

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDROTRATAMIENTO, DE CATALIZADORES MÁSICOS
DE COBALTO Y VANADIO, SINTETIZADOS POR LA REACCIÓN A TEMPERATURA
PROGRAMADA BAJO ATMÓSFERA REDUCTORA.”**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Ruiz, Gilberto
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDROTRATAMIENTO, DE CATALIZADORES MÁSICOS
DE COBALTO Y VANADIO, SINTETIZADOS POR LA REACCIÓN A TEMPERATURA
PROGRAMADA BAJO ATMÓSFERA REDUCTORA.”**

TUTORA: Profa. Carolina Pfaff

CO-TUTOR: Prof. Douglas González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Ruiz, Gilberto
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

Ruiz, S, Gilberto, J

**EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDROTRATAMIENTO, DE CATALIZADORES
MÁSICOS DE COBALTO Y VANADIO, SINTETIZADOS POR LA REACCIÓN A
TEMPERATURA PROGRAMADA BAJO ATMÓSFERA REDUCTORA.**

Tutora: Profa. Carolina Pfaff. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería,
Escuela de Ingeniería Química. 2014 n° pag 63

Palabras claves: *Hidrodesulfuración, Vanadio, Cobalto, catalizadores, RTP, Reacción a Temperatura Programada.*

Resumen: Se sintetizaron catalizadores de cobalto y vanadio a partir de precursores orgánicos con urea o EDTA por el método de Reacción a Temperatura Programada empleando 100 ml/min de H₂ y calentando a una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta una temperatura de 600°C por 2 horas con una pasivación a temperatura ambiente por 30 min con 50 ml/min de O₂/Ar (1 % molar). Estos sólidos fueron caracterizados por: Análisis Químico Elemental (AQE); Difracción de Rayos X (DRX) y Área Superficial Específica por el método Brunauer – Emmett - Teller (ASE-BET). Los sólidos una vez caracterizados fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (350 °C y 1 atm) por un espacio de 2 horas; evaluando la aplicación de dos pre-tratamientos: una sulfuración con disulfuro de carbono e hidrogeno; o una reducción de la fase Oxídica formada en la pasivación con hidrogeno. Como resultado de la evaluación catalítica se observó que los sólidos formados a partir de la urea como agente quelante produce catalizadores con mayor actividad; siendo las fases sulfuradas las más activas. Por otra parte se tiene una mayor actividad para los catalizadores formados a partir de vanadio en comparación con el cobalto e incluso con el bimetálico.

INDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I	
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2 ANTECEDENTES	4
I.3 OBJETIVOS	8
I.3.1 OBJETIVO GENERAL	8
I.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
CAPITULO II	
II.1 GENERALIDADES DE LA CATÁLISIS	9
II.2 CARBUROS Y NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN	10
II.3 HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO	13
II.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	19
CAPITULO III	
III.1 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS HÍBRIDOS METAL-ORGÁNICOS: ..	22
III.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS METAL-ORGÁNICOS: ...	23

III.3 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS:	25
III.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS:	25
III.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN:	26
III.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS METÁLICOS:	27
CAPITULO IV	
IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES METAL-ORGÁNICOS.	28
IV.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL	28
IV.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG).	30
IV.2 CARACTERIZACIÓN DE SOLIDOS SINTETIZADOS	32
IV.2.1 SOLIDOS METÁLICOS Y BIMETÁLICOS CON Y SIN COMPLEJO ORGÁNICO.	33
IV.3 AREA SUPERFICIAL ESPECIFICA POR EL MÉTODO DE BRUNAUER- EMMETT-TELLER (ASE - BET):	44
IV.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACION PARA LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS	46
IV.4.1 SOLIDO METÁLICO SIN COMPLEJO ORGÁNICO.....	46
IV.4.2 SOLIDOS METÁLICOS Y BIMETÁLICOS CON EDTA COMO COMPLEJO ORGÁNICO.....	48
IV.5 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL (AQE) POST TRATAMIENTO	53

CONCLUSIONES	56
RECOMENDACIONES.....	57
BIBLIOGRAFÍA.....	58
APENDICES	61

LISTADO DE TABLAS

TABLA N° 1 ALGUNOS DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE PRESENTES EN EL PETRÓLEO	16
TABLA N° 2 NOMENCLATURA EMPLEADA PARA LOS SÓLIDOS SINTETIZADOS.....	23
TABLA N° 3 CONTENIDO TOTAL DE NITRÓGENO, CARBONO E HIDROGENO DE LOS PRECURSORES METÁLICOS Y METAL-ORGÁNICO.	28
TABLA N° 4 FORMULA MOLECULAR CALCULADA CON LOS DATOS EXPERIMENTALES	29
TABLA N° 5 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PRECURSOR DE CO SIN COMPLEJO ORGÁNICO CON H ₂ COMO GAS DE SÍNTESIS	33
TABLA N° 6 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PRECURSOR DE CO/EDTA CON H ₂ COMO GAS DE SÍNTESIS	35
TABLA N° 7 COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL PRECURSOR DE CO/UREA CON H ₂ COMO GAS DE SÍNTESIS	38
TABLA N° 8 COMPOSICIONES ELEMENTALES DE LOS SÓLIDOS P-V,C-V, P-V/EDTA, C-V/EDTA, P-V/UREA, C-V/UREA EMPLEANDO H ₂ COMO GAS DE SÍNTESIS.....	39
TABLA N° 9 COMPOSICIONES ELEMENTALES DE LOS SÓLIDOS P-COV,N-COV, P-COV/EDTA, N-COV/EDTA, P-COV/UREA, N-COV/UREA EMPLEANDO H ₂ COMO GAS DE SÍNTESIS.....	42
TABLA N° 10 ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO DE BRUNAUER-EMMETT-TELLER	45
TABLA N° 11 SOLIDOS MONOMETÁLICOS SIN COMPLEJO ORGÁNICO... ..	52
TABLA N° 12 SOLIDOS MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS CON EDTA COMO COMPLEJO ORGÁNICO.....	53

TABLA N° 13 SOLIDOS MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS CON UREA COMO COMPLEJO ORGÁNICO.....	54
---	----

LISTADO DE FIGURAS

FIGURA N° 1 DIAGRAMA DE ENERGÍA DE UNA REACCIÓN CATALIZADA Y SIN CATALIZAR.....	9
FIGURA N° 2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE NITRUROS DE METALES DE TRANSICIÓN.....	11
FIGURA N° 3 ESTRUCTURA DEL MO ₂ N.....	12
FIGURA N° 4 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UNA UNIDAD DE HDS.....	14
FIGURA N° 5 MECANISMO DE REACCIÓN DE HDS DE TIOFENO.	15
FIGURA N° 6 ESQUEMA DE SÍNTESIS DE SÓLIDOS METAL-ORGÁNICO	22
FIGURA N° 7 SISTEMA UTILIZADO PARA LLEVAR A CABO LA EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS.....	27
FIGURA N° 8 TERMOGRAMA A) PRECURSOR METÁLICO (CO) EN ATMOSFERA INERTE, B) TERMOGRAMA DIFERENCIAL.	30
FIGURA N° 9 TERMOGRAMA A) PRECURSOR METÁLICO (V) EN ATMOSFERA INERTE, B) TERMOGRAMA DIFERENCIAL	31
FIGURA N° 10 TERMOGRAMA A) PRECURSOR BIMETÁLICO (COV) EN ATMOSFERA INERTE, B) TERMOGRAMA DIFERENCIAL.	32
FIGURA N° 11 DIFRACTOGRAMA DEL SÓLIDO MONOMETÁLICO DE CO	35
FIGURA N° 12 DIFRACTOGRAMA DEL SÓLIDO DE CO/EDTA.....	37

