

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**“ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA, ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN
CATALIZADORES EN BASE A Fe-Mo Y Fe-W SOPORTADOS Y ACTIVADOS
CON COMPUESTOS ORGÁNICOS DE AZUFRE EN EL HIDROTRATAMIENTO
DE FRACCIONES DE CRUDO”**

Tutores:

Prof. Caribay Urbina

Prof. Carmelo Bolívar

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br.
Maximiliano Provenzano
para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Agosto del 2011

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la energía y fuerza creadora del universo, por brindarme luz, fortaleza, salud y su infinito amor, gracias Dios. A mis padres, Franco y Dulce, gracias por brindarme su apoyo incondicional en todo momento, por creer en mí, por acompañarme y por escucharme en momentos difíciles. A Mayra y Mariana mis dos hermanas, por su apoyo, comprensión y por sobre todo su gran cariño. A la nueva integrante de la familia, mi sobrina Camila, por llenar con dulzura y ternura nuestros corazones, una verdadera fuente de inspiración. A mis mascotas Ares y Juliette, quienes en todo momento me recibieron al llegar a la casa después de largas y difíciles jornadas de trabajo, con la misma emoción, con el mismo amor y a los demás miembros de mi familia que incesantemente me brindaron su apoyo. Mis más profundos agradecimientos a Joha, por su ayuda incondicional, su amistad y sus ánimos cuando más lo necesitaba, sin ti no hubiese sido posible lograrlo. A mi tutora la Prof. Caribay Urbina por todas sus enseñanzas, consejos, cariño y apoyo, gracias profesora mis mejores deseos para sus metas y proyectos, igualmente para mi tutor el Prof. Carmelo Bolívar por sus sabios consejos, su disciplina hacia la investigación, muchas gracias por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto y a los compañeros del laboratorio: Doris, Mery, Clarimar y Juan Pablo, gracias. A los profesores Fernando González y Embaid, por su paciencia y ayuda con la investigación.

Al grupo docente del Laboratorio de Fotografía de la Facultad, gracias por todo el apoyo y conocimientos que me brindaron, fue un placer compartir con ustedes esos gratos momentos, Prof. Carlos Ayesta, Alberto Sandia, Alejandra Camacho, Isa, Ari, Dany, Ximena y Pavel Bastidas. Quiero agradecer a la gente maravillosa que he conocido en ciencias por su compañía y amistad, especialmente a Erika, sin ti no estaría aquí, a Reyson, F, Maffer, Gustavo, María José, Las Vanesas, Tina, Loriet, Gaby, Leomar, Katy, Francis, Adriana, Andy y a la Prof. María de Los Ángeles.

Quiero agradecer a mis amigos de la Escuela de la Percepción y en especial a Alfredo Mujica, que mediante el estudio de la Ley de Causa y Efecto cada día aprendo a “recoger con alegría lo que sembré sin ella”, gracias por todo. A mis amigos artistas Grex, Solange, David, Milagros, por compartir conmigo momentos únicos y fomentar mediante ese quinto elemento lo más hermoso que puede formar parte del ser humano: la sensibilidad, igualmente a mis amigos Fran Soteldo y Henry Badía. A la empresa TOTAL OIL por el financiamiento del proyecto “sílice modificadas y su aplicación como soportes de catalizadores nanodispersos” a través del proyecto LOCTI PO6 y CDCH de la UCV-Proyecto de grupo 03.00.6552.2006. Y a todas aquellas personas que contribuyeron de alguna forma a la realización de esta investigación, Gracias...

En el presente trabajo se prepararon catalizadores en base a FeMo y FeW depositados sobre SiO₂ modificado con γ -aminopropiltriétoxosilano (GAPS), con un porcentaje de fase metálica aproximado de 4% y las relaciones atómicas (Fe/Fe+M) variables, en donde M= Mo ó W. El soporte modificado contiene en su superficie grupos amino, lo que permitió mediante formación de complejos el anclaje del Fe²⁺ y mediante la formación de clorhidratos el intercambio aniónico de los iones MoO₄²⁻ y WO₄²⁻ en cada caso. Los precursores se sulfuraron con la mezcla CS₂/H₂, optimizándose el tiempo de contacto de dicha mezcla para la obtención de los precursores catalíticos de cada serie sintetizada. Durante el tratamiento térmico de la sulfuración se forma una capa carbónica, consecuencia de la modificación del soporte, la cual minimiza las interacciones metal soporte y se favorece la dispersión de la fase activa de los sulfuros bimetálicos.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante las técnicas: análisis termogravimétrico, microscopía electrónica, espectroscopía Mössbauer y actividad en la reacción de hidrodesulfuración. En las micrografías se evidenció que el Fe no se incorporó en la estructura del MoS₂, lo cual implicaría la formación de dos fases separadas. Se estudió el comportamiento de los catalizadores FeMo y FeW en las reacciones de hidrotratamiento de la fracción de crudo, HVGO, comparándolos con un catalizador comercial, KF-757, mediante el estudio de la actividad de los catalizadores para la reacción de hidrodesulfuración (HDS). Se determinó la cantidad de azufre presente en las cargas antes y después de HDS mediante la técnica de cromatografía de gases, con los resultados obtenidos se pudo constatar que el Fe no ejerció un efecto sinérgico en ambas series, sin embargo, en la mayoría de los casos los catalizadores preparados son más activos que el catalizador comercial y se apreciaron cambios notables en las propiedades físicas y químicas de los productos de la reacción de hidrotratamiento (HDT) se determinaron propiedades físicas como densidad, viscosidad y gravedad API del producto de reacción.

Capítulo I.	Introducción.....	1
Capítulo II.	Revisión Bibliográfica.....	3
2.1	El Petróleo y su composición.....	3
2.2	Tipos de Petróleo Crudo.....	6
2.3	La Catálisis y la Nanotecnología	8
2.3.1	Las Nanopartículas.....	9
2.4	El Tratamiento de crudo y el medio ambiente.....	11
2.5	Hidrotratamiento.....	12
2.5.1	Hidrodesulfuración.....	13
2.5.2	Hidrodesnitrogenación.....	15
2.6	Catalizadores de Hidrotratamiento	16
2.7	Modelos que explican la actividad de los catalizadores de HDS.....	18
2.7.1	Modelo de la Monocapa.....	18
2.7.2	Modelo de la Intercalación	19
2.7.1	Modelo de la Sinergia por Contacto o Control Remoto.....	20
2.7.1	Modelo de la Fase CoMoS.....	21
2.8	El Empleo de Catalizadores a base de Hierro.....	22
2.8.1	El Sulfuro de Hierro.....	22
2.8.2	El Sistema (Fe,Mo)S ₂	23
2.9	Factores Nanométricos que afectan la actividad de los catalizadores HDS.....	25
2.9.1	Tamaño de la Partícula.....	25
2.9.2	Morfología y Orientación.....	26
2.10	El Soporte	27
2.10.1	Alúmina.....	27
2.10.2	Gel de Sílice.....	28
2.10.3	Modificación de la Superficie del Gel de Sílice	29
2.11	La Espectroscopía Mössbauer.....	31

para la activación de los precursores catalíticos pertenecientes a la serie FeW.....	56
5.6 Caracterización de los Catalizadores empleados en la Reacción HDT.....	59
5.6.1 Análisis Termogravimétrico.....	59
5.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	60
5.6.3. Espectroscopia Mössbauer.....	61
5.7 Caracterización de los Productos de Reacción HDT.....	61
5.7.1 Determinación de Azufre.....	61
5.7.2 Determinación de la densidad.....	62
5.7.3 Determinación de la viscosidad.....	62
5.7.4 Distribución de productos.....	62
5.8 Catalizador Comercial.....	63
5.8.1 Propiedades físicas y químicas del HVGO y VGO después de la reacción HDT con el catalizador KF757.....	63
Capítulo VI. Discusión de Resultados.....	64
6.1 Estudio de los catalizadores preparados en base a FeMo empleados en las reacciones de hidrotratamiento.....	64
6.1.1 Caracterización de Catalizadores en base a FeMo empleados en las reacciones de Hidrotratamiento para HVGO.....	64
6.1.1.1 Análisis Termogravimétrico.....	64
6.1.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	70
6.1.1.3 Espectroscopia Mössbauer.....	71
6.1.2 Caracterización de los Productos de Reacción HDT de los catalizadores pertenecientes a la serie FeMo.....	74
6.1.2.1 Actividad de catalizadores FeMo/SiO ₂ en la reacción HDS para HVGO.....	74

6.1.2.2 Estudio de la Selectividad hacia la producción de combustibles en la Reacción HDT de los catalizadores de la serie FeMo en HVGO	78
6.1.3 Efecto del soporte en la actividad de los catalizadores preparados en base a FeMo en HVGO.....	82
6.1.3.1 Actividad del catalizador 15%Fe85%Mo en HDS para HVGO sintetizado sobre diferentes soportes.....	83
6.1.3.2 Estudio de la Selectividad hacia la producción de combustibles evaluando las propiedades Físicas y Químicas de los Productos de Reacción HDT en HVGO del catalizador 15%Fe85%Mo preparado sobre distintos soportes.....	86
6.1.4 Actividad en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo depositado sobre los soportes SiO ₂ y γ-Al ₂ O ₃ empleados en las reacciones de hidrotratamiento de diferentes gasóleo de vacío.....	89
6.1.4.1 Actividad en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo soportado por SiO ₂ en el Hidrotratamiento de HVGO y VGO.....	89
6.1.4.2 Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO al emplear el catalizador 15%Fe85%Mo soportado por SiO ₂	92
6.1.4.3 Actividad en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo soportado por γ-Al ₂ O ₃ en el Hidrotratamiento de HVGO y VGO.....	97
6.1.4.4 Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO al emplear el catalizador 15%Fe85%Mo soportado por γ-Al ₂ O ₃	100
6.2 Estudio de los catalizadores preparados en base a FeW empleados en las reacciones de hidrotratamiento.....	105

6.2.1 Caracterización de Catalizadores en base a FeW empleados en las reacciones de Hidrotratamiento para HVGO.....	105
6.2.1.1 Termogravimétrico.....	105
6.2.1.1	Análisis
6.2.2 Caracterización de los Productos de Reacción HDT de los catalizadores pertenecientes a la serie FeW.....	108
6.2.2.1 Actividad de catalizadores FeW en la reacción HDS para HVGO.....	108
6.2.2.2 Estudio de la Selectividad hacia la producción de combustibles evaluando las propiedades Físicas y Químicas de los Productos de Reacción HDT de los catalizadores de la serie FeW en HVGO.....	111
6.3 Estudio comparativo de las series de catalizadores preparados: FeMo FeW en las reacciones HDT	115
6.3.1 Comparación de la actividad de los catalizadores FeMo y FeW empleados en el hidrotratamiento para HVGO	115
6.3.2 Comparación de las propiedades físicas del producto de reacción HDT empleando los catalizadores FeMo y FeW para HVGO.....	116
Capítulo VII. Conclusiones.....	119
Capítulo VIII. Referencias Bibliográficas.....	120

Figura 1 Principales compuestos que contienen azufre presentes en el petróleo crudo.....	4
Figura 2. Principales compuestos nitrogenados presentes en el crudo.....	5
Figura 3. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos	8
Figura 4. Reactividad del tiofeno y derivados frente a las reacciones de HDS	13
Figura 5. Ilustración esquemática del proceso de Hidrodesulfuración (HDS).....	14
Figura 6. Vías de reacción propuestas para la Reacción de HDS del tiofeno.....	15
Figura 7. Deshidronitrogenación de la piridina.....	16
Figura 8. Orden de reactividad de anillos aromáticos nitrogenados frente a la HDN	16
Figura 9. Representación gráfica de la actividad en HDS del dibenzotiofeno vs. Posición en la tabla periódica de los sulfuros de metales de transición	17
Figura 10. Representación esquemática del modelo de la monocapa	19
Figura 11. Estructura de las láminas de MoS ₂ que se forma según el modelo de intercalación	20
Figura 12. Representación esquemática del modelo de control remoto.....	21
Figura13. Modelos de las posibles fases presentes en catalizadores CoMoS.....	22

Figura 14. Estructura del Arseniuro de Níquel.....	23
Figura 15. La estructura laminar de la Molibdenita.....	24
Figura 16. Orientación del MoS ₂ sobre la superficie de una alúmina	26
Figura 17. Modelo “rim-edge” del catalizador MoS ₂	26
Figura 18. Estructura del Gel de Sílice	29
Figura 19. Reacción de condensación del gel de sílice con γ -aminopropil-trietoxisilano.....	30
Figura 20. Esquema de la especie predominante en la superficie.....	31
Figura 21. Tabla periódica de elementos activos Mössbauer	32
Figura 22. Imágenes MET del sistema MoS ₂	34
Figura 23. Montaje para la modificación del soporte	38
Figura 24. Espectro IR-TF de Gel de Sílice Glassven sin modificar.....	41
Figura 25. Espectro IR-TF de Gel de Sílice Glassven modificado.....	42
Figura 26. Análisis Termogravimétrico Gel de sílice Glassven sin modificar, realizado bajo atmósfera de N ₂	44
Figura 27. Análisis Termogravimétrico Gel de sílice Glassven modificado, realizado bajo atmósfera de N ₂	45
Figura 28. Esquema del equipo del sistema de sulfuración... ..	50
Figura 29. Representación del reactor tipo “batch” utilizado	

en la reacción HDT.....	52
Figura 30. Dependencia de la conversión en HDS del catalizador 25%Fe75%Mo en HVGO con respecto a la velocidad espacial.....	55
Figura 31. Dependencia de la conversión en HDS del catalizador 25%Fe75%W en HVGO con respecto a la velocidad espacial.....	56
Figura 32. Distribución de Productos de Reacción HDT para la Optimización de la velocidad espacial para la sulfuración de los precursores de la serie FeW.....	58
Figura 33. Termograma correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo/SiO ₂ en atmósfera de aire.....	65
Figura 34. Termograma correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo/ γ-Al ₂ O ₃ en atmósfera de aire.....	66
Figura 35. Termograma correspondiente al catalizador 100%Mo/SiO ₂ en atmósfera de aire.....	68
Figura 36. Termograma correspondiente al catalizador 100%Fe/SiO ₂	69
Figura 37. Micrografía del catalizador 15%Fe85%Mo/Al ₂ O ₃ (MET).....	70
Figura 38. Espectros Mössbauer del catalizador (Fe/Fe+Mo)= 0,55 de 9% de fase metálica.....	73
Figura 39. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS de la serie de catalizadores FeMo para HVGO en función de la relación atómica (Fe/Fe+Mo).....	76
Figura 40. Distribución de Productos para los catalizadores FeMo en HVGO.....	80
Figura 41. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS de los catalizadores 15%Fe85%Mo/SiO ₂ y 15%Fe85%Mo/γ-Al ₂ O ₃ para HVGO.....	85
Figura 42. Distribución de productos de reacción HDT obtenido con los catalizadores 15%85%Mo preparados sobre los soportes previamente modificados: SiO ₂ y γ-Al ₂ O ₃	88
Figura 43. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo/SiO ₂ en HVGO y VGO.....	92
Figura 44. Distribución de productos de reacción HDT en HVGO empleando el catalizador 15%Fe85%/SiO ₂	95

Figura 45. Distribución de productos de reacción HDT en VGO empleando el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO ₂	96
Figura 46. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al ₂ O ₃ en HVGO y VGO.....	99
Figura 47. Distribución de productos de reacción HDT en HVGO empleando el catalizador 15%Fe85%/ γ -Al ₂ O ₃	102
Figura 48. Distribución de productos de reacción HDT en VGO empleando el catalizador 15%Fe85%/ γ -Al ₂ O ₃	104
Figura 49. Termograma correspondiente al catalizador 35%Fe65%W/SiO ₂ en atmósfera de aire.....	106
Figura 50. Termograma correspondiente al catalizador 35%Fe65%W/SiO ₂ en atmósfera de aire.....	107
Figura 51. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS de la serie de catalizadores FeW en HVGO en función de la relación atómica (Fe/Fe+W).....	109
Figura 52. Distribución de Productos obtenidos con los catalizadores FeW en el hidrotratamiento del HVGO.....	113

Índice de Tablas

Tabla 1. Intervalo de composición de crudo a nivel mundial.....	3
Tabla 2. Clasificación de los tipos de crudo de acuerdo a la gravedad API.....	7
Tabla 3. Número de átomos en la superficie y porcentaje de átomos superficiales de diferentes tamaños de nanopartículas de GaAs.....	10
Tabla 4. Grupos NH ₂ por nm ² de superficie del soporte.....	39
Tabla 5. Condiciones del pretratamiento de la muestra para el análisis textural.....	40
Tabla 6. Condiciones de trabajo para el análisis textural.....	40
Tabla 7. Análisis Textural del Gel de Sílice Glassven.....	40
Tabla 8. Condiciones experimentales para el analisis termogavimétrico.....	43
Tabla 9. Composición de los Precursores Catalíticos de la serie Fe-Mo.....	47
Tabla 10. Composición de los Precursores Catalíticos de la serie Fe-W.....	48
Tabla 11. Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como mezcla sulfurante CS ₂ /H ₂	50
Tabla 12. Condiciones para las reacciones de HDS en HVGO.....	52
Tabla 13. Propiedades físicas y químicas del HVGO y VGO.....	53

Tabla 14. Algunas Características de los principales productos obtenidos durante los procesos de refinación.....	57
Tabla 15. Condiciones experimentales para el analisis termogavimétrico.....	60
Tabla 16. Propiedades físicas y químicas de los productos de HDT con el Catalizador KF757.....	63
Tabla 17. Conversión en HDS de los Catalizadores pertenecientes a la serie FeMo para HVGO.....	74
Tabla 18. Propiedades físicas del HVGO hidrotratado con la serie de catalizadores FeMo/SiO ₂	78
Tabla 19. Características texturales de los soportes modificados empleados en la síntesis del catalizador 15%Fe85%Mo.....	83
Tabla 20. Conversión en HDS para HVGO del catalizador de relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0,15 preparado sobre distintos soportes.....	84
Tabla 21. Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT obtenidos con los catalizadores 15%Fe85%Mo sintetizados sobre diferentes soportes.....	87
Tabla 22. Conversión en HDS del catalizador de relación atómica (Fe/Fe+Mo)= 0,15 soportado por SiO ₂ empleado en el hidrotratamiento de las cargas: HVGO y VGO.....	90
Tabla 23. Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO obtenidos con el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO ₂	93
Tabla 24. Conversión en HDS del catalizador de relación atómica (Fe/Fe+Mo)= 0,15 soportado por γ -Al ₂ O ₃ empleado en el hidrotratamiento de las cargas: HVGO y VGO.....	98
Tabla 25. Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO obtenidos con el catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al ₂ O ₃	101
Tabla 26. Conversión en HDS de los catalizadores pertenecientes a la serie FeW para HVGO.....	108
Tabla 27. Propiedades físicas del HVGO hidrotratado con la serie de catalizadores FeW depositados sobre gel de sílice.....	112

Tabla 28. Conversión en HDS de los catalizadores pertenecientes a las series FeMo y FeW para HVGO.....	116
Tabla 29. Propiedades físicas y químicas del producto de reacción HDT empleando los catalizadores FeMo y FeW para HVGO.....	117

Las preocupaciones sobre el cuidado del ambiente y el ahorro de energía son las principales razones para el mejoramiento de la calidad de los combustibles fósiles. A pesar de los avances tecnológicos, el combustible fósil representa la principal fuente de energía en nuestro planeta, su uso en diferentes vehículos automotrices, plantas termoeléctricas etc, genera cantidades apreciables de SO_x y NO_x debido a la presencia de moléculas contentivas de N y S presentes en los combustibles. Estos gases son liberados a la atmósfera, contribuyendo al cambio climático, generando lluvias ácidas y otros a problemas ambientales. El empleo de catalizadores en las reacciones de hidrotratamiento representa una alternativa para este hecho. Es imperativo disminuir el contenido de heteroátomos presentes.

Las recientes investigaciones en catálisis en el proceso de Hidrotratamiento (HDT) están destinadas al diseño de catalizadores, mediante el empleo de nuevos soportes, promotores, modificadores de las fases activas y optimización de los métodos de preparación. Esto se realiza con la finalidad de abaratar costos de los catalizadores empleados en refinerías y la obtención de una alta actividad y deseable selectividad catalítica. Los avances en nanotecnología han permitido la síntesis de nuevos materiales a escala nanométrica, con diferentes aplicaciones entre las cuales se encuentra la catálisis.

El estudio de la estructura y morfología de nanopartículas empleadas en catálisis es de suma importancia dado que se obtiene información acerca del área específica, sitios activos y reactividad. Diferentes técnicas de caracterización se han utilizado para la determinación de las propiedades de los catalizadores, representando una herramienta que permite optimizar los métodos de síntesis empleados, permitiendo el planteamiento de métodos más efectivos.

En el futuro la industria de refinación del petróleo, como muchas otras estará sujeta a modificaciones impulsadas primordialmente por las cambiantes necesidades del mercado y por los avances científicos y tecnológicos que se incorporan para hacerla más eficiente, rentable, segura y limpia^[1].

2.1 El Petróleo y su composición

El petróleo es una mezcla compleja, cuya composición depende del sitio de origen, sus principales componentes son hidrocarburos (alquenos, alcanos, cicloalcanos, naftenos, aromáticos, etc), compuestos sulfurados, compuestos nitrogenados y compuestos oxigenados ^[2]. El petróleo es una fuente primaria de energía y de éste se elaboran innumerables tipos de combustibles.

En la literatura se reporta que la composición y concentración de los diferentes contaminantes en los crudos a nivel mundial varían en el intervalo que se presenta en la tabla 1 ^[3].

Tabla 1 Intervalo de Composición de crudo a nivel mundial ^[3].

Composición	Intervalo de concentración, % peso
Carbón	83.0-87.0
Hidrógeno	10.0-14.0
Nitrógeno	0.1-2.0
Oxígeno	0.05-1.5
Azufre	0.04-6.0
Metales (Ni + V)	< 1000 ppm
Asfaltenos	0.1 – 12
Residuo de carbón	0.2 – 10

Los heteroátomos, azufre, nitrógeno y oxígeno, así como los metales no se encuentran en forma elemental en el petróleo, sino formando compuestos cuya complejidad varía con la estructura química del hidrocarburo y número de carbonos. De esta manera los crudos pueden tener diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento para la elaboración de diferentes combustibles, lubricantes, ceras o solventes ^[4].

Los compuestos de azufre son los más importantes constituyentes heteroatómicos del petróleo y su concentración varía de acuerdo al tipo de petróleo crudo. La

concentración de azufre en un crudo puede variar de 0,04% en peso para crudos ligeros a 5,0% en peso para crudos pesados ^[4]. En la figura 1 ^[4,5] se muestran algunos compuestos azufrados generalmente contenidos en el petróleo crudo, como mayoritarios.

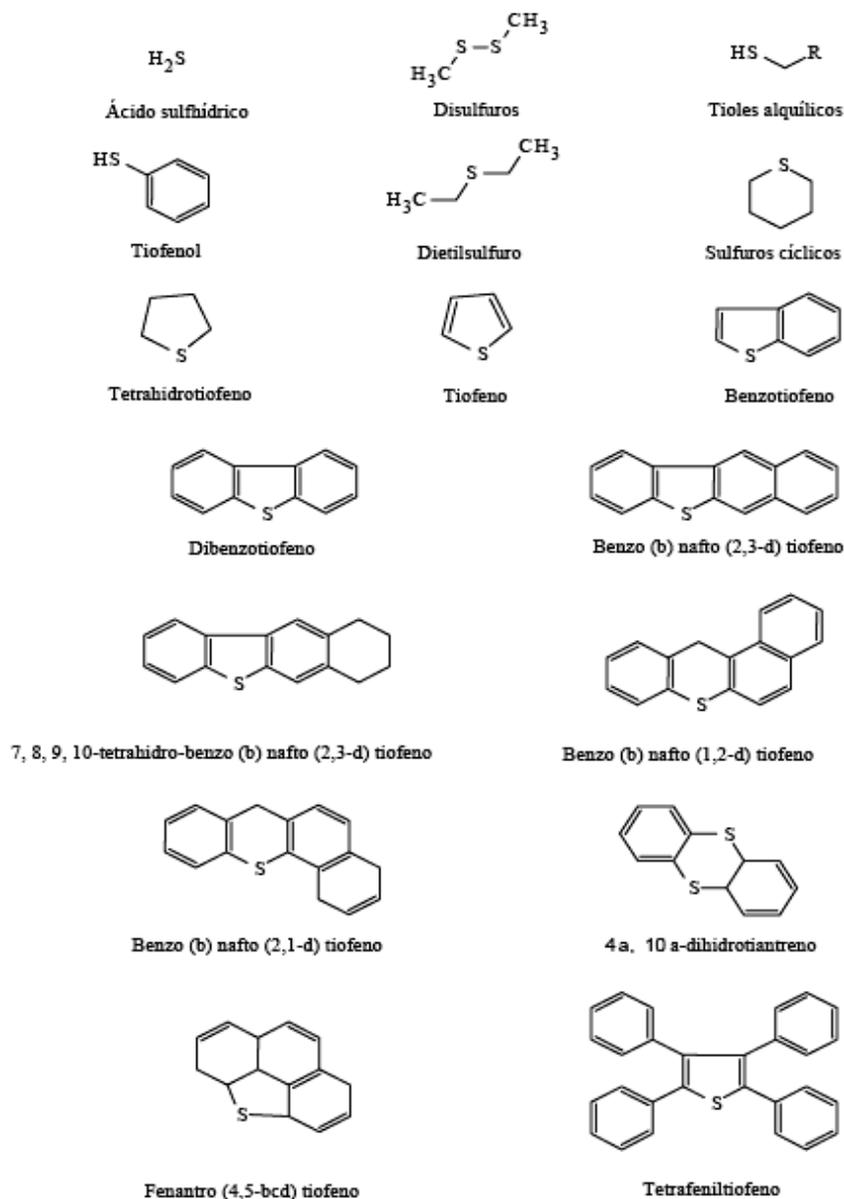


Figura 1 Principales compuestos que contienen azufre presentes en el petróleo crudo ^[4,5].

Los compuestos que contienen nitrógeno en su estructura presentes en el petróleo son clasificados como básicos y no básicos. Algunos de estos compuestos se

muestran en la figura 2. Los compuestos básicos son principalmente homólogos a la piridina, mientras que los compuestos no básicos son comúnmente del tipo pirroles, índoles y carbazoles. Estos compuestos generalmente se concentran en los residuos del petróleo. En general, el contenido de nitrógeno en el crudo varía en el intervalo de 0,1-0,9% en peso, sin embargo, se han encontrado hasta 2% en peso en algunos tipos de crudos ^[4,5].

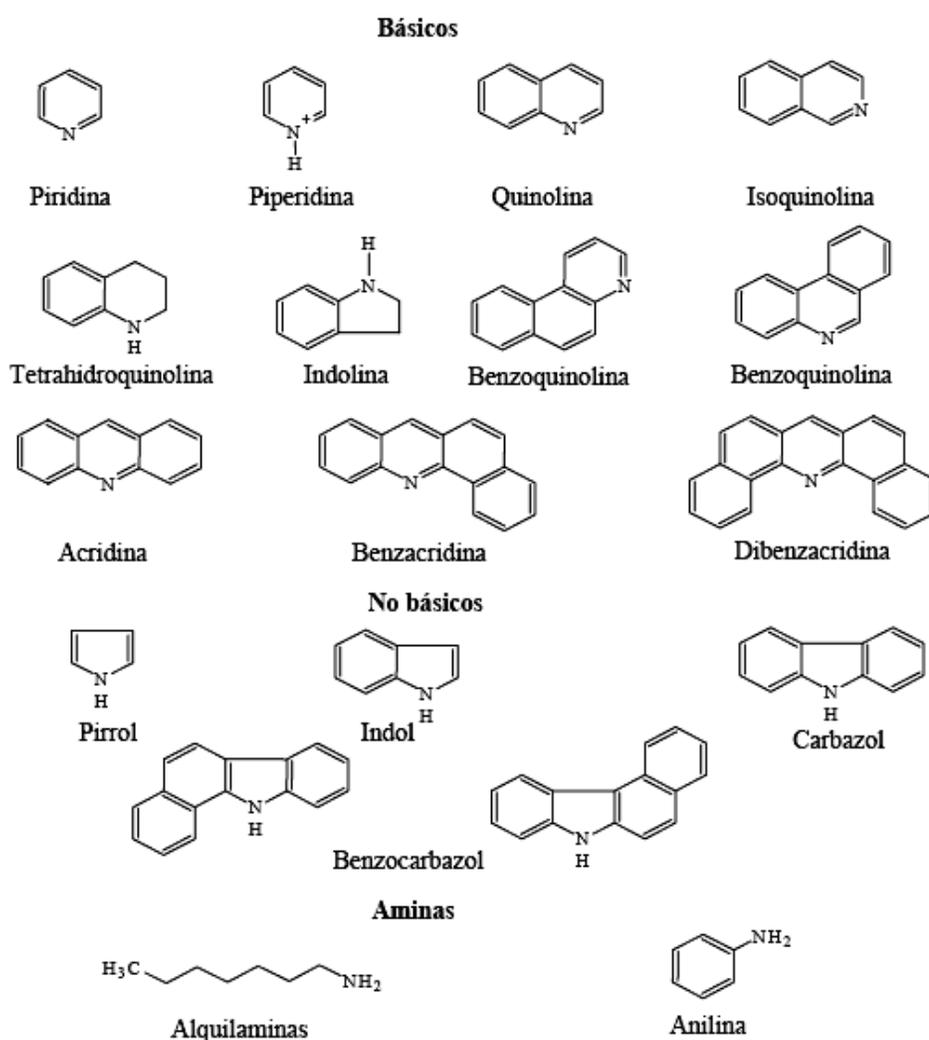


Figura 2 Principales compuestos nitrogenados presentes en el crudo ^[4,5].

El Oxígeno en el petróleo puede estar presente en varios tipos de moléculas. La concentración total de oxígeno contenido en el crudo es usualmente < 2,0% en

peso, aunque se han reportado valores mayores al indicado, que también se puede ocasionar por una prolongada exposición del crudo a la atmósfera durante o después de la producción. En residuos del petróleo se puede encontrar hasta 8% en peso de oxígeno. No se conoce claramente la estructura química de los compuestos de oxígeno, sin embargo, se han investigado en fracciones del petróleo de bajo peso molecular y se ha mostrado que contienen ácidos carboxílicos y fenoles ^[5].

Los metales contenidos en el petróleo crudo están presentes como metalporfirinas y los más abundantes son las porfirinas de níquel y vanadio. Todos los petróleos crudos contienen metales y generalmente su concentración se incrementa en los crudos pesados ^[4].

Los asfaltenos son moléculas complejas de alto peso molecular y con altos niveles de aromáticos polinucleares que se encuentran en los crudos pesados y residuos. El nitrógeno, oxígeno y también el azufre se encuentran contenidos en el asfalteno, los metales también pueden encontrarse en forma de porfirinas^[3]. Las estructuras químicas de los asfaltenos son hipotéticas. La concentración de asfaltenos aumenta a medida que el petróleo crudo es más pesado ^[4].

Los componentes principales del petróleo lo constituyen los hidrocarburos los cuales se dividen en los siguientes tipos: naftenos, aromáticos, resinas y parafinas ^[4].

2.2 Tipos de Petróleo Crudo

Existen diferentes tipos de petróleo crudo dependiendo de sus propiedades físicas y químicas, sin embargo, para clasificar a un crudo generalmente se expresa en una escala normalizada por el Instituto Americano del Petróleo (American

Petroleum Institute, API) que se denomina gravedad API y se evalúa mediante la siguiente correlación:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{sg_{60^{\circ}\text{F}}} - 131.5$$

En donde sg (60 °F/60°F) se refiere a la gravedad específica de la muestra a 60 °F dividida entre la gravedad específica del agua a la misma temperatura ^[4].

En base a la gravedad API, el petróleo crudo se clasifica en los diferentes tipos que se muestran en la Tabla 1 ^[3]. Mientras menor es el valor de la gravedad API el crudo es más pesado.

Tabla 2 Clasificación de los tipos de petróleo crudo de acuerdo a la gravedad API^[6].

Petróleo crudo	Densidad, g/mL	Gravedad API
Extrapesado	≥ 1.0	≤ 10.0
Pesado	0.92 – 1.01	10.1 – 22.3
Mediano	0.87 – 0.91	22.4 – 24.1
Ligero	0.83 – 0.86	31.2 – 39.0
Extraligero	≤ 0.83	≥ 39.0

Un crudo ligero, es usualmente rico en fracciones ligeras con bajas concentraciones de heteroátomos (S, O, N y metales), así como de asfaltenos ^[4].

Los crudos pesados y extrapesados no pueden ser producidos, transportados ni refinados mediante los procesos establecidos para crudos ligeros. Estos crudos son más viscosos que los crudos ligeros y poseen baja movilidad ^[4].

Los crudos extrapesados son materiales que se encuentran en estado sólido o semisólido y son incapaces de fluir a condiciones ambientales ^[4].

Una comparación de las viscosidades y gravedades API entre los diferentes crudos se indica en la figura 3 ^[3], en donde se observa que los crudos pesados poseen una viscosidad entre 100 y 10000 cP y gravedad API <20 ^[4].

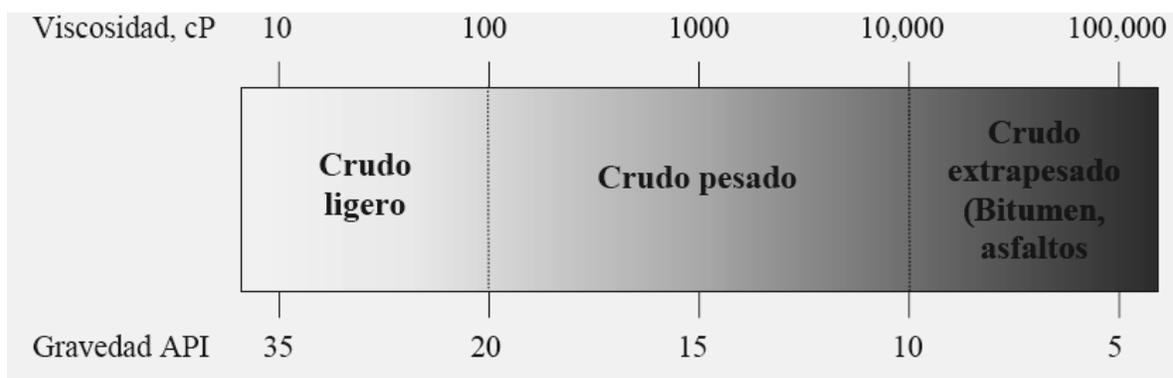


Figura 3. Intervalos de viscosidad y gravedad API para diferentes crudos ^[3].

2.3 La Catálisis y la Nanotecnología

La Catálisis es la base de numerosos procesos químicos que transforman materias primas en productos de valor agregado para cubrir las necesidades humanas de energía, combustibles para el transporte, salud y comodidad, además de proporcionar los medios para el desarrollo de la energía sostenible. Su dinamismo se pone de manifiesto por el corto período de obsolescencia de sus tecnologías ^[7,8].

El mayor objetivo en la investigación en catálisis es el diseño de catalizadores que puedan lograr una perfecta selectividad y una deseable actividad. Entre actividad y selectividad, es comúnmente aceptado que la selectividad es lo más complicado de lograr y controlar. Una reacción de perfecta selectividad no generaría desechos en los productos, de este modo reduciría la energía y los procesos requeridos para la separación y purificación ^[9]. Desde el principio, la aplicación de catalizadores sólidos se ha empleado en la refinación del petróleo y en la manufactura de

diferentes productos químicos. Según las estimaciones actuales alrededor del 85% de todos los procesos químicos hacen uso de los catalizadores^[10].

