Gráfico de la expresión de velocidad de segundo orden para la reacción de HDS de un residuo atmosférico ^[24]

El gráfico de la expresión de velocidad de segundo orden para la reacción de HDS de un residuo de atmosférico posee un comportamiento lineal, como se observa en la figura 1.6. Sin embargo, es difícil aceptar que la reacción de desulfuración requiera la interacción de dos moléculas organosulfuradas (como lo establece la expresión de velocidad de segundo orden). Se ha sugerido para explicar estos resultados, que cada uno de los compuestos existentes en el crudo pueden reaccionar a una velocidad diferente y que sean estas diferencias en las velocidades de reacción las que originen la cinética aparente de segundo orden ^[24]. En el caso de que cada compuesto organosulfurado sea eliminado por una reacción que es de primer orden con respecto a la concentración de azufre asociado o no a los asfáltenos, la velocidad de la reacción de primer orden debería disminuir gradual y continuamente a medida que se van transformando los compuestos organosulfurados en la mezcla. Los compuestos organosulfurados más estables permanecen en el residuo. Esta secuencia de pasos, presumiblemente conduce a una ecuación de velocidad de segundo orden, la cual es una compilación de muchas reacciones consecutivas de primer orden.

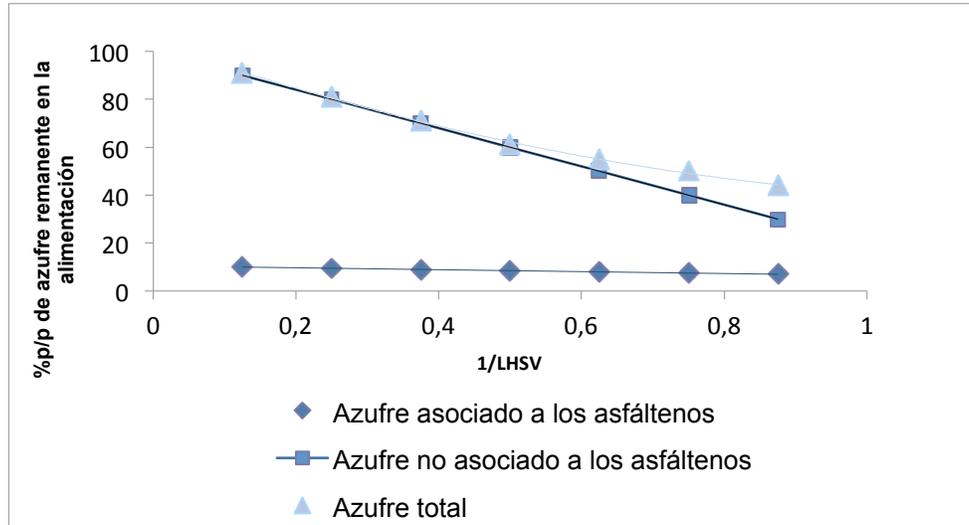


Figura 1.7. Cinética de la reacción de HDS de un residuo atmosférico [24].

En la figura 1.7 se puede apreciar la cinética de la reacción de HDS de un residuo atmosférico, se puede decir que la cinética es de primer orden con respecto a la concentración de azufre asociado o no a los asfáltenos, y de segundo orden con respecto a la concentración total de azufre en el residuo.

La aplicación de la ecuación de velocidad de segundo orden para los procesos de HDS ha sido utilizada por su simplicidad para interpolar y extrapolar información obtenida en una variedad de condiciones. Sin embargo, se ha determinado que los procesos de HDS exhiben una cinética de segundo orden a temperaturas cercanas a 395 °C, a otras temperaturas el comportamiento no es lineal [24]. El uso de dos ecuaciones simultáneas de primer orden puede ser más apropiado.

Un efecto marcado de los procesos de HDS es la acumulación de sulfuro de hidrógeno, la continua presencia de este producto de reacción en el reactor disminuye la velocidad de la reacción. El efecto del sulfuro de hidrógeno en el proceso, se puede representar utilizando los dos modelos de primer orden [24]:

$$\frac{k}{k_o} = 1 / (1 + k_1 P_{H_2} S) \quad \text{ec. 1.2}$$

en donde: k representa la constante de velocidad cuando está presente H_2S , k_o es la constante de velocidad en ausencia de H_2S , k_1 es una constante y S es la fracción en peso del contenido de azufre presente en la fase líquida.

En base a la información disponible, la cinética de la reacción de HDS de un residuo puede ser representado por la siguiente ecuación general [24]:

$$-ds / dt = \left[P_{H_2}^n / (1 + k_a A + k_s P_{H_2S})^m \right] \sum_{i=1}^{i=j} k_i S_i \quad \text{ec. 1.3}$$

en donde: S corresponde a la fracción en peso del contenido de azufre en la fase líquida, t es el tiempo de residencia, P_{H_2} es la presión de hidrógeno, A representa la fracción en peso de los asfáltenos en la fase líquida, P_{H_2S} es la presión parcial del sulfuro de hidrógeno, S_i es la fracción en peso del azufre asociado a cada componente i en el intervalo de i a j , k_a es la constante de adsorción para los asfáltenos, k es la constante de adsorción para el sulfuro de hidrógeno y k_i es la constante de velocidad de reacción específica para el componente i . La constante k_i , es una función de la química del componente, la actividad del catalizador y la temperatura de reacción. La ecuación 1.5, establece que la energía de activación para las reacciones de HDS de varios residuos está en el intervalo de 27 a 35 Kcal/g/mol.

$$k_i = k_o A / A_o e^{-\Delta E / RT} \quad \text{ec. 1.4}$$

en donde: k_o es la constante de velocidad de la reacción en la actividad de un catalizador estándar, A_o es la actividad estándar del catalizador, A es la actividad de catalizador, ΔE es la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

A pesar de que aún la cinética y el mecanismo de desulfuración de los dibenzotiofenos (siendo estos compuestos los más refractarios para las reacciones de HDS) no está bien entendido, se deben estudiar otros factores que afectan la cinética de la

reacción; tales como la inhibición o desactivación por la presencia de sulfuro de hidrógeno, efecto de los compuestos de nitrógeno y efecto del solvente.

1.2.2 Catalizadores de HDT

La importante necesidad de producir combustibles limpios, ha aumentado el uso de los procesos de HDS en las refinerías, originando a su vez el desarrollo de nuevos procesos catalíticos. En la actualidad se considera que el desarrollo de nuevos catalizadores, juega un papel importante para resolver los futuros problemas que estarán relacionados con la conversión de combustibles fósiles de una manera más eficiente [22,24].

Los catalizadores utilizados en los procesos de HDS consisten en combinaciones de sulfuros de metales de transición, depositados sobre alúmina, gel de sílice, sílica-alúmina, magnesia o zeolitas. El soporte puede ser manufacturado en una variedad de formas y tamaños, el metal puede ser añadido mediante soluciones acuosas de la sal metálica.

El sulfuro de molibdeno, soportado sobre alúmina es usualmente utilizado como catalizador en las reacciones de HDS en los procesos de hidrotratamiento de las refinerías. El MoS_2 posee una estructura laminar y puede hacerse más activo por la adición de un metal promotor como Co o Ni; el catalizador promovido con Co es empleado más comúnmente en los procesos de HDS y los promovidos con Ni en los procesos de HDN. Los catalizadores en base a WS_2 se utilizan como catalizadores comerciales en los procesos de hidrocrackeo. También se suelen emplear para las reacciones de HDS catalizadores en base a sulfuros de hierro, cromo, vanadio y paladio, aunque éste último es muy costoso. Las zeolitas cargadas con sulfuros de metales de transición, han sido utilizadas como catalizadores de HDS. En la tabla 1.2, se puede observar la composición típica de los catalizadores de HDT.

Tabla 1.2. Composición típica de los catalizadores de HDT [3]

| Metal | HDS | HDN |
|------------------------------------|------------|------------|
| <i>Mo</i> | 12 % p/p | 25% p/p |
| <i>Ni o Co</i> | 3% p/p | 5% p/p |
| <i>H₃PO₄</i> | - | 1 % p/p |
| <i>Al₂O₃</i> | 85 % p/p | 69 % p/p |

La presencia de los promotores Co o Ni en los sulfuros de Mo o W, mejoran la resistencia del catalizador hacia el envenenamiento. Estos tipos de catalizadores son muy empleados para una gran variedad de alimentaciones, pero principalmente en el tratamiento de crudos pesados y residuos de vacío. Los catalizadores en base a NiMo son más activos en las reacciones de hidrogenación que los catalizadores en base a CoMo y consumen mayor cantidad de hidrógeno por mol de azufre eliminado. Los catalizadores en base a NiMo son más selectivos para la eliminación de nitrógeno y más tolerantes al contenido de nitrógeno de las corrientes que los catalizadores en base a CoMo. Otro catalizador que es empleado comercialmente en los procesos de HDS es en base a NiW soportado por alúmina; probablemente a causa de que éste posee una alta actividad en las reacciones de hidrogenación e hidrocrackeo [22].

Tabla 1.3. Reactividad relativa de los catalizadores de HDT [24]

| Catalizador | HDS | HDN | Hidrogenación de aromáticos |
|---|------------------|------------------|------------------------------------|
| <i>CoMo-Al₂O₃</i> | <i>excelente</i> | <i>buena</i> | <i>poca</i> |
| <i>NiMo—Al₂O₃</i> | <i>muy buena</i> | <i>muy buena</i> | <i>buena</i> |
| <i>NiW—Al₂O₃</i> | <i>buena</i> | <i>buena</i> | <i>excelente</i> |

Los catalizadores de HDT poseen una distribución de tamaño de poro adecuada a la carga que va a ser tratada. Los catalizadores de HDS y HDN tienen área específica entre 150 y 250 m²/g y una distribución de tamaño de poro estrecha en donde el 75 % del volumen total pertenece a aquellos poros que poseen diámetros de 7 a 13 nm [25]. El volumen de poro típico es menor a 0,7 cm³/g con la finalidad de tener una alta actividad por volumen

de reactor. Las cargas pesadas y de alto punto de ebullición, requieren que los poros tengan un mayor diámetro, para facilitar el acceso de las moléculas grandes a la superficie interna del catalizador, además un mayor volumen de poro para aumentar la capacidad de deposición de metales. Los catalizadores para desmetalización, generalmente tienen áreas menores que los catalizadores de HDS y HDN, normalmente de $120 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro mayor que $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio mayor a $12,5 \text{ nm}$ [26]. Algunos catalizadores exhiben volúmenes mayores a $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y contienen poros con diámetros mayores a 100 nm [27].

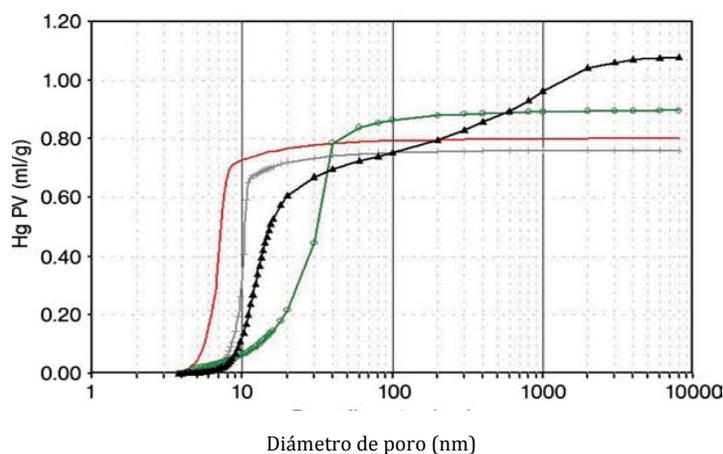


Figura 1.8. Distribución de tamaño de poro de catalizadores de hidrotratamiento para diferentes fracciones de crudo. Diesel (-), gasóleo de vacío VGO (-), y residuo (-) [22]

En la Figura 1.8, se puede observar la distribución de tamaño de poro de catalizadores de HDT. Los catalizadores de hidrotratamiento deben poseer excelentes propiedades mecánicas, debido a que estas propiedades previenen que los lechos de los catalizadores en los reactores comerciales colapsen por su propio peso, o se formen finos que aumenten la caída de presión en el lecho catalítico. Estas propiedades aseguran que el catalizador una vez utilizado, pueda ser regenerado y reutilizado.

Los catalizadores de HDT poseen formas geométricas (estrudados, pellas, etc.), el tamaño de la partícula, la geometría dependen de la alimentación a tratar. La velocidad de reacción de los catalizadores de HDS, está limitada por la difusión de los reactantes a los

poros del catalizador y a la difusión de los productos fuera de los poros del catalizador [24]. El consumo de catalizadores es uno de los principales aspectos de los procesos de HDS, el costo del proceso aumenta considerablemente con una alta concentración de metales en la alimentación. La facilidad con la que un catalizador pueda ser reemplazado dependerá en gran extensión del tipo de lecho y del contenido metálico de la alimentación.

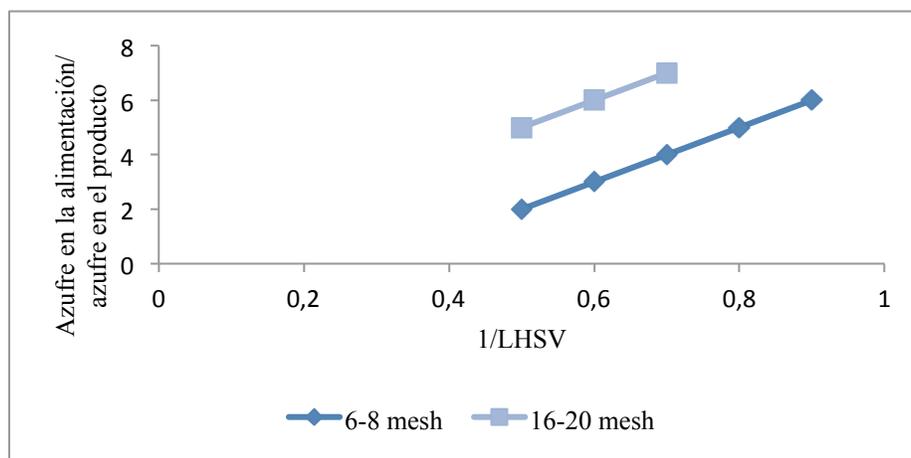


Figura 1.9. Efecto del tamaño de partícula en la reacción de HDS [24]

1.2.2.1 Sulfuración de los catalizadores de HDT

La sulfuración puede ser considerada como el último paso en la preparación de los catalizadores de hidrotratamiento. Este proceso es determinante y debe ser apropiadamente optimizado [28,29]. La sulfuración de los precursores puede llevarse a cabo, utilizando mezclas de H_2S/H_2 . La mezcla de H_2S/H_2 frecuentemente contiene 10% de H_2S y la temperatura de sulfuración típica se encuentra comprendida entre 325 y 360 °C. Los catalizadores preparados en los que los metales activos son incorporados durante la preparación de la $\gamma-Al_2O_3$, son sulfurados a mayores temperaturas que los catalizadores que son preparados por impregnación de los metales sobre la $\gamma-Al_2O_3$. El H_2S se adsorbe en el sólido a los 40 °C, el consumo de H_2S y la producción de agua ocurre a 140 °C, la sulfuración se completa a 300 °C y la adsorción de H_2S continúa por encima de los 350 °C [30].

La sulfuración de los sólidos, puede realizarse también empleando CS_2 , mercaptanos, compuestos tiofénicos o compuestos organosulfurados tales como el dimetil sulfuro (DMS) o el dimetil disulfuro (DMDS) en presencia de H_2 . El H_2S puede ser utilizado en combinación con compuestos que contienen azufre, los cuales se descomponen a temperaturas menores de 370°C . Los beneficios de utilizar compuestos organosulfurados como agentes activantes en la industria, se deben a la baja exotermicidad de la transformación del óxido al sulfuro. Se ha determinado que el intercambio O-S y las reacciones redox intramoleculares pueden ser iniciadas a bajas temperaturas (150°C), aún cuando se suministre H_2S al precursor en una baja concentración. Este hecho permite que la sulfuración alcance un buen nivel antes de que la temperatura llegue a 300°C , evitando de esta manera que comience la competencia entre las reacciones de reducción y sulfuración. Debido a la baja capacidad de los compuestos organosulfurados de formar H_2S a baja temperatura de reacción, éstos compuestos son agentes sulfurantes menos eficientes que el H_2S , lo que origina que los procesos exotérmicos de la sulfuración sean menos pronunciados [31].

El procedimiento para la sulfuración de los precursores catalíticos frecuentemente es específica para cada tipo de fase activa [32-34]. A causa de la alta exotermicidad de la reacción de sulfuración puede ocurrir una sinterización del MoS_2 y la segregación de los promotores como cristales de Ni_3S_2 y Co_9S_8 , ocasionando una pérdida en la actividad. La temperatura de los procesos de sulfuración es más fácil de controlar cuando la sulfuración se lleva a cabo en fase líquida, ya que los líquidos disipan mejor el calor que los gases. La sulfuración en fase líquida se realiza en reactores industriales a altas temperaturas y presiones, utilizando alimentaciones ligeras que contienen compuestos organosulfurados ligeros, o también suele añadirse a la carga CS_2 y DMDS.

1.2.2.2 Sulfuración ex-situ e in-situ

La sulfuración de los precursores catalíticos puede ser llevada a cabo de dos formas: ex-situ o in-situ, en la sulfuración ex-situ el precursor se sulfura antes de realizar la reacción de HDS, mientras que en la sulfuración in-situ el precursor se sulfura al mismo tiempo que la reacción de HDS está ocurriendo. La sulfuración ex-situ se utiliza cuando el reactor de la refinería no tiene la flexibilidad para controlar bien el proceso de la sulfuración [22].

La sulfuración ex-situ se puede realizar en dos etapas. Primero el catalizador oxidado es impregnado con un compuesto que contenga azufre. Existen varios métodos para realizar este procedimiento [22].

- El catalizador es mezclado con azufre elemental y calentado a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del azufre en atmósfera inerte.
- El catalizador se coloca en contacto con azufre fundido a una temperatura de 100 °C a 150 °C en una atmósfera inerte.
- El catalizador se coloca en contacto con una mezcla de azufre elemental en polvo y un hidrocarburo olefínico líquido, a una temperatura mayor de 150 °C, en una atmósfera inerte.

La sulfuración ex-situ se utiliza también, si no es posible controlar eficientemente los procesos exotérmicos que ocurren durante la sulfuración metal-óxido, o cuando la refinería no puede manejar los compuestos formados durante la descomposición de los aditivos orgánicos durante la sulfuración.

La sulfuración in-situ se lleva a cabo en fase gaseosa, empleando una mezcla H_2S/H_2 y una corriente con un alto contenido de azufre; o en fase líquida colocando en contacto el catalizador con H_2 y una corriente de hidrocarburos a la que se le ha añadido un compuesto de azufre como CS_2 o DMDS. La sulfuración in-situ requiere tiempo extra en el reactor para

que comience la reacción, algunas veces la sulfuración in-situ puede no ser homogénea en el lecho del catalizador como resultado de una mala distribución, o por efectos de canalización que pueden ocurrir en reactores grandes [22].

1.2.3 Desactivación de los catalizadores de HDT

Varios factores son responsables de la desactivación de los catalizadores de HDT, la sinterización del MoS_2 , la segregación del promotor, la deposición de metales, el envenenamiento por la adsorción de compuestos nitrogenados y el coque, el cual es la principal causa de desactivación en los procesos industriales [35].

1.2.3.1 Sinterización

Los cristales de MoS_2 pueden sinterizar cuando los catalizadores son expuestos a altas temperaturas durante el proceso de sulfuración o de hidrotratamiento. En estudios realizados [36], se ha observado que a temperaturas de 623 a 653 °C los catalizadores no soportados en base a MoS_2 sinterizan cuando se utilizan en reacciones de HDS de tiofeno, mientras que los catalizadores en base a NiMo no sinterizan. La diferencia en la sinterización de estos dos catalizadores, se puede deber a la presencia de los átomos de Ni en los bordes de las láminas de MoS_2 que estabilizan la estructura e impiden el proceso de sinterización. Un estudio [37] sobre el envejecimiento de 1 a 2 años de catalizadores en base a $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en la reacción de HDS de diesel a 593 y 650 K, reportó que la presencia de los promotores asegura la morfología cristalina del MoS_2 en cuanto al tamaño de las láminas y apilamiento.

1.2.3.2 Segregación del promotor

En estudios realizados [38,39], sobre la flexibilidad de la fase activa de los catalizadores de HDS se determinó que los cristales de MoS_2 pueden migrar sobre la superficie de la Al_2O_3 y sinterizar durante el hidrotratamiento, conduciendo simultáneamente a la segregación de Co o Ni, debido a que el número de bordes donde se

encuentran ubicados los promotores disminuye gradualmente, a causa de la sinterización de MoS_2 . También ^[39], se determinó que los catalizadores que son promovidos con Co segregan más lentamente al Co, para formar Co_9S_8 , que los catalizadores promovidos con Ni, efecto atribuido a la mayor temperatura Tamman del Co.

La segregación de los promotores, también puede estar relacionado con las especies de coque depositadas sobre el catalizador, estudios realizados ^[36] han establecido que la principal razón por la que se desactivan los catalizadores en reacciones con cargas reales, es la sinterización de los promotores y la formación de coque; así que estos procesos no ocurren independientemente uno del otro.

1.2.3.3 Deposición de metales

El alto contenido de metales en la carga, produce productos metálicos que pueden influir en la reactividad del catalizador por la deposición de éstos metales en la superficie del mismo. La transferencia del metal de la alimentación al catalizador, causa un envenenamiento irreversible del catalizador y de esta manera una disminución en la actividad catalítica ^[24].

1.2.3.4 Deposición de coque

Los hidrocarburos, especialmente los aromáticos, pueden sufrir múltiples reacciones de condensación en presencia del catalizador, formándose coque. El coque es un material complejo polinuclear aromático con bajo contenido de hidrógeno, que se puede depositar en la superficie del catalizador bloqueando así los accesos a los sitios activos y de esta manera reduce la actividad del catalizador ^[24].

1.2.3.5 Adsorción de compuestos nitrogenados

Los compuestos de nitrógeno se encuentran naturalmente en las fracciones de gasóleo atmosférico y light cycle oil, que se utiliza como alimentación para la producción de

diesel y son considerados los responsables del color y la formación de goma. Los compuestos de nitrógeno han sido identificados como fuertes inhibidores de las reacciones de HDS durante los procesos de hidrotratamiento [40,41], aún cuando está presente en bajas concentraciones [42]. Generalmente los compuestos básicos de nitrógeno son considerados inhibidores más fuertes en las reacciones de HDS, que los compuestos no básicos de nitrógeno [40,41]. Sin embargo también se ha observado que los compuestos no básicos de nitrógeno inhiben las reacciones de HDS, porque las reacciones de hidrogenación que ocurren durante este proceso generan especies básicas [43,44], o también podría deberse a la fuerte adsorción de los compuestos no básicos sobre la superficie del soporte [44,45]. Estudios realizados [38,46] con la molécula de carbazol, han reportado un efecto inhibitor en las reacciones de HDS del tiofeno y dibenzotiofeno, comparable al obtenido con compuestos básicos, como la piridina, la piperidina y la acridina. La inhibición del carbazol en la reacción de HDS fue atribuida a la rápida hidrogenación de éste para convertirse en un compuesto básico. En otro estudio [48], se reportó el siguiente orden para la fuerza de inhibición de los compuestos nitrogenados: indol > quinolina > carbazol.

1.2.4 Catalizadores comerciales de HDT

La actividad de un catalizador se puede mejorar considerando todos los pasos de preparación del mismo: precursores, fase activa, selección del soporte, procedimiento de síntesis y el post-tratamiento del catalizador sintetizado.

La compañía *Akzo Nobel*, empleando una nueva tecnología de manufactura de catalizadores, en 1998 introdujo al mercado catalizadores más activos en base a CoMo y NiMo [49-51], conocido como “*Super Type II Active Reaction Sites*” (*STARS*). Bajo condiciones usuales de operación de HDS, estos catalizadores desulfuran corrientes de las refinerías hasta a 2 y 5 ppm de azufre, reducen significativamente el contenido de poliaromáticos, mejora el número de cetanos y la densidad de los combustibles diesel. Los catalizadores en base a CoMo y NiMo, pueden ser utilizados para una desulfuración profunda, pero su

actividad dependerá de las propiedades de la alimentación ^[49]. Los catalizadores STARS en base a CoMo se emplean preferiblemente para cargas con niveles de azufre comprendidos entre 100 y 500 ppm a bajas presiones, mientras que los catalizadores STARS en base a NiMo, son adecuados para combustibles con bajo contenido de azufre (menor a 100 ppm) y se utilizan a altas presiones. Los resultados comerciales, han demostrado que estos catalizadores son estables para una desulfuración profunda de cargas, durante 400 días.

La compañía *Akzo Nobel*, ha diseñado otro catalizador de HDT extremadamente activo, llamado “*New Bulk Activity*” (NEBULA), la fase activa y el soporte de este catalizador son distintos a la de los catalizadores de HDS convencional. El consumo de hidrógeno de este catalizador es relativamente alto y es adecuado para el hidrotratamiento de diesel, para condiciones de mediana y alta severidad ^[51].

La compañía *Criterion Catalysts and Technologies*, ha desarrollado un catalizador de HDT modificando el método de preparación, el cual posee una alta actividad en la reacción de HDS, llamado CENTINEL. El catalizador CENTINEL, combina una alta actividad de hidrogenación y buena selectividad, a bajas presiones de H₂ y cargas con bajo contenido de azufre (menor a 50 ppm), el catalizador CENTINEL en base a NiMo es el más empleado comercialmente ^[52,53].

La combinación de nuevas especies catalíticamente activas, con nuevos soportes como la silica alúmina amorfa (ASA por sus siglas en ingles) ^[54,55], pueden mejorar la actividad de la HDS. La aplicación de catalizadores en base a metales nobles soportados por ASA, para una segunda desulfuración de gasóleo es un ejemplo. Los catalizadores en base a Pt y Pd/Pt son muy activos en la HDS profunda de corrientes de gasóleo pre-tratadas bajo condiciones industriales; estos catalizadores son capaces de reducir el contenido de azufre a niveles por debajo de 6 ppm, al mismo tiempo que reduce el 75% del contenido inicial de aromáticos ^[56]. Los catalizadores en base a PtPd/ASA son excelentes para alimentaciones con bajo y mediano contenido de azufre y bajo contenido de aromáticos. Los catalizadores en base a PtPd/ASA utilizados en cargas con alto contenido de azufre, se envenenan con

mucha facilidad, para estos casos se recomienda el uso de catalizadores en base a NiW/ASA, que garantizan una profunda eliminación de azufre y desaromatización.

La aplicación de los catalizadores en base a metales nobles para HDS está limitada por la facilidad de envenenamiento de estos catalizadores con el azufre y son utilizados cuando la mayoría de los compuestos organosulfurados y el H₂S han sido eliminados del proceso; con la finalidad de aumentar la resistencia de los metales nobles al envenenamiento, se ha propuesto el diseño de catalizadores de HDT bifuncionales, estos catalizadores combinan el soporte el cual posee una distribución de tamaño de poro bimodal (por ejemplo zeolitas), con dos tipos de sitios activos resistentes al azufre. El primer sitio activo, se encuentra en los poros grandes, es accesible para los compuestos organosulfurados grandes y es sensible a la inhibición con azufre. El segundo tipo de sitios activos está colocado en los poros pequeños, no es accesible para los compuestos organosulfurados y es estable contra el envenenamiento producido por la adsorción de H₂S. Debido a que el hidrógeno puede acceder fácilmente a los sitios localizados en los poros pequeños, éste es capaz de adsorberse disociativamente y transportarse entre los poros del sistema para regenerar los sitios activos metálicos envenenados. Este método no se utiliza aún comercialmente [57].

1.2.5 Otras tecnologías para la eliminación de azufre

1.2.5.1 Adsorción de azufre

Una nueva tecnología desarrollada por *Phillips Petroleum* para eliminar azufre es el proceso S Zorb, en este proceso los compuestos que contienen azufre son eliminados mediante un adsorbente en base a Ni. El adsorbente necesita ser regenerado constantemente. Phillips está promocionando este proceso por tener menor costo de inversión que los procesos convencionales de hidrotratamiento, además por ser un proceso más rápido [58].

1.2.5.2 Biodesulfuración

Esta tecnología utiliza bacterias como catalizadores para eliminar azufre de la alimentación. En el proceso de biodesulfuración, los compuestos organosulfurados tales como: el dibenzotiofeno y los homólogos alquilados, son oxidados con microbios diseñados genéticamente y el azufre es eliminado como una sal de sulfato solubilizada en agua. Este proceso ha sido ensayado en laboratorio, pero los detalles de la ingeniería y los estudios de costos no han sido desarrollados aún [58].

1.2.5.3 Oxidación de azufre

Este proceso crea una emulsión de petróleo y agua, en la cual el peróxido de hidrógeno u otro agente oxidante son utilizados para convertir el azufre que contiene la alimentación en sulfonas. Las sulfonas son separadas de los hidrocarburos en un proceso posterior. El peróxido puede ser recuperado y recirculado. Las principales ventajas de esta nueva tecnología son: menor costo, bajas temperaturas y presiones, tiempos de residencia cortos, cero emisiones y no requiere hidrógeno [58].

1.2.5.4 Obtención de diesel a partir del proceso Fischer-Tropsch y biodiesel

El proceso Fischer-Tropsch, se puede utilizar para convertir gas natural en diesel sintético libre de azufre. Una segunda vía es la obtención de biodiesel a partir de grasa animal o aceites vegetales. La reacción que se lleva a cabo, ocurre entre una grasa o un aceite y un alcohol, en presencia de un catalizador para producir glicerina y metil éster o biodiesel. El catalizador usualmente es hidróxido de sodio o de potasio [58].

1.3 Objetivos

▪ General

- Estudiar la actividad de catalizadores bimetálicos y trimetálicos en soportes modificados, en reacciones de HDT de gasóleos de vacío.

▪ Específicos

- Sintetizar mediante el método de adsorción e intercambio catalizadores en base a Mo, CoMo, NiMo, CoNiMo, CoFeMo y NiFeMo soportados sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃.
- Caracterizar los catalizadores mediante las siguientes técnicas: Análisis Termogravimétrico, Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X, Adsorción de CO y trans-buteno mediante Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier .
- Caracterizar los gasóleos de vacío antes y después de reacción, mediante técnicas de: Viscosimetría, Densidad Específica, Análisis de Azufre y Destilación Simulada.
- Estudiar la actividad de los catalizadores en base a sulfuros de Mo, CoMo, NiMo, CoNiMo, CoFeMo y NiFeMo soportados sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃ en las reacciones de HDS y la reactividad de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados y compuestos refractarios de azufre presentes en los gasóleos de vacío.
- Estudiar la influencia del soporte y la carga sobre la actividad de los catalizadores.

Bibliografía

- [1] Rincón, M. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2007**.
- [2] Martí, M. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, **2006**.
- [3] López, J.A. Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela, **2007**.
- [4] Camacho, C. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2008**.
- [5] Zacharia, R., Kim, K.Y., Kibria, A., Nahm, K.S. *Chem. Phys Lett.* 412 (4–6), 369–375, **2005**.
- [6] Lueking, A, Yang, R.T. *J Catal.* 206 (1):165–8. **2002**.
- [7] Chen, C., Huang C. *Micropor. Mesopor. Mater.* 112 (1–3): 553–60, **2008**.
- [8] Lueking, A., Yang, R. *AIChE J.* 49, 1556, **2003**.
- [9] Lueking, A., Yang, R. *Appl. Catal. A* 265, 259, **2004**.
- [10] Simonovis, J.P. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela **2009**.
- [11] Auza, J. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela **2009**.
- [12] Harris, S., Chianelli, R. *J. Catal.* 98, 17, **1986**.
- [13] Hubaut, R., Altafulla, J., Rives, A., Scott, C. *Fuel* 86, 743–749, **2007**.
- [14] Linares, C., Amézqueta, P., Scott, C. *Fuel* 87, 2817-2823, **2008**.
- [15] Ho, Teh C. *Catal. Today*, 130, 206-220, **2008**.
- [16] Gil, F., Fierro, J., Tascon, J., López, A. Conferencia: *Proceedings Climax Fourth Molybdenum*, Ann Arbor Michigan, p. 361, **1982**.
- [17] Provenzano, M. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2011**.
- [18] Laine, J., Severino, F., Golding, R. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 34A 387, **1984**.
- [19] Kang, B.C., Wu, S., Tsai, H.H., Wu, J.C. *Appl. Catal.* 45, 225, **1998**.
- [20] Severino F., Laine J., López, A. *J. Catal.* 188, 244, **2000**.
- [21] Lázaro, J. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, **1993**.
- [22] Eijsbouts S. *Synthesis of Solid Catalysts*. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- [23] Topsoe, H., Clausen, B. S., Masoth, F. E. *Hidrotreating Catalysis Science and Technology*. Vol 11, Eds. Springer, **1996**.
- [24] Speight, J. *The desulfurization of heavy oils and residua*. Segunda edición. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York, **1999**.

- [25] Simpson, H.D., Richardson, R.L. y Baron, K., Union Oil Co. US Patente US4500424, **1985**.
- [26] Hensley, A.L. y Hopkins, P.D. Standard Oil Co. British Patente GB2032796, **1980**.
- [27] Kluksdahl, H.E. Chevron Research Co. US Patente US4192736, **1980**.
- [28] Bouwens, S.M.A.M., van Dijk, M.P., van der Kraan, A.M., Koningsberger, D.C., van Zon, F.B.M., de Beer, V.H.J. y van Veen, J.A.R. *J. Catal.* 146, 375, **1994**.
- [29] Hensen, E.J.M., Kooyman, P.J., van der Meer, Y., van der Kraan, A.M., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R. van Santen, R.A. *J. Catal.* 199-224, **2001**.
- [30] Echard, M. and Leglise, M. *J. Catal. Lett.* 72- 83, **2001**.
- [31] Texier, S., Berhault, G., Perot, G., Harle, V., Diehl, F. *J. Catal.* 223, 404, **2004**.
- [32] Texier, S., Berhault, G., Perot, G. y Diehl, F. *Appl. Catal. A Gen.* 293, 105, **2005**.
- [33] Ho, T.C. y Reyes, S.C. *Chem. Eng. Sci.* 45, 2633, **1990**.
- [34] Ho, T.C. y Reyes, S.C. *AIChE J.* 34, 314, **1988**.
- [35] Jae, H., Jung, J.L., Heeyeon, K., Ara, C., Sang H. M. *Appl. Catal. B: Environmental* 86, 176-181, **2009**.
- [36] Pedraza, F., Fuentes, S., Vrinat, M., Lacroix, M. *Catal. Lett.* 62, 121-126, **1999**.
- [37] Guichard, B., Roy-Auberger, M., Devers, E., Legens, C., Raybaud, P. *Catal. Today* 130, 97-108, **2008**.
- [38] Günter, J.R., Marks, O., Koranyi, T.I., Paal, Z. *Appl. Catal.* 39, 285-294, **1988**.
- [39] Eijsbouts, S., van den Oetelaar, L.C.A., van Puijenbroek, R.R. *J. Catal.* 229, 352-364, **2005**.
- [40] Girgis, M.J., Gates, B.C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2021, **1991**.
- [41] Furimsky, E., Massoth, F.E. *Catal. Today* 52, 381, **1999**.
- [42] Van Looij, F., Van der Laan, P., Stork, W.H.J., Di Camillo, D.J., Swain, J. *Appl. Catal. A Gen.* 170, 1, **1998**.
- [43] Nagai, M., Kabe, T., *J. Catal.* 81, 440, **1983**.
- [44] Odebunmi, E.O., Ollis, D.F. *J. Catal.* 80, 76, **1983**.
- [45] Dong, D., Jeong, S., Massoth, F.E. *Catal. Today* 37, 267, **1997**.
- [46] Muegge, B., Massoth, F.E. in: C.H. Bartholomew, J.B. Butt. (Eds.) Elsevier, Amsterdam, p. 297, **1991**.

- [47] Yang, S.H., Satterfield, C.N. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 23, 20, **1984**.
- [48] Siegel, S.J. *Catal.* 30, 139, **1973**.
- [49] Brevoord, E., Gerritsen, L.A., Plantenga, F.L. *The European Refinery Technology Conference*, Rome, Italy; November 13–15, **2000**.
- [50] Gerritsen, L.A., Stoop, F., Low, P., Townsend, J., Waterfield, D., Holder K. WEFA Conference, Berlin, Germany; June **2000**.
- [51] Gerritsen, L.A., Eijsbouts, S., Inoue, Y., Desai, P.H. *Catal Courier (Akzo Nobel) N34*.
- [52] Mayo, S., Plantenga, F., Leliveld, B., Miyauchi, Y.A. *NPRA 2001 Annual Meeting*, New Orleans; Marzo, 18–20, **2001**.
- [53] Shiflett, W. *NPRA 2001 Annual Meeting*, New Orleans; March 18–20, **2001**.
- [54] Reinhoudt, H.R., Troost, R., van Schalkwijk, S., van Langeveld, A.D., Sie, S.T., van Veen, J.A.R., Moulijn, J.A. *Fuel Process Technol.* 61,117, **1999**.
- [55] Reinhoudt, H.R., Troost, R., van Langeveld, A.D., Sie, S.T., van Veen, J.A.R., Moulijn, J.A. *Fuel Process Technol.* 61, 133, **1999**.
- [56] Reinhoudt, H.R. Tesis de Doctorado. Delft University of Technology, 225, **1999**.
- [57] Song C. *CHEMTECH*, 3, 26, **1999**.
- [58] Energy Information Administration. Transition to Ultra-Low-Sulfur Diesel Fuel, **2001**.

Capítulo 2. Metodología Experimental

Índice

| | |
|---|----|
| 2.1 Síntesis de los catalizadores | 41 |
| 2.1.1 Modificación del soporte..... | 41 |
| 2.1.2 Caracterización de los soportes modificados..... | 41 |
| 2.1.2.1 Superficie específica método B.E.T | 41 |
| 2.1.2.2 Análisis textural..... | 41 |
| 2.1.3 Análisis termogravimétrico | 43 |
| 2.2 Preparación de los precursores catalíticos | 45 |
| 2.3 Activación de los precursores catalíticos..... | 46 |
| 2.4 Caracterización de los catalizadores | 47 |
| 2.4.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X..... | 47 |
| 2.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier..... | 47 |
| 2.4.2.1. Estudio de la adsorción de CO mediante IR-TF sobre los catalizadores sintetizados | 47 |
| 2.4.2.2. Estudio de la adsorción de trans-buteno mediante IR-TF sobre los catalizadores sintetizados..... | 48 |
| 2.5. Reacción de HDT de Gasóleos de Vacío..... | 48 |
| 2.6. Caracterización de fracciones de crudo | 49 |
| 2.6.1 Densidad y Gravedad API | 49 |
| 2.6.2 Viscosidad | 49 |
| 2.6.3. Cromatografía de Gases..... | 50 |

2.6.3.1. Destilación Simulada50

2.6.3.2 Detección de los compuestos organosulfurados presentes en gasóleos de vacío mediante quimioluminiscencia51

2.6.3.3 Detección de los compuestos organosulfurados mediante espectrometría de masas51

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Análisis textural de los soportes utilizados antes y después de modificados con γ -aminopropiltrióxido..... 42

Tabla 2.2. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico..... 43

Tabla 2.3. Porcentaje de pérdida de peso de los soportes modificados..... 43

Tabla 2.4. Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante disulfuro de carbono (CS_2)..... 45

Tabla 2.5. Condiciones experimentales para la reacción de HDT de gasóleos de vacío..... 48

Tabla 2.6. Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de Destilación Simulada..... 50

Tabla 2.7. Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de los compuestos organosulfurados..... 51

Índice de Figuras

Figura 2.1 Representación gráfica de la derivada del peso en función de la temperatura de $\gamma-Al_2O_3$ antes de la modificación y después de la modificación en atmósfera de N_2 43

Figura 2.2. Representación gráfica de la derivada del peso en función de la temperatura del SiO_2 antes de la modificación y después de la modificación en atmósfera de N_2 44

Figura 2.3. Diagrama del equipo de sulfuración..... 46

2.1 Síntesis de los catalizadores

2.1.1 Modificación del soporte

Los soportes se modificaron de acuerdo al procedimiento indicado con anterioridad [1].

2.1.2 Caracterización de los soportes modificados

2.1.2.1 Superficie específica método B.E.T

El uso de esta técnica permite determinar el área específica, el diametro promedio de poro, el volumen de poro de un sólido y consiste en la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa de moléculas. Esta adsorción se hace cerca del punto de ebullición del gas que es adsorbido. Bajo condiciones específicas, el área cubierta por cada molécula de gas se determina con un margen de error muy estrecho. El área de la muestra es calculada directamente a partir de la cantidad de moléculas de gas adsorbido en la superficie del sólido.

Los soportes antes y después de la modificación fueron analizados en un equipo Tristar 3000, marca Micromeritics, mediante la adsorción de N₂ a una temperatura de -196 °C, empleando una mezcla de N₂-He (30/70 vol) y masas de muestra de 100,0 mg, las muestras fueron sometidas a un tratamiento previo bajo un flujo de 60 mL/s de N₂ a 250 °C por 2 horas.

2.1.2.2 Análisis textural

El área específica, el volumen de poros y el diámetro promedio de poro de los soportes antes y después de modificar se calcularon a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno empleando el método B.E.T. En la tabla 2.1, se observan las propiedades texturales de los sólidos utilizados y se puede notar que después de la modificación ocurre

una disminución del área específica de los soportes empleados, la cual podría atribuirse a la obstrucción de los poros por la presencia del γ -APS.

2.1.2.3 Determinación de Grupos Aminos

La determinación de los grupos NH_2 , presentes en la superficie de los soportes modificados se realizó titulando con NaOH la solución obtenida luego de haber tratado 1 gramo del soporte modificado con 10 mL de HCl (1M).

En la tabla 2.1, se aprecia que el número de grupos aminos por nm^2 de superficie calculado para el SiO_2 es igual a 5, mientras que para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es igual a 3. Como se observa en la tabla 2.1 el SiO_2 además posee una mayor concentración de grupos OH y porosidad que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lo que justificaría la menor concentración de grupos NH_2 en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como lo reportaron estudios previos [2-6].

Tabla 2.1. Análisis textural de los soportes utilizados antes y después de modificados con γ -aminopropil-trietoxisilano

| Soporte | Tamaño de partícula | Área (BET) m^2/g | Volumen de poro cm^3/g | Tamaño promedio de poro Å | Grupos aminos por nm^2 |
|--|---------------------|----------------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------|
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Saint Gobain) | estrudada | 254 | 0,77 | 100 | - |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada | - | 208 | 0,53 | 99 | 3 |
| SiO_2 (Glassven) | 0,355-0,710 mesh | 190 | 1,38 | 289 | - |
| SiO_2 modificado | - | 149 | 1,09 | 292 | 5 |

2.1.3 Análisis termogravimétrico

La determinación de la pérdida de peso en función de la temperatura fue realizada mediante un analizador termogravimétrico simultáneo TGA-DTA modelo 2960 TA Instruments. Las condiciones experimentales para este análisis se observan en la tabla 2.2.

Al realizar los análisis termogravimétricos de los soportes antes de la modificación, se observó una pérdida de peso en el intervalo de temperatura de 50 a 120 °C, que puede corresponder a la pérdida de agua fisisorbida en la superficie de los sólidos. En el caso del SiO₂ se percibió una segunda pérdida de peso del 2,79 % correspondiente a los grupos silanoles presentes en la superficie. Como se puede notar en las figuras 2.1 y 2.2, luego de la modificación de los soportes, ocurren dos pérdidas de peso, una en el intervalo de 50 a 120 °C, correspondiente a la desorción de agua físicamente adsorbida y restos de solventes, y la segunda pérdida en el intervalo de 200 a 800 °C, la cual puede relacionarse a la descomposición de la materia orgánica de las moléculas del γ -aminopropiltriétoxissilano.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico

| | Parámetros |
|--|-------------------|
| Masa de muestra (mg) | 7-10 |
| Intervalo de Temperatura (°C) | 50-1000 |
| Rampa de calentamiento (°C/min) | 10 |
| Flujo de N₂ (mL/min) | 60 |

Tabla 2.3. Porcentaje de pérdida de peso de los soportes modificados

| Soportes | % Pérdida de peso Temperatura: 50-120 °C | % Pérdida de peso Temperatura: 200-800 °C |
|--|---|--|
| γ -Al ₂ O ₃ (marca Saint Gobain) | 3,08 | - |
| γ -Al ₂ O ₃ modificada | 1,88 | 7,05 |
| SiO ₂ (marca Glassven) | 1,40 | 2,79 |
| SiO ₂ Modificado | 1,71 | 9,40 |

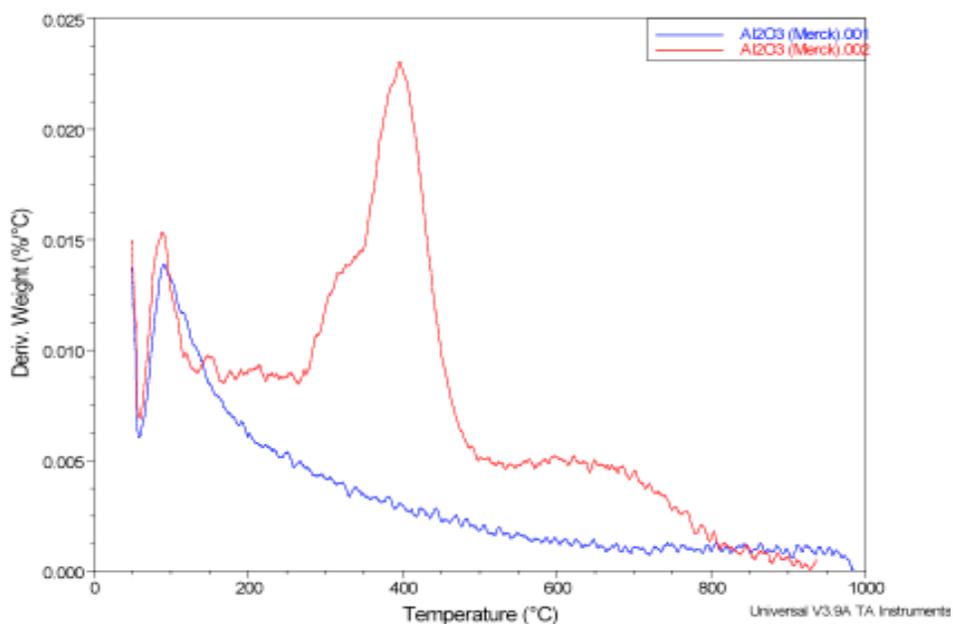


Figura 2.1 Representación gráfica de la derivada del peso en función de la temperatura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes de la modificación (-) y después de la modificación (-) en atmósfera de N_2

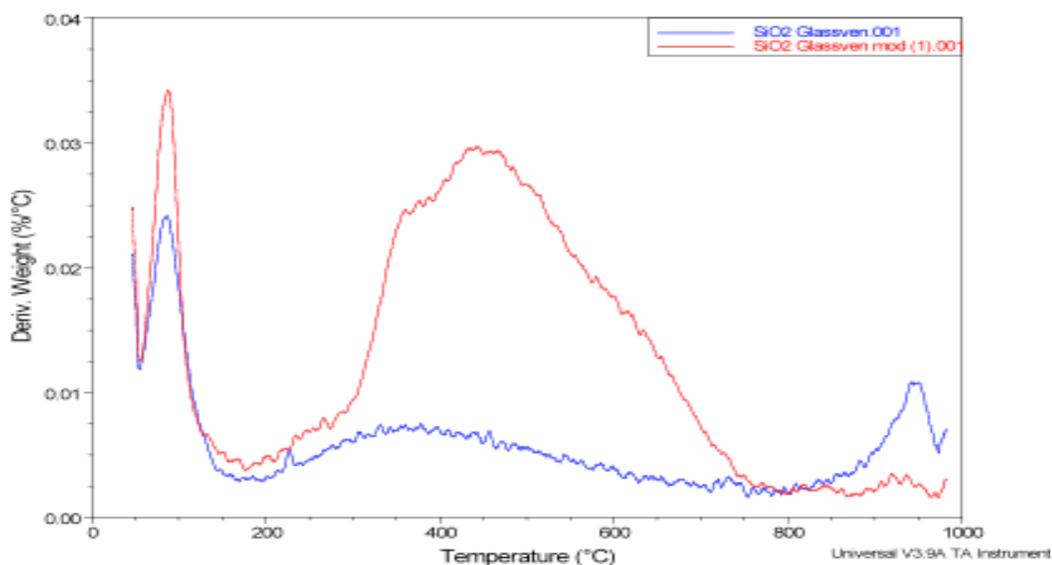


Figura 2.2. Representación gráfica de la derivada del peso en función de la temperatura del SiO_2 antes de la modificación (-) y después de la modificación (-) en atmósfera de N_2

2.2 Preparación de los precursores catalíticos

Se sintetizaron los precursores catalíticos con un porcentaje total de **4% de fase metálica**; mediante el método de impregnación secuencial. Se utilizaron soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio, acetato de cobalto, acetato de níquel o sulfato ferroso amónico, de concentración apropiada de manera de alcanzar el contenido de fase metálica deseada.

Se prepararon catalizadores en base a sulfuros de Mo, CoMo, NiMo, FeMo, CoNiMo, NiFeMo y CoFeMo, la nomenclatura utilizada para denominar a las series de catalizadores fue:

Serie de catalizadores de Mo: Mo-Al; Mo-SiO₂

Serie de catalizadores de CoMo: Co_xMo-Al; Co_xMo-SiO₂

Serie de catalizadores de NiMo: Ni_xMo-Al; Ni_xMo-SiO₂

Serie de catalizadores de CoNiMo: Co_xNi_yMo-Al; Co_xNi_yMo-SiO₂

Serie de catalizadores de NiFeMo: Ni_xFe_yMo-Al; Ni_xFe_yMo-SiO₂

Serie de catalizadores de CoFeMo: Co_xFe_yMo-Al; Co_xFe_yMo-SiO₂

en donde:

x corresponde a la relación atómica de metal promotor con respecto al Mo, por ejemplo (Co/Co+Mo)

y corresponde a la relación atómica del segundo metal promotor con respecto al Mo, por ejemplo (Ni/Ni+Mo)

-SiO₂ catalizador soportado por gel de sílice

Al catalizador soportado por γ -Al₂O₃

2.3 Activación de los precursores catalíticos

El proceso de activación se realizó mediante la sulfuración de los precursores catalíticos con disulfuro de carbono (CS_2), en un reactor de flujo continuo, en forma de U, fabricado en acero. El equipo empleado para esta reacción y las condiciones experimentales se muestran en la figura 2.3 y la tabla 2.4 respectivamente.

Tabla 2.4. Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante disulfuro de carbono (CS_2)

| Parámetros | Especificaciones |
|--|------------------|
| Masa de precursor (mg) | 600 |
| Temperatura ($^{\circ}C$) | 400 |
| Tiempo | 1 h 40 min |
| Rampa de calentamiento ($^{\circ}C/min$) | 10 |
| Flujo de H_2 (mL/s) | 0,5 |

Este equipo consta de un saturador que permite establecer la composición constante de la mezcla H_2/CS_2 , necesaria para activar el precursor, mediante una mezcla frigorífica hielo/ $NaCl$ ($-20\ ^{\circ}C$). La concentración total de CS_2 ha de estar en exceso en relación a la cantidad estequiométrica para garantizar la sulfuración completa de las especies iónicas depositadas.

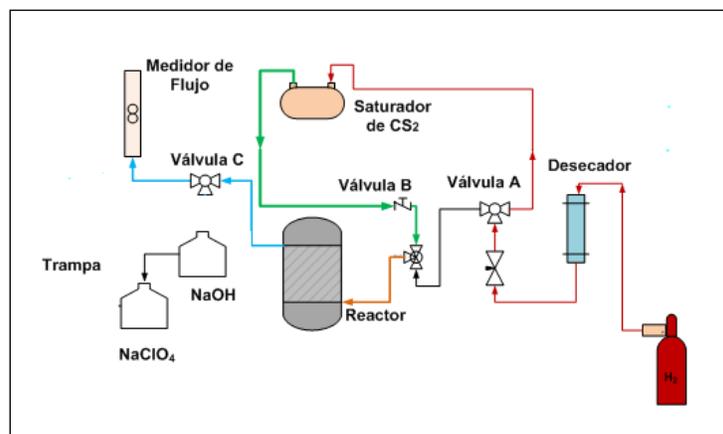


Figura 2.3. Diagrama del equipo de sulfuración [7]

2.4 Caracterización de los catalizadores

2.4.1 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

Para la obtención de los espectros de XPS se empleó un equipo PHI Versa Probe 5000-XPS. El espectro fue obtenido utilizando una fuente monocromática de Al de 1486,6 eV y 49,3 W y un haz de 200,0 μm de diámetro.

2.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier

El espectrómetro de IR-TF empleado para los análisis de adsorción fue el modelo Tensor 27 System, de la compañía Bruker. El espectrómetro está equipado con un detector DTGS a temperatura ambiente, una fuente de IR medio (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) y un divisor de haz de KBr. La máxima resolución del equipo es de 1 cm^{-1} .

2.4.2.1. Estudio de la adsorción de CO mediante IR-TF sobre los catalizadores sintetizados

Los catalizadores sulfurados fueron colocados en una cámara de reacción a una presión de 9×10^{-2} torr, a una temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Luego fueron enfriados a $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando nitrógeno líquido y se admitieron al sistema dosis calibradas de CO, presiones de 200, 400, 600, 800 y 950 torr. Los espectros de IR fueron obtenidos después de desalojar el CO gaseoso de la cámara de reacción. Luego de adicionar la última dosis de CO, se calentó la cámara de reacción a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se tomaron espectros cada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, con la finalidad de estimar la energía de adsorción de CO sobre los catalizadores.

Las energías de adsorción de CO se determinaron a partir de un gráfico de TPD mediante la ecuación de Redhead:

$$\frac{E_a}{RT_m} \sim \ln \left[\frac{vT_m}{\beta} - 3,46 \right] \quad (\text{ec 2.1})$$

en donde: T_m es igual a la temperatura de desorción de la máxima velocidad de desorción, β es la velocidad lineal de calentamiento, v es el factor preexponencial ($1 \times 10^{12} \text{ seg}^{-1}$).