FIGURA N° 13 DIFRACTOGRAMA DEL SOLIDO DE CO/UREA	38
FIGURA N° 14 DIFRACTOGRAMA DEL SOLIDO DE V CON Y SIN COMPLEJO ORGÁNICO.....	41
FIGURA N° 15 DIFRACTOGRAMA DEL SOLIDO DE COV CON Y SIN COMPLEJO ORGÁNICO.....	43
FIGURA N° 16 GRAFICA DE CONVERSIÓN VS TIEMPO PARA EL SÓLIDO METÁLICO DE CO	47
FIGURA N° 17 GRAFICA DE CONVERSIÓN VS TIEMPO PARA EL SÓLIDO METÁLICO DE V	48
FIGURA N° 18 GRAFICA DE CONVERSIÓN VS TIEMPO PARA EL SÓLIDO METÁLICO DE CO/EDTA.....	49
FIGURA N° 19 GRAFICA DE CONVERSIÓN VS TIEMPO PARA EL SÓLIDO BIMETÁLICO DE COV/EDTA.....	50
Figura N° 20 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido bimetálico de V/Urea.....	51
Figura N° 21 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido bimetálico de CoV/Urea	52

INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de ingreso económico del país (Venezuela), y de él se obtienen los diferentes derivados que son comercializados como lo son la gasolinas, gases combustibles, aceites, entre otros, el principal problema de refinar este crudo es el gran contenido de moléculas de azufre, nitrógeno y metales presentes en el mismo lo cual hace que gran parte del capital invertido en la refinación del petróleo sea utilizado para la investigación de nuevos procesos que permitan eliminar estos componentes que no solamente afectan al proceso de refinación al nivel industrial sino también que eviten la emisión de gases contaminantes al ambiente.

El proceso empleado para la purificación de estos derivados del petróleo se denomina hidrotratamiento siendo la hidrodeshulfuración la de mayor importancia el cual tiene como objetivo la reducción y remoción de compuestos sulfurados en el petróleo; empleando para ellos catalizadores a base de sulfuros metálicos como el cobalto, el níquel, el molibdeno entre otros, sin embargo estos catalizadores han disminuido su potencial catalítico al enfrentarse a los crudos pesados y extra pesados por lo que surge la necesidad de estudiar nuevas fases catalíticas siendo en esta oportunidad el estudio de catalizadores a partir de cobalto y vanadio, estando este último presente en el crudo. Por otra parte se ha demostrado que de emplear carburos y nitruros de estos metales han logrado grandes beneficios en esta reacción.

Este proceso consiste en hacer circular una corriente de hidrogeno sobre el crudo a tratar empleando un catalizador para remover compuestos azufrados.

Para ello se prepararon precursores a base de cobalto y vanadio empleando agentes quelantes como la urea y el EDTA los cuales fueron reducidos a fin de formar fases nitruradas y carburadas de los diversos metales presentes. Estos solidos fueron evaluados en HDS empleando la molécula de tiofeno y caracterizados por las técnicas de Análisis Químico Elemental (AQE); Difracción de Rayos X (DRX); Análisis Termogravimétrico (ATG) y Área Superficial Específica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (ASE-BET).

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el caso de Venezuela, el principal sustento económico es la explotación petrolera y el continuo desarrollo de sus derivados, por lo que lograr desarrollarlos con mayor rapidez es de vital importancia, y es aquí donde entra las tecnologías catalíticas. La mayoría del crudo disponible en la faja petrolífera Hugo Chávez (antigua Faja del Orinoco) es considerado un crudo pesado (CP) y extra pesado (XP), debido a su baja densidad API producto de la presencia de compuestos químicos de altos pesos moleculares, así como altos contenidos de contaminantes azufrados y nitrogenados, los cuales requieren ser removidos en el proceso, debido a leyes ambientales locales del país e internacionales. Para lograr cumplir con estas restricciones se hace uso de una diversa gama de catalizadores en los procesos denominados como hidrotratamiento, que engloba principalmente la hidrodesulfuración (HDS) y la hidrodesnitración (HDN). Los catalizadores a aplicar para estos procesos deberán no solo cumplir con las normativas ambientales, sino que deberán prolongar considerablemente el tiempo de vida útil, ya que los empleados actualmente, pierden actividad y/o selectividad en espacios de tiempos no idóneos para las refinerías, implicando gastos significativos al ser requerido efectuar paradas de planta para su sustitución. Algunos de estos nuevos sólidos catalíticos estudiados son los sulfuros, carburos y nitruros de metales de transición como el molibdeno, níquel, cobalto y vanadio, estando este último presente en los compuestos del petróleo; por esta razón se desea estudiar nuevas vías de Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica en hidrodesulfuración de catalizadores de cobalto y vanadio, por el método de Reacción a Temperatura Programada, empleando complejos metal-orgánicos con la finalidad de poder producir un sólido a condiciones menos severas y de mayor potencial catalítico.

I.2 ANTECEDENTES

Pashigreva et. al. (2010). Estudiaron el comportamiento de la sulfuración y de la actividad catalítica del $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para hidrotratamiento catalítico empleando ácido cítrico como agente quelante. Para el desarrollo del catalizador se emplean temperaturas de secado de 110, 220, 300 y 400 °C. De igual forma se evaluó la hidrodeshidrosulfuración del crudo (SRGO) y la sulfuración del catalizador con disulfuro de dimetilo. Como resultado obtuvieron que el comportamiento de la sulfuración en catalizadores con ácido cítrico, depende de las condiciones de secado; a bajas temperaturas se produce la conversión del disulfuro de dimetilo y la sulfuración del óxido de partida, con una alta actividad en la hidrodeshidrosulfuración del crudo; este fenómeno se debe al efecto estabilizante del quelante, el cual retarda la sulfuración, pero de igual forma provee favorablemente la fase activa del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y logra de esta manera una mayor actividad.

Chouzier et. al. (2011). Realizaron la síntesis de catalizadores de $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}$ mediante la descomposición complejos a base de hexametilentetraamina (HMTA). La actividad del catalizador fue evaluada mediante la hidrodeshidrosulfuración (HDS) del tiofeno y la hidronitrogenación de la quinolina. Se aplicaron tres métodos diferentes de pre-tratamiento incluyendo preparación in-situ de nitruros en reactores catalíticos; pre-sulfuración con sulfuro de hidrógeno y leve oxidación con aire seguida de sulfuración. Los nitruros bimetalicos formados poseen una alta actividad en la hidrodeshidrosulfuración en ausencia de sulfuros y muestran efectos de sinergia. A su vez se observa una baja sinergia para la hidrodeshidrosulfuración del tiofeno.