El implemento de nuevas tecnologías representa un reto en el campo de investigación de la catálisis. La nanotecnología ha ganado una reciente y sustancial popularidad debido a su rápido desarrollo en técnicas tanto para sintetizar como para caracterizar diferentes tipos de materiales en la denominada nanoescala, la cual corresponde al intervalo tamaño de partículas entre 1 y 100nm. Las partículas o cristales de los metales nobles en nanoescala han sido el centro de la catálisis heterogénea por numerosos años, mucho antes del reconocimiento de la nanotecnología^[9]. Lo que implica una estrecha relación entre ambos campos siendo éstos a su vez complementarios.

La nanotecnología tiene su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos en la nanoescala y en los llamados nanomateriales, constituyendo un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, logrando el entendimiento fundamental de la relación entre las propiedades o fenómenos físicos y químicos y las dimensiones de los materiales^[5]. Las propiedades inusuales de las nanopartículas ha acelerado el crecimiento en la producción de nanomateriales, así como el rápido incremento de su aplicación en diferentes áreas como electrónica, biomedicina, farmacéuticos, cosméticos y análisis ambiental, catálisis y ciencias de los materiales, lo cual ha llamado la atención de los investigadores, gobiernos y la industria en general^[9].

2.3.1 Las Nanopartículas

Las nanopartículas son agregados de átomos de tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm^[11], lo cual las diferencia de otros sistemas nanoestructurados como por ejemplo los nanotubos de carbono. Las nanopartículas representan una transición entre los sistemas conformados por moléculas y átomos, y un material con dimensiones de sólido volumétrico^[12]. Las propiedades asociadas con los sólidos

volumétricos son propiedades intensivas, tales como densidad, resistividad y magnetización y la constante dieléctrica, muchas de estas propiedades cambian en la escala de las nanopartículas ^[13]. Estas diferencias se deben a la disminución del tamaño y el incremento del número de átomos en la superficie de las partículas. Por ejemplo, en el caso de las nanopartículas de arseniuro de galio (GaAs), cuya estructura cristalográfica corresponde al sistema cúbico centrado en las caras (FCC) y considerando que las nanoestructuras requieren n^3 de estas celdas para construirse, es posible la determinación de la cantidad de átomos tanto en superficie como totales para diferentes valores de n . En la tabla 2.3 se pueden observar los valores del número total de átomos (N_T), el número de átomos en la superficie (N_S), los distintos valores de n el cual corresponde al número de celdas, el tamaño de la nanopartícula y el porcentaje de átomos en la superficie (N_S/ N_T) ^[12].

n	Tamaño de la nanopartícula (nm)	Número Total de átomos (N_T)	Número de átomos superficiales (N_S)	Porcentaje de átomos en la superficie (N_S/ N_T)
2	1,13	94	48	51,1
3	1,70	279	108	38,7

Tabla 3 ^[12] Número de átomos en la superficie y porcentaje de átomos superficiales de diferentes tamaños de nanopartículas de GaAs

4	2,26	620	192	31,0
5	2,83	1165	300	25,8
6	3,39	1962	432	22,0
10	5,65	8630	1200	13,9
15	8,48	$2,84 \times 10^4$	2700	9,5
25	14,10	$1,29 \times 10^5$	7500	5,8
50	28,30	$1,02 \times 10^6$	$3,0 \times 10^4$	2,8
100	56,50	$8,06 \times 10^6$	$1,2 \times 10^5$	1,5

Para la determinación del tamaño de la nanopartícula se utiliza la ecuación $d=0,565.n$, en donde $0,565\text{nm}$ corresponde al parámetro de red para la estructura de GaAs. Se observa que para pequeños valores de n hay una mayor cantidad de átomos superficiales, de esta forma se evidencian las diferencias entre los sistemas de nanopartículas respecto a los sistemas volumétricos con respecto a la superficie ^[12], es evidente un incremento en la energía superficial del sistema y los átomos superficiales poseen una esfera de coordinación mayor. Este hecho es atractivo para el área de catálisis, en donde el área de la fase activa del catalizador es determinante en su actividad catalítica.

Las nanopartículas metálicas son ampliamente utilizadas en la electrónica, catálisis, transporte y otras aplicaciones en biología y ciencias médicas ^[13]. El número de procedimientos para la obtención de sistemas de nanopartículas metálicas es bastante amplio. Sin embargo, hay dos enfoques principales en cuanto a la síntesis de las nanopartículas metálicas: los métodos físicos y químicos. Los métodos físicos son aquellos de los cuales las nanopartículas son directamente generadas a partir del material volumétrico (*bulk*), esto se realiza por distintas técnicas, a diferencia de los métodos químicos en los cuales se utilizan rutas de síntesis partiendo de sales de los metales y posterior reducción de las mismas ^[14]. Otro aspecto importante es la estabilización de las nanopartículas para evitar su aglomeración y la formación de partículas de mayor tamaño. Esta estabilización puede ser una estabilización iónica, en la cual se utilizan líquidos iónicos y las partículas se encuentran suspendidas en el medio, o una estabilización estérica, mediante un soporte o compuestos en las cuales hay

interacciones entre las partículas metálicas y los agentes estabilizantes^[11]. Los sistemas de nanopartículas utilizados para la catálisis pueden ser tanto monometálicos como polimetálicos.

El desarrollo en la investigación respecto a la síntesis de las nanopartículas tomando en cuenta sus aplicaciones en la catálisis representa una alternativa en el diseño de catalizadores.

2.4 El Tratamiento del Crudo y el Medio Ambiente

Las restricciones ambientales sobre la calidad de los combustibles producidos para el transporte y las emisiones causadas por las refinerías son los temas de mayor interés e inversión en la actualidad. El objetivo principal de recientes regulaciones propuestas por la Directiva del Parlamento Europeo y la Agencia de Protección al Medio Ambiente (EPA), consisten en reducir la concentración de azufre en el combustible para transporte y calefacción^[15]. Los gases de escape de los vehículos de motor contribuyen en gran medida a la contaminación atmosférica debido al alto contenido de NO_x y de SO_x ^[16].

Las refinerías tienen la principal tarea de producir eficientemente altos rendimientos de productos provenientes del petróleo crudo de variable composición^[15]. Actualmente, se enfrentan con los cambios constantes en las necesidades de la sociedad sobre las especificaciones y la calidad de dichos productos, mediante la mejora de las tecnologías existentes y el desarrollo de tecnologías avanzadas^[17].

En el año 2007 la EPA anunció un plan para reducir la concentración de azufre en el combustible diesel, de un promedio de 3400 ppm a 500 ppm, implementando como meta para el 2010 una concentración alrededor de 15 ppm^[18].

Además de dirigir a las innovaciones para reducir el impacto ambiental asociado con la producción, la catálisis ha desempeñado un papel significativo en los últimos años en el desarrollo de nuevas tecnologías para reducir las emisiones contaminantes^[19].

2.5 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) abarca un conjunto de procesos y reacciones que las refinerías han utilizado por más de 40 años^[8]. Los procesos de Hidrotratamiento son tratamientos reductivos de hidrógeno presente en el combustible fósil, son aplicados para el progreso y limpieza de los componentes del petróleo reduciendo la emisión de compuestos no amigables al medio ambiente, también hay una contribución a la explotación de crudo a bajos costos^[20].

Los tratamientos son aplicados usualmente a las materias primas del petróleo y se pueden dividir en dos grupos principales. El primero es la Hidropurificación o Hidrotratamiento el cual corresponde a la eliminación selectiva de los heteroátomos N,S,O y metales, de las moléculas orgánicas que los contienen. En el caso respectivo, la hidrodeshidrosulfuración (HDS) para el azufre, la hidrodeshidrogenación (HDN) para el nitrógeno, la hidrodeshidroxigenación para el oxígeno (HDO) y la hidrodeshidrometalización (HDM) para el níquel, vanadio, arsénico etc^[21]. El segundo grupo es la Hidroconversión mediante el cual se logra cambiar el peso molecular y la estructura de las moléculas orgánicas. Los procesos de hidroconversión abarcan la hidrogenación (HYD), hidrodeshidrosomatización (HDA), isomerización (ISM) e hidrocraqueo (HCG)^[21].

2.5.1 Hidrodeshidrosulfuración

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 ^[22]:

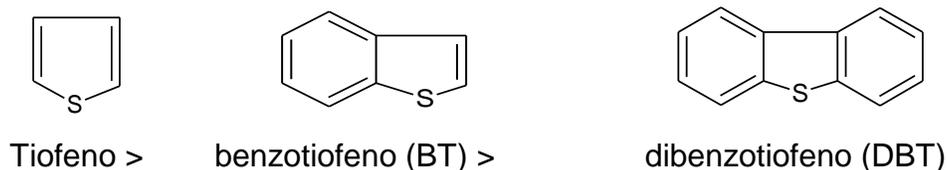


Figura 4 ^[22]. Reactividad del tiofeno y derivados frente a las reacciones de HDS.

Los compuestos de azufre tales como sulfuros, disulfuros, tioles y el tetrahidrotiofeno, muestran una reactividad mayor frente a HDS en comparación con el tiofeno, debido a que la densidad electrónica del azufre no está deslocalizada sobre el anillo insaturado, lo cual debilita el enlace C-S, y ocasiona que la reacción se lleve a cabo directamente vía hidrogenólisis ^[23].

En las reacciones que involucra la hidrodesulfuración, los compuestos sulfurados que se encuentran en las moléculas carbonadas son eliminados mediante un flujo compuesto por una mezcla de la fracción del crudo e hidrógeno gaseoso, atravesando perpendicularmente un plano formado por el catalizador soportado, una descripción simple y esquemática podría ilustrarse mediante la figura 5, de esta forma el heteroátomo de azufre es reducido por el hidrógeno y liberado de la molécula orgánica en forma del gas H₂S ^[8].

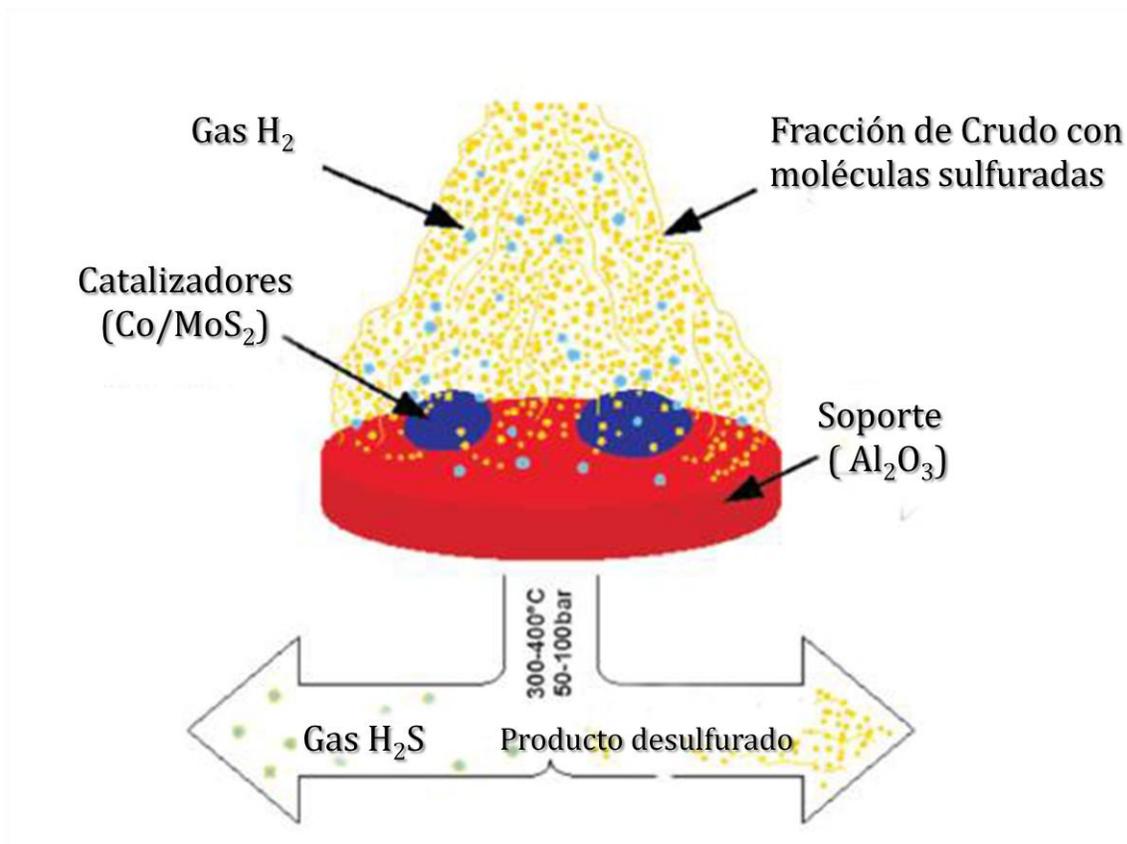


Figura 5. Ilustración esquemática del proceso de Hidrodesulfuración (HDS) ^[24].

Para la hidrodesulfuración de tiofeno han sido propuestas tres vías de reacción:

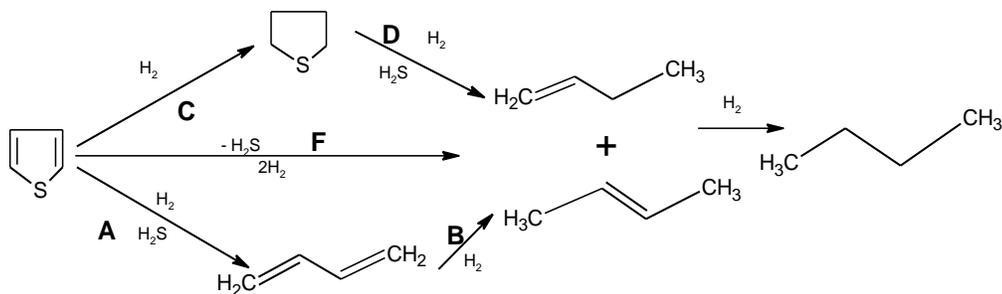
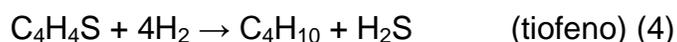
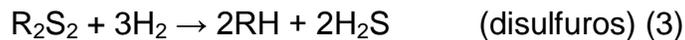


Figura 6. Vías de reacción propuestas para la reacción de HDS del tiofeno (adaptado de la referencia ^[22]).

En la vía de reacción (A, B) primero ocurre la desulfuración del anillo y posteriormente la hidrogenación, mientras que en la rutas C y D se lleva a cabo en primer lugar la hidrogenación y luego la desulfuración. En la vía de reacción F la desulfuración y la hidrogenación ocurren simultáneamente ^[21].

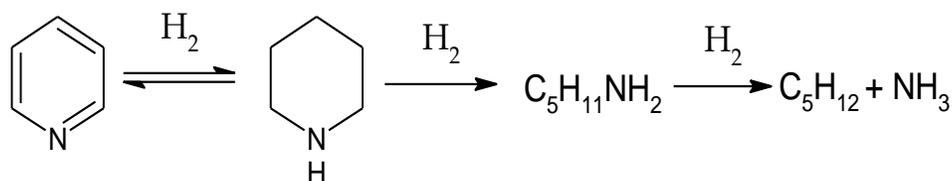
Las siguientes reacciones de hidrodeshidrogenación constituyen ejemplos del proceso de HDS ^[25]:



2.5.2 Hidrodesnitrogenación

Las reacciones de hidrodesnitrogenación, a diferencia de las de hidrodeshidrogenación, requieren de condiciones mucho más severas en cuanto a temperatura y presión ^[26] debido a que en un primer paso se involucra la hidrogenación del anillo aromático, la reacción es termodinámicamente desfavorable y requiere de una mínima presión parcial de hidrógeno. La reacción es cinéticamente favorecida por el incremento de la presión parcial del hidrógeno ^[28]. Una vez hidrogenado el anillo aromático ocurre el clivaje del enlace C-N, tal como se ilustra en la figura 7:

Figura 7. Deshidronitrogenación de la piridina ^[22].



La hidrogenación de anillos nitrogenados está ligeramente favorecida termodinámicamente en comparación con la saturación del anillo. Se ha determinado el siguiente orden de reactividad para distintos anillos nitrogenados [22].

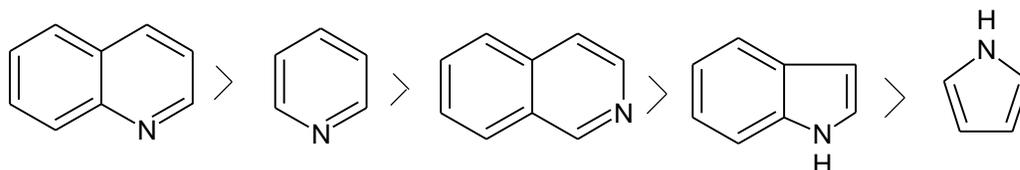


Figura 8 [22]. Orden de reactividad de anillos aromáticos nitrogenados frente a la HDN.

2.6 Catalizadores de Hidrotratamiento

Desde hace muchos años se han investigado la aplicación de metales de transición sulfurados, soportados o másicos en las reacciones de hidrotratamiento. Los catalizadores másicos se analizaron primeramente con la finalidad de evaluar el efecto de la fase activa sin interferencia del soporte. De esta forma, se determinó que la actividad hidrodesulfurante en sulfuros de metales de transición depende de su posición en la tabla periódica [28] poseyendo mayor actividad los elementos del tercer período y menor actividad los del primero, estando la posición en la tabla periódica relacionada con la configuración electrónica de cada metal [29].

Catalizadores de sulfuros de metales de transición tales como Os, Ir, Ru y Rh igualmente poseen actividades catalíticas elevadas frente a HDS como se puede apreciar en la figura 9; pero son muy costosos y el tiempo de vida media es muy corto ya que son fácilmente desactivados por los compuestos de azufre y nitrógeno que se enlazan covalentemente a los sitios activos del catalizador [22].

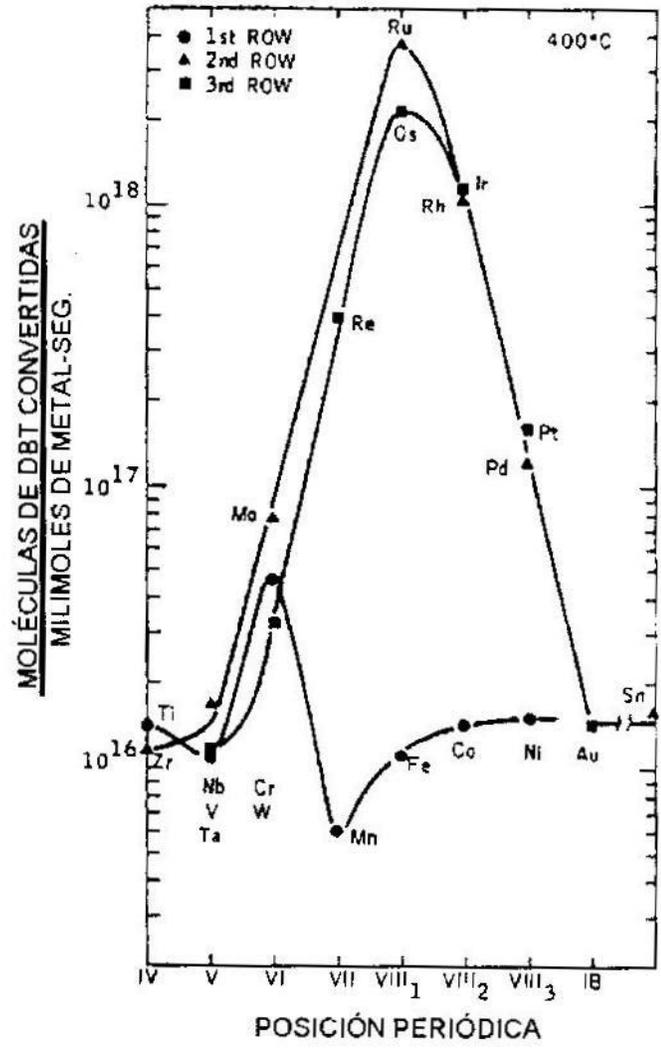


Figura 9. Representación gráfica de la actividad en HDS del dibenzotiofeno vs. Posición en la tabla periódica de los sulfuros de metales de transición (adaptado de la referencia [22]).

Sin embargo, el empleo de sulfuros de metales de transición no soportados no puede contemplarse a la escala industrial, principalmente por razones de resistencia mecánica insuficiente y de su área específica reducida. En la bibliografía se reporta el empleo de diferentes soportes como SiO₂, TiO₂, Zr₂O₃, entre otros y su empleo dependerá principalmente del objetivo deseado en cada reacción [30].

Consecuentemente se han realizado estudios de catalizadores de sulfuros de metales de transición soportados sobre carbón, no observándose una interacción fuerte con el soporte que modifique el estado electrónico de las fases activas y que por efecto alterara la actividad catalítica en HDS. Dicha influencia se correlacionaría con el lugar que ocupa cada elemento en la tabla periódica y de la misma forma entonces, dependería de su configuración electrónica. Un sulfuro metálico posee actividad catalítica por sí solo, ésta puede ser alta, media o baja, pero cuando se realiza una combinación de dos de estos sulfuros (sistema bimetalico) puede ocurrir que la actividad catalítica aumente de manera considerable y sea más alta que la suma de las actividades de cada sulfuro por separado, a este fenómeno se le conoce como sinergia y es explicado mediante un conjunto de modelos^[29].

Todos los catalizadores industriales contienen al menos dos elementos de los Grupos VI y VIII de la tabla periódica. Un importante progreso se ha realizado con respecto a la preparación y la caracterización de los catalizadores sulfurados. Más de 11 modelos se han propuesto con la finalidad de explicar la sinergia catalítica. No obstante, los modelos que justifican la actividad de estos sistemas corresponden al de sinergia por contacto, modelo de la fase CoMoS, intercalación y spill over, entre otros^[21].

2.7 Modelos estructurales que explican la actividad de los catalizadores de HDS

2.7.1 Modelo de la Monocapa

Fue el primer modelo detallado para el catalizador CoMo/Al₂O₃^[31,32,33]. Una vez calcinado este catalizador se asume que el molibdeno queda enlazado con la alúmina formando una monocapa.

La interacción del Mo con la alúmina se podría explicar como consecuencia de los enlaces con el oxígeno (puentes de oxígeno) que resultan por la reacción

de los grupos OH de la superficie ^[35]. El cobalto (Co^{2+}) se encuentra en posiciones tetraédricas reemplazando átomos de aluminio (Al^{3+}) en la superficie de Al_2O_3 lo cual, según el modelo, brinda una mayor estabilidad a la monocapa de molibdeno, promoviendo su actividad catalítica. En el proceso de sulfuración, el ión sulfuro (S^{2-}) reemplaza dos iones O^{2-} de la capa superficial debido a su gran tamaño. Bajo condiciones catalíticas el hidrógeno extrae un ión sulfuro de la superficie de la monocapa promoviendo la reducción (de Mo^{6+} a Mo^{3+}) de uno de los átomos de molibdeno adyacente, los cuales podrían ser los sitios activos para HDS ^[25].

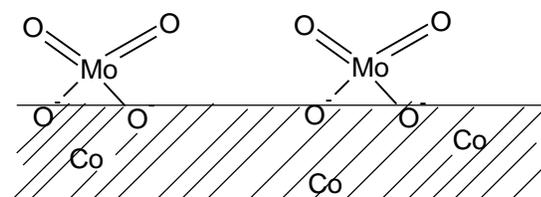


Figura 10. Representación esquemática de la monocapa ^[25].

2.7.2 Modelo de la Intercalación

En el modelo se asume que el metal sulfurado contiene MoS_2 en la superficie de la alúmina. Las estructuras de MoS_2 son laminares, cada una contiene en un plano de átomos de Mo comprimido entre dos planos de átomos de azufre en posición hexagonal, y los iones Co^{2+} podrían estar ocupando posiciones octaédricas intercaladas entre las láminas ^[34,35]. Este modelo fue luego modificado y llamado “pseudo-intercalación”, dado que se observaron en cristales ideales de MoS_2 que la intercalación de Co^{2+} no es energéticamente posible. Este modelo puede explicar la relativa alta relación Co/Mo necesaria para alcanzar la máxima actividad catalítica ^[1].

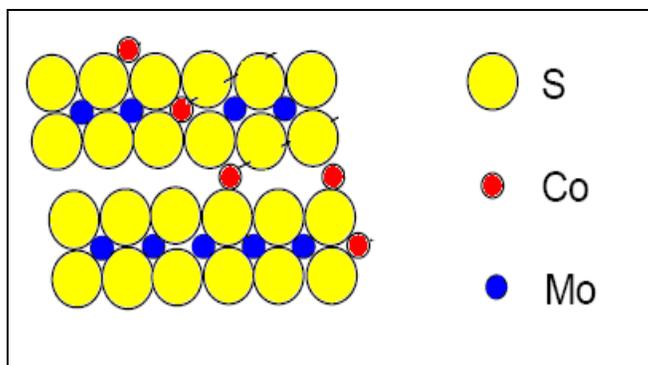


Figura 11. Estructura de las láminas de MoS₂ que se forma según el modelo de intercalación ^[36].

2.7.3 Modelo de la Sinergia por Contacto o Control Remoto

Este modelo propone que la actividad y selectividad del sólido optimizado están relacionadas con la presencia de dos fases distintas y que ocurre una sinergia por contacto entre ambas fases durante la reacción catalítica ^[21]. Un control remoto de la fase activa localizada sobre la estructura cristalina hexagonal de MoS₂ (o WS₂) es ejercida por la segunda fase la cual es capaz de activar el hidrógeno. El papel fundamental del hidrogeno activado no es participar directamente en la hidrogenólisis o en la HYD sino el de generar el sitio activo. Por reducción a la fase de sulfuro en el molibdeno, produciendo una vacancia electrónica. Este modelo depende fundamentalmente del estado de oxidación del catión Mo/W de la cual las dos especies son promovidas por el tipo de estado de coordinación resultante en la fase del aceptor ^[37].

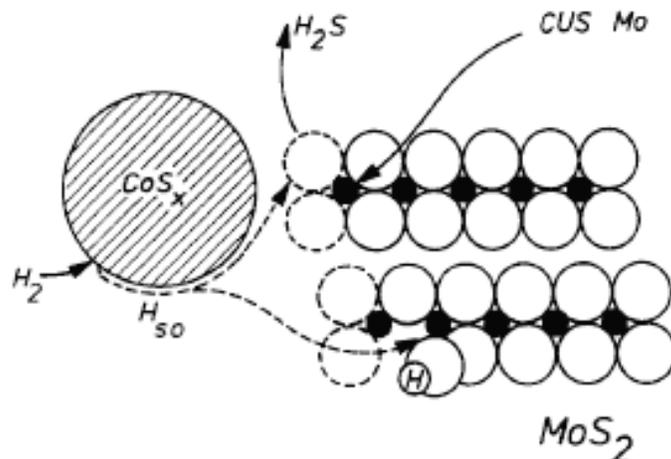


Figura 12. Representación esquemática del modelo de control remoto: la formación de centros HYD: Centros triplemente insaturados (CUS), y bandas de hidrogenólisis carbón-heteroátomos (MoSH vecinas a CUS Mo) por acción del excedente de hidrógeno (H_{s0} en los bordes de MoS_2)^[38].

2.7.4 Modelo de la Fase CoMoS

El éxito del modelo de la fase “CoMoS” se encuentra en el descubrimiento de una señal que aparece utilizando la técnica de Espectroscopía de Emisión Mössbauer^[39-46], la cual no era atribuida a ninguna de las fases de cobalto conocidas hasta ese momento, es decir, sulfuro de cobalto o aluminato de cobalto. Sucesivamente en trabajos posteriores^[21] se atribuyó a la fase CoMoS, en la cual el cobalto está ubicado en los bordes de las capas cristalinas de MoS_2 presentando una específica coordinación.

Otros estudios utilizando catalizadores soportados y no soportados han demostrado que la actividad catalítica está relacionada con la presencia de átomos promotores en el modelo Co-Mo-S, y también han sido observados con la presencia de otros átomos promotores entre los que se citarían para el Mo (Fe y Ni) y para el W (Co, Ni y Fe). Hasta ahora este es el modelo más aceptado en

catalizadores de hidrotratamiento promovidos, ya que es el único que se basa en medidas físico-químicas in-situ de la fase activa ^[47].

Además de los modelos expuestos anteriormente, modificaciones de ellos, otros modelos han sido propuestos, por ejemplo la más reciente modificación del modelo de contacto de sinergia en el cual se expone que el contacto es entre Co-Mo-S y Co_9S_8 y no entre las fases MoS_2 y Co_9S_8 como se había propuesto anteriormente ^[48-50].

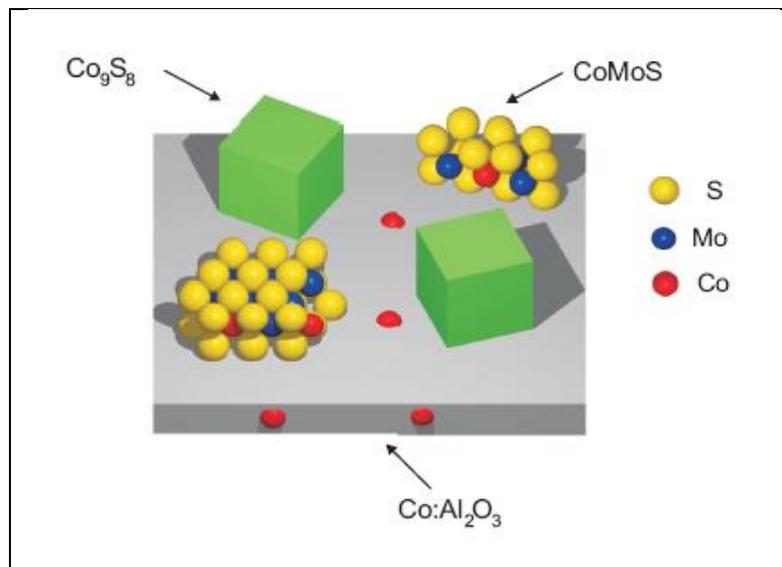


Figura 13. Modelos de las posibles fases presentes en catalizadores CoMoS ^[51]

2.8 El Empleo de Catalizadores en base a Hierro

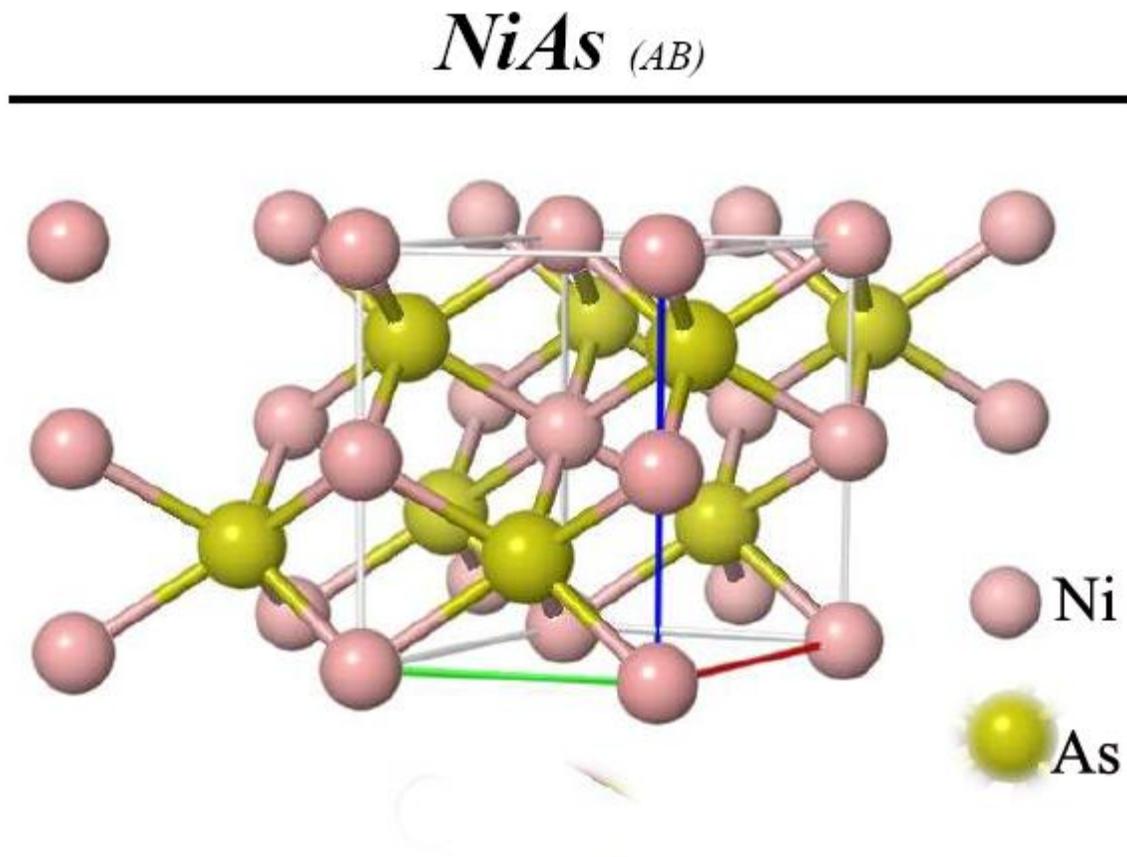
2.8.1 El Sulfuro de Hierro

Varios sulfuros de metales de transición, por ejemplo el FeS , CoS , y NiS , adoptan una estructura denominada *estructura del arseniuro de níquel*, que se ilustra en la figura 14 ^[52]. En esta estructura cada átomo metálico está rodeado en forma octaédrica por seis átomos de azufre, pero también existen en su proximidad otros dos átomos metálicos. Las distancias metal-metal son de 2,60-2,68 Å en el FeS ,

CoS y NiS, lo cual indica que debe haber una considerable proximidad entre átomos metálicos ^[53].

El sistema hierro azufre adopta la estructura arseniuro de níquel entre 50 y 55.5% de átomos de azufre. Cuando la relación S/Fe excede de uno, parte de las posiciones de la red que corresponden al hierro quedan vacantes, pero en forma desordenada o al azar, tratándose de la formación de otra fase ^[53].

Figura 14. Estructura del Arseniuro de Níquel ^[52].



2.8.1 El Sistema (Fe,Mo)S₂

Estudios realizados sobre los catalizadores basados en sulfuros mixtos de hierro y molibdeno, han establecido que su estructura cristalográfica pertenece al sistema ó grupo laminar correspondiente a la Molibdenita MoS₂, por lo que se dará una breve descripción de sus propiedades cristalográficas ^[54].

La estructura de la Molibdenita, MoS_2 se muestra en la figura 15 ^[55], es una estructura hexagonal cuyos parámetros de celda unitaria son $a= 3,15 \text{ \AA}$ y $b= 12,30 \text{ \AA}$. Esta estructura pertenece a la denominada familia de estructuras laminares de dicalcogenuros como los disulfuros, diselenuros y ditelenuros del tipo MA_2 , en donde M representa Mo, W, Nb y Ta, mientras que $\text{A}=\text{S}$, Se y Te. La estructura está compuesta por átomos de molibdeno “emparedados” entre capas de azufre, cada átomo de metal estaría rodeado por seis átomos de azufre en los vértices de un prisma trigonal, los prismas en capas adyacentes con átomos de Mo en sus centros están en orientaciones antiparalelas. Las capas conformadas por átomos de azufre están fuertemente ligadas a las capas de molibdeno pero no tan fuertemente ligadas a las otras capas de azufre. De allí la capacidad de esta estructura de seccionarse fácilmente en láminas. La separación entre las capas metálicas es considerable y del orden de $6,15 \text{ \AA}$, y cada tercera capa metálica repite la primera. Con respecto a sus propiedades magnéticas sólo se tiene conocimiento que la molécula MoS_2 es diamagnética ^[54].