2.4.2.2. Estudio de la adsorción de trans-buteno mediante IR-TF sobre los catalizadores sintetizados

Los catalizadores sulfurados fueron colocados en una cámara de reacción a una presión de 9×10^{-2} torr, a una temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Luego fueron enfriados a $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ con nitrógeno líquido y se admitieron al sistema dosis calibradas de trans-buteno a una presión de 30 torr. El espectro de IR fue obtenido después de desalojar trans-buteno la cámara de reacción. Para finalizar se calentó la cámara de reacción a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y se tomaron espectros cada $10 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $0 \text{ }^\circ\text{C}$, con la finalidad de estimar la energía de adsorción del trans-buteno sobre los catalizadores.

2.5. Reacción de HDT de Gasóleos de Vacío

La reacción de HDT de los gasóleos de vacío utilizados, se llevó a cabo en un reactor por carga, las condiciones de reacción se encuentran descritas en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Condiciones experimentales para la reacción de HDT de gasóleos de vacío

| Parámetros | Especificaciones |
|--|-------------------------|
| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 380 |
| Rampa de Calentamiento ($^\circ\text{C}/\text{min}$) | 10 |
| Presión de carga de H_2 (atm) | 54 |
| Tiempo de reacción (h) | 4h |
| Presión total (atm) | 95 |
| Masa del catalizador (mg) | 500 |
| Masa de gasóleo(g) | 30 |
| Velocidad de agitación (rpm) | 500 |

La conversión en azufre se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ conversión en S} = \frac{\text{ppm } S_i - \text{ppm } S_f}{\text{ppm } S_i} * 100\% \quad (\text{ec. 2.2})$$

en donde: ppm S_i es la concentración inicial de azufre expresada en ppm; ppm S_f es la concentración final de azufre expresada en ppm.

2.6. Caracterización de fracciones de crudo

2.6.1 Densidad y Gravedad API

La densidad se determinó mediante el uso de un picnómetro, previamente calibrado con agua a 26 °C. Mediante la ecuación 2.3, se calculó la densidad del gasóleo.

$$\rho = \text{masa gasóleo (g)} / \text{volumen de gasóleo (mL)} \quad (\text{ec. 2.3})$$

La gravedad API (American Petroleum Institute) se calculó mediante la ecuación 2.4 [8].

$$\text{Gravedad API} = (141.5 / \text{gravedad específica (60 °F)} / 60 \text{ °F}) - 131,5 \quad (\text{ec. 2.4})$$

2.6.2 Viscosidad

La viscosidad fue determinada con un viscosímetro marca Brookfield modelo DVII + PRO, utilizando el eje N° 18 en un contenedor de 15 mL de capacidad. Todas las medidas se realizaron a una temperatura de 30 °C y la velocidad de rotación del eje variable entre 3 y 12 rpm.

2.6.3. Cromatografía de Gases

2.6.3.1. Destilación Simulada

El primer método aprobado según las normas ASTM para realizar un análisis de destilación simulada fue el D2887. Éste método se basa en la observación general de los hidrocarburos eluidos de una columna capilar recubierta con una fase estacionaria no polar en orden con respecto a las temperaturas de ebullición. Puede ser utilizado para el análisis de diesel, fuel oil, gasóleo, aceites lubricantes ligeros, con temperaturas de ebullición hasta de 540 °C (n-C₄₄). Las temperaturas de ebullición entre distribuciones, obtenidos con este método son esencialmente equivalentes a los obtenidos con otra norma de destilación ASTM [9].

Los análisis de destilación simulada de la carga y productos, se realizaron en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 7890A, empleando un detector de ionización a la llama, un inyector modelo 7683B, una columna capilar modelo DB-2887 (con una fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano), diseñada específicamente para el análisis de destilación simulada de hidrocarburos según el método ASTM D2887, como se aprecia en la tabla 2.6. Los gasóleos fueron diluidos al 2% en disulfuro de carbono.

Tabla 2.6. Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de Destilación Simulada

| Parámetros | Condiciones |
|--------------------------------------|---|
| Columna | D2887, 10 m de longitud, 530 µm de diámetro y 3 µm de espesor |
| Temperatura del inyector | 250 °C |
| Flujo de He | 7,5 mL/min |
| Volumen de inyección | 1 µL |
| Split | 10:1 |
| Temperatura inicial del horno | 35 °C |
| Rampa de Calentamiento | 15 °C/min |
| Temperatura final | 350 °C (isotérmico durante 4 min) |
| Temperatura del FID | 300 °C |
| Relación aire/H₂ | 10 |

2.6.3.2 Detección de los compuestos organosulfurados presentes en gasóleos de vacío mediante quimioluminiscencia

La identificación de las familias y cuantificación de los compuestos organosulfurados, se realizó mediante la técnica de Cromatografía de Gases, empleando un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies, modelo 7890 acoplado con un detector de Quimioluminiscencia (SCD) de la serie 355. Las condiciones de operación del cromatógrafo se observan en la tabla 2.7.

2.6.3.3 Detección de los compuestos organosulfurados mediante espectrometría de masas

La identificación de los compuestos de azufre se realizó mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas, empleando un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 6890, acoplado a un cuadrupolo, marca Hewlett Packard de la serie 5973. Las condiciones de operación del cromatógrafo se pueden observar en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de los compuestos organosulfurados

| | Parámetros |
|--------------------------------------|--|
| Columna | DB-1, 30 m de longitud, 320 μm de diámetro y 1 μm de espesor |
| Temperatura del inyector | 250 $^{\circ}\text{C}$ |
| Flujo de He | 2,4 mL/min |
| Volumen de inyección | 1 μL |
| Split | 10:1 |
| Temperatura inicial del horno | 40 $^{\circ}\text{C}$ |
| Rampa de Calentamiento 1 | 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| Temperatura 1 | 250 $^{\circ}\text{C}$ (isotérmico durante 16,5 min) |
| Rampa de Calentamiento 2 | 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| Temperatura 2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ (isotérmico durante 10 min) |
| Temperatura del SCD | 800 $^{\circ}\text{C}$ |

Bibliografía

- [1] Leal, O., Bolivar, C., Ovalles, C., Garcia, J. *Inorg. Chim. Acta* 240, 183-189, **1995**.
- [2] Kung, H. H., Kung, M. C. *Catal. Today* 97, 219-224, **2004**.
- [3] Leal, O., Bolívar, C., Sepúlveda, G., Mollejas, G., Martínez, G. y Esparragoza, L. U.S. Patent N° 5.087.597.feb., **1992**.
- [4] Knowles, G., Graham, J., Delaney, S., Chaffee, A. *Fuel Processing Technology* 86, 1435-1448, **2005**.
- [5] Boehm, H.R. *Adv. in Catalysis* 16, 179, **1966**.
- [6] Tanabe, K. *"Solid Acids and Bases"*. Kodansha, Tokio and Academic Press, New York, **1970**.
- [7] Simonovis, J.P. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2009**.
- [8] Speight, J. *The desulfurization of heavy oils and residua*. Segunda edición, Editorial Marcel Dekker, Inc. New York, **1999**.
- [9] Blomberg, J. Schoenmaker, P., Brinkman, U. *J. Chromatography A*, 972, 137-173, **2002**.

Capítulo 3. Caracterización de Gasóleos de Vacío

Índice

| | |
|--|----|
| 3.1. Origen | 55 |
| 3.2. Propiedades Fisicoquímicas | 55 |
| 3.3. Destilación Simulada..... | 55 |
| 3.4. Especiación de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío | 56 |
| 3.4.1. Identificación de los compuestos organosulfurados | 57 |
| 3.4.2. Identificación de las familias de los compuestos organosulfurados | 60 |
| 3.4.3. Cuantificación de los compuestos organosulfurados..... | 62 |
| Bibliografía | 66 |

Índice de Tablas

| | |
|---|-------|
| Tabla 3.1. <i>Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío.....</i> | 55 |
| Tabla 3.2. <i>Compuestos identificados mediante CG-MS.....</i> | 58-60 |
| Tabla 3.3. <i>Composición de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío.....</i> | 63 |
| Tabla 3.4. <i>Composición de los alquil-dibenzotiofenos presentes en los gasóleos de vacío...</i> | 65 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. <i>Curvas de destilación simulada de los gasóleos de vacío.....</i> | 56 |
| Figura 3.2. <i>Cromatogramas de los compuestos organosulfurados presentes en VGO y HVGO.....</i> | 61 |
| Figura 3.3. <i>Curva de calibración de azufre total.....</i> | 63 |
| Figura 3.4. <i>Cromatograma correspondiente a DBT, metil-dibenzotiofenos y dimetil-dibenzotiofenos presentes en el VGO.....</i> | 64 |
| Figura 3.5. <i>Cromatograma correspondiente a DBT, metil-dibenzotiofenos y dimetil-dibenzotiofenos presentes en el HVGO.....</i> | 64 |

3.1. Origen

En el presente trabajo de investigación, se utilizaron dos gasóleos de vacío provenientes de INTEVEP, un gasóleo perteneciente a la unidad de alto vacío (HVGO) y el otro perteneciente a la unidad de vacío (VGO). La información sobre el origen de los crudos no fue suministrada.

3.2. Propiedades Fisicoquímicas

En la tabla 3.1, se observan las propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío y se puede notar que el HVGO y VGO poseen un alto intervalo de temperatura de ebullición, una alta viscosidad y un alto contenido de azufre.

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío

| Gasóleo | Intervalo de punto de ebullición °C | Densidad g/mL T:15 °C ± 0,0009 | Gravedad API ± 1 | Viscosidad cP ± 1 cP T: 25 °C | % de azufre ± 5% |
|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
| VGO | 286-504 | 0,9202 | 20 | 328 | 2,11 |
| HVGO | 378-502 | 0,9406 | 19 | 555 | 2,05 |

3.3. Destilación Simulada

Al analizar las curvas de destilación simulada de los gasóleos de vacío que se muestran en la gráfica 3.1, podemos notar que la composición de hidrocarburos en VGO es mayor en el intervalo de temperatura de 280-380 °C, mientras que en HVGO la mayor composición está comprendida entre 420-500 °C.

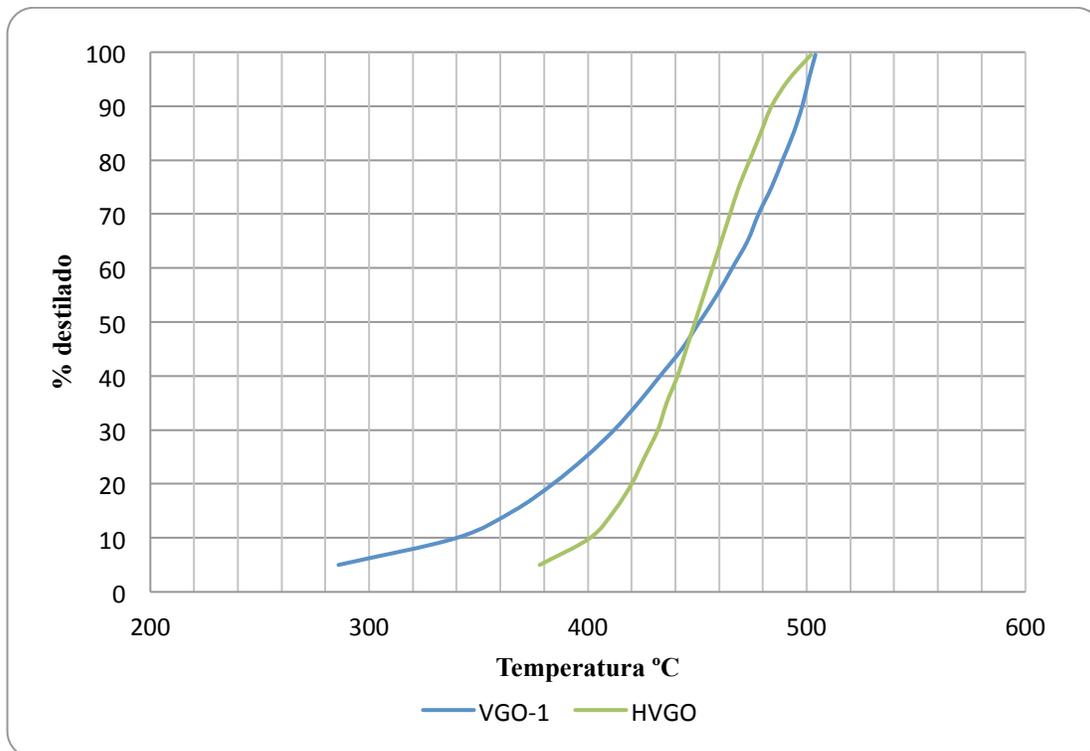


Figura 3.1. Curvas de destilación simulada de los gasóleos de vacío

3.4. Especiación de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío

La caracterización de un crudo que va a ser hidrotratado es importante en las refinerías y actualmente existe un gran interés en el estudio de HDS de dibenzotiofenos alquilados, especialmente aquellos sustituidos en posiciones 4 y 6, debido a su baja reactividad y a la necesidad de diseñar catalizadores que sean capaces de eliminar éste tipo de moléculas, para la obtención de combustibles ultra bajos en azufre.

El análisis cualitativo y cuantitativo de los compuestos organosulfurados, no es evidente por causa de las razones expuestas a continuación.

1. El tamaño molecular del anillo, los sustituyentes y las propiedades electrónicas de los compuestos organosulfurados, especialmente los heterociclos policíclicos

aromáticos de azufre (*PASH, siglas en inglés de polycyclic aromatic sulfur heterocycles*), los cuales son muy similares a los hidrocarburos policíclicos aromáticos (*PAH, siglas en inglés de polycyclic aromatic hydrocarbons*) que se encuentran también en los destilados pesados en una mayor concentración e interfieren con la identificación y cuantificación de los PASH [1,2].

2. Los compuestos organosulfurados en los destilados de alto punto de ebullición son más complejos que los destilados de menor punto de ebullición.
3. Los destilados pesados contienen mayor cantidad de grupos alquílicos ramificados, frecuentemente sustituidos en distintas posiciones en una variedad de compuestos aromáticos [3-6].

3.4.1. Identificación de los compuestos organosulfurados

La identificación de los compuestos organosulfurados que se encuentran en los gasóleos de vacío, se realizó empleando la técnica de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG-MS) y una comparación con otros estudios [10,11]. En la tabla 3.2 se indican los compuestos organosulfurados identificados, los cuales corresponden principalmente a estructuras aromáticas de gran tamaño y complejidad.

Tabla 3.2. Compuestos identificados mediante CG-MS (ión molecular 78-206)

| Ión Molecular | Compuesto | Estructura Molecular |
|---------------|---|----------------------|
| 78 | Benceno | |
| 142 | C1-naftaleno | |
| 146 | Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-6-metil | |
| 156 | C2-naftaleno | |
| 170 | C3-naftaleno | |
| 184 | DBT | |
| 178 | Fenantreno, Antraceno | |
| 198 | 4-metildibenzotiofeno | |
| 198 | 2-metildibenzotiofeno + 3-metildibenzotiofeno | |
| 198 | 1-metildibenzotiofeno | |
| 192 | C1-fenantreno C1-antraceno | |
| 206 | C2-fenantreno C2-antraceno | |

Tabla 3.2. Compuestos identificados mediante CG-MS (ión molecular 212-234) (continuación)

| Ión Molecular | Compuesto | Estructura Molecular |
|---------------|-----------------------------------|----------------------|
| 212 | 4-etildibenzotiofeno | |
| 212 | 4,6-dimetildibenzotiofeno | |
| 212 | 2,4-dimetildibenzotiofeno | |
| 212 | 2,6-dimetildibenzotiofeno | |
| 212 | 3,6-dimetildibenzotiofeno | |
| 212 | 3,7+2,8+3,8-dimetildibenzotiofeno | |
| 212 | 1,4+1,6+1,8-dimetildibenzotiofeno | |
| 212 | 1,3+3,4 dimetildibenzotiofeno | |
| 212 | 1,2+1,9-dimetildibenzotiofeno | |
| 226 | C3-DBT | |
| 240 | C4-DBT | |
| 234 | Fenantrotiofeno (FNT) | |

Tabla 3.2. Compuestos identificados mediante CG-MS (ión molecular 254-290) (continuación)

| Ión Molecular | Compuesto | Estructura Molecular |
|---------------|-------------------------|----------------------|
| 254 | C5-DBT | |
| 268 | C6-DBT | |
| 246 | C8-BT | |
| 234 | Benzonaftotiofeno (BNT) | |
| 260 | C9-BT | |
| 288 | C11-BT | |
| 250 | C3-FNT | |
| 248 | C1-BNT | |
| 264 | C4-FNT | |
| 262 | C2-BNT | |
| 256 | Desconocido | |
| 276 | C3-BNT | |
| 290 | C4-BNT | |

3.4.2. Identificación de las familias de los compuestos organosulfurados

Al realizar el análisis de cromatografía de gases, empleando un detector de quimioluminiscencia (SCD) a los gasóleos de vacío fue posible identificar y cuantificar la distribución de las familias los compuestos organosulfurados. En la figura 3.2 se observan los cromatogramas correspondientes a VGO y HVGO. Esta determinación se corresponde con trabajos reportados en la literatura [7-10].

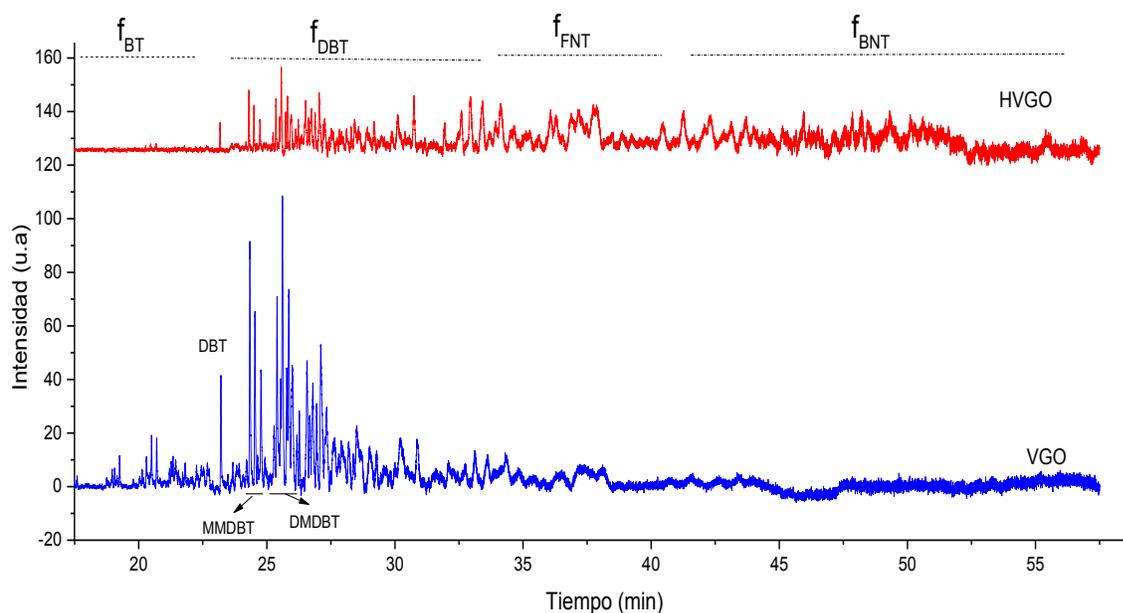


Figura 3.2. Cromatogramas de los compuestos organosulfurados presentes en VGO y HVGO

Al observar el cromatograma correspondiente al VGO representado en la figura 3.2, podemos notar la presencia de más de 70 compuestos organosulfurados, pertenecientes principalmente a las familias de benzotiofenos (f_{BT}), dibenzotiofenos (f_{DBT}), fenantrotiofeno (f_{FNT}) y benzonaftatiofeno (f_{BNT}).

Las familias de los compuestos organosulfurados presentes en VGO corresponden a benzotiofenos con sustituyentes que poseen cadenas de 5 átomos de carbonos (C5BT), 6 átomos de carbonos incluyendo el DBT (C6BT), dibenzotiofenos con sustituyentes que tiene 1 átomo de carbono (C1DBT), 2 átomos de carbonos (C2DBT), 3 átomos de carbonos (C3DBT), 4 o más átomos de carbonos (C4DBT), benzonaftotiofenos alquilados (f_{BNT}) y fenantrotiofenos alquilados (f_{FNT}).

Se determinaron más de 70 compuestos organosulfurados en el HVGO, como se señala en el cromatograma de la figura 3.2, las familias de compuestos organosulfurados corresponden a C6BT, C1DBT, C2DBT, C3DBT, C4DBT, f_{BNT} y f_{FNT} .

3.4.3. Cuantificación de los compuestos organosulfurados

La cuantificación de los compuestos organosulfurados presentes en las fracciones de vacío, se realizó mediante cromatografía de gases empleando un detector SCD, las concentraciones de S para cada compuesto fueron determinadas utilizando la ecuación 3.1.

$$\text{ppm } S_{(A)} = \% A_{(A)}/A_T * \text{ppm de } S_{(T)} \quad (\text{ec. 3.1})$$

en donde: **ppm S_(A)** es la concentración de azufre del compuesto A en el gasóleo, $A_{(A)}$ es el área del compuesto A, $A_{(T)}$ es el área total, **ppm de S_(T)** es la concentración total en ppm de azufre.

La concentración total de azufre de los gasóleos de vacío antes y después de reacción, se determinó construyendo una curva de calibración, representando gráficamente el área total del cromatograma en función de la concentración de una serie de patrones de azufre. Los patrones utilizados fueron gasóleos de diferentes concentraciones, diluidos en tolueno al 60 %. La ecuación de la curva, así como el coeficiente de correlación se pueden observar en la figura 3.3.

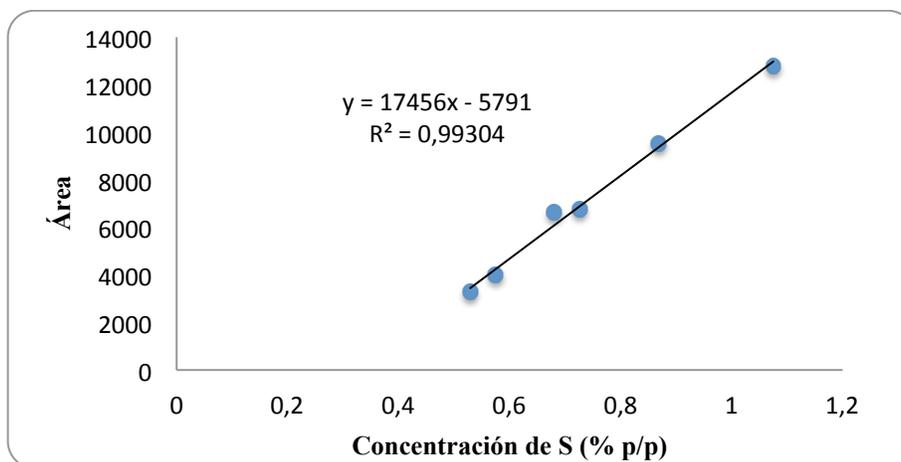


Figura 3.3. Curva de calibración de azufre total

Al analizar la composición de los gasóleos de vacío de la tabla 3.3, podemos notar que la mayor concentración de las familias de los compuestos organosulfurados en VGO corresponde a la familia de los dibenzotiofenos (f_{DBT}). Mientras que en HVGO el mayor contenido de azufre se debe a la presencia de la familia de los benzonaftatíofenos (f_{BNT}). Los resultados obtenidos en cuanto a la composición se corresponden con el tipo de corte analizado. A medida que aumenta el intervalo de ebullición del corte, aumenta la composición de las familias más complejas de los compuestos organosulfurados.

Tabla 3.3. Composición de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío

| Gasóleo | Total (ppm de S) \pm 5% | f_{BT} (ppm de S) \pm 5% | f_{DBT} (ppm de S) \pm 5% | f_{FNT} (ppm de S) \pm 5% | f_{BNT} (ppm de S) \pm 5% |
|---------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| VGO | 21170 | 3789 | 11760 | 1152 | 6588 |
| HVGO | 20500 | 672 | 4412 | 789 | 14629 |

El estudio de los alquildibenzotiofenos, es de interés en la industria petrolera gracias al carácter refractario que poseen muchas de estas moléculas hacia las reacciones de HDS. Al observar la tabla 3.4, se puede intuir que el VGO posee una mayor concentración

de los compuestos metil-dibenzotiofenos (MDBT) y dimetil-dibenzotiofenos (DMDBT) que el HVGO. Además se observa que la mayor concentración de azufre corresponden a los dibenzotiofenos mono y disustituidos en posiciones 4 y 6.

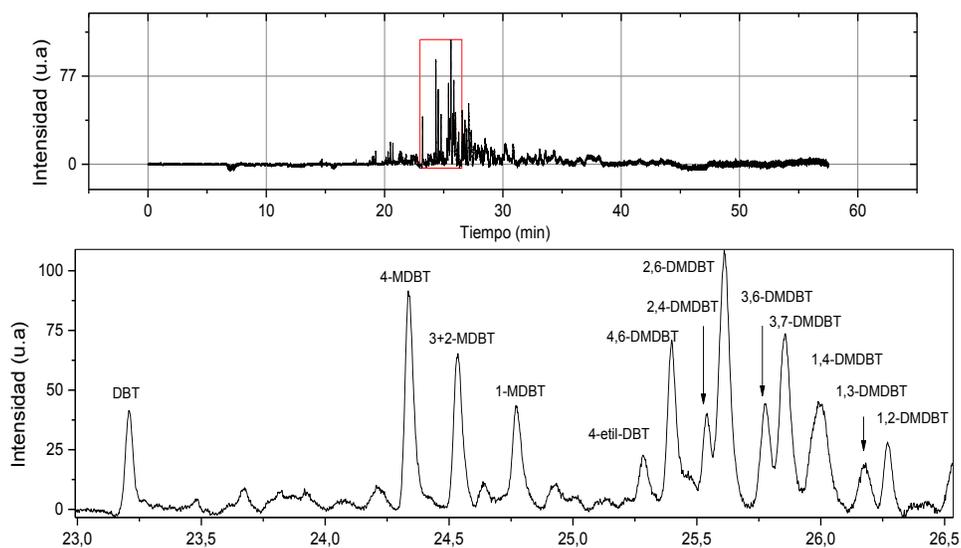


Figura 3.4. Cromatograma correspondiente a DBT, metil-dibenzotiofenos y dimetil-dibenzotiofenos presentes en el VGO

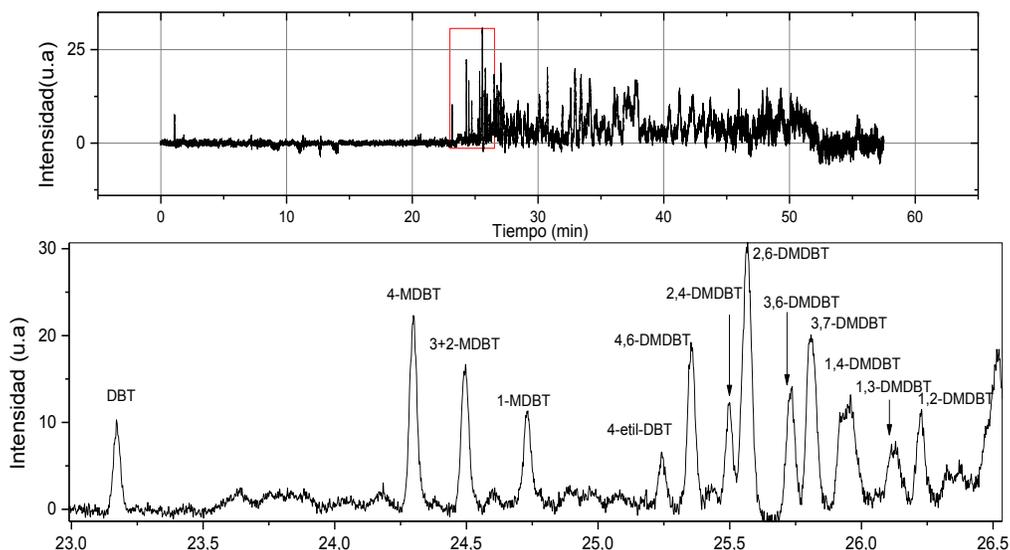


Figura 3.5. Cromatograma correspondiente a DBT, metil-dibenzotiofenos y dimetil-dibenzotiofenos presentes en el HVGO

Tabla 3.4. Composición de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos de vacío

| Compuesto | VGO (ppm de S) ± 5% | HVGO (ppm de S) ± 5% |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------|
| <i>DBT</i> | 352 | 100 |
| <i>4-metil-DBT</i> | 763 | 157 |
| <i>3+2 metil-DBT</i> | 417 | 123 |
| <i>1-metil-DBT</i> | 113 | 94 |
| <i>4-etil-DBT</i> | 207 | 59 |
| <i>2,4-dimetil-DBT</i> | 698 | 132 |
| <i>4,6-dimetil-DBT</i> | 292 | 92 |
| <i>2,6-dimetil-DBT</i> | 1077 | 246 |
| <i>3,6-dimetil-DBT</i> | 381 | 116 |
| <i>3,7+2,8+3,8-dimetil-DBT</i> | 817 | 179 |
| <i>1,4+1,6+1,8-dimetil-DBT</i> | 755 | 178 |
| <i>1,3+3,4 dimetil-DBT</i> | 223 | 88 |
| <i>1,2+1,9-dimetil-DBT</i> | 283 | 74 |
| Total | 6378 | 1164 |

Bibliografía

- [1] Later, D., Lee, M; Bartle, K., Kong , R. *Anal. Chem.* 53, 1612, **1981**.
- [2] Kong, R., Lee, M; Bartle, K., Tominanga, Y. Pratap, R. *Anal. Chem.* 54, 1802, **1982**.
- [3] Willey, C., Lee, M., Iwao, M., Castle, R. *Anal. Chem.* 53, 400, **1981**.
- [4] Nishioka, M., Bradshaw, J., Lee, M. *Anal. Chem.* 57, 3009, **1985**.
- [5] Sugimoto, Y., Tunnukij, K; Miki, Y., Yamadaya, S. *J. Japan Petroleum Institute* 35, 336, **1992**.
- [6] Sugimoto, Y., Tunnukij, K; Miki, Y., Yamadaya, S. Niwa, Y. *J. Japan Petroleum Institute* 35, 349, **1992**.
- [7] Kabe, T. *Desulfurization of middle distillate*. University of Agriculture & Technology, Tokio Japón, **1995**.
- [8] Kabe, T., Ishihara, A., Tajima, H. *Chem. Lett.* 669, **1992**.
- [9] Behbehani, H., Andari, M. *Petroleum Science and Technology.* 51-61, **2000**.
- [10] Xiaoliang, M., Sakanishi, K., Isoda, T., Mochida, I. *Fuel* 76, 329-339, **1997**.
- [11] Muhammad, A., Alexander, R., Fazeelat, T., Pierce, K. *Org. Chem.* 40, 895-901, **2009**.

Capítulo 4. Hidrotratamiento empleando catalizadores en base a MoS_2

Índice

| | |
|--|----|
| 4.1 Caracterización del catalizador | 68 |
| 4.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | 69 |
| 4.1.2 Estudio de adsorción de CO sobre el catalizador MoS_2 mediante IR-TF | 70 |
| 4.2 HDT empleando el catalizador en base a MoS_2 | 73 |
| 4.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados..... | 73 |
| 4.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados..... | 74 |
| 4.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a MoS_2 | 75 |
| 4.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío hidrotratados | 76 |
| Conclusión..... | 80 |
| Bibliografía..... | 81 |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 4.1. Composición atómica de la superficie del catalizador MoS_2 depositado sobre Al_2O_3 modificada..... | 69 |
| Tabla 4.2. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2 depositados sobre Al_2O_3 y SiO_2 | 73 |
| Tabla 4.3. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío después de HDT empleando catalizadores en base a MoS_2 | 76 |
| Tabla 4.4. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2 | 76 |
| Tabla 4.5. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2 | 78 |
| Tabla 4.6. Cuantificación de los MDBT y DMBT presentes en los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2 | 79 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 4.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador MoS_2 | 69 |
| Figura 4.2. Espectros de infrarrojo correspondiente a la desorción a temperatura programada de CO sobre MoS_2 depositado sobre Al_2O_3 | 70 |
| Figura 4.3. Representación de las aristas del MoS_2 para varias relaciones de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$: a) plano perfecto (100); b) superficie estable en atmósferas reductoras; c) superficie estable en condiciones de sulfuración..... | 71 |
| Figura 4.4. Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a MoS_2 | 72 |
| Figura 4.5. Curvas de destilación simulada de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de Mo..... | 74 |
| Figura 4.6. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2 | 77 |
| Figura 4.7. Conversión en S (%) de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en gasóleos de vacío, después de la reacción de HDT..... | 79 |
| Figura 4.8. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados..... | 79 |
| Figura 4.9. Isómeros estructurales del BNT..... | 80 |

4.1 Caracterización del catalizador

4.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En la figura 4.1 se observan los espectros de XPS para las señales de Mo (3d) y S (2s) y fueron asignadas las especies asociadas a cada señal. En el espectro se observó un pico a 226,08 eV que corresponde a S (2S) atribuido a MoS_2 , la presencia de un doblete asociado a Mo^{4+} ubicado a 228,55-231,65 eV, un doblete correspondiente a Mo^{5+} y otro a Mo^{6+} ubicados a 230,33-233,43 eV y 232,50-235,60 eV, respectivamente [1,2]. El pico a 163,1 eV se identificó para el anión disulfuro S_2^{2-} [3-5]. En la tabla 4.1, se puede constatar que en la superficie del catalizador el 43% del Mo está presente como MoS_2 , la relación atómica S/Mo es igual a 3,83, lo que significa que la fase activa está enriquecida con S.

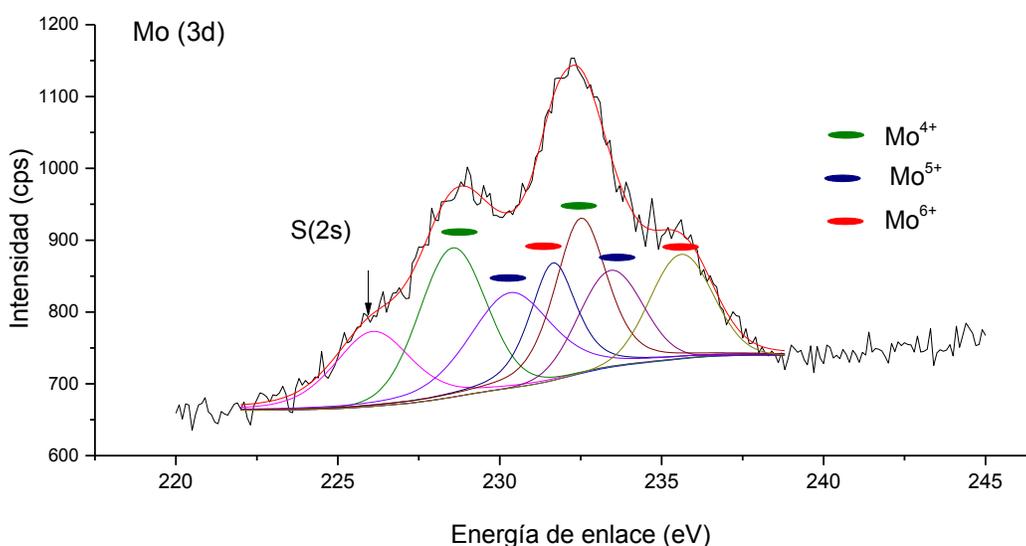


Figura 4.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador MoS_2

Tabla 4.1. Composición atómica de la superficie del catalizador MoS_2 depositado sobre Al_2O_3 modificada

| Diferencia entre energías de enlace (eV) ($Mo\ 3d_{5/2}$)-(S 2p) | %Mo _{total} | %S _{total} | %Mo (MoS_2) | (S/Mo) | % relativo Mo en MoS_2 |
|--|----------------------|---------------------|-----------------|--------|--------------------------|
| 65,8 | 0,71 | 1,19 | 0,31 | 3,83 | 43,00 |

4.1.2 Estudio de adsorción de CO sobre el catalizador MoS_2 mediante IR-TF

La adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a MoS_2 , da origen a la aparición de señales en el espectro de infrarrojo a los siguientes números de onda 1985, 2002, 2020, 2040, 2060, 2090 y 2110 cm^{-1} . La banda a 2110 cm^{-1} posee una intensidad baja y es característica de la adsorción de CO en la fase correspondiente a MoS_2 [5-8]. Durante la desorción de CO la banda situada a 2070 cm^{-1} se descompone observándose picos entre 2000 y 2090 cm^{-1} .

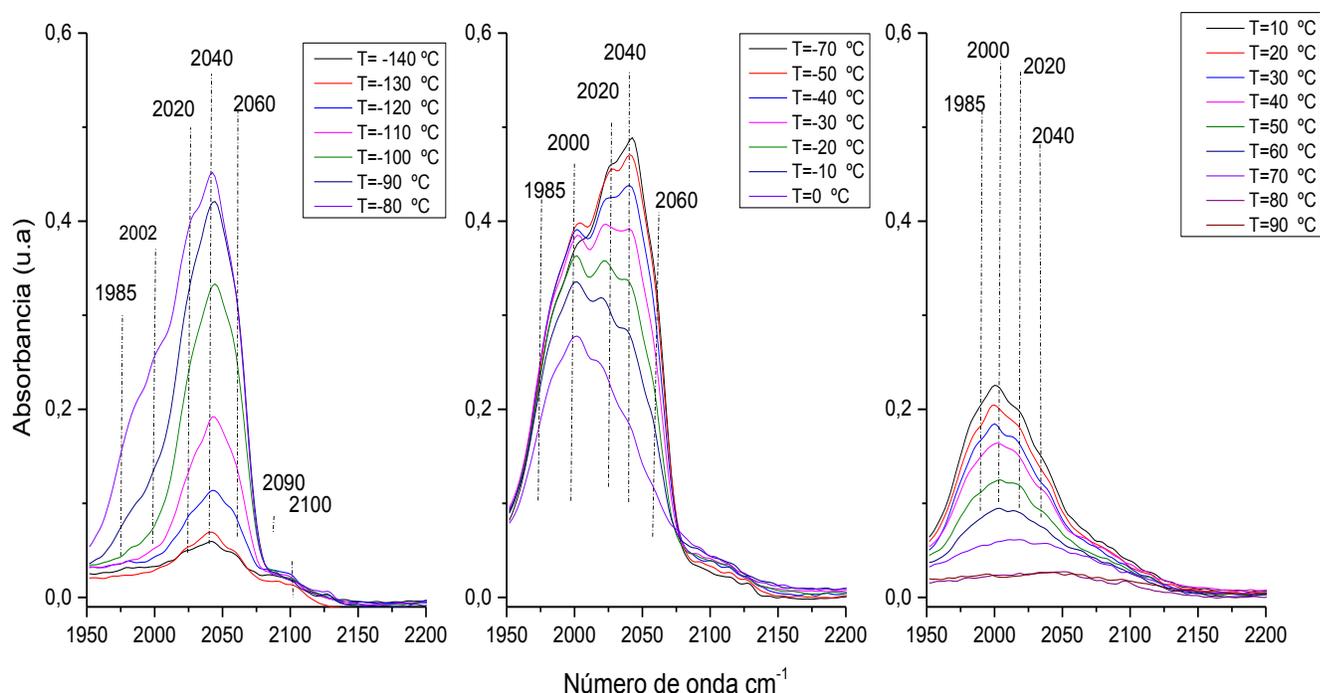


Figura 4.2. Espectros de infrarrojo correspondiente a la desorción a temperatura programada de CO sobre MoS_2 depositado sobre Al_2O_3

La señal situada a 2110 cm^{-1} , se asignó en base a cálculos teóricos de la adsorción de CO sobre Mo hexa-coordinado (Mo_{6c}), localizado en la arista metálica del MoS_2 , mientras que la banda ancha localizada alrededor de 2070 cm^{-1} es asignada a la adsorción de CO sobre los sitios de Mo_{6c} adyacentes a los átomos de S ubicados en las aristas de la estructura cristalina. La frecuencia de estiramiento del CO es sensible a la naturaleza de la

arista de la estructura cristalina, ya sea, tipo azufre (-S) o metálico (-M). Los espectros obtenidos corroboran que los cristales de MoS_2 poseen ambos tipos de aristas [8].

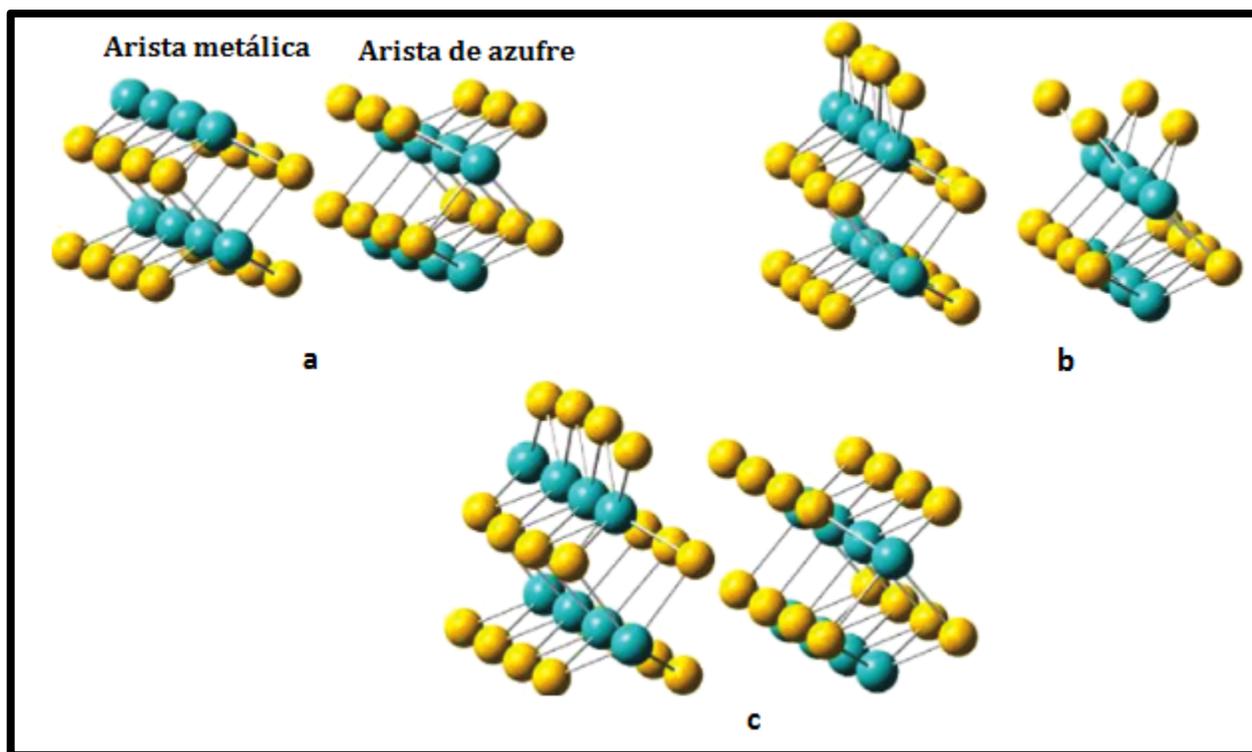
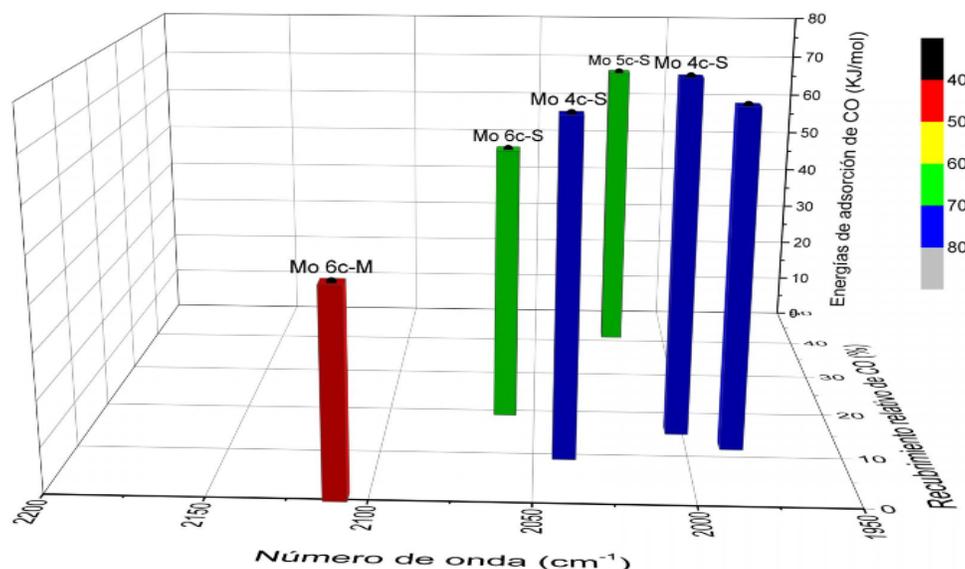


Figura 4.3. Representación de las aristas del MoS_2 para varias relaciones de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$: a) plano perfecto (100); b) superficie estable en atmósferas reductoras; c) superficie estable en condiciones de sulfuración. Círculos amarillos, representan átomos de S, círculos azul, representan átomos de Mo.

En la literatura, se propuso [9] que en atmósfera altamente reductora la frecuencia de estiramiento del CO se desplaza hacia números de onda bajos (2000 cm^{-1}) debido a que se generan sitios insaturados tetra-coordinados de Mo (Mo_{4c}). Igualmente, se reportó que en atmósfera reductora ocurre un aumento y ensanchamiento de las señales que se observan a números de onda menores ($2075\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$). Las características observadas fueron atribuidas a la adsorción de CO sobre el átomo de Mo_{4c} en la arista de S, reducido, bajo la forma de especies tipo mono o di carbonilos.



| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2020 | Mo _{5c} -S | Mo penta-coordinado en la arista de S |
| 2040 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2060 | Mo _{6c} -S | Mo hexa-coordinado en la arista de S |
| 2110 | Mo _{6c} -M | Mo hexa-coordinado en la arista M |

Figura 4.4. Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a MoS_2

Los valores de las energías de adsorción de CO mostradas en la figura 4.4, revelan que la estabilidad térmica de las especies adsorbidas sobre los sitios de Mo cercanos a las aristas de S es mayor que la de las especies adsorbidas en las aristas metálicas.

Estudios teóricos^[8] sobre la adsorción de CO en superficies de catalizadores de HDT promovidos y sin promover indicaron que no existe una relación directa entre las energías de adsorción y las frecuencias de estiramiento del CO. Los números de onda de estiramiento y las energías calculadas para CO adsorbido sobre el catalizador de MoS_2 , están en concordancia con los valores obtenidos experimentalmente:

- 2110 cm^{-1} correspondiente a Mo_{6c} , cercano a la arista de S, con una baja energía de adsorción de 40 KJ/mol.
- 2060 cm^{-1} asociado a Mo_{6c} , cercano a la arista de S, con una energía de adsorción de 60 KJ/mol.
- 2020 cm^{-1} atribuido a Mo_{4c} cercano a la arista de S, en atmósfera reductiva $H_2/H_2S \geq 10$, con una energía de adsorción de 70 KJ/mol.

4.2 HDT empleando el catalizador en base a MoS_2

4.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados

Luego de someter los gasóleos a HDT, se puede observar en la tabla 4.2, una mejora significativa en las propiedades fisicoquímicas del HVGO y VGO, en cuanto a la disminución del intervalo de ebullición, aumento de la gravedad API, disminución de la viscosidad y del contenido de azufre.

Tabla 4.2. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2 depositados sobre Al_2O_3 y SiO_2

| Muestra | Intervalo de punto de ebullición $^{\circ}C$ | Densidad g/mL T: $15\text{ }^{\circ}C$ $\pm 0,0009$ | Gravedad API ± 1 | Viscosidad cP ± 1 cP T: $30\text{ }^{\circ}C$ | % p/p de azufre $\pm 0,02\%$ |
|-------------------------------------|--|---|-------------------------|---|---------------------------------|
| <i>HVGO</i> | 378-502 | 0,9406 | 19 | 555 | 2,05 |
| <i>HVGO-Mo-Al_2O_3</i> | 142-484 | 0,9249 | 21 | 152 | 1,53 |
| <i>HVGO-Mo-SiO_2</i> | 134-504 | 0,9182 | 22 | 82 | 1,29 |
| <i>VGO</i> | 286-504 | 0,9202 | 20 | 328 | 2,11 |
| <i>VGO-Mo-SiO_2</i> | 157-504 | 0,9209 | 22 | 55 | 1,09 |

Al comparar los resultados obtenidos en las propiedades fisicoquímicas del HVGO después de reacción, se podría concluir, que no existen diferencias significativas entre dichas propiedades, para los gasóleos de vacío hidrotratados con catalizadores en base a MoS_2 depositados sobre $\gamma-Al_2O_3$ o SiO_2 . Con respecto al contenido de azufre se aprecia que es ligeramente menor cuando se emplea SiO_2 , este resultado podría deberse a una mayor

dispersión de la fase activa sobre este soporte, a causa de una mayor modificación del SiO_2 con el γ -aminopropiltrióxido.

4.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados

Los metales de transición son generalmente utilizados en los procesos de HDT, con una marcada preferencia por el molibdeno a causa de su buena actividad en la producción de destilados, en HDS y en la reducción de carbón Conradson ^[10].

En la tabla 4.3, se observa que luego de realizar HDT empleando los catalizadores en base a MoS_2 en HVGO, hay un aumento en la producción de destilados medios. Se aprecia un incremento de las fracciones de fuel oil ligero y gasóleo en un 25 % con respecto al HVGO sin hidrotratar. En el caso del VGO hidrotratado, sólo se observó un aumento del 5% del fracción de fuel oil ligero.

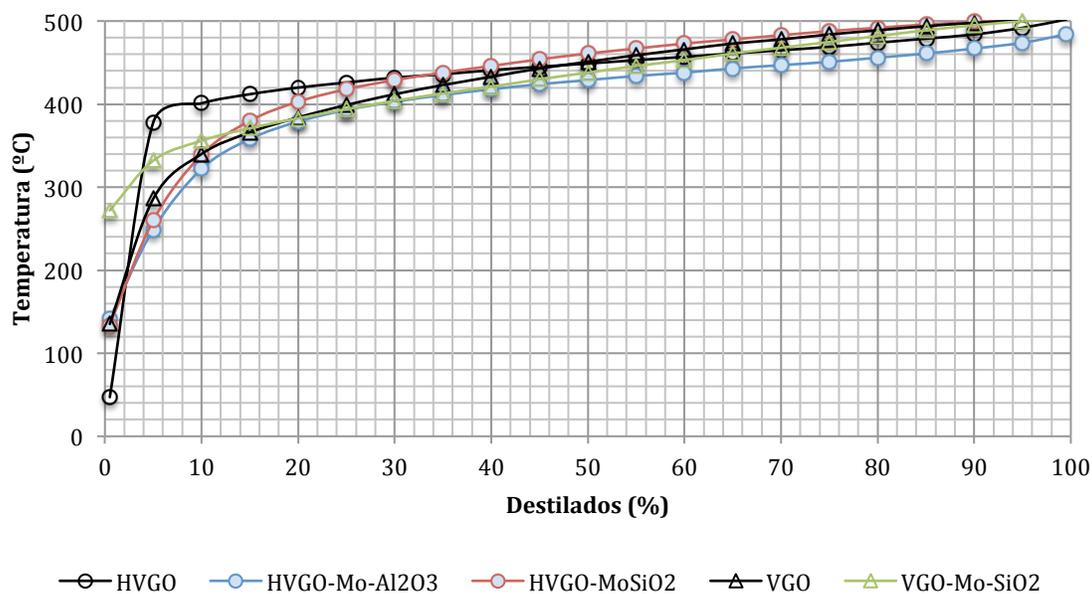


Figura 4.5. Curvas de destilación simulada de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de Mo

Al analizar los resultados obtenidos mediante destilación simulada del producto hidrotratado con los catalizadores de MoS_2 , podemos inferir existe poca influencia del soporte hacia la obtención de fracciones más ligeras.

Tabla 4.3. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío después de HDT empleando catalizadores en base a MoS_2

| Destilados | Intervalo de Temperatura °C | Longitud de la Cadena | <i>HVGO</i> | <i>HVGO-Mo-Al₂O₃</i> | <i>HVGO-Mo-SiO₂</i> | <i>VGO</i> | <i>VGO-Mo-SiO₂</i> |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------|--|--------------------------------|------------|-------------------------------|
| | | | % Destilado | | | | |
| <i>Gasolina</i> | 40-150 | C ₅ -C ₉ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Nafta pesada</i> | 150-200 | C ₁₀ -C ₁₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Kerosén</i> | 170-250 | C ₁₃ -C ₁₇ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Gasóleo</i> | 250-320 | C ₂₀ -C ₃₅ | 0 | 10 | 15 | 5 | 5 |
| <i>Fuel-oil ligero</i> | 340-400 | C ₂₀ -C ₃₅ | 5 | 20 | 15 | 20 | 25 |
| <i>Fuel-oil pesado</i> | 400-500 | C ₂₀ -C ₃₅ | 95 | 70 | 70 | 75 | 70 |

4.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a MoS_2

Al evaluar la actividad de los catalizadores en base a MoS_2 después de HDT de los gasóleos de vacío, se determinó, que estos poseen una baja conversión hacia la eliminación de azufre, en la tabla 4.4 se señalan los porcentajes de conversión.

En la tabla 4.4, observamos que los catalizadores soportados por SiO_2 muestran una conversión ligeramente mayor a la obtenida con el catalizador soportado por $\gamma-Al_2O_3$. De igual manera, se aprecia que los porcentajes de conversión no varían significativamente con el tipo de carga utilizada.

Tabla 4.4. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2

| Muestra | % de conversión en S ± 5% |
|--|---------------------------|
| <i>HVGO-Mo-Al₂O₃</i> | 25 |
| <i>HVGO-Mo-SiO₂</i> | 37 |
| <i>VGO-Mo-SiO₂</i> | 41 |

4.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío hidrotratados

La determinación de la reactividad de los compuestos organosulfurados presentes en fracciones de crudos, ha estado limitada por la ausencia de una técnica analítica simple y confiable, para las fracciones de petróleo de temperatura de ebullición elevada. Partiendo de la caracterización del gasóleo, es posible establecer un vínculo entre la concentración y distribución de las especies que componen el gasóleo y el comportamiento reactivo de las familias de los compuestos organosulfurados, en la figura 4.6, se observan los cromatogramas obtenidos.