Youjian Chen et. al (2011) Sintetizaron carburos de vanadio empleando una ruta de reacción usando polvo de magnesio metálico con pentóxido de vanadio

(V₂O₅) más ácido cítrico (C₆H₈O₅) a 650 °C o acetato de potasio (CH₃COOK) a 500 °C en un autoclave. Durante la reacción de formación, el ácido cítrico y el acetato de potasio son utilizados como fuentes de carbono por ser mucho más fáciles de manipular, son menos tóxicas y menos costosas que otras fuentes de carbono como el tetracloruro de carbono (CCl₄), melamina (C₃N₃(NH₂)₃) y cianamida (CN₂H₂). La caracterización por Difracción de Rayos X y microscopia electrónica, indica que hay presencia de estructuras cúbicas de VC.

Angeles et. al (2014). Realizaron una revisión a los procesos de hidrocrackeo de crudo pesado con catalizadores dispersos. Parten del análisis de crudo pesado y extra pesado, caracterizados por un alto contenido de impurezas así como bajos rendimientos de fracciones destiladas. Entre todas las tecnologías disponibles de hidrotratamiento de crudo pesado, el proceso de fase de lodo líquido para hidrotratamiento puede tratar con los más altos contenidos de impurezas de la alimentación. Como consecuencia el hidrocrackeo con catalizadores dispersos ha sido previsto como una mejora recomendable para la tecnología de producción de crudo pesado obteniendo bajos puntos de ebullición de valiosos productos.

Emily Rico (2011) Realizó la investigación de la optimización de parámetros de síntesis y evaluación catalítica en reacciones de hidrotratamiento de nitruros de cobalto y vanadio mediante la cual se sintetizaron y se caracterizaron nitruros monometálicos y bimetálicos de cobalto y vanadio con la incorporación de complejos orgánicos para su uso en la hidrodesulfuración (HDS), partiendo de precursores obtenidos a partir de las sales metálicas comunes con complejos orgánicos de alto contenido en nitrógeno, cuyo propósito sería aportar dicho elemento para la formación de nitruros. La síntesis se llevó a cabo por el método de reacción a temperatura programada en atmosfera de NH₃ o N₂ a una rampa de calentamiento de 20 °C/min, por un

tiempo de 2 horas. El sulfuro de cobalto presente en los nitruros metálicos a partir de la hexametilentetramina, proporciona una mayor actividad, mientras que los nitruros metálicos proveen estabilidad al sólido durante la reacción.

Sandeep Badoga et. al (2012). Estudiaron los beneficios de emplear EDTA sobre la estructura y propiedades catalíticas de sulfuros de NiMo/SBA-15 para el hidrotratamiento de gasoil liviano. El NiMo soportado en SBA-15 para catálisis en hidrotratamiento con diferentes radios molares de EDTA/Ni, es preparado mediante humedad incipiente por el método de impregnación. Las actividades para hidrotratamiento de estos catalizadores fueron estudiadas con bitumen de Athabasca derivado del gas oil liviano y las comparaciones fueron hechas con catalizadores convencionales de NiMo/SBA-15 y NiMo/ γ - Al_2O_3 .

Herbert Javier et. Al (2005) Estudiaron el hidrotratamiento catalítico del gas oil pesado FCC alimentado sobre un catalizador de NiMo/ γ - Al_2O_3 - TiO_2 observando el comportamiento del sulfuro de hidrogeno sobre la actividad del catalizador. Las pruebas se realizaron en una planta piloto con la finalidad de evaluar los efectos que produce el sulfuro de hidrogeno sobre la actividad del catalizador, donde las reacciones de hidrotratamiento fueron realizadas a 3 temperaturas (603, 638 y 673 K), a una presión de 11,76 MPa y LHSV de 6 h^{-1} . Los resultados experimentales muestran diferentes comportamientos para las distintas reacciones de hidrotratamiento, a su vez se destaca un efecto inhibidor del H_2S sobre las reacciones de HDS las cuales muestran un decremento en la actividad del catalizador.

Rodriguez Patrick et. al. (2004) Realizaron la comparación catalítica del carburo y nitruro de vanadio para hidrotratamiento. El nitruro y carburo de vanadio fueron sintetizados por la reacción a temperatura programada del vanadato de amonio (NH_4VO_3) con NH_3 puro y un 20% de CH_4 en H_2 , respectivamente. En función de los resultados de DRX, el catalizador mostró VN y $\text{V}_8\text{C}_7/\text{V}_4\text{C}_3$ con una cantidad de V_2O_3 después de la nitruración y carburación. Las reacciones de hidrogenación, hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación fueron estudiadas y comparadas con un catalizador de sulfuro de vanadio. Estos catalizadores (VC, VN) son estables bajo condiciones de hidroprocesamiento típicas.

Dominguez J.M et al (2001) Estudiaron el hidrotratamiento del gasoil de vacío pesado (HVGO) mediante nitruros de molibdeno y tungsteno como fases catalíticas. Una serie de Mo_2N y W_2N soportados y no soportados fueron sintetizados una atmósfera de amonio a partir de óxidos de Mo y W a 700 °C. La difracción de rayos x y la microscopia electrónica verificaron la formación del Mo_2N y el W_2N en fases cerámicas, mientras que la adsorción de N_2 (BET) fue utilizada para determinar el área superficial, entre 46-133 m^2/g para el Mo_2N no soportado y 81-101 m^2/g para el W_2N no soportado. Las fases soportadas tuvieron un área superficial entre los 109-113 y 109-122 m^2/g para el $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y $\text{W}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ respectivamente.

Sandeep Badoga et. al (2014) Estudiaron el hidrotratamiento del gas oil pesado con catalizadores de NiMo con EDTA soportados en zirconia mesoporosa. La zirconia fue sintetizada utilizando P123 y fue utilizada como un material de soporte para el hidrotratamiento del gasoil pesado. La zirconia mesoporosa soportada en NiMo fue preparada con y sin EDTA por el método de impregnación de húmeda incipiente. La característica estructural del

catalizador fue medida a través difracción de rayos x (DRX), FT-IR, RAMAN TPD (desorción a temperatura programada), TPR (reducción a temperatura programada), HRTEM, XANES y adsorción-desorción de N₂ isotérmica (BET), las actividades de los catalizadores para hidrotratamiento fueron medidas usando bitumen de Athabasca derivado del gas oil pesado en condiciones de reacción industrial

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo General

Evaluar catalíticamente en hidrotratamiento, catalizadores másicos de cobalto y vanadio, sintetizados por Reacción a Temperatura Programada bajo atmósfera reductora.