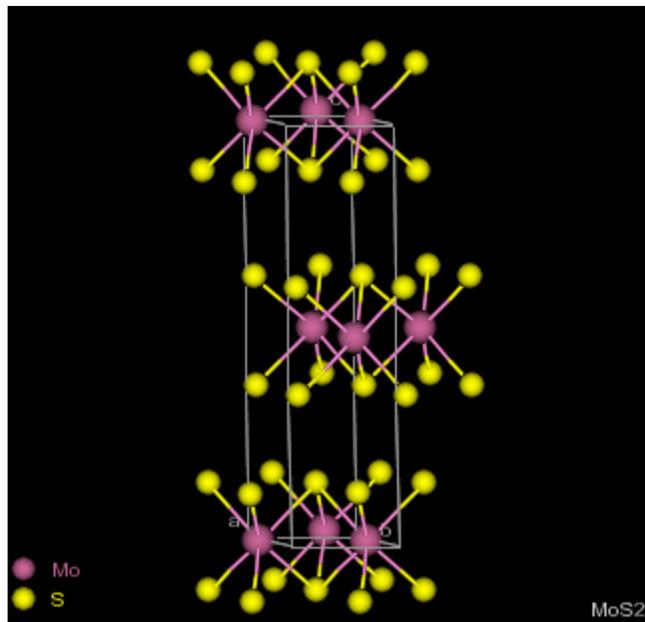


Figura 15. Estructura laminar de la Molibdenita ^[55].

2.9 Factores nanométricos que afectan la actividad de los catalizadores de HDS.

2.9.1 Tamaño de la partícula.

Una manera de aumentar el número de sitios activos en catalizadores no soportados es reduciendo el tamaño de la partícula. Tomando en cuenta esta idea se han logrado sintetizar catalizadores de sulfuro de molibdeno de dimensiones nanométricas. La sulfuración de nanocintas de óxido de molibdeno ^[56] a altas temperaturas es conocida por producir especies tipo fullereno ^[57,58]. Estas especies se caracterizan por ser coordinativamente saturadas. La ausencia de vacancias electrónicas en aristas y bordes no es favorable para las reacciones de HDS. Sólo los planos basales de este tipo de moléculas están expuestos a los reactantes y no son selectivos a la hidrosulfuración, lo que trae como consecuencia una baja actividad ^[59,60]. Estudios previos ^[56] proponen métodos para evitar el cierre ó la saturación electrónica de este tipo de estructuras, lo que ha permitido sintetizar catalizadores nanoestructurados no soportados que contienen nanofilamentos de MoS_{2+x} .

Igualmente se ha observado que una atmósfera fuertemente sulfurante estabiliza el crecimiento de conjuntos de nanofilamentos MoS_{2+x} ^[56] que poseen una estructura que sobresale del volumen completo del conjunto; lo que permite la formación de dímeros de azufre en los extremos. Una alta concentración de azufre en los extremos permite estabilizar la estructura nanofilamentosa. Camacho - Bragado y colaboradores ^[56] proponen que la capacidad de los extremos saturados de azufre de donar y aceptar densidad electrónica aumenta la actividad catalítica, aunque no parecen ser sitios adecuados para que ocurra la ruptura del enlace C-S ^[25].

2.9.2- Morfología y orientación.

Varios estudios ^[61,62] indican que la morfología de los clusters de MoS₂ también afecta la actividad catalítica de los catalizadores de MoS₂ sin promotores de Co o Ni.

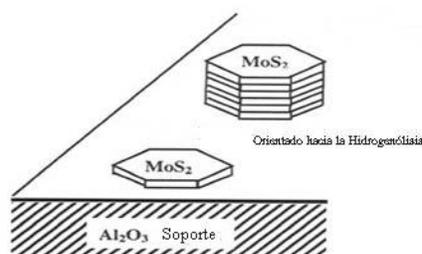


Figura 16. Orientación del MoS₂ sobre la superficie de una alúmina (adaptado de la referencia ^[62])

Igualmente, se ha reportado ^[63] que sólo las capas superiores de MoS₂ son catalíticamente activas en la reacción de HDS del tiofeno debido a las instauraciones electrónicas de las aristas y los bordes del cristal. Algunos estudios ^[64] proponen que los sitios en las aristas de los clusters de MoS₂ soportados en Al₂O₃ son catalíticamente activos para HDS mientras que los bordes de los planos de los clusters lo son para las reacciones de hidrogenación ^[25]. La localización de estos sitios puede observarse en la figura 17^[65].

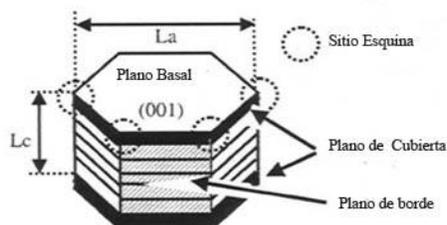


Figura 17. Modelo "rim-edge" del catalizador MoS₂ ^[65].

La relación entre la morfología, la orientación y la actividad catalítica ha sido investigada para los catalizadores de MoS₂ soportados en γ -Al₂O₃ y TiO₂ [66,67]. Sakashita, Araki y colaboradores [66,67] muestran que cuando se utiliza γ -Al₂O₃ los resultados son consistentes con el modelo *rim-edge*, el cual plantea que los clusters multicapa de MoS₂ soportados en alúmina son selectivos hacia la reacción de hidrogenólisis mientras que los clusters formados por una sola capa son selectivos hacia la hidrogenación catalítica [68]. Los resultados obtenidos para los catalizadores soportados sobre TiO₂ demuestran que los clusters multicapa de MoS₂ poseen actividades intrínsecas mayores que los clusters monocapa [61].

2.10- El Soporte

Las propiedades fundamentales para escoger un material como soporte lo constituyen un área específica apropiada (250 m²/g) y gran estabilidad térmica [69].

Los catalizadores industriales de HDT están compuestos de una fase activa de sulfuro de molibdeno o sulfuro de tungsteno soportada en alúmina. La alúmina es un soporte que posee propiedades mecánicas y texturales extraordinarias, pero no es inerte y los iones metálicos (W, Mo, Ni ó Co) son capaces de reaccionar con su superficie y ocupar sitios en las capas externas del soporte o incluso formar especies tipo W(Al₂O₄)₃, Mo(Al₂O₄)₃, CoAl₂O₄ ó NiAl₂O₄. Estas interacciones entre el soporte y la fase activa disminuyen la actividad del catalizador, lo que ha llevado a la búsqueda nuevos soportes [25]. Se ha reportado que sulfuros de molibdeno soportados en TiO₂ y ZrO₂, posee actividades 3 y 5 veces mayores respectivamente, que los soportados en alúmina [70].

2.10.1 Alúmina.

La alúmina es el óxido de [aluminio](#) (Al₂O₃). Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño diminuto. Su peso específico de 3.95; aproximadamente, y la dureza de hasta 2000 *Knoop*. La estructura en forma de

octaedro de alúmina, en el cual 6 grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro, algunas veces el aluminio es sustituido por hierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una hoja o lámina conocida como hoja de alúmina u octaédrica. Al igual que el gel de sílice la alúmina posee características físicas extraordinarias como lo son: resistencia química a ácidos, bases, metales y halógenos, así como alta área superficial específica ($100\text{-}600\text{m}^2/\text{g}$), entre otras^[1].

Existen varios tipos de alúminas, según el método de preparación y deshidratación, entre las cuales están: alúmina activada o adsorbente, la α -alúmina, la β -alúmina, la γ -alúmina, la η -alúmina, la χ -alúmina, la κ -alúmina, la θ -alúmina^[1].

La γ -alúmina es una variedad cristalina de la alúmina que se forma cuando se calienta a temperatura suficientemente alta los trihidratos de alúmina. En consecuencia la γ -alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido^[1].

2.10.2 El Gel de Sílice

El gel de sílice ha encontrado amplio uso y aplicaciones como soporte para catalizadores y como adsorbente en separaciones cromatográficas, debido principalmente a su inercia química y a su gran superficie específica^[47].

Ha sido descrito como una condensación polimérica amorfa del ácido silícico, comúnmente se prepara tratando soluciones de silicato de sodio con ácido sulfúrico. El ácido silícico se condensa para generar el ácido disilícico y agua, a su vez el ácido disilícico se condensa nuevamente para producir ácido trisilícico, y así sucesivamente; siendo también posible la condensación entre moléculas de ácido disilícico^[71].

Este proceso produce finalmente ácido silícico macromolecular, el cual crece gradualmente como una partícula polimérica con carácter coloidal. En esta etapa el gel de sílice está presente como partículas esféricas formando una red tridimensional de unidades Si-O-Si, en donde cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno y cada oxígeno, a su vez, a dos de silicio, conteniendo miles de átomos de silicio; con un diámetro aproximado de 10 nm, como puede observarse en el esquema representado en la figura 18^[47].

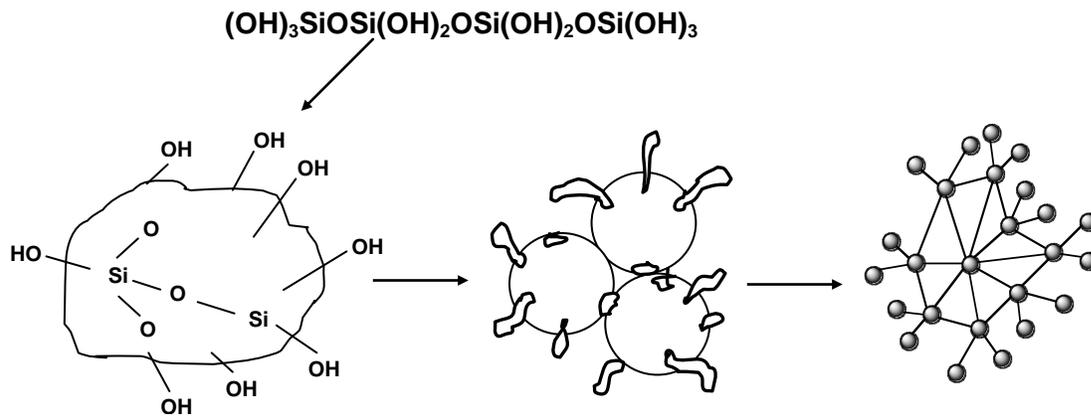


Figura 18 Estructura del Gel de Sílice^[47].

Durante el proceso de polimerización, las partículas primarias se unen a aquellas adyacentes, en los sitios donde no se ha realizado la condensación de los grupos oxidrilos, ocurriendo entonces la gelación de la suspensión coloidal. En la etapa de hidrogel, numerosas moléculas de agua se encuentran unidas a los grupos oxidrilo de la estructura. Cuando este hidrogel se seca, la estructura se reduce de tamaño, obteniéndose así un gel de sílice poroso^[72].

También se ha reportado la síntesis de gel de sílice mesoporoso con tamaño de poro entre 1-30 nm y área específica de 500-1000 m²/g, con alto potencial como catalizador o soporte catalítico^[73, 74].

2.10.3 Modificación de la Superficie del Gel de Sílice.

El gel de sílice modificado ha sido utilizado por mucho tiempo como adsorbente de diferentes sustancias y también como catalizador. Muchos estudios se han realizado con la finalidad de mejorar sus propiedades, con lo que se ha logrado anclar una variedad de grupos funcionales en su superficie ^[75].

La reacción de la superficie del gel de sílice con 3-aminopropil-trietoxisilano, implica la condensación de uno, dos o tres grupos silanoles (OH) por molécula de alcoxisilano, generando estructuras orgánicas enlazadas a la superficie del gel ^[76]. La naturaleza de las especies enlazadas dependerá del número y distribución de los grupos silanoles en la superficie del gel de sílice, así como también de las condiciones de reacción ^[47].

Se han realizado estudios ^[47] que indican que la modificación de la superficie del gel de sílice, con agentes polialcoxisilanos, conduce a un producto con un dienlazamiento del silano a la superficie, según la siguiente reacción:

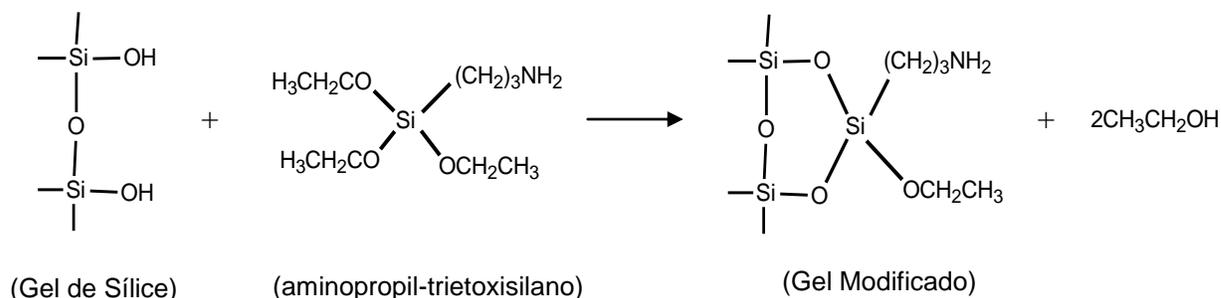


Figura 19. Reacción de condensación del gel de sílice con γ -aminopropil-trietoxisilano ^[47].

Posteriormente puede ocurrir una condensación entre dos especies aminopropil-trietoxisilano y generar finalmente una estructura como la dada en la figura 20 ^[77].

El sólido obtenido luego de la modificación de la superficie del gel con agente amino-silano, exhibe entre 2 y 3 moléculas de agente modificante por nanómetro cuadrado de superficie ^[75], como se puede apreciar en la siguiente figura:

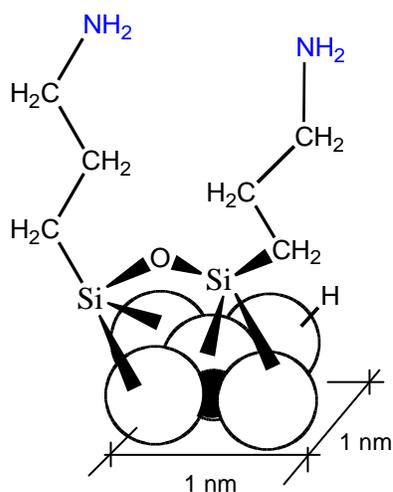


Figura 20. Esquema de la especie predominante en la superficie (2-3 moléculas de modificante amino por nm²) [77].

2.11 La Espectroscopia Mössbauer

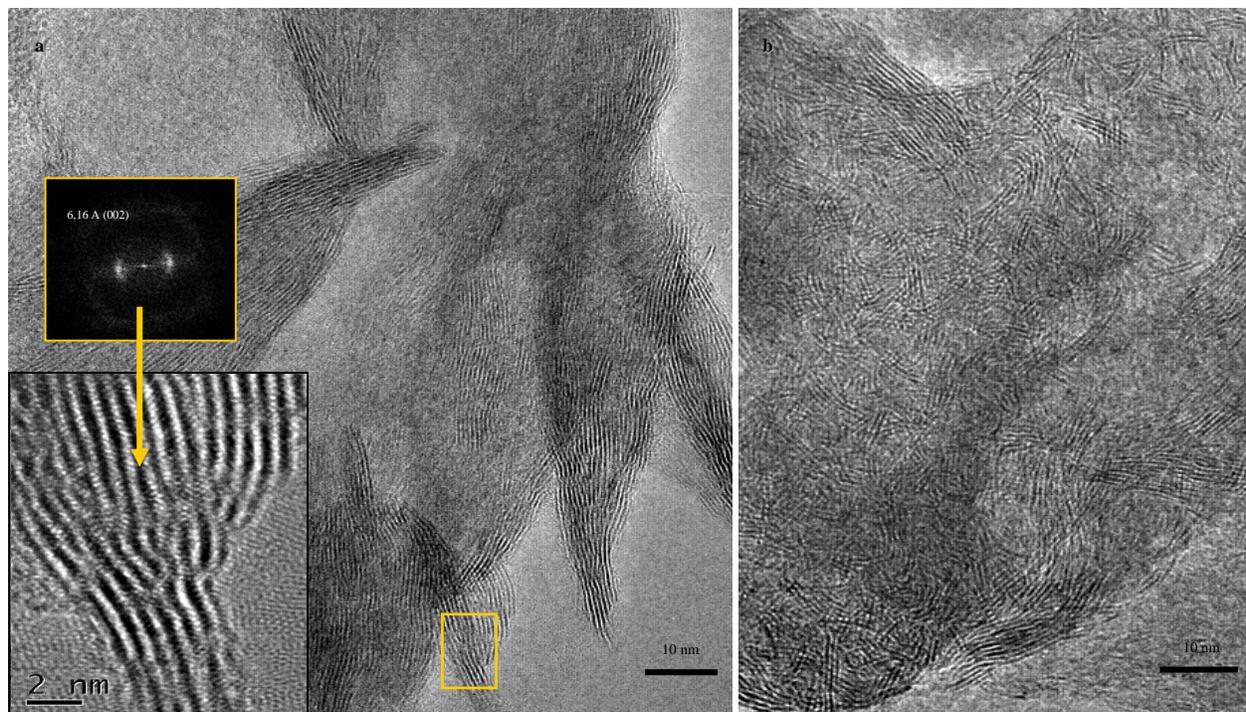
La técnica de espectroscopia Mössbauer ha tenido, desde su descubrimiento en 1958, una considerable aplicación en el área de la ciencia de los materiales. Los parámetros como el desplazamiento isomérico, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción dipolar magnética, los cuales pueden ser extraídos de un espectro Mössbauer y permiten un análisis detallado del estado químico de ciertos átomos presentes en un material, por ejemplo estados de oxidación o que tan amplio es el campo magnético respecto al núcleo [78,79]. El uso de sistemas microcristalinos, soportados o másicos, asegura que la información obtenida lleva un considerable significado con respecto al estado químico de los componentes relacionándolo con la superficie del catalizador. El reciente desarrollo en la conversión de la espectroscopía electrónica Mössbauer destaca la sensibilidad superficial de la técnica Mössbauer, permitiendo que sistemas que no sean microcristalinos puedan ser estudiados y también permite la posibilidad de obtener espectros de regiones más profundas del sólido [78].

2.12 Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica es una técnica que comprende dos familias de instrumentos: el microscopio electrónico de barrido y el microscopio electrónico de transmisión. Este último tipo de equipo permite obtener imágenes con resolución de hasta 0,05 nm (0,5Å)^[80]. Con un microscopio electrónico de transmisión es posible conocer el tamaño, fase cristalográfica, orientación y composición de un material de tamaño muy pequeño, como son los llamados materiales nanoestructurados^[80].

La Microscopía electrónica de transmisión (MET) es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de catalizadores^[79]. En general, la detección de partículas soportadas es posible siempre que exista suficiente contraste entre las partículas y el soporte^[80]. En la figura 22^[81] se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de sistemas compuestos por sulfuros de Mo (a,b). Se observan las orientaciones correspondientes de los apilamientos de las láminas de MoS₂, en la figura 22(a) se indica el valor de la distancia interplanar para el plano (002).

Figura 22. Imágenes MET del sistema MoS₂ [81].



Mediante numerosos estudios se ha determinado que el tamaño de partícula ^[47], la morfología ^[80], la orientación ^[80] y el grado de dispersión del catalizador en el soporte, son características cruciales que influyen en su actividad y selectividad. Por esta razón los estudios actuales se han orientado hacia el diseño de catalizadores nanoestructurados ^[42].

Además de las combinaciones tradicionales de sistemas catalíticos bimetálicos de sulfuros de Ni/Co y Mo/W, también se han estudiado sistemas de sulfuros de Fe-Mo ^[83-93] y Fe-W ^[89, 92] másicos. Estos materiales tienen propiedades estructurales y morfológicas similares a las de los catalizadores Co/Ni-Mo/W ^[87-89]. Se ha demostrado que la fase activa puede ser descrita como una mezcla del sulfuro metálico de fase Fe-Mo-S y una fase FeS_x (tales como FeS₂, Fe_{1-x}S) que es segregada de la fase Fe-Mo-S siendo de uso catalítico ^[87-89]. Adicionalmente se ha determinado que la adición de un segundo promotor (Co o Ni) a los catalizadores Fe-Mo o Fe-W incrementa la actividad catalítica ^[87,89] y conduce a la formación de fases tipos de pentlandita tales como Fe_{9-x}Ni_xS₈ ^[89].

La alúmina ha sido utilizada ampliamente como soporte de catalizadores de hidrotratamiento debido a sus propiedades mecánicas y texturales y por su relativo bajo costo ^[94]. Sin embargo es capaz de interactuar con la fase metálica afectando la actividad del catalizador. Se han realizado estudios sobre el efecto de otros soportes tales como TiO₂ (titania), ZrO₂ (zirconia) y zeolitas y se ha sugerido que soportes como la alúmina y el gel de sílice no afectan la actividad de catalizadores sintetizados con la misma sal precursora de tungsteno ^[95]. Algunos estudios ^[96] han propuesto que el carbón juega un papel importante en la estructura estabilizada de los catalizadores. El tratamiento de óxidos metálicos con compuestos organosulfurados genera un mejoramiento de las actividades en HDS,

lo que podría sugerir una modificación inicial del sulfuro metálico en la presencia de una fuente carbón^[25].

Adicionalmente, muchos estudios han reportado que en la preparación de catalizadores en base a especies de Mo y W existen interacciones más débiles con el soporte cuando se utiliza gel de sílice en lugar de la alúmina, y que estas interacciones juegan un papel importante en la dispersión del metal sobre la superficie del soporte^[1].

4.1 Objetivo General

Estudios de la morfología y la actividad de los catalizadores en base a Fe-Mo, Fe-W soportados, empleado en reacciones de Hidrotratamiento de fracciones de gasóleo de alto vacío (HVGO) y/o Gasóleo de bajo vacío (VGO) de un crudo de origen venezolano.

4.2 Objetivos Específicos

- Modificación de la superficie de los soportes: gel de sílice y alúmina; con γ -aminopropiltriethoxisilano.
- Preparación mediante el método de adsorción e intercambio iónico catalizadores de Fe-Mo y Fe-W soportados.
- Activación de los precursores mediante la sulfuración con la mezcla CS_2/H_2 .
- Caracterización catalizadores mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Transmisión, Espectroscopia Mössbauer y TGA.
- Evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrotratamiento: HDS.
- Correlación de la actividad, morfología y estado electrónico de los catalizadores.
- Caracterización de los productos de reacción mediante Destilación Simulada y determinación de la densidad, viscosidad y gravedad API.
- Comparación de los resultados obtenidos en cuanto a la actividad y selectividad con el catalizador comercial KF-757.

5.1 Preparación de los catalizadores.

5.1.1 Modificación del soporte.

Se emplearon 20g de gel de sílice Glassven como soporte, previamente tamizado con la finalidad de obtener un tamaño de partícula homogéneo, comprendido entre 0,355-0,710 Mesh. Se sometió a reflujo durante dos (2) horas con tolueno en atmosfera de N_2 , posteriormente se agregó el agente modificante γ -aminopropil-trietoxisilano (γ -APS), en proporción 1:1 en peso, con el soporte. Se mantuvo el reflujo durante ocho (8) horas. El producto se lavó con tolueno, finalmente secado en una estufa a 110 °C por un lapso de 12 horas. El montaje utilizado se representa en la figura 23.

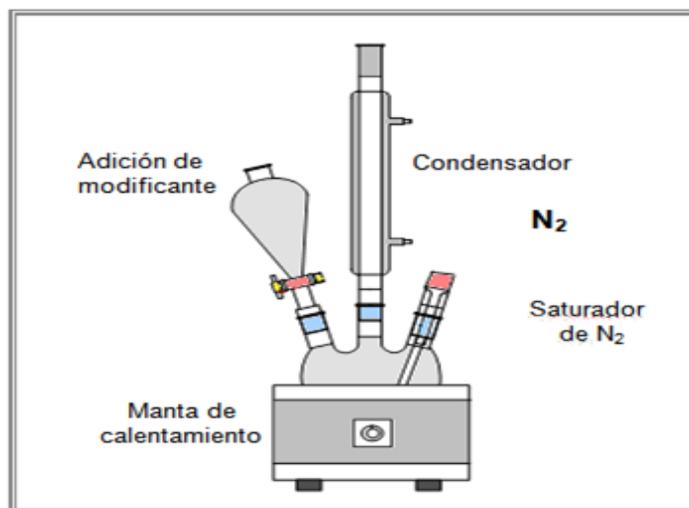


Figura 23. Montaje para la modificación del soporte ^[1]

5.1.2 Caracterización del Soporte

5.1.2.1 Cuantificación de los grupos amino presentes en la superficie del soporte

La determinación de los grupos aminos presentes en la superficie del soporte modificado se realizó titulando con NaOH la solución remanente luego de haber tratado una determinada masa del soporte modificado con 10 ml de HCl (1M) para la formación de los clorhidratos. El número de grupos amino determinado por unidad de superficie (nm^2) se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Grupos NH_2 por nm^2 de superficie del soporte.

Soporte	NH_2/nm^2
Gel de Sílice Glassven (modificado)	5

Estudios previos ^[1], establecen que la modificación del soporte depende de la concentración de los grupos silanoles en la superficie del sustrato, además del área específica y la porosidad del mismo. Se ha reportado ^[97] que dependiendo del método de preparación o tratamiento previo al cual es sometido el gel de sílice, éste puede contener una mayor o menor cantidad de grupos silanoles en su superficie así como también puede sufrir cambios en el ordenamiento de la estructura superficial. Las diferencias que puedan observarse en cuanto a la cuantificación de los grupos amino en la superficie del gel de sílice están determinadas por las condiciones de reacción como control de temperatura, tiempo de reacción y tratamiento del soporte.

5.1.2.2 Análisis Textural

Las propiedades texturales del soporte antes y después de su modificación se determinaron en un equipo de análisis textural Micrometrics, FLOWSORNB II 2300, modelo ASAP 2010, mediante adsorción de N_2 .

Las condiciones para la realización del análisis textural se presentan en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Condiciones del pretratamiento de la muestra para el análisis textural

Masa de muestra (mg)	Gas de pretratamiento	Flujo de gas de pretratamiento (mL/s)	T _p (°C)
100	N ₂	60	250

Tabla 6. Condiciones de trabajo para el análisis textural.

Masa de muestra (mg)	Mezcla gaseosa	Proporción de mezcla N ₂ /He (mL)	T _p (°C)
100	N ₂ /He	30/70	-196

Los resultados obtenidos con respecto a las propiedades texturales del soporte empleado en la preparación de los catalizadores se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Análisis Textural del Gel de Sílice Glassven.

Gel de Sílice	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
sin modificar	190,043	1,377	10,3
Modificado	149,334	1,092	9,5

El área específica B.E.T, el volumen y el diámetro promedio de poro son calculados a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno. Se observa como dichos valores correspondientes a las propiedades texturales del soporte sufren una disminución después de la modificación, el área específica inicial correspondía a 190,043 m²/g disminuyendo a 149,334 m²/g, el volumen de poro de 1,337 cm³/g a 1,092 cm³/g y el diámetro promedio de poro de 10,3 nm a 9,5

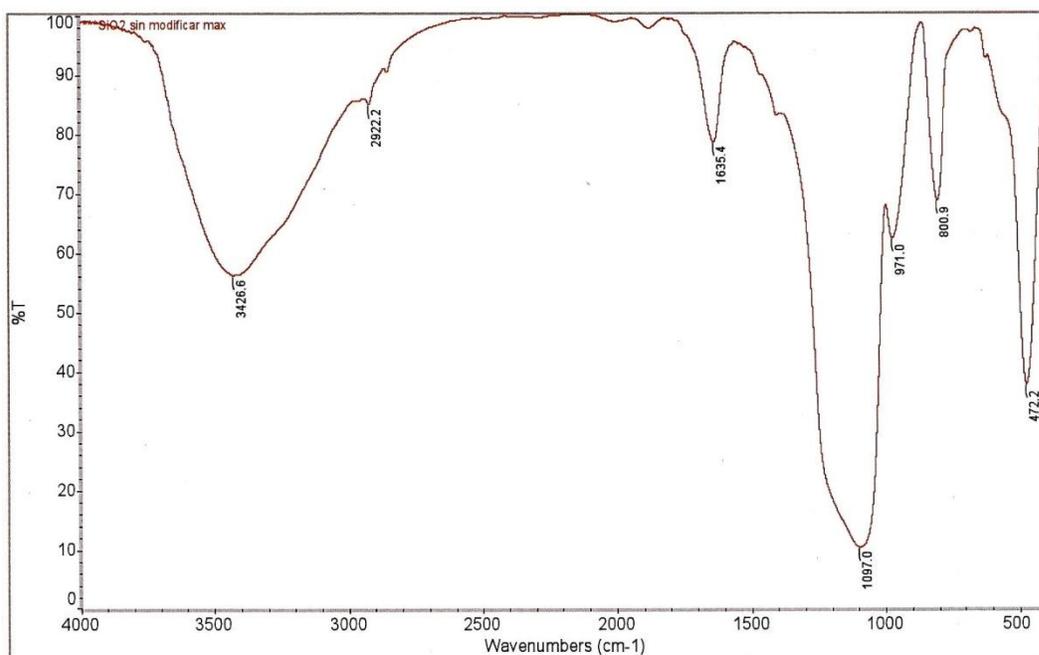
nm. Esto podría ser consecuencia de la obstrucción parcial de poros del soporte por parte de los grupos amino provenientes de las moléculas del agente modificante [98].

5.1.2.3 Análisis IR

Se utilizó un equipo de Espectroscopia de IR con transformada de Fourier, marca Nicolett, modelo 380. Las muestras se analizaron en forma de pastilla con Bromuro de Potasio (KBr). Se empleó un intervalo espectral de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ y una resolución de 4 cm^{-1} . El uso de esta técnica permitió identificar los grupos funcionales presente en la muestra para determinar si ocurrió el proceso de modificación de la superficie del soporte.

Los espectros de IR del gel de sílice antes y después de modificar con el agente γ -aminopropiltrietoxisilano se muestran en las figuras 24 y 25.

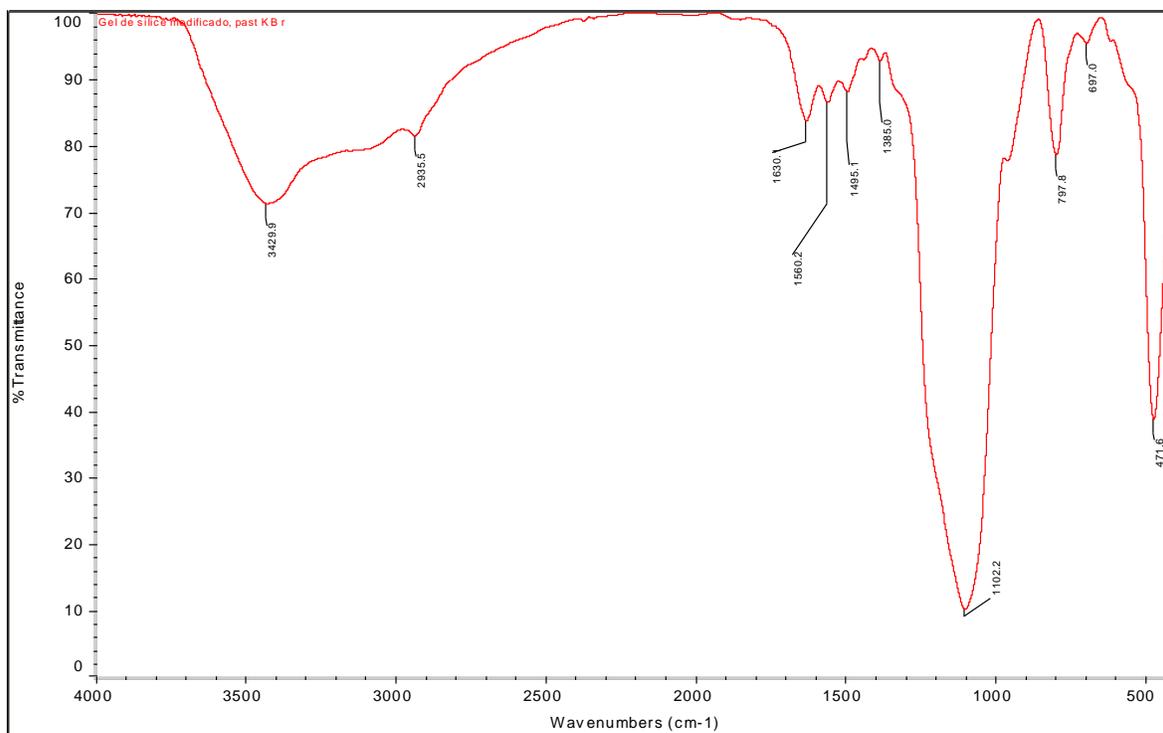
Figura 24. Espectro IR-TF Gel de Sílice Glassven sin modificar



En la figura 24 se observa el espectro IR-TF correspondiente al Gel de Sílice sin modificar, la banda ancha que se aprecia a una frecuencia de $3426,6\text{ cm}^{-1}$ es atribuida a los grupos silanoles y a moléculas de agua adsorbidas en la superficie del soporte, también la banda observada a $1635,4\text{ cm}^{-1}$ correspondería a la presencia de agua adsorbida [99-100].

En la figura 25 se muestra el espectro IR-TF del gel de sílice modificado, observándose una disminución en la intensidad y un ensanchamiento de la banda de 3429 cm^{-1} lo cual podría ser consecuencia de las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del enlace N-H dada la desaparición de los grupos silanoles, la banda a $2935,5\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del enlace C-H. Las bandas a $1560,2$ y $1495,1\text{ cm}^{-1}$, podrían ser atribuidas a las vibraciones de flexión de los enlaces N-H y C-H respectivamente [99,100].