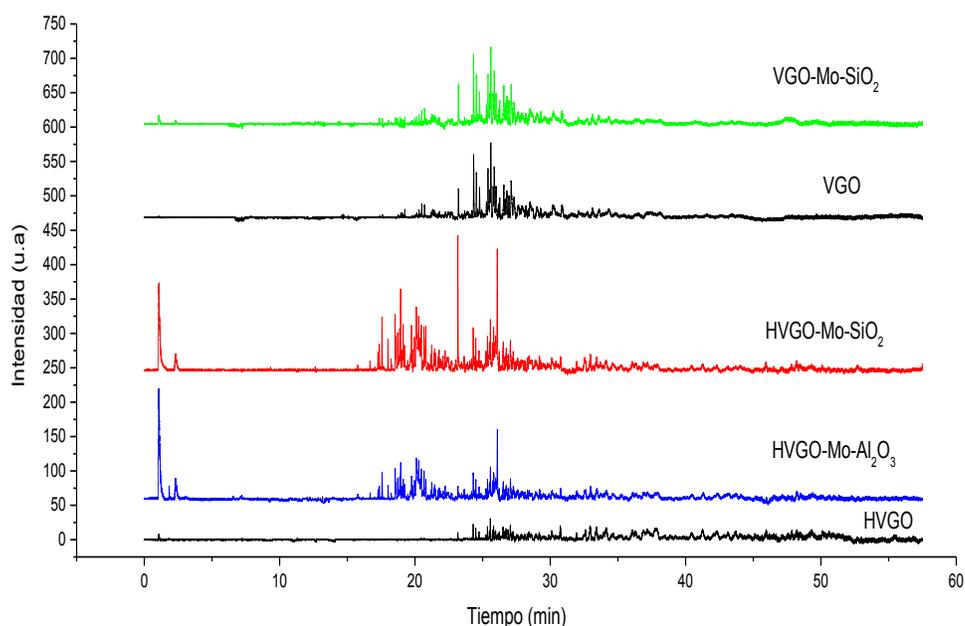


Figura 4.6. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2

Al analizar los resultados de la cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados, que se señalan en la tabla 4.5 y las conversiones en S representadas en la figura 4.7, podemos establecer:

1. A pesar de la baja conversión de los catalizadores de MoS_2 , ocurre una modificación en la composición de las familias de los compuestos organosulfurados de los gasóleos hidrotratados.
2. La concentración de la f_{BNT} disminuye apreciablemente. Tomando en cuenta la cantidad de azufre total eliminada, podemos inferir que parte de las moléculas desulfuradas correspondieron a la f_{BNT} .
3. La concentración de las f_{DBT} y f_{FNT} no varían significativamente.
4. La concentración de la f_{BT} aumentó apreciablemente, este resultado puede deberse a la transformación de las moléculas de BNT en benzotiofenos sustituidos.
5. Al comparar los resultados obtenidos en cuanto a las concentraciones de azufre de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados después de hidrotratamiento del VGO con los obtenidos en HVGO, se podría establecer que algunos compuestos de la f_{BNT} se desulfuran, pero que la gran mayoría se transforman en compuestos más sencillos, sin ser desulfurados, explicando esta hipótesis el incremento de la concentración de f_{BT} en HVGO.
6. La concentración de la f_{DBT} es menor en VGO que HVGO. Probablemente la menor concentración de la f_{FNT} en VGO favorezca la adsorción y reacción de los DBT.

Tabla 4.5. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2

| Muestra | Total | f_{BT} | f_{DBT} | f_{FNT} | f_{BNT} |
|--------------------------------|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | ppm S \pm 5 % | | | | |
| <i>HVGO</i> | 20500 | 672 | 4412 | 789 | 14629 |
| <i>HVGO-Mo-Al₂</i> | 15354 | 5497 | 4168 | 363 | 5326 |
| <i>HVGO-Mo-SiO₂</i> | 12940 | 5827 | 3598 | 547 | 2968 |
| <i>VGO</i> | 21170 | 3789 | 11759 | 1151 | 4471 |
| <i>VGO-Mo-SiO₂</i> | 10953 | 2545 | 5566 | 521 | 2317 |

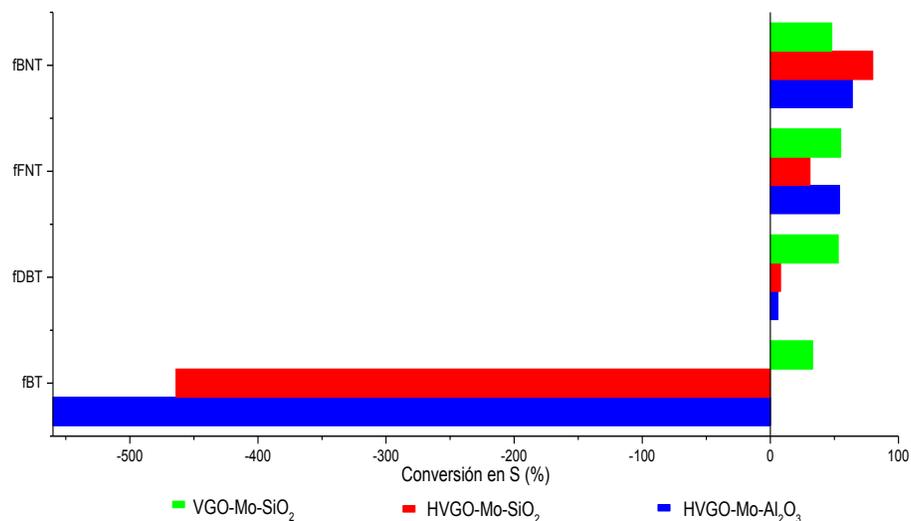


Figura 4.7. Conversión en S (%) de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en gasóleos de vacío, después de la reacción de HDT

Una vez caracterizados los gasóleos fue posible evaluar la reactividad de los alquildibenzotiofenos en la reacción de HDT de los gasóleos y no se observó una diferencia significativa en la composición de la f_{DBT} luego de utilizar los catalizadores en base a MoS_2 .

Tabla 4.6. Cuantificación de los MDBT y DMBT presentes en los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a MoS_2

| Compuesto | <i>HVGO</i> | <i>HVGO-Mo-Al₂O₃</i> | <i>HVGO-Mo-SiO₂</i> | <i>VGO</i> | <i>VGO-Mo-SiO₂</i> |
|-------------------------|-------------|--|--------------------------------|-------------|-------------------------------|
| | ppm S ± 5% | | | | |
| DBT | 100 | 99 | 55 | 352 | 262 |
| 4-metil-DBT | 157 | 157 | 136 | 763 | 381 |
| 3+2 metil-DBT | 123 | 108 | 138 | 417 | 203 |
| 1-metil-DBT | 94 | 111 | 97 | 113 | 56 |
| 4-etil-DBT | 59 | 103 | 94 | 207 | 161 |
| 2,4-dimetil-DBT | 132 | 46 | 44 | 698 | 324 |
| 4,6-dimetil-DBT | 92 | 90 | 82 | 292 | 276 |
| 2,6-dimetil-DBT | 246 | 204 | 176 | 1077 | 633 |
| 3,6-dimetil-DBT | 116 | 96 | 73 | 381 | 208 |
| 3,7+2,8+3,8-dimetil-DBT | 179 | 191 | 129 | 817 | 417 |
| 1,4+1,6+1,8-dimetil-DBT | 178 | 261 | 92 | 755 | 401 |
| 1,3+3,4 dimetil-DBT | 88 | 506 | 685 | 223 | 125 |
| 1,2+1,9-dimetil-DBT | 74 | 65 | 74 | 283 | 162 |
| Total | 1638 | 1560 | 1450 | 6378 | 3610 |

Al analizar detalladamente la conversión en S de cada uno de los compuestos MDBT y DMBDT, en la figura 4.8, se puede notar:

1. Un aumento en la concentración del 4-etil-DBT y los 1,3+3,4-dimetil-DBT, que se podría justificar, ya que parte de los compuestos de la f_{BNT} , no se están desulfurando durante la reacción sino se están transformando a estos compuestos, esta posibilidad existe ya que podría ocurrir la hidrogenación del ciclo más lejano al átomo de azufre de los isómeros estructurales del BNT en este caso el isómero benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno (ver figura 4.9) [2], obteniéndose el compuesto tetrahidro-BNT y posteriormente la ruptura de los enlaces C-C. En la discusión de resultados se explicará más detalladamente los mecanismos de reacción de los principales compuestos organosulfurados.

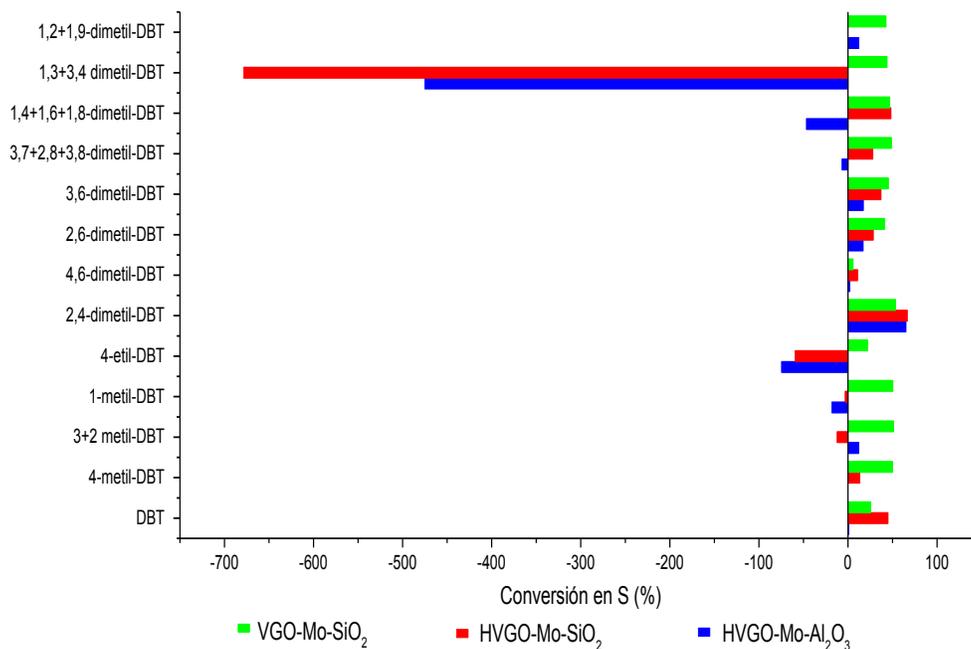
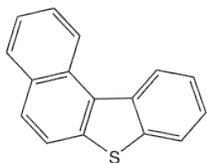
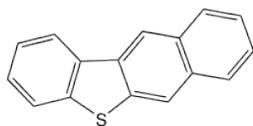


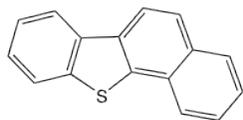
Figura 4.8. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados



benzo [b] nafto[1,2-d]tiofeno



benzo [b] nafto[2,3-d]tiofeno



benzo [b] nafto[2,1-d]tiofeno

Figura 4.9. Isómeros estructurales del BNT [11]

Conclusión

La adsorción de CO sobre el catalizador de MoS_2 reveló la existencia de varios tipos de sitios activos relacionados con la adsorción cercana o sobre las aristas de la estructura cristalina. Los sitios activos podrían estar sobre las aristas metálicas del tipo $\text{Mo}_{6c}\text{-Mo}_{4c}$ y/o Mo_{6c} adyacentes a las aristas de S. A pesar de ser baja la conversión en S del catalizador en base a MoS_2 , la presencia de estos sitios activos probablemente está asociado con la transformación (hidrogenación e hidrogenólisis del enlace C-C) de la composición de las familias organosulfuradas, después de HDT.

Bibliografía

- [1] Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Hiraishi, J., Nishijima, A. *J. Catal.* 110, 275, **1988**.
- [2] Koranyi, T., Manninger, I., Paal, Z., Marks, O., Gunter, J. *J. Catal.* 116, 422, **1989**.
- [3] Weber, T., Muijsers, J., Niemantsverdriet, J. *J. Phys. Chem.* 99, 9194-9200, **1995**.
- [4] Muijsers, J., Weber, T., van Hardeveld, R., Zandbergen, H., Niemantsverdriet, J. *J. Catal.* 157, 698-705, **1995**.
- [5] Peri, J. *J. Phys.* 86, 1615, **1982**.
- [6] Bachelier, J., Tilliet, M., Cornac, M., Duchet, J-C., Lavalley, J-C., Cornet, D. *Bull. Soc. Chim. Bel.* 93. 743, **1984**.
- [7] Muller, B., van Langeveld, A., Moulijn, J. *J. Phys. Chem.* 97, 9028, **1993**.
- [8] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.
- [9] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *Catal. Today* 70, 255-269, **2001**.
- [10] Houalla, M., Nag, N., Sapre, A., Broderick, D., Gates, B. *ALChE J.* 24, 1015-1021, **1978**.
- [11] Kropp, K., Goncalves, J., Andersson, J., Fedorak, P. *Appl. Env. Microbiology* 60, 3624-3631, **1994**.

Capítulo 5. Hidrotratamiento empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

Índice

| | |
|---|----|
| 5.1 Caracterización del catalizador | 84 |
| 5.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | 84 |
| 5.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador CoMoS..... | 85 |
| 5.2 HDT de los gasóleos de vacío | 90 |
| 5.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a CoMoS..... | 91 |
| 5.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a CoMoS..... | 92 |
| 5.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a CoMoS en la reacción de HDS..... | 93 |
| 5.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío hidrotratados | 94 |
| Conclusiones | 97 |
| Bibliografía | 98 |

Índice de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 5.1. Diferencias de las energías de enlace entre los elementos de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Mo$ | 85 |
| Tabla 5.2. Porcentajes y relaciones atómicas de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Mo$ obtenidos mediante XPS..... | 85 |
| Tabla 5.3. Propiedades del CO adsorbido sobre Co en las láminas de MoS_2 | 89 |
| Tabla 5.4. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío después de la reacción de | 91 |

| | |
|--|----|
| <i>HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.....</i> | |
| Tabla 5.5. <i>Porcentajes de destilados de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.....</i> | 94 |
| Tabla 5.6. <i>Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.....</i> | 94 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 5.1. <i>Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de CoMo...</i> | 84 |
| Figura 5.2. <i>Espectros de infrarrojo de la desorción de CO a temperatura programada del catalizador $Co_{0.4}Mo-Al_2O_3$.....</i> | 86 |
| Figura 5.3. <i>Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador $Co_{0.4}Mo-Al_2O_3$.....</i> | 87 |
| Figura 5.4. <i>Representación de las superficies estables de los catalizadores en base a sulfuros de CoMo. a) los átomos de Mo completamente sustituidos con Co; b)sustitución parcial de los átomos de Mo con Co; c)adsorción de CO sobre la superficie de Co completamente sustituida; d)adsorción de CO sobre una superficie parcialmente sustituida.....</i> | 88 |
| Figura 5.5. <i>Conversión en S (%) de los catalizadores CoMoS soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Co/Co+Mo.....</i> | 90 |
| Figura 5.6. <i>Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.....</i> | 93 |
| Figura 5.7. <i>Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.....</i> | 95 |
| Figura 5.8. <i>Conversión en S (%) de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.....</i> | 95 |
| Figura 5.9. <i>Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados.....</i> | 97 |

5.1 Caracterización del catalizador

5.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los espectros de XPS de los catalizadores en base a $\text{Co}_{0.4}\text{Mo}$ soportados por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observan en la figura 5.1. Las diferencias entre las energías de enlace del Co (2p), Mo (3d) y S (2p), están reflejadas en la tabla 5.1, mediante las energías de enlace fue posible determinar las especies presentes en los catalizadores.

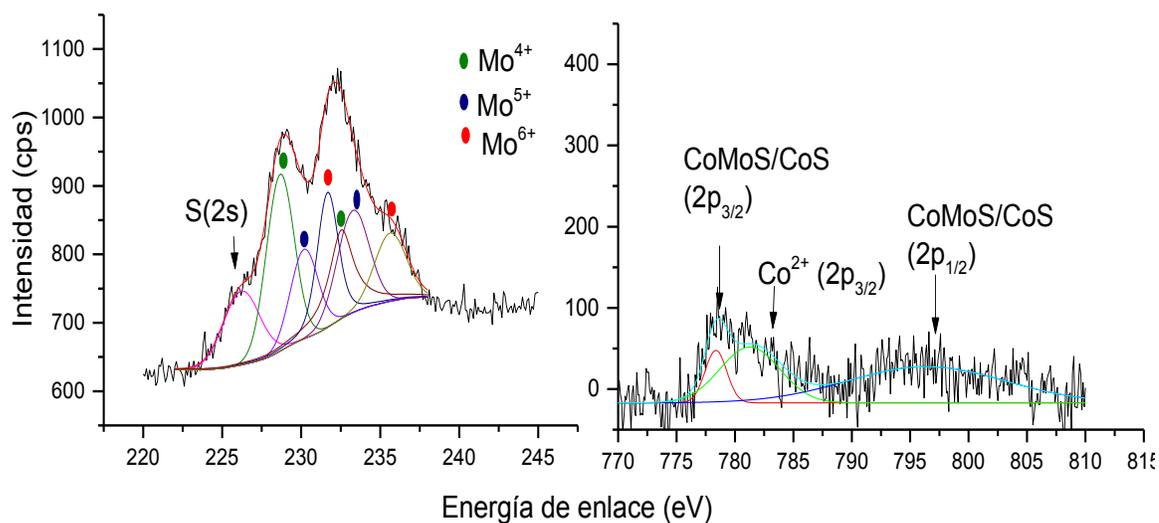


Figura 5.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de CoMo

Los análisis de XPS del catalizador $\text{Co}_{0.4}\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$, revelaron un pico de S (2s) a 226,4 eV, y tres dobletes ubicados a 228,67-231,67 eV, 230,18-233,28 eV y 232,53-235,63 eV, asociados a Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{6+} . El espectro de XPS del Co ($2p_{3/2}$) muestra un doblete a 777,6-796,1 eV atribuido a las especies sulfuradas de Co o reducidas a Co^0 , los cuales son prácticamente indistinguibles [3], el pico a 781,2 eV se debe al acoplamiento espín-órbita del Co ($2p_{3/2}$) del Co^{2+} presente como CoO o CoMoO_4 . El azufre se confirmó con los picos del S ($2p_{3/2}$) a 162,6 eV y 165,3 eV correspondientes a S^{2-} y a sulfato, respectivamente.

Las diferencias entre las energías de enlace de las principales transiciones Co ($2p_{3/2}$), Mo ($3d_{5/2}$), S ($2p_{3/2}$) dadas en la tabla 5.1, están de acuerdo con las reportadas en otros trabajos [4-7] y son características del átomo de Co en la fase CoMoS [6].

Tabla 5.1. Diferencias de las energías de enlace entre los elementos de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0,4}Mo$

| ΔE | (Co 2p _{3/2})-(Mo 3d _{5/2}) | (Co 2p _{3/2})-(S 2p) | (Mo 3d _{5/2})-(S 2p) |
|---------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Experimental | 548,9 eV | 616,0 eV | 66,07 eV |
| Reportada [6] | 549,8 eV | 617,0 eV | 67,2 eV |

Los valores mostrados en la tabla 5.2, indican que la relación atómica Co/Co+Mo en la fase CoMoS es ligeramente menor (0,34) a la relación atómica nominal del catalizador (0,40). Sólo 55,81% y 72% de los átomos de Co y Mo, respectivamente, están sulfurados.

Tabla 5.2. Porcentajes y relaciones atómicas de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0,4}Mo$ obtenidos mediante XPS

| %Co _{total} | %Mo _{total} | %S _{total} | %Co (CoMoS) | %Mo (MoS ₂) | (Co/Mo) total | (Co/Mo) CoMoS | (S/Co+Mo) | % relativo Co en CoMoS | % relativo Mo en MoS ₂ |
|----------------------|----------------------|---------------------|----------------|----------------------------|------------------|------------------|-----------|---------------------------------|--|
| 0,43 | 0,83 | 1,42 | 0,24 | 0,60 | 0,34 | 0,29 | 1,13 | 55,81 | 72 |

5.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador CoMoS

Los espectros de IR correspondientes a la adsorción de CO en los catalizadores promovidos son más complejos y no resulta de una simple combinación de los espectros obtenidos utilizando catalizadores monometálicos. Nuevas bandas y cambios en la intensidad ocurren, demostrando la formación de sitios promovidos específicos a expensas de los sitios sin promover del Mo.

Los espectros de adsorción de CO sobre los catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0,4}Mo-Al_2O_3$ se observan en la figura 5.2. La adsorción de CO conduce a la aparición de una banda ancha relacionada con varios sitios, a los siguientes números de onda 1985, 2000, 2023, 2040, 2060, 2070, 2090 y 2128 cm^{-1} .

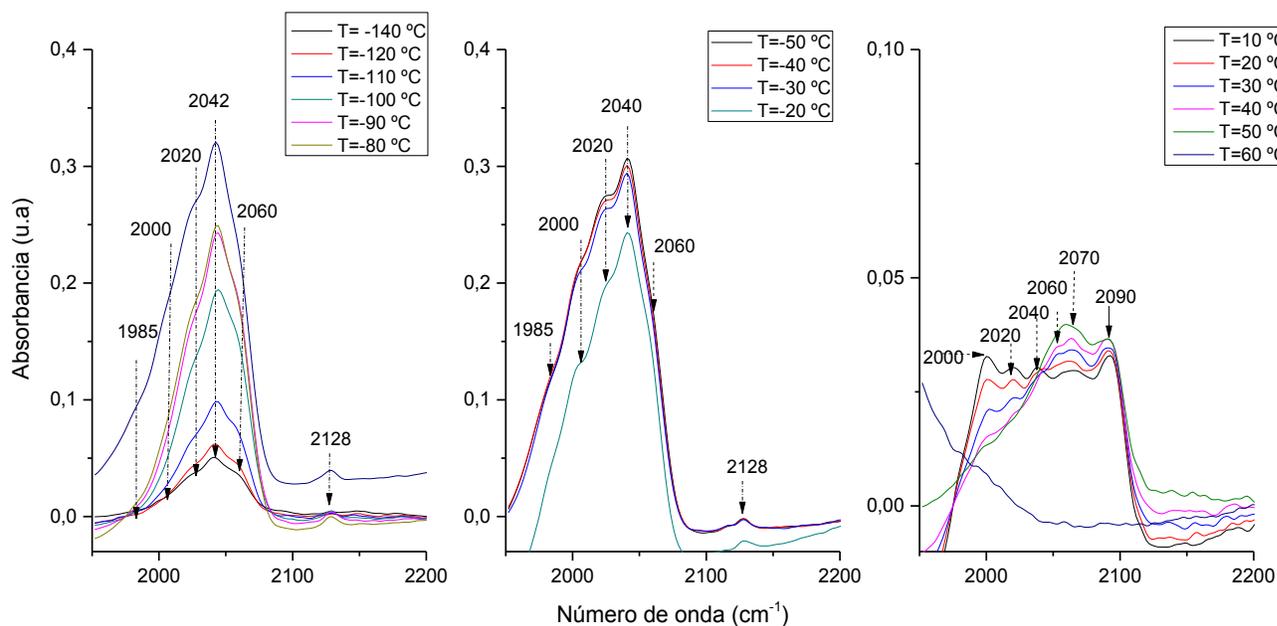
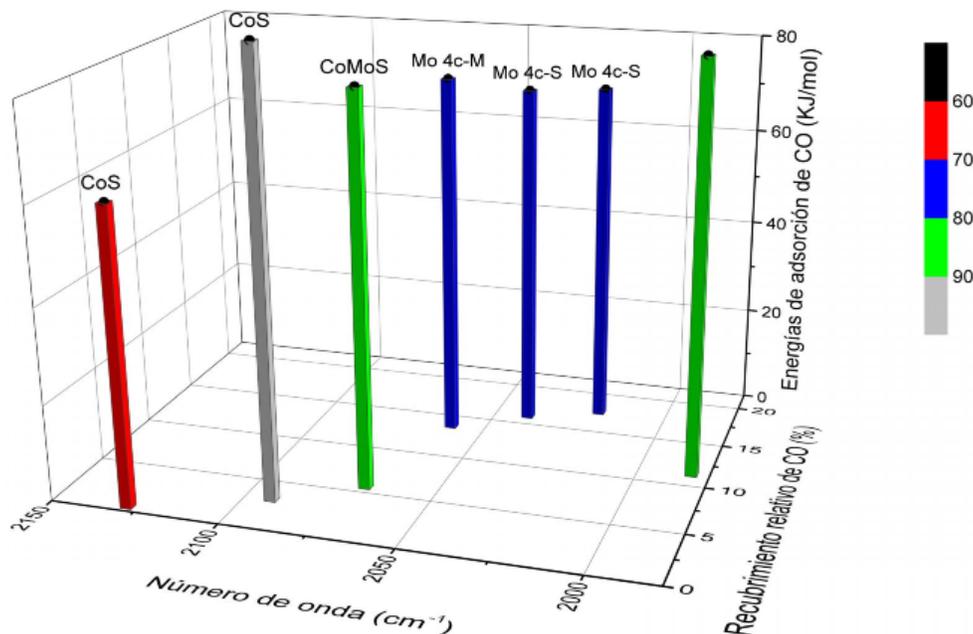


Figura 5.2. Espectros de infrarrojo de la desorción de CO a temperatura programada del catalizador $Co_{0.4}Mo-Al_2O_3$

En la figura 5.2 se muestran los valores asociados a las energías de adsorción y el recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de CoMo y se puede resaltar:

- Los sitios activos asociados a la fase CoS poseen energías de adsorción entre 70 y 100 KJ/mol, con porcentajes de recubrimiento de 1 y 4% respectivamente.
- El sitio activo correspondiente a la fase CoMoS posee una energía de adsorción de 90 KJ/mol y un porcentaje de recubrimiento de 6%.
- Los sitios activos pertenecientes a Mo poseen los porcentajes más altos de recubrimiento de CO entre 15 y 20% y las energías de adsorción son del orden de 80 KJ/mol. La baja coordinación de los átomos de Mo (Mo_{4c}) en el borde de S en las láminas de MoS_2 podría deberse a la relación $H_2/H_2S > 10$ [8].



| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| 1985 | - | - |
| 2020 | Mo _{4c} -S | Mo tetracoordinado en la arista de S |
| 2040 | Mo _{4c} -S | Mo tetracoordinado en la arista de S |
| 2060 | Mo _{6c} -S | Mo hexacoordinado en la arista de S |
| 2070 | Co ₄ | Co tetracoordinado en la arista M |
| 2090 | CoS | CoS [10] |
| 2128 | CoS | CoS [10] |

Figura 5.3. Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador $Co_{0.4}Mo-Al_2O_3$

La adsorción de CO en los sitios de Mo_{4c} (ver figura 5.4, a) sobre las aristas de S, conducen a frecuencias de estiramiento bajos 2020 y 2040 cm⁻¹. Las condiciones de sulfuración influyen considerablemente en el recubrimiento de azufre de las superficies de los catalizadores, una relación H₂/H₂S ≥ 10, favorece una sustitución parcial de los átomos de Mo con átomos de Co (figura 5.4, b). Las aristas metálicas exhiben sólo un átomo de S enlazado a dos átomos de Mo, originando átomos Mo_{5c} y (Mo_{4c}) [8], y además se promueve la coordinación tetraédrica de Co_{4c}.

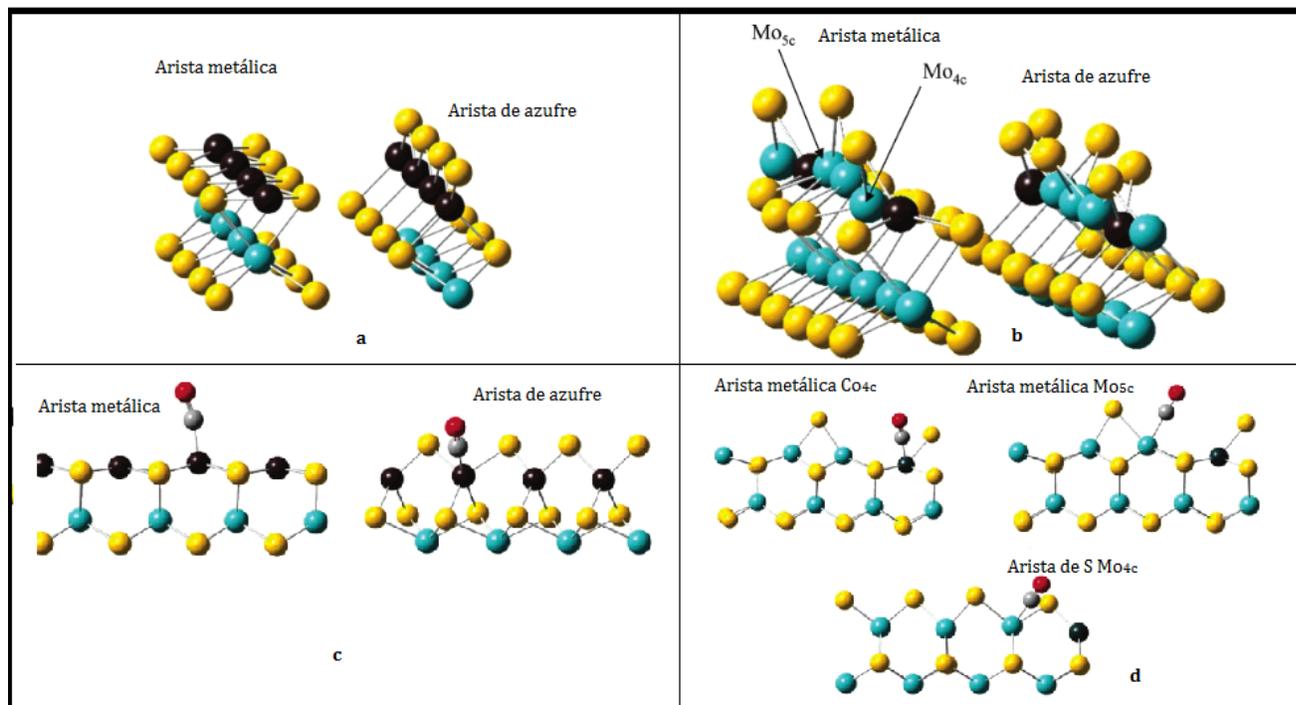


Figura 5.4. Representación de las superficies estables de los catalizadores en base a sulfuros de CoMo. a) los átomos de Mo completamente sustituidos con Co; b) sustitución parcial de los átomos de Mo con Co; c) adsorción de CO sobre la superficie de Co completamente sustituida; d) adsorción de CO sobre una superficie parcialmente sustituida. Esferas amarillas, representan átomos de S, esferas azules, representan átomos de Mo, esferas negras representan átomos de Co, esferas gris, representan átomos de C y las esferas rojas representan átomos de O [8]

La señal ensanchada ubicada a 2060 cm^{-1} , fue detectada de igual manera que en el catalizador en base a MoS_2 . Esta banda es asignada [8] a la adsorción del CO sobre Mo_{4c} en los bordes M (2054 cm^{-1}) y de S (2041 cm^{-1}) parcialmente sustituidos con Co, los valores de energía son 1,30 y 0,66 eV respectivamente, como se aprecia en la tabla 5.3.

De acuerdo con la tabla 5.3, diferentes asignaciones para la banda a 2070 cm^{-1} son posibles [8]: adsorción de CO sobre las aristas metálicas y de S del Co_{4c} completamente sustituidos, adsorción de CO sobre Co_{4c} en las aristas de S y M parcialmente sustituidos y adsorción de CO sobre Mo_{5c} parcialmente sustituido en la arista metálica, como se observa en la figura 5.4. Conforme a estas asignaciones, la banda a 2070 cm^{-1} estaría claramente

relacionada a la fase tipo CoMoS y probablemente corresponda a distintos sitios de adsorción, ya que puede estar relacionada al CO adsorbido sobre el Co adyacente al borde de S o sobre un átomo de Mo cercano al átomo de Co en el borde metálico de los cristales.

Tabla 5.3. Propiedades del CO adsorbido sobre Co en las láminas de MoS₂ [8]

| Grado de promoción | Tipo de borde | Coordinación del metal | E _{ads} (eV) | v (CO) calculada cm ⁻¹ | v (CO) experimental (cm ⁻¹) |
|--------------------|---------------|---|-----------------------|-----------------------------------|---|
| 100% | M | Co _{4c} | 1,40 | 2083 | 2070 |
| | S | Co _{4c} | 0,70 | 2080 | 2070 |
| 25% | M | Co _{4c} | 0,97 | 2076 | 2070 |
| | M | Mo _{4c} | 1,30 | 2054 | 2055 |
| | M | Mo _{5c} | 1,07 | 2080 | 2070 |
| | S | Co _{4c} | 0,71 | 2065 | 2070 |
| | S | Mo _{4c} | 0,66 | 2041 | 2055 |
| 0% | Mo | Mo _{6c} | 0,1 | 2100 | 2110 |
| | S | Mo _{6c} (Mo _{4c}) ^a | 0,1 (0,7) | 2060 (2020) | 2075 |

^a en condiciones H₂/H₂S>10

La intensidad de la banda a 2070 cm⁻¹ está directamente relacionada a la actividad en HDS [9]. Las energías de adsorción de CO para la frecuencia de estiramiento situada a 2070 cm⁻¹, calculadas teóricamente [8] en el caso de ocurrir una sustitución completa de los átomos de Mo por los átomos de Co fueron 1,4 eV y 0,7 eV para los sitios Co_{4c} en los bordes M y S, respectivamente, la mayor energía de adsorción en la arista M se debe a la coordinación planar cuadrado de los átomos de Co (las distancias Co-C y C-O son 1,76 y 1,16 Å respectivamente). La energía de adsorción de CO sobre Co_{4c} parcialmente sustituido fue más débil (0,97 eV), por la coordinación pseudo tetraédrica del Co, la cual debilita el enlace Co-C. La energía de adsorción sobre Mo_{5c} parcialmente sustituido es más fuerte 1,07 eV. Finalmente, la adsorción de CO sobre la arista de S de los sitios tetraédricos de Co_{4c} posee un valor de 0,7 eV. Las energías calculadas para la adsorción de CO sobre el sitio asociado a la fase CoMoS fueron mayores a las obtenidas para los sitios de Mo sin promover [1]. Estos resultados concuerdan con los expresados en la figura 5.3.

Las bandas a 2090 y 2127 cm^{-1} fueron reportadas ^[10] en catalizadores en base a Co/ Al_2O_3 , sin embargo la banda a 2127 cm^{-1} desaparece completamente por evacuación a temperatura ambiente, indicándonos que la energía de adsorción es baja.

En las aristas metálicas la disminución de la coordinación del Mo aumenta el llenado de la densidad de estado d en el nivel Fermi ^[11] y favorece la retrodonación al orbital de antienlace $2\pi^*$ del CO, de esta manera genera una disminución en las frecuencias de estiramiento del CO. La disminución de la coordinación del Mo, disminuye la densidad electrónica ^[11,12] y aumenta la retrodonación del orbital σ al orbital π^* ^[13].

5.2 HDT de los gasóleos de vacío

La actividad de los catalizadores en base a sulfuros de CoMo se evaluó en la reacción de HDS de HVGO y se obtuvo que a medida que aumenta la relación atómica de Co, aumenta la conversión en S hasta llegar a un valor máximo y luego disminuye, como se aprecia en la figura 5.5. La mayor actividad en HDS correspondió al catalizador $\text{Co}_{0.4}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$; en trabajos realizados ^[14,15], utilizando catalizadores diseñados por este mismo método de preparación, se determinó que la relación óptima de Co/Co+Mo para la reacción de HDS es igual a 0,4. Un estudio ^[16], empleando catalizadores máscicos, obtuvo la misma relación atómica para los catalizadores en base a CoMo.

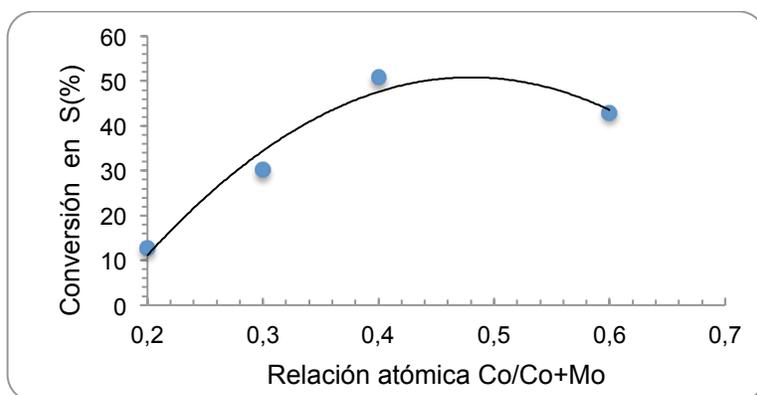


Figura 5.5. Conversión en S (%) de los catalizadores CoMoS soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Co/Co+Mo

5.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a CoMoS

Se prepararon catalizadores en base a sulfuros de CoMo con una relación atómica Co/Co+Mo=0,4 depositados sobre diferentes soportes, con la finalidad de evaluar la influencia del soporte sobre la actividad hacia la reacción de HDS de HVGO y VGO.

Tabla 5.4. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

| Muestra | Intervalo de temperatura de ebullición °C | Densidad g/mL T:15 °C ± 0,001 | Gravedad API ± 1 | Viscosidad cP± 1 cP T: 25 °C | % de azufre ± 0,02 |
|--|---|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|
| <i>HVGO</i> | 378-502 | 0,9406 | 19 | 555 | 2,05 |
| <i>HVGO-Co_{0,4}Mo-Al₂O₃</i> | 187-484 | 0,920 | 23 | 129 | 0,93 |
| <i>HVGO-Co_{0,4}Mo-SiO₂</i> | 341-501 | 0,920 | 22 | 123 | 0,85 |
| <i>VGO</i> | 286-504 | 0,9202 | 20 | 328 | 2,11 |
| <i>VGO-Co_{0,4}Mo-SiO₂</i> | 129-504 | 0,9280 | 21 | 33 | 0,91 |

Luego de las reacciones de HDS se puede observar en la tabla 5.4, que ocurrió una mejora significativa en las propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados, como lo son: disminución del intervalo de ebullición, aumento de la gravedad API (entre 1 y 4 °API), disminución de la viscosidad y del contenido de azufre.

Al comparar los resultados de las propiedades fisicoquímicas obtenidos empleando los catalizadores en base a sulfuros de CoMo depositados sobre distintos soportes en la reacción de HDT del HVGO, se pudo determinar que es poca la influencia del soporte sobre estas propiedades.

5.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a CoMoS

En la tabla 5.5, se puede apreciar que luego de realizar las reacciones de mejoramiento de los gasóleos de vacío empleando catalizadores en base sulfuros de CoMo, hubo un aumento en la producción de destilados medios. De manera general, se observa que luego del proceso de HDT se producen compuestos más livianos que están en el intervalo de la temperatura de ebullición de las fracciones de kerosén, gasóleo y fuel oil ligero.

Al comparar los resultados de destilación simulada obtenidos para las cargas hidrotratadas empleando los catalizadores en base a CoMo depositados sobre alúmina o gel de sílice, se puede observar que el producto obtenido empleando el catalizador $\text{Co}_{0.4}\text{Mo-SiO}_2$ posee un mayor porcentaje de destilados livianos que el gasóleo hidrotratado con el catalizador $\text{Co}_{0.4}\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$.

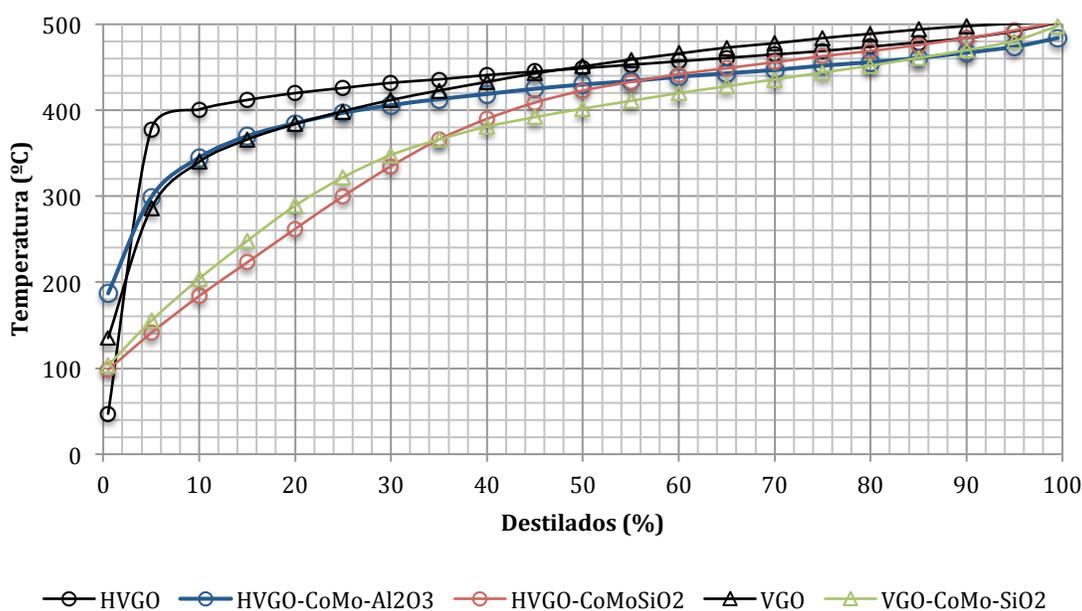


Figura 5.6. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

Tabla 5.5. Porcentajes de destilados de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

| Destilados | Intervalo de Temperatura °C | Longitud de la Cadena | HVGO | HVGO-Co _{0.4} Mo-Al ₂ O ₃ | HVGO-Co _{0.4} Mo-SiO ₂ | VGO | VGO-Co _{0.4} Mo-SiO ₂ |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|--|--|-----|---|
| | | | Destilados (%) | | | | |
| Gasolina | 40-150 | C ₅ -C ₉ | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| Nafta pesada | 150-200 | C ₁₀ -C ₁₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| Kerosén | 170-250 | C ₁₃ -C ₁₇ | 0 | 0 | 5 | 0 | 5 |
| Gasóleo | 250-320 | C ₂₀ -C ₃₅ | 0 | 5 | 10 | 5 | 15 |
| Fuel-oil ligero | 340-400 | C ₂₀ -C ₃₅ | 5 | 25 | 25 | 20 | 20 |
| Fuel-oil pesado | 400-500 | C ₂₀ -C ₃₅ | 95 | 70 | 60 | 75 | 50 |

5.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a CoMoS en la reacción de HDS

En la tabla 5.6, se indican los porcentajes de conversión en S de los gasóleos hidrotratados y se puede apreciar que no existen diferencias significativas entre los % de conversión obtenidos empleando los catalizadores en base a sulfuros de CoMo soportados por γ -Al₂O₃ o SiO₂, así como tampoco se observan diferencias significativas en el porcentaje de conversión al variar la carga.

Tabla 5.6. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

| Muestra | % de conversión en S ± 5 % |
|--|----------------------------|
| HVGO-Co _{0.4} Mo-Al ₂ O ₃ | 55 |
| HVGO-Co _{0.4} Mo-SiO ₂ | 59 |
| VGO-Co _{0.4} Mo-SiO ₂ | 57 |

5.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío hidrotratados

Al evaluar la reactividad de las diferentes familias organosulfuradas frente a los catalizadores en base a sulfuros de CoMo depositados sobre varios soportes en el proceso de HDT de HVGO (fig. 5.8), podríamos establecer:

1. Los compuestos organosulfurados que reaccionaron mayoritariamente correspondieron a la f_{BNT} .
2. La concentración de los compuestos organosulfurados de las familias f_{FNT} y f_{DBT} varió muy poco.
3. La concentración de azufre de la f_{BT} aumentó significativamente debido a la posible hidrogenación y craqueo de la f_{BNT} .

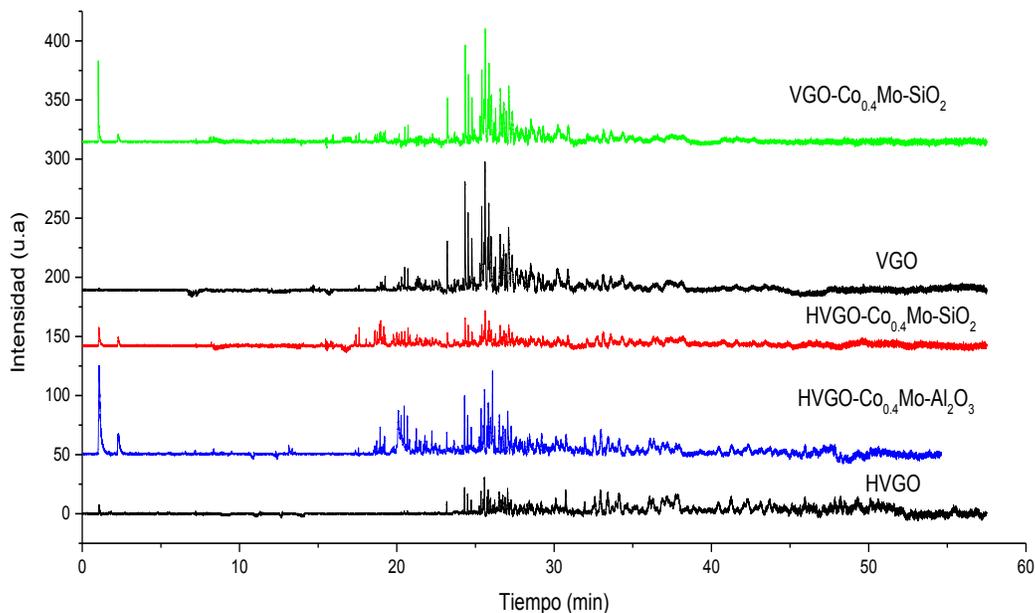


Figura 5.7. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

Tabla 5.7. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

| Muestra | Total | f_{BT} | f_{DBT} | f_{FNT} | f_{BNT} |
|--|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | ppm S \pm 5 % | | | | |
| HVGO | 20500 | 672 | 4412 | 789 | 14629 |
| HVGO-Co _{0.4} Mo-Al ₂ O ₃ | 9286 | 573 | 3817 | 512 | 4366 |
| HVGO-Co _{0.4} Mo-SiO ₂ | 8457 | 2124 | 3118 | 540 | 2999 |
| VGO | 21170 | 3789 | 11759 | 1151 | 4471 |
| VGO-Co _{0.4} Mo-SiO ₂ | 9139 | 174 | 6538 | 445 | 1982 |

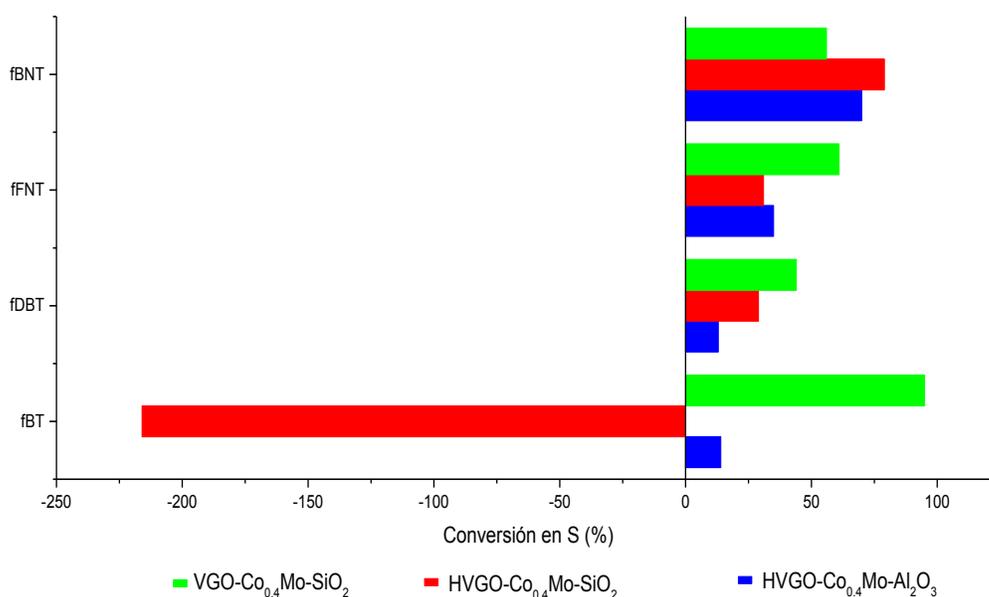


Figura 5.8. Conversión en S (%) de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

La distribución de azufre de los compuestos metil-dibenzotiofeno (MDBT) y dimetil-dibenzotiofeno (DMDBT) presentes en los gasóleos hidrotratados, empleando los catalizadores en base a CoMo, se determinó una vez cuantificados cada uno de los compuestos. En la figura 5.9 se aprecian los valores de conversión en S y se puede destacar lo siguiente:

1. Aumento en la concentración de azufre de los siguientes compuestos: 1-metil-DBT, 4-metil-DBT y 1,3+3,4-dimetil-DBT, debido posiblemente a que parte de los compuestos de la f_{BNT} y f_{FNT} no están desulfurándose durante la reacción sino que se están transformando a estos alquildibenzotiofenos.
2. Disminución apreciable del DBT y 3,6-dimetil-DBT.
3. Disminución de más de 50% en la concentración de azufre de los compuestos metil-dibenzotiofenos y dimetil-dibenzotiofenos presentes en VGO, mientras que en el HVGO se mantiene prácticamente invariable. La diferencia de estos resultados se podría atribuir a que el HVGO posee una mayor concentración de moléculas más complejas, como lo son la f_{BNT} , las cuales posiblemente a su gran tamaño podrían estar impidiendo el acceso de moléculas de menor tamaño a los sitios activos del catalizador, evitando así la desulfuración de las mismas, y/o bien a la diferencia de los intervalos de ebullición que les proporcionarían un tiempo de residencia de estas moléculas sobre el catalizador, relativo al VGO.

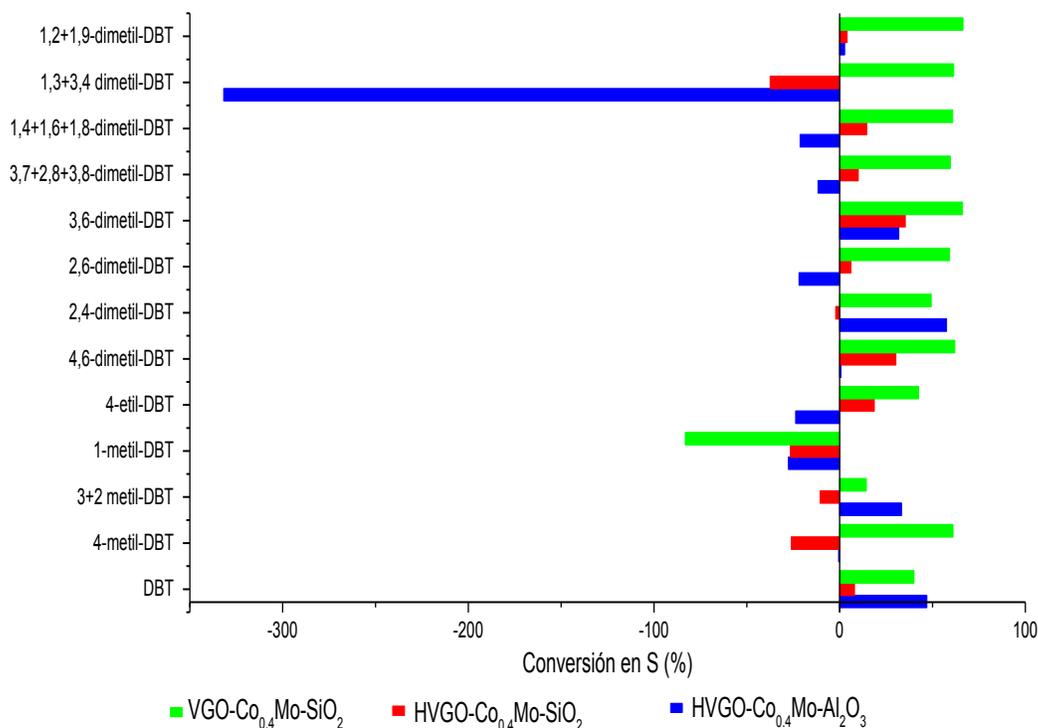


Figura 5.9. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados

Tabla 5.8. Cuantificación de los MDBT y DMDBT presentes en los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo

| Compuesto | HVGO | HVGO- Co _{0.4} Mo- Al ₂ O ₃ | HVGO- Co _{0.4} Mo-SiO ₂ | VGO | VGO- Co _{0.4} Mo- SiO ₂ |
|-------------------------|-------------|--|--|-------------|---|
| | ppm S ± 5 % | | | | |
| DBT | 100 | 53 | 92 | 352 | 211 |
| 4-metil-DBT | 157 | 158 | 198 | 763 | 297 |
| 3+2 metil-DBT | 123 | 82 | 136 | 417 | 357 |
| 1-metil-DBT | 94 | 120 | 119 | 113 | 207 |
| 4-etil-DBT | 59 | 73 | 48 | 207 | 119 |
| 4,6-dimetil-DBT | 132 | 131 | 92 | 698 | 265 |
| 2,4-dimetil-DBT | 92 | 39 | 94 | 292 | 148 |
| 2,6-dimetil-DBT | 246 | 300 | 231 | 1077 | 439 |
| 3,6-dimetil-DBT | 116 | 79 | 75 | 381 | 129 |
| 3,7+2,8+3,8-dimetil-DBT | 179 | 200 | 161 | 817 | 330 |
| 1,4+1,6+1,8-dimetil-DBT | 178 | 216 | 152 | 755 | 295 |
| 1,3+3,4 dimetil-DBT | 88 | 380 | 121 | 223 | 86 |
| 1,2+1,9-dimetil-DBT | 74 | 72 | 71 | 283 | 95 |
| Total | 1638 | 947 | 1133 | 6361 | 2980 |

Conclusiones

- i. Los análisis de XPS y de adsorción de CO revelaron la presencia de las siguientes fases activas MoS₂, CoS y CoMoS en la superficie del catalizador en base a Co_{0.4}Mo-Al₂O₃. La adición de Co genera la formación de sitios activos con energías de adsorción mayores a la energía de adsorción de los sitios activos del catalizador sin promover en base a MoS₂.
- ii. Los catalizadores sintetizados en base a CoMo por su alta actividad desulfurante, son de gran utilidad para cargas que posean moléculas organosulfuradas como benzotiofenos sustituidos, benzonaftatiofenos sustituidos y dibenzotiofenos mono y dimetil sustituidos, en posiciones no impedidas estéricamente.