I.3.2 Objetivos Específicos

- 1.- Sintetizar y caracterizar complejos metal-orgánicos a partir de sales de vanadio (NH₄VO₃) y cobalto (Co(NO₃)₂) empleando sales orgánicas coordinadas (Urea y EDTA).
- 2.- Sintetizar y caracterizar catalizadores másicos de cobalto y vanadio por el método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), empleando atmósfera reductora (H₂).
- 3.- Evaluar los sólidos en la reacciones de hidrotratamiento (HDS).
- 4.- Caracterizar Físico-Químicamente los sólidos post-evaluación.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

II.1 Generalidades de la catálisis

La catálisis es la ciencia que estudia el uso de compuestos químicos que modifican la cinética de una reacción química sin afectar su equilibrio termodinámico y sin consumirse en el proceso.. En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactantes se encuentran en la misma fase, principalmente en fase líquida, pero en ocasiones gaseosa, en contraste que la catálisis heterogénea, los reactantes están presentes en una fase diferente a la de los catalizadores, los cuales generalmente son sólidos que separan fácilmente de los productos líquidos o gaseosos. (Austin, 1964)

Catalizador: La función principal del catalizador es reducir la barrera de energía potencial que el o los reactantes deben alcanzar para llevar a cabo la reacción y poder formar los productos, logrando así acelerar la reacción y/o dirigirla hacia la obtención de productos específicos tal y como se muestran en la Figura N° 1.



Figura N° 1 Diagrama de energía de una reacción catalizada y sin catalizar.

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades físicas y químicas de interés, entre ellas se encuentran: la actividad referida a la velocidad con la cual se llega al equilibrio químico; la selectividad para orientar una reacción en la dirección de interés para el proceso; y la estabilidad que es la capacidad de mantener sus propiedades, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente.

Los catalizadores están formados por varios componentes: la fase activa, que tiene la función de realizar la actividad catalítica y que está constituida por uno o más compuestos que contribuyen cada uno con sus propiedades funcionales diferentes; el promotor, el cual se agrega al catalizador con el objeto de mejorar su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación o envenenamiento; y el soporte que constituye la mayor parte del catalizador y cuyo objetivo principal es facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa.^(cied,1997)

II.2 Carburos y nitruros de metales de transición

Los carburos y nitruros de metales de transición constituyen una clase de material con muchas aplicaciones tecnológicas ya que estos son de extrema dureza y durabilidad al ser utilizados en condiciones extremas de temperatura y presión. Estos nitruros son sólidos inertes de aspecto metálico y buenos conductores eléctricos. La mayoría de los nitruros tienen estructuras en las que los átomos de nitrógeno ocupan los huecos (o intersticios) octaédricos de un retículo metálico de empaquetamiento compacto; cuando todos los huecos están ocupados, la estequiometría corresponde a la fórmula MN. La forma de la estructura depende de la relación de radios $r=r_N/r_M$, donde estos son los radios de los átomos de nitrógeno y el metal respectivamente. Si la relación de radios presentes es menor a 0,59. Los metales de transición forman estructuras comunes, ejemplo: estructura cubica centrada en las caras (fcc),

estructura hexagonal compacta (hcp) o la estructura simple hexagonal, con los átomos de nitrógeno colocados en los sitios grandes intersticiales de geometría prismática, octaédrica o cubicas. Si r es mayor a 0,59 el arreglo metálico se distorsiona para acomodar el gran átomo de nitrógeno y para conservar las interacciones metálicas (Oyama, S. T, 1996)

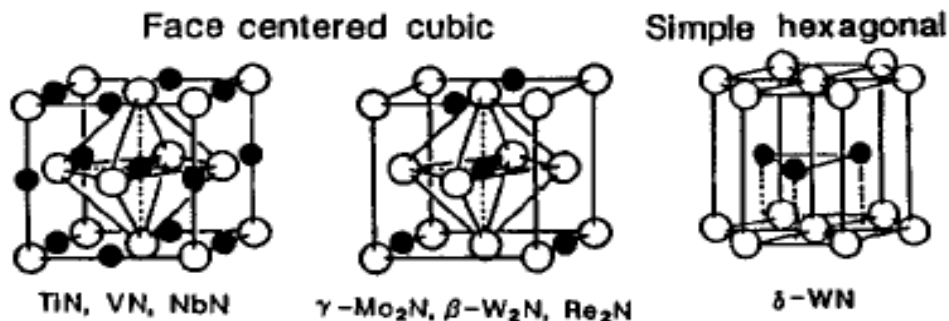


Figura N° 2 Estructura cristalina de nitruros de metales de transición

Carburos y nitruros en la catálisis: Tanto carburos como nitruros poseen una alta área superficial específica con una razonable cantidad de área limpia en la superficie; demostrando tener una alta actividad en reacciones que involucran transferencia de hidrogeno, así como la hidrogenación, la hidrogenolisis, isomerización, hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) de hidrocarburos. En general, estos no son activos en reacciones de oxidación como lo son los metales puros. Los carburos y los nitruros son activos en la hidrogenación como por ejemplo la del ciclo-hexano por MoC_{1-x} es comparable con el mejor grupo de metales, Ni, Pd, y Pt, mientras que a las mismas condiciones un sulfuro es considerablemente menos activo. De nuevo, en la hidrogenación del monóxido de carbono por MoC_{1-x} tiene una tasa de rotación idéntica a la del Ru, el cual es el metal noble más activo. Las aleaciones son de igual forma buenos catalizadores para isomerizaciones, con actividades cercanas a Pt/Al₂O₃ para reacciones de hidrocarburos tales como el n-heptano, n-hexano y metil-ciclohexano. (Oyama, 1996)

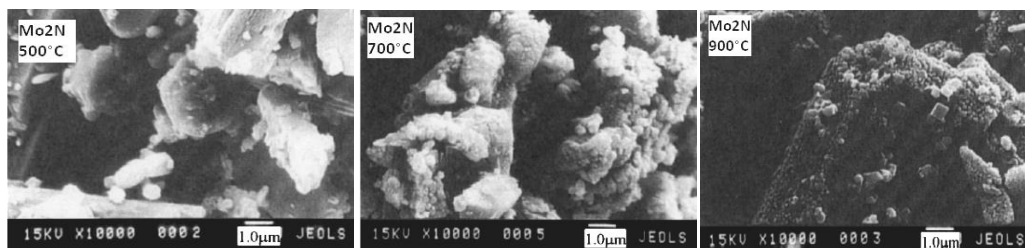


Figura N° 3 Estructura del Mo₂N

Muchos métodos se desarrollan para la preparación de los nitruros, estos métodos se clasifican según la bibliografía (Oyama,1999), dependiendo de la composición y la forma física de los productos. La primera categoría describe métodos donde generalmente las temperaturas son altas y por lo tanto se tiende a formar compuestos de bajas áreas superficiales, este método es utilizado comercialmente para la producción de nitruros. Se tienen métodos que producen polvos y partículas soportadas esta es utilizada a temperaturas moderadas y produce altas áreas superficiales. Finalmente se tiene métodos de preparación de películas y recubrimientos altamente costosos.