Figura 25. Espectro IR-TF de Gel de Sílice Glassven Modificado



5.1.2.4 Análisis Termogravimétrico

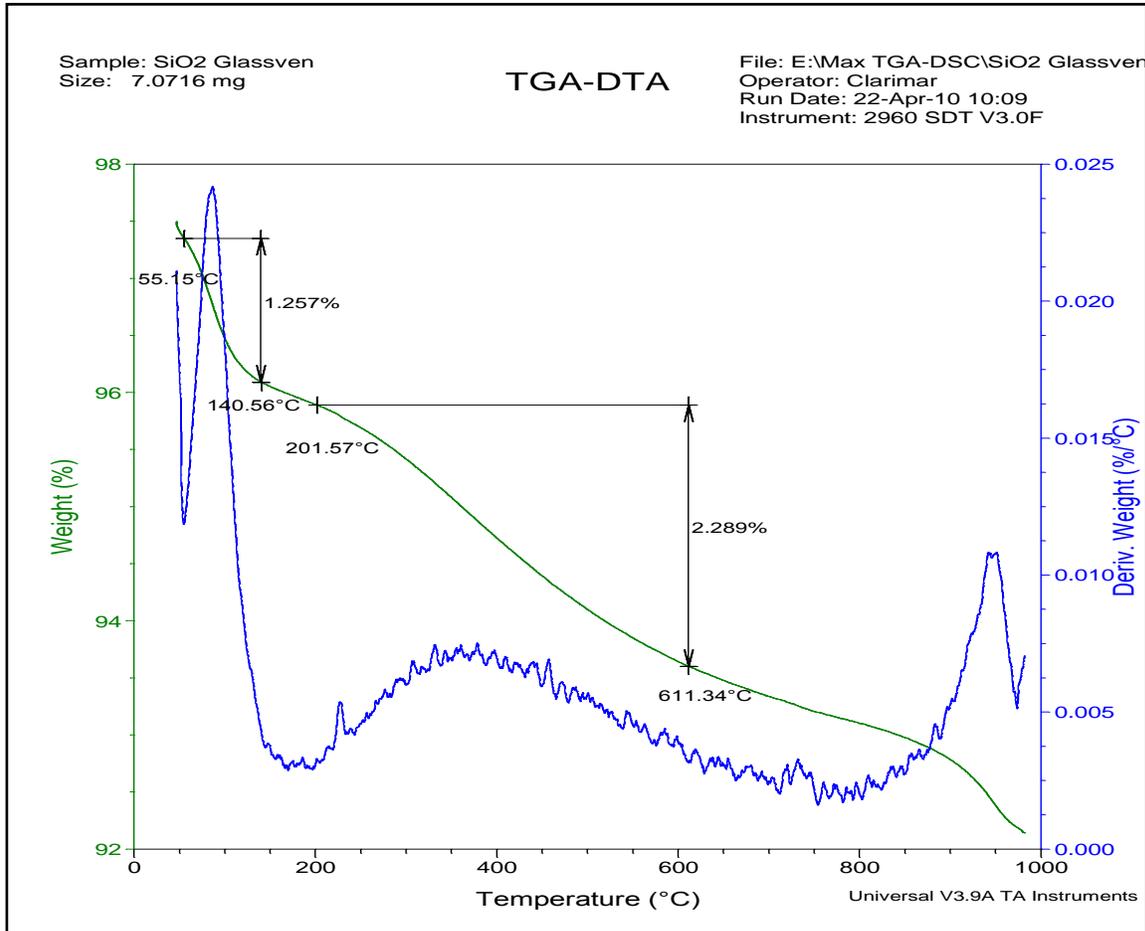
La determinación de las pérdidas de peso en función de la temperatura, fueron realizadas mediante un analizador simultáneo TGA-DTA modelo 2960 TA Instruments. Este análisis se realizó al soporte sin modificar y al soporte modificado a fin de determinar el grado de hidratación de ambos sólidos y la temperatura de descomposición térmica del γ -APS. Para el análisis de las muestras, se utilizaron las condiciones experimentales mostradas en la tabla 8:

Tabla 8. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico

<i>Masa de muestra (mg)</i>	7-10
<i>Intervalo de Temperatura (°C)</i>	27-550
<i>Tiempo isoterma (min)</i>	90
<i>Rampa de calentamiento 1 (°C/min)</i>	10
<i>Flujo de N₂ (mL/min)</i>	60
<i>Rampa de calentamiento 2 (°C/min)</i>	10
<i>Velocidad Espacial (mL/min)</i>	60
<i>Intervalo de Temperatura (°C)</i>	27-1020

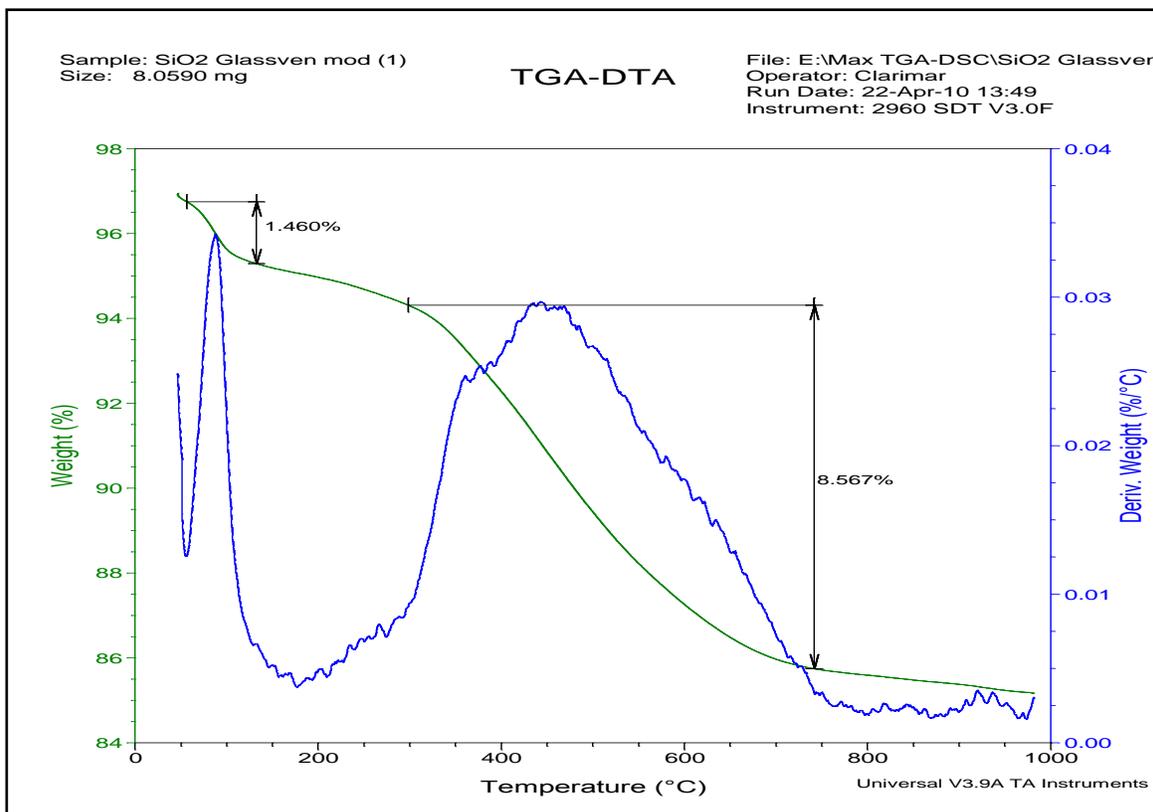
En las figuras 26 y 27 se observan los termogramas correspondientes al análisis termogravimétrico realizado al gel de sílice antes y después de la modificación respectivamente.

Figura 26. Análisis Termogravimétrico Gel de sílice Glassven sin modificar, realizado bajo atmósfera de N₂



En la figura 26 se observa el análisis termogravimétrico de gel de sílice antes de la modificación, el análisis se realizó bajo atmósfera de nitrógeno, se pueden apreciar dos pérdidas: la primera se registra aproximadamente en un intervalo de temperatura comprendido entre 60-150 °C, lo cual puede atribuirse a la pérdida de agua adsorbida físicamente en la superficie del soporte; la segunda pérdida ocurre entre 200-700°C la cual puede ser consecuencia de la condensación de los grupos silanoles en la superficie del soporte^[98].

Figura 27. Análisis Termogravimétrico Gel de sílice Glassven modificado, realizado bajo atmósfera de N₂



En el termograma correspondiente al gel de sílice modificado (realizado bajo atmósfera de N₂) se observan igualmente dos pérdidas, la primera pérdida está comprendida en un intervalo de temperatura de 80-130°C lo que puede ser atribuido a trazas del solvente empleado en la reacción de modificación del soporte; tolueno cuyo punto de ebullición corresponde a 110°C [buscar fuente]. La segunda pérdida se registra en un intervalo de temperatura entre 200-750 °C aproximadamente, de acuerdo con investigaciones anteriores ^[69] estas pérdidas pueden ser atribuidas a la liberación de amoníaco como consecuencia de la descomposición de las moléculas de los grupos amino situadas en la superficie del sólido. Se puede apreciar en la segunda pérdida como el porcentaje en peso aumentó respecto a lo observado en el termograma del gel de sílice sin modificar (figura 26), observándose un aumento de 2,289% a 8,567% .

5.1.3 Preparación de los precursores catalíticos.

Se prepararon los precursores catalíticos con un porcentaje total del 4% de fase metálica, la síntesis se llevó a cabo en tres etapas:

- a) Se utilizaron soluciones acuosas de sulfato ferroso de amonio (Sal de Mohr), de concentración apropiada de manera de alcanzar el contenido de fase metálica deseada, en 5 g del soporte modificado, se añadieron unas gotas de ácido sulfurico para evitar la oxidación de la especie Fe^{2+} agitando por dos (2) horas a una temperatura de 50 °C, se filtró y se lavó el sólido con agua destilada hasta que el pH de los lavados resultara neutro, luego se dejó secar a una temperatura de 50°C en la estufa por 12 horas.

- b) El sólido obtenido se trató con una solución de HCl 0,2M, dejando en agitación durante dos (2) horas, a fin de formar los clorhidratos con los grupos amino. Se lavó hasta llegar a pH neutro y se dejó secar en la estufa a una temperatura de 50°C por 12 horas.

- c) Se llevó a cabo el intercambio iónico entre los clorhidrato formados y el ión tungstato o molibdato, tratando el sólido con soluciones de tungstato de amonio(TA) o tetra molibdato de amonio (TMA) respectivamente, con la concentración apropiada para la obtención de la fase metálica deseada. El proceso se realizó agitando durante dos (2) horas a 50°C, se filtró el sólido, se lavó con agua destilada y se secó en la estufa por 15 horas a 80°C.

Las soluciones acuosas del hierro (II) que no contienen otros agentes complejantes, contienen al ión hexacuohierro (II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ que posee un color verde azulado pálido. El potencial del par Fe^{3+} - Fe^{2+} es de 0,771 v y por lo tanto en

solución ácida el oxígeno molecular puede convertir al ión ferroso en férrico. Sin embargo, este proceso ocurre más lentamente a medida que aumenta la acidez, a diferencia de que ocurra en medio alcalino, en el cual el proceso es más favorable, debido a que el Fe^{3+} se encuentra formando hidroxocomplejos y también debido a razones cinéticas^[53]. Por lo que se estabilizaron las soluciones de la sal de mohr con unas gotas de ácido sulfúrico concentrado tal como se indica en el apartado 5.1.2 (a).

5.1.3.1 Composición de los precursores catalíticos.

En la tabla 9. y 10. se presentan los valores correspondientes al porcentaje de fase metálica total y composición de cada metal de los precursores catalíticos de las series FeMo y FeW respectivamente, sintetizados siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.1.2.

Tabla 9. Composición de los Precursores Catalíticos de la serie Fe-Mo

<i>Precursor</i>	<i>%p/p Fe</i>	<i>% p/p Mo</i>	<i>%Fase Metálica Total</i>
100%Fe	99,49	-----	3,98
15%Fe85%Mo	15,04	84,96	4,00
25%Fe75%Mo	24,97	75,03	4,00
35%Fe65%Mo	34,99	65,00	4,00
45%Fe55%Mo	45,04	54,96	3,99
55%Fe45%Mo	54,99	45,01	4,00
100%Mo	-----	99,87	3,99

Tabla 10. Composición de los Precursores Catalíticos de la serie Fe-W

<i>Precursor</i>	<i>%p/p Fe</i>	<i>% p/p W</i>	<i>%Fase Metálica Total</i>
100%Fe	99,49	-----	3,98
15%Fe85%W	14,96	85,04	3,99
25%Fe75%W	24,91	75,09	3,99
35%Fe65%W	35,12	64,88	4,00
45%Fe55%W	44,99	55,00	3,99
55%Fe45%W	55,07	44,93	3,99
100%W	-----	100,09	4,00

5.1.3.2 Nomenclatura de los Catalizadores Sintetizados

Los precursores catalíticos se sometieron a un proceso de sulfuración, obteniéndose el sulfuro bimetálico y monometálico para cada caso. La nomenclatura utilizada para los catalizadores corresponde a la siguiente:

100% Fe; relación atómica (Fe/Fe+Mo)=1

15% Fe 85%Mo; relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0,15

25% Fe 75%Mo; relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0,25

35% Fe 65%Mo; relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0,35

45% Fe 55%Mo; relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0,45

55% Fe 45%Mo; relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0,55

100% Mo; relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0

15% Fe 85%W; relación atómica (Fe/Fe+W)=0,15

25% Fe 75%W; relación atómica (Fe/Fe+W)=0,25

35% Fe 65%W; relación atómica (Fe/Fe+W)=0,35

45% Fe 55%W; relación atómica (Fe/Fe+W)=0,45

55% Fe 45%W; relación atómica (Fe/Fe+W)=0,55

100% W; relación atómica (Fe/Fe+W)=0

Los valores nominales respecto a la composición de los precursores se encuentran en las tablas 9 y 10. El soporte utilizado en la preparación de los catalizadores corresponde al gel de sílice, el caso en que los catalizadores se encuentren soportados sobre γ -alúmina será indicado posterior a la nomenclatura del catalizador.

5.2 Activación de los precursores catalíticos

El proceso de sulfuración en la reducción de los precursores Fe-W, y Fe-Mo, se optimizó con el agente sulfurante disulfuro de carbono (CS_2)/ H_2 . La activación de los precursores catalíticos se realizó en un reactor de flujo continuo, en forma de U, fabricado en acero. El parámetro involucrado para la optimización de este proceso fue la velocidad espacial de la mezcla sulfurante CS_2/H_2 .

El equipo empleado para esta reacción es representado en la figura 28. Este consta de un saturador que permite controlar la composición de la mezcla H_2/CS_2 en función a la temperatura, mediante una mezcla frigorífica hielo/NaCl (-18 y -20°C), proveyendo una composición estequiométrica estable y necesaria para activar el precursor. La concentración total de CS_2 ha de estar en exceso en relación a la cantidad estequiométrica para garantizar la sulfuración completa de los iones depositados.

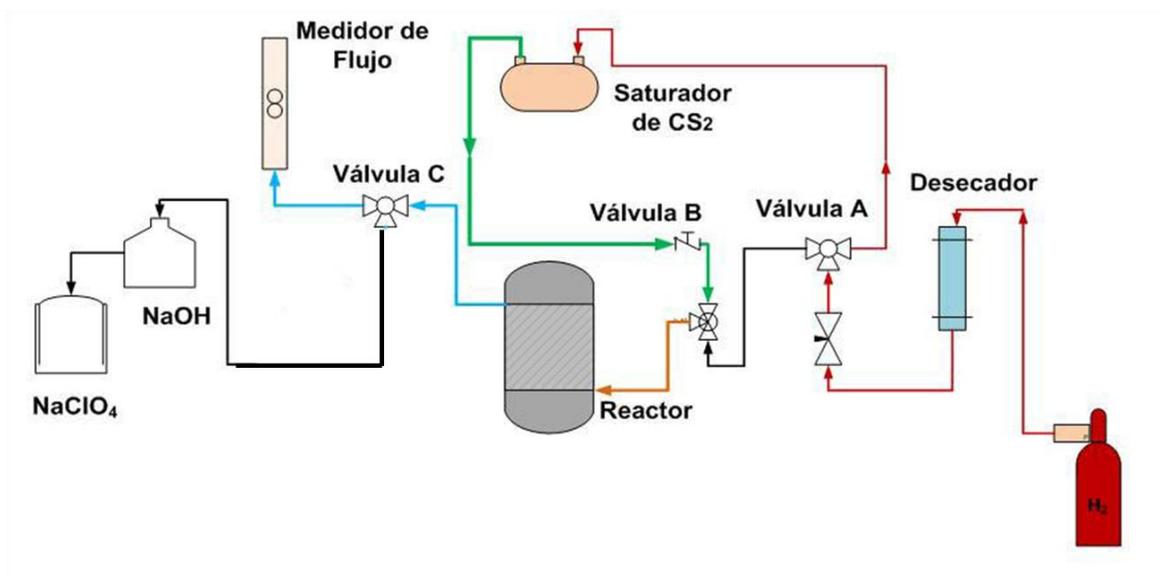


Figura 28. Esquema del equipo del sistema de sulfuración ^[101].

En la tabla 11. se proporcionan las condiciones para la reacción de sulfuración de los precursores catalíticos:

Tabla 11. Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como mezcla sulfurante CS₂/H₂.

Masa de precursor (mg)	600
Temperatura (°C)	400
Tiempo (h)	2:20'
Rampa de calentamiento (°C/min)	10
Flujo de (CS₂)/H₂ (mL/s)	1,0 ó 1,5

Estudios anteriores ^[25] han demostrado que el proceso de activación con la mezcla CS₂/H₂ ha traído como consecuencia la mayor eliminación de azufre en las reacciones de HDT en comparación con otros agentes sulfurantes, como por ejemplo los solventes orgánicos, los cuales podrían generar deposición de carbón en exceso afectando la actividad de los catalizadores. Existe una dependencia de

la presión de vapor del CS₂ con respecto a la temperatura ^[102] la cual viene gobernada por la ecuación de equilibrio líquido-vapor de *Clausius-Clapeyron*^[103].

$$\frac{d(\ln(p))}{dT} \approx \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad [5]$$

Al integrar a ambos miembros de la ecuación obtenemos:

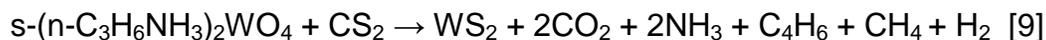
$$\ln(p) = -\frac{\Delta H_v}{RT} + C \quad [6]$$

en donde p representa la presión de vapor del CS₂, ΔH_v la entalpía de vaporización del CS₂, R la constante universal de los gases, T la temperatura y C es una constante de integración.

Las ecuaciones [7] y [8]^[25] representarían una aproximación al proceso de sulfuración de los precursores catalíticos, para este caso correspondiendo el tungsteno a la fase activa.



Sumando ambas ecuaciones se obtiene:



En la ecuación [10] se plantea que la especie C₄H₆ podría ser la precursora de la formación del material carbónico sobre el cual se encuentran depositados los sulfuros de los metales que conforman al catalizador.

5.3 Reacción de Hidrotratamiento para las fracciones de gasóleo: HVGO y VGO.

La reacción de Hidrodesulfuración se llevó a cabo en un reactor tipo “batch” (por carga) en condiciones de operación descritas en la siguiente tabla:

Tabla 12. Condiciones para las reacciones de HDS en HVGO.

<i>Temperatura (°C)</i>	380± 5
<i>Rampa de Calentamiento (°C/min)</i>	10,0± 0,5
<i>Presión de carga de H2 (psi)</i>	800± 50
<i>Tiempo de reacción (h)</i>	4:40´ ± 5
<i>Presión total (psi)</i>	1400± 50
<i>Masa del catalizador (mg)</i>	500,0± 0,1
<i>Masa de Fracción de crudo (g)</i>	30± 0,1

La figura 29. corresponde a una representación del montaje del reactor tipo “batch” utilizado en las reacciones de hidrotratamiento.

Figura 29. Representación del reactor tipo “batch” utilizado en la reacción HDT

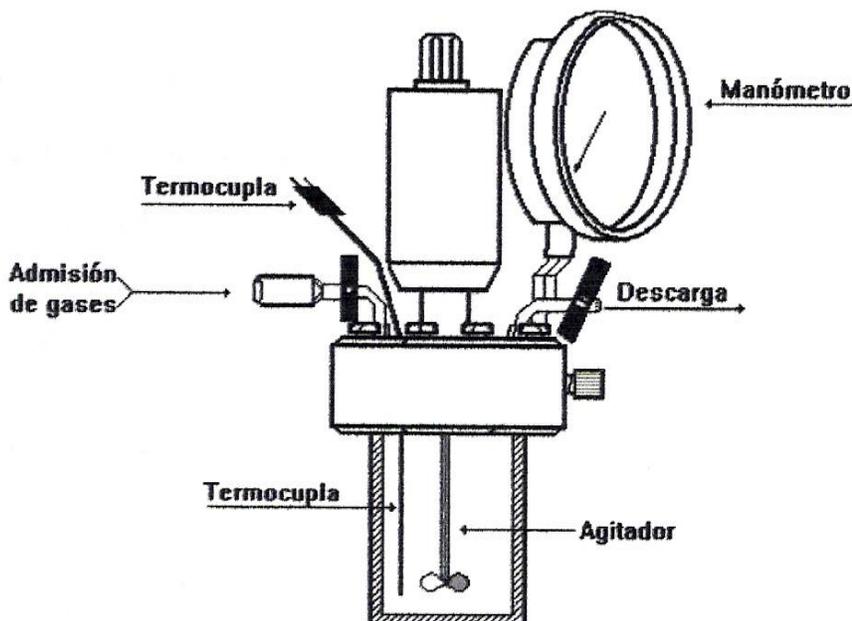


Figura 29^[104]. Montaje del reactor Batch para las reacciones de HDS del HVGO y VGO

5.4 Características de las fracciones de gasóleo de vacío utilizadas.

Las fracciones de gasóleo de vacío (HVGO) y (VGO) utilizadas, son de origen Venezolano provenientes de INTEVEP. La procedencia del crudo se desconoce, ya que esta información no fue ser suministrada por INTEVEP.

5.4.1 Propiedades físicas y químicas de las fracciones de gasóleos de vacío: HVGO y VGO

En la tabla 13 se aprecian las propiedades físicas como la densidad, gravedad °API, el punto de ebullición (intervalo), viscosidad, y la composición química específicamente respecto al contenido de azufre, expresado en ppm, del HVGO y VGO. La determinación de todos estos parámetros se detalla en la sección 5.5.

Tabla 13. Propiedades físicas y químicas del HVGO y VGO.

Fracción de crudo	Densidad (g/mL) Temperatura 25 °C	Gravedad °API	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C	Intervalo de Peb (°C)	Contenido azufre (ppm)
HVGO	0,9406 ± 0,0001	19	555 ± 1	378-502	2050
VGO	0,9202 ± 0,0002	20	327,9 ± 1,2	135-504	2090

5.5 Determinación del Tiempo de la Velocidad Espacial óptima de la mezcla sulfurante para la Activación de los Precursores Catalíticos en base a FeMo y FeW.

Para la determinación del tiempo de contacto óptimo de la mezcla sulfurante CS₂/H₂ se activaron los precursores catalíticos pertenecientes a la serie de FeMo y FeW, bajo las condiciones mostradas en la tabla 10. Se varió el tiempo de contacto y se determinó la conversión catalítica en HDS. Los tiempos de contacto a los cuales se sulfuró el catalizador corresponden a 0,25; 0,5 ;1,0; 1,5 mL/seg.

5.5.1 Actividad en la eliminación de azufre de los Catalizadores Sintetizados.

La actividad de los catalizadores en HDS se calculó mediante las ecuaciones 11 y 12:

Conversión Catalítica en HDS expresada por unidad de masa de catalizador

$$\text{Conversión} = \text{g de S eliminado} / \text{g de catalizador} \quad [11]$$

Conversión Catalítica en HDS expresada por unidad de masa de fase metálica

$$\text{Conversión} = \text{g de S eliminado} / \text{g de fase metálica} \quad [12]$$

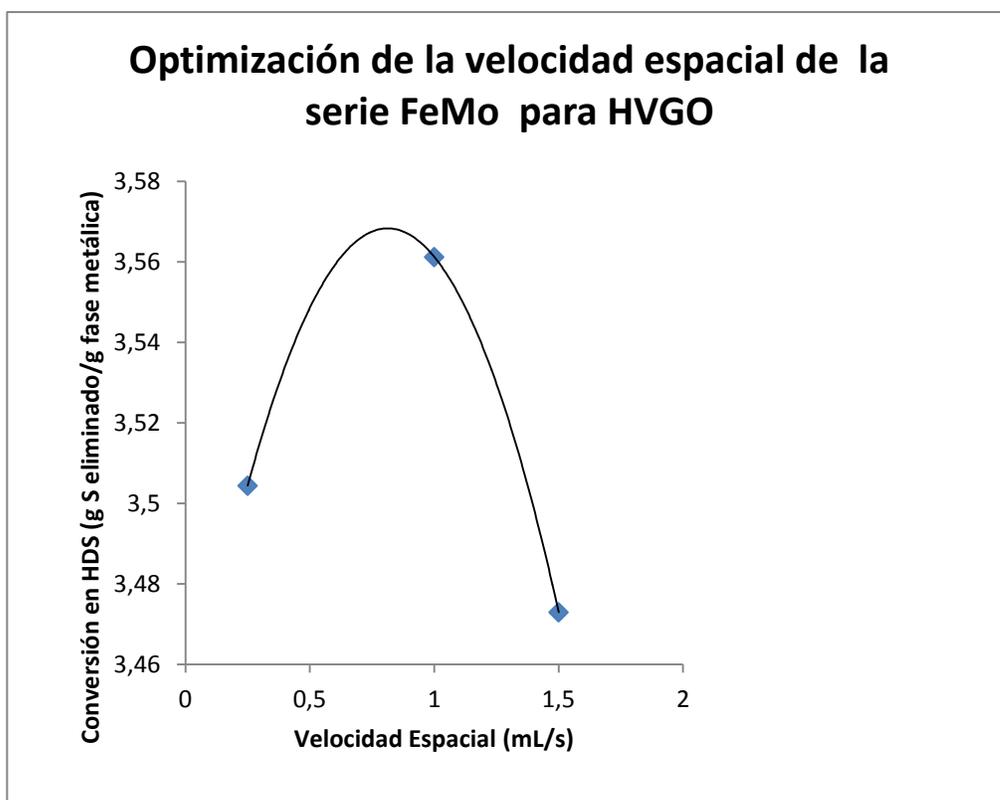
La técnica utilizada en la determinación de azufre para cada producto de reacción como fracción de crudo se encuentra descrita en el apartado 5.6.1

5.5.1.2 Optimización del Tiempo de Contacto de la mezcla sulfurante para la activación de los precursores catalíticos pertenecientes a la serie FeMo

Se sulfuró el precursor perteneciente a la serie FeMo de relación atómica Fe/Fe+Mo=0,25, variando el tiempo de contacto de 0,5 a 1,5 mL/seg. En la figura

30 se observa la dependencia de la conversión catalítica (expresada por g de fase metálica) en la reacción de hidrodesulfuración para HVGO con respecto al tiempo de contacto de la mezcla sulfurante. En la representación gráfica se aprecia que la tendencia en cuanto a conversión en HDS tiene un máximo para el tiempo de contacto de 1 mL/seg. A medida que aumentan los valores de tiempo de contacto la conversión en HDS se ve afectada, esto se podría atribuir a que se induciría una mayor producción de material carbónico recubriendo la fase activa del catalizador, esto ocurre debido a que en las condiciones en que se desarrolla la sulfuración (temperatura 400°C) se podría favorecer el craqueo catalítico [105].

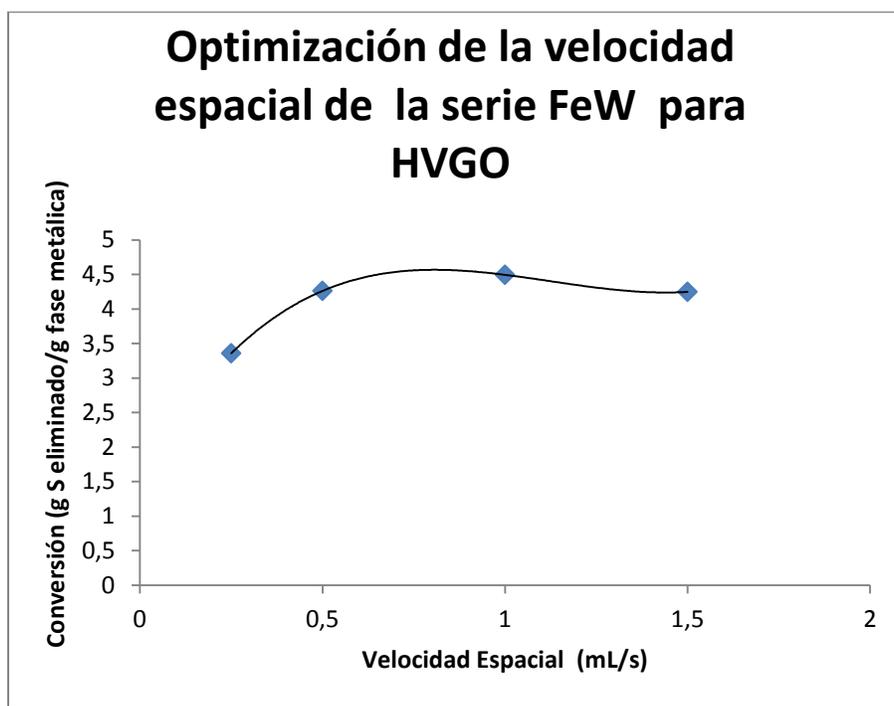
Figura 30. Dependencia de la conversión en HDS del catalizador 25%Fe75%Mo en HVGO con respecto al tiempo de contacto.



5.5.1.3 Optimización de la Velocidad Espacial de la mezcla sulfurante para la activación de los precursores catalíticos pertenecientes a la serie FeW.

Se activó el precursor perteneciente a la serie FeW de relación atómica Fe/Fe+Mo=0,25, variando la velocidad espacial de 0,5 a 1,5 mL/seg. En la figura 31 se aprecia la dependencia de la conversión catalítica (expresada por g de fase metálica) en la reacción de hidrodesulfuración para HVGO con respecto a la velocidad espacial de la mezcla sulfurante. Cabe destacar tanto en la optimización de este parámetro para la serie FeMo como para FeW los valores de conversión catalítica se encuentran expresados por g de fase metálica, este valor es de carácter nominal debido a que no se pudo cuantificar mediante técnicas de análisis químico debido a problemas presentados relacionados con los equipos. Cualquier cambio en el valor de porcentaje de fase metálica afectaría los valores de conversión catalítica en HDS.

Figura 31. Dependencia de la conversión en HDS del catalizador 25%Fe75%W en HVGO con respecto al tiempo de contacto.



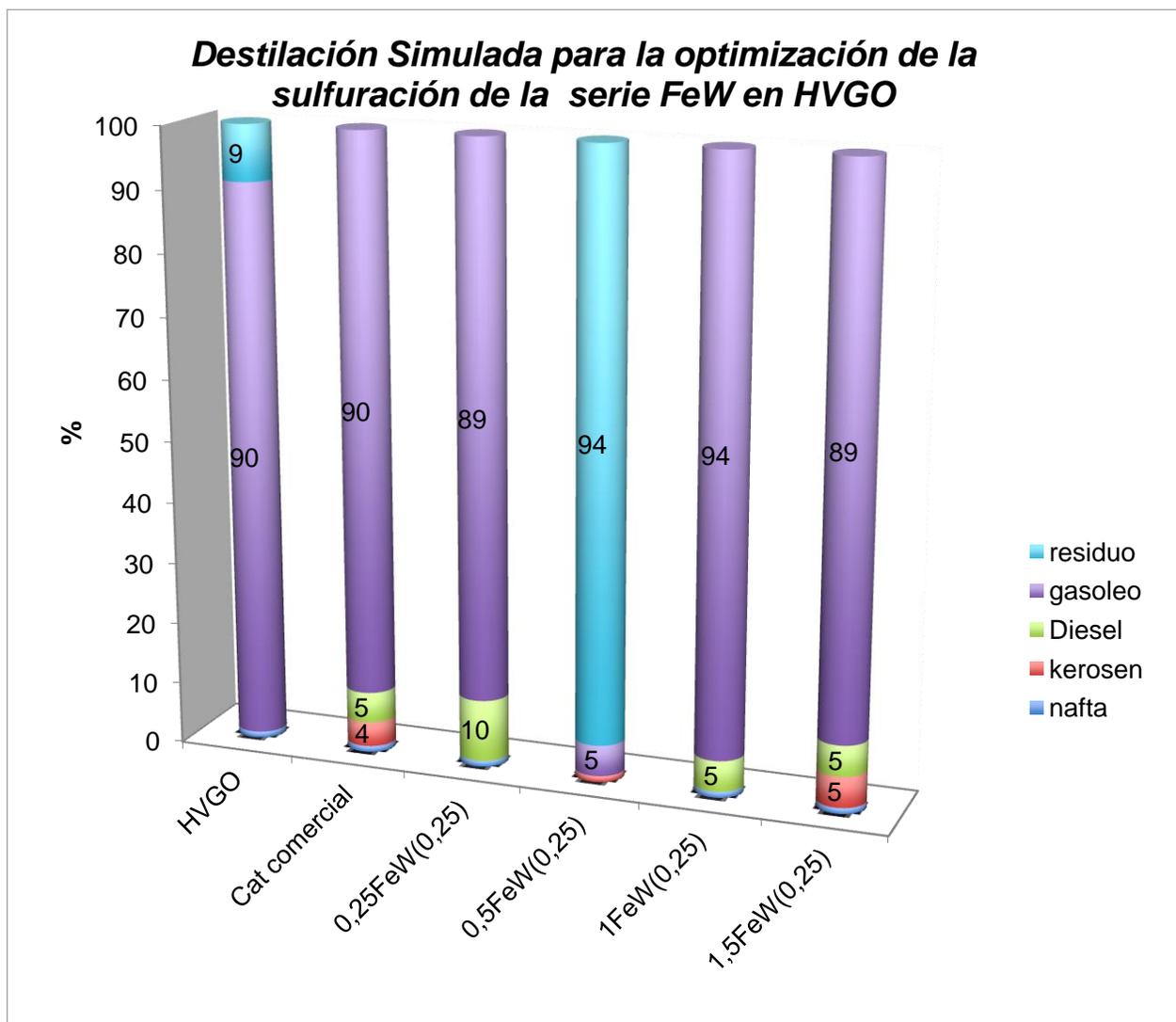
En la figura 31 se visualiza que a medida que aumenta la velocidad espacial disminuye la conversión en HDS del catalizador, sin embargo, a diferencia de la tendencia observada para el catalizador perteneciente a la serie FeMo, se debe tomar en cuenta que el ión tungstato (WO_4^{2-}) es muy estable térmicamente ^[25] lo cual está relacionado directamente con el proceso de sulfuración, ocurriendo a una temperatura de 400°C. Observando la representación gráfica, la velocidad espacial óptima para la sulfuración correspondería igualmente a 1 mL/seg. En vista de este comportamiento respecto a la dependencia con los valores de tiempo de contacto, se procedió a realizar un análisis adicional de distribución de productos (figura 31). La técnica de caracterización de distribución de productos de reacción se encuentra descrita en el apartado 5.6.4. En la tabla 14 se aprecian las propiedades de las fracciones correspondientes a los productos obtenidos durante el proceso de refinación.

Tabla 14. Algunas Características de los principales productos obtenidos durante los procesos de refinación ^[106].

Fracciones	Punto de ebullición (°C)	Hidrocarburos
<i>Naftas, gasolinas</i>	60-210	n-C ₄ – n-C ₁₅
<i>Kerosén</i>	200-250	n-C ₁₆ – n-C ₁₈
<i>Diesel</i>	250-350	n-C ₁₈ – n-C ₂₅
<i>Gasóleo de vacío</i>	350-500	n-C ₂₅ – n-C ₃₅
<i>Residuo</i>	>500	n-C ₃₅ – n-C ₇₂

En la figura 32 se muestra la distribución de productos HDT para la optimización de la velocidad espacial para la sulfuración de los precursores pertenecientes a la serie FeW, se observan las fracciones mostradas en la tabla 14 obtenidas para cada producto de reacción obtenido.

Figura 32. Distribución de Productos de Reacción HDT para la Optimización de la velocidad espacial para la sulfuración de los precursores de la serie FeW.