Bibliografía

- [1] Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Hiraishi, J., Nishijima, A. *J. Catal.* 110, 275, **1988**.
- [2] Koranyi, T., Manninger, I., Paal, Z., Marks, O., Gunter, J. *J. Catal.* 116, 422, **1989**.
- [3] Wagner, C., Piggs, W., Davis, L., Moulder, J., Muilenberg, G. *Handbook de XPS*. Perkin Elmer Corp. **1979**.
- [4] Gandubert, A.D., Krebs, E., Lagens, C., Costa, D., Guillaume, D., Raybaud, P. *Catal. Today* 130, 149, **2008**.
- [5] Dupin, J.C., Gonbeau, D., Martin, L., Vinalier, Ph., Levasseur, A. *Appl. Surf. Sci.* 173, 140, **2001**.
- [6] Alstrup, I., Chorkendorff, L., Candia, R., Clausen, B.S., Topsøe, H. *Catal* 77, 397, **1982**.
- [7] de Jong, M.A., de Beer, V.H., van Veen, Niemantsverdriet, J.W. *J. Phys. Chem.* 100, 17722, **1996**.
- [8] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.
- [9] Mauge, F., Vallet, A., Bachelier, J. Duchet, J-C., Lavalley, J.C. *J. Catal.* 162, 88, **1996**.
- [10] Bachelier, J., Tlliete, M., Duchet, J-C., Lavalley, J.C. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93, 743, **1984**.
- [11] Raybaud, P., Hafner, J., Kresse, G., Kasztelan, S., Toulhoat, H. *Surf. Sci.* 407, 237, **1998**.
- [12] Travert, A., Nakamura, H., van Santen, R., Crisol, S., Paul J-C., Payen, E. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7184, **2002**.
- [13] Hadjivanov, K., Vayssilov, G. *Adv. Catal.* 47, 307, **2002**.
- [14] Martí, M. Tesis Especial de Grado, Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, **2006**.
- [15] Auza, J. Tesis de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, **2009**.
- [16] Lipollis, L. Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, **2010**.

Capítulo 6. Hidrotratamiento empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo

Índice

| | |
|--|-----|
| 6.1 Caracterización del catalizador | 101 |
| 6.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | 101 |
| 6.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador Ni _{0.5} MoS | 102 |
| 6.2 HDT de los gasóleos de vacío | 106 |
| 6.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados | 107 |
| 6.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados..... | 108 |
| 6.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a NiMoS en la reacción de HDS | 109 |
| 6.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío después de hidrotratados | 110 |
| Conclusiones | 113 |
| Bibliografía | 114 |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 6.1. Diferencias de las energías de enlace entre los elementos de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de Ni _{0.5} Mo..... | 91 |
| Tabla 6.2. Porcentajes y relaciones atómicas de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de Ni _{0.5} Mo obtenidos mediante XPS..... | 92 |
| Tabla 6.3. Propiedades de CO adsorbido sobre Ni en las láminas de MoS ₂ | 96 |
| Tabla 6.4. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a NiMo..... | 98 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 6.5. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo..... | 99 |
| Tabla 6.6. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a NiMo..... | 99 |
| Tabla 6.7. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo..... | 112 |
| Tabla 6.8. Cuantificación de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo..... | 113 |

Índice de Figuras

| | |
|---|-----|
| Figura 6.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de NiMo..... | 101 |
| Figura 6.2. Espectros de infrarrojo correspondientes a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de NiMo depositado sobre Al ₂ O ₃ | 102 |
| Figura 6.3. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de NiMo..... | 103 |
| Figura 6.4. Representación de las superficies estables de los catalizadores en base a sulfuros de NiMo. a) los átomos de Mo completamente sustituidos con Ni; b) sustitución parcial de los átomos de Mo con Ni; c) adsorción de CO sobre la superficie de Ni completamente sustituida; d) adsorción de CO sobre una superficie parcialmente sustituida..... | 104 |
| Figura 6.5. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuro de NiMo soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Ni/Ni+Mo..... | 107 |
| Figura 6.6. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo..... | 108 |
| Figura 6.7. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo..... | 110 |
| Figura 6.8. Conversión en azufre (%) de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío..... | 111 |
| Figura 6.9. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos | 113 |

6.1 Caracterización del catalizador

6.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El espectro de Mo (3d) del catalizador Ni_{0.5}Mo-Al₂O₃ está formado por un doblete a 228,0-231,0 eV, correspondiente a Mo⁴⁺. El espectro de XPS para Ni (2p) mostró cuatro picos los cuales poseen los siguientes valores de energías: 854,9 eV atribuido a la fase de NiS [1], 861,2 eV asociado probablemente a los iones Ni²⁺ satélite [2], los picos a energías de enlace mayores han sido asignada a Ni en la forma de NiAl₂O₄ [3]. El pico del S (2p) tiene una energía de enlace de 161,3 eV correspondiente a la especie de S²⁻. El espectro de XPS del catalizador Ni_{0.5}Mo se puede observar en la figura 6.1.

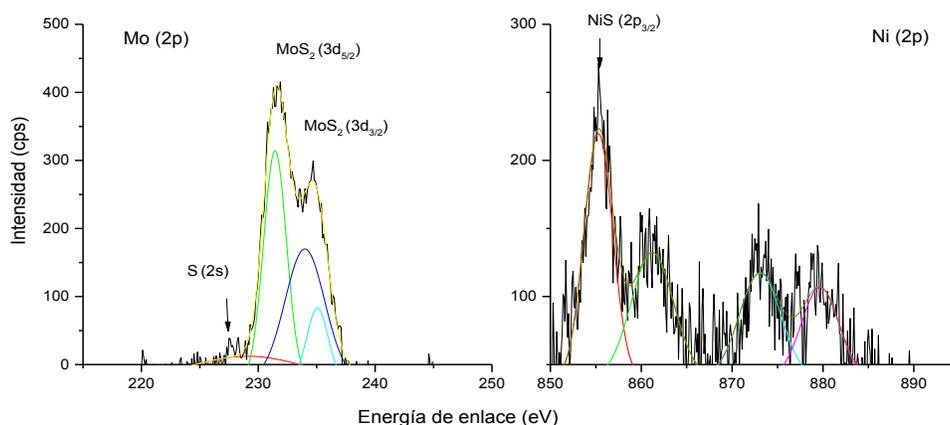


Figura 6.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de NiMo

La asignación de las especies de Mo y Ni se realizaron a partir de la diferencia entre las energías de enlace Ni (2p_{3/2}), Mo (3d_{5/2}) y S (2p_{3/2}) las cuales se reflejan en la tabla 6.1 y están asociadas a las fases activas de MoS₂ y NiS.

Tabla 6.1. Diferencias de las energías de enlace entre los elementos de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de Ni_{0.5}Mo

| ΔE | (Ni 2p _{3/2})-(Mo 3d _{5/2}) | (Ni 2p _{3/2})-(S 2p) | (Mo 3d _{5/2})-(S 2p) |
|---------------|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Experimental | 623,7 eV | 693,6 eV | 67,0 eV |
| Reportada [3] | 623,6 eV | 693,1 eV | 70,1 eV |

La relación atómica Ni/Ni+Mo en la fase NiMoS es menor (0,21) con respecto a la relación atómica total (0,47), este resultado es posible por una baja sulfuración y/o a la oxidación de los átomos de Ni, ya que los análisis se realizaron tiempo después de haberse activado. El resultado concuerda con el bajo porcentaje de Ni presente en la fase NiMoS (30,43%) como se observa en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Porcentajes y relaciones atómicas de la fase activa del catalizador en base a sulfuro de Ni_{0,5}Mo obtenidos mediante XPS

| %Ni _{total} | %Mo _{total} | %S _{total} | %Ni (NiMoS) | %Mo (MoS ₂) | (Ni/Mo) total | (Ni/Mo) NiMoS | (S/Ni+Mo) | % relativo Ni en NiMoS | % relativo Mo en MoS ₂ |
|----------------------|----------------------|---------------------|----------------|----------------------------|------------------|------------------|-----------|---------------------------------|--|
| 0,23 | 0,26 | 0,10 | 0,07 | 0,26 | 0,47 | 0,21 | 0,30 | 30,43 | 100,00 |

6.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador Ni_{0,5}MoS

Las bandas generadas por la adsorción de CO en los catalizadores en base a sulfuros de NiMo están ubicadas a las siguientes frecuencias: 2002, 2020, 2040, 2060, 2108, 2120, 2128, 2138, 2180 cm⁻¹ (fig. 6.2).

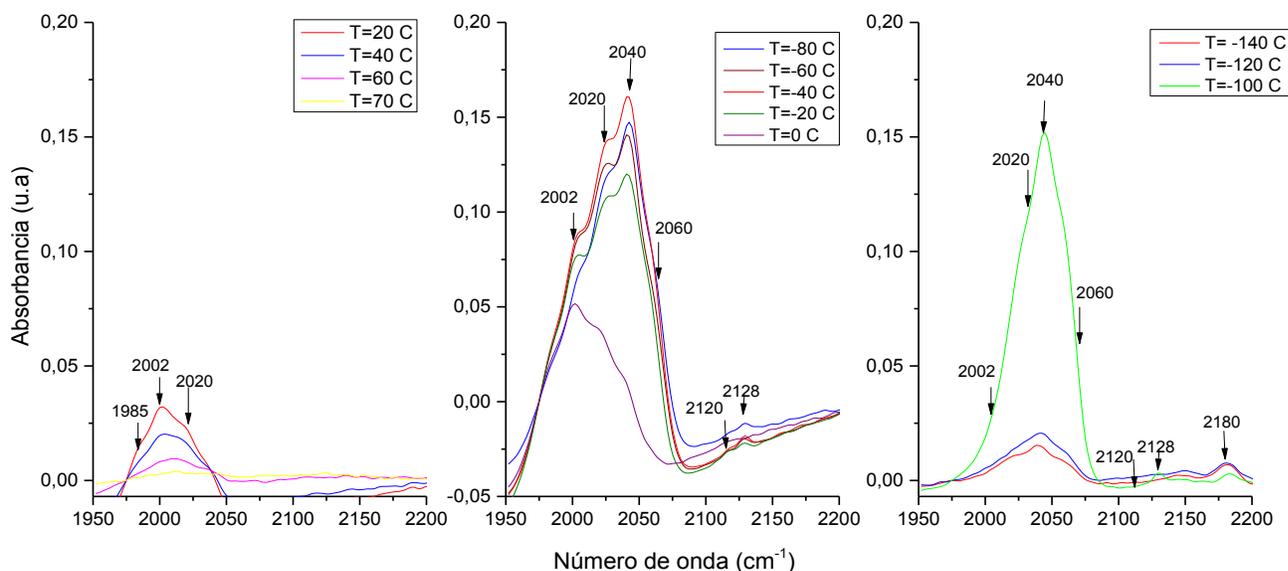
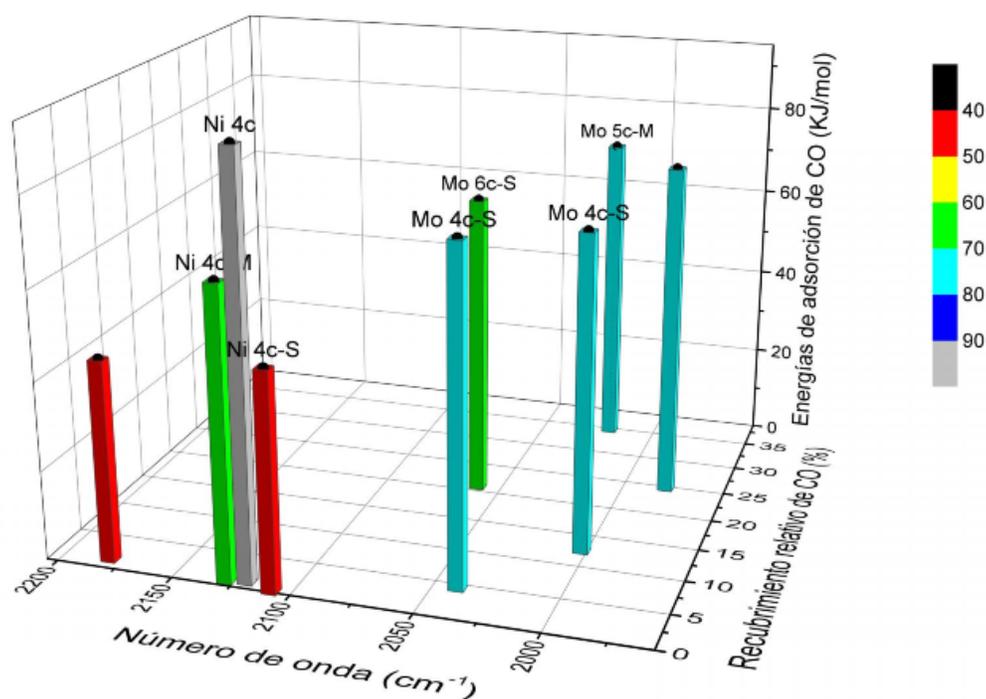


Figura 6.2. Espectros de infrarrojo correspondientes a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de NiMo depositado sobre Al₂O₃

El recubrimiento relativo y las energías de adsorción asociados al CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuros de NiMo, se representan gráficamente en la figura 6.3 y a partir de la misma se puede distinguir la siguiente información:

- Los recubrimientos relativos de CO asociados a la adsorción sobre los sitios de Ni son significativamente bajos (<1%), mientras que los recubrimientos de CO sobre los sitios de Mo son mayores al 5%.



| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2020 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2040 | Mo _{5c} -M | Mo penta-coordinado en la arista M |
| 2060 | Mo _{6c} -S | Mo hexa-coordinado en la arista S |
| 2108 | Ni _{4c} -M | Ni tetra-coordinado en la arista de S |
| 2120 | Ni _{4c} -M | Ni tetra-coordinado en la arista M |
| 2128 | Ni _{4c} -S | Ni tetra-coordinado en la arista M |
| 2180 | - | - |

Figura 6.3. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de NiMo

- Las energías de adsorción de los sitios de Mo aumentan al disminuir el número de coordinación del Mo y se mantiene constante para la adsorción sobre Mo_{5c} y Mo_{4c} (observar figura 6.4).
- Existen 3 tipos de sitios activos relacionados con la adsorción de CO sobre el Ni correspondientes a las bandas ubicadas a 2108 cm^{-1} (40 KJ/mol), 2120 cm^{-1} (90 KJ/mol) y 2128 cm^{-1} (60 KJ/mol).

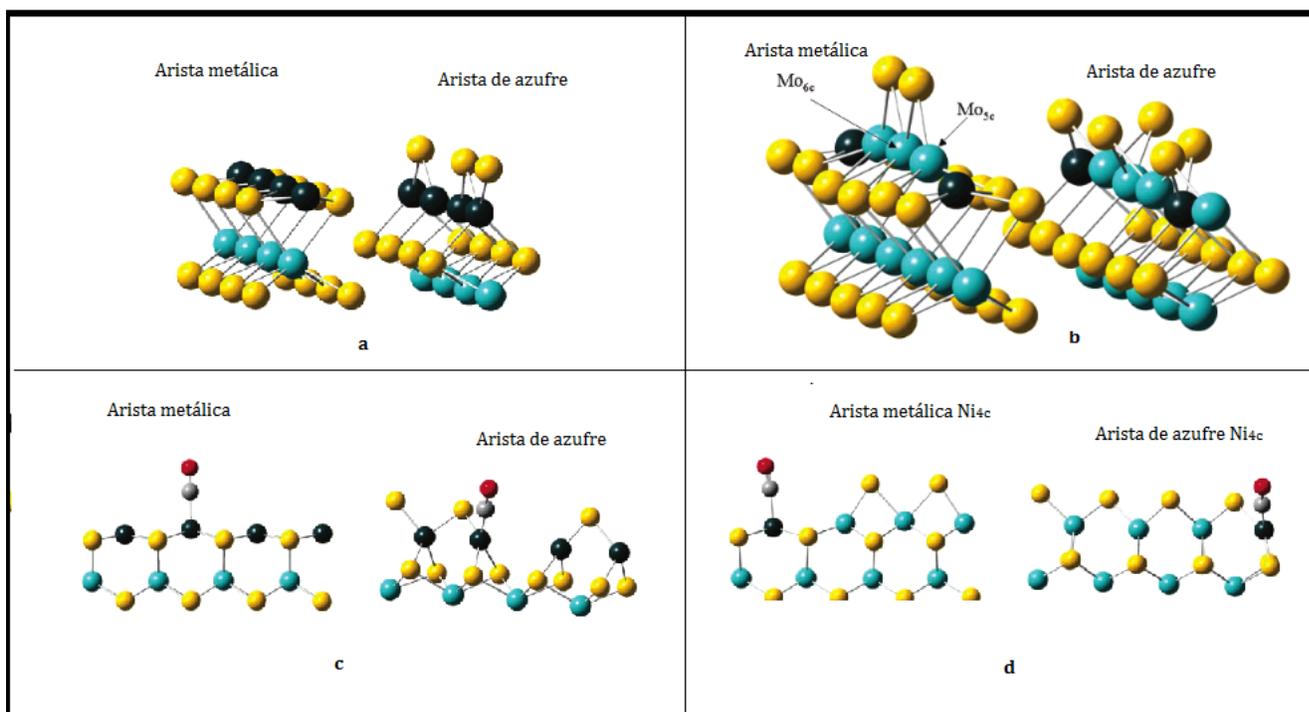


Figura 6.4. Representación de las superficies estables de los catalizadores en base a sulfuros de NiMo. a) los átomos de Mo completamente sustituidos con Ni; b) sustitución parcial de los átomos de Mo con Ni; c) adsorción de CO sobre la superficie de Ni completamente sustituida; d) adsorción de CO sobre una superficie parcialmente sustituida. Esferas amarillas, representan átomos de S, esferas azules, representan átomos de Mo, esferas negras representan átomos de Ni, esferas gris, representan átomos de C y las esferas rojas representan átomos de O [4]

Con base en los resultados obtenidos experimentalmente y los determinados teóricamente ^[4] (mostrados en la tabla 6.3), podríamos proponer que la adsorción de CO ocurre sobre:

- Átomos de Ni_{4c} (frecuencia a 2120 cm⁻¹) que han sustituido completamente a los átomos de Mo, en la estructura cristalina. Los átomos de Ni muestran una geometría planar cuadrado, la adsorción ocurre frontalmente (ver la figura 6.4), por lo que la energía de adsorción es alta. Las longitudes de enlace son 1,80 Å (Ni-C) y 1,15 Å (C-O).
- Átomos de Ni_{4c} (frecuencia a 2128 cm⁻¹), que sustituyeron completamente a los átomos de Mo. El Ni está coordinado planar cuadrado adyacente a la arista de S. Las energías de adsorción son menores a las obtenidas cuando la adsorción ocurre sobre la arista de metálica y son similares a las determinadas en los sitios sin promover y promovidos por Co en las aristas de azufre. Las longitudes de enlace son 1,78 Å (Ni-C) y 1,15 Å (C-O).
- Átomos de Ni (2108 cm⁻¹) que han sustituido parcialmente a los átomos de Mo. La adsorción ocurre sobre la arista metálica. La energía de adsorción para este sitio es menor a la calculada cuando ocurre una sustitución completa, por la presencia de los átomos de S en puente que causan impedimento estérico. Como consecuencia la distancia Ni-C (1,85 Å) es más larga que la distancia Ni-C (1,80 Å) cuando la superficie no posee átomos de S en puente.
- Los átomos de Mo completamente sustituidos con los átomos de Ni en las aristas de azufre. El Mo podría estar presente como Mo_{6c} y/o Mo₄, las frecuencias de estiramiento son 2060 cm⁻¹ y 2020 cm⁻¹, respectivamente.
- Átomos de Mo parcialmente sustituidos con los átomos de Ni. La adsorción ocurre sobre los sitios Mo_{5c} en la arista metálica y la energía es alta. La adsorción de CO sobre Mo_{4c} adyacente a los sitios Ni_{4c} y ocurre a una frecuencia de estiramiento de 2040 cm⁻¹.

Tabla 6.3. Propiedades de CO adsorbido sobre Ni en las láminas de MoS₂^[4]

| Grado de promoción | Tipo de borde | Coordinación del metal | E _{ads} (eV) | v (CO) calculada (cm ⁻¹) | v (CO) experimental (cm ⁻¹) |
|--------------------|---------------|---|-----------------------|--------------------------------------|---|
| 100% | M | Ni _{4c} | 1,30 | 2138 | 2120 |
| | S | Ni _{4c} | 0,65 | 2117 | 2120 |
| | S | Ni _{3c} | 0,75 | 2101 | 2110 |
| 25% | M | Ni _{4c} | 0,56 | 2100 | 2110 |
| | M | Mo _{5c} | 0,86 | 2022 | 2060-2040 |
| | M | Mo _{6c} | 0,21 | 2050 | 2060-2040 |
| | S | Ni _{4c} | 0,40 | 2117 | 2120 |
| | S | Mo _{4c} | 0,62 | 2047 | 2060-2040 |
| 0% | Mo | Mo _{6c} | 0,1 | 2100 | 2110 |
| | S | Mo _{6c} (Mo _{4c}) ^a | 0,1 (0,7) | 2060 (2020) | 2075 |

^a en condiciones H₂/H₂S>10

En los catalizadores en base a NiMo, la adsorción de CO sobre los sitios de Ni conduce a mayores números de onda que sobre los sitios de Co. Los valores de número de onda son más altos en los sitios de Ni posiblemente por una menor densidad de estados en el nivel Fermi comparado con el Co ^[5], lo cual limita la retrodonación del último estado ocupado de la superficie al orbital vacío 2π* del CO.

6.2 HDT de los gasóleos de vacío

La actividad de los catalizadores en base a sulfuros de NiMo se evaluó en la reacción de HDS de HVGO y se obtuvo que a medida que aumenta la relación atómica de Ni aumenta la conversión de los compuestos de azufre presente en el HVGO y se mantiene constante a partir de una relación atómica de 0,5 como se aprecia en la figura 6.5. El catalizador más activo fue el Ni_{0.5}Mo-Al₂O₃, cuya relación atómica es 0,5 y muestra una conversión en azufre del 40%. En trabajos realizados utilizando catalizadores diseñados con este mismo método de preparación, han determinado que la relación óptima de metales para los catalizadores en base a NiMo para la reacción de HDS es de 0,4 ^[6,7], sin embargo otros estudios empleando catalizadores másicos, han establecido que la relación óptima para los catalizadores en base a NiMo es de 0,5 ^[8].

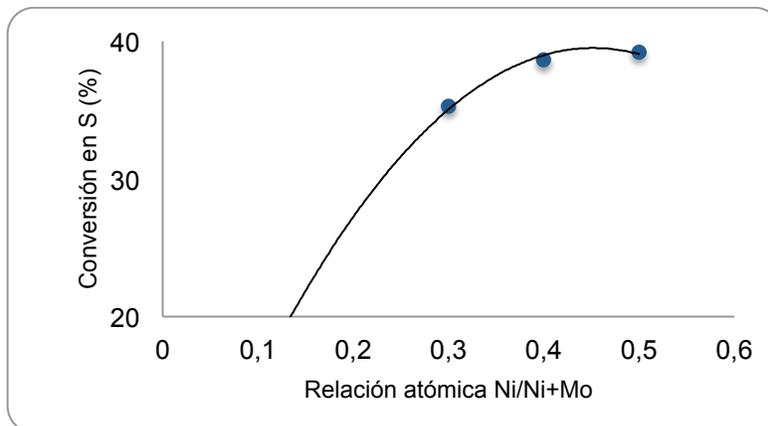


Figura 6.5. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuro de NiMo soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Ni/Ni+Mo

6.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados

Se sintetizaron catalizadores en base a sulfuros de NiMo soportados con una relación atómica Ni/Ni+Mo= 0,5, depositados sobre alúmina y/o gel de sílice, con la finalidad de evaluar la influencia de los soportes en la actividad hacia la reacción de HDS de HVGO.

El análisis de las propiedades fisicoquímicas de los productos hidrotratados reveló un aumento de 6º a 11º API en HVGO y de 3º API en VGO y una disminución del intervalo de la temperatura de ebullición, viscosidad y contenido de azufre.

Al comparar los resultados obtenidos empleando los catalizadores en base a NiMoS depositados sobre distintos soportes, señalados en la tabla 6.4, de las propiedades fisicoquímicas se pudo observar que el HVGO tratado con el catalizador soportado por la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, poseen un menor contenido de S, viscosidad e intervalo de ebullición, mayor gravedad API que el soportado con SiO_2 .

Tabla 6.4. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a NiMo

| Carga | Intervalo de temperatura de ebullición °C | Densidad g/mL T:15 °C ± 0,001 | Gravedad API ± 1 | Viscosidad cP ± 1 cP T: 25 °C | % de azufre ± 0.02% |
|--|---|-------------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|
| HVGO | 378-502 | 0,941 | 19 | 555 | 2,05 |
| HVGO-Ni _{0,5} Mo-Al ₂ O ₃ | 116-497 | 0,876 | 30 | 61 | 1,05 |
| HVGO-Ni _{0,5} Mo-SiO ₂ | 141-504 | 0,902 | 25 | 32 | 1,23 |
| VGO | 286-504 | 0,920 | 20 | 328 | 2,11 |
| VGO-Ni _{0,5} Mo-SiO ₂ | 133-504 | 0,932 | 23 | 36 | 1,07 |

6.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados

Las curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando el catalizador en base a Ni_{0,5}Mo se muestran en la figura 6.5. Las curvas de destilación simulada sugieren un mejoramiento apreciable de la composición de los gasóleos hidrotratados.

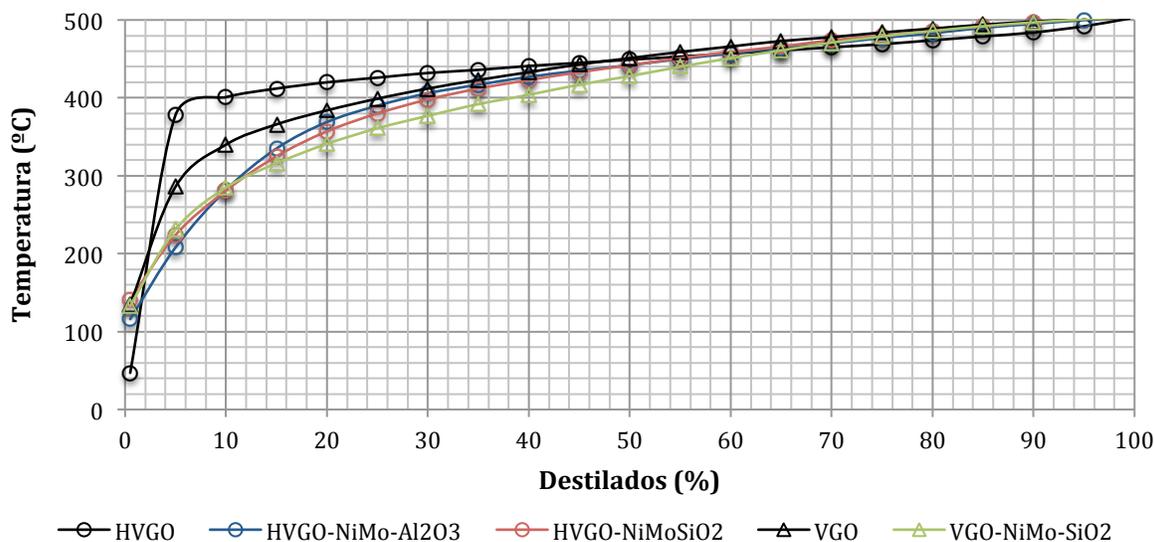


Figura 6.6. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo

En la tabla 6.5, se puede apreciar un aumento en la fracción de destilados medios de los gasóleos hidrotratados. Se observa que luego de HDT se mejora la fracción de fuel oil en un 20-25 % en HVGO y un 5% en VGO. Las fracciones livianas están comprendidas en el intervalo de las temperaturas de ebullición de las fracciones de nafta pesada, kerosén, gasóleos y fuel oil ligero.

Tabla 6.5. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo

| Destilados | Intervalo de temperatura de ebullición °C | Longitud de la Cadena | HVGO | HVGO-Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | HVGO-Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | VGO | VGO-Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ |
|-----------------|---|----------------------------------|----------------|--|--|-----|---|
| | | | Destilados (%) | | | | |
| Nafta pesada | 150-200 | C ₁₀ -C ₁₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| Kerosén | 170-250 | C ₁₃ -C ₁₇ | 0 | 5 | 5 | 0 | 5 |
| Gasóleo | 250-320 | C ₂₀ -C ₃₅ | 0 | 5 | 10 | 5 | 5 |
| Fuel-oil ligero | 340-400 | C ₂₀ -C ₃₅ | 5 | 15 | 15 | 20 | 15 |
| Fuel-oil pesado | 400-500 | C ₂₀ -C ₃₅ | 95 | 75 | 70 | 75 | 70 |

6.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a NiMoS en la reacción de HDS

La conversión en azufre obtenida empleando los catalizadores en base sulfuros de NiMo soportados sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂ estuvo entre 40-50%, como se aprecia en la tabla 6.6. Al comparar la conversión en S obtenida con los catalizadores depositados sobre Al₂O₃ y/o SiO₂, se observa que la conversión es mayor en Al₂O₃.

Tabla 6.6. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a NiMo

| Muestra | % de conversión en S ± 5 % |
|---|----------------------------|
| HVGO- Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | 49 |
| HVGO- Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 40 |
| VGO- Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 51 |

6.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío después de hidrotratados

Al evaluar la reactividad de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados frente a los catalizadores en base a sulfuros de NiMo sobre varios soportes en la reacción de HDT de HVGO, se determinó:

1. Los compuestos organosulfurados que se eliminaron mayoritariamente correspondieron a f_{BNT} .
2. Las familias f_{FNT} y f_{DBT} reaccionaron muy poco.
3. La concentración de azufre de la f_{BT} aumentó considerablemente, debido a la posible hidrogenación y craqueo de la f_{BNT} y la f_{DBT} , como se indica en la figura 6.8 y en la tabla 6.7.

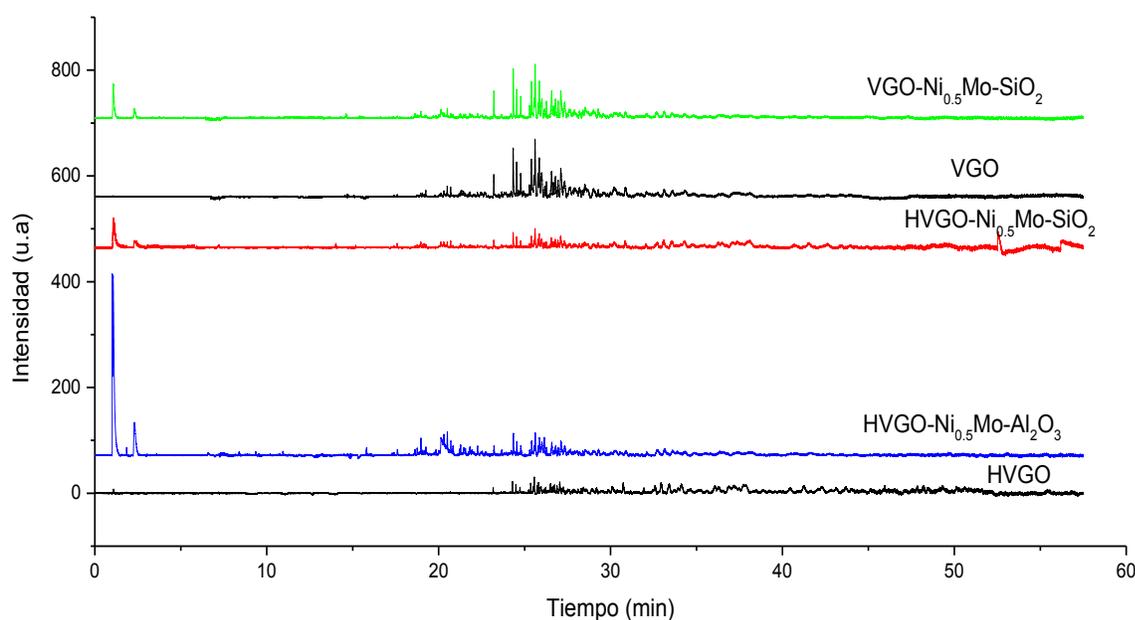


Figura 6.7. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo

Tabla 6.7. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo

| Muestra | Total | f_{BT} | f_{DBT} | f_{FNT} | f_{BNT} |
|---|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | ppm S \pm 5 % | | | | |
| HVGO | 20500 | 672 | 4412 | 789 | 14629 |
| HVGO- Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | 10538 | 3639 | 3902 | 439 | 2459 |
| HVGO- Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 12312 | 1920 | 5767 | 628 | 3997 |
| VGO | 21170 | 3789 | 11759 | 1151 | 4471 |
| VGO- Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 10331 | 1306 | 6745 | 506 | 1774 |

Al analizar la composición del VGO hidrotratado se determinó que la concentración de azufre de las familias f_{BNT} , f_{FNT} y f_{DBT} disminuyen en un 50%, mientras que la concentración de la f_{BT} se mantiene constante, como se detalla en la tabla 6.7 y en la figura 6.8.

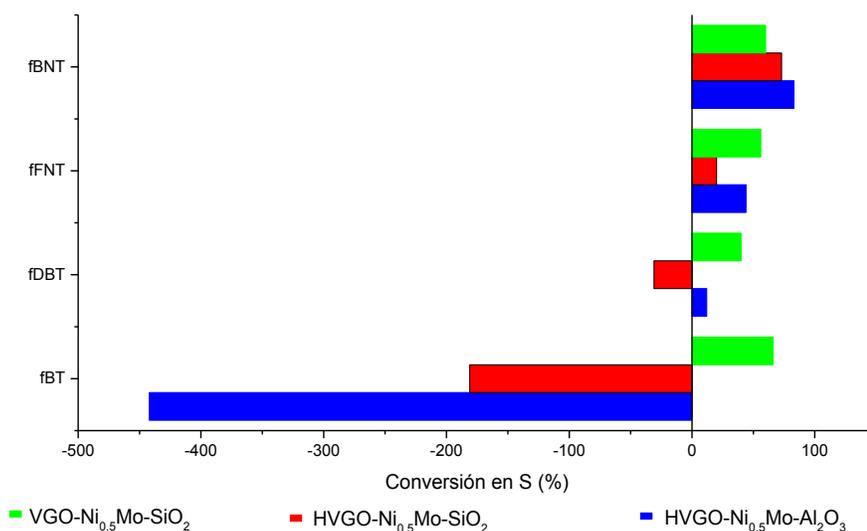


Figura 6.8. Conversión en azufre (%) de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío

La reactividad de los compuestos MDBT y DMDBT en la reacción de HDS empleando los catalizadores en base a NiMo, se determinó una vez cuantificados cada uno de los

compuestos organosulfurados. La conversión en azufre de los MDBT y DMBT, se indican en la figura 6.9 y se puede concluir a partir de la misma, lo siguiente:

1. Aumento en la concentración de los siguientes compuestos: 1-metil-DBT, 4-metil-DBT, 3,7+2,8+3,8-dimetil-DBT, 1,4+1,6+1,8-dimetil-DBT y 1,3+3,4-dimetil-DBT, debido posiblemente a que parte de los compuestos de la f_{BNT} , f_{DBT} y f_{FNT} no están desulfurándose durante la reacción sino que se están transformando a estos alquildibenzotiofenos.
2. Disminución apreciable del 1-metil-DBT, 4-etil-DBT, 4,6-dimetil-DBT, 2,6-dimetil-DBT y el 3,6-dimetil-DBT, empleando el catalizador $Ni_{0.5}Mo-Al_2O_3$.
3. Disminución (>50 %) de los alquildibenzotiofenos presentes en el VGO hidrotratado con excepción de los dimetil-DBT con sustituyentes en posiciones 4 y 6 en los cuales la conversión es menor del 30%.

Tabla 6.8. Cuantificación de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo

| Compuesto | HVGO | HVGO- $Ni_{0.5}Mo-Al_2O_3$ | HVGO- $Ni_{0.5}Mo-SiO_2$ | VGO | VGO- $Ni_{0.5}Mo-SiO_2$ |
|-------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------|----------------------------|
| | ppm S \pm 5% | | | | |
| DBT | 100 | 101 | 146 | 352 | 256 |
| 4-metil-DBT | 157 | 212 | 377 | 763 | 443 |
| 3+2 metil-DBT | 123 | 141 | 206 | 417 | 267 |
| 1-metil-DBT | 94 | 89 | 183 | 113 | 220 |
| 4-etil-DBT | 59 | 14 | 101 | 207 | 151 |
| 4,6-dimetil-DBT | 132 | 51 | 245 | 698 | 350 |
| 2,4-dimetil-DBT | 92 | 40 | 179 | 292 | 257 |
| 2,6-dimetil-DBT | 246 | 86 | 435 | 1077 | 672 |
| 3,6-dimetil-DBT | 116 | 98 | 104 | 381 | 169 |
| 3,7+2,8+3,8-dimetil-DBT | 179 | 246 | 290 | 817 | 443 |
| 1,4+1,6+1,8-dimetil-DBT | 178 | 270 | 234 | 755 | 372 |
| 1,3+3,4 dimetil-DBT | 88 | 275 | 531 | 223 | 196 |
| 1,2+1,9-dimetil-DBT | 74 | 58 | 127 | 283 | 183 |
| Total | 1638 | 1137 | 2246 | 6361 | 3980 |

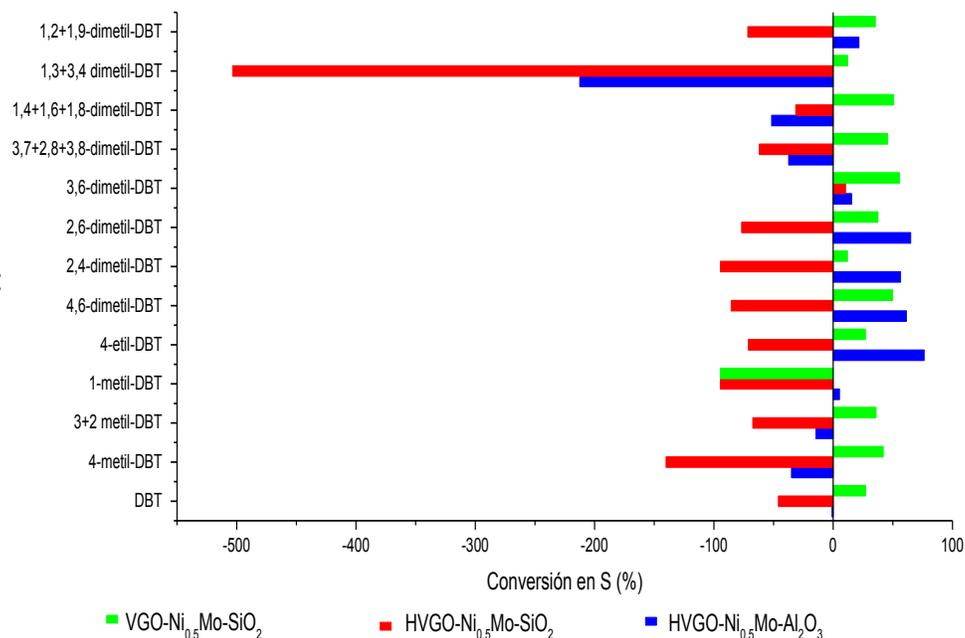


Figura 6.9. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados

Conclusiones

- Los análisis de XPS y de adsorción de CO sobre el catalizador en base a NiMo, podrían establecer que la fase activa del catalizador está conformada por NiS, NiMoS y MoS₂.
- Los catalizadores sintetizados en base a NiMo por su alta actividad hidrogenante e hidrogenolizante, son de gran utilidad para cargas que posean una alta concentración de moléculas de azufre que requieran ser previamente hidrogenadas para luego ser desulfuradas, como los MDBT, DMDBT y dibenzotiofenos sustituidos en posiciones 4 y 6.

Bibliografía

- [1] Koranyi, T., Manninger, I., Paal, Z., Marks, O. *Solid State Ion* 32, 1012, **1989**.
- [2] Daza, L., Pawelec, B., Anderson, J.A., Fierro, J.L.G. *Appl. Catal. A* 87, 145, **1992**.
- [3] Mérida-Robles, J., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. *J. Mol. Catal. A* 145, 169-181, **1999**.
- [4] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.
- [5] Raybaud, P., Hafner, J., Kresse, G., Kasztelan, S., Toulhoat, H. *Surf. Sci.* 407, 237, **1998**.
- [6] Martí, M. Tesis Especial de Grado, Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, **2006**.
- [7] Auza, J. Tesis de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, **2009**.
- [8] Lipollis, L. Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, **2010**.

Capítulo 7. Hidrotratamiento empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo

Índice

| | |
|---|-----|
| 7.1 Caracterización de los catalizadores..... | 118 |
| 7.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | 118 |
| 7.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre los catalizadores en base a CoNiMoS...121 | |
| 7.2 HDT de los gasóleos de vacío | 129 |
| 7.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados | 130 |
| 7.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados..... | 131 |
| 7.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo | 133 |
| 7.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío hidrotratados | 133 |
| Conclusiones | 137 |
| Bibliografía | 138 |

Índice de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 7.1. Energías de enlace de los elementos presentes en los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo depositado sobre Al_2O_3 y SiO_2 | 119 |
| Tabla 7.2. Relaciones atómicas obtenidas mediante XPS de la fase activa de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo depositado sobre Al_2O_3 y SiO_2 | 120 |
| Tabla 7.3. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío después de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo..... | 130 |
| Tabla 7.4. Porcentajes de destilados de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo..... | 131 |
| Tabla 7.5. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo..... | 133 |
| Tabla 7.6. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo..... | 135 |
| Tabla 7.7. Cuantificación de MDBT y DMDBT presentes en los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo..... | 136 |

Índice de Figuras

| | |
|--|-----|
| Figura 7.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-SiO_2$ | 118 |
| Figura 7.2. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-SiO_2$ | 119 |
| Figura 7.3. Espectros de infrarrojo después de la adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre sulfuro de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-Al_2O_3$ | 121 |
| Figura 7.4. Espectros de infrarrojo después de la adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre sulfuro de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-SiO_2$ | 121 |
| Figura 7.5. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-Al_2O_3$ | 123 |

Figura 7.6. Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-Al_2O_3$ 125

Figura 7.7. Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-SiO_2$ 127

Figura 7.8. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-SiO_2$ 128

Figura 7.9. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Ni/Ni+Mo..... 131

Figura 7.10. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo soportados sobre $\gamma-Al_2O_3$ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Co/Ni+Mo..... 132

Figura 7.11. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo$ 132

Figura 7.12. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo$ 132

Figura 7.13. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo$ 134

Figura 7.14. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo$ 134

Figura 7.15. Conversión en S (%) de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo$ y $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo$ 135

Figura 7.16. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados..... 137

7.1 Caracterización de los catalizadores

7.1.1 Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los análisis de XPS de los catalizadores en base a CoNiMo soportados por Al_2O_3 y SiO_2 se observan en la figura 7.1 y se puede resaltar:

- El espectro de Mo (3d) está constituido por los dobletes típicos: del Mo^{4+} $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ a las siguientes energías de enlace 228,0-229,3 eV respectivamente, Mo^{5+} ubicado a 230,33-233,43 eV y Mo^{6+} a las siguientes energías de enlace 232,50-235,60 eV [1,2]. Además se distingue una señal a 226,1 eV correspondiente a S (2s) en los catalizadores depositados sobre SiO_2 , asociado a MoS_2 .
- El espectro de XPS del Ni (2p) posee una señal ubicada a 851,9 eV correspondiente a la fase de NiS [3], como se aprecia en la figura 7.1. Los picos observados a valores de energía de enlace más altas son atribuidos a óxidos y sulfatos de Ni.

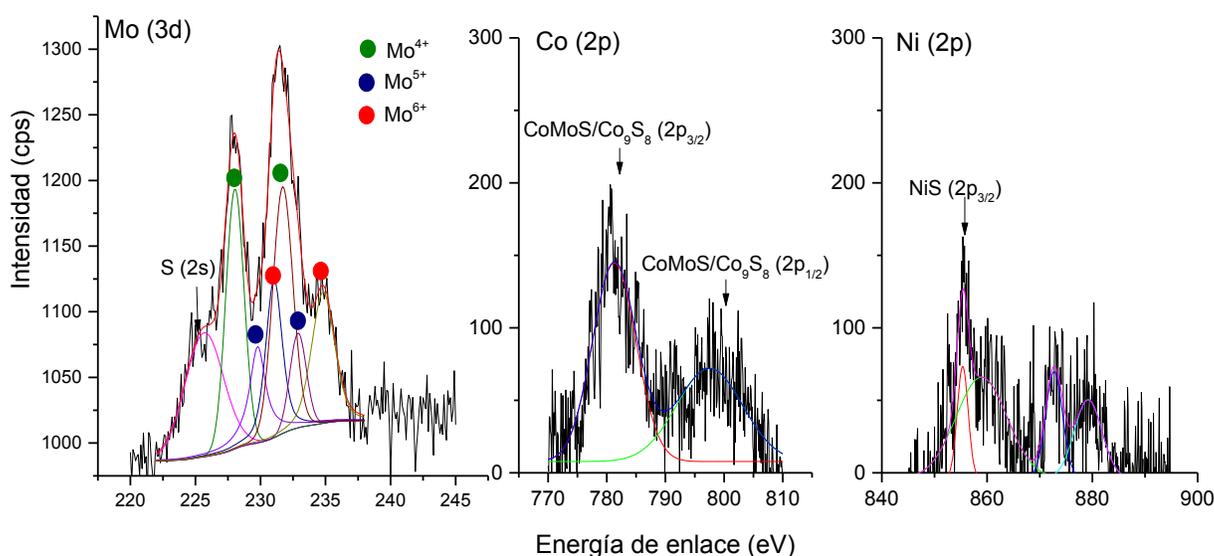


Figura 7.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-SiO}_2$

- Los espectros de Co (2p) poseen el doblete que corresponde a las transiciones ($2p_{3/2}$) y ($2p_{1/2}$), respectivamente, asociado a CoMoS/CoS (Co_9S_8), cuyos valores de energía de enlace son 778,5-792,0 eV [4].

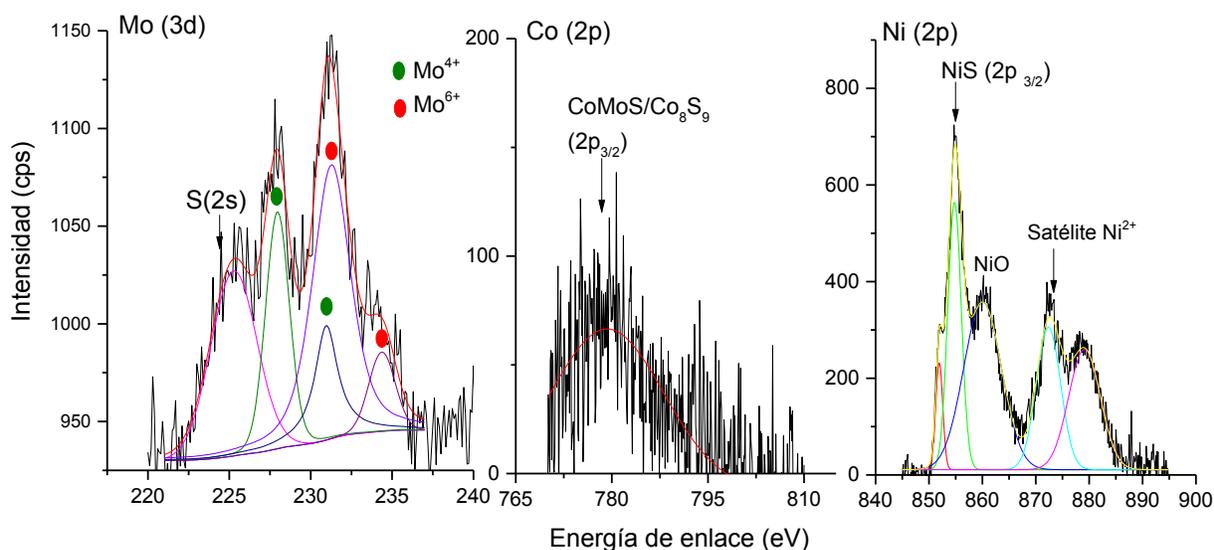


Figura 7.2. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-SiO_2$

En todos los espectros de S (2p) se observó una energía de enlace ubicada entre 161,0-162,7 eV correspondiente a S^{2-} y otra a mayor energía (168,1 eV) asociada probablemente a especies oxidadas de S.

Tabla 7.1. Energías de enlace de los elementos presentes en los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo depositado sobre Al_2O_3 y SiO_2

| | | $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-Al_2O_3$ | $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-Al_2O_3$ | $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-SiO_2$ | $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-SiO_2$ |
|--|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|----------------------------|
| Energía de enlace (eV) | Mo | 229,3-232,4 232,1-235,3 | 232,1-235,2 | 228,0-231,0 229,8-232,9 231,7-234,8 | 228,0-231,0 231,3-234,4 |
| | Co | 778,5 | 778,6 | 781,3-797,5 | 779,0 |
| | Ni | 853,2 | 852,5 | 852,5 | 851,9 |
| | S | 162,7 | 161,5 | 161,4-168,1 | 161,0-168,1 |
| Diferencia entre las energías de enlace (eV) | $(Co\ 2p_{3/2})-(Mo\ 3d_{5/2})$ | 550,5 | 547,0 | 553,3 | 551,3 |
| | $(Ni\ 2p_{3/2})-(Mo\ 3d_{5/2})$ | 623,9 | 621,1 | 623,9 | 623,9 |
| | $(Mo\ 3d_{5/2})-(S\ 2p)$ | 66,6 | 70,1 | 66,6 | 67,1 |
| | $(Co\ 2p_{3/2})-(S\ 2p)$ | 615,8 | 617,1 | 615,8 | 618,4 |
| | $(Ni\ 2p_{3/2})-(S\ 2p)$ | 690,5 | 691,0 | 690,5 | 691,0 |

En la tabla 7.2 se indican las relaciones atómicas de los metales promotores, y se detalla que las relaciones atómicas nominales se corresponden con las obtenidas mediante XPS, con excepción del catalizador $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ en el cual la relación nominal $\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo}$ varió significativamente de la calculada mediante XPS. La relación atómica $\text{S}/\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mo}$ en todos los catalizadores estuvo comprendida entre 1,10 y 1,47.

Tabla 7.2. Relaciones atómicas obtenidas mediante XPS de la fase activa de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo depositado sobre Al_2O_3 y SiO_2

| | $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo}-\text{SiO}_2$ | $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Mo}-\text{SiO}_2$ |
|--|---|---|--|--|
| % Co_{total} | 0,02 | 0,16 | 0,45 | 0,38 |
| % Ni_{total} | 0,49 | 0,42 | 0,31 | 1,78 |
| % Mo_{total} | 0,45 | 0,16 | 0,34 | 0,23 |
| % S_{total} | 0,51 | 0,47 | 0,76 | 0,60 |
| % $\text{Co}_{(\text{CoMoS})}$ | 0,02 | 0,16 | 0,45 | 0,38 |
| % $\text{Ni}_{(\text{NiMoS})}$ | 0,19 | 0,16 | 0,04 | 0,04 |
| % $\text{Mo}_{(\text{MoS}_2)}$ | 0,17 | - | 0,20 | 0,08 |
| $(\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo})_{\text{total}}$ | 0,04 | 0,50 | 0,57 | 0,62 |
| $(\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo})_{\text{total}}$ | 0,52 | 0,72 | 0,48 | 0,88 |
| $(\text{Co}/\text{Co}+\text{Mo})_{\text{CoMoS}}$ | 0,10 | - | 0,59 | 0,82 |
| $(\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo})_{\text{NiMoS}}$ | 0,51 | - | 0,17 | 0,33 |
| $\text{S}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mo})$ | 1,34 | 1,47 | 1,10 | 1,30 |
| % relativo Co en CoNiMoS | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| % relativo Ni en CoNiMoS | 38,78 | 38,09 | 12,90 | 2,25 |
| % relativo Mo en CoNiMoS | 40,00 | 0 | 58,00 | 33,90 |

En la tabla 7.2, se detallan los porcentajes relativos de los metales en la fase activa de los catalizadores y se puede apreciar que en todos los catalizadores trimetálicos el Co está completamente sulfurado, lo cual es de esperarse debido a que la sulfuración de éste comienza a temperaturas más bajas que la del Ni y el Mo. Los porcentajes de Ni en la fase NiMoS se encuentra alrededor de 38 % en los catalizadores depositados sobre Al_2O_3 y de 2 a 12% en los catalizadores soportados por SiO_2 , consideramos que el bajo porcentaje de Ni presente en la fase activa en el caso de los catalizadores depositados sobre SiO_2 se deba a

que por las condiciones de sulfuración (altamente reductoras) el Ni^{2+} se reduzca a Ni^0 y luego sea oxidado por el aire. Los porcentajes de Mo en la fase activa se encontraron entre 82 y 100%.

7.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre los catalizadores en base a CoNiMoS

Los espectros de IR después de la adsorción de CO sobre los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo soportado por Al_2O_3 revelaron la presencia de bandas ubicadas a las siguientes frecuencias de estiramiento del enlace C-O: 1985, 2002, 2020, 2040, 2060, 2115, 2128 y 2180 cm^{-1} , como se señala en la figuras 7.3. Las bandas observadas pueden ser atribuidas a sitios tipo NiMoS, NiS, CoMoS, CoS o MoS_2 .

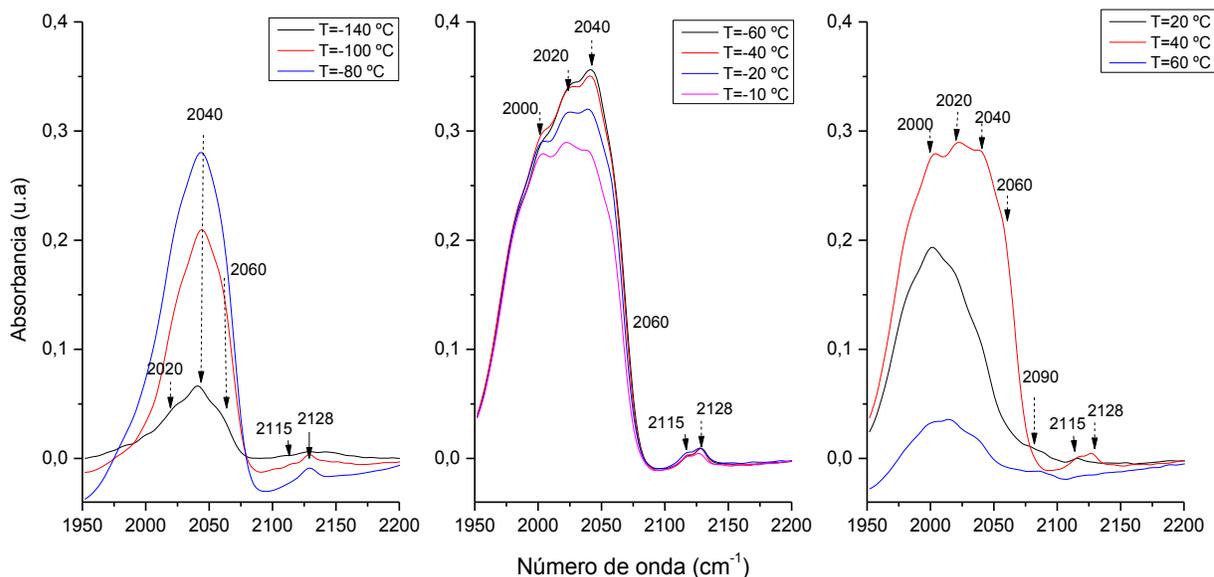


Figura 7.3. Espectros de infrarrojo después de la adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre sulfuro de $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$

La adsorción de CO sobre los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo depositados sobre SiO_2 , genera en el espectro de IR, bandas a los mismos números de onda que las observadas en los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 , con la diferencia de que la

señal a 1985 cm^{-1} es más intensa y aparece una banda a 2156 cm^{-1} , atribuida a la adsorción de CO sobre grupos OH-Si (ver figura 7.4). Es probable que la banda observada a 1985 cm^{-1} se deba a la adsorción del CO sobre el soporte modificado, ya que también se observa en los catalizadores soportados por Al_2O_3 .