Este trabajo tiene como principal enfoque la categoría de polvos sin soporte, especialmente en el método de reacción a temperatura programada (RTP), descrito por Volpe y Bourdard en la década de los 80.

La reacción a temperatura programada (RTP) es un método de preparación que consiste en el tratamiento de un compuesto precursor en una corriente de gas reactivo en el cual la temperatura aumenta gradualmente de manera uniforme. El precursor puede ser óxido, sulfuro u otros compuestos.

La síntesis de nitruros como el vanadio, está limitada a temperaturas bajas. En el proceso, el precursor usualmente en forma de polvo y la reacción se lleva a cabo en el lecho fijo de un reactor, la síntesis implica la transformación directa de compuestos al nitruro, además el uso de este método de RTP permite un

óptimo balance entre la síntesis y la tasa de síntesis, lo que da lugar a productos de alta área superficial (Oyama S. T. 1996)

Para lograr sintetizar nitruros, se puede comenzar de las fases Oxídica de los metales involucradas, sin embargo los nuevos métodos prueban hacia la obtención de dichos nitruros a partir de compuestos tanto ambientales como económicamente amigables, como lo son los precursores metal-orgánicos, los cuales son efectuados por el mezclado de las sales precursoras y los complejos orgánicos.

II.3 Hidrotratamiento catalítico

El Hidrotratamiento (HDT): Es uno de los procesos más importantes dentro del proceso de refinación del petrolero, ya que es en este proceso, donde se hace reaccionar una carga de hidrocarburos con una amplia corriente de hidrogeno en presencia de un catalizador a fin de retirar heteroátomos altamente contaminantes como el azufre y el nitrógeno, así como los diversos metales presentes en las porfirinas (Marroquin, S.G, 2007). Esta tecnología se utiliza en condiciones de temperatura de alrededor de 400°C y presiones de más de 100 bares a fin de cumplir con las especificaciones de calidad y regulaciones ambientales en materia de dichos heteroátomos.

Hidrodeshulfuración (HDS): Es la aplicación más importante en el campo del hidrotratamiento catalítico. El principal objetivo del HDS es poder eliminar el azufre o los compuestos sulfurados que se encuentran presentes en una fracción de crudo, los cuales son compuestos altamente contaminantes del medio ambiente proveniente de los derivados finales del petróleo y de corrosión en los equipos de las refinerías. Para realizar la remoción de estos componentes se aplica una corriente de hidrogeno en presencia de un catalizador en uno o varios reactores de lecho fijo y bajo condiciones de

operaciones adecuadas que dependerán de la naturaleza física del crudo o corte a tratar. Entre los compuestos sulfurados presentes en el petróleo se encuentran los sulfuros, disulfuros y mercaptanos; el tiofeno y los alquiltiofenos con una dificultad de remoción de azufre intermedia; de igual forma se encuentran presentes los benzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos, predominantes en las fracciones pesadas que requieren condiciones de alta severidad para poder lograr la eliminación del azufre.

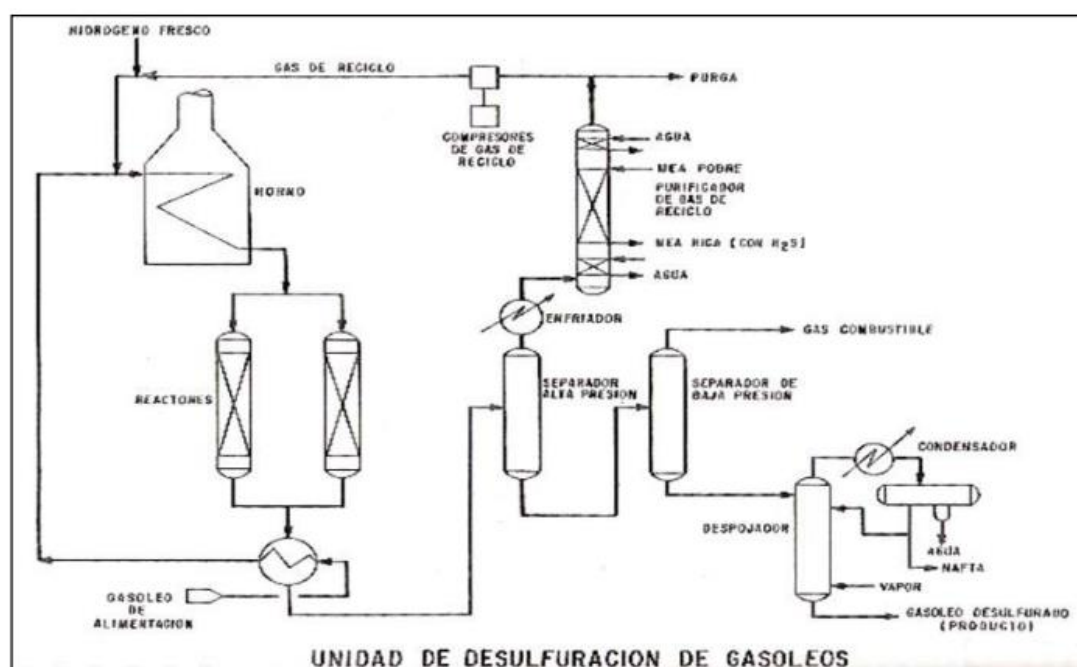


Figura N° 4 Esquema simplificado de una unidad de HDS

El tiofeno (C_4H_4S): Es un compuesto heterociclo sulfurado formado por cuatro átomos de carbono y uno de azufre con presencia de dos insaturaciones alternadas. Es ampliamente utilizado en laboratorios para llevar estudios sobre el comportamiento de diversos catalizadores en las reacciones de hidrodesulfuración a fin de determinar nuevas estructuras catalíticas que superen las propiedades de los existentes en la actualidad. A su vez, es un buen modelo al no poseer grandes impedimentos estéricos como los

dibenzotiofenos sustituidos, o ser tan reactivo como los mercaptanos, lo que hace de esta molécula un compuesto representativo (Avilan, 1999).