En la figura 32 se observa la distribución de los productos de reacción HDT para cada tiempo de contacto utilizado, estos resultados son comparados con la

referencia que correspondería al HVGO sin someterlo a reacción y a su vez, con el catalizador comercial KF-757 cuya descripción se encuentra en el apartado 5.7. Se puede observar como después de someter a reacción de hidrotratamiento se obtienen una serie de fracciones correspondientes a combustibles livianos, como lo son las naftas, el kerosen y el diesel ^[106] disminuyendo a su vez, el porcentaje de la fracción de residuo (a excepción del producto de reacción obtenido con el tiempo de contacto correspondiente a 0,5 mL/seg) con lo cual se podría establecer una medida de selectividad de los catalizadores hacia la producción de dichas fracciones. Este análisis conjuntamente con la conversión catalítica contribuiría a la evaluación de la calidad del producto de reacción obtenido con cada catalizador, por lo que si se evalúa la distribución de productos de reacción obtenidos con el catalizador sulfurado a distintos tiempos de contacto, es comparable el correspondiente a 1,5 ml/seg con el catalizador comercial, debido a que contiene en su distribución de productos una composición porcentual de 5% en kerosén, 5% en diesel, 1% en nafta y 89% en gasóleo, a diferencia del que había sido sulfurado a un flujo de 1 mL/seg que a pesar de que se observó una conversión mayor en HDS en su distribución de productos posee 5% en diesel, 1 % en nafta y 94% en gasóleo. Con los análisis realizados con respecto a la caracterización de productos y la conversión catalítica en HDS de los catalizadores se estableció como velocidad espacial óptima la correspondiente a 1,5mL/seg.

5.6 Caracterización de los Catalizadores empleados en la Reacción HDT

5.6.1 Análisis Termogravimétrico.

La determinación de las pérdidas de peso en función a la temperatura, se realizaron mediante un analizador simultáneo TGA-DTA modelo 2960 TA Instruments.

Este análisis se realizó para todos los catalizadores, a fin de observar el comportamiento de los sólidos sintetizados. Las condiciones de operación serán las siguientes:

Tabla 15. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico

<i>Masa de muestra (mg)</i>	20
<i>Intervalo de Temperatura (°C)</i>	40-800
<i>Tiempo (h)</i>	2
<i>Rampa de calentamiento(°C/min)</i>	10
<i>Flujo de N2 (mL/min)</i>	100

5.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), se realizó en un microscopio electrónico de transmisión con un voltaje acelerador de 100 kV. Se utilizaron rejillas de cobre de 100 mesh, cubiertas con colodión/grafito o sólo grafito. Las muestras se prepararon para su observación por MET por el método de suspensión vía húmeda, haciendo una suspensión de las partículas en etanol o etanol/agua y luego colocando una gota del sobrenadante en la rejilla^[107].

La Microscopía Electrónica de Transmisión es una técnica que permite evaluar las condiciones de las fases presentes en los catalizadores, con lo cual se evaluó la morfología del catalizador y se relacionó a su vez con la conversión catalítica en las reacciones de hidrotratamiento.

5.6.3. Espectroscopia Mössbauer.

La caracterización del hierro presente en los catalizadores diseñados mediante espectroscopia Mössbauer se realizó a temperaturas variables entre helio líquido y ambiente, utilizando para ello un espectrómetro con movimiento triangular simétrico y una fuente radiactiva de cobalto en una matriz de rhodio. Los parámetros hiperfinas que se ajustarán son: el Desplazamiento Isomérico (Di), el Desdoblamiento Cuadrupolar (QS), el Campo Magnético Hiperfino y el ancho a media altura de la línea de absorción (Ga)^[52].

5.7 Caracterización de los Productos de Reacción HDT.

5.7.1 Determinación de Azufre.

Las determinaciones experimentales de azufre se realizaron en un equipo, marca Agilent technologies 7890 GC system; se empleó una columna DB-1 de 30 m largo, espesor de película 1 μm y diámetro 0,320 cm. Se inyectaron 1 μL de la muestra, previamente diluida al 10% en tolueno la cual es transportada por el gas inerte (Helio) a un flujo 2,43ml/min, llega a un plasma a 800°C en presencia de oxígeno para lograr la oxidación completa. La emisión quimiluminiscente es definida para cada especie, y es proporcional a la concentración de azufre en la muestra original, la concentración de azufre se obtiene integrando las áreas que proporciona el cromatograma. Dichos análisis son comparados con una curva de calibración, ésta curva de calibración se construyó al utilizar diluciones del HVGO y VGO en tolueno en un intervalo de 0,85-1,73 %S, se obtuvo así los valores en porcentaje de azufre para las muestras.

5.7.2 Determinación de la densidad

La densidad de las cargas antes y después de someter a hidrot ratamiento se determinó mediante el uso de un picnómetro el cual fue calibrado con agua a 25 °C. El gasóleo de vacío fue vertido en el picnómetro hasta su volumen máximo, luego fue pesado y por diferencia se determinó la masa de las muestras. Luego con el volumen calibrado del picnómetro y mediante la ecuación (13), se determinó la densidad del gasóleo.

$$\rho = \text{masa gasóleo(g)}/\text{volumen de gasóleo (mL)} \quad (13)$$

5.7.3 Determinación de la viscosidad.

La determinación de la viscosidad de las cargas antes y después de someter a hidrot ratamiento se realizó en un viscosímetro Brookfield modelo DVII + PRO al utilizar la extensión termocell y el "spindle" N° 18 en un contenedor de 15 mL de capacidad. Todas las medidas se realizan a una temperatura de 30 °C y la velocidad de rotación del spindle variable entre (3 y 12) RPM.

5.7.4 Distribución de productos.

Los análisis de destilación simulada de la carga y los productos se realizaron en un cromatógrafo de gases marca Agilent technologies modelo 7890A, detector FID (detector de ionización de llama), con un inyector modelo 7683B, columna diseñada específicamente para la destilación simulada utilizando el método ASTM D2887, modelo DB-2887 (con una fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano) diseñada específicamente para el análisis de destilación simulada de hidrocarburos según el método ASTM D288. Para realizar el análisis los gasóleos fueron diluidos en disulfuro de carbono (CS₂) al 2%.

5.8 Catalizador Comercial.

Como catalizador de referencia se utilizó el catalizador comercial KF757 1,5 E (13,4% CoMo) de la compañía Albemarle Catalyst.

5.8.1 Propiedades físicas y químicas del HVGO y VGO después de la reacción HDT con el catalizador KF757.

En la tabla 16 se muestran los resultados correspondientes a la densidad, gravedad API, viscosidad, el contenido de azufre (ppm), el intervalo de punto de ebullición del HVGO y VGO como productos de la reacción de HDT, en la cual se empleó el catalizador comercial KF757.

Tabla 16. Propiedades físicas y químicas de los productos de HDT con el Catalizador KF757.

Fracción de Crudo	Densidad (g/ml) Temperatura 25 °C	Gravedad °API	Viscosidad (Cp.) Temperatura 30 °C	Intervalo de Peb (°C)	% ppm azufre remanente
HVGO	0,9108 ± 0,0003	24	77,3 ± 0,8	46-497	850
VGO	0,9198 ± 0,0003	23	119,1 ± 1,2	305-504	1070

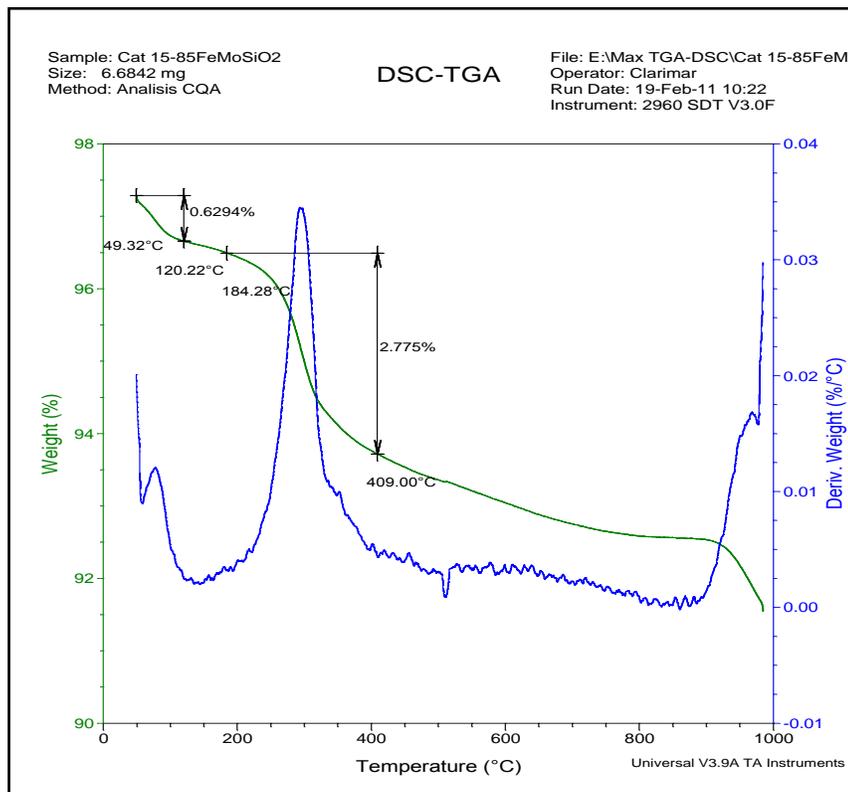
6.1 Estudio de los catalizadores preparados en base a FeMo empleados en las reacciones de hidrotratamiento.

6.1.1 Caracterización de Catalizadores en base a FeMo empleados en las reacciones de Hidrotratamiento para HVGGO.

6.1.1.1 Análisis Termogravimétrico

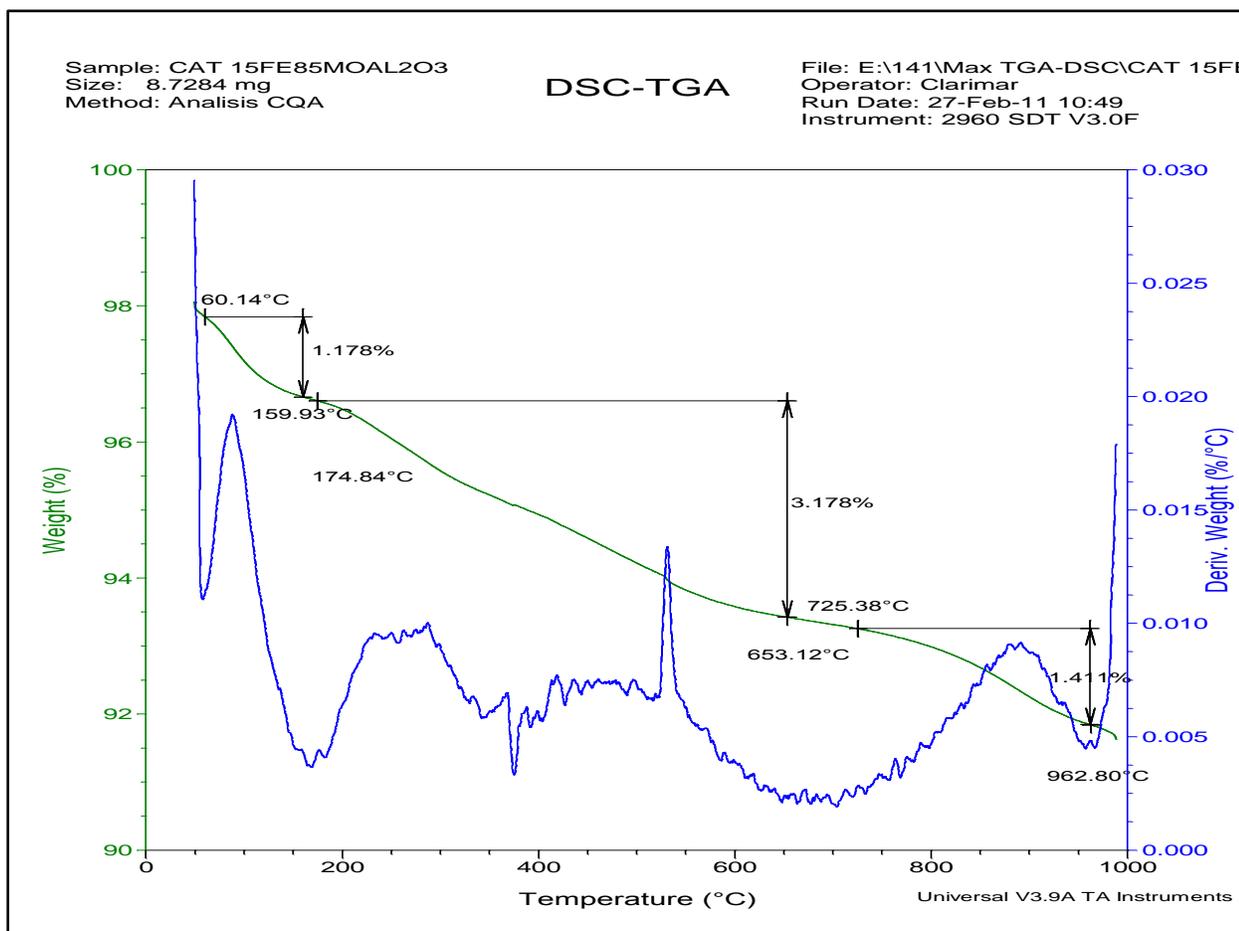
En la figura 33 se aprecia el termograma realizado bajo atmósfera de aire correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo soportado sobre SiO₂, en el termograma se registran dos pérdidas de peso, la primera ocurre en un intervalo de temperatura comprendido entre 49 y 120 °C y podría atribuirse a la eliminación de agua o CS₂ que se encuentran adsorbidos físicamente en la superficie del catalizador. La segunda pérdida ocurre en el intervalo comprendido entre 184 y 409 °C lo cual podría ser consecuencia de posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido ^[77].

Figura 33. Termograma correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ en atmósfera de aire.



El termograma mostrado en la figura 34 es el correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo soportado sobre γ -Al₂O₃, las pérdidas observadas se registran en tres intervalos, el primero está comprendido entre 60 y 159,3 °C, podría ser atribuido a la eliminación de moléculas de agua o CS₂ adsorbidas en la superficie del catalizador. La segunda pérdida está comprendida en el intervalo de temperatura 174,84-653,12 °C la cual puede ser consecuencia de posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del catalizador. Finalmente, la tercera pérdida registrada en el intervalo 725,38-962,80 °C, puede ser atribuida a pérdidas de la eliminación de la capa carbónica, consecuencia de las propiedades texturales del soporte.

Figura 34. Termograma correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃ en atmósfera de aire.

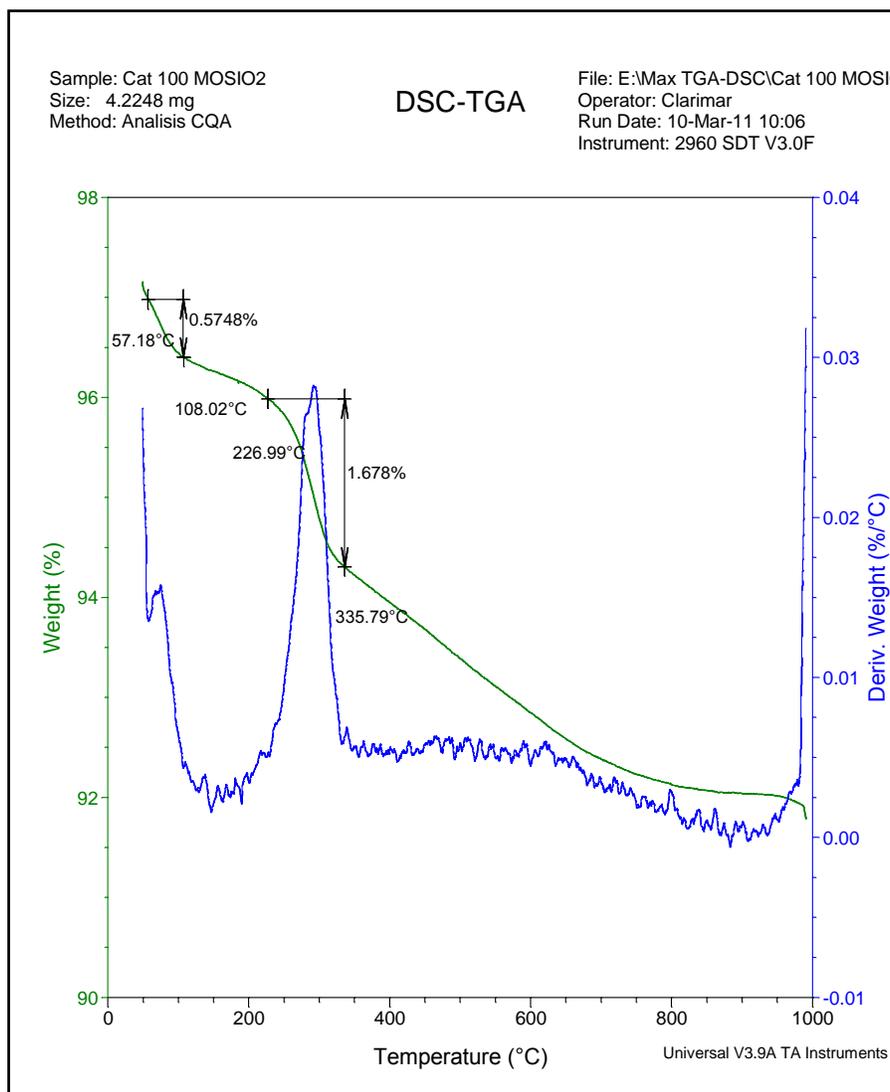


En Trabajos anteriores^[108] realizados en base a sulfuros mixtos de FeMo, se han caracterizado catalizadores de FeMo empleando la técnica de Reducción con Temperatura Programada (TPR), estableciendo que es posible que en este tipo de catalizadores se encuentren especies correspondientes a óxidos de hierro, como el Fe₂O₃, el cual a una temperatura de 400°C se reduce a la especie Fe₃O₄. A pesar de que no se realizó el análisis de TPR en este trabajo, se hace referencia debido a que es posible que también los catalizadores en base a sulfuros mixtos

de FeMo sintetizados posean óxidos de hierro y/o molibdeno, este hecho se podría relacionar con el método utilizado en la preparación de los catalizadores.

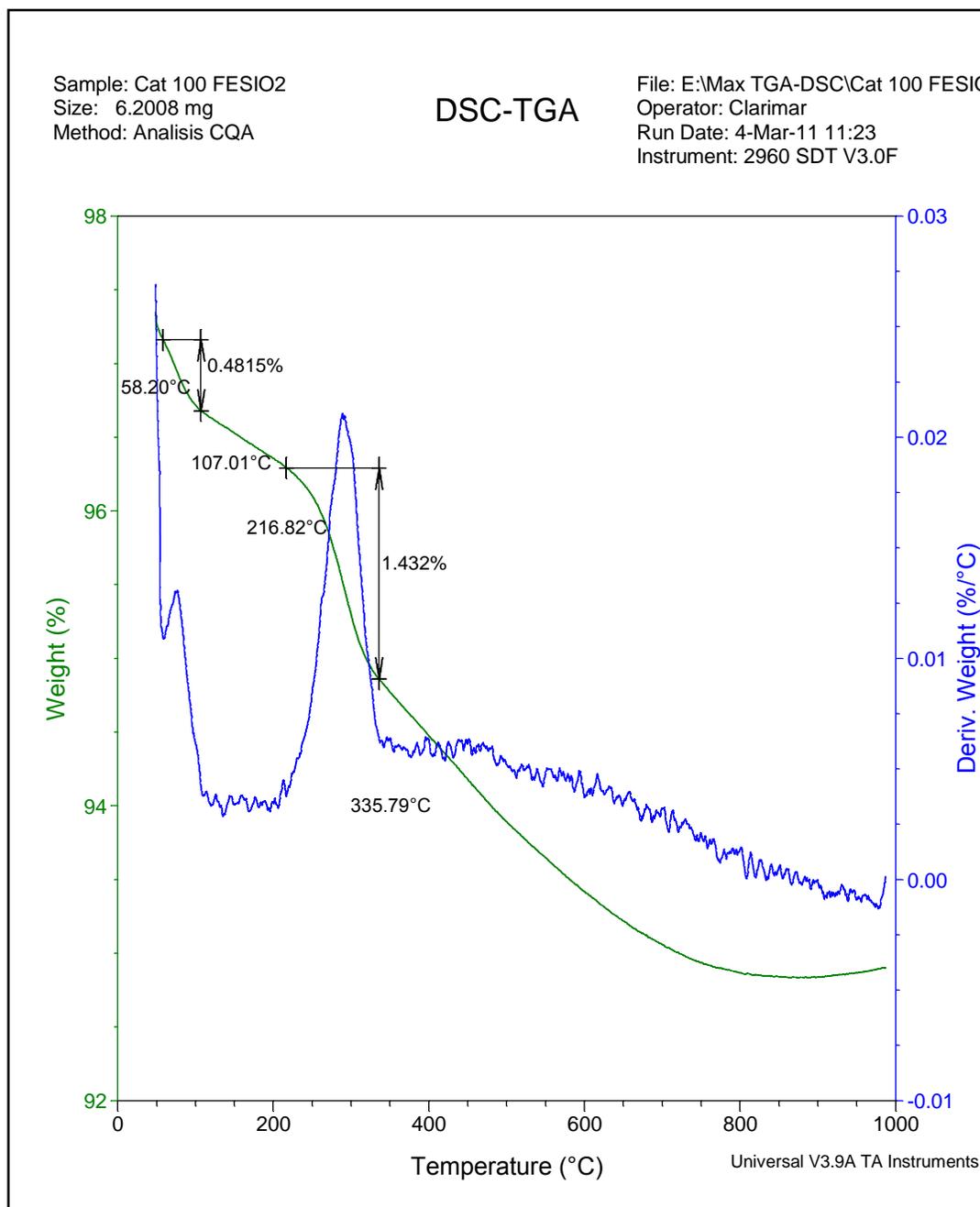
Se analizaron mediante la técnica de análisis Termogravimétrico los catalizadores monometálicos correspondientes a 100%Mo y 100% Fe soportados sobre SiO₂ previamente modificado. En el termograma mostrado en la figura 35 perteneciente al catalizador 100%Mo se observa una primera pérdida de masa comprendida en el intervalo de 58-108 °C, la cual al igual que en los casos anteriores, puede ser consecuencia de la eliminación de moléculas de agua o agente sulfurante adsorbidas en la superficie del catalizador. La segunda pérdida de masa ocurre en el intervalo de temperatura 226-336 °C, lo que podría considerarse como consecuencia de posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido.

Figura 35. Termograma correspondiente al catalizador 100%Mo/SiO₂ en atmósfera de aire.



El termograma mostrado en la figura 36 corresponde al catalizador monometálico 100%Fe, al igual que en el caso del catalizador 100%Mo se observan dos pérdidas de masa. La primera ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 58-107°C, lo que podría ser considerado como la consecuencia de la eliminación de moléculas de agua o agente sulfurante adsorbidas en la superficie del catalizador. La segunda pérdida de masa se registra entre 216-335°C, la cual podría atribuirse posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido.

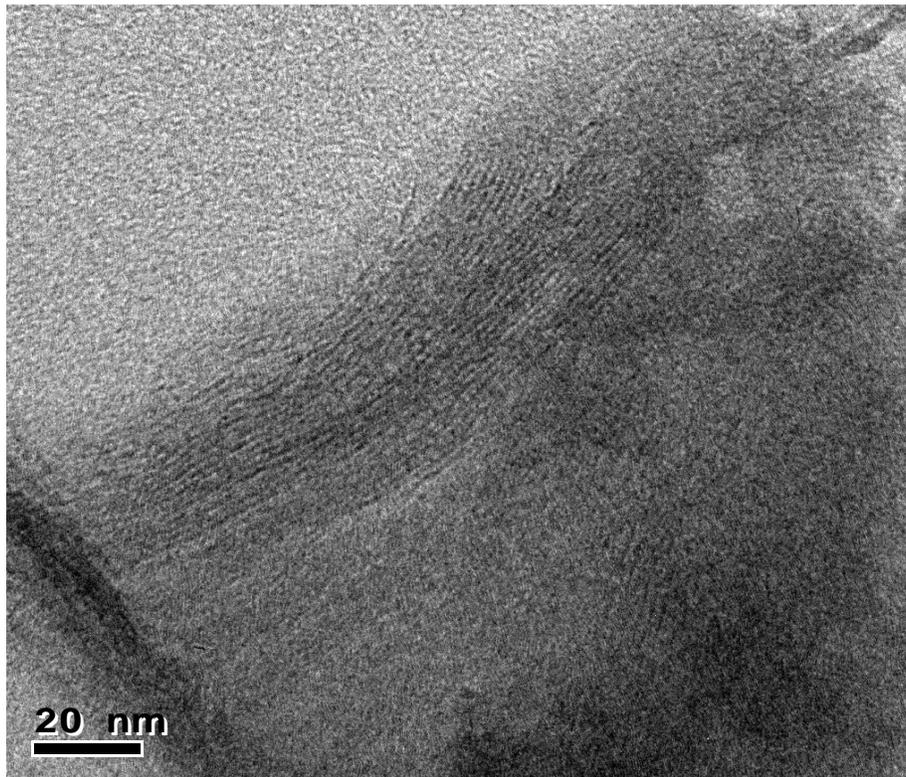
Figura 36. Termograma correspondiente al catalizador 100%Fe/SiO₂ en atmósfera de aire.



6.1.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 37 se observa la micrografía correspondiente al catalizador 15%Fe85%mo/Al₂O₃. Las líneas oscuras paralelas se pueden atribuir a los apilamientos de las láminas de sulfuros, que se exponen en el plano (002), se aprecia un apilamiento regular, de forma ordenada observándose cierta curvatura hacia algunos extremos, lo cual se ha observado en estudios realizados en base a sulfuros de molibdeno ^[109].

Figura 37. Micrografía del catalizador 15%Fe85%Mo/Al₂O₃ (MET)



La distancia interplanar medida en la imagen MET fue de $(0,68 \pm 0,02)$ nm, lo que concuerda con la distancia interplanar del MoS₂ determinada en estudios previos ^[93]. Este resultado podría indicar que el Fe no está intercalado en la estructura del MoS₂. La fase correspondiente al sulfuro de hierro podría encontrarse dispersa sobre el material carbónico formando los denominados *clusters* o podría

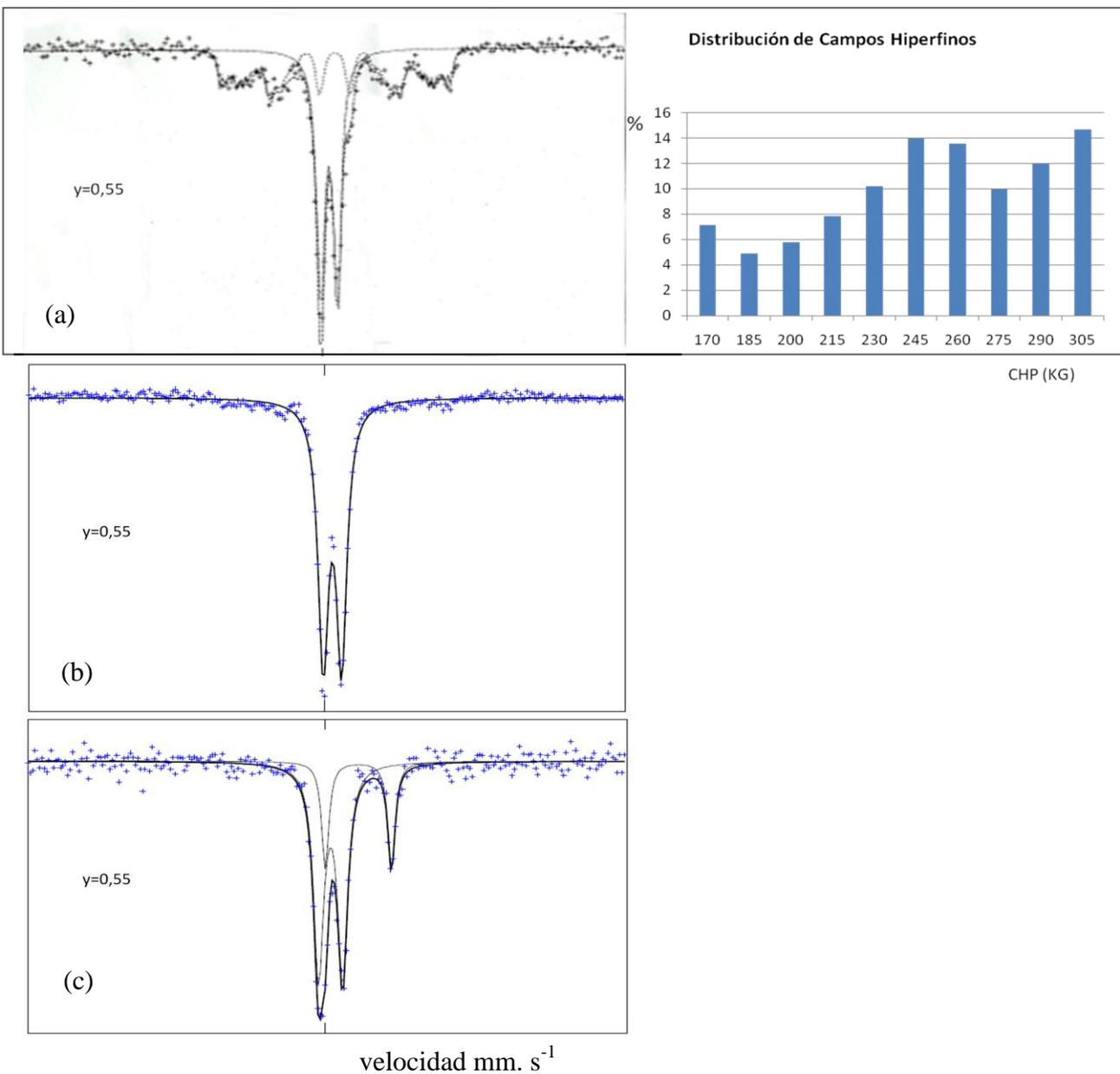
encontrarse recubierta por el sulfuro de molibdeno ^[110]. En vista de los resultados de microscopía electrónica de transmisión se podría suponer que ambos sulfuros (MoS_2 , FeS) se encuentran en fases distintas en el sólido estudiado. No habiendo encontrado en las zonas examinadas por MET el FeS , con lo anteriormente explicado se propone que las reacciones de hidrodesulfuración ocurren bajo el modelo planteado de sinergia por contacto o bien *spill over*^[21] en el cual la fase correspondiente al sulfuro de hierro se encargaría de activar el hidrógeno, promoviendo vacancias electrónicas sobre la fase correspondiente al MoS_2 . Sin embargo, no se descarta la formación de fases mixtas para los demás catalizadores sintetizados. Las caracterizaciones mediante microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores FeMo-FeW soportados por gel de sílice no pudieron realizarse, así como tampoco para el caso de los catalizadores monometálicos.

6.1.1.3 Espectroscopía Mössbauer.

Se sintetizó un catalizador de fase metálica aproximadamente de 9% de relación atómica $(\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mo})= 0,55$, para su posterior caracterización mediante espectroscopía Mössbauer, siguiendo la metodología descrita en el capítulo V (apartado 5.1.2) con la diferencia de que se recurrió al método de impregnación total, en el cual se disolvió en la mínima cantidad de agua la sal precursora de Fe y una vez impregnado el soporte se sometió a calentamiento ($T=50^\circ\text{C}$) con la finalidad de disminuir la cantidad de solvente por evaporación y evitar los lavados a los que se sometía el sólido. Esto se realizó debido a que el contenido de fase metálica se encontraba por debajo del límite de detección del equipo utilizado para la espectroscopía Mössbauer y el contenido de Fe se vio afectado por el tratamiento con el ácido al cual se somete soporte durante su impregnación con la solución de la sal de Mohr. El contenido real de fase metálica para todos los catalizadores sintetizados no pudo realizarse mediante el análisis químico de los precursores catalíticos.

En la figura 38 se observa la evolución del catalizador 55%Fe45%Mo de fase metálica 9% hacia la oxidación a temperatura ambiente, en la figura 38(a) se observa el espectro Mössbauer con el correspondiente histograma de distribución de campos hiperfinos (CHF), los cuales están entre 170 y 305 KG. Se observa un doblete característico del Fe^{2+} de bajo spin, fase no magnética del sulfuro y un comportamiento del sistema del tipo Ondas de Densidad de Spin (distribución de campos hiperfinos) ^[54,92,111, 112]. El parámetro de Desplazamiento Isomérico (Di) resultó aproximadamente 0,35 mm/s y la Interacción Cuadrupolar (QS) 0,71 mm/s lo que implicaría que el Fe se encuentra en una fase separada, correspondiente a un sulfuro no estequiométrico del tipo pirrotita. Se observa para los espectros (b) y (c) como desaparecen los campos hiperfinos, debido a la oxidación del sulfuro mixto, sin embargo, en el espectro (c) se observa una contribución de Fe^{2+} . Los parámetros Di y QS para el espectro (b) resultaron 0,39 y 0,79 mm/s respectivamente, lo cual sugiere que el Fe se encuentra en una sola fase de óxido. En el espectro (c) se observan dos contribuciones, una correspondiente al Fe^{2+} de alto spin, cuyos parámetros resultaron Di= 1,47mm/s y QS= 2,83mm/seg y la segunda corresponde a un óxido de Fe^{3+} , los valores de Di y QS resultaron 0,29 y 1,03 mm/s respectivamente. Estudios previos ^[54,92] **realizados en base a sulfuros mixtos de FeMo han determinado mediante espectroscopia Mössbauer la formación de una sola fase, del tipo Fe-Mo-S, lo cual podría estar relacionado con el método de preparación empleado. El resultado obtenido concuerda con lo estudiado en la micrografía correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo/ Al₂O₃ con lo que se corrobora la formación de dos fases distintas para los catalizadores estudiados y se supone que la reacción HDS podría ocurrir bajo el modelo *spill over*.**

Figura 38. Espectros Mössbauer del catalizador (Fe/Fe+Mo)= 0,55 de 9% de fase metálica, a temperatura ambiente: (a) sulfuro mixto FeMo (b) sulfuro mixto FeMo oxidado (c) sulfuro mixto FeMo oxidado.



6.1.2 Caracterización de los Productos de Reacción HDT de los catalizadores pertenecientes a la serie FeMo.

6.1.2.1 Actividad de catalizadores FeMo/SiO₂ en la reacción HDS para HVGO.

En la tabla 17 se aprecia el contenido de azufre remanente (expresado en ppm) en los productos de reacción HDT para el HVGO utilizando los catalizadores pertenecientes a la serie FeMo. La actividad de los catalizadores expresada como conversión catalítica (g S eliminado/g fase metálica) se encuentra descrita en el apartado 5.5.1.