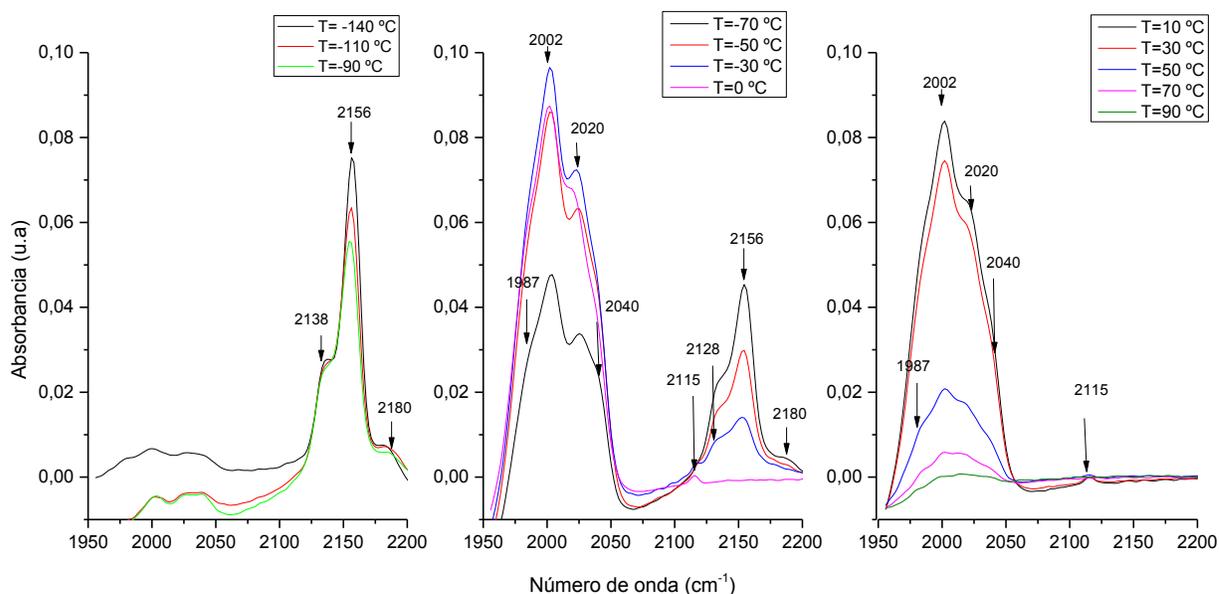
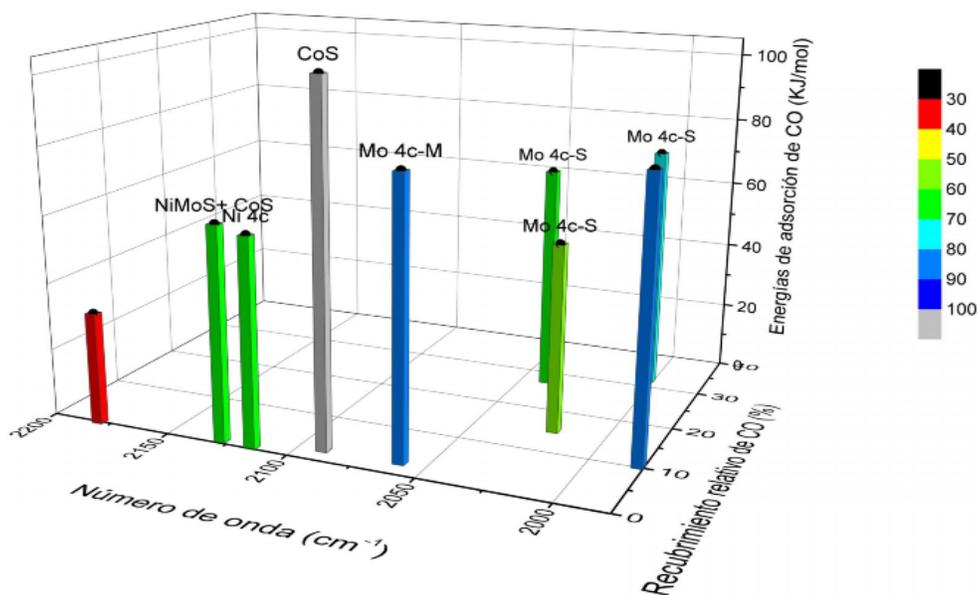


Figura 7.4. Espectros de infrarrojo después de la adsorción de CO a diferentes temperaturas sobre sulfuro de $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-SiO}_2$

El recubrimiento relativo y las energías de adsorción de CO sobre los catalizadores trimetálicos fueron estimados. A continuación se discutirán los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Catalizador en base a sulfuro de $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$

Al analizar la figura 7.5, se puede establecer que el recubrimiento de CO sobre los sitios activos del Mo_{4c} sin promover (2002 y 2020 cm^{-1}) cercanos a las aristas de S es del 15 al 30%. Los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos tienen un recubrimiento menor al 1% en las aristas metálicas y de 30% en las aristas cercanas al átomo de S.



| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|--|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2020 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2040 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2060 | Mo _{4c} -M | Mo hexa-coordinado sobre las aristas de S |
| 2090 | CoS | CoS |
| 2115 | Ni _{4c} | Ni tetra-coordinado sobre las aristas M |
| 2128 | NiMoS+ CoS | Ni tetra-coordinado sobre las aristas de M + CoS |
| 2180 | - | - |

Figura 7.5. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-Al_2O_3$

El recubrimiento sobre los sitios de Co y Ni es menor al 5%, este resultado es similar al obtenido con los catalizadores bimetalicos, además se observa que el recubrimiento sobre la fase CoS es ligeramente mayor a la de la fases de Ni lo cual es de esperarse debido a que el catalizador posee una mayor composición de Co que de Ni.

Con respecto a los valores de las energías de adsorción de CO, se puede inferir que la energía asociada a la fase CoS se mantiene igual a la obtenida con el catalizador $Co_{0.4}Mo$

(100 KJ/mol). El valor tan alto en la energía de adsorción de CO, podría ser atribuido a una coordinación geométrica del Co tipo planar cuadrado.

Las energías relacionadas con la adsorción sobre los sitios de Ni_{4c}, disminuyó de 90 KJ/mol (catalizador Ni_{0.5}Mo) a 50 KJ/mol. La diferencias en las energías de adsorción sobre los centros de Ni parecería indicar que los sitios activos son diferentes o bien, la coordinación del Ni es diferente. En la tabla 6.3, se observa que la frecuencia a 2120 cm⁻¹ puede ser atribuida a la adsorción sobre sitios de Mo completamente sustituidos por Ni_{4c} cercanos la arista metálica, con un valor de energía de 1,30 eV, o sobre sitios de Mo completamente sustituidos con Ni_{4c} en la arista de S, el cual posee una energía menor de 0,65 eV. Con base en los resultados, podríamos sugerir que en el catalizador Ni_{0.5}Mo existen sitios de Mo completamente sustituidos con Ni_{4c} en la arista metálica, mientras que en el catalizador Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo existen sitios de Mo completamente sustituidos con Ni_{4c}, cercanos a la arista de S. Las energías de adsorción sobre los sitios de Mo_{4c} (2060 cm⁻¹) en la arista metálica (90 KJ/mol) es mayor a la energía sobre los sitios Mo_{4c} (2020 cm⁻¹), cercanos a la arista de S (70 KJ/mol), estos valores se corresponden con los reportados teóricamente [4].

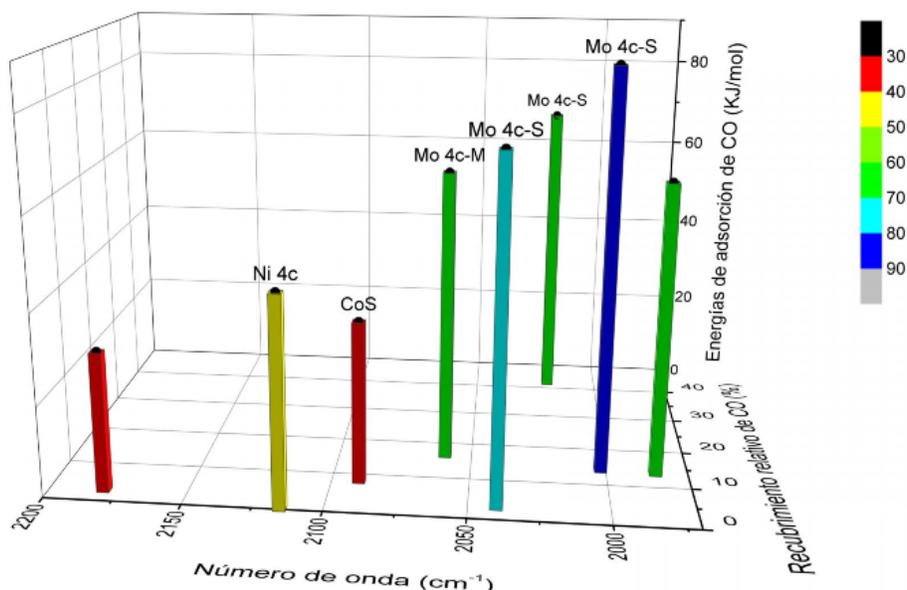
Catalizador en base a sulfuro de Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-Al₂O₃

El recubrimiento de CO sobre los sitios activos del Mo_{4c} sin promover (2002 y 2020 cm⁻¹) cercanos a las aristas de S, está entre 15 y 40%, mientras que en los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos el recubrimiento es de 20% en las aristas metálicas (Mo) y de 5% en las aristas cercanas a S. El recubrimiento de CO sobre los sitios de Co y Ni es bajo, menor al 10% y 1% respectivamente, como se observa en la figura 7.6.

Las energías de adsorción de CO determinadas para el catalizador Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-Al₂O₃ se observan en la figura 7.6 y se pueden destacar los siguientes aspectos:

- La energía de adsorción sobre la fase CoS es menor (30 KJ/mol) a la obtenida en el catalizador Co_{0.4}Mo (100 KJ/mol).

- La energía de adsorción sobre el sitio Ni_{4c} es menor (40 KJ/mol) a la del catalizador Ni_{0.5}Mo (90 KJ/mol), como se explicó anteriormente esto podría indicar que la adsorción ocurre cerca de la arista de S.



| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|--|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2020 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2040 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2060 | Mo _{4c} -M | Mo hexa-coordinado sobre las aristas de S |
| 2090 | CoS | CoS |
| 2115 | Ni _{4c} | Ni tetra-coordinado sobre las aristas de S o M |
| 2180 | - | - |

Figura 7.6. Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-Al₂O₃

- Las energías de adsorción asociadas a Mo_{4c} ubicadas a las frecuencias de 2002 y 2020 cm⁻¹ corresponden a MoS₂ son relativamente altas y se originan debido a relaciones H₂/H₂S > 10.

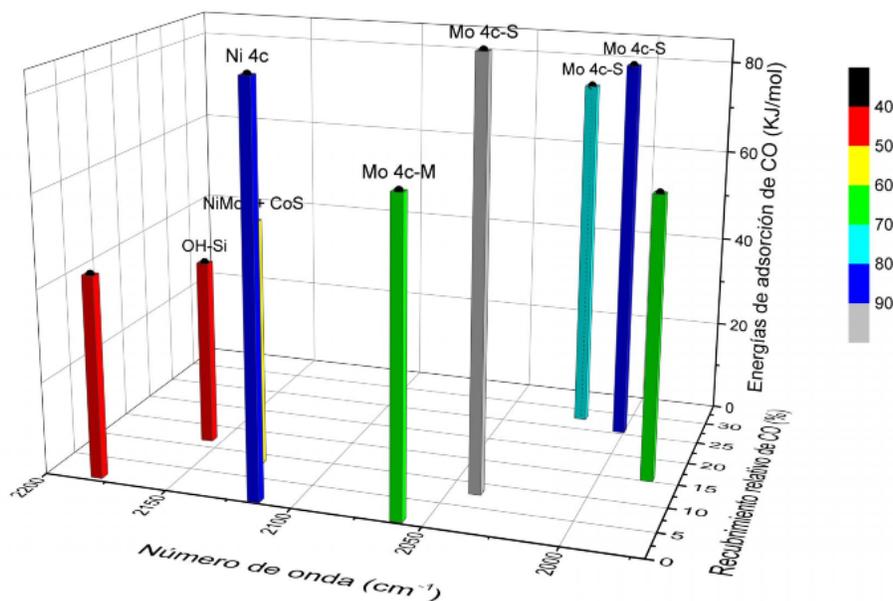
- Las energías de adsorción en los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos a 2040 y 2060 cm^{-1} (en las aristas de S y Mo respectivamente) no varían significativamente (~ 80 KJ/mol).

Catalizador en base a sulfuro de $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-SiO}_2$

El recubrimiento de CO sobre los sitios activos del Mo_{4c} sin promover (2002 y 2020 cm^{-1}) en las aristas de S, se encuentra entre 25 y 30% respectivamente, mientras que en los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos, el recubrimiento es menor a 1% en las aristas cercanas a Mo y de 10% en las aristas de S. El recubrimiento de CO sobre los sitios de Co y Ni es bajo, menor al 10% y 1% respectivamente. Los resultados obtenidos para este catalizador se corresponden con los obtenidos con el catalizador soportado sobre Al_2O_3 .

A partir de los valores de energías señalados en la figura 7.7, se puede resaltar:

- La energía de adsorción sobre el sitio de Ni_{4c} es similar a la obtenida con el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Mo}$ (80 KJ/mol), se podría inferir que la adsorción ocurrió sobre Ni_{4c} con geometría planar cuadrado.
- Las energías de adsorción sobre las fases NiMoS y CoS a 2128 cm^{-1} , es similar a las obtenidas para cada una de estas fases por separadas (~ 60 KJ/mol).
- Las energías de adsorción asociadas a Mo_{4c} ubicadas a las frecuencias de estiramiento del enlace C-O de 2002 y 2020 cm^{-1} , correspondiente a la adsorción sobre MoS_2 son relativamente altas (~ 80 KJ/mol) y se originan debido a relaciones $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S} \geq 10$.
- Las energías de adsorción sobre los sitios de Mo_{4c} parcialmente sustituidos (2040 y 2060 cm^{-1}) en las aristas de S y Mo, respectivamente, varían significativamente, siendo mayor en las aristas de S (90 KJ/mol) que en las aristas de Mo (60 KJ/mol).

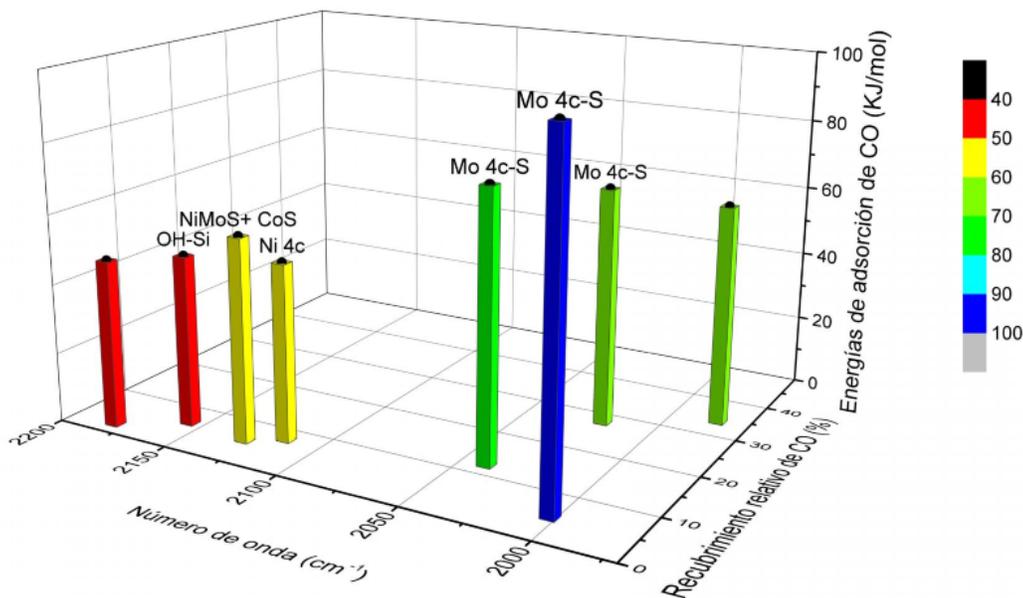


| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|--|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2020 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2040 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2060 | Mo _{4c} -M | Mo hexa-coordinado sobre las aristas de S |
| 2115 | Ni _{4c} | Ni tetra-coordinado sobre las aristas de S o M |
| 2128 | NiMoS+ CoS | Ni tetra-coordinado sobre las aristas de M + CoS |
| 2156 | OH-Si | Grupos silanoles |
| 2180 | - | - |

Figura 7.7. Recubrimiento relativo y energías de adsorción de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-SiO_2$

Catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-SiO_2$

En la figura 7.8, se puede apreciar que el recubrimiento de CO sobre los sitios activos del Mo_{4c} sin promover (2002 y 2020 cm⁻¹) en la arista de S se encuentran entre el 3 y 40%, mientras que en los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos el recubrimiento es de 12% en las aristas de S (2040 cm⁻¹). El recubrimiento de CO sobre los sitios de Co y Ni, es bajo, menor al 10%.



| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|--|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2020 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2040 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado sobre las aristas de S |
| 2115 | Ni _{4c} | Ni tetra-coordinado sobre las aristas de S o M |
| 2128 | NiMoS+ CoS | Ni tetra-coordinado sobre las aristas de M y CoS |
| 2156 | OH-Si | Grupos silanoles |
| 2180 | - | - |

Figura 7.8. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-SiO_2$

Las energías de adsorción de CO, determinadas para el catalizador $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-Al_2O_3$ se observan en la figura 7.8 y se puede resaltar:

- La energía de adsorción sobre el sitio Ni_{4c} es menor (50 KJ/mol) a la del catalizador Ni_{0.5}Mo (90 KJ/mol), como se explicó anteriormente esto podría indicar que la adsorción ocurre sobre Ni en la arista de S.
- Las energías de adsorción asociadas a Mo_{4c} ubicadas a las frecuencias de estiramiento del enlace C-O (2002 y 2020 cm⁻¹) son 90 y 60 KJ/mol.

- La energía de adsorción sobre los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos, para la frecuencia de estiramiento del enlace C-O a 2040 cm^{-1} es de 70 KJ/mol .

7.2 HDT de los gasóleos de vacío

Se evaluó la actividad de una serie de catalizadores en base a CoNiMoS, manteniendo constante la relación atómica Co/Co+Mo y variando la relación Ni/Ni+Mo, sin observarse un cambio significativo en la conversión, como se indica en la figura 7.9.

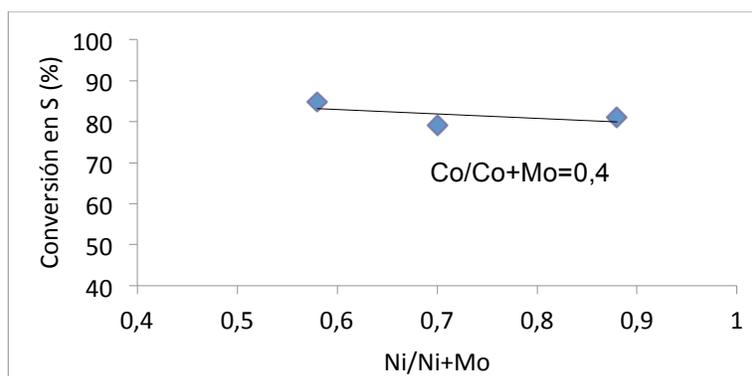


Figura 7.9. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Ni/Ni+Mo

De igual manera se evaluó la actividad catalítica de una serie de catalizadores en base a CoNiMoS cuya relación Ni/Ni+Mo se mantuvo igual a 0,5 y se varió la relación Co/Co+Mo (figura 7.10), no se observó un cambio significativo en la actividad de los catalizadores. Sin embargo los valores de conversión para esta serie de catalizadores fue ligeramente mayor a las conversiones obtenidas con los catalizadores con la relación Co/Co+Mo igual a 0,4.

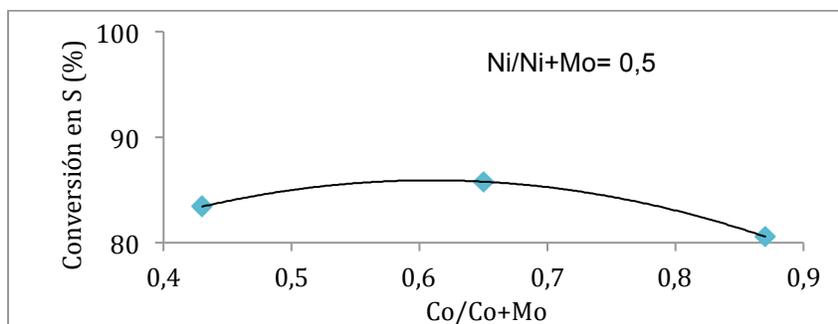


Figura 7.10. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de HDS de HVGO, en función de la relación atómica Co/Ni+Mo

7.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados

Se prepararon los siguientes catalizadores en base a sulfuros de $\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}$ y $\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}$ depositados sobre diferentes soportes, con la finalidad de evaluar la influencia de los mismos en la actividad hacia la reacción de HDS de los gasóleos de vacío.

Tabla 7.3. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío después de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo

| Muestra | Intervalo de temperatura de ebullición °C | Densidad g/mL T:15 °C $\pm 0,001$ | Gravedad API ± 1 | Viscosidad cP ± 1 cP T: 25 °C | % de azufre $\pm 0,02\%$ |
|--|---|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| VGO | 286-504 | 0,920 | 20 | 328 | 2,11 |
| VGO- $\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | 318-504 | 0,861 | 33 | 111 | 0,82 |
| VGO- $\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ | 323-504 | 0,913 | 23 | 161 | 0,77 |
| VGO- $\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}-\text{SiO}_2$ | 297-504 | 0,899 | 26 | 134 | 0,30 |
| VGO- $\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}-\text{SiO}_2$ | 305-504 | 0,910 | 24 | 169 | 0,40 |
| HVGO | 378-502 | 0,941 | 19 | 555 | 2,05 |
| HVGO- $\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}-\text{SiO}_2$ | 314-504 | 0,862 | 32 | 198 | 0,65 |
| HVGO- $\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,9}\text{Mo}-\text{SiO}_2$ | 316-504 | 0,864 | 32 | 205 | 0,87 |

Luego de HDT se puede observar en la tabla 7.3, una mejora significativa en las propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados, como lo son: aumento entre 3 y 13 °API, disminución de la viscosidad y del contenido de azufre. Se observó un aumento en el intervalo de la temperatura de ebullición, el cual consideramos puede deberse a que los análisis de destilación simulada se realizaron un año después de haberse hecho el hidrotratamiento y posiblemente se evaporaron las fracciones más ligeras.

7.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados

En las figuras 7.11 y 7.12 se puede apreciar un aumento de la temperatura de ebullición de los gasóleos hidrotratados, lo cual se puede deber como se mencionó anteriormente a una evaporación de las fracciones livianas. Se observa además en la tabla 7.4 que los VGO hidrotratados poseen de 15 a 20 % más fuel oil pesado que los iniciales, mientras que el HVGO hidrotratado posee un 5% más de fuel oil ligero.

Tabla 7.4. Porcentajes de destilados de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo

| Destilado | Intervalo de Temperatura °C | VGO | VGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | VGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-Al ₂ O ₃ | VGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | VGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-SiO ₂ | HVGO | HVGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | HVGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-SiO ₂ |
|-----------------|-----------------------------|----------------|---|---|---|---|------|--|--|
| | | Destilados (%) | | | | | | | |
| Nafta pesada | 150-200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Kerosén | 170-250 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Gasóleo | 250-320 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fuel-oil ligero | 340-400 | 20 | 5 | 5 | 5 | 10 | 5 | 10 | 10 |
| Fuel-oil pesado | 400-500 | 75 | 95 | 95 | 90 | 90 | 95 | 90 | 90 |

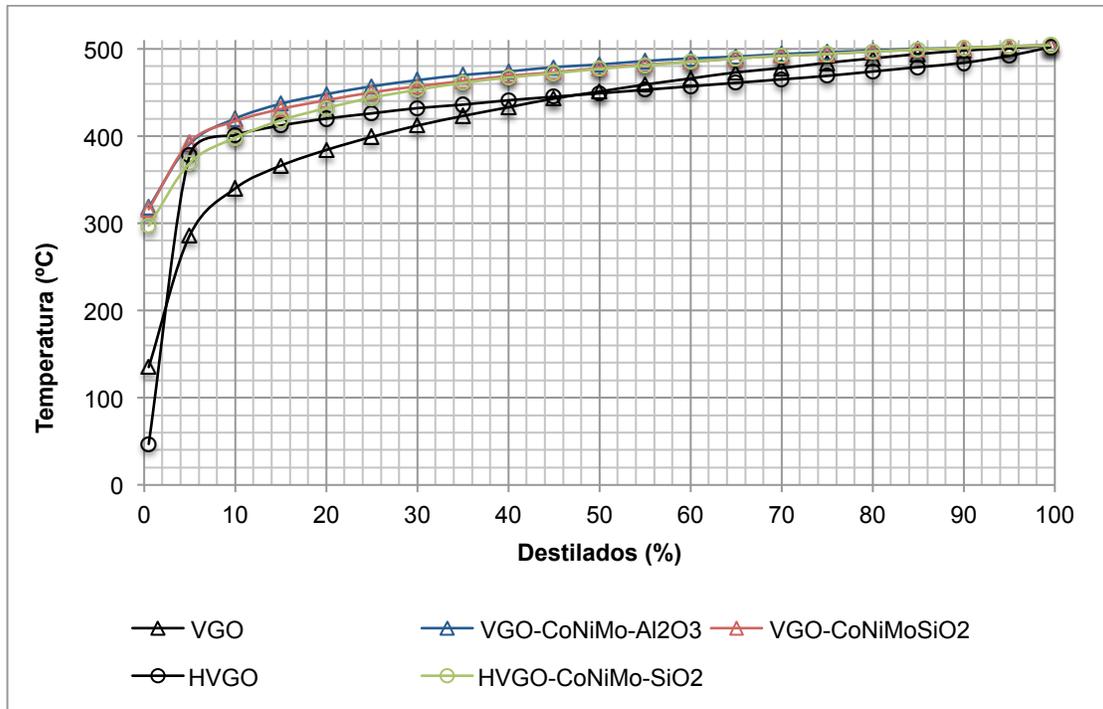


Figura 7.11. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo$

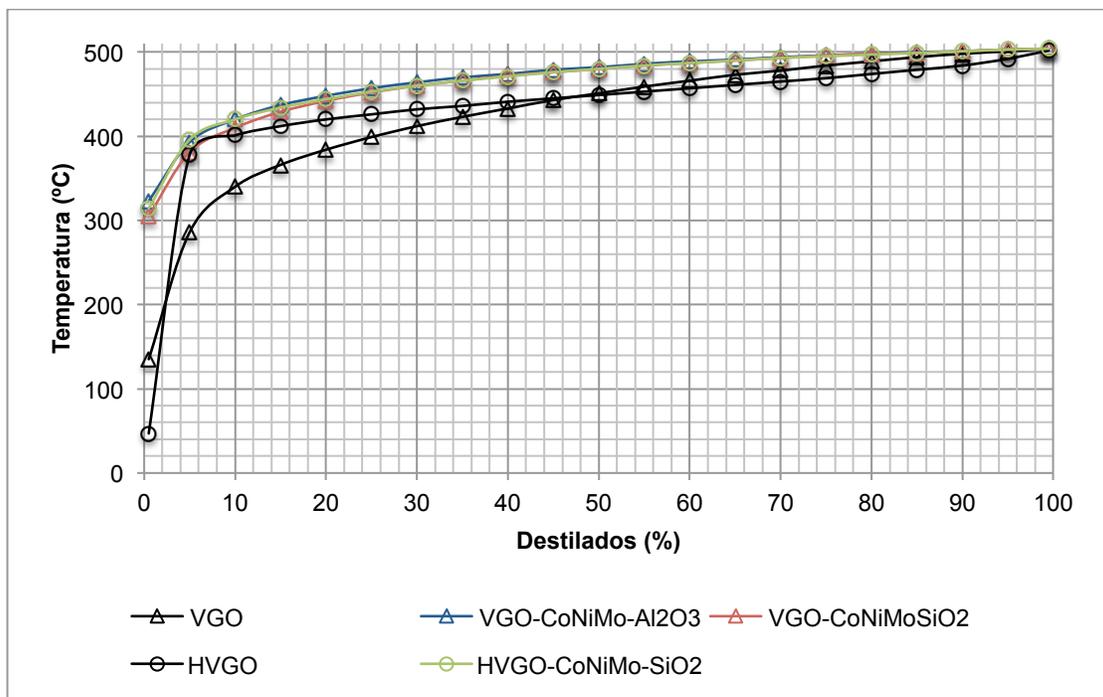


Figura 7.12. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo$

7.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo

En la tabla 7.5, se indican los porcentajes de conversión en S de los gasóleos hidrotratados y se puede apreciar que no existen diferencias significativas en la conversión al variar las relaciones atómicas de los metales. Al variar el soporte utilizado se observó que los catalizadores depositados sobre SiO₂ poseen mayores conversiones que los catalizadores soportados sobre Al₂O₃. Los valores de conversión sobre los diferentes catalizadores se mantienen igual al cambiar la carga.

Tabla 7.5. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo

| Muestra | % de conversión en S ± 5 % |
|---|----------------------------|
| VGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | 61 |
| VGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-Al ₂ O ₃ | 64 |
| VGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 86 |
| VGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-SiO ₂ | 81 |
| HVGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 68 |
| HVGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-SiO ₂ | 58 |

7.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío hidrotratados

Los cromatogramas correspondientes a la distribución de azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo se muestran en las figuras 7.13 y 7.14.

Al evaluar la reactividad de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados frente a los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo en la reacción de HDS de VGO, se determinó una disminución en S mayor al 50% de las familias f_{BT}, f_{DBT}, f_{FNT} y f_{BNT} presentes en VGO. La conversión en azufre utilizando catalizadores soportados sobre SiO₂ es mayor a la conversión de los catalizadores depositados sobre Al₂O₃.

Al analizar la composición del HVGO hidrotratado se determinó que la conversión en azufre de la familia f_{BNT} disminuye considerablemente y posiblemente se esté transformando a compuestos más sencillos como benzotiofenos sustituidos, existe un aumento entre 150 y 220% de la f_{BT} . La conversión en S de las f_{FNT} y f_{DBT} disminuye en un 40%, como se aprecia en las figuras 7.15.

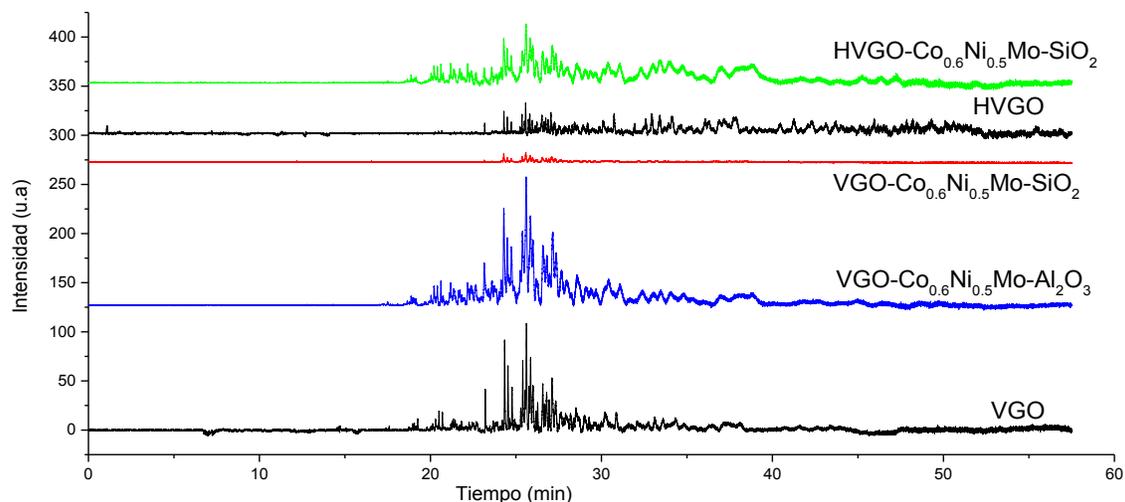


Figura 7.13. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo$

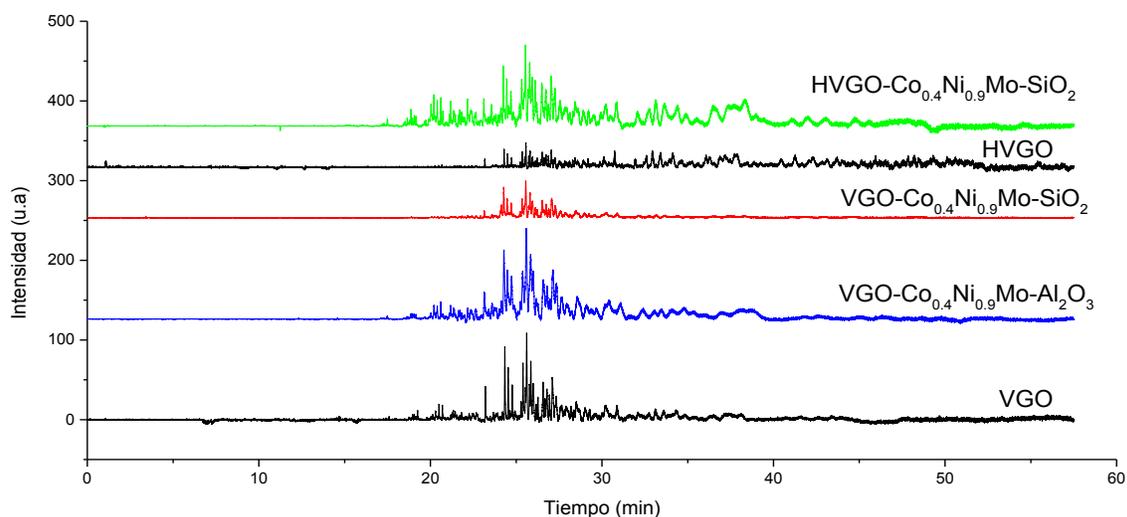


Figura 7.14. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de $Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo$

Tabla 7.6. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo

| Muestra | Total | f_{BT} | f_{DBT} | f_{FNT} | f_{BNT} |
|---|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | ppm S \pm 5 % | | | | |
| VGO | 21170 | 3789 | 11759 | 1151 | 4471 |
| VGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | 8328 | 1846 | 4728 | 307 | 1357 |
| VGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-Al ₂ O ₃ | 7688 | 2157 | 3796 | 412 | 1323 |
| VGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 2983 | 415 | 1882 | 63 | 624 |
| VGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-SiO ₂ | 3981 | 667 | 2561 | 195 | 557 |
| HVGO | 20500 | 672 | 4412 | 789 | 14629 |
| HVGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 6539 | 1532 | 2541 | 485 | 1980 |
| HVGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-SiO ₂ | 8736 | 2141 | 3022 | 347 | 3227 |

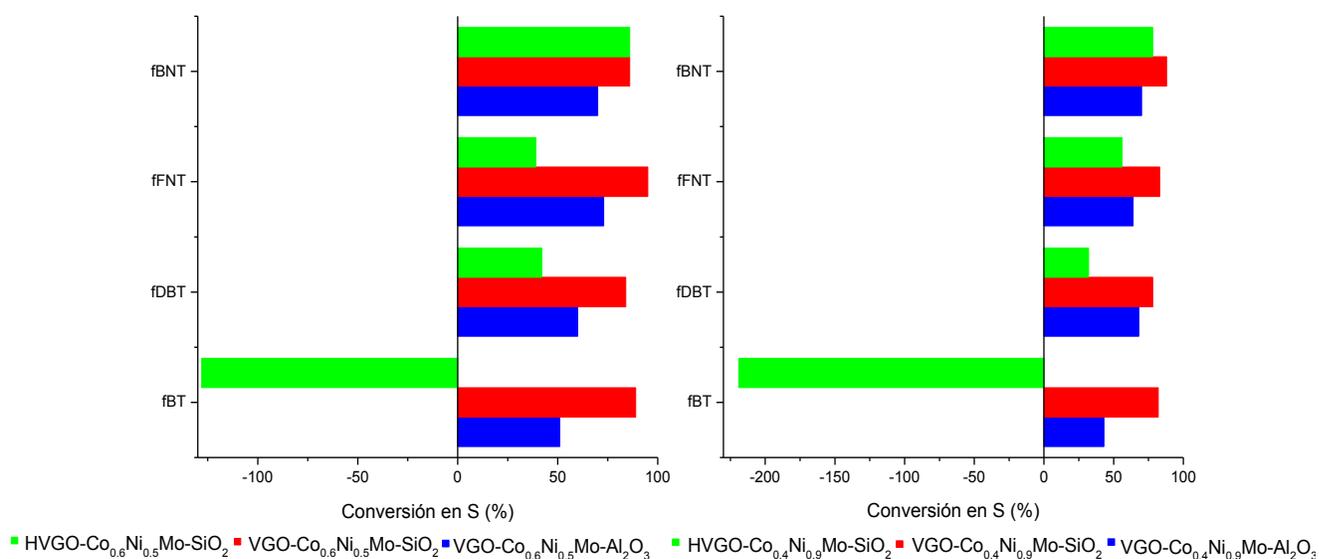


Figura 7.15. Conversión en S (%) de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo y Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo

La conversión en S de los principales compuestos refractarios está reflejada en la figura 7.16 y en la tabla 7.7 y se puede destacar que los catalizadores soportados por SiO₂ muestran mayor conversión de estos compuestos que los catalizadores depositados sobre

Al₂O₃ para VGO, de igual manera se aprecia que el catalizador Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo posee mayor conversión que el catalizador Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo.

Las conversiones de S con signo negativo comúnmente obtenidas para 1,2+1,9-dimetil-DBT, 3,6-dimetil-DBT y 2,4-dimetil-DBT presentes en HVGO sugieren una hidrogenación y craqueo de las f_{BNT} y f_{FNT}. Las menores conversiones obtenidas en HVGO para los MDBT y DMBDT se atribuirían a que los compuestos de las f_{BNT} y f_{FNT} están en mayor concentración y poseen además un mayor tamaño, impidiendo la adsorción de los DBT sustituidos.

Tabla 7.7. Cuantificación de MDBT y DMBDT presentes en los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo

| Compuesto | VGO | VGO-Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo- Al ₂ O ₃ | VGO-Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo- Al ₂ O ₃ | VGO- Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo- SiO ₂ | VGO- Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo- SiO ₂ | HVGO | HVGO- Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo- SiO ₂ | HVGO- Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo- SiO ₂ |
|-----------------------------|-------------|--|--|--|--|-------------|---|---|
| | ppm S ± 5 % | | | | | | | |
| DBT | 352 | 110 | 123 | 53 | 42 | 100 | 74 | 90 |
| 4-metil-DBT | 763 | 320 | 244 | 0 | 90 | 157 | 105 | 46 |
| 3+2 metil-DBT | 417 | 201 | 181 | 68 | 80 | 123 | 91 | 66 |
| 1-metil-DBT | 113 | 12 | 0 | 0 | 33 | 94 | 42 | 39 |
| 4-etil-DBT | 207 | 88 | 61 | 35 | 35 | 59 | 42 | 54 |
| 4,6-dimetil-DBT | 698 | 230 | 222 | 106 | 123 | 132 | 128 | 143 |
| 2,4-dimetil-DBT | 292 | 547 | 450 | 219 | 308 | 92 | 221 | 214 |
| 2,6-dimetil-DBT | 1077 | 0 | 400 | 0 | 69 | 246 | 0 | 110 |
| 3,6-dimetil-DBT | 381 | 0 | 0 | 157 | 177 | 116 | 180 | 192 |
| 3,7+2,8+3,8- dimetil-DBT | 817 | 400 | 0 | 90 | 149 | 179 | 0 | 164 |
| 1,4+1,6+1,8- dimetil-DBT | 755 | 335 | 265 | 35 | 71 | 178 | 127 | 130 |
| 1,3+3,4 dimetil- DBT | 223 | 91 | 90 | 56 | 14 | 88 | 0 | 13 |
| 1,2+1,9-dimetil- DBT | 283 | 0 | 287 | 168 | 140 | 74 | 0 | 164 |
| Total | 6378 | 2334 | 2323 | 987 | 1331 | 1638 | 1010 | 1425 |

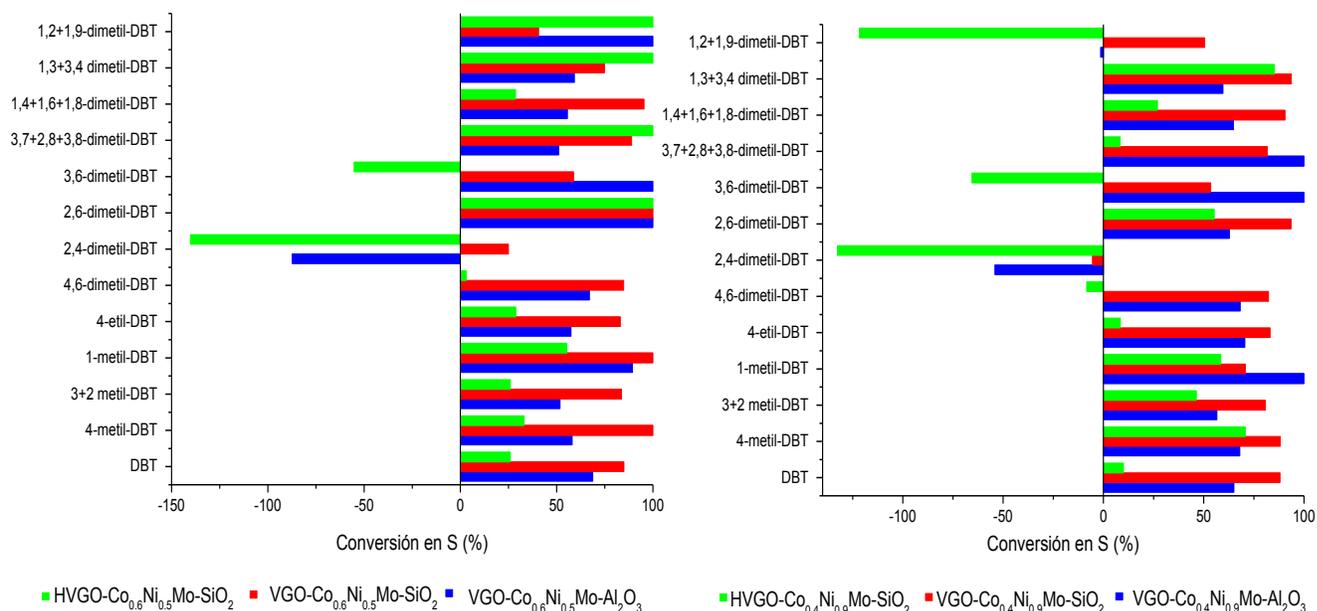


Figura 7.16. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados

Conclusiones

- i. Los análisis de XPS y de adsorción de CO, detectaron la existencia de las siguientes fases activas en los catalizadores en base a sulfuros de CoNiMo: MoS₂, CoS, NiS. A pesar de que las frecuencias de estiramiento del enlace C-O, luego de la adsorción sobre los sitios de Mo, Co y Ni, fueron similares a las frecuencias obtenidas en los catalizadores bi-metálicos, las energías de adsorción del CO, revelaron la posibilidad de que la geometría de coordinación del metal promotor sea distinta en los catalizadores trimetálicos.
- ii. La adición de un segundo metal promotor a catalizadores convencionales de HDT en base a CoMo o NiMo resulta una buena alternativa en el desarrollo de catalizadores más activos hacia la desulfuración de moléculas organosulfuradas refractarias presentes en los gasóleos de vacío y la obtención de combustibles más limpios, debido a que la presencia de sitios activos hidrogenantes e hidrogenolizantes favorecen la hidrogenación previa de compuestos impedidos estéricamente para una posterior ruptura del enlace C-S.

Bibliografía

- [1] F. Mauge. J.C. Lavalley, *J. Catal.* 137, 69, **1992**.
- [2] Raybaud, P., Hafner, J., Kresse, G., Kasztelan, S., Toulhoat, H. *Surf. Sci.* 407, 237, **1998**.
- [3] Hadjivanov, K., Vayssilov, G. *Adv. Catal.* 47, 307, **2002**.
- [4] Travert, A., Nakamura, H., van Santen, R., Crisol, S., Paul J-C., Payen, E. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7184, **2002**.

Capítulo 8. Hidrotratamiento empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo

Índice

| | |
|--|-----|
| 8.1 Caracterización del catalizador | 141 |
| 8.1.1 Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)..... | 141 |
| 8.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador en base a CoFeMo..... | 143 |
| 8.2 HDT de gasóleos de vacío | 145 |
| 8.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados | 146 |
| 8.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados..... | 147 |
| 8.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo en la reacción de HDT..... | 148 |
| 8.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío de hidrotratados | 148 |
| Conclusiones | 152 |
| Bibliografía..... | 153 |

Índice de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 8.1. Composición atómica de la superficie de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo depositado sobre SiO ₂ | 142 |
| Tabla 8.2. Relaciones atómicas obtenidas mediante XPS de la fase activa de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo depositado sobre SiO ₂ | 142 |
| Tabla 8.3. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a CoFeMo..... | 145 |
| Tabla 8.4. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo..... | 147 |
| Tabla 8.6. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo..... | 149 |
| Tabla 8.7. Cuantificación de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo..... | 150 |

Índice de Figuras

| | |
|---|-----|
| Figura 8.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 141 |
| Figura 8.2. Espectros de infrarrojo correspondiente a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 143 |
| Figura 8.3. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 144 |
| Figura 8.4. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo soportados sobre SiO ₂ en la reacción de HDT de VGO, en función de la relación atómica Fe/Fe+Mo, manteniendo constante la relación atómica Co/Co+Mo..... | 145 |
| Figura 8.5. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo..... | 147 |
| Figura 8.6. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo..... | 149 |
| Figura 8.7. Conversión en azufre (%) de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío..... | 150 |
| Figura 8.8. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados..... | 151 |

8.1 Caracterización del catalizador

8.1.1 Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los análisis de XPS del catalizador $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mo-SiO}_2$, revelaron un pico de S (2s) a 226,4 eV, un doblete asociado a MoS_2 ($3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$) ubicado a 228,0-231,3 eV respectivamente y otro doblete que corresponde a Mo^{6+} y está ubicada a 232,2-235,2 eV [1,2]. El espectro de XPS del Co ($2p_{3/2}$) muestra un doblete a 777,6-796,1 eV atribuido a las especies sulfuradas de Co o reducidas a Co^0 , los cuales son prácticamente indistinguibles [3]. La señal del espectro Fe (2p) tiene demasiado ruido y posee una energía de enlace de 711,5 eV característica de FeS (troilita) [4]. La presencia de azufre se confirmó con el pico del S (2p) a 161,4 eV. La troilita FeS es la fase más estable termodinámicamente del sulfuro de hierro a altas temperaturas de sulfuración. Las especies FeMoS son transformadas completamente a sulfuros puros. La tendencia de la fase FeMoS a segregar [5] está probablemente unida a la fragilidad de la unión del Fe al MoS_2 . Atmosferas reductoras, las cuales prevalecen durante el test catalítico conducen a la ruptura del enlace.

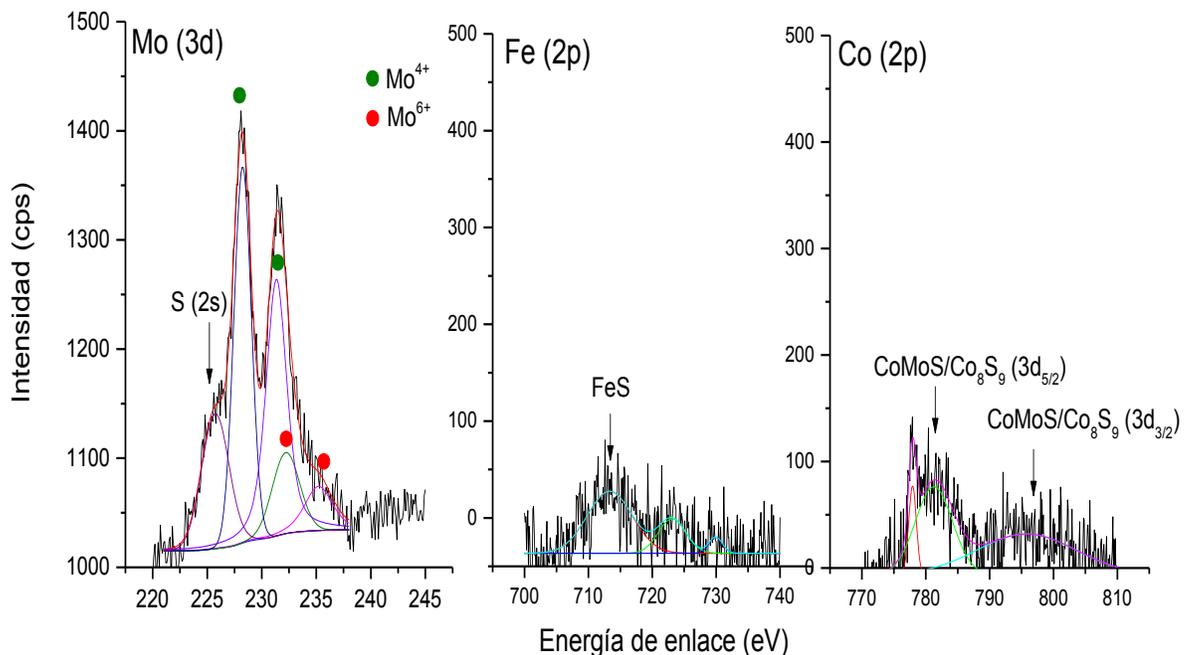


Figura 8.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mo-SiO}_2$

Las diferencias en las energías de enlace están reflejadas en la tabla 8.1 observándose que los valores experimentales son semejantes a los reportados en otros trabajos ^[5,6] y a los obtenidos en este trabajo para los catalizadores en base a MoS₂ y CoMoS. En el caso del Fe otros autores han propuesto que la especie FeS (troilita) puede estar asociada con el MoS₂ en el catalizador en base a FeMoS.

Tabla 8.1. Composición atómica de la superficie de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo depositado sobre SiO₂

| | | Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | Reportada |
|---|---|---|----------------------|
| Diferencia entre las energías de enlace (eV) | (Co 2p _{3/2})-(Mo 3d _{5/2}) | 549,9 | 549,8 |
| | (Fe 2p _{3/2})-(Mo 3d _{5/2}) | 482,1 | 481,2 ^[6] |
| | (Mo 3d _{5/2})-(S 2p) | 66,3 | 67,2 |
| | (Co 2p _{3/2})-(S 2p) | 616,2 | 617,0 |
| | (Fe 2p _{3/2})-(S 2p) | 550,1 | 549,1 ^[6] |

Tabla 8.2. Relaciones atómicas obtenidas mediante XPS de la fase activa de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo depositado sobre SiO₂

| | Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo- SiO ₂ |
|-----------------------------------|--|
| % Co _{total} | 0,31 |
| % Fe _{total} | 0,12 |
| % Mo _{total} | 0,42 |
| % S _{total} | 0,86 |
| % Co _(CoMoS) | 0,18 |
| % Fe _(FeMoS) | 0,12 |
| % Mo _(MoS₂) | 0,33 |
| (Co/Co+Mo) _{total} | 0,42 |
| (Fe/Fe+Mo) _{total} | 0,22 |
| (Co/Co+Mo) _{CoMoS} | 0,35 |
| (Fe/Fe+Mo) _{FeMoS} | 0,27 |
| S/(Co+Fe+Mo) | 1,37 |
| % relativo Co en CoMoS | 58,06 |
| % relativo Fe en FeMoS | 100,00 |
| % relativo Mo en MoS ₂ | 78,07 |

La relación atómica Fe/ Fe+Mo estimada mediante XPS en la fase FeMoS (0,27) no varió significativamente con respecto a la relación atómica del bulk (0,28), tampoco se observó una diferencia significativa en la relación Co/Co+Mo determinada mediante XPS (0,35) a la total del catalizador (0,40). El valor de la relación S/Co+Mo+Fe fue igual a 1,37. Los valores relativos de los metales en la fase sulfurada indican que la sulfuración del Fe ocurre completamente, mientras que la del Co en un 58,06% y la del Mo en un 78,07%, como se detalla en la tabla 8.2.

8.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador en base a CoFeMo

Al realizar la adsorción de CO sobre el catalizador en base a sulfuros de CoFeMo aparecen en el espectro de IR bandas a los siguientes números de onda: 1985, 2000, 2020, 2040, 2055, 2088, 2128 y 2156 cm^{-1} como se detalla en la figura 8.2.