Mecanismo de Hidrodesulfuración del tiofeno: En la figura N° 5 se observa la hidrogenación del compuesto hacia el tetrahidrotiofeno, en el cual permanece el átomo de azufre; posteriormente se sigue saturando de hidrógeno, rompiendo los dobles enlaces olefínicos y el ciclo, quedando así en una estructura lineal contentiva del heteroátomo, el cual se retira en forma de H_2S en un último paso, quedando el butano como estructura orgánica resultante. En la segunda trayectoria se forma butadieno, libre de azufre, el cual se hidrogena para formar con una mayor facilidad hidrocarburos de cuatro carbonos insaturados (butenos). Los butenos se hidrogenan para formar n-butano que es el compuesto saturado final. Este camino es el deseado ya que la hidrodesulfuración ocurre de manera directa. (Hargreaves, 1979)

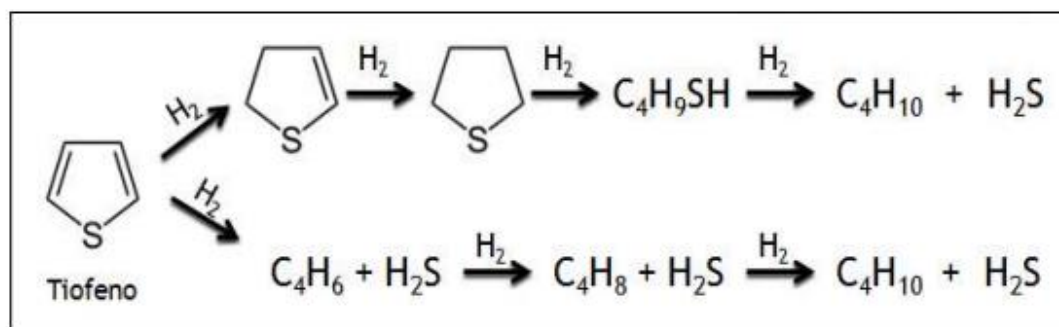


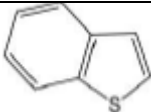
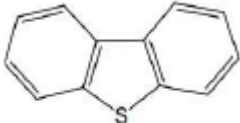
Figura N° 5 Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno.

las reacciones de HDS se pueden realizar a partir de varios mecanismos estas a su vez dependen del tamaño de la molécula y de la estructura que presente el compuesto que contiene azufre, es por esto la dificultad que presentan las moléculas de tiofeno, benzotiofeno, o dibenzotiofeno. Por ende, el tiofeno es el más utilizado a escala de laboratorio para las reacciones piloto de HDS,

además es uno de los compuestos saturados menos contaminantes, por lo que facilita su manejo y se encuentra de forma abundante en el crudo

A continuación se presenta en la tabla N° 1 los componentes sulfurados que pueden encontrarse en el petróleo

Tabla N° 1 algunos de los compuestos de azufre presentes en el petróleo

Tipo de compuesto	Estructura
Mercaptano	R-SH
Sulfuros	R-S-H
Disulfuros	R-S-S-H
Tiofeno	
benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

Muchos de estos procesos industriales de purificación del petróleo y sus refinados, hacen uso de compuestos químicos denominados catalizadores, para el cual su función principal es el de lograr acelerar o reducir las velocidades de reacción sin modificar la energía de Gibbs de la misma. En general estos compuestos denominados catalizadores no modifican las variables termodinámicas sino únicamente su cinética.

Para dar confiabilidad a los catalizadores estos deben de presentar una alta y eficiencia para un determinado proceso químico y estas deben de reunir las siguientes propiedades: inicialmente la actividad que es la capacidad que tiene

el catalizador de aumentar la velocidad de reacción y de esta forma transformar un determinado componente en un producto final, disminuyendo la energía de activación requerida por la reacción, con respecto a los realizado sin el catalizador, se resalta significativamente que la actividad aumenta con la porosidad ya que mejora el acceso a los reactivo (Izquierdo, J (2004)

Además de esto, la selectividad que es la velocidad de generación de un producto en particular, en comparación con la velocidad de generación de un producto indeseado, es decir, el rendimiento de un producto y el de un subproducto. Para un valor de selectividad bajo, se pueden inferir perdidas grandes de materia prima, mayores costos de operación, problema para la eliminación de subproductos, entre otros (Alonso, F (1996)

De igual forma un catalizador debe ser estable térmicamente, ya que es la cualidad que mantiene las propiedades del catalizador, sobretodo la actividad y selectividad con respecto al tiempo, la estabilidad también se expresa como el tiempo de vida útil del catalizador. La mayor parte de los catalizadores pierden actividad desde el momento en que se comienza a hacer uso del mismo. En algunos casos la desactivación del catalizador es irreversible como lo es el ensuciamiento por coque o envenenamiento, ya que el catalizador puede ser quemado en condiciones controladas o recuperar la actividad eliminando el veneno, respectivamente. En otros casos la desactivación es irreversible debido a la sinterización del soporte.

En general un catalizador antes ser utilizado para un proceso que involucre HDS, son sometidos a un pre-tratamiento químico y físico, esto es con la finalidad de lograr promover la formación de fases activas en el mismo. Para una mejor comprensión de esto se mencionan los procesos de pre-tratamiento más utilizados en el proceso de HDS por su efectiva influencia en la actividad catalítica.

Reducción con hidrogeno: La fase activa del catalizador es activada antes de la reacción a través de un tratamiento reductivo que logra generar sitios activos por pérdida de oxígeno, dependiendo de la temperatura y el tiempo de reducción, pueden presentar diferentes especies con diferentes estados de valencia, involucrando las formas más activas. La rapidez de reducción es afectada por parámetros experimentales como tamaño de la muestra, contenido de agua en la atmosfera reductora y velocidad de calentamiento (Barbosa, 1993)

Sulfuración: Este proceso se aplica al catalizador para lograr la transformación de la fase precursora en una fase sulfurada más activa, al eliminar las capas de óxido adheridas a este. El mecanismo de sulfuración está dominado por reacciones de intercambio O-S. Se lleva a cabo con compuesto sulfurados como disulfuro de carbono (CS_2) o sulfuro de hidrogeno (H_2S) en presencia o no de hidrogeno.

A nivel industrial, cuando se va a comenzar a utilizar una carga determinada del catalizador, se hace circular una corriente de sulfuro de hidrógeno, con la finalidad de poder realizar una sulfuración “in situs” al catalizador para posteriormente hacerle pasar diversos cortes del crudo en la refinería.

Reacción a temperatura programada (RTP): Es un método empleado para el tratamiento de un compuesto precursor mediante una corriente de gas como reactivo, de esta forma la temperatura aumenta de manera uniforme. El precursor puede ser un oxido, sulfuro u otra clase de compuesto, el gas reactivo poder ser amónico o nitrógeno (atmosfera inerte) o hidrogeno (atmosfera reductora).

Salas empleadas en el presente trabajo para la síntesis de sólidos metálicos con y sin complejo orgánico.

Metavanadato de amonio: Sal metálica de vanadio empleada para la formación de los complejos, su fórmula molecular es NH_4VO_3 y es un sólido cristalino, de color blanco, poco soluble en agua y a su vez este precursor contiene el metal de transición de vanadio el cual es de un color blanco brillante, este metal tiene la característica de poseer una alta resistencia a las bases y a algunos ácidos.

Nitrato de cobalto: Sal soluble en agua y alcohol con un color rojo su fórmula química es $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y la principal aplicación de esta sal es utilizada como material para catalizadores en la industria química, a su vez también es empleado como colorante en la industria cerámica. De igual forma esta sal contiene el metal de transición de cobalto el cual es de un color blanco y es empleado como un elemento de aleación en aceros ya que es resistente al desgaste y a la corrosión.