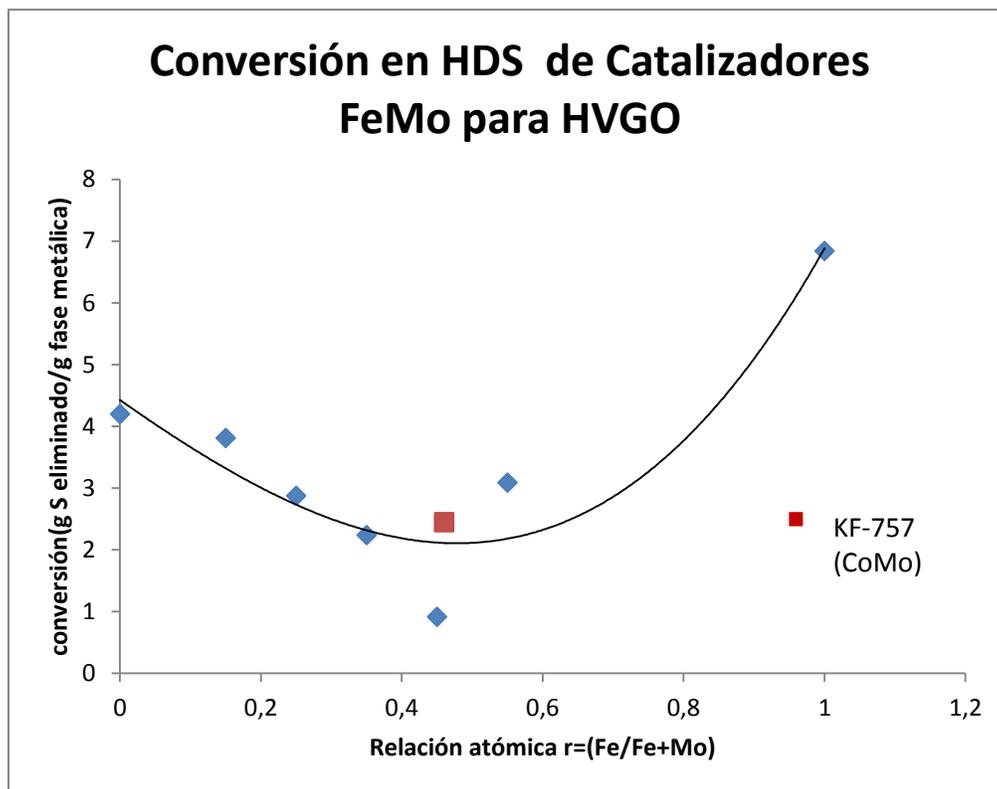
Tabla 17. Conversión en HDS de los Catalizadores pertenecientes a la serie FeMo para HVGO

Catalizador	ppm de Azufre remanente (±20)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (± 0,4)
100% Fe	10300	6,8
15% Fe 85%Mo	15200	3,8
25% Fe 75%Mo	16300	2,9
35% Fe 65%Mo	17300	2,2
45% Fe 55%Mo	19200	0,9
55% Fe 45%Mo	16100	3,1
100% Mo	14400	4,2
KF757(CoMo)	8500	2,4

**contenido de azufre en el HVGO virgen 20500ppm*

En la figura 39 se observa la conversión en HDS al emplear los catalizadores de la serie FeMo en función de la relación atómica (Fe/Fe+Mo). A medida que aumenta la relación atómica del metal promotor Fe en los catalizadores sintetizados se observa una disminución en la conversión, esta tendencia se podría atribuir a que el hierro no ejerce un efecto promotor sobre la fase activa correspondiente (MoS_2), los valores de conversión en HDS de los catalizadores bimetálicos son menores en comparación con el valor obtenido para el catalizador 100%Mo. El mínimo valor obtenido para la conversión en HDS se observa para el catalizador 45% Fe 55%Mo. Sin embargo, a medida que se incrementa la proporción de hierro en la serie se observa un aumento en la conversión, estudios anteriores ^[84,113] realizados en base a catalizadores másicos de sulfuros mixtos de FeMo, proponen que la disminución en la conversión en HDS para este tipo de catalizadores es consecuencia de la baja relación atómica (Fe/Fe+Mo), en la cual el Fe no ejerce un efecto promotor sobre el Mo, cabe resaltar que en otros estudios realizados^[92] en base a sulfuros FeMo másicos empleados en las reacciones de hidrodeshidrosulfuración del dibenzotiofeno se ha encontrado un máximo de actividad cuando el Fe se encuentra en un porcentaje igual a 55%. A diferencia de otros trabajos ^[108,114] referentes a catalizadores FeMo soportados, que se ha encontrado un efecto sinérgico entre el Fe y el Mo para bajas relaciones atómicas (Fe/Fe+Mo= 0,25) obteniéndose una mayor conversión en HDS, a pesar de que no se observa un incremento en la actividad de los catalizadores bimetálicos preparados respecto a la obtenida empleando el catalizador de 100%Mo, el catalizador más activo en HDS resultó ser el correspondiente a 15% Fe 85%Mo al ser relacionado con los catalizadores bimetálicos sintetizados, se debe acotar que los porcentajes de fase metálica reportados son valores nominales y no reales lo cual podría explicar la tendencia que se observa en la figura 40.

Figura 39. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS de la serie de catalizadores FeMo para HVGO en función de la relación atómica (Fe/Fe+Mo).



Trabajos previos^[108] han demostrado que el Fe no posee actividad hacia las reacciones de hidrodesulfuración, sin embargo en este trabajo se obtuvo que el catalizador (100% Fe) es activo hacia las reacciones de HDS, caracterizándose por ser el catalizador más activo de la serie en base a FeMo, a pesar de ser monometálico, lo cual puede atribuirse a que el método bajo el cual se preparó el catalizador sintetizado conduce a la formación de nanopartículas de FeS. La bibliografía relacionada a la síntesis suele ser escasa y las comparaciones que se establecen con otros catalizadores empleados en reacciones de hidrotratamiento están sujetas a ciertas diferencias.

Los catalizadores de la serie FeMo se caracterizaron por poseer una mayor conversión en HDS en comparación con el catalizador comercial. El catalizador

comercial KF-757 a pesar de que contiene un mayor porcentaje de fase metálica (13,4%)^[69] en comparación con los catalizadores preparados (4%) no resultó tener mayor actividad en HDS, este hecho se podría atribuir según trabajos previos realizadas en el laboratorio ^[1,25,69,94,104] a la disminución de las interacciones metal- soporte por la modificación del mismo, lo cual permite el anclaje de los metales y la formación del material carbónico durante el proceso de activación del catalizador. El material carbónico permite la dispersión de la fase metálica, disminuye el contacto de la fase activa con el soporte y actúa como reservorio de hidrógeno, favoreciendo las reacciones involucradas en el hidrotratamiento. Otro aspecto resaltante radica en que el catalizador comercial es sintetizado en base a CoMo, estudios anteriores ^[108] establecen que los catalizadores en base a FeMo son menos activos que las combinaciones realizadas en base a NiMo o CoMo, sin embargo, se observa lo contrario en nuestros resultados obtenidos, lo cual podría ser consecuencia del método de preparación empleado.

En estudios que se realizan actualmente en el laboratorio y no han sido publicados, se han caracterizado los productos de reacción mediante cromatografía de gases, estudiando las familias de compuestos contentivos de azufre en la carga y después de ser sometida a hidrotratamiento con los catalizadores preparados, en los resultados se observan diferencias apreciables en comparación con los resultados obtenidos con el catalizador 100%Mo, dado que el Fe posee un carácter hidrocraqueante, por lo que la conversión en HDS es relativamente baja; pero se aprecian cambios en la complejidad de las moléculas contentivas de azufre. Estos resultados son interesantes, ya que conducirían a la síntesis de catalizadores en base a Fe más activos en HDS, es decir un sistema trimetálico.

6.1.2.2 Estudio de la Selectividad hacia la producción de combustibles evaluando las propiedades Físicas y Químicas de los Productos de Reacción HDT de los catalizadores de la serie FeMo en HVGO.

La selectividad de los catalizadores sintetizados se evaluó mediante la distribución de fracciones de productos de reacción hacia la producción de combustibles. Se determinaron las propiedades físicas y químicas del producto de reacción obtenido con los catalizadores de la serie FeMo y se evaluó el cambio de estas propiedades respecto a la fracción de crudo inicial HVGO.

Tabla 18. Propiedades físicas del HVGO hidrotratado con la serie de catalizadores FeMo/SiO₂

Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 27 °C (±0,0008)	Gravedad API (±0,2)	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C (± 0,8)	Intervalo de Peb (°C)
100% Mo	0,9182	22,4	226,0	134-504
15%Fe85%Mo	0,9133	23,2	72,5	119-504
25%Fe75%Mo	0,9225	22,0	189,2	129-504
35%Fe65%Mo	0,9175	22,5	163,3	120-504
45%Fe55%Mo	0,9269	21,0	131,6	132-504
55%Fe45%Mo	0,9160	23,0	91,5	117-504
100% Fe	0,92668	19,4	151,0	108-504
<i>KF-757</i>	0,9101	24,0	77,3	46-497
*	0,9406	19,0	555	378-502

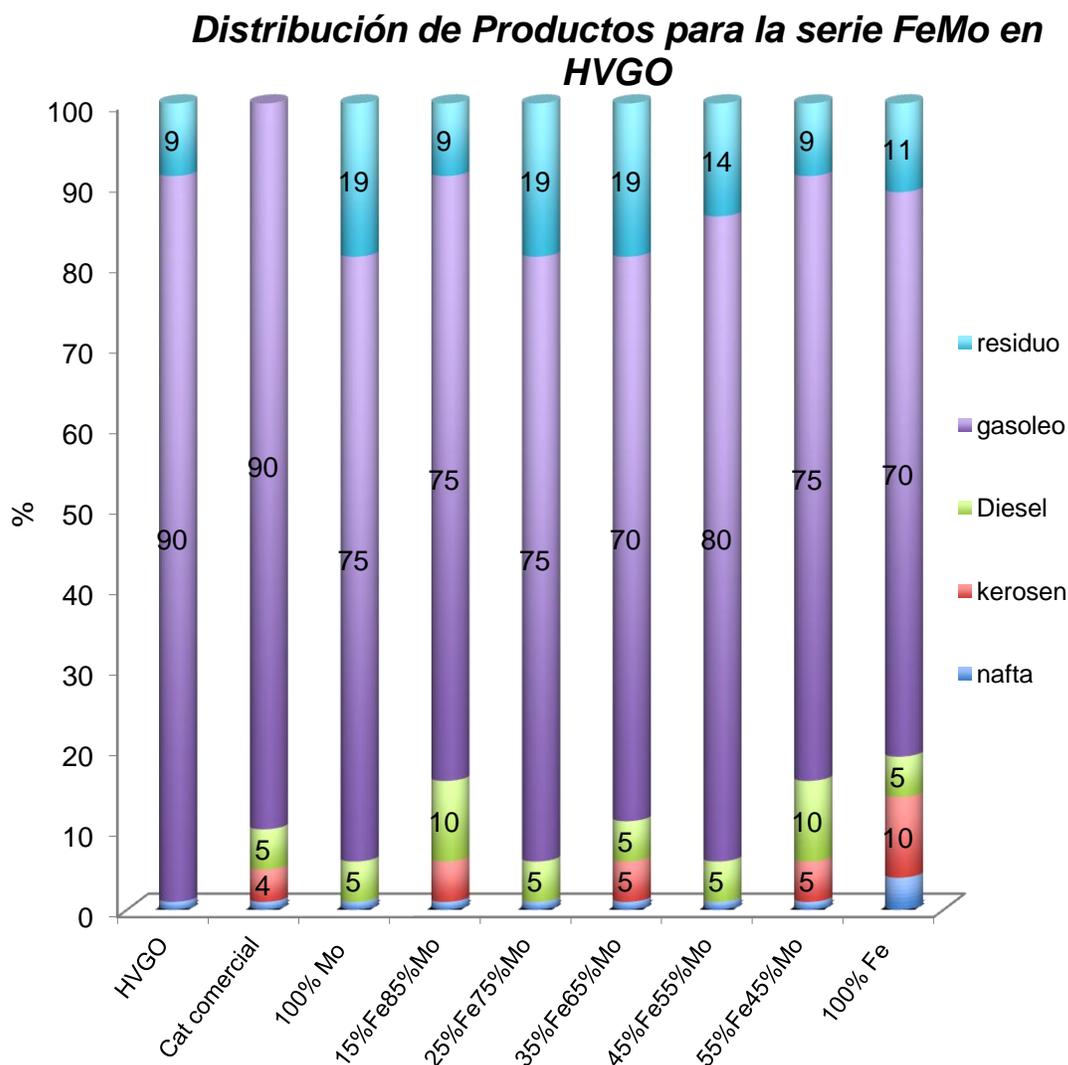
*HVGO virgen

Al comparar con las propiedades del HVGO virgen e hidrotratado, tabla 18, se observan cambios apreciables en las propiedades del HVGO virgen al emplear los catalizadores sintetizados de la serie FeMo. A pesar de que no se aprecie un efecto sinérgico entre el Fe y el Mo reflejado en la conversión en HDS (figura 39),

se evidencia que la presencia del Fe en el catalizador influye en los cambios observados en los valores de la gravedad API y la viscosidad de los productos de reacción, en comparación con los valores obtenidos con el catalizador 100%Mo.

En la figura 40 se presenta la distribución de productos de reacción HDT para HVGO empleando los catalizadores pertenecientes a la serie FeMo.

Figura 40. Distribución de Productos para los catalizadores FeMo en HVGO.



En la figura 40 se observa que para todos los casos el porcentaje correspondiente a la fracción de residuo aumenta, a excepción de los productos obtenidos con los catalizadores 15%Fe85%Mo y 55%Fe45%Mo, cuyo porcentaje residual permanece constante en comparación con el HVGO virgen. Sin embargo en la tabla 18, se observan cambios apreciables en la viscosidad y la gravedad API de estos productos de reacción, lo cual es indicativo de que ocurren modificaciones en la composición de las fracciones de residuo, además de la producción de

fracciones livianas como el diesel, kerosén y nafta. Para todos los catalizadores sintetizados se observa la producción de la fracción diesel en un porcentaje oscilante entre el 5% y 10%. Para la fracción de kerosén el mayor porcentaje se observa para el producto de HDT obtenido con el catalizador 100%Fe. Las diferencias hacia la producción de fracciones livianas se ven reflejadas en los cambios en la viscosidad y gravedad API mostrados en la tabla 13, con los catalizadores 15%Fe85%Mo y 55%Fe45%Mo se obtuvieron productos de reacción cuya distribución es selectiva hacia la producción de este tipo de fracciones, lo cual implica una mejora tangible en la calidad del HVGO hidrotratado en comparación con la fracción original. A pesar de que con el catalizador 100%Fe se obtuvo una distribución de productos de reacción con porcentajes de fracciones livianas, no se observan cambios comparables en cuanto a la viscosidad y gravedad API respecto a los productos de reacción obtenidos con los catalizadores bimetálicos mencionados, lo cual podría atribuirse a diferencias en la composición de las distintas fracciones involucradas, siendo productos de las diferentes reacciones que podrían ocurrir en el proceso de hidrotratamiento. Estudios previos han sugerido que los catalizadores en base a hierro se caracterizan por ser selectivos hacia los productos de hidrogenación ^[108], lo cual podría ser consecuencia de los porcentajes de fracciones livianas observadas en la distribución de los productos de la serie, sin embargo las reacciones de hidrogenación no fueron estudiadas en el presente trabajo. El contenido reportado de fase metálica es de carácter nominal y no real lo que podría originar cambios en los resultados obtenidos.

La distribución de productos de reacción obtenida con el catalizador comercial KF-757 se caracterizó por no poseer residuales, a diferencia de la distribución de productos que se aprecia con el catalizador 15%Fe85%Mo (el cual resultó ser el más activo en HDS de la serie) observándose que el porcentaje de residuo se encuentra en un 9%. Al comparar la selectividad de ambos catalizadores hacia la producción de combustibles livianos, se observa que para el catalizador preparado el porcentaje de livianos es mayor con respecto al catalizador

comercial. En cuanto a los valores de viscosidad y gravedad API de ambos productos (mostradas en la tabla 18), se podría establecer que las diferencias existentes entre los valores no son significativas. A pesar de que el catalizador de referencia KF-757 es diseñado en base CoMo, las características del producto de reacción obtenido resultaron ser comparables con el catalizador preparado en base a Fe.

6.1.3 Efecto del soporte en la actividad de los catalizadores preparados en base a FeMo en HVGO.

Se sintetizó el catalizador de relación atómica $Fe/Fe+Mo=0,15$ soportado por γ -alúmina (saint-gobaint) modificada con la finalidad de evaluar si se aprecian cambios en la conversión en HDS en HVGO, en comparación con los resultados obtenidos con el catalizador sintetizado depositado sobre SiO_2 modificado.

En la tabla 19 se exhiben las propiedades texturales de los soportes empleados en la síntesis de los catalizadores de relación atómica $Fe/Fe+Mo=0,15$. Tanto el gel de sílice como la γ -alúmina fueron modificados previamente con el γ -aminopropil-trietoxisilano, el procedimiento se encuentra descrito en el capítulo V en el apartado 5.1.1.

Tabla 19. Características texturales de los soportes modificados empleados en la síntesis del catalizador 15%Fe85%Mo

Soporte modificado	Grupos aminos por nm² de superficie	Área específica (m²/g)	Volumen de poros (cm³/g)	Diámetro de poro (nm)
Gel de sílice (Glassven)	5	149,33	1,09	9,5
γ-alúmina (saint-gobaint)	3	208,03	0,53	9,9

Al analizar los resultados correspondientes al número de grupos amino por unidad de superficie se observa que para la γ -alúmina (saint-gobaint) el número de grupos amino resultó ser menor en comparación con los obtenidos para el gel de sílice, lo cual representa una medida de la extensión de la modificación del soporte. También se observa que los valores del área específica y volumen de poro poseen diferencias significativas para ambos soportes, siendo características texturales que podrían afectar la dispersión de la fase activa de los catalizadores sintetizados.

6.1.3.1 Actividad del catalizador 15%Fe85%Mo en HDS para HVGO sintetizado sobre diferentes soportes.

En la tabla 20 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la conversión en HDS en HVGO para los catalizadores 15%Fe85%Mo soportado por SiO₂ y 15%Fe85%Mo depositado sobre γ -Al₂O₃ (ambos soportes previamente

modificados) comparándolos con los valores de conversión en HDS en HVGO obtenidos con el catalizador comercial KF-757.

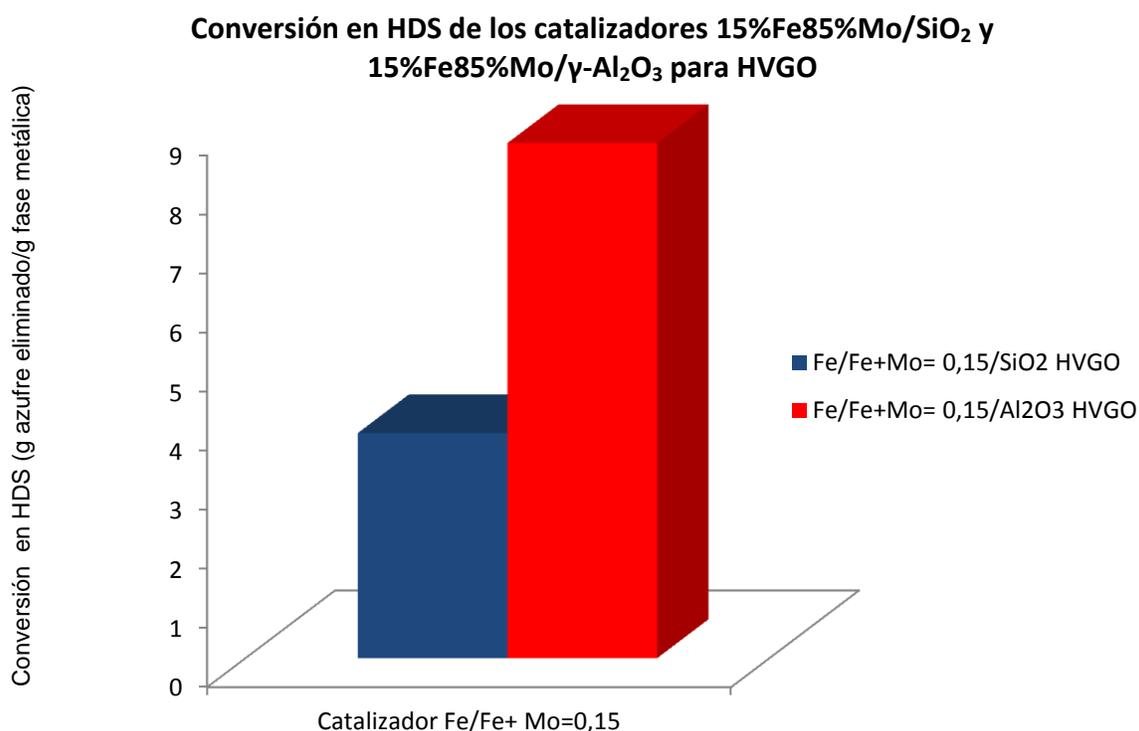
Tabla 20. Conversión en HDS para HVGO del catalizador de relación atómica (Fe/Fe+Mo)=0,15 preparado sobre distintos soportes.

Catalizador 15%Fe-85%Mo Soportado sobre:	ppm de Azufre remanente (±21)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (± 0,4)
Gel de sílice (Glassven)	15200	3,8
γ-alúmina (saint-gobaint)	8400	8,7
Catalizador comercial KF757	8500	2,4

En la figura 41 se aprecia la conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS para HVGO del catalizador de relación atómica (Fe/Fe+Mo)= 0,15 preparado sobre los soportes modificados: γ -Al₂O₃ y SiO₂. Como se puede observar las diferencias en cuanto a conversión en HDS para ambos catalizadores son significativas, el catalizador depositado sobre γ -Al₂O₃ eliminó una mayor cantidad de moléculas contentivas de azufre en la reacción de hidrotratamiento en comparación con el catalizador de igual relación atómica preparado sobre SiO₂, por lo tanto, se podría atribuir que los cambios en actividad de los catalizadores sintetizados están influenciados por las características texturales del soporte empleado. Para el catalizador sintetizado sobre gel de sílice es probable que ocurra una interacción entre el metal promotor Fe y el soporte afectando la actividad en HDS del catalizador, se ha determinado en estudios previos^[115]

realizados en base a catalizadores de Fe soportados en SiO_2 empleados en la síntesis de Fischer Tropsch, que la actividad del catalizador se ve afectada por la interacción de la especie Fe (II) con el soporte, participando en la formación de compuestos ferrosilicatos (Fe_2SiO_4) [116-118] los cuales son difíciles de reducir bajo las condiciones experimentales de pre-tratamiento de los catalizadores.

Figura 41. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS de los catalizadores 15%Fe85%Mo/ SiO_2 y 15%Fe85%Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para HVGO.



Estudios previos^[69] realizados en el laboratorio han demostrado que la modificación del soporte permite la formación de la capa carbónica durante el tratamiento térmico de los precursores catalíticos, esta material carbónico disminuye las interacciones metal- soporte y permite la dispersión de la fase metálica, lo cual proporciona una mayor cantidad de sitios activos en el catalizador. Para los catalizadores estudiados es probable que la interacción existente entre el Fe(II) y el gel de sílice; formando compuestos del tipo ferrosilicatos conduciendo a la no completa sulfuración del precursor catalítico, lo

cual se refleja con una disminución en la actividad en HDS en comparación con el catalizador soportado por γ -alúmina.

Los catalizadores sintetizados de relación atómica (Fe/Fe+Mo)= 0,15 en los diferentes soportes resultaron ser más activos hacia la reacción de hidrodesulfuración en comparación con el catalizador comercial KF-757, a pesar de que el catalizador de referencia está diseñado en base a CoMo y cuyo contenido de fase metálica (13,5%)^[69] sobrepasa notablemente al porcentaje de los catalizadores preparados. Cabe resaltar que los valores de conversión en HDS determinados para los catalizadores preparados se encuentran expresados en función del contenido de fase metálica (valor nominal), este valor no se determinó experimentalmente por análisis químico, por lo que el contenido real de fase metálica de los catalizadores podría alterar los valores de conversión en HDS mostrados en la tabla 15.

6.1.3.2 Estudio de la Selectividad hacia la producción de combustibles evaluando las propiedades Físicas y Químicas de los Productos de Reacción HDT en HVGO del catalizador 15%Fe85%Mo preparado en distintos soportes.

En la tabla 21 se encuentran los valores correspondientes a las propiedades físicas y químicas como la viscosidad, densidad, gravedad API y contenido de azufre de los productos de reacción HDT obtenidos con los catalizadores de relación atómica (Fe/Fe+Mo)= 0,15 depositados sobre los soportes: SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente modificados.

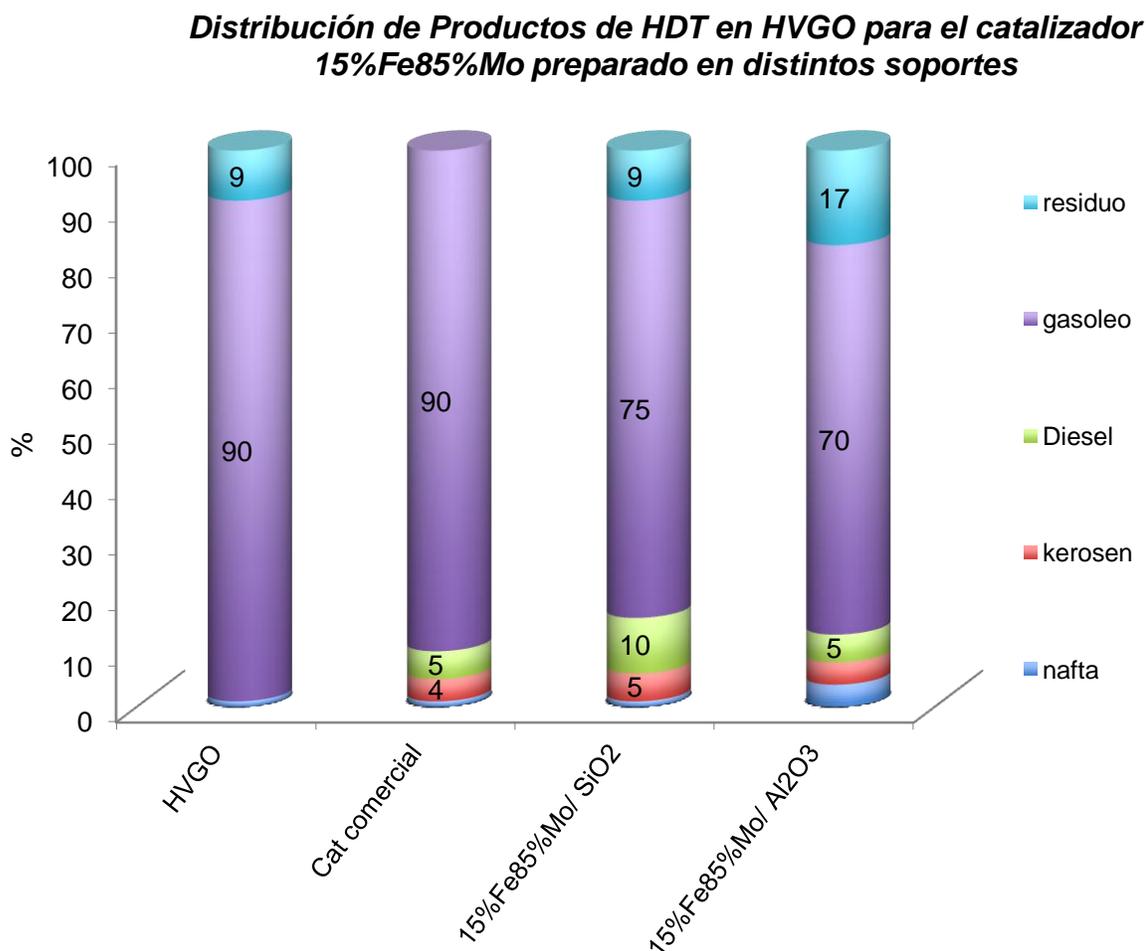
Tabla 21. Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT obtenidos con los catalizadores 15%Fe85%Mo sintetizados sobre diferentes soportes.

Catalizador 15%Fe85%Mo Depositado sobre	Densidad (g/mL) Temperatura 27 °C (±0,00008)	Gravedad API (±0,2)	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C (± 0,8)	Intervalo de Peb (°C)	ppm de Azufre remanene (±21)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (± 0,4)
SiO₂	0,9133	23,2	72,5	119-504	15200	3,8
γ-Al₂O₃	0,9235	22,0	160,4	105-503	8400	8,7
Catalizador Comercial (KF-757)	0,9101	24,0	77,3	46-497	8500	2,4
*	0,9406	19,0	555	378-502	-----	-----

**HVGO*

Al observar los valores referentes a la viscosidad de ambos productos de reacción obtenidos, se evidencia que existen diferencias significativas, ya que para el producto de reacción obtenido con el catalizador 15%Fe85%Mo soportado por alúmina el valor de viscosidad es mayor al obtenido empleando gel de sílice como soporte. En ambos casos la gravedad API de los productos de reacción no supera a la del producto obtenido con el catalizador comercial KF- 757.

Figura 42. Distribución de productos de reacción HDT obtenido con los catalizadores 15%85%Mo preparados sobre los soportes previamente modificados: SiO₂ y γ-Al₂O₃



Los productos de reacción generados a partir del uso de los catalizadores preparados en las reacciones de hidrotratamiento exhiben una mejora apreciable en cuanto a gravedad API y viscosidad en comparación con el HVGO virgen. Se aprecia como el producto de reacción obtenido con el catalizador soportado por γ-Al₂O₃ posee un mayor porcentaje de residuo, lo cual se ve reflejado en los valores de viscosidad y grados API mostrados en la tabla 21. A diferencia con el

producto obtenido con el catalizador soportado por SiO_2 en el cual el porcentaje de residuo es menor, se observan diferencias en cuanto a la selectividad de ambos catalizadores hacia la producción de fracciones livianas, para el producto de reacción empleando el catalizador depositado sobre alúmina se obtiene un porcentaje mayor en la fracción de nafta y menor en porcentaje de fracción de diesel en comparación con el producto de reacción del catalizador 15%85%Mo/ SiO_2 . Al comparar este comportamiento respecto a la distribución de productos de reacción con los valores de conversión de los catalizadores en HDS se aprecia como el catalizador soportado por alúmina a pesar de ser más activo en HDS con respecto al soportado en gel de sílice, su producto de reacción posee una mayor viscosidad y mayor porcentaje de residuales en su distribución de productos a diferencia del producto obtenido con el catalizador soportado en gel de sílice. Al comparar los catalizadores preparados con el catalizador comercial KF-757, se observa que en los catalizadores sintetizados hay una tendencia hacia la producción de combustibles livianos, sin embargo en el producto de reacción obtenido con el catalizador de referencia se elimina el porcentaje de residuo en la fracción de crudo, diferenciándose notablemente de los productos de reacción al emplear los catalizadores preparados.

6.1.4 Actividad en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo depositado sobre los soportes SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleados en las reacciones de hidrotratamiento de diferentes gasóleos de vacío.

6.1.4.1 Actividad en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo soportado por SiO_2 en el Hidrotratamiento de HVGO y VGO.

En la tabla 22 se muestran los valores de la conversión en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo empleado en el hidrotratamiento del HVGO y VGO. Estos valores se comparan con la conversión del catalizador comercial KF-757 para ambas fracciones, diferenciándolas de los gasóleos de vacío sin someter a reacción de hidrotratamiento.

Tabla 22. Conversión en HDS del catalizador de relación atómica (Fe/Fe+Mo)= 0,15 soportado por SiO₂ empleado en el hidrotratamiento de las cargas: HVGO y VGO.

Catalizador <i>(Gasóleo de vacío)</i>	ppm de Azufre remanente <i>(±21)</i>	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) <i>(± 0,4)</i>
15%Fe85%Mo/SiO₂ <i>(HVGO)</i>	15200	3,8
15%Fe85%Mo/SiO₂ <i>(VGO)</i>	11700	6,4
Catalizador comercial <i>KF757- (HVGO)</i>	8500	2,4
Catalizador comercial <i>KF757- (VGO)</i>	10700	2,2
HVGO	20500*	-----
VGO	20900*	-----

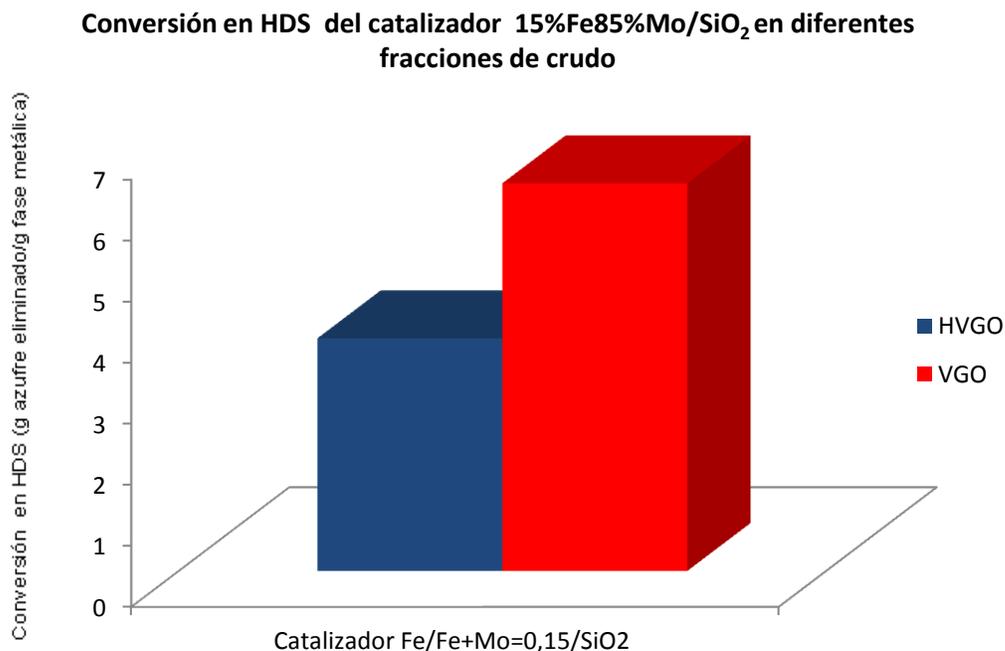
*concentración de azufre presente en ambas cargas sin someter a reacción

Los valores observados sugerirían un comportamiento del catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ respecto a la hidrosulfuración en distintas fracciones de crudo, sin embargo, es evidente que ambos gasóleos no provienen del mismo crudo, debido a que el VGO virgen posee una mayor concentración de azufre en comparación con el HVGO. Para cada caso, los catalizadores sintetizados se caracterizaron por ser más activos hacia la hidrosulfuración en comparación con

el catalizador comercial de referencia, observándose una diferencia significativa en cuanto al valor de conversión en HDS del catalizador preparado en comparación con el catalizador KF-757. Esta tendencia es apreciable para el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ hacia la reacción HDS del VGO, esto podría estar relacionado con la complejidad y tipo de moléculas contentivas de azufre que forman parte de la composición del gasóleo de vacío. Los valores de conversión en HDS de los catalizadores sintetizados se expresan por contenido de fase metálica, este valor no pudo ser cuantificado por análisis químico por lo que los valores son nominales y no reales, los valores reales del contenido de fase metálica podrían afectar los resultados obtenidos.

En la figura 43 se observa a la comparación respecto a la conversión en HDS del catalizador depositado sobre SiO₂ empleado en la reacción de hidrotratamiento de las fracciones: HVGO y VGO utilizadas en el presente trabajo.

Figura 43. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ en HVGO y VGO.



6.1.4.2 Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO al emplear el catalizador 15%Fe85%Mo soportado por SiO₂.

En la tabla 23 se aprecian las propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO, obtenidos al emplear los catalizadores preparados. Se exponen la densidad, viscosidad, intervalo de temperatura de ebullición, gravedad API, el contenido de azufre remanente y la conversión en HDS para cada producto de reacción.

Tabla 23. Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO obtenidos con el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂.

Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 27 °C (±0,0008)	Gravedad API (±0,2)	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C (± 0,8)	Intervalo de Peb (°C)	Contenido de Azufre remanene (ppm) (±21)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (± 0,4)
15%Fe85%Mo						
SiO₂ (HVGO)	0,9133	23,2	72,5	119-504	15200	3,8
15%Fe85%Mo						
SiO₂ (VGO)	0,9162	23,0	130,8	106-503	11700	6,4
Catalizador						
Comercial (HVGO)	0,9101	24,0	77,3	46-497	8500	2,4
Catalizador						
Comercial (VGO)	0,9198	23,0	119	305-504	10700	2,2
(HVGO)*	0,9406	19,0	555	378-502	-----	-----
(VGO)*	0,9202	20,0	328	135-504	-----	-----

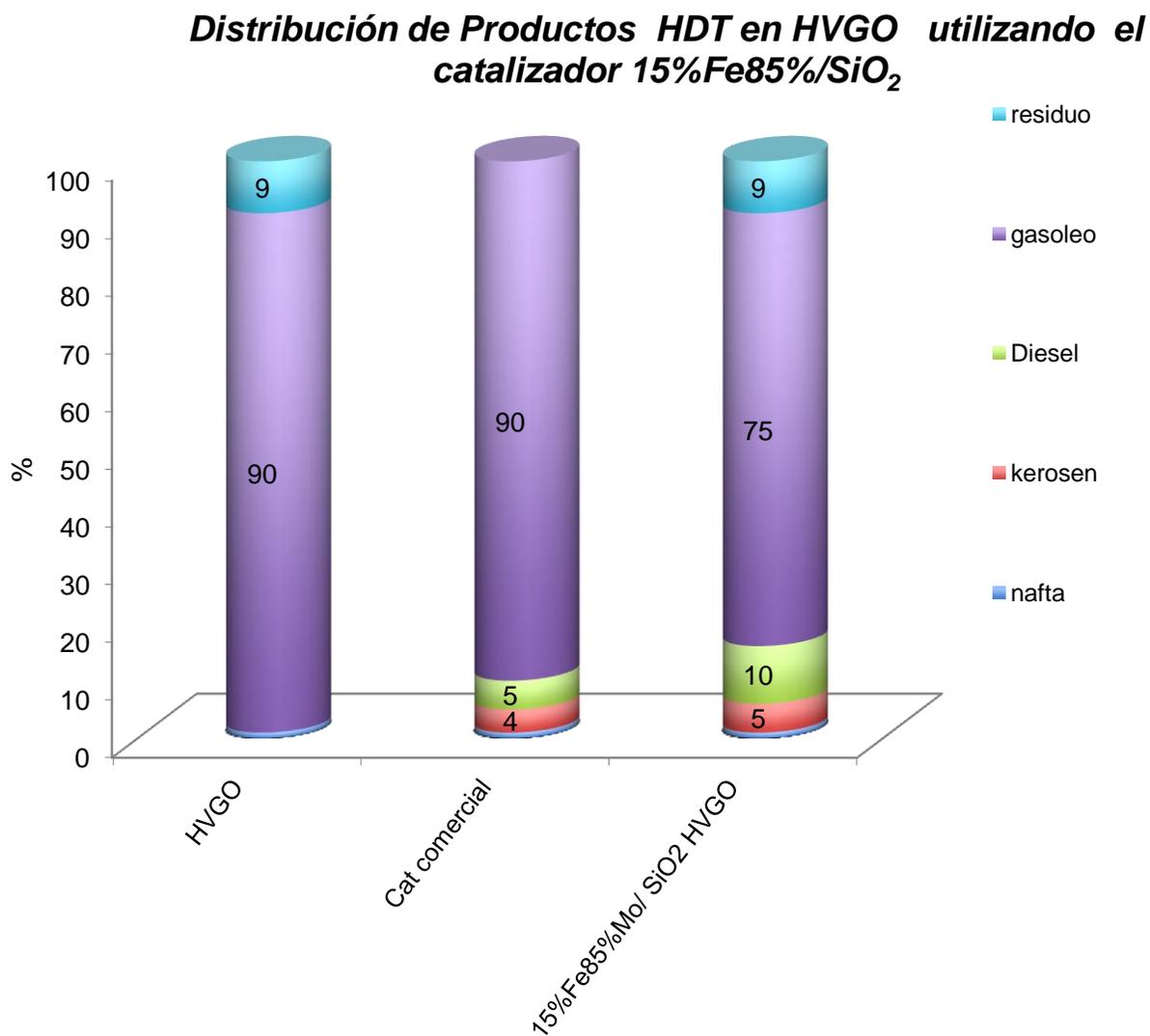
**Fracciones de crudo sin someter a hidrotratamiento*

Las magnitudes referentes a la viscosidad, densidad y gravedad API tanto para el HVGO como para el VGO hidrotratados con el catalizador preparado exhiben mejoras en comparación con las propiedades de las fracciones de crudo vírgenes respectivas. Se observa un aumento en la gravedad API y una disminución apreciable en la viscosidad, siendo resaltante para el caso del HVGO. Esto implicaría que el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ proporciona mejoras significativas en las propiedades físicas y químicas de este tipo de gasóleos al ser

sometidos a hidrotratamiento, lo cual podría ser atractivo para la industria de refinación. Las propiedades físicas y químicas del HVGO y VGO hidrotratados con el catalizador comercial KF-757 son comparables con las propiedades de los productos obtenidos con el catalizador preparado, en ambos casos no se observaron diferencias significativas.

En las figuras 44 y 45 se aprecia la distribución de productos de reacción generados en el hidrotratamiento del HVGO y VGO respectivamente, utilizando el catalizador 15%Fe85%/SiO₂. Los resultados se comparan con la distribución de productos de reacción obtenidos con el catalizador de referencia KF-757.

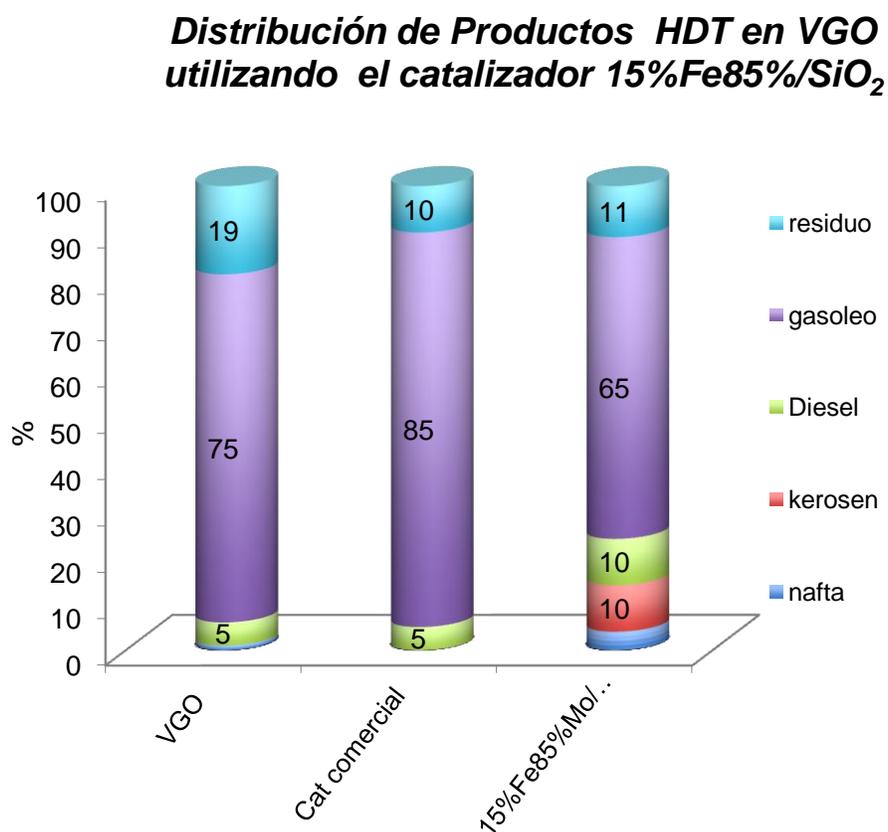
Figura 44. Distribución de productos de reacción HDT en HVGO empleando el catalizador 15%Fe85%/SiO₂.



En la figura 44 se observa la distribución de productos resultante del hidrotratamiento del HVGO con el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂, el porcentaje de residuales se mantiene en un porcentaje de 9% similar al del HVGO virgen, sin embargo, los cambios observados en cuanto a viscosidad y gravedad API sugieren que hay diferencias en la composición dentro de esta misma fracción. La producción de fracciones livianas es apreciable en el producto de reacción

empleando el catalizador preparado en el laboratorio, siendo congruente con la disminución de la viscosidad y aumento en la gravedad API en comparación con la fracción de crudo original. La producción de fracciones livianas podría estar relacionada con el carácter hidrocraqueante del Fe ^[108] favoreciendo la ruptura de enlaces en moléculas complejas, observándose una mayor concentración de productos livianos en la distribución. En comparación con el producto obtenido con catalizador comercial KF-757, el porcentaje de fracciones livianas es mayor para el producto hidrotatado con el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂. Con el catalizador comercial se logra eliminar el porcentaje de residuales en el producto de reacción, a diferencia del producto de hidrotatamiento con el catalizador sintetizado, en cual el porcentaje de residuo es igual a 9%.

Figura 45. Distribución de productos de reacción HDT en VGO empleando el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂.



Al comparar el producto hidrotatado con el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ con el VGO virgen es notable el aumento del porcentaje en fracciones livianas: nafta, diesel y kerosén, como consecuencia de la reacción de hidrotratamiento, este hecho concuerda con la disminución en la viscosidad y el aumento de la gravedad API del producto, reflejados en la tabla 18. También se observa una disminución en el porcentaje de residuo de 19% en la fracción virgen a un 11% en el producto obtenido, estos resultados están relacionados con el tipo de moléculas que se encuentran en el VGO, diferenciándose de los resultados obtenidos con el HVGO. El producto obtenido con el catalizador comercial exhibe una disminución en el porcentaje de fracciones livianas con respecto producto del hidrotratamiento obtenido con el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂, lo cual es interesante debido a que representa una ventaja para el método de síntesis aplicado, ya que el catalizador comercial posee un contenido de fase metálica de 13,4 % a diferencia del catalizador preparado cuyo contenido de fase metálica corresponde sólo a un 4%.

6.1.4.3 Actividad en HDS del catalizador 15%Fe85%Mo soportado por γ -Al₂O₃ en el Hidrotratamiento de HVGO y VGO.

En la tabla 24 se aprecian los valores correspondientes a la concentración del azufre remanente en los gasóleos de vacío utilizados y la conversión en HDS del catalizador 5%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃ empleado en las reacciones de hidrotratamiento tanto del HVGO y VGO.

Tabla 24. Conversión en HDS del catalizador de relación atómica (Fe/Fe+Mo)= 0,15 soportado por γ -Al₂O₃ empleado en el hidrotratamiento de las cargas: HVGO y VGO.

Catalizador <i>(Gasóleo de vacío)</i>	ppm de Azufre remanente <i>(±21)</i>	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) <i>(± 0,4)</i>
15%Fe85%Mo/ γ-Al₂O₃ <i>(HVGO)</i>	8400	8,7
15%Fe85%Mo/ γ-Al₂O₃ <i>(VGO)</i>	10800	6,8
Catalizador comercial <i>KF757- (HVGO)</i>	8500	2,4
Catalizador comercial <i>KF757- (VGO)</i>	10700	2,2
HVGO	20500*	-----
VGO	20900*	-----

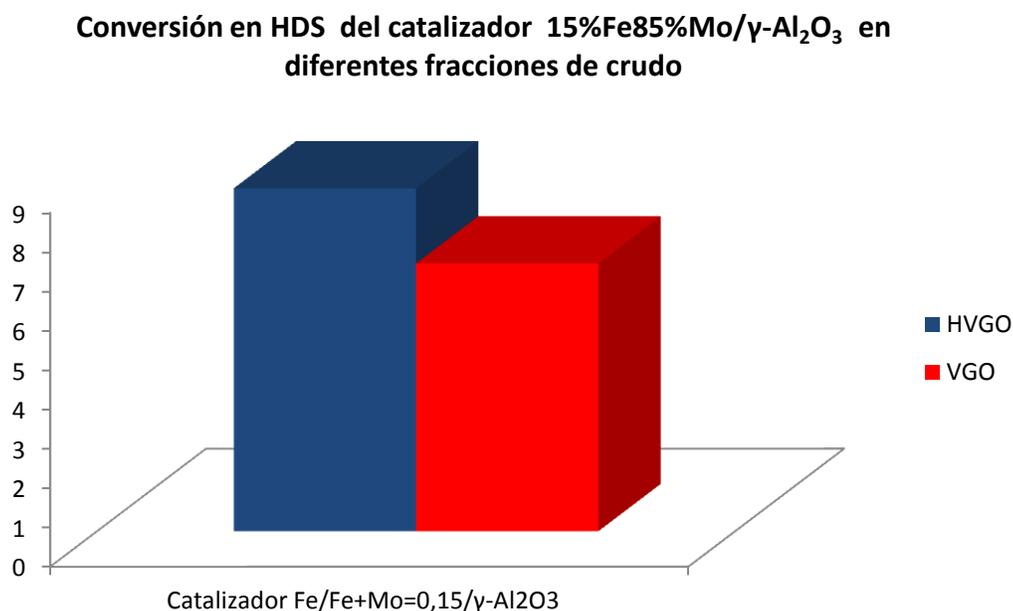
**concentración de azufre presente en ambas cargas sin someter a reacción*

El catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃ resultó ser más activo en HDS al someter a hidrotratamiento la fracción HVGO en comparación con el VGO, sin embargo, como se mencionó anteriormente, ambos gasóleos no provienen del mismo crudo, debido a diferencias observadas en cuanto a la concentración de azufre en las cargas. Cabe resaltar que la conversión se encuentra expresada como g de azufre eliminado por g de fase metálica, el contenido de fase metálica no se determinó por análisis químico, por lo tanto el valor utilizado en la determinación es de

carácter nominal y no real, los valores reales podrían modificar los resultados que se aprecian en la tabla 24. En ambos casos los catalizadores preparados demostraron una mayor actividad en la reacción HDS en comparación con el catalizador comercial KF-757.

En la figura 46 se aprecia la representación gráfica de los valores de conversión en HDS para el catalizador preparado, empleado en el hidrot ratamiento del HVGO y VGO.

Figura 46. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) para la reacción de HDS utilizando el catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃ para HVGO y VGO.



Si se compara el comportamiento en la hidrosulfuración del HVGO y VGO del catalizador soportado por γ -Al₂O₃ con el soportado por SiO₂, puede observarse que la tendencia es opuesta, el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ resultó ser más activo en HDS en VGO en comparación con el HVGO, a diferencia del catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃ observándose una mayor actividad en HDS en HVGO en comparación con el VGO, hay dos factores que deben tomarse en cuenta y

podrían explicar el comportamiento observado: en primer lugar ambas fracciones no provienen del mismo crudo así que establecer comparaciones entre ambos no sería lo más conveniente, debido a que la complejidad de los compuestos que se encuentran en la composición es variante, sin embargo, se pueden realizar los análisis de conversión de azufre en ambas cargas, para evaluar la actividad del catalizador preparado en las distintas fracciones de crudo. Un segundo factor, correspondería al soporte empleado, estudios previos ^[69, 25, 94] realizados en el laboratorio, han determinado que con el método de síntesis empleado en la preparación de los catalizadores las interacciones metal-soporte disminuyen como consecuencia de la formación de una capa carbónica durante el proceso de sulfuración, permitiendo la dispersión de la fase metálica, aunque no se descarta que la dispersión de la fase metálica sea distinta en gel de sílice y en alúmina, estando determinada por el proceso de anclaje de los metales en el soporte modificado.

6.1.4.4 Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO al emplear el catalizador 15%Fe85%Mo soportado por γ -Al₂O₃.

En la tabla 25 se aprecian las propiedades físicas y químicas de los productos de reacción resultantes del hidrotratamiento del HVGO y VGO, realizados con el catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃.

Tabla 25. Propiedades físicas y químicas de los productos de reacción HDT en HVGO y VGO obtenidos con el catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃.

Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 27 °C (±0,0008)	Gravedad API (±0,2)	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C (± 0,8)	Intervalo de Peb (°C)	Contenido de Azufre remanene (ppm) (±21)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (± 0,4)
15%Fe85%Mo						
γ -Al ₂ O ₃ (HVGO)	0,9235	22,0	160,4	105-503	840	8,7
15%Fe85%Mo						
γ -Al ₂ O ₃ (VGO)	0,9989	23,0	127,2	106-504	1080	6,8
Catalizador Comercial (HVGO)	0,9101	24,0	77,3	46-497	850	2,4
Catalizador Comercial (VGO)	0,9198	23,0	119	305-504	1070	2,2
(HVGO)*	0,9406	19,0	555	378-502	-----	-----
(VGO)*	0,9202	20,0	328	135-504	-----	-----

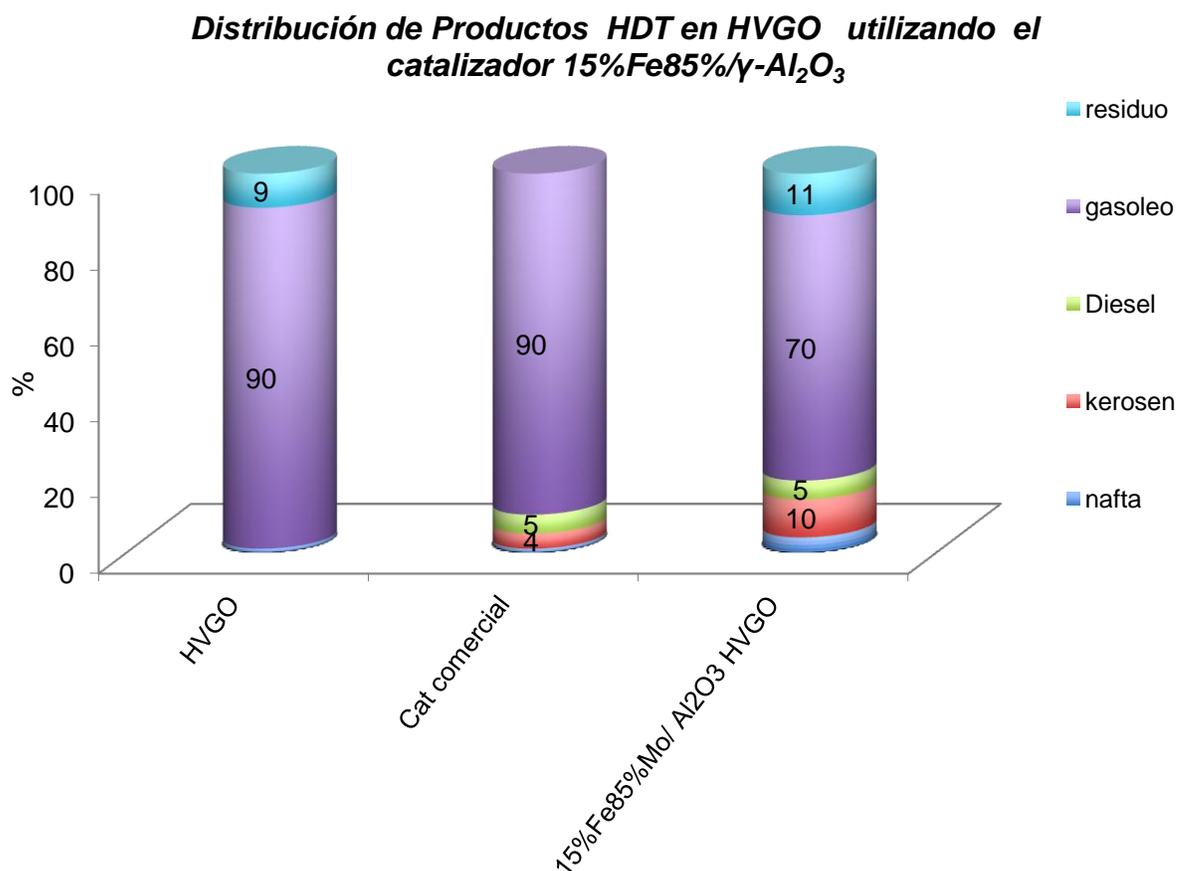
*concentración de azufre presente en ambas cargas sin someter a reacción

Para el caso del HVGO y el VGO, se observan mejoras en cuanto a la densidad, gravedad API y viscosidad de los productos de reacción obtenidos con el catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃ en comparación con la fracción de crudo virgen. El producto de reacción resultante del hidrotratamiento en VGO con el catalizador preparado se caracterizó por tener una menor viscosidad y una mayor

gravedad API en comparación con el con el producto de reacción obtenido en HVGO. Al comparar con el catalizador comercial el catalizador preparado resultó ser más activo en HDS en ambos gasóleos tanto en HVGO como VGO, a pesar de que el catalizador comercial KF-757 posee un contenido de fase metálica de 13,5% que triplica el contenido de fase metálica en comparación con el catalizador sintetizado.

En la figura 47 se compara la distribución de productos de reacción de hidrotratamiento del HVGO utilizando el catalizador 15%Fe85%Mo/ γ -Al₂O₃ con el producto obtenido con el catalizador comercial KF-757, respecto a la fracción de crudo virgen.

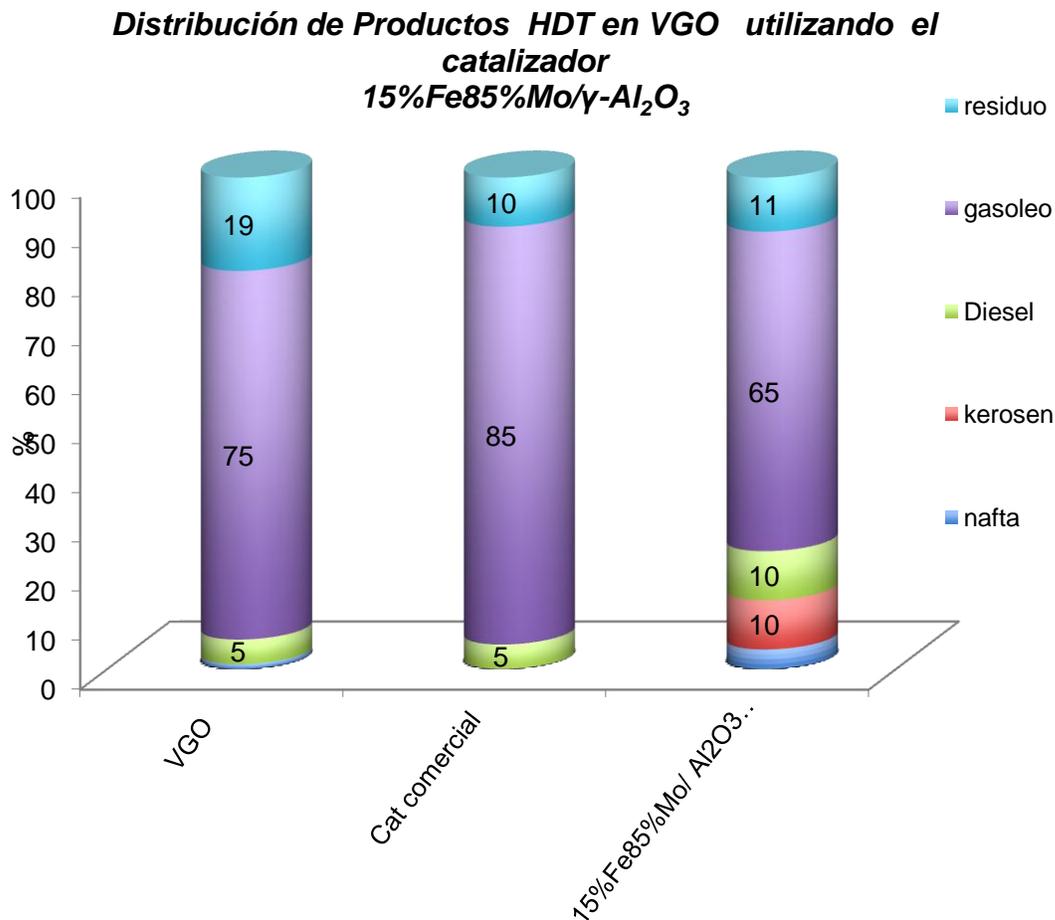
Figura 47. Distribución de productos de reacción HDT en HVGO empleando el catalizador 15%Fe85%/ γ -Al₂O₃.



El producto de reacción obtenido con el catalizador 15%Fe85%/γ-Al₂O₃ exhibe un mayor porcentaje de fracciones livianas, como las naftas, diesel y kerosén, en comparación con el HVGO virgen, lo cual concuerda con el aumento de la gravedad API y la disminución en la viscosidad del producto obtenido respecto a las características de la fracción de crudo virgen, mostradas en la tabla 25. Cabe resaltar que el aumento en el porcentaje de residuales ocurre en un 2%, sin embargo, es apreciable la mejora en las propiedades físicas y químicas y la selectividad hacia la producción de fracciones livianas presentes en el producto de reacción empleando el catalizador sintetizado. El producto de reacción obtenido con el catalizador comercial posee un porcentaje de fracciones livianas menor en comparación con el producto obtenido con el 15%Fe85%/γ-Al₂O₃, aunque con el catalizador KF-757 se logra la eliminación del porcentaje de residuales presente en el HVGO sin hidrotratar, lo cual es consecuente con el comportamiento observado en la tabla 25, siendo el producto de reacción con mayor gravedad API y menor viscosidad de la tabla.

La figura 48 corresponde a la distribución de productos de reacción HDT en VGO empleando los catalizadores 15%Fe85%/γ-Al₂O₃ y KF-757 y se comparan con la fracción de crudo sin hidrotratar.

Figura 48. Distribución de productos de reacción HDT en VGO empleando el catalizador 15%Fe85%/ γ -Al₂O₃.



El producto de reacción obtenido con el catalizador 15%Fe85%/ γ -Al₂O₃ en el hidrotratamiento del VGO se caracteriza por contener un mayor porcentaje de fracciones livianas, al compararlo con el VGO virgen. Este hecho podría considerarse como una tendencia del catalizador preparado hacia la producción de fracciones livianas durante el hidrotratamiento y podría estar influenciado con la dispersión de la fase activa del catalizador sobre el soporte así como también por el carácter hidrocraqueante del Fe ^[93]. El producto obtenido con el catalizador comercial en el hidrotratamiento del VGO exhibe un porcentaje de fracciones

livianas que se encuentra por debajo en comparación con los porcentajes observados en el producto obtenido con el catalizador sintetizado. En ambos casos, no se aprecian diferencias significativas respecto a la fracción de residuo en los productos de reacción. Cabe resaltar que el contenido de fase metálica del catalizador comercial es 13,5% y el correspondiente al catalizador 15%Fe85%/γ-Al₂O₃ es 4%, lo cual resultaría una ventaja para la industria de la refinación en cuanto a la inversión en catalizadores de menor fase metálica, cuya selectividad va dirigida hacia la producción de combustibles livianos en el hidrotreatmento del VGO.

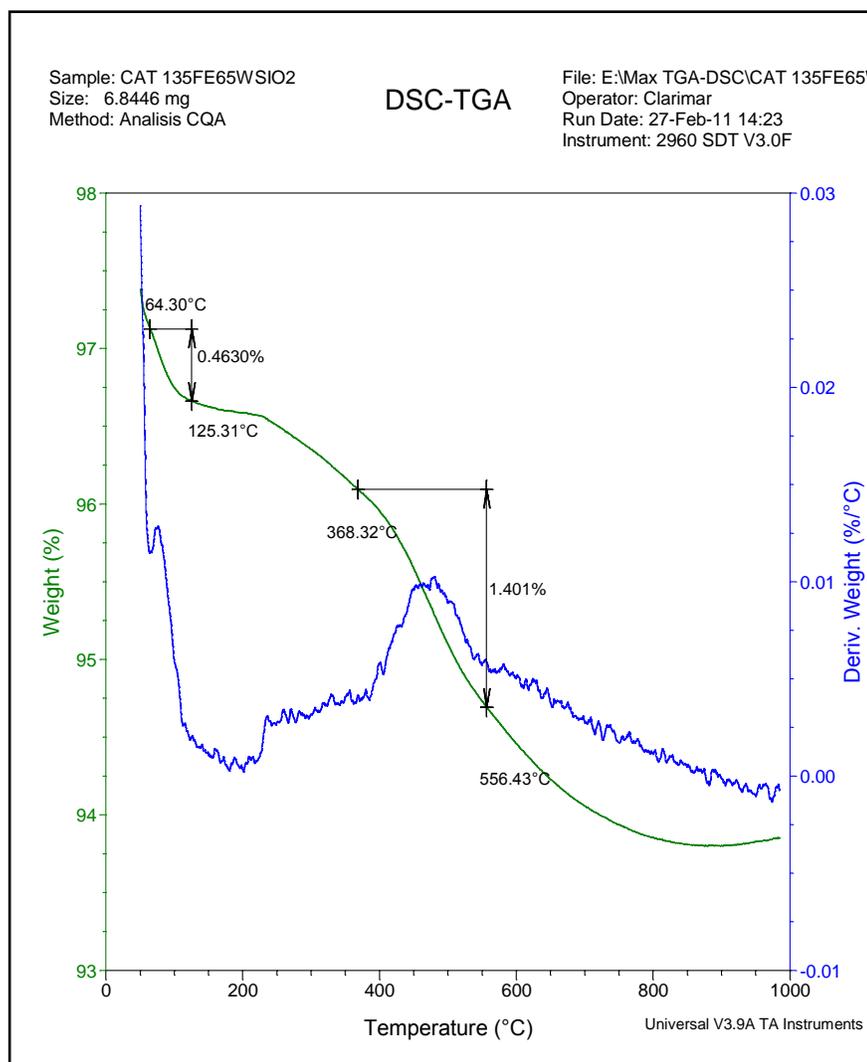
6.2 Estudio de los catalizadores preparados en base a FeW empleados en las reacciones de hidrotreatmento.

6.2.1 Caracterización de Catalizadores en base a FeW empleados en las reacciones de Hidrotreatmento para HVGO.

6.2.1.1 Análisis Termogravimétrico

En la figura 49 se observa el termograma realizado en atmósfera de aire, correspondiente al catalizador 35%Fe65%W/SiO₂ empleado en las reacciones de hidrotreatmento del HVGO. En el termograma se observan 2 pérdidas, la primera ocurre en el intervalo de temperatura 64,30-125,31 °C lo que podría ser consecuencia de la eliminación de agua o CS₂ fisisorbidos en la superficie del catalizador. La segunda pérdida se observa en el intervalo comprendido entre 368,32 y 556,43 °C lo cual podría ser consecuencia posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido ^[77].

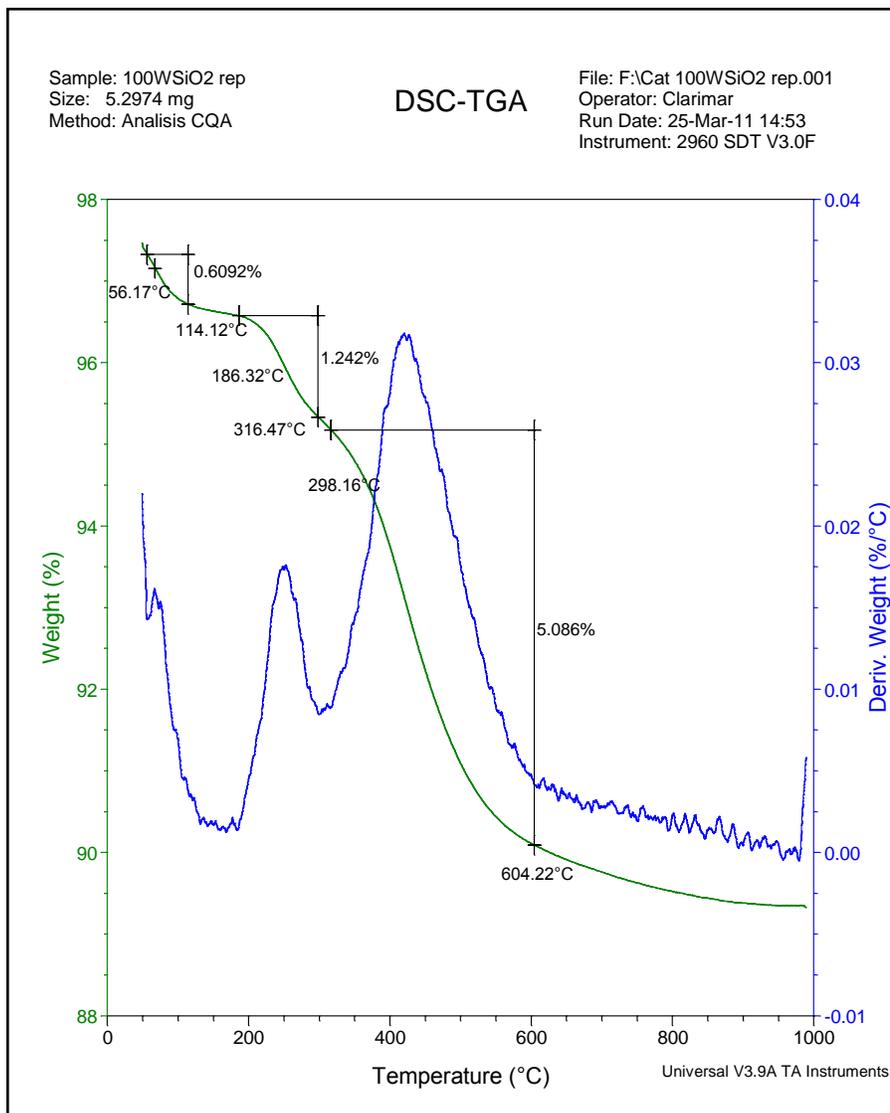
Figura 49. Termograma correspondiente al catalizador 35%Fe65%W/SiO₂ en atmósfera de aire.



El termograma correspondiente al catalizador monometálico 100%W/SiO₂ se observa en la figura 50. Se aprecian 3 pérdidas, la primera ocurre en un intervalo de temperatura 56,17-114,2 °C lo que podría ser consecuencia de la eliminación de agua o disulfuro de carbono utilizado en el proceso de sulfuración, ambos compuestos podrían encontrarse en adsorbidos en la superficie o poros del catalizador. La segunda pérdida es observada en entre las temperaturas 186,32-316,47 °C y 298,16-604,22 °C las cuales podrían ser consecuencia de

compuestos orgánicos generados durante el proceso de activación y depositados sobre el soporte del catalizador [77].

Figura 50. Termograma correspondiente al catalizador 100%W/SiO₂ en atmósfera de aire.



6.2.2 Caracterización de los Productos de Reacción HDT de los catalizadores pertenecientes a la serie FeW.

6.2.2.1 Actividad de catalizadores FeW en la reacción HDS para HVGO.

En la tabla 26 se aprecian los valores de conversión en HDS para la serie de catalizadores preparados en base a FeW soportados en SiO₂. En la tabla se observan los valores de contenido de azufre remanente y la conversión en HDS expresada como g S eliminado/g fase metálica.

Tabla 26. Conversión en HDS de los catalizadores pertenecientes a la serie FeW para HVGO.