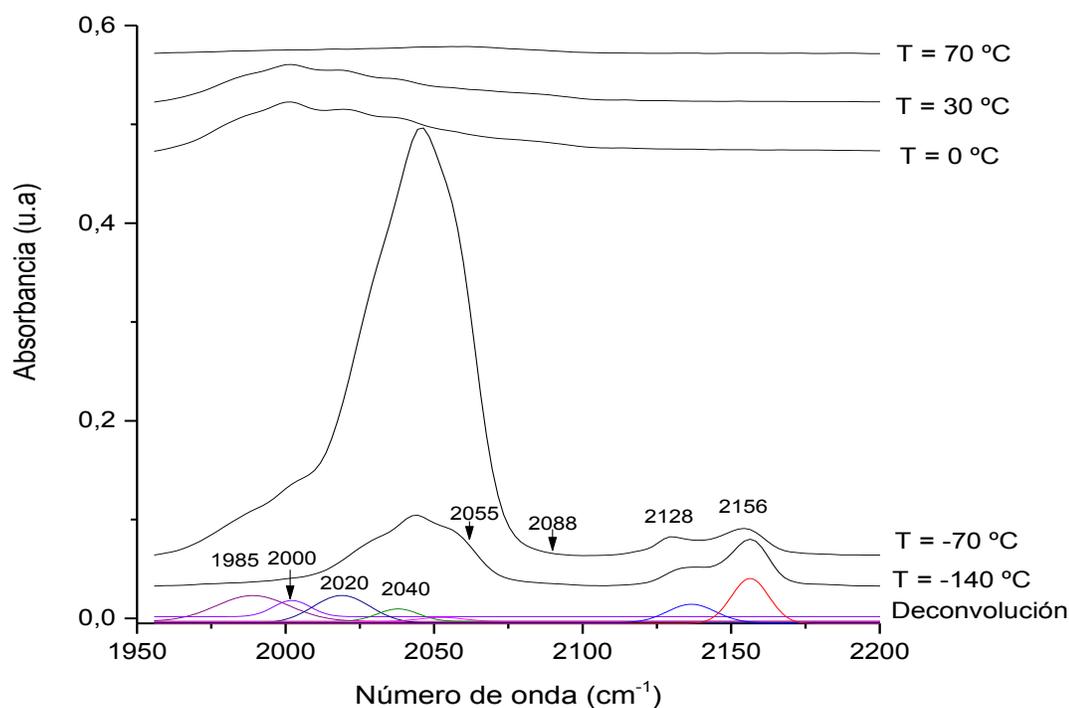
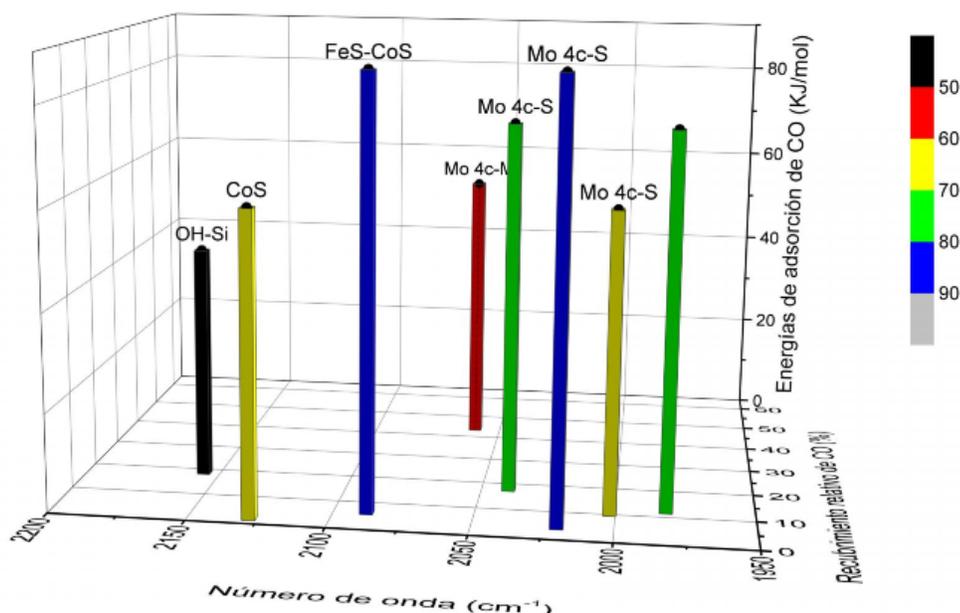


Figura 8.2. Espectros de infrarrojo correspondiente a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mo-SiO}_2$

Las energías de adsorción y el recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuros de CoFeMo, se representaron gráficamente en la figura 8.3 y a partir de ella se puede concluir:

- Los recubrimientos relativos de CO sobre Co son menores al 10%, en cambio sobre los sitios Mo_4 parcialmente sustituidos, en la arista metálica y de azufre el recubrimiento es de 50 y 20% respectivamente. La adsorción sobre los sitios Mo_{4c} (2002 y 2020 cm^{-1}) completamente sustituidos en las aristas de azufre son menores a 10%.



| Número de onda (cm^{-1}) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------|--------------|--|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo_{4c-S} | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2020 | Mo_{4c-S} | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2040 | Mo_{4c-S} | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2055 | Mo_{4c-M} | Mo hexa-coordinado en la arista de M |
| 2088 | CoS-FeS | Fase de CoS influenciada por FeS y/o sobre FeS |
| 2128 | CoS | Fase CoS |
| 2156 | OH-Si | Grupos silanoles |

Figura 8.3. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Co_{0.4}Fe_{0.3}Mo-SiO_2$

- Las energías de adsorción de CO sobre los sitios de Co a 2128 cm^{-1} es de 60 KJ/mol .
- La banda ubicada a 2088 cm^{-1} , podría deberse a una interacción con FeS y/o a la adsorción sobre FeS, debido a que hay un desplazamiento de la banda correspondiente a CoS (2090 cm^{-1}), la cual posee una energía de 80 KJ/mol .
- La energía de adsorción de CO sobre los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos en la arista de S es mayor (70 KJ/mol) a la energía sobre los sitios cercanos a la arista metálica (50 KJ/mol). Estos resultados fueron observados también en los demás catalizadores trimetálicos sintetizados y son contrarios a los reportados para los catalizadores bimetálicos.

8.2 HDT de gasóleos de vacío

La actividad catalítica de la serie de catalizadores en base a CoFeMo se evaluó en función de la relación atómica Fe/Fe+Mo, manteniendo la relación Co/Co+Mo en 0,4, obteniéndose la mayor conversión en S para una relación Fe/Fe+Mo igual a 0,3, para relaciones más altas de Fe/Fe+Mo la conversión se mantiene constante, como se puede apreciar en la figura 8.4.

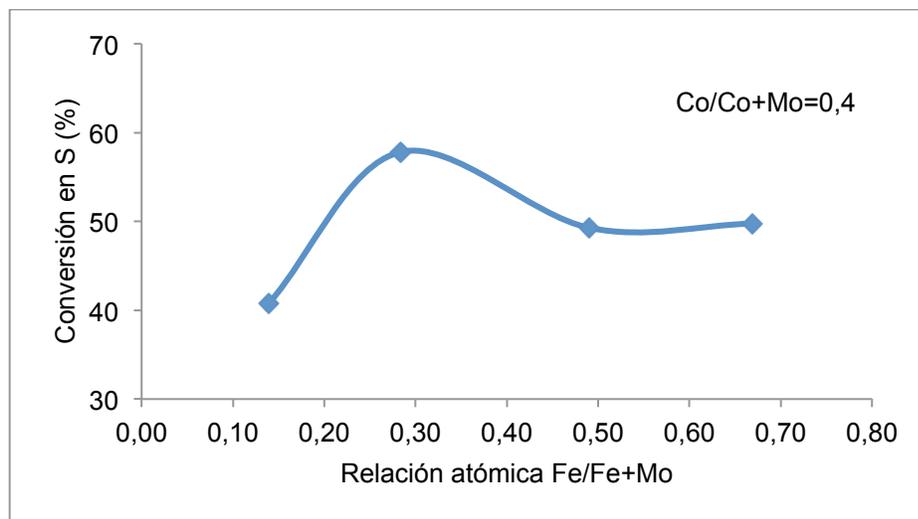


Figura 8.4. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo soportados sobre SiO_2 en la reacción de HDT de VGO, en función de la relación atómica Fe/Fe+Mo, manteniendo constante la relación atómica Co/Co+Mo

8.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados

Se sintetizaron catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo con una relación atómica Co/Co+Mo= 0,4 y una relación atómica Fe/Fe+Mo=0,3 depositados sobre alúmina y gel de sílice, con la finalidad de evaluar la influencia de los mismos en la actividad hacia el hidrotratamiento de los gasóleos de vacío.

El análisis de las propiedades fisicoquímicas de los productos de reacción revelaron un aumento de 12º API de los gasóleos y una disminución de la viscosidad y contenido de azufre, como se observa en la tabla 8.3. También se observa un aumento en el intervalo de la temperatura de ebullición, el cual consideramos puede deberse a que los análisis de destilación simulada se realizaron un año después de haberse hecho las reacciones de HDT debido a que el equipo no estaba en funcionamiento y posiblemente se evaporaron las fracciones más ligeras.

Al comparar los resultados obtenidos empleando los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo depositados sobre distintos soportes en la reacción de HDT del VGO, se pudo determinar que no hubo diferencias significativas en las propiedades fisicoquímicas de los mismos.

Tabla 8.3. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a CoFeMo

| Muestra | Intervalo de temperatura de ebullición °C | Densidad g/mL T:15 °C ± 0,001 | Gravedad API ± 1 | Viscosidad cP± 1 cP T: 25 °C | % de azufre ± 0,02 |
|---|---|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------|
| VGO | 286-504 | 0,920 | 20 | 328 | 2,11 |
| VGO-Co _{0,4} Fe _{0,3} Mo-Al ₂ O ₃ | 317-504 | 0,862 | 32 | 140 | 0,75 |
| VGO-Co _{0,4} Fe _{0,3} Mo-SiO ₂ | 357-504 | 0,863 | 32 | 139 | 0,56 |
| HVGO | 378-502 | 0,941 | 19 | 555 | 2,05 |
| HVGO-Co _{0,4} Fe _{0,3} Mo-SiO ₂ | 292-504 | 0,863 | 32 | 161 | 0,63 |

8.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados

En la figura 8.5, se aprecia un aumento de la temperatura de ebullición de los gasóleos hidrotratados, lo cual se podría deber, como se mencionó anteriormente a una evaporación de las fracciones livianas. Se observa en la tabla 8.4 que los gasóleos hidrotratados poseen de un 15 a 20 % más de fuel oil pesado que los iniciales.

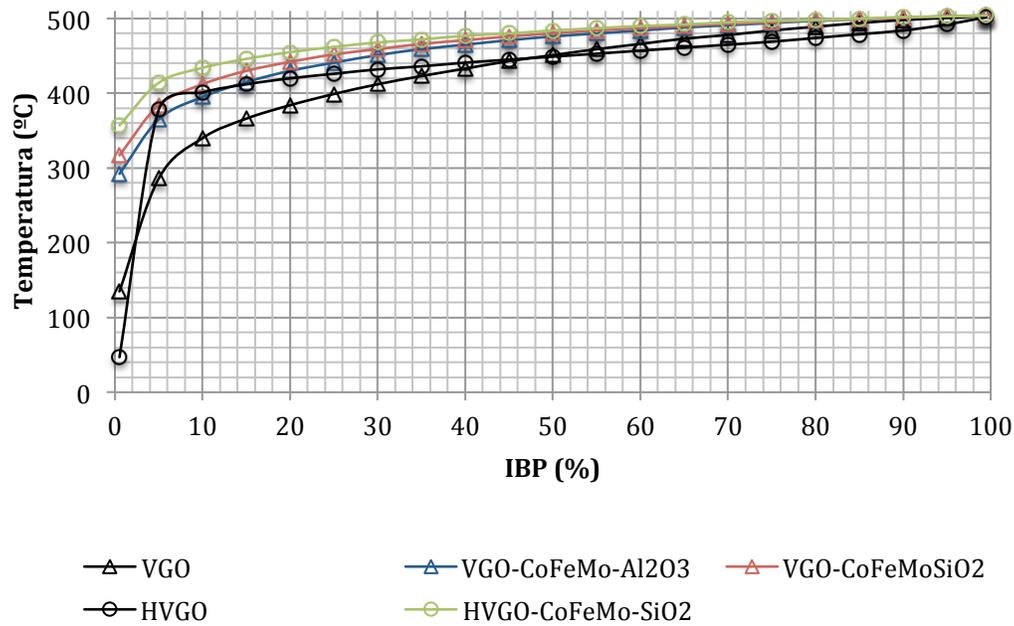


Figura 8.5. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo

Tabla 8.4. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo

| Destilado | Intervalo de Temperatura °C | VGO | VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-Al ₂ O ₃ | VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | HVGO | HVGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ |
|-----------------|-----------------------------|----------------|---|---|------|--|
| | | Destilados (%) | | | | |
| Nafta pesada | 150-200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Kerosén | 170-250 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Gasóleo | 250-320 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fuel-oil ligero | 340-400 | 20 | 10 | 5 | 5 | 15 |
| Fuel-oil pesado | 400-500 | 75 | 90 | 95 | 95 | 85 |

8.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo en la reacción de HDT

Como se puede observar en la tabla 8.5, la conversión en HDS obtenida empleando los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo se encuentra entre 64 y 73%. Los valores de conversión obtenidos con el catalizador trimetálico son ligeramente mayores a los obtenidos empleando el catalizador bimetálico en base a CoMo (55%).

Tabla 8.4. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a CoFeMo

| Muestra | % de conversión en S \pm 5% |
|---|----------------------------------|
| VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-Al ₂ O ₃ | 64 |
| VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 73 |
| HVGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 70 |

8.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío de hidrotratados

Los cromatogramas correspondientes a los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos hidrotratados se muestran en la figura 8.6.

Al evaluar la reactividad de las diferentes familias organosulfuradas frente a los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo sobre varios soportes en la reacción de HDT de VGO, se determinó una disminución en S mayor al 60% de las f_{BT} , f_{DBT} , f_{FNT} y f_{BNT} presentes en VGO. La conversión en azufre de los catalizadores soportados sobre SiO₂ es ligeramente mayor a la conversión de los catalizadores depositados sobre Al₂O₃.

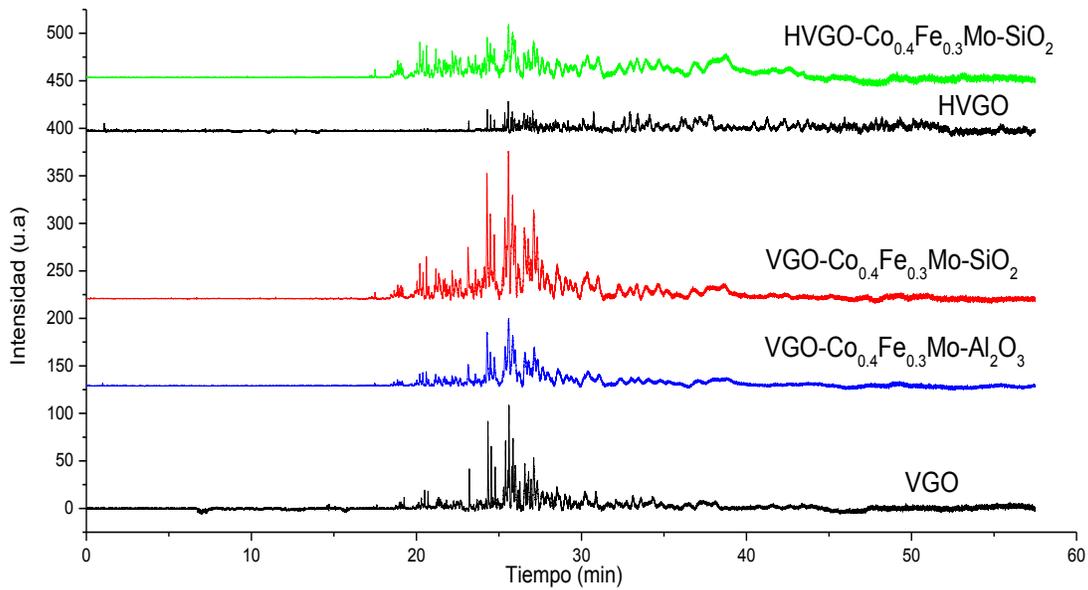


Figura 8.6. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando los catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo

Tabla 8.6. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo

| Muestra | Total | f_{BT} | f_{DBT} | f_{FNT} | f_{BNT} |
|---|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | ppm S \pm 5 % | | | | |
| VGO | 21170 | 3789 | 11759 | 1151 | 4471 |
| VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-Al ₂ O ₃ | 7463 | 2293 | 3395 | 388 | 1387 |
| VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 5597 | 1286 | 3266 | 220 | 826 |
| HVGO | 20500 | 672 | 4412 | 789 | 14629 |
| HVGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 6284 | 2169 | 1739 | 271 | 2105 |

Al analizar la composición del HVGO hidrotratado se determinó que la concentración de azufre de la f_{BNT} disminuye considerablemente y posiblemente se esté transformando a compuestos más sencillos como benzotiofenos sustituidos, debido a que existe un aumento sustancial (225 %) de la f_{BT} . La conversión en S de las f_{FNT} y f_{DBT} disminuye en un 50%, como se detalla en la figura 8.9.

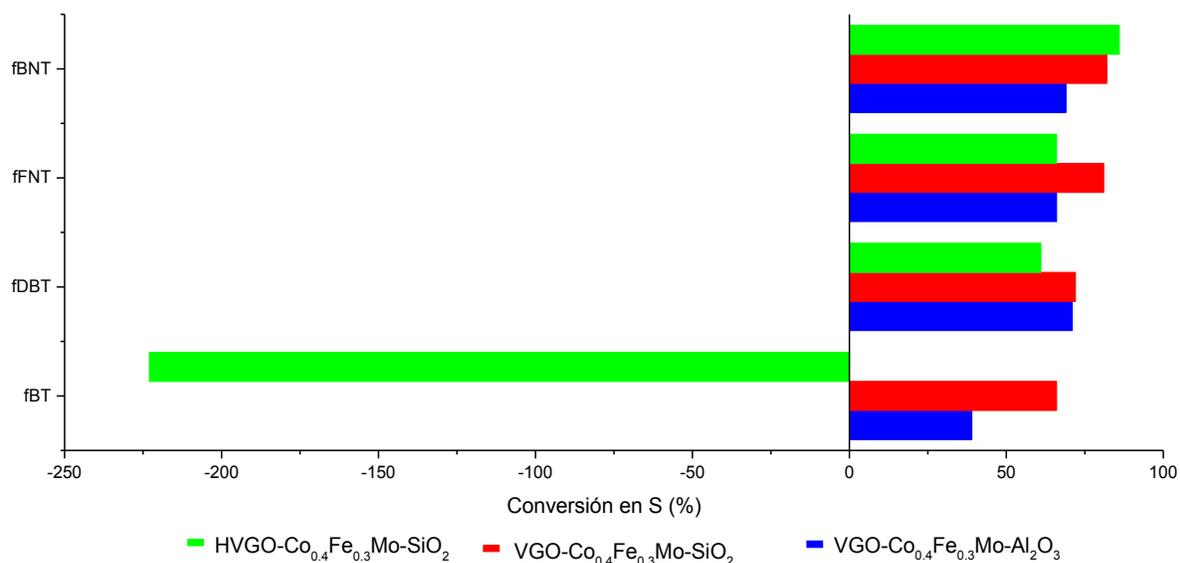


Figura 8.7. Conversión en azufre (%) de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío

Tabla 8.7. Cuantificación de los alquidibenzotiofenos presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de CoFeMo

| Compuesto | VGO | VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-Al ₂ O ₃ | VGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | HVGO | HVGO-Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ |
|-------------------------|-------------|---|---|-------------|--|
| | ppm S ± 5% | | | | |
| DBT | 352 | 95 | 139 | 100 | 140 |
| 4-metil-DBT | 763 | 78 | 179 | 157 | 166 |
| 3+2 metil-DBT | 417 | 92 | 109 | 123 | 96 |
| 1-metil-DBT | 113 | 55 | 50 | 94 | 0 |
| 4-etil-DBT | 207 | 91 | 106 | 59 | 49 |
| 4,6-dimetil-DBT | 698 | 164 | 221 | 132 | 178 |
| 2,4-dimetil-DBT | 292 | 0 | 0 | 92 | 368 |
| 2,6-dimetil-DBT | 1077 | 0 | 448 | 246 | 0 |
| 3,6-dimetil-DBT | 381 | 0 | 0 | 116 | 301 |
| 3,7+2,8+3,8-dimetil-DBT | 817 | 154 | 349 | 179 | 0 |
| 1,4+1,6+1,8-dimetil-DBT | 755 | 84 | 216 | 178 | 176 |
| 1,3+3,4 dimetil-DBT | 223 | 89 | 70 | 88 | 94 |
| 1,2+1,9-dimetil-DBT | 283 | 0 | 279 | 74 | 0 |
| Total | 6378 | 901 | 2166 | 1638 | 1568 |

La reactividad de los compuestos mono y dimetil-DBT en la reacción de HDT empleando los catalizadores en base a CoFeMo, se determinó una vez cuantificados cada uno de los compuestos organosulfurados. La conversión en azufre de los metil-DBT y dimetil-DBT, se indican en la figura 8.8 y se puede concluir a partir de la misma, lo siguiente:

1. Disminución del 25 % de S del DBT y los compuestos MDBT presentes en HVGO hidrotratado.
2. Aumento en la concentración de los siguientes compuestos: DBT, 4-metil-DBT, 4,6-dimetil-DBT, 2,4-dimetil-DBT, y 3,6-dimetil-DBT presentes en HVGO hidrotratado. Probablemente parte de los compuestos de la f_{BNT} , f_{DBT} y f_{FNT} no están desulfurandose durante la reacción y se están transformando a estos alquildibenzotiofenos.

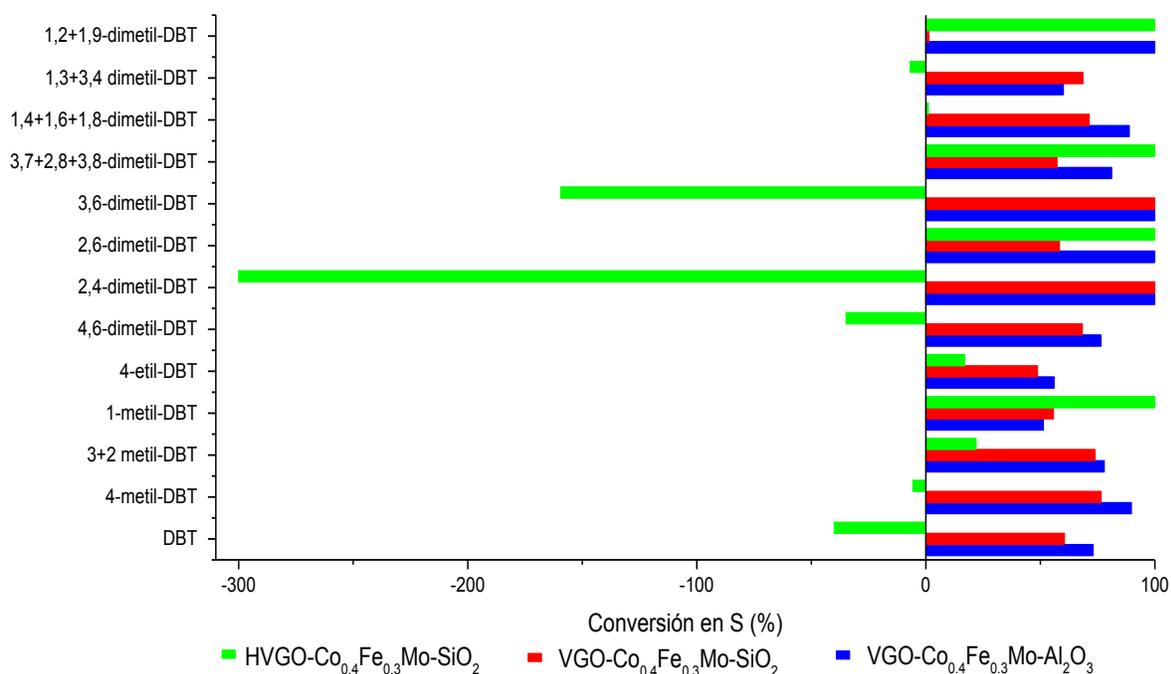


Figura 8.8. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados

3. Disminución mayor al 50% de S de los compuestos dimetil-DBT que no poseen sustituyentes en posiciones 4 y/o 6 presentes en HVGO hidrotratado.
4. Disminución mayor al 50% de S de los compuestos metil-DBT y dimetil-DBT presentes en VGO hidrotratado.

Conclusiones

- i.* La existencia de sulfuros puros de Co, Fe y Mo fueron evidenciados mediante los análisis de XPS y adsorción de CO. Las energías de adsorción de CO sobre los diferentes sitios activos, revelaron la presencia de sitios de Fe, los cuales poseen una alta energía de adsorción, sitios de Co_{4c} y Mo_{4c}.
- ii.* La adición de Fe como segundo metal promotor, en los catalizadores en base a CoFeMo aumenta la actividad, posiblemente por la alta capacidad hidrogenolizante de éste metal, la cual favorecería la ruptura de moléculas organosulfuradas complejas, que podrían ser desulfuradas más fácilmente.

Bibliografía

- [1] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.
- [2] Peri, J. *J. Phys.* 86, 1615, **1982**.
- [3] Bachelier, J., Tilliete, M., Cornac, M., Duchet, J-C., Lavalley, J-C., Cornet, D. *Bull. Soc. Chim. Bel.* 93. 743, **1984**.
- [4] Binder, H., *Naturforsch, Z.* 28b, 255, **1973**.
- [5] Karroua, M., Ladrière, J., Matralis, H., Grange, P., Delmon, B. *J. Catal.* 138, 640-658, **1992**
- [6] Alstrup, I., Chorkendorff, L., Candia, R., Clausen, B.S., Topsøe, H. *Catal* 77, 397, **1982**.

Capítulo 9. Hidrotratamiento empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo

Índice

| | |
|--|-----|
| 9.1 Caracterización del catalizador..... | 156 |
| 9.1.1 Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)..... | 156 |
| 9.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador en base a sulfuro de NiFeMo | 158 |
| 9.2 HDT de los gasóleos de vacío | 163 |
| 9.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados | 164 |
| 9.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados..... | 165 |
| 9.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a NiFeMo en la reacción de HDS..... | 166 |
| 9.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío después de hidrotratados | 167 |
| Conclusiones | 170 |
| Bibliografía | 172 |

Índice de Tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 9.1. Composición atómica de la superficie de los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo depositado sobre Al_2O_3 y SiO_2 | 157 |
| Tabla 9.2. Relaciones atómicas obtenidas mediante XPS de la fase activa de los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo depositado sobre Al_2O_3 y SiO_2 | 158 |
| Tabla 9.3. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a NiFeMo..... | 163 |
| Tabla 9.4. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo..... | 167 |
| Tabla 9.5. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando | 167 |

catalizadores en base a NiFeMo.....

Tabla 9.6. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo..... 168

Tabla 9.7. Cuantificación de MDBT y DMBT presentes en los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo..... 169

Índice de Figuras

Figura 9.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3$ 159

Figura 9.2. Espectros de infrarrojo correspondientes a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3$ 159

Figura 9.3. Espectros de infrarrojo correspondientes a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-SiO_2$ 159

Figura 9.4. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3$ 160

Figura 9.5. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-SiO_2$ 162

Figura 9.6. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuro de NiFeMo soportados sobre SiO_2 en la reacción de HDT de VGO..... 165

Figura 9.7. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a NiFeMoS..... 166

Figura 9.8. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo..... 168

Figura 9.9. Conversión en azufre (%) de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío..... 169

Figura 9.10. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados..... 170

9.1 Caracterización del catalizador

9.1.1 Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los análisis de XPS de los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo se pueden interpretar a partir de la figura 9.1. El espectro de Mo (3d) está constituido por 4 picos uno a 226,5 eV asociado a S (2s), un doblete asociado a Mo⁴⁺ ubicado a 228,0-232,4 eV, un doblete correspondiente a Mo⁵⁺ y otro a Mo⁶⁺ ubicados a 230,33-233,43 eV y 232,50-235,60 eV, respectivamente [1,2]. Los espectros de XPS del Ni (2p) poseen 3 señales: 852,5 eV que corresponde a la fase de NiS [3], 855,4 y 860,6 eV asociadas a los iones Ni²⁺ cercano a enlaces C-OH [4]. La señal del espectro Fe (2p) es muy ruidosa y posee una energía de enlace de 711,0 eV característica de FeS (troilita) [5]. La señal observada en los espectros de S (2p) tiene una energía de enlace de 161,5 eV correspondiente a S²⁻ y otra a mayor energía atribuida a especies oxidadas de S.

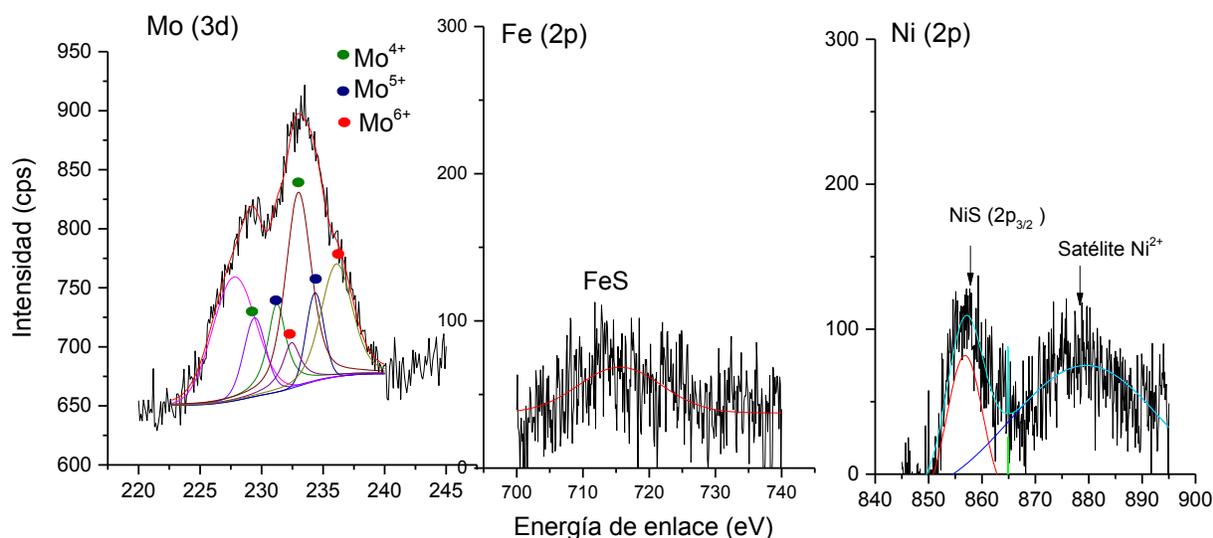


Figura 9.1. Espectros de XPS correspondientes al catalizador en base a sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3$

En la tabla 9.1 se detallan las energías de enlace de los elementos de la fase activa y se aprecia que no pudo evidenciarse mediante XPS la presencia de Fe en el catalizador $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-SiO_2$, sin embargo la coloración tomada por el precursor catalítico da indicios de que sí se incorporó Fe al precursor.

Los valores de la diferencia entre las energías de enlace de los elementos de la fase activa calculados mediante XPS son semejantes a los reportados en otras investigaciones, como se observa en la tabla 9.1 y validan la presencia de MoS₂, NiS y FeS en la superficie del catalizador.

Tabla 9.1. Composición atómica de la superficie de los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo depositado sobre Al₂O₃ y SiO₂

| | | Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-Al ₂ O ₃ | Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ | Reportada |
|--|--|---|---|-----------|
| Energía de enlace (eV) | Mo | 229,4-232,4 231,2-234,3 233,0-236,1 | 228,1-230,0 229,2-231,6 232,8-234,7 | - |
| | Ni | 852,5 | 852,5 | - |
| | Fe | 711,0 | No se observó señal | - |
| | S | 161,7 | 161,5 | - |
| Diferencia entre las energías de enlace (eV) | (Ni 2p _{3/2})-(Mo 3d _{5/2}) | 624,5 | 624,5 | 623,6 |
| | (Fe 2p _{3/2})-(Mo 3d _{5/2}) ^[5] | 483,0 | - | 483,0 |
| | (Mo 3d _{5/2})-(S 2p) ^[3] | 66,3 | 66,5 | 67,2 |
| | (Ni 2p _{3/2})-(S 2p) ^[3] | 690,8 | 690,8 | 690,6 |
| | (Fe 2p _{3/2})-(S 2p) ^[5] | 549,3 | - | 549,1 |

La relación atómica Fe/ Fe+Mo estimada mediante XPS en la fase FeMoS (0,38) es mayor a la relación atómica del bulk (0,29) y mayor al valor nominal (0,2), la relación Ni/Ni+Mo en la fase NiMoS (0,42-0,50) es menor a la relación total (0,70). Con respecto al valor de la relación S/Co+Mo+Fe este fue igual a 1,66, mientras que en el catalizador soportado por SiO₂ fue igual a 0,92 (probablemente no se sulfuró correctamente el catalizador).

Los valores relativos de los metales en la fase activa indican que la sulfuración del Fe ocurre completamente, mientras que la del Ni entre 16-30% y la del Mo entre 67-71%, como se detalla en la tabla 9.2.

Tabla 9.2. Relaciones atómicas obtenidas mediante XPS de la fase activa de los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo depositado sobre Al_2O_3 y SiO_2

| | Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo- Al ₂ O ₃ | Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo- SiO ₂ |
|-----------------------------------|---|---|
| % Ni _{total} | 1,22 | 0,48 |
| % Fe _{total} | 0,17 | - |
| % Mo _{total} | 0,41 | 0,20 |
| % S _{total} | 1,08 | 0,26 |
| % Fe _(FeMoS) | 0,17 | - |
| % Ni _(NiMoS) | 0,20 | 0,14 |
| % Mo _(MoS₂) | 0,28 | 0,14 |
| (Fe/Fe+Mo) _{total} | 0,29 | - |
| (Ni/Ni+Mo) _{total} | 0,75 | 0,70 |
| (Fe/Fe+Mo) _{FeMoS} | 0,38 | - |
| (Ni/Ni+Mo) _{NiMoS} | 0,42 | 0,50 |
| S/(Co+Ni+Mo) | 1,66 | 0,92 |
| % relativo Fe en FeMoS | 100,00 | - |
| % relativo Ni en NiMoS | 16,39 | 29,17 |
| % relativo Mo en MoS ₂ | 67,36 | 71,45 |

9.1.2 Estudio de adsorción de CO mediante IR-TF sobre el catalizador en base a sulfuro de NiFeMo

Las bandas originadas después de la adsorción de CO sobre los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo aparecen a 1985, 2000, 2013, 2040, 2060, 2088, 2120 cm^{-1} (fig. 9.2 y 9.3).

Las frecuencias de estiramiento del enlace C-O ubicadas a 1985, 2002, 2020, 2040 y 2115 cm^{-1} observadas en los espectros de las figuras 9.2 y 9.3, fueron observadas también en el catalizador en base a Ni_{0.5}Mo, por lo que podrían tratarse de sitios activos similares. Las bandas a 2055, 2088 cm^{-1} muestran un corrimiento con respecto a las bandas ubicadas a 2060, 2085 cm^{-1} , observadas en el catalizador en base a sulfuro de NiMo, mientras que la banda a 2013 cm^{-1} se observa por primera vez en los análisis de adsorción de CO. Los corrimientos observados y la banda a 2013 cm^{-1} podrían ser efecto de la adición de Fe.

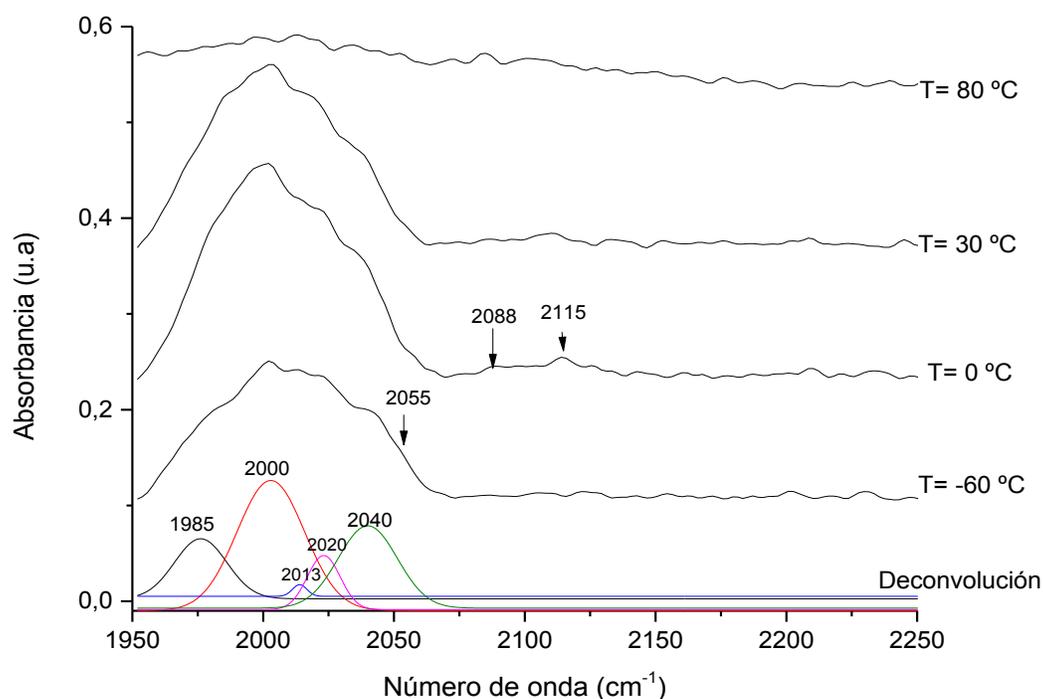


Figura 9.2. Espectros de infrarrojo correspondientes a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3$

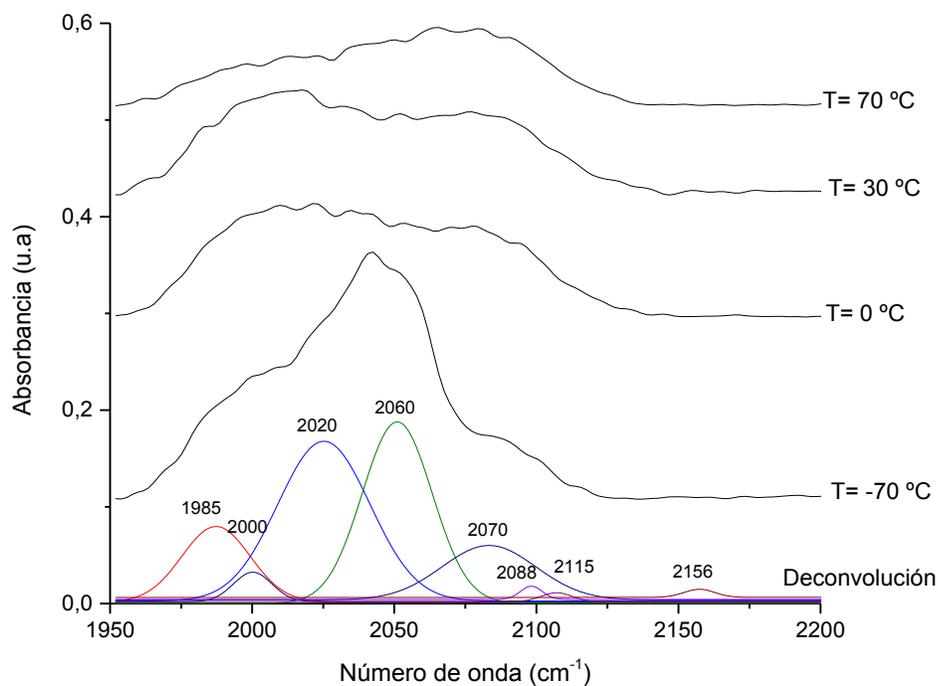
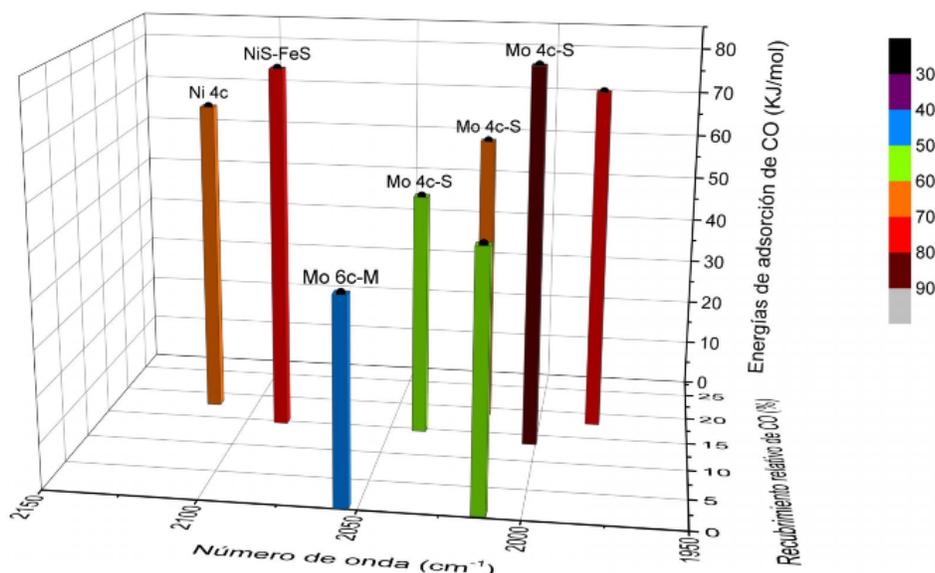


Figura 9.3. Espectros de infrarrojo correspondientes a la desorción de CO a temperatura programada sobre sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-SiO_2$

Catalizador en base a sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3$

Al analizar la figura 9.4, se puede apreciar que el recubrimiento de CO sobre los sitios activos del Mo_{4c} sin promover (2002 y 2020 cm^{-1}) en las aristas de S se encuentra entre 15 y 20%, mientras que en los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos el recubrimiento es de 15% en las aristas de S (2040 cm^{-1}) y sobre los sitios Mo_{6c} (2060 cm^{-1}) en las aristas metálicas es menor a 1%.



| Número de onda (cm^{-1}) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| 1985 | - | - |
| 2002 | $Mo_{4c}-S$ | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2013 | | Sin identificar |
| 2020 | $Mo_{4c}-S$ | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2040 | $Mo_{4c}-S$ | Mo tetra-coordinad en la arista de S |
| 2055 | $Mo_{6c}-M$ | Mo hexa-coordinado en la arista M |
| 2088 | NiS-FeS | Fase de NiS -FeS |
| 2115 | Ni_{4c} | Ni tetra-coordinado en la arista M |

Figura 9.4. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3$

El recubrimiento de CO sobre los sitios de Ni es mayor (de 15 a 20%) al observado en el catalizador bimetálico NiMo o en los catalizadores en base a CoNiMo.

Las energías de adsorción de CO determinadas para el catalizador $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan en la figura 9.4 y se puede destacar:

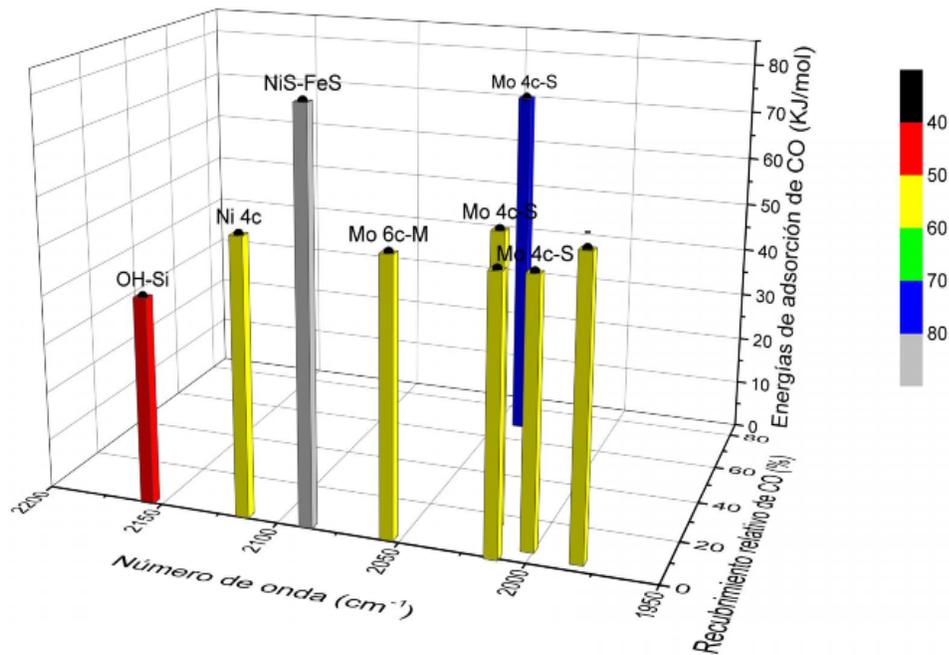
- La energía de adsorción del centro Ni_{4c} es menor (60 KJ/mol) a la obtenida con el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Mo}$ (90 KJ/mol), como se explicó anteriormente esto podría indicar que la adsorción ocurre cerca de la arista de S.
- La frecuencia de estiramiento del enlace a 2088 cm^{-1} se ha asignado a NiS y/o FeS. El valor es cercano al reportado para la fase de NiS (2085 cm^{-1}) [6], pero también se observó en el catalizador en base a CoFeMo. La energía de adsorción de CO sobre este sitio es de 90 KJ/ mol.
- Las energías de adsorción del CO sobre Mo_{4c} ubicadas a las frecuencias de 2002 y 2020 cm^{-1} son de 90 y 60 KJ/mol.
- La energía de adsorción sobre los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos, a una frecuencia de 2040 cm^{-1} es de 60 KJ/mol, ligeramente mayor a la energía sobre Mo_{6c} en la arista metálica (2055 cm^{-1}) de 50 KJ/mol.
- La energía de adsorción de CO asociada a la frecuencia de 2013 cm^{-1} es de 50 KJ/mol y podría estar relacionada a la promoción de Fe sobre el Mo.

Catalizador en base a sulfuro de $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}-\text{SiO}_2$

Al analizar la figura 9.5, se puede apreciar que el recubrimiento de CO sobre los sitios activos del Mo_{4c} sin promover (2002 y 2020 cm^{-1}) en la arista de S es de 10 y 20%, mientras que en los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos el recubrimiento es de 80% en la arista de S (2040 cm^{-1}) y sobre los sitios Mo_{6c} en la arista metálica es de 1%, el recubrimiento de CO sobre los centros de Ni es menor al 1%.

Las energías de adsorción de CO determinadas para el catalizador $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan en la figura 9.5 y se puede inferir:

- La energía de adsorción de CO sobre el sitio Ni_{4c} es menor (50 KJ/mol) a la obtenida con el catalizador $Ni_{0.5}Mo$ (90 KJ/mol), como se explicó anteriormente esto podría indicar que la adsorción ocurre cerca de la arista de S.



| Número de onda (cm ⁻¹) | Sitio activo | Leyenda |
|------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|
| 1985 | - | - |
| 2002 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2013 | | Sin identificar |
| 2020 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2040 | Mo _{4c} -S | Mo tetra-coordinado en la arista de S |
| 2055 | Mo _{6c} -M | Mo hexa-coordinado en la arista M |
| 2088 | NiS | Fase de NiS |
| 2115 | Ni _{4c} | Ni tetra-coordinado en la arista M |
| 2156 | OH-Si | Grupos silanoles |

Figura 9.5. Energías de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos del catalizador en base a sulfuro de $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-SiO_2$

- La frecuencia de estiramiento del enlace C-O a 2088 cm^{-1} se ha asignado a NiS y/o FeS. El valor es cercano al reportado para la fase de NiS (2085 cm^{-1}) [6], pero también

se observó en el catalizador en base a CoFeMo. La energía de adsorción de CO sobre este sitio es de 90 KJ/ mol.

- Las energías de adsorción de CO sobre Mo_{4c} ubicadas a las frecuencias del enlace C-O a 2002 y 2020 cm^{-1} son de 50 KJ/mol.
- La energía de adsorción de CO sobre los sitios Mo_{4c} parcialmente sustituidos con los metales promotores es de 70 KJ/mol, mayor a la energía (50 KJ/mol) sobre Mo_{6c} en la arista metálica.

9.2 HDT de los gasóleos de vacío

La conversión en S de la serie de catalizadores en base a NiFeMo se evaluó en función de la relación atómica Fe/Fe+Mo, manteniendo constante la relación Ni/Ni+Mo en 0,7. La mayor conversión en S se obtuvo para la relación atómica Fe/Fe+Mo=0,2, como se aprecia en la figura 9.6.

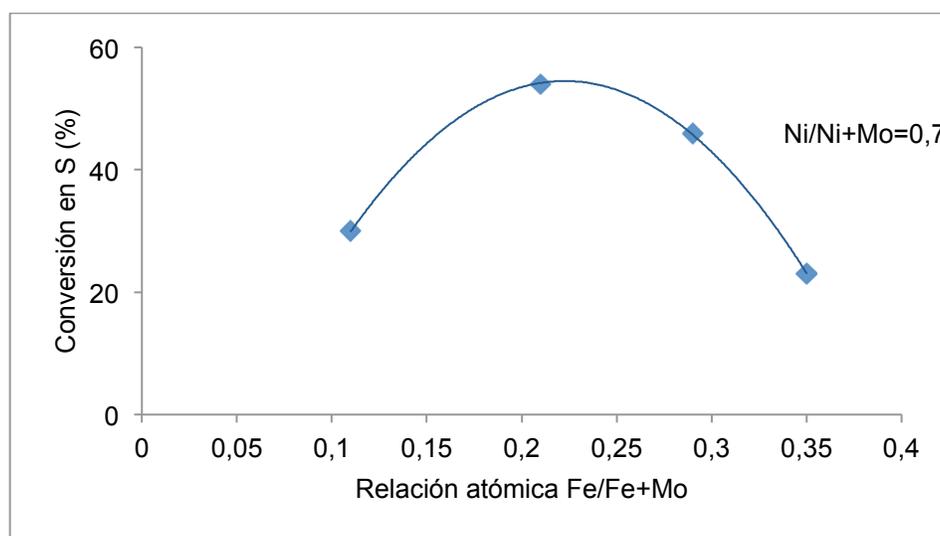


Figura 9.6. Conversión en azufre (%) de los catalizadores en base a sulfuro de NiFeMo soportados sobre SiO_2 en la reacción de HDT de VGO

9.2.1 Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados

Se prepararon catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo con una relación atómica Ni/Ni+Mo=0,7 y Fe/Fe+Mo=0,2 depositados sobre diferentes soportes, con la finalidad de evaluar la influencia de los mismos en la actividad hacia la reacción de HDS de los gasóleos de vacío.

Luego de HDT se puede observar en la tabla 9.3, que ocurrió una mejora significativa en las propiedades fisicoquímicas de los gasóleos hidrotratados, como lo son: aumento entre 5 y 12 °API, disminución de la viscosidad y del contenido de azufre. También se observa un aumento en el intervalo de la temperatura de ebullición, el cual consideramos puede deberse a que los análisis de destilación simulada se realizaron un año después que las reacciones.

Tabla 9.3. Propiedades fisicoquímicas de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a NiFeMo

| Muestra | Intervalo de temperatura de ebullición °C | Densidad g/mL T:15 °C ± 0,001 | Gravedad API ± 1 | Viscosidad cP± 1 cP T: 25 °C | % de azufre ± 0,02% |
|---|---|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------|
| VGO | 286-504 | 0,920 | 20 | 328 | 2,11 |
| VGO-Ni _{0,7} Fe _{0,2} Mo-Al ₂ O ₃ | 338-504 | 0,864 | 32 | 205 | 0,76 |
| VGO-Ni _{0,7} Fe _{0,2} Mo-SiO ₂ | 313-504 | 0,903 | 25 | 188 | 0,28 |
| HVGO | 378-502 | 0,941 | 19 | 555 | 2,05 |
| HVGO-Ni _{0,7} Fe _{0,2} Mo-SiO ₂ | 358-504 | 0,864 | 32 | 214 | 0,61 |

9.2.2 Destilación simulada de los gasóleos hidrotratados

En la figura 9.7, se puede apreciar un aumento de la temperatura de ebullición de los gasóleos hidrotratados, probablemente por evaporación de las fracciones livianas. En la tabla 9.4 se observa que los gasóleos hidrotratados poseen de 15 a 20 % más de fuel oil pesado que los gasóleos iniciales.

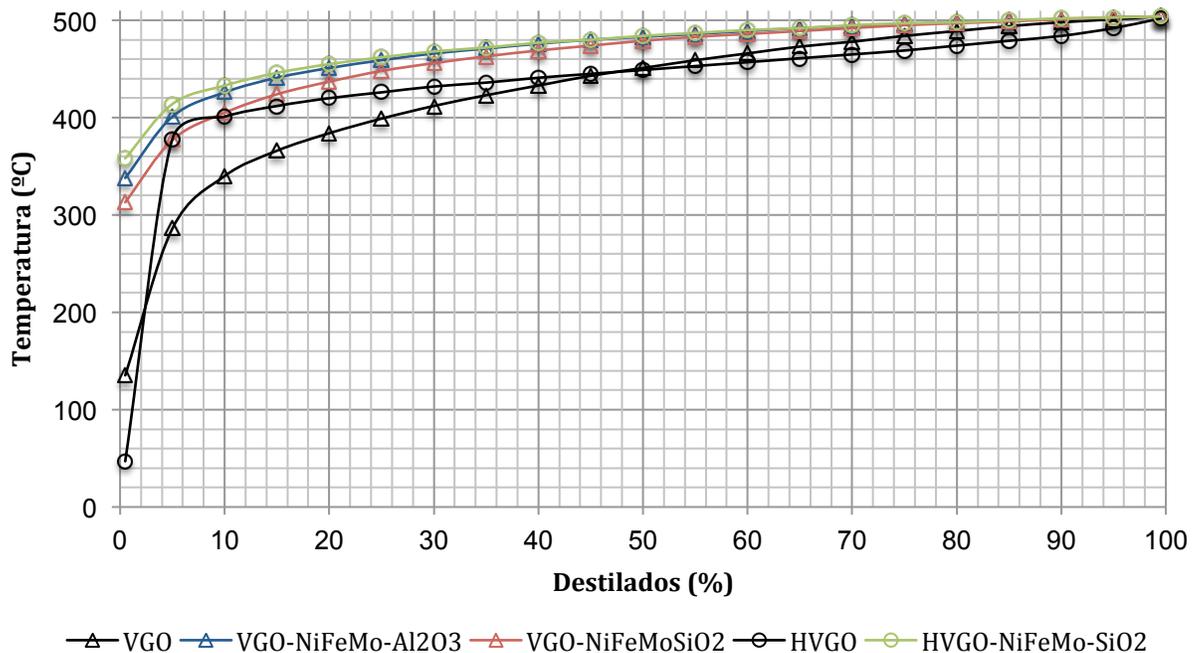


Figura 9.7. Curvas de destilación simulada de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a NiFeMoS

Tabla 9.4. Porcentajes de destilados de los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo

| Destilado | Intervalo de Temperatura °C | VGO | VGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-Al ₂ O ₃ | VGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ | HVGO | HVGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ |
|-----------------|-----------------------------|----------------|---|---|------|--|
| | | Destilados (%) | | | | |
| Nafta pesada | 150-200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Kerosén | 170-250 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Gasóleo | 250-320 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fuel-oil ligero | 340-400 | 20 | 5 | 10 | 5 | 5 |
| Fuel-oil pesado | 400-500 | 75 | 95 | 90 | 95 | 95 |

9.2.3 Conversión en azufre de los catalizadores en base a NiFeMo en la reacción de HDS

En la tabla 9.5 se indican los porcentajes de conversión en S de los gasóleos hidrotratados y se puede apreciar que la conversión en S es ligeramente mayor en los catalizadores soportados por SiO₂ que con el catalizador depositado sobre Al₂O₃. La conversión en VGO fue mayor a la conversión en HVGO, al igual como se observó en los gasóleos hidrotratados con las otras series de catalizadores.