II.4 Técnicas de caracterización de los catalizadores

Análisis Químico Elemental: Es una técnica que permite conocer el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en una muestra. Se fundamenta en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde la función de la combustión empleada es convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples como (CO_2 , H_2O , N_2 , etc). Una vez que hay presencia de los gases, estos se presurizan y se transportan por separado mediante un detector de conductividad térmica. Finalmente se logra medir la cantidad de cada uno de ellos gracias a las diferentes conductividades térmicas de cada uno de ellos (Skoog, D (1994))

Análisis Termo-Gravimétrico (ATG): Se utiliza para lograr determinar la estabilidad térmica de la materia y su fracción de componentes volátiles. Este tipo de análisis se realiza a través de la medición del cambio en peso de un material en función de la temperatura cuando este se calienta linealmente hasta alcanzar temperaturas de 1000°C.

Una curva termogravimetrica muestra un gráfico de temperatura contra pérdida de peso (designada como ATG) y la otra es la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura, y la función de esta grafica es poder analizar los puntos críticos de la curva anterior

Difracción de Rayos X (DRX): Se emplea para analizar si hay presencia o no de material cristalino, y si esta presencia corresponde al producto que se trata de sintetizar. Para identificar la formación de una fase por el patrón de difracción, este tiene que presentar coincidencias en la posición de las líneas y su intensidad relativa mediante la comparación con los patrones de sustancias puras.

La difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X de una determinada longitud de onda a través del cristal que se desea estudiar, cuando un haz de rayos X atraviesa un cristal, la radiación se dispersa al interaccionar con los electrones de los átomos. Los haces reflejados en las capas sucesivas de átomos del cristal pueden presentar ondas que en una determinada dirección estén en oposición con las ondas reflejadas por las otras capas, cuando esto ocurre las ondas tienden a anularse mutuamente, en contrario si los haces reflejados presentan una concordancia de fase, se produce una interferencia consecutiva. Este fenómeno se explica mediante la ley de Bragg, que presenta la siguiente ecuación

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

λ = longitud de onda de la difracción de rayos X

θ = ángulo de difracción

n = índice de refracción del medio

d = distancia entre los planos

Área Superficial Especifica por el método de Brunauer-Emmentt-Teller (ASE - BET): Esta técnica se basa en la adsorción física a baja temperatura de gases relativamente inertes como el nitrógeno o gases nobles. Estos presentan grandes ventajas debido a las débiles fuerzas de interacción en el adsorbente y el adsorbato, así como a la presión de las moléculas adsorbidas, hasta saturar y formar una monocapa, para así determinar por medios simples las cantidades adsorbidas del gas.

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

Para la ejecución del presente proyecto se debe tener conocimiento teórico-práctico de las técnicas de síntesis y caracterización expuestas más adelante, así como la terminología asociada a la catálisis heterogénea y el estudio fisicoquímico de superficies y estructuras de compuestos asociados al área de estudio.

III.1 PRIMER PASO: Síntesis de los complejos híbridos metal-orgánicos:

Para esta etapa se sintetizaron nueve (09) sólidos correspondientes a los precursores metal-orgánicos; estos sólidos se obtuvieron mediante el mezclado de soluciones acuosas de las sales precursoras metálicas y los complejos orgánicos bajo una relación molar de Co/V/Complejo de 1/1/10. Realizando la evaporación total del solvente a 80 °C. Esta metodología fue aplicada según el siguiente esquema presentado en la figura N°6:



Figura N° 6 Esquema de síntesis de sólidos metal-orgánico

- 1) Se pesó cada uno de los reactivos a emplear para preparar las soluciones matrices.
- 2) Con un embudo se agregó la masa pesada (según sea el caso) a un balón aforado y se realizó el aforo con agua destilada.
- 3) Se midió con un cilindro graduado (o pipeta) el volumen de cada una de las soluciones a emplear según la relación anterior y fueron mezcladas en un beaker, colocando de último al complejo orgánico.
- 4) Las soluciones fueron calentadas a 80 °C (en una plancha de agitación y luego en una estufa a 30 °C) para de esta forma poder evaporar totalmente al solvente.

Uno de los principales cambios observados en los precursores sintetizados fue el estado físico que estos presentaron ya que para los sólidos sintetizados con EDTA estos muestran un aspecto sólido como si se tratara de un polvo mientras que los sintetizados con urea se observaba un aspecto pegajoso.

III.2 SEGUNDO PASO: Caracterización de los complejos metal-orgánicos:

A continuación se presenta en la tabla N°2 la nomenclatura empleada para la identificación de cada uno de los precursores formados.

Tabla N° 2 Nomenclatura empleada para los sólidos sintetizados

Nombre	Metal	Complejo
Co	Co	-----
V	V	-----
CoV	CoV	-----
Co/EDTA	Co	EDTA

Tabla N°2 Nomenclatura empleada para los sólidos sintetizados (continuación)		
Nombre	Metal	Complejo
V/EDTA	V	EDTA
Co/Urea	Co	Urea
V/Urea	V	Urea
CoV/EDTA	CoV	EDTA
CoV/Urea	CoV	Urea

Leyenda: Co: cobalto; V; vanadio; EDTA: ÁcidoEtilenDiaminoTetracético.

Luego de la etapa de síntesis de los precursores metal-orgánicos, los mismos fueron analizados y caracterizados mediante las siguientes técnicas fisicoquímicas:

- **Análisis Químico Elemental (AQE)**: Para obtener el contenido total de carbono, hidrogeno y nitrógeno presentes en las muestras y poder estimar la estructura química del complejo formado. La composición química elemental de los sólidos se realizó en un equipo Filsons EA 1108, automuestreador AS 200 LS.
- **Análisis termogravimétrico (TGA)**: Se utilizó para estudiar el perfil de descomposición térmica de los precursores y poder determinar así las temperaturas óptimas de síntesis de los catalizadores. El análisis se realizó empleando un analizador térmico Dupont 945 bajo una atmosfera de N₂ con un flujo de 100 ml/min y una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar 900 °C.
- **Difracción de Rayos X (DRX)**: Se utilizó para determinar la presencia de fases cristalinas, asi como servir de apoyo para identificar la

descomposición de las fases orgánicas asociadas a los complejos. Para ello se empleó un equipo modelo SIEMENS 5005 con línea K α de Cu (1,5409 Å), empleando 30mA y 40 KV, realizando un barrido entre 20° y 80° (2 θ).

III.3 TERCER PASO: Síntesis de los catalizadores metálicos:

Para esta etapa se realizó la síntesis de los diversos sólidos metálicos a través del método de Reacción a Temperatura Programada (RTP), en el cual el precursor (en forma de polvo) fue calentado hasta 600°C (según el análisis ATG) de forma lineal y controlada a una rampa de 20 °C/min; permanece fija por un periodo de tiempo de 120 minutos. Durante todo ese tiempo se circuló sobre la superficie del sólido una corriente de 100 ml/min de H₂. Finalmente se realizó una pasivación de los sólidos empleando 50 ml/min de O₂/Ar (1 % molar de O₂) por espacio de 30 min.

El sistema principal de reacción fue conformado por un reactor de cuarzo, donde se colocaron 2 g (aprox) del precursor empleando lana de cuarzo, como soporte de un lecho fijo. El reactor se colocó en un horno tubular Barnstead Thermolyne, Tube Furnace 2110 modelo F21135, donde la temperatura, el tiempo y la rampa de calentamiento, fueron controlados por medio de un controlador PID (Proporcional Integral Derivativo).