Catalizador	ppm de Azufre remanente (±20)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (± 0,4)
100% Fe	10300	6,8
15% Fe 85%W	11700	6,5
25% Fe 75%W	13200	7,0
35% Fe 65%W	9600	7,8
45% Fe 55%W	9800	7,7
55% Fe 45%W	9900	7,5
100% W	9200	8,0
KF757(CoMo)	8500	2,4

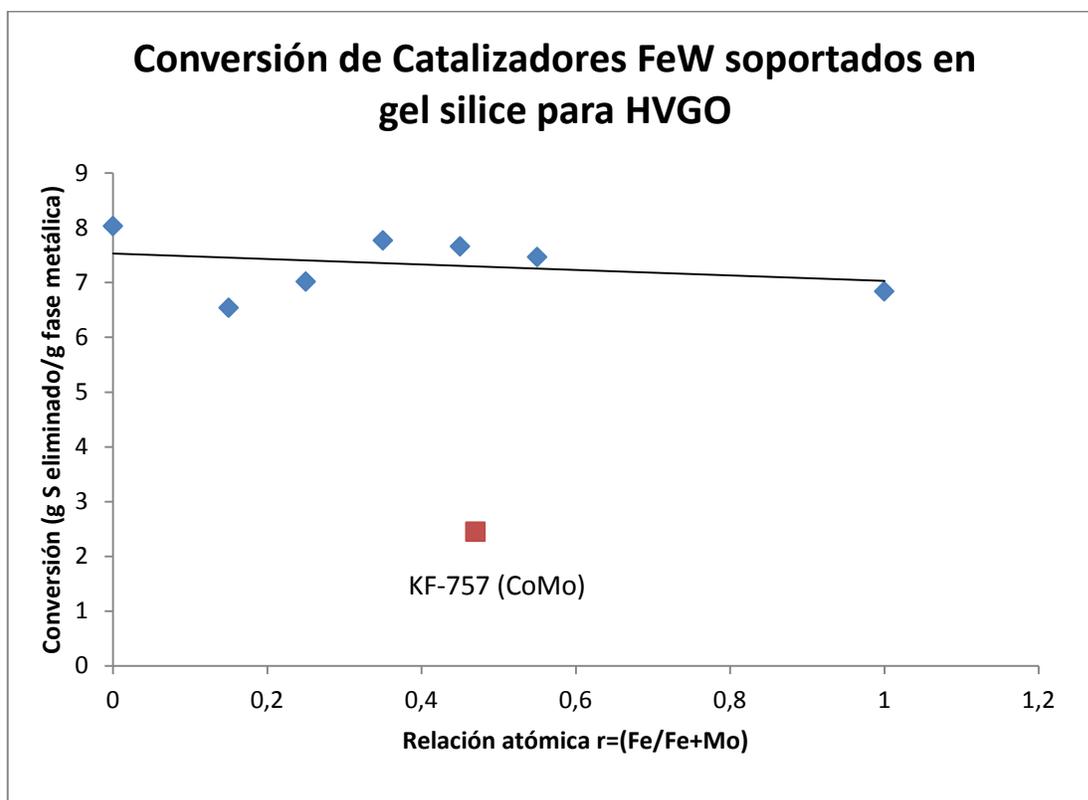
**contenido de azufre en el HVGO virgen 20500ppm*

La conversión en HDS se encuentra expresada en función de g de fase metálica, este valor es nominal y no real, ya que no se cuantificó por análisis químico, lo valores reales podrían afectar los resultados obtenidos en la conversión en HDS

en HVGO de la serie de catalizadores preparados. se observa que en todos los casos los catalizadores preparados resultaron ser más activos en la hidrodesulfuración del HVGO en comparación con el catalizador comercial, cabe resaltar que el catalizador comercial es preparado bajo un método de preparación distinto al empleado en el presente trabajo, además de estar diseñado en base a CoMo.

La conversión en HDS de la serie de catalizadores preparados se representa gráficamente en la figura 51 en función de la relación atómica (Fe/Fe+W).

Figura 51. Conversión (g azufre eliminado/g fase metálica) en HDS de la serie de catalizadores FeW en HVGO en función de la relación atómica (Fe/Fe+W).



En la figura 52 se observa que los valores de conversión en no HDS disminuyen sensiblemente a medida que se aumenta la relación atómica de Fe en el catalizador. También se debe resaltar que en la conversión en HDS de los catalizadores de relación atómica $(\text{Fe}/\text{Fe}+\text{W})=0,25; 0,35; 0,45$ y $0,55$ no se aprecian diferencias significativas, los valores se pueden apreciar en la tabla 21, éstos se encuentran expresados en función del contenido de fase metálica cuyas magnitudes son nominales, la cuantificación por técnicas analíticas obteniendo el porcentaje de fase metálica real podría generar cambios en los resultados obtenidos. Sin embargo, a excepción del caso del catalizador de relación atómica $(\text{Fe}/\text{Fe}+\text{W})=0,15$, los valores de conversión en HDS son considerados del mismo orden respecto al obtenido con el catalizador $100\% \text{W}/\text{SiO}_2$, ya que no se observan diferencias significativas. Se podría establecer que el hierro no ejerce un efecto promotor en el sistema conformado por el WS_2 lo cual concuerda con lo observado en estudios previos ^[92] realizados en base a catalizadores FeW másicos. La tendencia que se aprecia en la figura 51 sugeriría que no existe un efecto sinérgico en el sistema de sulfuro mixto FeW. Sin embargo, no es descartable debido a los altos valores de conversión en HDS empleando la serie de catalizadores FeW preparados, aunque debe tomarse en cuenta que al incrementar el contenido de Fe en el catalizador no se observan diferencias apreciables.

Estudios anteriores^[119] realizados en base a catalizadores FeW soportados por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando un método de preparación distinto al empleado en este trabajo, han determinado que el Fe puede ejercer un efecto promotor en HDS siguiendo el modelo de *spill over*, además proponen que el Factor *Spill Over* (F_{SO}) varía con la posición en la tabla periódica en función de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción HDS, obteniéndose curvas del tipo volcán cuyos valores máximos involucran a los metales Ni y Co, encontrándose que el F_{SO} del Fe es menor en comparación al F_{SO} de los metales mencionados. En el modelo *spill over* ^[21,37] se propone la formación de fases distintas correspondientes al sulfuro de cada metal, el sulfuro de hierro contribuiría a la activación del H_2 (formación de la

especie H⁺) ejerciendo un efecto promotor sobre el WS₂. A pesar de los resultados obtenidos de conversión en HDS para los catalizadores FeW no se descarta que pudiera existir un efecto sinérgico del Fe sobre el W en el catalizador, bastaría con realizar un análisis exhaustivo del contenido de fase metálica de los catalizadores así como las caracterizaciones pertinentes.

Se ha determinado en estudios realizados en el laboratorio ^[1] que no existe un efecto sinérgico los catalizadores en base a CoW soportados, investigaciones previas ^[120] atribuyen este hecho a la presencia de la fase Co₉S₈ en lugar de CoWS en estos catalizadores. Para el caso del hierro, se ha determinado la presencia de sulfuros de Fe hierro no estequiométricos (Fe_{1-x}S) en los catalizadores en base a FeMo^[85-87], por lo tanto es posible que el comportamiento sea análogo al del Co, tomando en cuenta las características de cada metal y su efecto sobre la fase WS₂. En estudios previos ^[92] se ha determinado que para diferentes porcentajes de Fe en los catalizadores en base a FeW másicos las reacciones de HDM y HDN se ven favorecidas, sin embargo, las reacciones mencionadas no fueron estudiadas en el presente trabajo.

6.2.2.2 Estudio de la Selectividad hacia la producción de combustibles evaluando las propiedades Físicas y Químicas de los Productos de Reacción HDT de los catalizadores de la serie FeW en HVGO.

En la tabla 27 se aprecian las propiedades físicas de los productos de reacción HDT empleando los catalizadores FeW.

Tabla 27. Propiedades físicas del HVGO hidrotratado con la serie de catalizadores FeW depositados sobre gel de sílice.

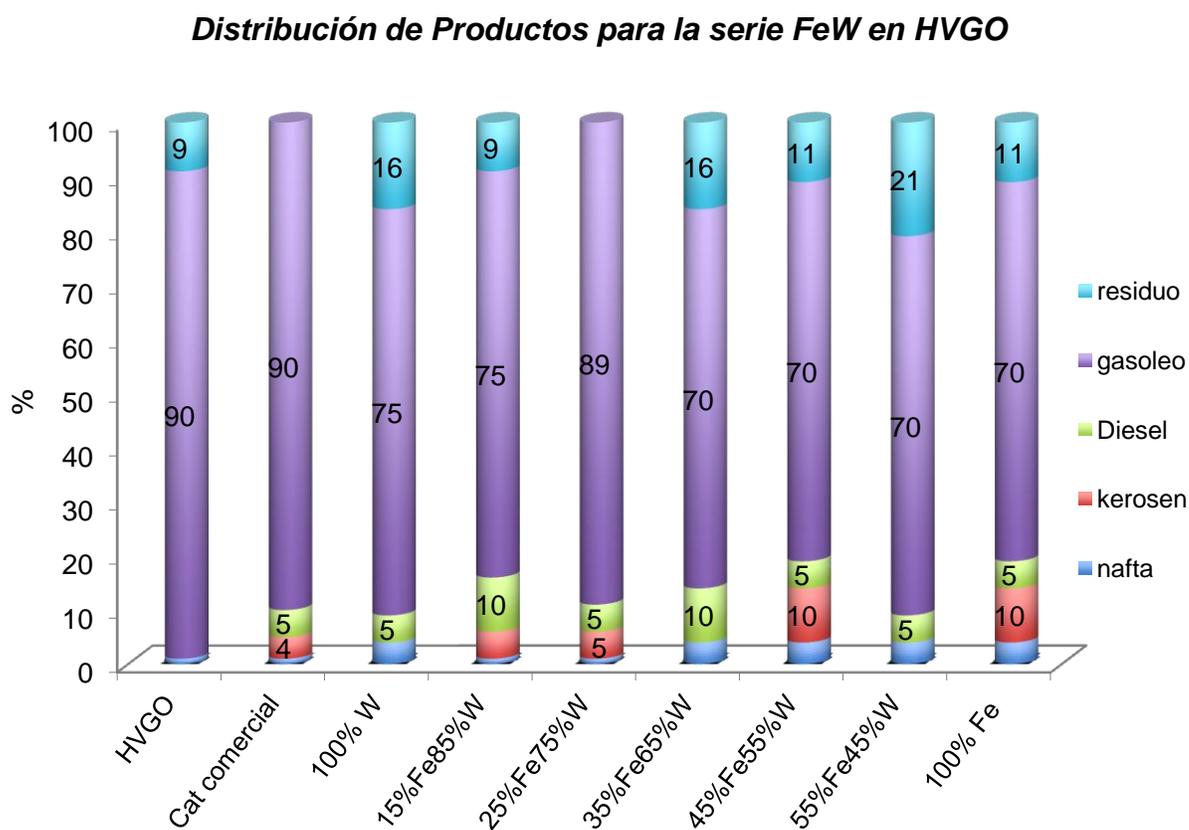
Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 27 °C (±0,0008)	Gravedad API (±0,2)	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C (± 0,8)	Intervalo de Peb (°C)
100% W	0,9360	20,0	343,5	109-504
15%Fe85%W	0,9370	19,3	351,3	115-504
25%Fe75%W	0,9295	20,6	312,2	115-460
35%Fe65%W	0,9347	20,0	353,4	104-503
45%Fe55%W	0,9346	20,0	350,6	106-504
55%Fe45%W	0,9366	19,5	360,1	109-504
100% Fe	0,9268	19,4	151,0	108-504
<i>KF-757 (CoMo)</i>	0,9101	24	77,3	46-497
*	0,9406	19	555	378-502

*HVGO virgen

Los valores correspondiente a la viscosidad de los productos obtenidos con los catalizadores de la serie FeW en el hidrotratamiento del HVGO se caracterizan por tener cierta similitud, alrededor de 350 (Cp), a excepción del producto obtenido con 100%Fe/SiO₂ el cual posee una menor viscosidad. Al comparar con la viscosidad del HVGO virgen se observa una disminución significativa, lo cual implica una mejora con respecto a la viscosidad de los productos obtenidos. En la tendencia referente a las gravedades API no se observan diferencias significativas incluso en comparación con el HVGO virgen. Las magnitudes de viscosidad y gravedad API de los productos obtenidos con la serie de catalizadores FeW/SiO₂ no superan los valores correspondientes a estas propiedades del producto obtenido con el catalizador comercial KF-757, se observan diferencias significativas tanto en la viscosidad como en la gravedad API.

En la figura 52 se observa la distribución de los productos obtenidos en el hidrotratamiento del HVGO con la serie de catalizadores FeW .

Figura 52. Distribución de Productos obtenidos con los catalizadores FeW en el hidrotratamiento del HVGO.



Los productos resultantes del hidrotratamiento del HVGO con los catalizadores FeW se caracterizan por poseer porcentajes del 10 al 5% de cada una de las fracciones correspondientes a combustibles livianos como lo son las naftas, kerosén y diesel; en comparación con el HVGO virgen que no posee dichas fracciones, estos resultados podrían atribuirse al carácter hidrocracuante del W

[63,121], los porcentajes de las fracciones livianas obtenidos en la distribución de productos implica una mejora en la distribución de producto en cuanto al hidrotratamiento del HVGO con los catalizadores preparados. Para las fracción de residuales se observa que en todos los casos ocurre un incremento en el porcentaje de esta fracción siendo el mayor para el caso 55%Fe45%W, a excepción del producto obtenido con 15%Fe85%W en el cual el residuo permanece en 9% y con 25%Fe75%W en el que la fracción residual desaparece en comparación con el porcentaje presente en el HVGO virgen. Este aumento en los residuales puede ser consecuencia de reacciones de alquilación o polimerización que podrían ocurrir durante la reacción HDT.

Si se observan las propiedades físicas de los productos (tabla 22) los resultados de distribución de productos son congruentes con los valores de viscosidad y gravedad API mostrados, tomando en cuenta que en cada una de las fracciones existe una distribución distinta de compuestos cuya complejidad es variante, lo cual determina las propiedades físicas como la viscosidad, densidad y gravedad API en cada uno de los casos.

La distribución de productos resultante con el catalizador comercial se caracterizó por no poseer residuales, en comparación con los productos referentes a la serie FeW el porcentaje de residuo aumente a excepción del producto obtenido con el catalizador 25%Fe75%W que logró eliminar el residual. Con respecto a los porcentajes de fracciones livianas no existen diferencias significativas entre los productos de la serie FeW respecto al obtenido con KF-757, el catalizador con el que se obtuvo una distribución de productos comparable con la del catalizador comercial KF-757 corresponde al catalizador 25%Fe75%W. Sin embargo, en las propiedades físicas de ambos productos existen diferencias significativas, lo cual confirma que existen diferencias de distribución de compuestos dentro de la composición de cada una de las fracciones.

6.3 Estudio comparativo de las series de catalizadores preparados: FeMo y FeW, empleados en las reacciones de hidrotratamiento.

6.3.1 Comparación de la actividad de los catalizadores FeMo y FeW empleados en el hidrotratamiento para HVGO.

En la tabla 28 se aprecian los valores correspondientes a conversión en HDS para todos los catalizadores preparados, todos los catalizadores se encuentran soportados por gel de sílice a excepción del catalizador 15%Fe85%Mo/Al₂O₃ para comparar a nivel global la actividad de todos los catalizadores utilizados en las reacciones de hidrotratamiento de la carga HVGO. Para todos los valores de actividad que exhibieron los catalizadores en la reacción HDS el catalizador más activo resultó ser 15%Fe85%Mo/Al₂O₃, por lo que se podría atribuir tanto a las propiedades texturales del soporte empleado o la posible interacción entre el Fe²⁺ y el SiO₂ durante la síntesis del precursor catalítico, ya que los catalizadores depositados sobre SiO₂ se caracterizaron por ser menos activos, tanto los catalizadores en base a FeMo como FeW.

Tabla 28. Conversión en HDS de los catalizadores pertenecientes a las series FeMo y FeW para HVGO.

Catalizador	ppm de Azufre remanente (±21)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (± 0,4)
100% Fe	1030	6,8
15% Fe 85%Mo	1520	3,8
25% Fe 75%Mo	1630	2,9
35% Fe 65%Mo	1730	2,2
45% Fe 55%Mo	1920	0,9
55% Fe 45%Mo	1610	3,1
100% Mo	1440	4,2
15% Fe 85%W	1170	6,5
25% Fe 75%W	1320	7,0
35% Fe 65%W	960	7,8
45% Fe 55%W	980	7,7
55% Fe 45%W	990	7,5
100% W	920	8,0
15%Fe85%Mo/Al ₂ O ₃	840	8,7
<i>KF757(CoMo)</i>	850	2,4

**contenido de azufre en el HVGO virgen 2050ppm*

6.3.2 Comparación de las propiedades físicas del producto de reacción HDT empelando los catalizadores FeMo y FeW para HVGO.

En la tabla 29 se observan las propiedades físicas y químicas del producto de reacción al tratar el HVGO con los catalizadores sintetizados, se aprecian los cambios en la densidad, viscosidad y gravedad API como consecuencia del hidrotratamiento empleando los catalizadores de las series FeMo y FeW.

Tabla 29. Propiedades físicas y químicas del producto de reacción HDT empleando los catalizadores FeMo y FeW para HVGO.

Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 27 °C (±0,0008)	Gravedad API (±0,2)	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C (± 0,8)	Intervalo de Peb (°C)
100% Fe	0,9268	19,4	151,0	108-504
15% Fe 85%Mo	0,9133	23,2	72,5	119-504
25% Fe 75%Mo	0,9225	22,0	189,2	129-504
35% Fe 65%Mo	0,9175	22,5	163,3	120-504
45% Fe 55%Mo	0,9269	21,0	131,6	132-504
55% Fe 45%Mo	0,9160	23,0	91,5	117-504
100% Mo	0,9182	22,4	226,0	134-504
15% Fe 85%W	0,9370	19,3	351,3	115-504
25% Fe 75%W	0,9295	20,6	312,2	115-460
35% Fe 65%W	0,9347	20,0	353,4	104-503
45% Fe 55%W	0,9346	20,0	350,6	106-504
55% Fe 45%W	0,9366	19,5	360,1	109-504
100% W	0,9360	20,0	343,5	109-504
15%Fe85%Mo/Al ₂ O ₃	0,9235	22,0	160,4	105-503
<i>KF757(CoMo)</i>	0,9101	24	77,3	46-497

A observar las propiedades del producto de reacción empleando cada catalizador preparado se aprecia que el producto de reacción obtenido con el catalizador 15%Fe85%Mo/SiO₂ posee menor gravedad API y menor viscosidad, lo cual correspondería al producto más liviano de los catalizadores preparados junto con el producto obtenido con el catalizador 55%Fe45%Mo/SiO₂, sin embargo, el

contenido de azufre determinaría la calidad del producto de reacción debido a que por las condiciones actuales se hace prioritario que el combustible sea amigable para el medio ambiente por lo que el producto correspondiente al catalizador 15%Fe85%Mo/Al₂O₃ sería el producto de mayor calidad al comparar con los demás productos obtenidos con los catalizadores preparados.

El empleo de Fe como metal promotor en los catalizadores utilizados en las reacciones HDT representa una alternativa, debido a su bajo costo en comparación con otros metales y su incorporación en sistemas bimetálicos podría conducir a un aumento en la actividad en las reacciones de hidrosdesulfuración.

La modificación del soporte constituye una herramienta de gran utilidad debido a que con la formación de la capa carbónica durante el tratamiento térmico, se minimizan las posibles interacciones entre la fase metálica y el soporte.

El soporte más apropiado para la preparación de los catalizadores en base a Fe, correspondería a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en comparación con SiO_2 , las diferencias observadas en la actividad de los catalizadores en HDS podrían estar relacionadas con las propiedades texturales de ambos soportes.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión se encontró que el Fe no se encuentra incorporado en la fase MoS_2 , por lo que se supone que las reacciones HDS ocurren bajo el mecanismo propuesto de *spill over*. El Fe puede encontrarse formando una fase distinta correspondiente a sulfuros de hierro no estequiométricos como la pirrotita.

Con los resultados obtenidos se pudo constatar que el Fe no ejerció un efecto sinérgico en las series de catalizadores FeMo y FeW, sin embargo, en la mayoría de los casos los catalizadores preparados son más activos que el catalizador comercial y se apreciaron cambios notables en las propiedades físicas y químicas de los productos de la reacción de hidrotratamiento.

Referencias Bibliográficas

- [1] Camacho, C., Tesis Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela **(2008)**.
- [2] Paul C.J. Kamer; Gadi Rothenberg; "Hydrotreating" **(2002)**.
- [3] Speight, J.G." The Chemistry and Technology of Petroleum", Marcel Dekker, Inc. **(1999)**.
- [4] Marroquin G.; "Formación de Sedimentos durante el hidrotatamiento catalítico de crudos pesados" **(2007)**.
- [5] Guozhong C.; "Nanostructures and Nanomaterials, Síntesis, Properties and Applications" **(2004)**.
- [6] Instituto Mexicano del Petróleo, Marzo 2010, <http://www.imp.mx/petroleos/tipos.htm>.
- [7] Ramirez Corredores, M.M. Applied Catalysis A: General 197 3–9 **(2000)**.
- [8] Vang Lauritsen J."Atomic-scale Study of a Hydrodesulfurization Model Catalyst" Department of Physics and Astronomy, University of Aarhus **(2002)**.
- [9] Harold H. Kung; Mayfair C. Kung. Catalysis Today 97, 219–224**(2004)**.
- [10] Krijn P. "Synthesis of Solid Catalysts" WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim **(2009)**.
- [11] Yon Ju-Nam; Jamie R. Lead. Science of the Total Environment 400 396-414 **(2008)**.
- [12] Poole CP, Owens FJ. "Introduction to Nanotechnology". **(2003)**.
- [13] Daniel MC, Astruc D.Chem Rev;104, 293–346 **(2004)**.

- [14] Frens G. *Nat Phys Sci*;241, 20–2 **(1973)**.
- [15] Babich, I.V.; Moulijn, J.A.. “Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review” **(2002)**.
- [16] Brunet, S; Mey, D; Pe´rot, G; Bouchy, C; Diehl, F. “On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review”. **(2004)**.
- [17] Katzer, J; Ramage, M; Sapre, A. *Chem Engineering and Processing* 6:41**(2000)**.
- [18] Chunshan Song. *Catalysis today* 86, 211-263 **(2003)**.
- [19] Centi, G.; Ruiz, P.; Thyron, F. *Catalysis Today*, 17, 3-4 **(1993)**.
- [20] Lauritsen, J.V.; Nyberg, M.; Nørskov, J.K., ; Clausen, B.S.; Topsøe, H.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. . *Journal of Catalysis* 224 94–106 **(2004)**.
- [21] Grange,P; Vanhaeren, X. *Catalysis Today* 36, 375-391**(1997)**.
- [22] Topsoe, H; Clausen, B. S.; Masoth, F. E.; “Hydrotreating Catalysis Science and Technology”. Vol 11, Eds. Springer **(1996)**.
- [23] Song, C., *Catal.Today* 86, 211-263 **(2003)**.
- [24] Byskov, L. S.. “Hydrodesulfurization catalysts – a theoretical study”, Phd thesis, Amsterdam **(1999)**.
- [25] Simonovis, J., Tesis de Grado. Universidad central de Venezuela, **(2008)**.
- [26] Kasztelanl, S.; des Couriikes, T.; Breyssd, M.. *Catalysis Today*, 10, 433-445 **(1991)**.
- [27] Dufresne, P.; Bigeard, P.H.; Billon, A. *Catal. Today*, 1, 367 **(1987)**.

- [28] Pecoraro, T.A; Chianelli, R.R.. *J. Catal.* 119, 1 **(1989)**.
- [29] Lima, G. "Estudio de Catalizadores a base de paladio en reacciones de Hidrodesulfuración de tiofeno" México, **(1997)**.
- [30] Gates, B.C. *Chemistry of catalytic Processes*, Cap. 5, 1ª Edición. Mc.Graw Hill, N.Y. **(1979)**.
- [31] Lesch, D.A; Richardson, J.W.; Jacobson, R.A.; Angelici, R.J., *J. Am. Chem. Soc.* 106 **(1984)**.
- [32] Schuit, G.C.A.; Gates, B.C., *AIChE J.* 19, 417 **(1973)**.
- [33] Lipsh, J.M.J.G.; Schuit, G.C.A., *J. Catal* 15, 163 **(1969)**.
- [34] Voorhoever, R.J.H., *J. Catal* 23, 236 **(1971)**.
- [35] Voorhoever, R.J.H.; Stuiiver, J.C.M., *J. Catal* 23, 228 **(1971)**.
- [36] Karmer, P.C.J.; Rothenberg, G. **Hydrotreating**. Supplementary information for the course: Catalysis, Theory and Applications. **(2004)**.
- [37] Delmon, B.; Barry, H.F.; Mitchell, P.C.H., *Int. Conf. On Chemistry and Uses of Molybdenum* **(1979)**.
- [38] Delmon, B.; Grange, P.; Portela, F.M., *Proc. 2nd Conference on Industrial Catalysis*, p. 83. **(1988)**.
- [39] Clausen, B.S.; Mcrup, S.; Topsoe, H.; Candia, R. *J. Phys. Colloq.*, 37, C6-249 **(1976)**.
- [40] Clansen, B.S.; Topsoe, H.; ViUardsen, J.; Morup, S.; *Proc. International Conference on Mossbauer Spectroscopy*, Vol. 1, p. 155. **(1977)**.
- [41] Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Bumiesci, N.; Candia R.; Morup, S; Delmon, B.; Grange, P.; Jacobs, P.; Poncelet, G. *Prep. of Catalysts II, Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, p. 479, **(1979)**.
- [42] Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Candia, R.; Wivel, C.; MCrup, Bull, S.. *Soc. Claim. Belg.*, 90, 1190, **(1981)**.

- [43] Wivel, C. ; Candia, R.; Clausen, B.S.; Morup, S. J. Catal.,68, 453, **(1981)**.
- [44] Alstrup, I. ; Chorkendorff, I; Candia, R.; Clausen, B.S.; Topsøe, H. J. Catal., 77, 397, **(1982)**.
- [45]. Topsøe, N.Y; Topsøe, H.; Sorensen, O. ; Clausen, B.S.; Candia, R.. Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 727, **(1984)**.
- [46] Topsøe, N.Y.; Topsøe, H. J. Catal., 84, 386 **(1983)**.
- [47] Martí, M., Tesis Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela., (2006).**
- [48] Delmon, B., Dallons, J-L, Bull Soc Chim Belg 97, 473, **(1988)**.
- [49] Karroua, M., Grange, P., Delmon, B., Appl Catal 50, L5, **(1989)**.
- [50] Karroua, M., Centeno, A., Matralis, H. K., Grange, P., Delmon, B., Appl Catal 51, L21, **(1989)**.
- [51] Shiflett W.K.A., *Proc. 5th Int. Conf. AIChE.*, 11–14, 101–122 **(2002)**.
- [52] Steffen Weber, *Crystallography Picture Book Crystal Structures*, (2004).
- [53] Cotton, A.;Wilkinson, G. “Química Inorgánica Avanzada”, Eds. Limusa. 558-560 (1976).**
- [54] M. Sc. Boutros P. Embaid E. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela (2008).**
- [55] <http://www.jcrystal.com/steffenweber>.**
- [56] Camacho – Bragado, G.A.; Elechiguerra, J.L.; Olivas, A.; Fuentes, S.; Galvan, D.; Yacamán, M.J.; *J. Catal.*234, 182-190 **(2005)**.
- [57] Feldman, Y.; Wasserman, E.; Srolovitz, D.A.; Tenne, R.; *Science* 267 **(1995)** 222.
- [58] Li, X.L, *Chem. Europ. J.* 9, 2726 **(2003)**.
- [59] Kasztelan, S., *Langmuir* 6, 590 **(1990)**.
- [60] Salmeron, M.; Somorjai, G.A.; Wold, A.; Chianelli, R.; Liang, K.S., *Chem. Phys. Lett.* 90, 105 **(1982)**.

- [61] Shimida H., *Catal. Today* 86,17-29 **(2003)**.
- [62] Nishiyama, A.; Shimida, H.; Sato, T.; Yoshimura, Y.; Matsubayashi, N.; Kameoka, T., *J. Jpn. Petrol. Inst. (Sekiyu Gakkaishi)*, 32-35 **(1989)**.
- [63] Vriant, M.; Breyse, M.; Geantet, C.; Ramirez, J.; Msoth, F.E., *Catal. Lett.*26, **(1994)** 25.
- [64] Hallie, H, “*Kentjen Catalysts Symposium*”, p. 58, Amsterdam, **(1982)**.
- [65] Daage, M.; Chianelli, R.R., *J.Catal.* 149, 414 **(1994)**.
- [66] Sakashita, Y.; Araki, Y.; Shimada, H., *Appl. Catal. A* 215 **(2001)** 101.
- [67] Araki, Y.; Honna, K.; Shimada, H., *J. Catal.* 207 **(2002)** 361.
- [68] Shiflett W.K.A., *Proc. 5th Int. Conf. AIChE.*, 11–14, 101–122 **(2002)**.
- [69] Rincón, M., Tesis Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, **(2007)**.
- [70] Breyse M.; Afanasiev P.; Geantet C.; Vriant M., *Catal, Today* 86, 5-16, **(2003)**.
- [71] Silva Y., Tesis Doctoral (UCV). Síntesis de matrices Poliméricas Funcionalizadas para la preparación de Adsorbentes Complejos. Venezuela **(1996)**.
- [72] Leal, O. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asociado. UCV. Venezuela. **(1989)**.
- [73] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W., J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature* 359, (1992), 710.
- [74] Yanagisawa, T., Shimizu, K., Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, **(1990)**, 988.
- [75] Leal O., Bolívar C., Sepúlveda G., Mollejas G., Martínez G. And Esparragoza L. U.S. Patent N° 5.087.597. Feb. ,11, **(1992)**.
- [76] Altafulla, J,; Tesis doctoral.. Universidad Central de Venezuela **(2005)**.
- [77] Leal, O., Bolívar, C., Ovalles, C., García J. and Espidel Y., *Inorg. Chem. Acta*, 240, 183-189, **(1995)**.
- [78] Wiley J.; Sons. “*Characterization of Catalysts*”. Eds. J.M. Thomas; R.M. Lambert. Department of Physical Chemistry, University of Cambridge. p 114-121, **(1980)**.

[79] Niemantsverdriet, J. W. "Spectroscopy in Catalysis", Second, Completely Revised Edition 168-169, **(2000)**,.

[80] Carter C; Williams, B."Transmission Electron Microscopy" **(1996)**.

[81] González I. Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de ciencias, Universidad Central de Venezuela **(2010)**.

[82] Li, X.L, Chem. Europ. J. 9, **(2003)** 2726.

[83] L.S. Byskov, B.S. Clausen, J.K. Norskov, H. Topsøe, ACS Div. Petrol. Chem. Prepr. 43, **(1998)** 12.

[84] Go"bo"lo" S.; Wu, Q.; Andre, O.; Delannay, F.; Delmon, B. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 82, **(1986)** 2423.

[85] Lindner, J.; Villa, M.; Sachdev, A. ; Schwank, J.; J. Catal. 120, **(1989)** 487.

[86] Villa, M; Lindner, J.; Sachdev, A.; Schwank, J.; Appl. Catal. 56 , **(1989)** 281.

[87] Ho, T.C.; Chianelli, R.; Jacobson, A.; Appl. Catal. A 114, **(1994)**127 .

[88] Koo, J.; Ho, T. Catal. Lett. 28, **(1994)** 99.

[89] T.C. Ho, A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, C.R.F. Lund, J. Catal. 138, 351 **(1992)**.

[90] Laadriere, J; Go"bo"lo"s, S.;. Takhur, D.; Wu, Q.; Delmon, B. Hyperfine Interact. 28, 907, **(1986)**.

[91] Karroua, M.; Ladriere, L.; Matralis, H.; Grange, P.; Delmon, B. J. Catal. 138, 640 **(1992)**.

- [92] Luis, M; Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, **(2001)**.
- [93] Lipolis, L; Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela **(2010)**.
- [94] Topsoe, H., Clausen, B., Massot, F., "Hidrotreating Catalysis". Series Science and Technology. Ed. by John R. Anderson and Michel Boudart. Vol. 11. Germany, **(1996)**.
- [95] Stevens, G.C.; Edmonds, T; *J. Catal.* 33, **(1975)**, 350.
- [96] Schwars, J.; Contescu, C and Contescu, A, *Chem. Rev.* 95, 477 **(1995)**.
- [97] Gregory P. K.; Jeremy V.K; Seamus W; Delaney, Alan L. Chaffee. Fuel Processing Technology 86 1435-1448 **(2005)**.
- [98] Zhao, H.; Hu, J.; Wang, J.; Zhou, L.; Liu, H.; *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 23(6): 801-806 **(2007)**.
- [99] Khatri, R. A; Chuang, S. S. C. ; Gray, M; Soong Y; Gray, M; *Ind. Eng. Chem. Res*, 44:3702 **(2005)**.
- [100] Chang A. C. C.; Chuang S. S. C. ; Gray , M; Soong Y. *Energy Fuels*, 17: 468, **(2003)**.
- [101] Auza, J; Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, **(2008)**.
- [102] Lide, D.R.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics" Ed. CRC Press. 5- 4/ 5-60 **(2003-2004)**.
- [103] Levine, I.N., "Fisicoquímica", Volumen 1, Ed. Mc Graw Hill. 256-265. **(2004)**.
- [104] Tilleró, D. Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, **(2011)**.

- [105] Senol, O.I.; Viljava, T.R.; Krause, A.O.I., *Appl. Catal. A: General* 126, 236-244 (2007).
- [106] Spight, J. *The chemistry and technology of petroleum*. Four Edition. Taylor and Francis Group (2007).
- [107] Sosa M; Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela, (2010).
- [108] Hubaut, R.; Altafulla, J.; Rives A; Scott, C; *Fuel* 86, 743–749 (2007).
- [109] Eijsbouts S.; Mayo S.W., K. Fujita. *Applied Catalysis A: General* 322, 58–66 (2007).
- [110] Sanders, J.V.; Pratt, K.C. *J. Catal.* 67, 331 (1981).
- [111] Rivas, A.; Gonzalez Jiménez, F.; D’Onofrio, L.; Jaimes, E.; Quintero, M; Gonzalez, J. *Hyperfine Interactions* 113, 493 (1998).
- [112] Gonzalez Jiménez, F.; Jaimes, E.; Rivas, A.; D’Onofrio, L; Quintero, M; *Phys B. Condensed Matter*, In Press 987, 259-261 (1999).
- [113] Parsons, B.I.; Ternan, M.; Bond, G.C. ; Wells, P.B.; Tompkins, F.C. London, vol. 2, The Chemical Society, London, 965 (1997).
- [114] Villarroel, M.; Baeza, P.; Escalona, N.; Ojeda J.; Delmon B.; Gil-Llambias, F.J.; *Applied Catalysis A: General* 345 (2008) 152–157.
- [115] Smit, E; Bealea, A; Nikitenko, S. Weckhuysen, B; *Journal of Catalysis* 262 (2009) 244–256).
- [116] Smit, E; Swart I; Creemer, J.F; Hoveling, G.H.; Gilles, M.K; Tyliszczak, T; Kooyman, P.J.; Zandbergen, H.W.; Morin, C; Weckhuysen, B.M.; Groot, F.M.F; *Nature* 456 (2008) 222.
- [117] Wielers, A.F.H; Kock, A.J.H.M; Hop, C.E.C.A; Geus, J.W; van Der Kraan, A.M; *J.Catal.* 117 (1989) 1.
- [118] Zhang, C.-H; Wan, H.-J.; Yang, Y; Xiang, H.-W; Li, Y.-W; *Catal. Commun.* 7 (2006) 733.
- [119] *Applied Catalysis A: General* 345 (2008) 152–157.
- [120] Vissenberg, M.J; van Meer, Y; Hensen, E.J.M; de Beer, V.H.J; Van der Kraan, A.M; Van Santen, R.A; Van Veen, A.R; *J. Catal.* 198 (2001) 151.

[121] Alsobaai, A.M; Zakaria, R; Hameed, B.H.*J Catal*; 693: 8-25 (2006).