Tabla 9.5. Porcentajes de conversión en azufre de los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a NiFeMo

| Muestra | % de conversión en S ± 5 % |
|---|----------------------------|
| VGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-Al ₂ O ₃ | 64 |
| VGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ | 87 |
| HVGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ | 71 |

9.2.4 Distribución de azufre de las diferentes familias organosulfuradas presentes en gasóleos de vacío después de hidrotratados

Los cromatogramas correspondientes a la distribución de azufre de los gasóleos hidrotratados empleando los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo se muestran en la figura 9.8.

Al evaluar la reactividad de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados frente a los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo sobre varios soportes en la reacción de HDT de VGO, se determinó una disminución en S mayor al 60% de las f_{BT} , f_{DBT} , f_{FNT} y f_{BNT} presentes en VGO. La conversión en azufre de los catalizadores soportados sobre SiO_2 es mayor a la conversión de los catalizadores depositados sobre Al_2O_3 .

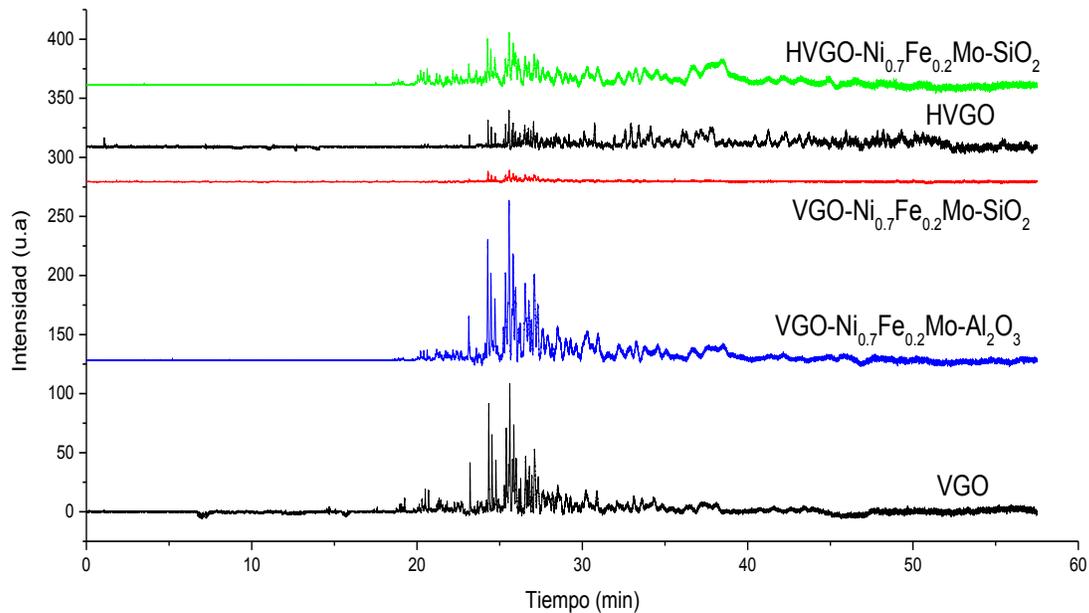


Figura 9.8. Cromatogramas correspondientes a los gasóleos hidrotratados empleando los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo

Tabla 9.6. Cuantificación de las familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo

| Muestra | Total | f_{BT} | f_{DBT} | f_{FNT} | f_{BNT} |
|---|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| | ppm S \pm 5 % | | | | |
| VGO | 21170 | 3789 | 11759 | 1151 | 4471 |
| VGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-Al ₂ O ₃ | 7509 | 1080 | 4188 | 408 | 1833 |
| VGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ | 2829 | 200 | 2040 | 235 | 354 |
| HVGO | 20500 | 672 | 4412 | 789 | 14629 |
| HVGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ | 6488 | 1141 | 2316 | 371 | 2659 |

Al analizar la composición del HVGO hidrotratado se determinó que la conversión en azufre de la f_{BNT} disminuye considerablemente y posiblemente se está transformando en compuestos más sencillos como benzotiofenos sustituidos, existe un aumento del 60 % de la f_{BT} . La conversión en S de las familias f_{FNT} y f_{DBT} disminuye en un 50%, como se observa en la figura 9.9.

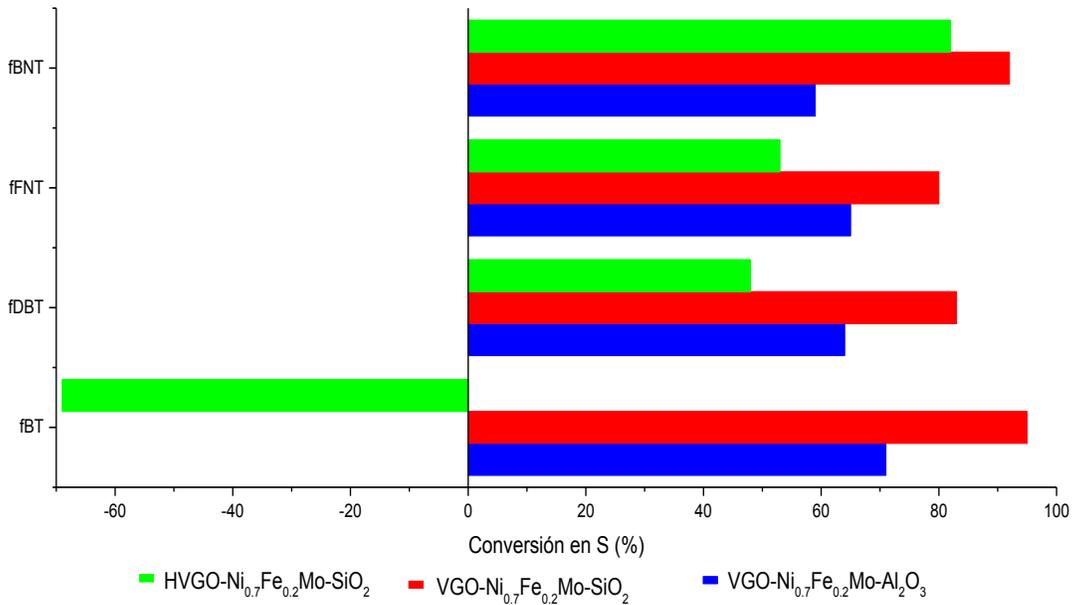


Figura 9.9. Conversión en azufre (%) de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados presentes en los gasóleos de vacío

La reactividad de los compuestos mono y dimetil-DBT en la reacción de HDT empleando los catalizadores en base a NiFeMo, se determinó una vez cuantificados cada uno de los compuestos organosulfurados. La conversión en azufre de los metil-DBT y dimetil-DBT, se indican en la figura 9.10 y se puede concluir a partir de la misma, lo siguiente:

1. Disminución del 25 % de S del DBT y los compuestos metil-DBT presentes en HVGO hidrotratado.

Tabla 9.7. Cuantificación de MDBT y DMDBT presentes en los gasóleos hidrotratados empleando catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo

| Compuesto | VG0 | VG0-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo- Al ₂ O ₃ | VG0-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo- SiO ₂ | HVGO | HVGO-Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ |
|-------------------------|-------------|--|--|-------------|---|
| | ppm S ± 5% | | | | |
| DBT | 352 | 97 | 47 | 100 | 32 |
| 4-metil-DBT | 763 | 253 | 69 | 157 | 178 |
| 3+2 metil-DBT | 417 | 127 | 53 | 123 | 76 |
| 1-metil-DBT | 113 | 20 | 10 | 94 | 0 |
| 4-etil-DBT | 207 | 60 | 49 | 59 | 33 |
| 4,6-dimetil-DBT | 698 | 206 | 117 | 132 | 91 |
| 2,4-dimetil-DBT | 292 | 486 | 247 | 92 | 201 |
| 2,6-dimetil-DBT | 1077 | 100 | 0 | 246 | 0 |
| 3,6-dimetil-DBT | 381 | 295 | 186 | 116 | 0 |
| 3,7+2,8+3,8-dimetil-DBT | 817 | 0 | 0 | 179 | 157 |
| 1,4+1,6+1,8-dimetil-DBT | 755 | 266 | 145 | 178 | 93 |
| 1,3+3,4 dimetil-DBT | 223 | 91 | 0 | 88 | 65 |
| 1,2+1,9-dimetil-DBT | 283 | 327 | 0 | 74 | 160 |
| Total | 6378 | 2327 | 923 | 1638 | 1085 |

2. Aumento en la concentración de los siguientes compuestos: 4-metil-DBT, 2,4-dimetil-DBT, y 1,2+1,9-dimetil-DBT presentes en HVGO hidrotratado, debido probablemente a que parte de los compuestos de la f_{BNT}, f_{DBT} y f_{FNT} no están desulfurándose durante la reacción sino que se están transformando a estos compuestos.

3. Disminución mayor al 50% de S en los compuestos DMBDT que no poseen sustituyentes en posiciones 4 y/o 6 presentes en HVGO hidrotratado.
4. Disminución menor al 30% de S en los compuestos DMBDT que poseen sustituyentes en posiciones 4 y/o 6.
5. Disminución mayor al 50% de S de los compuestos MDBT y DMBDT presentes en VGO hidrotratado.

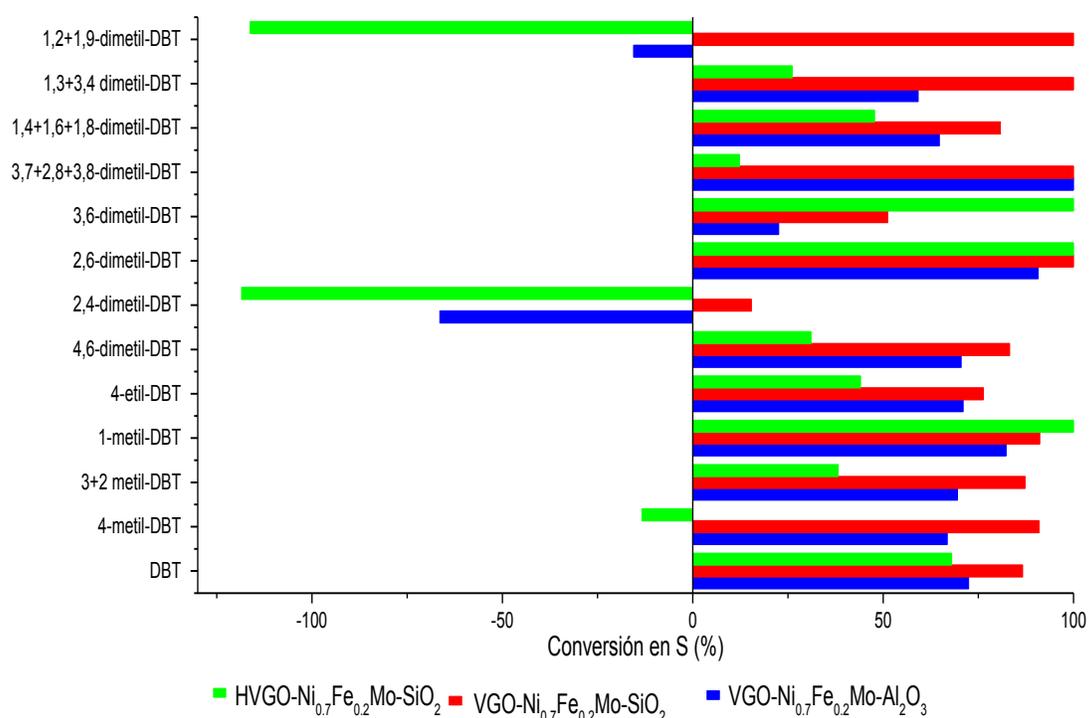


Figura 9.10. Conversión en S (%) de los alquildibenzotiofenos presentes en los gasóleos hidrotratados

Conclusiones

- i. Los análisis de XPS y adsorción de CO, indicaron la presencia de sulfuros puros de Mo, Ni y Fe. Los sitios activos determinados mediante la adsorción de CO fueron Mo_{4c} y Ni_{4c}, estos sitios activos podrían ser diferentes, en cuanto a la geometría de coordinación del metal, a los sitios activos generados en el catalizador bimetálico en

base a NiMo, ya que las energías de adsorción son distintas para ambos catalizadores.

- ii. Los sitios activos asociados al FeS poseen una alta energía de adsorción de CO. Los sitios activos generados por el FeS podrían ser responsables del aumento en la conversión en S de los catalizadores en base a sulfuros de NiFeMo y estarían relacionados con la capacidad hidrogenolizante del mismo.

Bibliografía

- [1] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.
- [2] Peri, J. *J. Phys.* 86, 1615, **1982**.
- [3] Hadjivanov, K., Vayssilov, G. *Adv. Catal.* 47, 307, **2002**.
- [4] Dujardin, C., Lelias, M., van Gestel, J., Travert, A., Duchet, J., Mauge, F. *Catal. Appl. A: General* 322, 46-57, **2007**.
- [5] Karroua, M., Ladrière, J., Matralis, H., Grange, P., Delmon, B. *J. Catal.* 138, 640-658, **1992**.
- [6] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.

Capítulo 10. Discusión de Resultados

Índice

| | |
|--|-----|
| 10.1 Morfología de los catalizadores | 177 |
| 10.1.1 Correlación entre las relaciones atómicas de los metales precursores obtenidos mediante XPS y las energías de adsorción de CO | 177 |
| 10.1.2 Correlación entre las relaciones atómicas de los metales precursores obtenidos mediante XPS y el recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos..... | 178 |
| 10.1.3. Adsorción de transbuteno sobre los catalizadores..... | 178 |
| 10.1.4. Acidez de los catalizadores determinada mediante la adsorción de CO sobre los sitios activos | 182 |
| 10.1.5. Contenido de carbón de los catalizadores determinado mediante XPS | 182 |
| 10.2. Reactividad de las familias de azufre | 183 |
| 10.2.1. Mecanismo de reacción del BT | 185 |
| 10.2.2. Mecanismo de reacción del DBT | 186 |
| 10.2.3. Mecanismo de reacción del BNT..... | 186 |
| 10.3. Reactividad de los DBT y sus derivados alquilados | 190 |
| 10.3. Análisis de la morfología y actividad de los catalizadores trimetálicos..... | 193 |
| 10.3.1. Correlación entre las relaciones atómicas de los metales obtenidas mediante XPS y la conversión en S de los catalizadores | 193 |
| 10.3.2. Influencia de los metales promotores en la actividad de los catalizadores trimetálicos | 194 |

| | |
|---|-----|
| 10.3.3. Correlación entre las energías de adsorción y el recubrimiento relativo de CO y la conversión en S de los catalizadores en base a CoNiMo..... | 196 |
| 10.3.3. Correlación entre la energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de los catalizadores en base a CoNiMo y la conversión en S de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados | 197 |
| 10.3.4. Correlación entre la energía de adsorción del CO sobre los sitios activos de los catalizadores y la conversión en S de los compuestos 4-MDBT y 4,6-DMDBT..... | 199 |
| 10.3.5. Sitios activos | 200 |
| 10.3.7. Influencia del soporte en la actividad de los catalizadores..... | 203 |
| 10.3.8. Relación entre la morfología y actividad de los catalizadores..... | 204 |
| 10.4. Relación: carga-actividad | 206 |
| Bibliografía..... | 208 |

Índice de Tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 10.1. Energía de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los grupos OH de los catalizadores..... | 182 |
| Tabla 10.2. Relación atómica C/Al (Si)..... | 183 |
| Tabla 10.3. Reactividad de algunos dibenzotiofenos sustituidos..... | 189 |
| Tabla 10.4. Energías de adsorción de CO sobre los sitios Co _{4c} , Ni _{4c} y Fe..... | 197 |

Índice de Figuras

| | |
|--|-----|
| Figura 10.1. Representación gráfica de las relaciones atómicas obtenidas mediante XPS, en función de las energías de adsorción de CO sobre los catalizadores en base a CoNiMo..... | 177 |
| Figura 10.2. Representación gráfica de las relaciones atómicas de los metales en función del recubrimiento relativo de CO sobre los catalizadores en base a CoNiMo..... | 178 |
| Figura 10.3. Espectros de IR correspondientes a la adsorción de trans-buteno sobre los catalizadores soportados por Al ₂ O ₃ | 179 |
| Figura 10.4. Espectros de IR correspondientes a la adsorción de trans-buteno sobre los catalizadores soportados por SiO ₂ | 180 |
| Figura 10.5. Representación gráfica del área de la señal ubicada a 2937 cm ⁻¹ correspondiente a la adsorción de trans-buteno sobre los catalizadores soportados por Al ₂ O ₃ en función de la temperatura..... | 181 |
| Figura 10.6. Representación gráfica del área de la señal ubicada a 2937 cm ⁻¹ correspondiente a la adsorción de trans-buteno sobre los catalizadores soportados por SiO ₂ en función de la temperatura..... | 181 |
| Figura 10.7. Conversión en S de los catalizadores sintetizados..... | 184 |
| Figura 10.8. Mecanismo de reacción del BT..... | 185 |
| Figura 10.9. Mecanismo de reacción del DBT..... | 186 |
| Figura 10.10. Mecanismo de reacción del B[b]N[2,3-d]..... | 187 |
| Figura 10.11. Mecanismo de reacción del B[b]N[1,2-d]T..... | 187 |
| Figura 10.12. Mecanismo de reacción de los mono y dimetil-DBT..... | 190 |

| | |
|---|-----|
| Figura 10.13. Mecanismo de reacción del 4,6-dimetil-DBT..... | 192 |
| Figura 10.14. Representación gráfica de la conversión en S en función de las relaciones atómicas de los metales precursores en la fase activa, obtenidas mediante XPS..... | 193 |
| Figura 10.15. Representación gráfica de la conversión en S en función de las relaciones atómicas de los metales precursores en la fase activa, obtenidas mediante XPS..... | 194 |
| Figura 10.16. Relación entre la conversión en S y la energía de adsorción de CO sobre Mo..... | 195 |
| Figura 10.17. Recubrimiento relativo de CO sobre Mo _{4c} en función de la conversión en S..... | 198 |
| Figura 10.20. Representación gráfica de la energía de adsorción de CO sobre Mo, Co, Ni en función de la conversión en S del 4-metil-DBT..... | 199 |
| Figura 10.21. Representación gráfica de la energía de adsorción de CO sobre Mo, Co, Ni en función de la conversión en S del 4,6-dimetil-DBT..... | 204 |
| Figura 10.22. Comparación de la conversión de los catalizadores más activos depositados sobre Al ₂ O ₃ y SiO ₂ | 204 |
| Figura 10.23. Comparación de la distribución de hidrocarburos de los gasóleos hidrotratados | 205 |
| Figura 10.24. Superficie de los catalizadores sintetizados..... | 206 |
| Figura 10.25. Comparación de la conversión en S de los catalizadores más activos en VGO y HVGO..... | 207 |
| Figura 10.26. Comparación de la distribución de hidrocarburos de VGO y HVGO hidrotratados... | 208 |

10.1 Morfología de los catalizadores

10.1.1 Correlación entre las relaciones atómicas de los metales precursores obtenidos mediante XPS y las energías de adsorción de CO

En la figura 10.1 se observan las representaciones gráficas de las relaciones atómicas determinadas mediante XPS de los metales que conforman a los catalizadores en función de las energías de adsorción de CO, sobre los siguientes sitios activos: Co_{4c} (2090 cm^{-1}), Ni_{4c} (2120 cm^{-1}) y Mo_{4c} (2060 cm^{-1}). De las curvas se puede destacar que las energías de adsorción de CO sobre los sitios activos de Co_{4c} y Ni_{4c} disminuyen a medida que aumenta la relación atómica del metal promotor, mientras que, la energía de adsorción de CO sobre el Mo_{4c} aumenta a medida que lo hace la relación atómica de Mo.

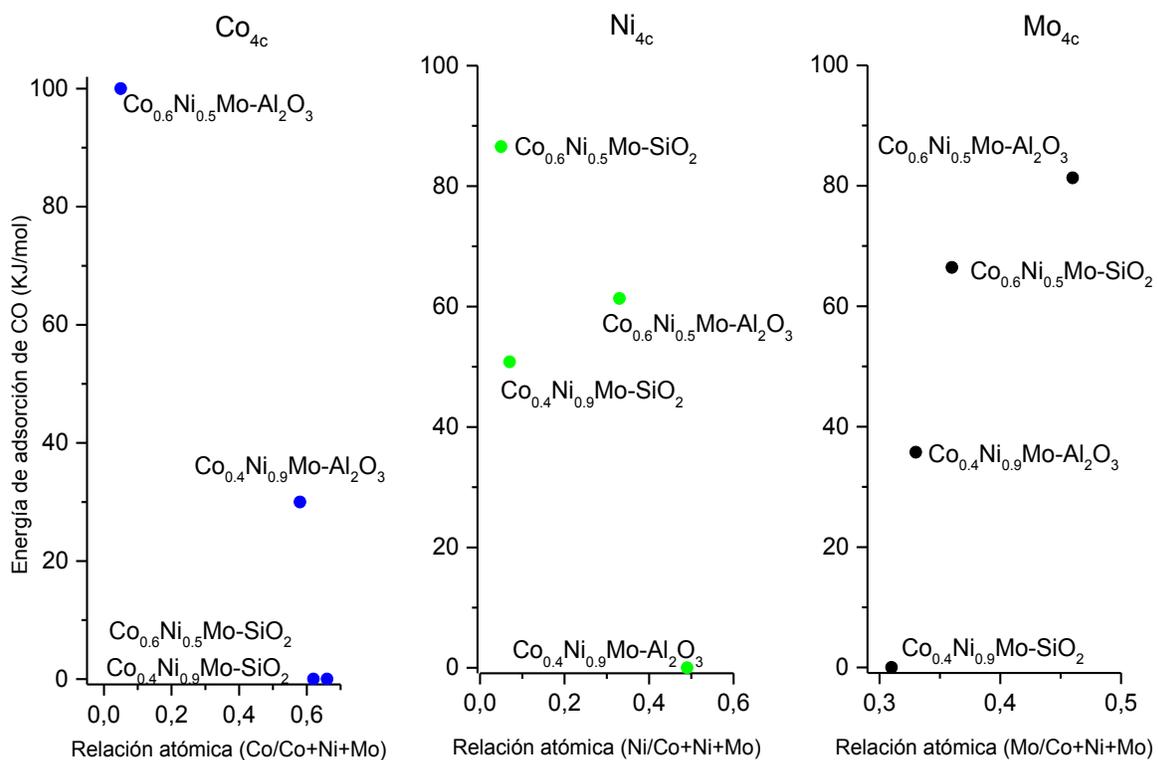


Figura 10.1. Representación gráfica de las relaciones atómicas obtenidas mediante XPS, en función de las energías de adsorción de CO sobre los catalizadores en base a CoNiMo

10.1.2 Correlación entre las relaciones atómicas de los metales precursores obtenidos mediante XPS y el recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos

El recubrimiento relativo de CO sobre los sitios activos de Mo_{4c} y Ni_{4c} en los catalizadores en base a CoNiMo es mayor al aumentar la relación atómica de Mo y Ni, mientras que, sobre Co_{4c} disminuye a medida que aumenta el contenido de Co en el catalizador, como se señala en la figura 10.2.

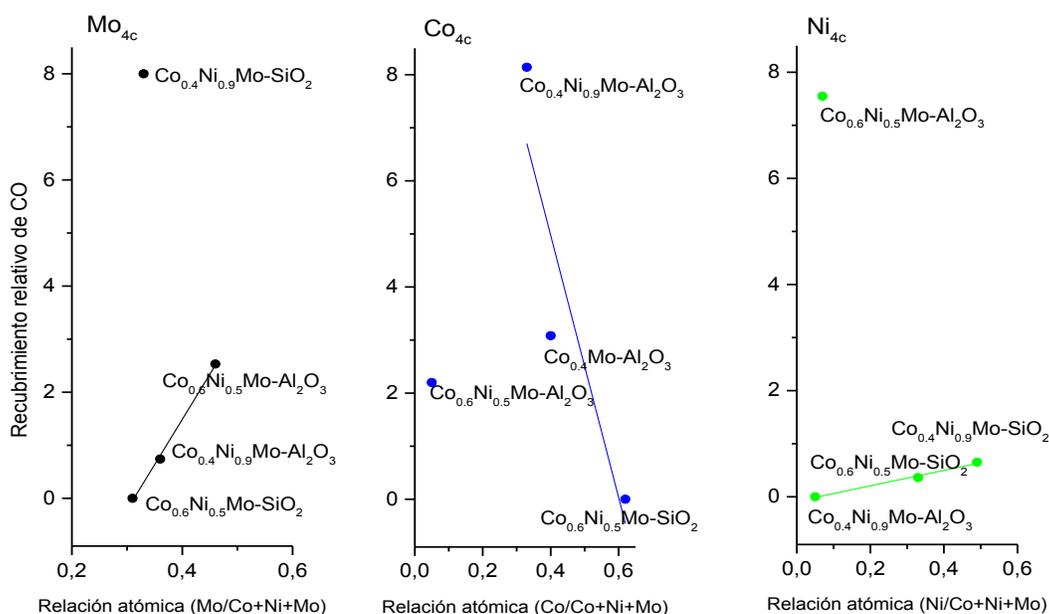


Figura 10.2. Representación gráfica de las relaciones atómicas de los metales en función del recubrimiento relativo de CO sobre los catalizadores en base a CoNiMo

10.1.3. Adsorción de transbuteno sobre los catalizadores

Los espectros de IR correspondientes a la adsorción de transbuteno sobre los catalizadores bi y trimetálicos soportados por Al₂O₃ y SiO₂ se aprecian en las figuras 10.3 y 10.4 respectivamente. Las especies en la superficie fueron caracterizadas por los picos principales en la región de estiramiento del enlace C-H a 2866, 2937, 2967 cm⁻¹ y los dos picos principales en la región de deformación del enlace C-H a 1450 y 1380 cm⁻¹. Se ha

propuesto ^[1] que la absorbancia de esos picos corresponde a la presencia de dos especies predominantes con hibridación sp^3 2,3-dimetalobutano (débilmente adsorbida) y 1,1,2-trimetalobutano (fuertemente adsorbida).

Al comparar la adsorción de transbuteno sobre los catalizadores promovidos y sin promover de Mo soportados por Al_2O_3 , colocados en la figura 10.3, se hacen visibles las diferencias en la capacidad de adsorción de los catalizadores y se podría establecer cualitativamente que la capacidad de adsorción de transbuteno posee el siguiente orden: $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al_2O_3 < Co_{0.4}Mo-Al_2O_3 < Mo-Al_2O_3 < Ni_{0.5}Mo-Al_2O_3$.

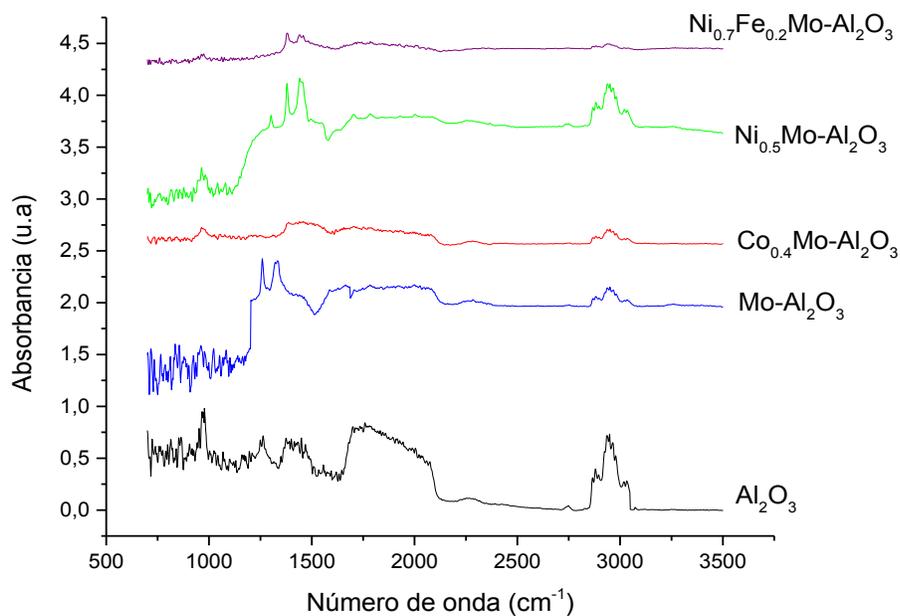


Figura 10.3. Espectros de IR correspondientes a la adsorción de transbuteno sobre los catalizadores soportados por Al_2O_3 a $-50^\circ C$

La adsorción de transbuteno sobre los catalizadores trimetálicos soportados por SiO_2 , poseen el siguiente orden: $Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-SiO_2 < Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-SiO_2 < Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-SiO_2$, como se evidencia en la figura 10.4.

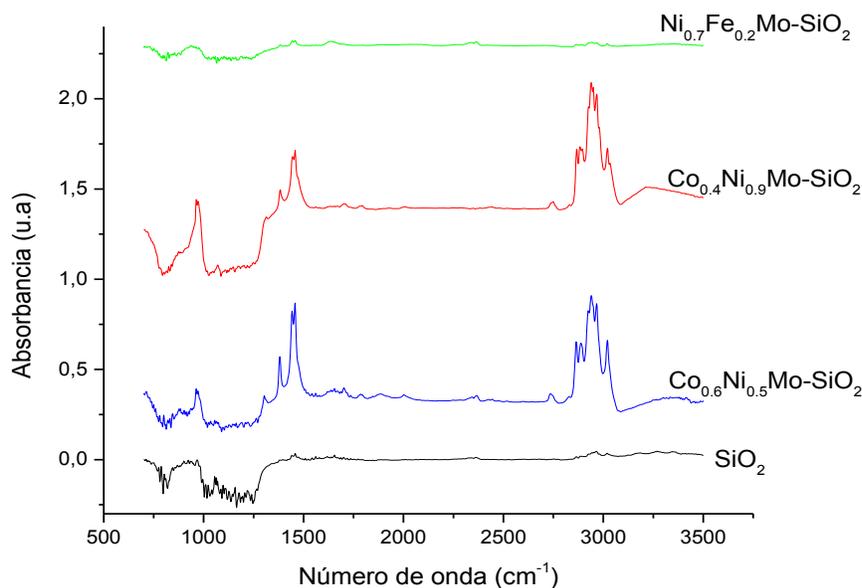


Figura 10.4. Espectros de IR correspondientes a la adsorción de transbuteno sobre los catalizadores soportados por SiO_2 a -50°C

En las figuras 10.5 y 10.6, se representan las curvas asociadas a la desorción de la señal de transbuteno ubicada a 2937 cm^{-1} y se puede estimar cualitativamente la energía de adsorción sobre los sitios activos del catalizador. A partir de la figura 10.5, se deduce el siguiente orden de energía de adsorción $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo-Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}_{0.4}\text{Mo-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}_{0.5}\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$. En el caso de los catalizadores depositados sobre SiO_2 el orden fue $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo-SiO}_2 < \text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Mo-SiO}_2 < \text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-SiO}_2$ (figura 10.6).

La fuerza de adsorción del transbuteno sobre los catalizadores podría darnos un indicio de la velocidad de desorción de los productos. Considerando el orden observado, se podría establecer que los catalizadores en base a Fe favorecerían la desorción de los productos desulfurados, mientras que los catalizadores en base a Ni tendrían velocidades de desorción de los productos más lentas y además podrían ser más susceptibles a la adsorción de otros compuestos insaturados (aromáticos, olefinas, compuestos nitrogenados, etc.) presentes en los gasóleos.

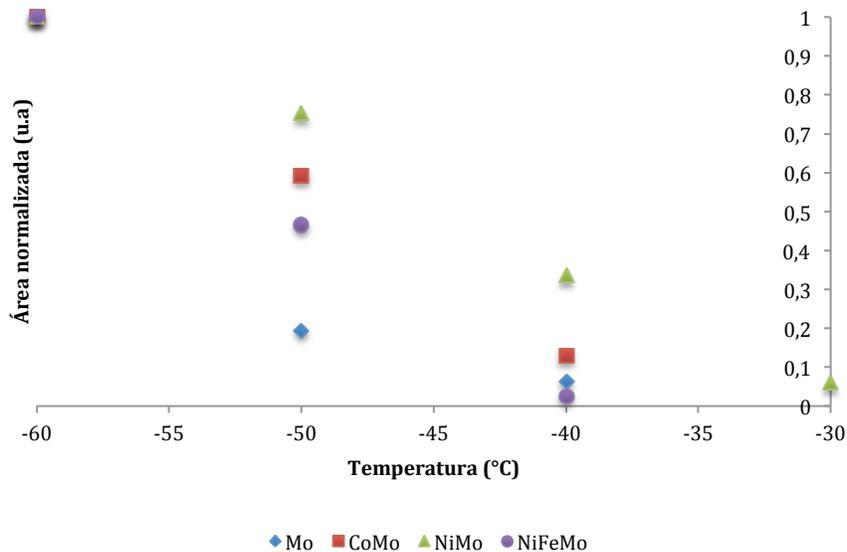


Figura 10.5. Representación gráfica del área de la señal ubicada a 2937 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción de transbuteno sobre los catalizadores soportados por Al₂O₃ en función de la temperatura

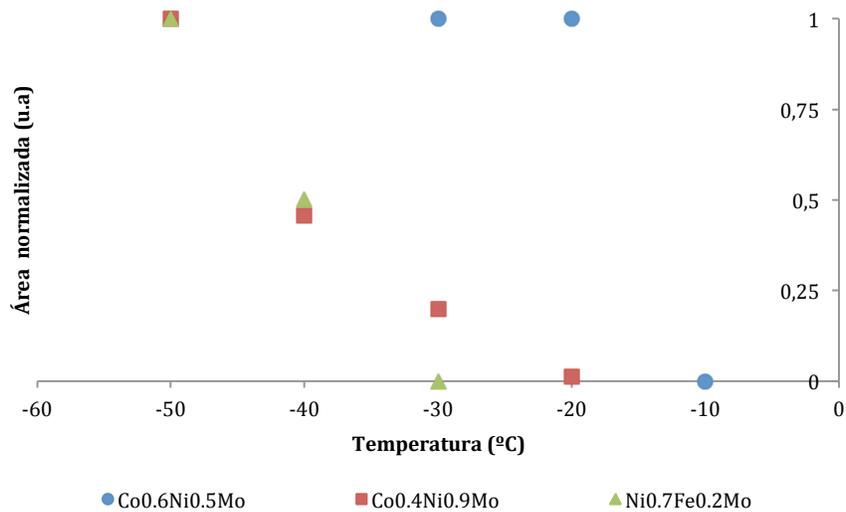


Figura 10.6. Representación gráfica del área de la señal ubicada a 2937 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción de trans-buteno sobre los catalizadores soportados por SiO₂ en función de la temperatura

10.1.4. Acidez de los catalizadores determinada mediante la adsorción de CO sobre los sitios activos

La presencia de grupos OH-Si en la superficie de los catalizadores depositados sobre SiO₂, se evidenció mediante el análisis de adsorción de CO y la banda asociada a la vibración del CO sobre grupos OH a 2156 cm⁻¹ [2]. En la tabla 10.1, se reflejan las energías de adsorción y el recubrimiento relativo de CO, y se puede apreciar que los valores de energía se mantienen constantes (40 KJ/mol), mientras que el recubrimiento de CO está alrededor de 10%, los valores de 20 y 1% son anómalos, consideramos que puede haber error en estas medidas, sin embargo, estos análisis no se pudieron repetir porque se realizaron fuera del país y el tiempo de las pasantías no fue suficiente.

En los catalizadores soportados por Al₂O₃, no se observaron señales asociadas a la adsorción de CO sobre sitios ácidos tipo Lewis o Bronsted.

Tabla 10.1. Energía de adsorción y recubrimiento relativo de CO sobre los grupos OH de los catalizadores

| Catalizador | Energía de adsorción de CO sobre la banda a 2156 cm ⁻¹ (KJ/mol) ± 20% | Recubrimiento de CO (%) |
|---|--|-------------------------|
| SiO ₂ | 44 | 10 |
| Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-SiO ₂ | 40 | 13 |
| Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-SiO ₂ | 40 | 8 |
| Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-SiO ₂ | 47 | 20 |
| Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-SiO ₂ | 40 | 1 |

10.1.5. Contenido de carbón de los catalizadores determinado mediante XPS

El espectro de XPS correspondiente a C (2s) reveló una señal a 284,5 eV, la cual ha sido identificada para enlaces C-C en residuos carbonosos [3]. Este resultado valida la hipótesis de que la fase activa se encuentra depositada sobre el material carbonoso generado durante la activación del precursor catalítico.

Las relaciones atómicas C/Al(Si) mostradas en la tabla 10.2 nos permiten inferir:

1. La superficie de la Al_2O_3 modificada está más recubierta con C que la superficie del SiO_2 , debido probablemente a que posee menos grupos OH en la superficie y estos son modificados completamente, cubriendo toda el área del catalizador.
2. El catalizador en base a $\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-SiO}_2$ posee un bajo recubrimiento de C en la superficie, estudios realizados anteriormente ^[4], han propuesto que el bajo porcentaje de carbón sobre los catalizadores puede deberse a la alta actividad hidrogenante del Ni.
3. La relación C/Al de los catalizadores se mantiene entre 0,3-0,4. Con excepción del catalizador $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo}$ en donde es igual a 0,77.
4. La relación C/Si de los catalizadores, está comprendida entre 0,40-0,92.

Tabla 10.2. Relación atómica C/Al (Si)

| Catalizador | C/Al (Si) |
|---|-------------|
| Al_2O_3 | 1,14 |
| Mo- Al_2O_3 | 0,32 |
| $\text{Co}_{0.4}\text{Mo-}\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,41 |
| $\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-}\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,02 |
| $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-}\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,77 |
| $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Mo-}\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,31 |
| $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo-}\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,39 |
| SiO_2 | 0,74 |
| $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-SiO}_2$ | 0,92 |
| $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.9}\text{Mo-SiO}_2$ | 0,63 |
| $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Mo-SiO}_2$ | 0,40 |
| $\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo-SiO}_2$ | 0,45 |

10.2. Reactividad de las familias de azufre

Luego de analizar los resultados obtenidos, en cuanto a la reactividad de las familias de los compuestos organosulfurados frente a las series de catalizadores sintetizados, podría establecer que la reactividad está relacionada con el catalizador tipo de catalizador, como se aprecia en la figura 10.7. Estudios reportados ^[5], han determinado el siguiente

orden de reactividad para las diferentes especies de compuestos organosulfurados presentes en HVGO a una temperatura de 382 °C: $f_{BT} > f_{BNT} > f_{FNT} = f_{DBT}$.

La reactividad de los compuestos organosulfurados frente a los catalizadores de HDT depende de los siguientes factores:

1. Posibilidad para adsorberse sobre los sitios activos del catalizador.
2. Densidad electrónica del átomo de azufre en el tipo de compuesto considerado.
3. Capacidad de la molécula para sufrir hidrogenación.

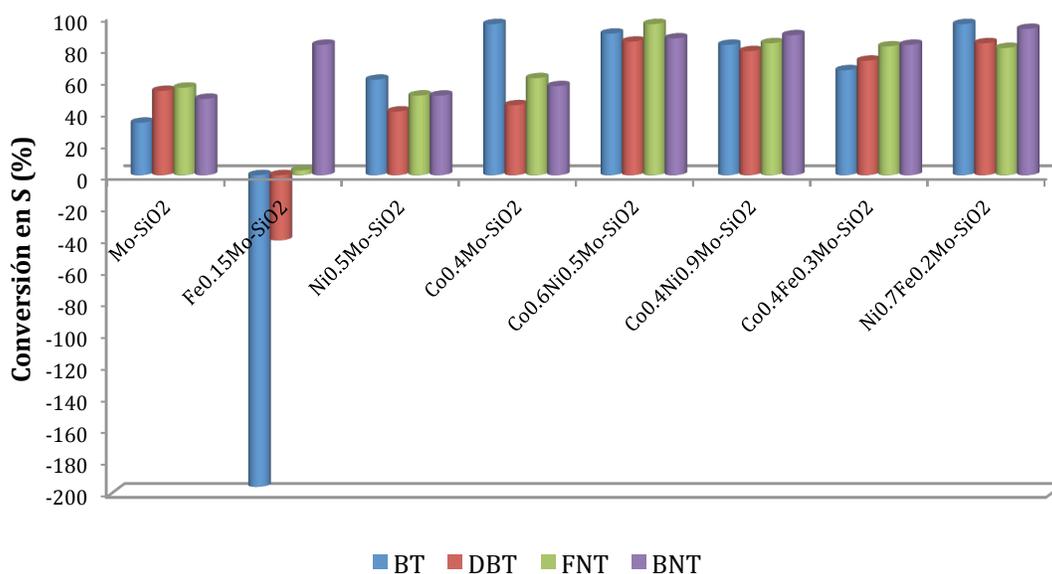


Figura 10.7. Conversión en S de los catalizadores sintetizados en VGO

La distribución de los compuestos organosulfurados está determinada por especies con un gran número de cadenas unidas a ellos, así que, factores estéricos considerables se podrían esperar para estas moléculas. Los impedimentos estéricos disminuyen la posibilidad de los compuestos de adsorberse sobre los sitios activos del catalizador, por lo que su reactividad disminuye. Las moléculas organosulfuradas con mayor densidad electrónica en el átomo de azufre tienen mayor reactividad.

Basados en el modelo de los compuestos organosulfurados en fracciones de petróleo de bajo punto de ebullición, varios estudios [6-9] han establecido, que la desulfuración de fracciones de crudo pueden proceder vía desulfuración directa o vía hidrogenación. La hidrogenación de anillos aromáticos facilita la etapa de hidrogenólisis por la disminución del impedimento estérico y el incremento de la densidad electrónica en el átomo de azufre. Mientras mayor sea la habilidad de la molécula de ser hidrogenada, mayor es su capacidad para eliminar azufre. El orden de enlace, de un enlace insaturado el cual necesita ser hidrogenado previamente para sufrir hidrogenólisis, está relacionado con la capacidad de hidrogenación de la molécula. A mayor orden de enlace, mayor es la capacidad del enlace de hidrogenarse [10].

La reactividad de los compuestos organosulfurados puede ser explicada en función de mecanismos de reacción propuestos para moléculas modelos.

10.2.1. Mecanismo de reacción del BT

En un estudio en fase de vapor a altas presiones [10], se propuso que el benzotiofeno puede reaccionar por las dos vías propuestas, la de desulfuración directa y la de hidrogenación, como se puede observar en la figura 10.8. Otros estudios [5,11] determinaron que los sustituyentes presentes en el BT reducen la velocidad de reacción y producen especies dihidrogenadas ($k_1 > k_3$), y los BT que poseen órdenes de enlaces grandes, facilitan la rápida hidrogenación y aumenta la velocidad de reacción.

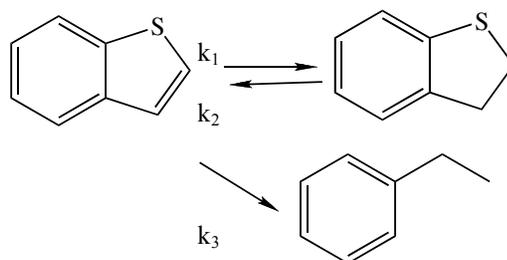


Figura 10.8. Mecanismo de reacción del BT [10]

10.2.2. Mecanismo de reacción del DBT

Autores han sugerido [11,13], sobre los mecanismos de reacción del DBT que la desulfuración de estas moléculas puede llevarse a cabo por la vía de desulfuración directa o hidrogenación, pero la selectividad de la vía de reacción va a depender notablemente del metal promotor del catalizador, cuando se utiliza Ni como metal promotor la selectividad hacia la DDS disminuye, como consecuencia de un aumento en la hidrogenación del DBT. Cuando el metal promotor es Co la selectividad hacia la DDS aumenta.

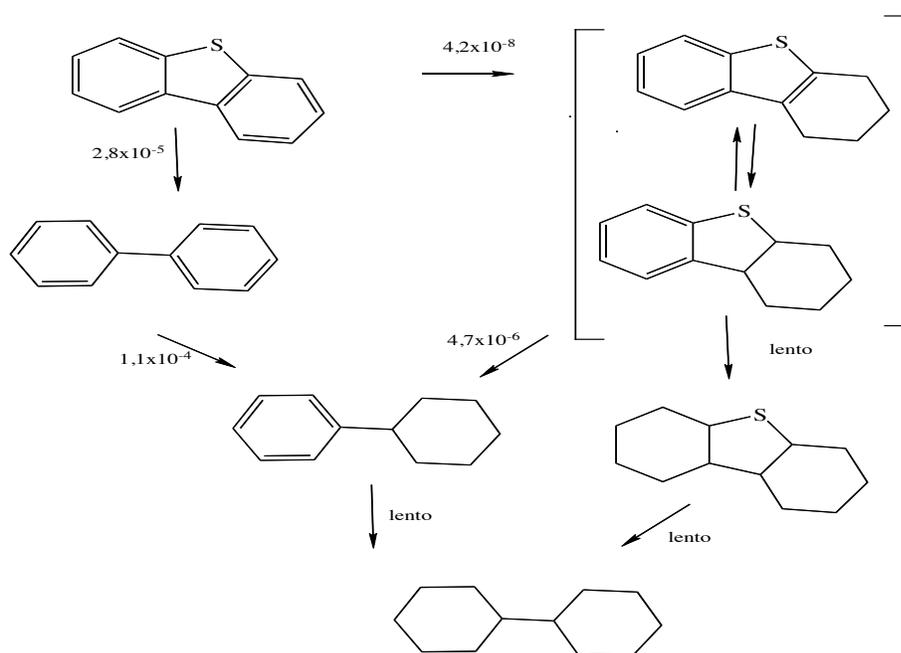


Figura 10.9. Mecanismo de reacción del DBT [11] (constantes de velocidad expresadas en L/(gcat. seg)

10.2.3. Mecanismo de reacción del BNT

Los benzonaftatíofenos son los compuestos más pesados de azufre presentes en las fracciones de petróleo. Se han estudiado las vías de reacción de HDS de dos isómeros estructurales del BNT [14,15], el B[b]N[2,3-d]T y el B[b]N[1,2-d]T, siendo en ambos compuestos las velocidades de hidrogenación e hidrogenólisis comparables. La velocidad

de hidrogenólisis del anillo saturado adyacente al átomo de azufre en el B[b]N[2,3-d]T es 4 veces mayor que en el B[b]N[2,3-d]T sin hidrogenar. Sin embargo, para el B[b]N[1,2-d]T las velocidades de reacción del compuesto hidrogenado son 2 órdenes de magnitud mayor que el de la molécula sin hidrogenar, las razones de estas diferencias se desconocen. Los mecanismos se pueden observar en las figuras 10.10 y 10.11.

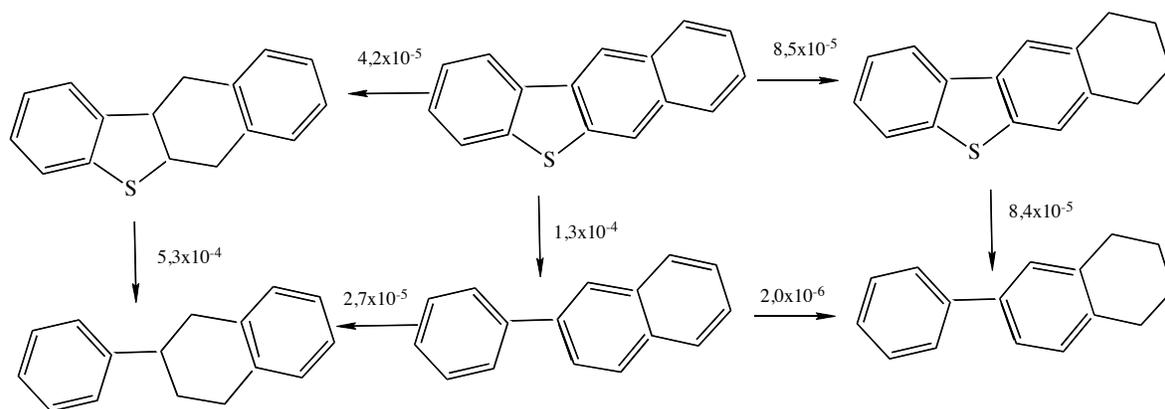


Figura 10.10. Mecanismo de reacción del B[b]N[2,3-d]T ^[14] (constantes de velocidad expresadas en L/(gcat.seg))

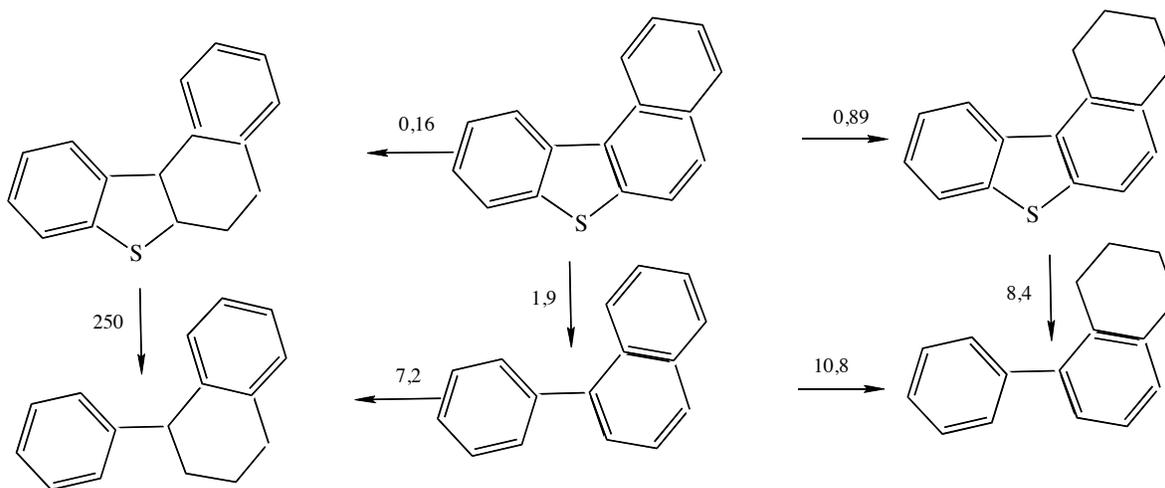


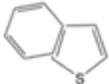
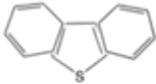
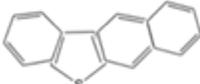
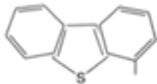
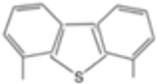
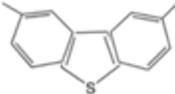
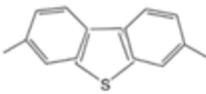
Figura 10.11. Mecanismo de reacción del B[b]N[1,2-d]T ^[16] (velocidades relativas de reacción)

En base a los mecanismos de reacción de HDS estudiados, podríamos explicar las diferencias en las reactividades observadas son consecuencia de:

1. Los BT poseen órdenes de enlaces grandes que facilitan la rápida hidrogenación del anillo insaturado y aumentan la velocidad de reacción, especialmente cuando se emplean catalizadores en base a Ni.
2. El DBT, reacciona principalmente vía hidrogenólisis, por lo que se ven favorecidas las reacciones empleando catalizadores en base a Co.
3. La vía de hidrogenación es importante para las moléculas organosulfuradas con múltiples anillos aromáticos, como el BNT. Los BNT reaccionan preferentemente vía hidrogenación, dada a la fácil hidrogenación del primer anillo aromático. La hidrogenación de los BNT puede conducir a la formación de dos tipos de intermediarios, el primero a causa de la hidrogenación del anillo adyacente al átomo de azufre y el segundo por la hidrogenación del anillo más alejado al átomo de azufre. La hidrogenólisis del primer compuesto, es más rápida debido a la alta densidad electrónica en el átomo de azufre. Por esta razón, en el catalizador no promovido en base a Mo varía significativamente la distribución de las familias organosulfuradas, sin que ocurra una eliminación efectiva del azufre.
4. En el caso de las moléculas de la familia de los FNT, se ha establecido que la velocidad de hidrogenación del primer anillo aromático es difícil al igual que en el fenantreno (hidrocarburo análogo al FNT), a causa de que la hidrogenación del primer anillo es más baja que para los compuestos que contienen solo 2 anillos aromáticos [16,17].

Los mecanismos de reacción estudiados, también nos podrían ayudar a comprender la aparición de la mayor cantidad de compuestos organosulfurados después de reacción y el aumento de la concentración de azufre de algunas familias después de la reacción de HDS.

Tabla 10.3. Reactividad de algunos dibenzotiofenos sustituidos^[12]

| Compuestos | Velocidad de pseudo-primer orden (L/gcat) | Constante de velocidad (min ⁻¹) |
|---|---|---|
|  Thiopheno | 1,38 x10 ⁻³ | |
|  Benzotiofeno | 8,11 x10 ⁻⁴ | >0.20 (CoMo)>0.20 (NiMo) |
|  Dibenzotiofeno | 6,11 x10 ⁻⁵ | |
|  Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno | 1,61 x10 ⁻⁴ | |
|  4-metildibenzotiofeno | 6,64 x10 ⁻⁶ | 0.018 (CoMo) 0.020 (NiMo) |
|  4,6-dimetildibenzotiofeno | 4,92 x10 ⁻⁶ | 0.006 (CoMo) 0.008 (NiMo) |
|  2,8-dimetildibenzotiofeno | 6,72 x10 ⁻⁵ | |
|  3,7-dimetildibenzotiofeno | 3,53 x10 ⁻⁵ | |

Como se pudo observar en los mecanismos de reacción de las moléculas de organosulfuradas, los compuestos más complejos y refractarios poseen velocidades de hidrogenación más lentas que la hidrogenólisis del compuesto hidrogenado, es por esta razón que los catalizadores trimetálicos en base a CoNiMo, los cuales poseen sitios activos hidrogenantes e hidrogenolizantes favorecen la desulfuración de este tipo de moléculas.

Los resultados obtenidos en cuanto a la reactividad de las familias de los compuestos organosulfurados, son congruentes con las velocidades de reacción reportadas

[11,19] para cada uno de los compuestos representativos de cada familia, como se pueden observar en la tabla 10.3.

10.3. Reactividad de los DBT y sus derivados alquilados

El mecanismo de reacción de los dimetil-DBT, se ha propuesto [13,20,21] puede seguir las vía de desulfuración directa o hidrogenación y se ha determinado [20] que las constantes de velocidad de las dos rutas son comparables. La hidrogenación y la desulfuración directa de los DMDBT son competitivas, debido a que la desulfuración sucesiva de los intermediarios hidrogenados es siempre rápida.

Estudios realizados [11,18], evaluaron las constantes de velocidad de desulfuración de dibenzotiofenos alquilados y demostraron que los sustituyentes ejercen un efecto reductor en la velocidad de reacción, principalmente para los sustituidos en posiciones 4 y/o 6. En la tabla 10.3, se pueden observar las velocidades de reacción de cuatro derivados alquílicos del DBT y se aprecia claramente como a medida que están más cerca los sustituyentes al átomo de azufre la velocidad de la reacción disminuye.

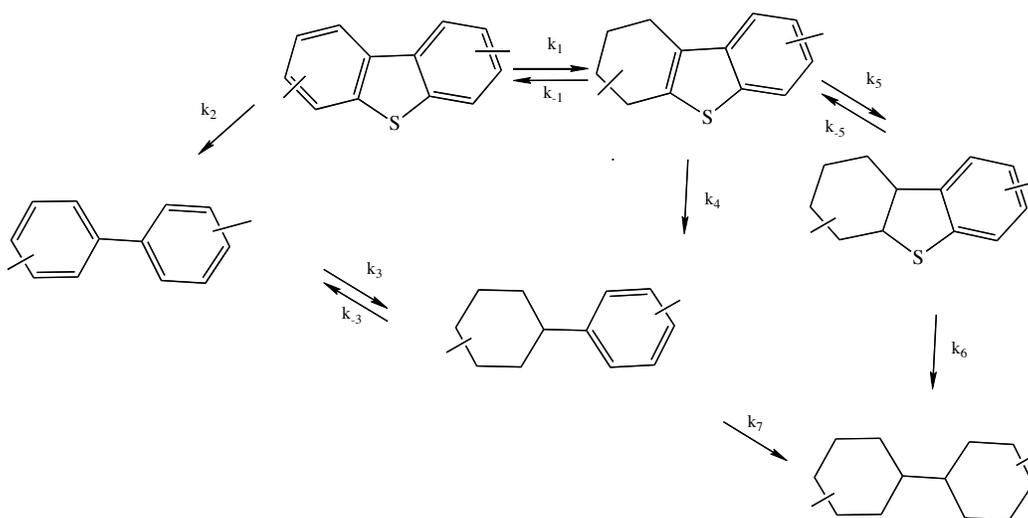


Figura 10.12. Mecanismo de reacción de los mono y dimetil-DBT [13,20,21]

Un aspecto que se puede resaltar de la tabla 10.3, es la reactividad del 4-metil-DBT, la cual es sólo 1 orden de magnitud menor a la del 4,6-dimetil-DBT, esto indicaría que no debe ser significativo el efecto estérico de los grupos metilos y por lo tanto sugiere que la adsorción de los compuestos no puede ser vía “frontal” del átomo de azufre ^[19]. Si la adsorción frontal fuera predominante la constante de velocidad para la HDS del 4,6-dimetil-DBT, debería ser menor en muchos órdenes de magnitud a la constante de velocidad del 4-metil-DBT, por lo que muchos autores han reportado que la adsorción de las moléculas con sustituyentes en posiciones 4 y/o 6 debe ocurrir vía sistema π y la vía de reacción predominante debe ser la hidrogenación.

Investigaciones recientes ^[19,22,23], han evaluado las velocidades de reacción de 4,6-dimetil-DBT, empleando catalizadores en base a Mo, NiMo y CoMo. El estudio ^[22] de las velocidades de reacción de HDS del 4,6-DMDBT, estableció que dichas velocidades son comparables con la de los catalizadores de Mo en la HDS del DBT, lo cual indica que el 4,6-dimetil-DBT no es intrínsecamente menos reactivo. En este trabajo se determinó que la hidrogenación del 4,6-dimetil-DBT es 10 veces mayor que la desulfuración directa, mientras que la relación de k_{DDS}/k_H para la reacción de HDS del DBT es cercana a 2. Esta clara preferencia por la vía de reacción de cada reactivo fue atribuida a la geometría de adsorción del reactivo en los sitios activos del catalizador y no a la morfología de la fase activa.

Klimova y colaboradores ^[22], realizaron un estudio empleando catalizadores en base a CoMo y NiMo en la reacción de HDS del 4,6-dimetil-DBT determinó que la vía de hidrogenación fue más pronunciada en la HDS de DBT y 4,6-dimetil-DBT empleando catalizadores en base a NiMo que cuando se emplearon catalizadores en base a CoMo. Cuando los catalizadores utilizados fueron en base a CoMo, la velocidad de la HYD para el DBT fue cercana a la del 4,6-dimetil-DBT, sin embargo, la vía de desulfuración directa no fue tan importante como la del DBT. En este trabajo se estableció que la ruta de hidrogenación es la más significativa para la reacción del 4,6-dimetil-DBT y que las constantes de velocidad de los catalizadores en base a NiMo son mayores a las constantes

de velocidad de los catalizadores en base a CoMo, por lo que los catalizadores en base a NiMo favorecen la desulfuración de moléculas más impedidas que los catalizadores en base a CoMo. Los resultados obtenidos en estas investigaciones son congruentes con nuestros resultados, ya que el catalizador en base a NiMo fue más activo hacia la eliminación de las moléculas de azufre más impedidas que el catalizador de CoMo. En el caso de los catalizadores en base a Fe, pensamos que la mayor eliminación de las moléculas más impedidas se podría deber a la mayor actividad hidrogenolizante de estos catalizadores.

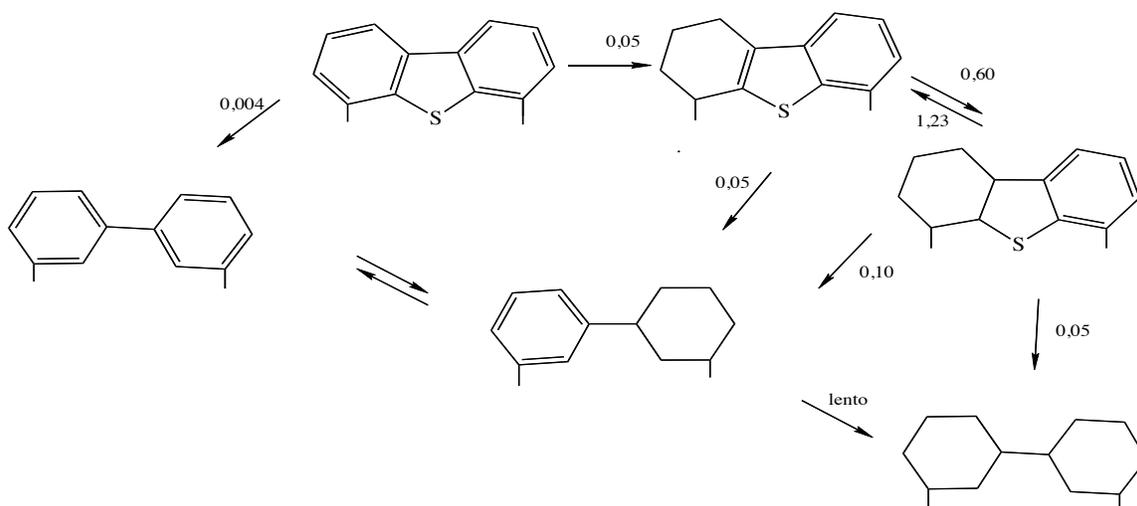


Figura 10.13. Mecanismo de reacción del 4,6-dimetil-DBT ^[21] (constantes de velocidad expresadas en mol/(g.min)

En la figura 10.13, se observan las posibles vías de reacción para el 4,6-dimetil-DBT y las constantes de velocidad empleando un catalizador en base a NiMo y se puede observar que las constantes de hidrogenación de la molécula 4,6-dimetil-DBT y la de sus intermediarios hidrogenados son mayores que la constante de desulfuración directa. En este estudio ^[21], se concluyó que las constantes de hidrogenación del 4,6-dimetil-DBT y sus intermediarios son mayores que las constantes de hidrogenación de DBT y sus intermediarios, se atribuyó este aumento a los grupos metilos, ya que estos promueven la hidrogenación del anillo aromático (con adsorción π paralela a la superficie del catalizador) probablemente por donación electrónica.

10.3. Análisis de la morfología y actividad de los catalizadores trimetálicos

10.3.1. Correlación entre las relaciones atómicas de los metales obtenidas mediante XPS y la conversión en S de los catalizadores

Al evaluar las conversiones en S de los catalizadores en base a CoNiMo en función de las relaciones atómicas de los metales promotores, calculadas mediante XPS (fig. 10.14), se observó que la conversión de los catalizadores en base a CoNiMo aumentó a medida que la superficie de la fase activa estaba más enriquecida con Co que con Ni (fig. 10.14). A pesar de observarse esta tendencia, no se podría asegurar que durante la reacción de HDS la composición de la fase activa sea igual a la determinada durante nuestros análisis, debido a que las muestras no fueron analizadas una vez sulfuradas y en algunos casos el Ni se encontraba como oxisulfuro o en forma de óxido, trayendo como consecuencia que el contenido de Ni sulfurado fuera menor al total.

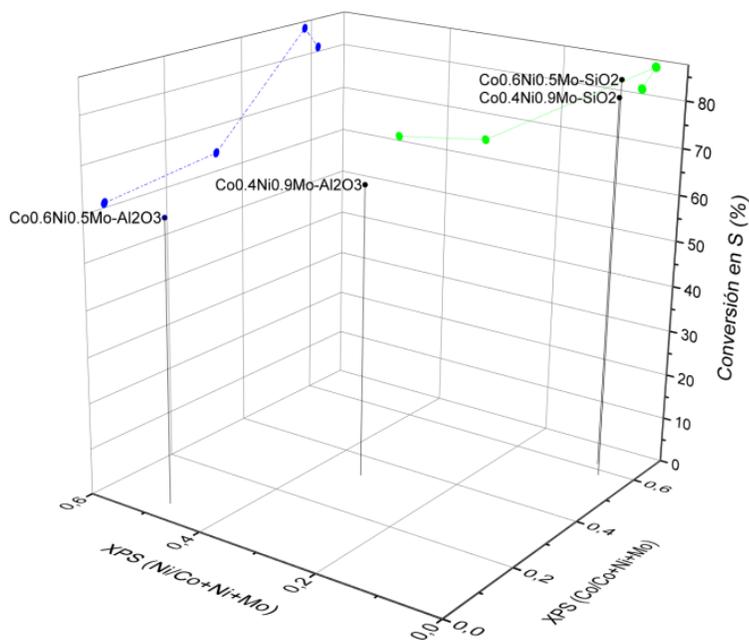


Figura 10.14. Representación gráfica de la conversión en S en función de las relaciones atómicas de los metales precusores en la fase activa, obtenidas mediante XPS, ($^{\circ}$) corresponde a la proyección de la relación atómica de Co con la conversión y ($^{\circ}$) a la proyección de la relación atómica de Ni con la conversión

La conversión en S de los catalizadores en base a NiFeMo aumenta proporcionalmente con la relación atómica de Ni y la relación atómica de Fe es igual a 0,07, como se detalla en la figura 10.15.

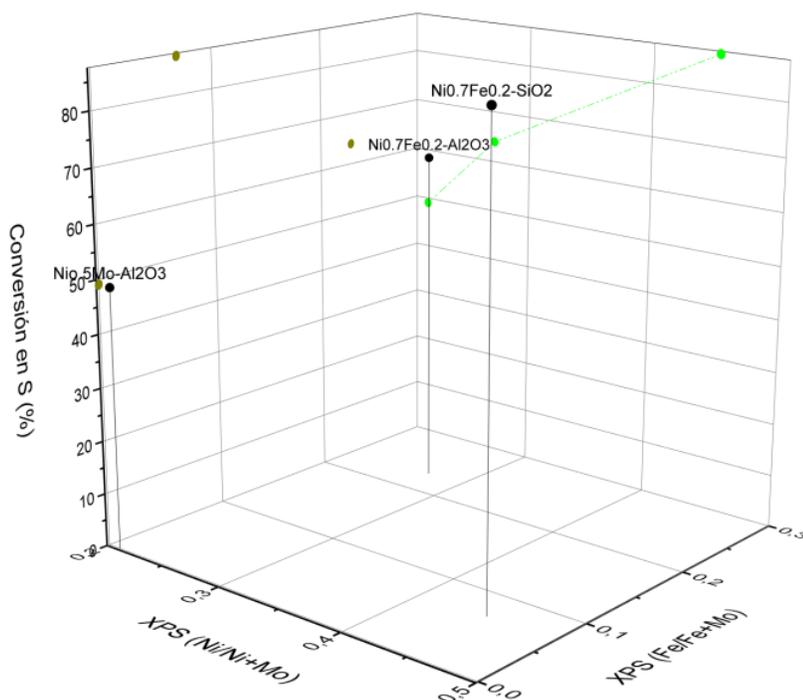


Figura 10.15. Representación gráfica de la conversión en S en función de las relaciones atómicas de los metales precursores en la fase activa, obtenidas mediante XPS, (°) corresponde a la proyección de la relación atómica de Ni con la conversión y (°) a la proyección de la relación atómica de Fe con la conversión

10.3.2. Influencia de los metales promotores en la conversión en S de los catalizadores trimetálicos

El efecto de los metales promotores Co y Ni sobre la actividad catalítica del Mo es indiscutible y proporcional a la energía de adsorción de CO sobre los sitios de Mo. En la figura 10.16 se observa que la energía de adsorción es mayor para los catalizadores bimetálicos promovidos por Ni o Co, que para el catalizador sin promover de Mo, estos

resultados se corresponden con lo expuesto en un estudio teórico [24] en el cual se propone que la energía de adsorción para el Mo sin promover en la arista de S es igual a 0,1 eV, mientras que la adsorción sobre Mo en la arista metálica promovida con un 25 % de Co o Ni es igual a 1,30 y 0,86 eV respectivamente.

La presencia de un segundo metal favorece aún más la actividad de los catalizadores, sin embargo se observa que la conversión se mantiene constante para todos los catalizadores trimetálicos (probablemente se esté alcanzando una condición de equilibrio), al aumentar la energía de adsorción de CO sobre los sitios de Mo promovidos, como se sugiere en la figura 10.16.

De los resultados expresados en la figura 10.16, se puede plantear el siguiente orden para la energía de adsorción de CO sobre los sitios de Mo_{4c}: Ni_{0.7}Fe_{0.2}Mo-Al₂O₃ < Co_{0.4}Fe_{0.3}Mo-Al₂O₃ < Mo-Al₂O₃ < Co_{0.4}Ni_{0.9}Mo-Al₂O₃ < Ni_{0.5}MoAl₂O₃ < Co_{0.4}MoAl₂O₃ < Co_{0.6}Ni_{0.5}Mo-Al₂O₃. La adición de Fe a los catalizadores trimetálicos disminuye la energía de adsorción de CO sobre los sitios de Mo_{4c}.

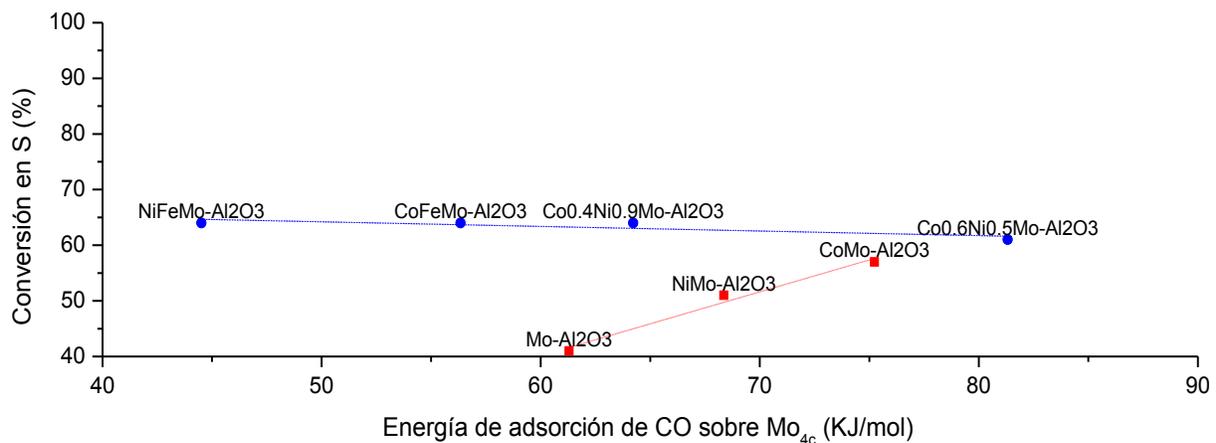


Figura 10.16. Relación entre la conversión en S y la energía de adsorción de CO sobre Mo

A partir de la tabla 10.4 se puede inferir acerca de los sitios Co_{4c}, Ni_{4c} y Fe, lo siguiente:

- Al disminuir la relación atómica de Co en los catalizadores en base a CoNiMo, disminuye apreciablemente la energía de adsorción de CO sobre los sitios de Co_{4c}.
- La energía de adsorción sobre los sitios Ni_{4c}, se mantiene constante en los catalizadores en base a CoNiMo. Sin embargo, es menor a la del catalizador en base a NiMo.
- La energía de adsorción sobre Co_{4c} en el catalizador en base a CoFeMo, es menor a la energía de adsorción sobre el catalizador en base a CoMo.
- La energía de adsorción sobre Ni_{4c} en el catalizador en base a NiFeMo, no varía significativamente con respecto al del catalizador en base a NiMo.
- Los sitios de Fe poseen una alta energía de adsorción de CO, tanto en el catalizador en base a CoFeMo, como en el de NiFeMo.

Tabla 10.4. Energías de adsorción de CO sobre los sitios Co_{4c}, Ni_{4c} y Fe

| Catalizador | Energía de adsorción de CO (KJ/mol)± 20% | | |
|---|--|------------------|----|
| | Co _{4c} | Ni _{4c} | Fe |
| Co _{0.4} Mo-Al ₂ O ₃ | 90 | - | - |
| Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | - | 90 | - |
| Co _{0.6} Ni _{0.5} Mo-Al ₂ O ₃ | 100 | 60 | - |
| Co _{0.4} Ni _{0.9} Mo-Al ₂ O ₃ | 30 | 50 | - |
| Co _{0.4} Fe _{0.3} Mo-Al ₂ O ₃ | 60 | - | 90 |
| Ni _{0.7} Fe _{0.2} Mo-Al ₂ O ₃ | - | 70 | 80 |

10.3.3. Correlación entre el recubrimiento relativo de CO y la conversión en S de los catalizadores en base a CoNiMo

La conversión en S disminuye a medida que el recubrimiento relativo de CO sobre Mo_{4c} aumenta, como se aprecia en la figura 10.17. Igualmente, se observa en la figura 10.16 que existe mayor concentración de sitios Mo_{4c} en los catalizadores en base a CoMo y NiMo

que en los catalizadores en base a CoNiMo, lo cual es de esperarse debido a que el contenido de Mo en los catalizadores trimetálicos es menor.

No se observó una dependencia clara de los porcentajes de conversión en S con las energías de adsorción o el recubrimiento relativo de CO, sobre los sitios activos de Co y Ni de los catalizadores en base a CoNiMo.

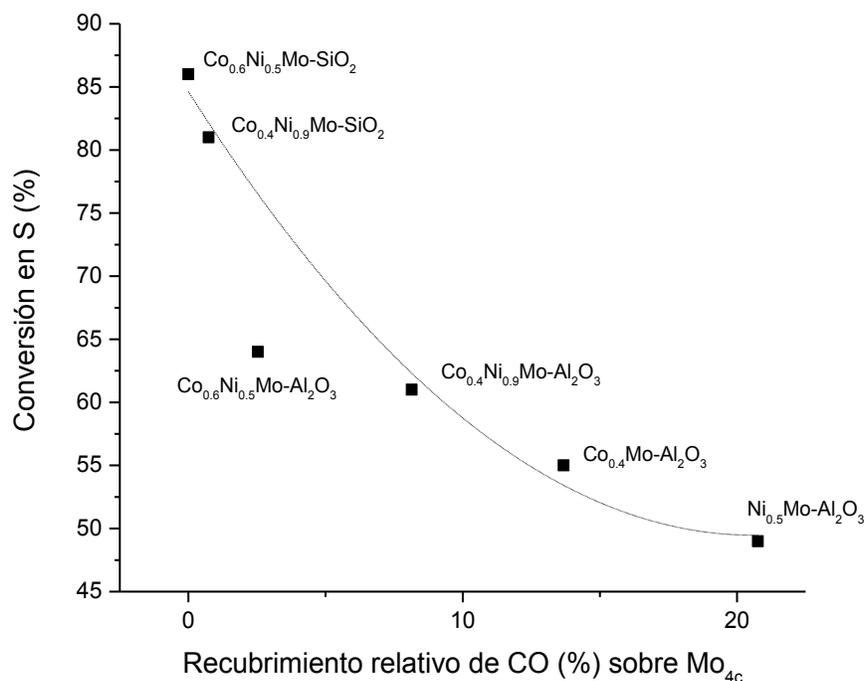


Figura 10.17. Recubrimiento relativo de CO sobre Mo_{4c} en función de la conversión en S

10.3.3. Correlación entre la energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de los catalizadores en base a CoNiMo y la conversión en S de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados

El aumento de la conversión en S de las familias f_{BT}, f_{DBT} y f_{FNT}, pareciera estar relacionado directamente con la energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de Ni_{4c}, como se señala en la figura 10.18. La mayor conversión en S de las familias

organosulfuradas fue obtenida con el catalizador $\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mo-SiO}_2$, el cual posee una energía de adsorción de CO sobre Ni_{4c} igual a 90 KJ/mol.

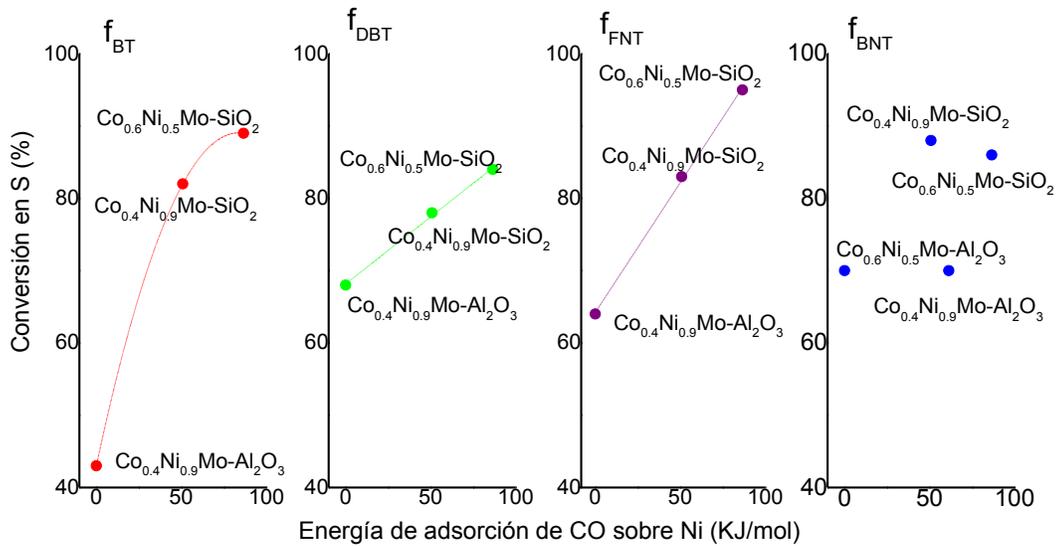


Figura 10.18. Representación gráfica de la energía de adsorción de CO sobre Ni_{4c} en función de la conversión en S de las diferentes familias de los compuestos organosulfurados

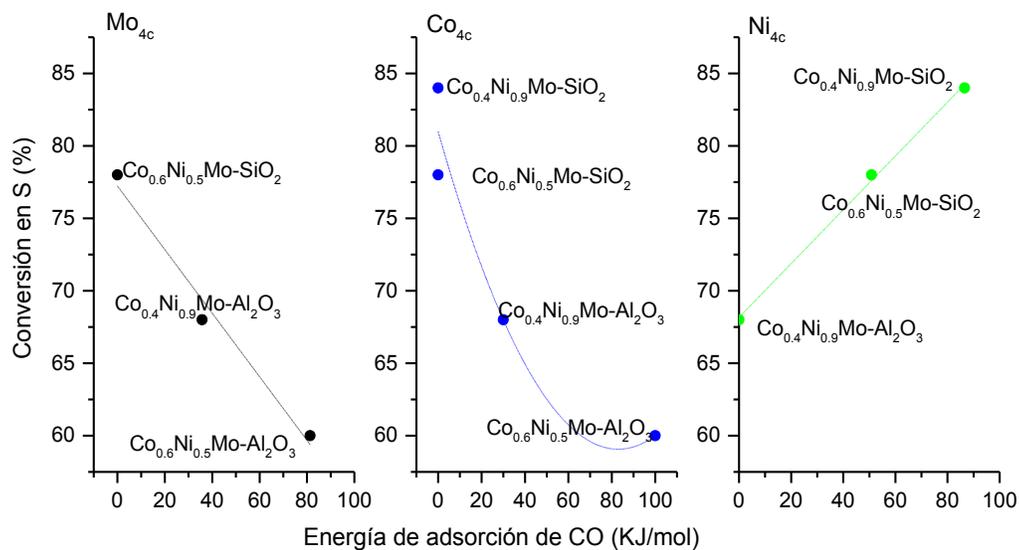


Figura 10.19. Representación gráfica de la energía de adsorción de CO sobre Mo, Co y Ni en función de la conversión en S de la f_{DBT}

En los sitios activos de Mo y Co, sólo se observó una relación entre la conversión en S de la f_{DBT} y la energía de adsorción de CO, como se puede constatar en la figura 10.19. Se determinó que a mayores energías de adsorción de CO, la conversión de la familia de los dibenzotiofenos disminuye, este resultado corrobora que efectivamente es la fase de NiS la que favorece la conversión de este tipo de moléculas, posiblemente por la capacidad del Ni de producir $H\cdot$ y regenerar el sitio activo.

10.3.4. Correlación entre la energía de adsorción del CO sobre los sitios activos de los catalizadores y la conversión en S de los compuestos 4-MDBT y 4,6-DMDBT

La conversión en S de los compuestos refractarios 4-MDBT, 4-etil-DBT y 4,6-DMDBT se ve desfavorecida con el aumento de la energía de adsorción de los sitios activos de Mo_{4c} y Co_{4c} , como se muestra en la figura 10.20.

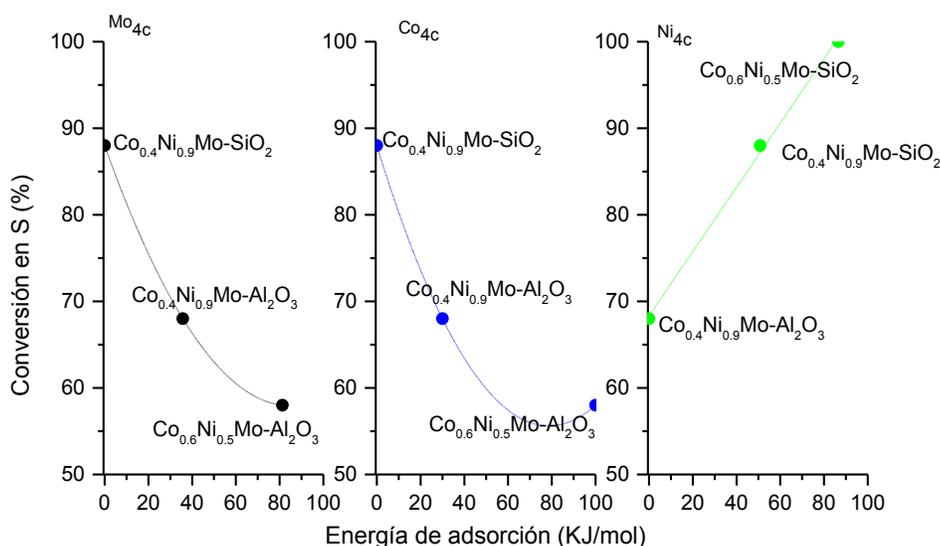


Figura 10.20. Representación gráfica de la energía de adsorción de CO sobre Mo, Co, Ni en función de la conversión en S del 4-metil-DBT

El aumento de la energía de adsorción de CO sobre los sitios en base a Ni_{4c} promueve la conversión de 4-MDBT. Sin embargo, la conversión para 4,6-DMDBT, se mantiene constante a partir de la energía de adsorción de 40 KJ/mol, resultado que podría ser justificado suponiendo que los sitios activos están ocupados por moléculas de las f_{FNT}, f_{BNT} y compuestos nitrogenados, lo cual hace más difícil la adsorción de los compuestos refractarios.

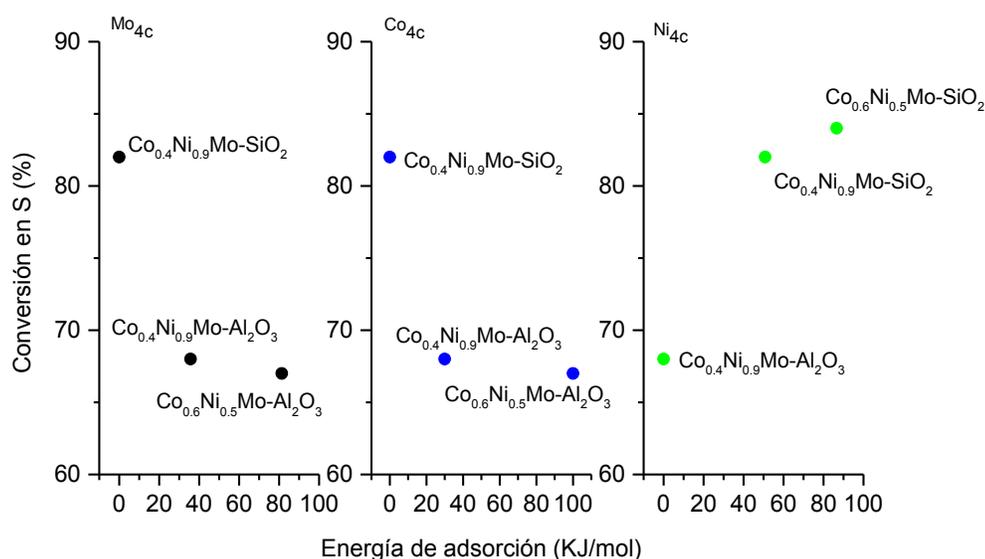


Figura 10.21. Representación gráfica de la energía de adsorción de CO sobre Mo, Co, Ni en función de la conversión en S del 4,6-dimetil-DBT

10.3.5. Sitios activos

La energía de enlace metal-azufre disminuye a medida que el recubrimiento de Co en los bordes del MoS₂ aumenta, sugiriendo que la actividad intrínseca de Co-Mo-S durante la HDS es controlada por el contenido de Co en el borde [25]. El origen de los sitios CoMoS fue explicado usando un modelo de promoción electrónica [26]. Según este modelo la única y específica actividad de los promotores está relacionada a los electrones donados del Co al Mo, disminuyendo la fuerza del enlace Mo-S hasta un valor óptimo para la actividad en HDS. A pesar de que los modelos estructurales son útiles para entender las propiedades de

los catalizadores, no toman en cuenta el carácter dinámico de los sitios activos, ciclos de reacción catalítica y procesos. Se ha propuesto [27], que todos los tipos de sitios activos en los catalizadores de HDT son generados por procesos dinámicos. También, se ha observado [28] que la coordinación del azufre depende fuertemente del pretratamiento o de las condiciones de reacción, y es reversible.

Investigaciones recientes [26,29] han propuesto un modelo dinámico para los sitios activos y el concepto de intercapas dinámicas [26]. Este concepto supone que los sitios activos en la HYD consisten en clusters sencillos de sulfuros de Mo sin promover localizados en las aristas de los cristalitos de MoS₂, estos tipos de sitios activos son llamados “sitios lentos”. Los sitios no promovidos con una estructura similar localizados en los bordes son sitios “vacíos” y sus propiedades catalíticas son parecidas a los sitios lentos. Los “sitios rápidos” son responsables de la hidrogenólisis del enlace C-S y consiste en sulfuros sin promover de Mo y en clusters sencillos promovidos por Co o Ni. Si esos clusters están localizados en las capas cercanas a los cristalitos de MoS₂, su combinación forma un sitio “rápido”, característico de una fase activa tipo II según la clasificación realizada por Topsoe [30,31]. Si los clusters están localizados en la misma capa, ellos forman un sitio “rápido”, característico de la fase activa tipo I, la cual es menos activa que la fase tipo II. Las condiciones de reacción empleadas poseen un rol importante en la obtención del tipo de sitio activo, debido a que los sitios “lentos” o “vacíos” y los “rápidos” pueden ser convertidos por intercambio de azufre y los metales promotores. Durante este proceso, la ruptura homolítica del enlace de hidrógeno seguido por la formación del hidruro es crucial.

La frecuencia de esas transformaciones (oscilaciones) determina la actividad catalítica. En este trabajo se propone que los sitios más activos para la HDS e HYD de las moléculas ligeras están situados sobre las láminas que contienen las partículas de la fase activa, siendo por lo tanto, más sensibles a la fase CoMoS, sin embargo las moléculas pesadas tales como DBT y 4,6-DMDBT las cuales exhiben impedimentos estéricos, son menos reactivas sobre las monocapas de la fase activa o sobre el fondo de la lámina de una estructura de monocapas localizada sobre el soporte cercano al plano basal. Otro estudio

[22] observó que la morfología de la fase NiMoS es el factor más importante durante la HDS de compuestos de la familia de los DBT. Los autores concluyeron después de analizar varios números de TOF normalizados sobre las láminas mono y multicapas, que las monocapas de MoS₂ son menos activas para la HDS de DBT y 4,6-dimetil-DBT en los catalizadores no promovidos. Sobre los catalizadores en base a NiMo, el DBT reacciona en la monocapa y en los clusters apilados NiMoS, pero el 4,6-dimetil-DBT sólo reacciona sobre la última estructura.

Los resultados obtenidos mediante XPS, adsorción de CO, y la relación de ellos, con los valores de conversión, nos permiten inferir que los sitios activos de los catalizadores sintetizados en el laboratorio, corresponden a los sulfuros puros de MoS₂, NiS, CoS y FeS. En la literatura [32-37], se ha demostrado que las fases mixtas CoMoS, NiMoS y FeMoS, actúan como precursores y a causa de la alta temperatura de sulfuración, o a la alta presión durante la reacción, son segregadas formando las fases Co₉S₈, Ni₂S₃ y/o FeS.

La promoción entre los sitios activos de nuestros catalizadores, podría ser de carácter dinámico, en donde la disociación de hidrógeno juega un papel importante en la actividad de los catalizadores. Esta hipótesis justificaría el aumento significativo en la conversión de las familias organosulfuradas y los compuestos más refractarios los cuales reaccionan preferentemente vía hidrogenación, al utilizar Ni como metal promotor en los catalizadores trimetálicos. El NiS posee una alta actividad para disociar la molécula de hidrógeno, favoreciendo la formación de H•.

Otro factor que puede estar contribuyendo al aumento de la conversión en S de los catalizadores en base a Fe, es que la presencia de este metal, aumenta la velocidad de desorción de los productos desulfurados e insaturados.

10.3.7. Influencia del soporte en la actividad de los catalizadores

Estudios previos [38-45], han demostrado que la modificación del soporte permite la formación de la capa carbonosa durante el tratamiento térmico de los precursores catalíticos, este material carbonoso minimiza las interacciones metal soporte y permite la dispersión de la fase metálica, lo cual proporciona una mayor cantidad de sitios activos del catalizador. Estos estudios, han sido confirmados con los resultados obtenidos mediante la técnica de XPS. El análisis de las señales de Al 2p, Si 2p y C 1s, determinaron que el Al y el Si se encuentran como Al_2O_3 y SiO_2 , y el C está presente como residuo carbonoso, sin que estos interactúen con la fase activa.

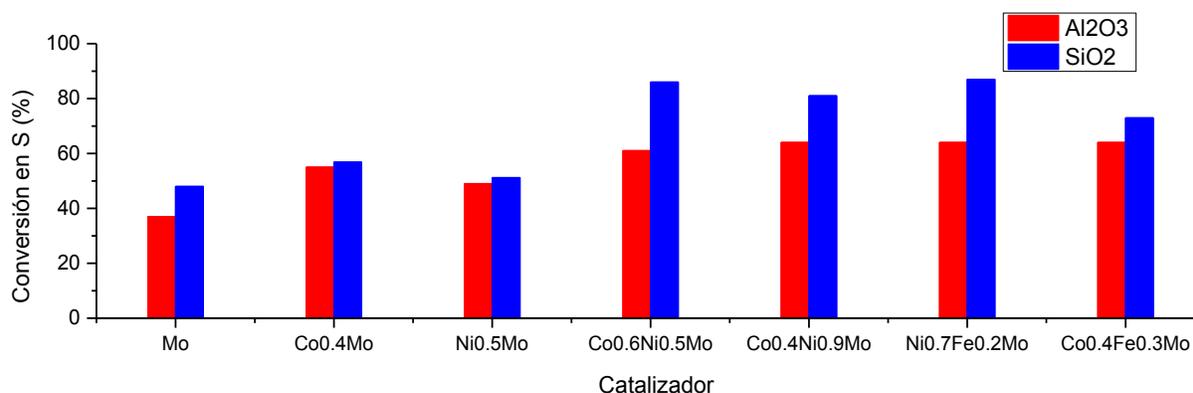


Figura 10.22. Comparación de la conversión de los catalizadores más activos depositados sobre Al_2O_3 y SiO_2

Luego de analizar todas las relaciones entre la morfología y la conversión en S de los catalizadores sintetizados, se pudieron establecer las siguientes diferencias entre los catalizadores soportados por Al_2O_3 y SiO_2 :

1. Presencia de grupos OH en la superficie de los catalizadores soportados por SiO_2 .
2. Menor relación C/Al en los catalizadores soportados por Al_2O_3 .
3. La conversión en S es mayor cuando se emplean catalizadores soportados por SiO_2 (figura 10.22).

En la figura 10.23, se observa la distribución de productos de los gasóleos hidrotratados y en la misma se distingue que los gasóleos mejorados con los catalizadores soportados por SiO₂ poseen una mayor cantidad de fracciones ligeras que los soportados por Al₂O₃, posiblemente la presencia de los grupos OH-Si favorezcan el craqueo de las moléculas más pesadas. También se puede apreciar que empleando el catalizador en base a Co_{0,4}Mo-SiO₂ se obtiene un mejor rendimiento de los destilados ligeros.

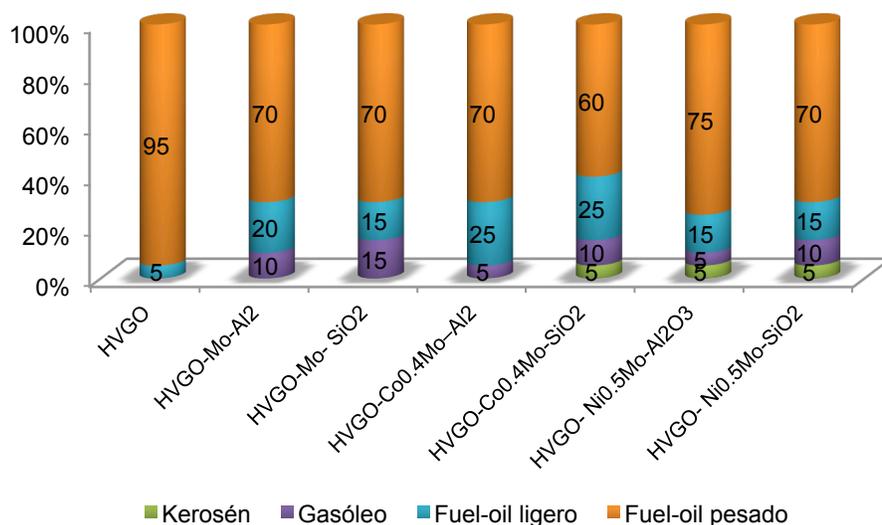


Figura 10.23. Comparación de la distribución de hidrocarburos de los gasóleos hidrotratados

10.3.8. Relación entre la morfología y la conversión en S de los catalizadores

La sinergia de los catalizadores de HDT soportados por material carbonoso se puede explicar tomando en cuenta varios factores:

1. Formación de carburos metálicos [46], depositados sobre el sulfuro metálico.
2. Formación de las llamadas fases mixtas por la interacción del metal promotor con los bordes de las láminas de WS₂ o MoS₂ [30].
3. Aumento del grado de la sulfuración.

4. Incremento en la dispersión de la fase activa.

La primera hipótesis se descarta, porque los análisis de XPS demostraron que no existe formación de carburos metálicos. La formación de fases mixtas fueron determinadas en los catalizadores bimetálicos en base a CoMo y NiMo, mediante el análisis de adsorción de CO, sin embargo, las fases de los sulfuros puros también fueron detectadas. En los catalizadores trimetálicos, sólo se determinaron los sulfuros puros. La alta actividad hacia la reacción de HDT de nuestros catalizadores, podría ser atribuida a la presencia de fases mixtas y especialmente al incremento en la dispersión de la fase activa y proponemos que la superficie de los catalizadores debe ser similar a la indicada en la figura 10.24.

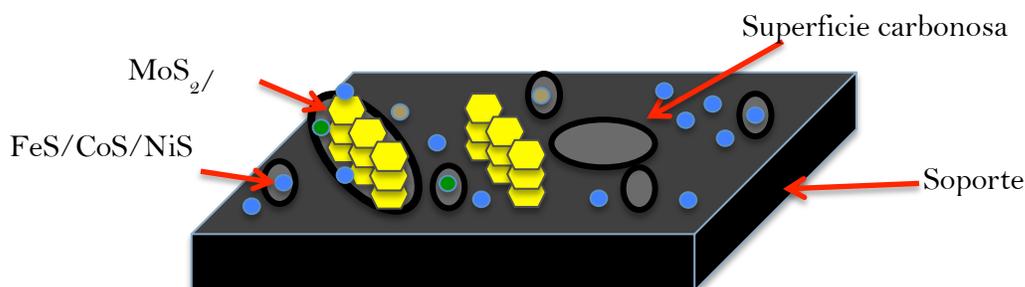


Figura 10.24. Superficie de los catalizadores sintetizados

Consideramos que la mayor actividad de los catalizadores soportados por SiO_2 en comparación con los catalizadores soportados por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, está relacionada con una mayor dispersión de la fase activa en el primero. El SiO_2 posee mayor concentración de grupos OH en la superficie y mayor tamaño de poro, garantizando una mejor modificación del soporte y una mayor accesibilidad de las moléculas organosulfuradas a los sitios activos, respectivamente.

10.4. Relación: carga-conversión en S

Al comparar los resultados obtenidos en cuanto a la conversión en azufre después de la reacción de HDT de los catalizadores sintetizados, podemos notar que el porcentaje convertido varía, al cambiar la carga utilizada, siendo siempre mayor en VGO, como se distingue en la figura 10.25. La diferencia en la conversión de los catalizadores, se podría explicar en base a la composición de los gasóleos empleados.

Las moléculas de la f_{BNT} , siguen preferentemente una vía de reacción de hidrogenación, este tipo de moléculas poseen una estructura compleja y de gran tamaño, como la concentración de la f_{BNT} en HVGO es alta, es posible que estos compuestos se estén adsorbiendo con mayor fuerza sobre los sitios activos del catalizador, impidiendo que otras moléculas se adsorban y desulfuren. El VGO posee una menor concentración de la f_{BNT} , por lo que podría existir una mayor disponibilidad de sitios activos en los catalizadores permitiendo que las f_{DBT} y f_{FNT} se adsorban y reaccionen más fácilmente.

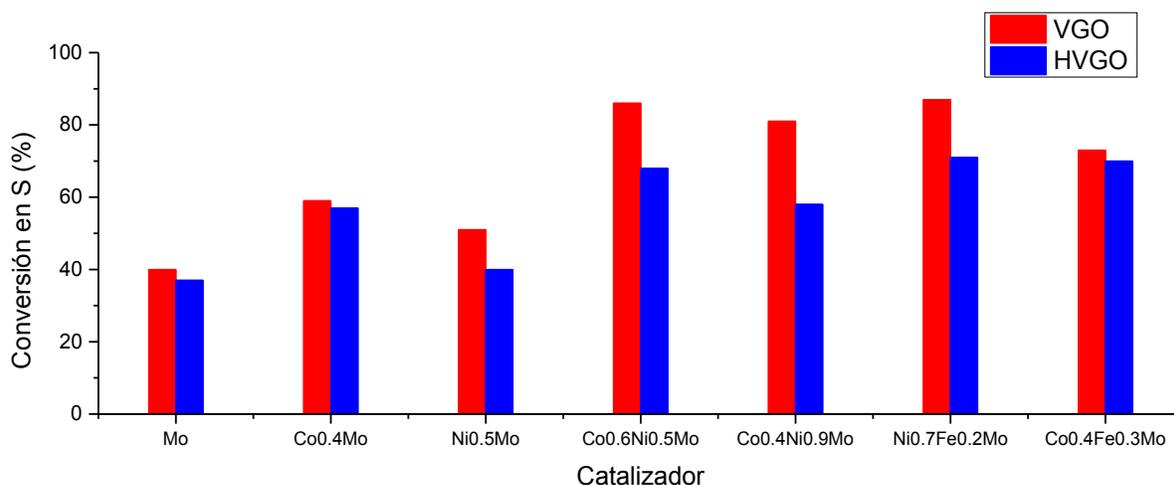


Figura 10.25. Comparación de la conversión en S de los catalizadores más activos en VGO y HVGO

La distribución de productos según el intervalo de ebullición de los gasóleos hidrotratados se representa en la figura 10.26, observándose que luego del HDT aumentaron significativamente las fracciones livianas de los gasóleos, un 25% en VGO y un 35% en HVGO.

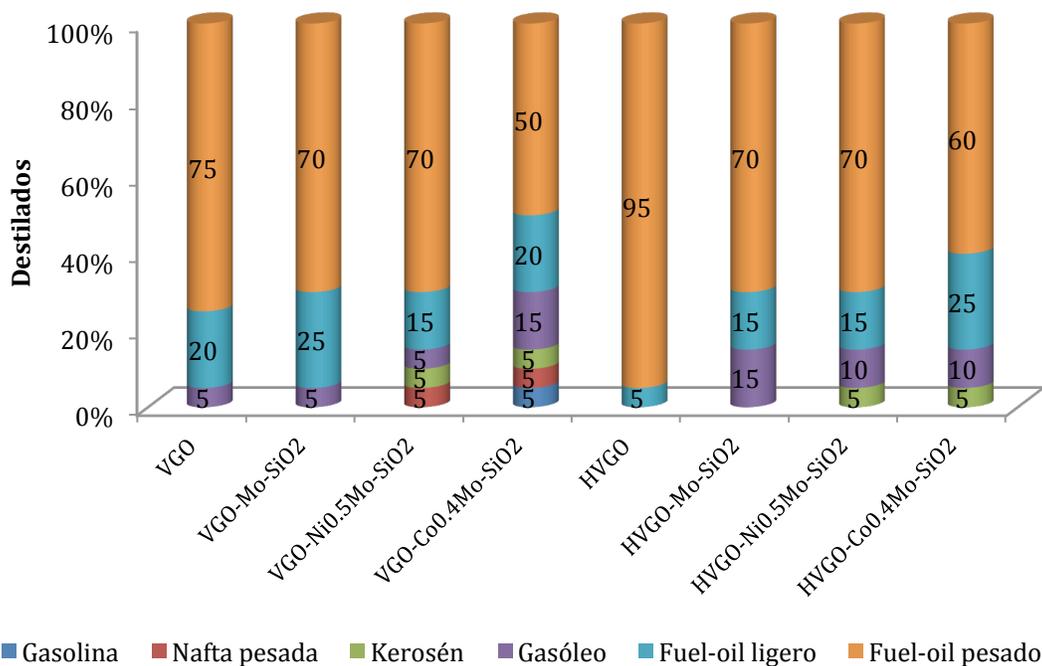


Figura 10.26. Comparación de la distribución de hidrocarburos de VGO y HVGO hidrotratados

Bibliografía

- [1] Campione, T., Ekerdt, J. *J. Catal* 102, 64-79, **1986**.
- [2] Bachelier, J., Tilliette, M.J., Cornac, M., Duchet, J.C., Lavalley, J.C., Cornet, D. *Bulletin des Societes Chimiques Belges* 93, 743-750, **1984**.
- [3] Ledoux, M., Pham, C., Guille, J., Dunlop, H. *J. Catal.* 134, 383, **1992**.
- [4] Simonovis, J.P. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2009**.
- [5] Choudhary, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(25), 8363-8370, **2007**.
- [6] Girgis, M.J., Gates, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2021, **1995**.
- [7] Startsev, A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37, 353, **1995**.
- [8] Vasudevan, P., Fierro, J. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38, 161, **1996**.
- [9] Ma, X., Sakanishi, K., Isoda, T. *Eng. Fuel*, 9, 33, **1995**.
- [10] Van Parijs, I., Froment, G. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25, 437-443, **1986**.
- [11] Houalla, M., Nag, N., Sapre, A., Broderick, D., Gates, B. *ALChE J.* 24, 1015-1021, **1978**.
- [12] Bhinde, M. Tesis de Ph.D, Universidad de Delaware, Newark, 1979.
- [13] Wang, H., Prins, R. *J. of Catal.* 264, 31-43, **2009**.
- [14] Sapre, A., Broderick, D., Fraenkel, D., Gates, B., Nag, N. *ALChE J.* 26, 690, **1980**.
- [15] Vrinat, M. *Appl. Catal.* 6, 137, **1983**.
- [16] Stanislaus, A., Cooper, B. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36, 75, **1994**.
- [17] Korre, S., Klein, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 101, **1995**.
- [18] Nag, N., Sapre, A., Broderick, D., Gates, B. *J. of Catal.* 57, 509, **1979**.
- [19] Lipsch, J., Schuit, G. *J. of Catal.* 15, 179-189, **1969**.
- [20] Sakanishi, K. *J. Mol. Catal.. A: Chem.* 155, 101-109, **2000**.
- [21] Klimova, T. *Appl. Catal. A: General* 355, 159-171, **2008**.
- [22] Gutiérrez, O., Klimova, T. *J. of Catal.* 281, 50-62, **2011**.
- [23] Farag, H. *J. of Colloid and Int. Sci.* 348, 219-226, **2010**.
- [24] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.
- [25] Krebs, E., Silvi, B., Raybaud, P. *Catal. Today* 130, 160, **2006**.
- [26] Kogan, V., Nikulshin, P. *Rozndestvensloaya, N. Fuel* 100, 2, **2012**.
- [27] Delmon, B. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104, 173, **1995**.

- [28] Vogelaar, B., Kagami, N., van der Zijden, T., van Langeveid, A., Eijsbouts, S., Moulijn, J.A., *J. Mol. Catal. A: Chem*, 309, 79, **2009**.
- [29] Kogan, V., Nikulshin, P. *Catal. Today* 149, 224, **2010**.
- [30] Topsoe, H., Clausen, B., Massoth, F., Anderson, J., Boudart, M. “*Catalysis-Science and Technology Hydrotreating Catalysis*”, vol. 11, Springer-Verlag, Berlín-Heidelberg-N.Y., 310, **1996**.
- [31] Topsoe, H., Clausen, B. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26, 395, **1984**.
- [32] Ramselaar, W., Craje, M., Gerkema, E., de Beer, V., van der Kraan, B. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (11-12), 931, **1987**.
- [33] Candia, R., Topsoe, H., Clausen, B., en “*9^{no} Simposium Iberoamericano de Catálisis, Julio 16-21, Lisboa, Portugal, Vol. 1, 211, 1984*”.
- [34] Karroua, M., Grange, P., Delmon, B. *Appl. Catal.* 50 (3), L5, **1989**.
- [35] Karroua, M. Tesis de Doctorado. Louvain-la-Neuve, Belgium, **1990**.
- [36] Candia, R., Clausen, B., Topsoe, H. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90, 1225, **1980**.
- [37] Travert, A., Dujardin, C., Mauge, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J-F., Payen, E. *J. Phys. Chem B* 110, 1261-1270, **2006**.
- [38] Martí, M. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, **2006**.
- [39] López, J.A. Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela, **2007**.
- [40] Rincón, M. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2007**.
- [41] Camacho, C. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2008**.
- [42] Auza, J. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2009**.
- [43] Tillero, D. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2011**.
- [44] López, J. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2011**.
- [45] Provenzano, M. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **2011**.
- [46] Chianelli, R., Berhault, G. *Catal. Today* 53, 357, **1999**.

Capítulo 11. Conclusiones Generales

- i. La especiación de los compuestos de azufre presentes en los gasóleos de vacío, favoreció el entendimiento de la reactividad de las diferentes familias organosulfuradas frente a los catalizadores de HDS sintetizados, permitiendo establecer el siguiente orden de reactividad: $f_{BT} > f_{BNT} \cong f_{FNT} > f_{DBT}$.
- ii. Los análisis de adsorción de CO indicaron que posiblemente los sitios activos asociados a las fases activas en los catalizadores trimetálicos posean una geometría de coordinación diferente a los sitios activos de los catalizadores bimetálicos, ya que las energías de adsorción de CO sobre ambos tipos de catalizadores, variaron significativamente.
- iii. La fase de NiS está directamente relacionada al aumento de la actividad de los catalizadores trimetálicos, gracias a la alta capacidad del mismo para disociar la molécula de hidrógeno y formar $H\cdot$, la cual permitiría regenerar los sitios activos del catalizador. La mayor conversión en los catalizadores trimetálicos promovidos por Fe, podría ser consecuencia de la capacidad hidrogenalizante del FeS y/o bien al aumento de la velocidad de desorción de los productos insaturados.
- iv. El soporte no influye en la actividad de los catalizadores sintetizados, el método de preparación minimiza la interacción entre la fase metálica y el soporte. Lo que justificará el uso de un soporte u otro serán sus propiedades texturales y concentración de grupos -OH, en la superficie.