III.4 CUARTO PASO: Caracterización de los catalizadores metálicos:

Todos los sólidos obtenidos de la reducción del precursor fueron analizados y caracterizados por las siguientes técnicas:

- **Análisis Químico Elemental (AQE):** Para determinar la cantidad de nitrógeno y carbono a fin de poder asociarlas a la formación de fases

nitruradas y carburadas; así como la cantidad de hidrogeno para determinar el grado de descomposición del precursor.

- **Difracción de Rayos X (DRX):** Para determinar la presencia de fases asociadas a los carburos y nitruros; así como estudiar el grado de descomposición de los precursores.
- **Área Superficial Especifica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (ASE-BET):** Para estudiar el Área Superficial Especifica de los sólidos en función a la masa basados en la absorción física de N₂. Esto se realizó en un sorptometro marca Quantachrome (model quantasorb), empleando una relación de flujo de He/N₂ de 30/10.

III.5 QUINTO PASO: Evaluación catalítica en hidrodesulfuración:

Se evaluó el potencial catalítico de los sólidos sintetizados en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno, observando tres efectos como se explica a continuación:

- 1) **Oxidación:** el sólido se evaluó directamente en la reacción de HDS de tiofeno; y de esta forma evaluar el desempeño de la fase oxidica formada en la pasivación.
- 2) **Sulfuración:** se hizo circular sobre el sólido calentado a 350 °C una corriente de 100 ml/min de hidrogeno (H₂) saturado (0 °C) con disulfuro de carbono por 120 min.
- 3) **Reducción:** se hizo pasar 100 ml/min de hidrogeno a 350 °C por 120 min para reducir la superficie del solido; retirando de esta forma la capa de óxido formado durante el proceso de pasivación.

Al cumplir con la etapa de pre-tratamiento, se evaluó catalíticamente la HDS de tiofeno a 350 °C, haciendo fluir 100 ml/min de una corriente de

hidrogeno saturado (a 0°C) con tiofeno (C_4H_4S) por 120 min; mientras que el avance de la reacción fue seguida mediante inyecciones periódicas del gas de salida del reactor, en un cromatografo de Gases con detector de ionización de llama (FID).

En la figura N°7 se puede observar el esquema general utilizado para llevar a cabo la evaluación catalítica en hidrodesulfuración de tiofeno.

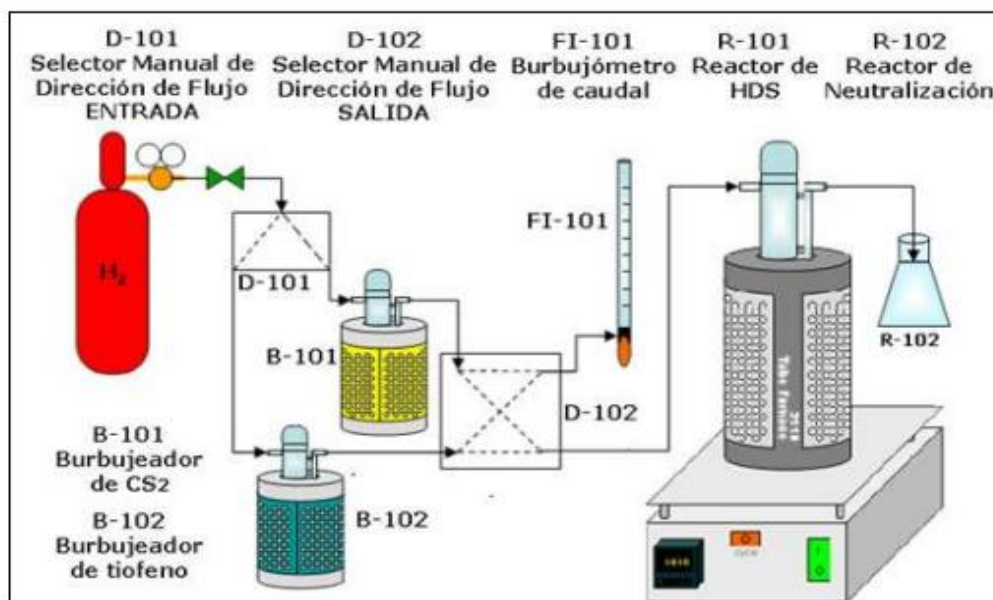


Figura N° 7 Sistema utilizado para llevar a cabo la evaluación catalítica en HDS

III.6 SEXTO PASO: Caracterización de los sólidos metálicos:

Para la caracterización de los compuestos obtenidos después de la evaluación catalítica se utilizó:

Análisis Químico Elemental (AQE): Para determinar la cantidad de azufre presentes en los catalizadores y poder ser asociadas al proceso de sulfuración con CS_2 y tiofeno; así como estudiar el comportamiento del contenido de carbono y nitrógeno para los diversos pre-tratamientos.

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE DATOS.

En el presente capítulo se presentan los resultados de mayor relevancia que dan fundamentos a la presente investigación así como las discusiones de cada una de las técnicas de análisis físico químico, empleados para estudiar cada uno de los sólidos en sus diversas etapas (precursores, catalizadores, post evaluación)

IV.1 Caracterización de los Precursores Metal-orgánicos.

IV.1.1 Análisis Químico Elemental

La tabla N°3 muestra los diferentes porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrogeno obtenido en los nueve precursores. Observándose que en aquellos precursores donde se emplea al EDTA como agente orgánico se tiene un mayor contenido de carbono lo cual favorecería la formación de fases carburadas una vez sea realizado el proceso de reducción (dependiendo de la temperatura a la cual se lleve el proceso); mientras que en el caso donde se emplea la urea se detectó mayor cantidad de nitrógeno por lo que sería de esperar una mayor cantidad de fases nitruradas frente a las carburadas. En el caso de los sólidos sin complejo orgánico se ve el predominio del nitrógeno.

Tabla N° 3 Contenido total de nitrógeno, carbono e hidrogeno de los precursores metálicos y metal-orgánico.

Código	%N	%C	%H
Co	9,62	-	0,68
V	23,94	-	1,71
CoV	33,56	-	2,39
Co/EDTA	20,72	47,92	2,16
V/EDTA	15,53	51,99	2,08

Tabla N°3 Contenido total de nitrógeno, carbono e hidrogeno de los precursores metálicos y metal-orgánico. (Continuación)			
Código	%N	%C	%H
CoV/EDTA	27,35	48,15	8,41
Co/Urea	33,57	17,27	6,34
V/Urea	20,68	8,79	4,22
CoV/Urea	29,61	16,21	5,67

Continuación de la tabla N° 3

De los porcentajes presentados en la tabla N° 3 se logró estimar la formula molecular experimental de los precursores formados las cuales son presentadas en la tabla N° 4

Tabla N° 4 Formula molecular calculada con los datos experimentales	
Código	Formula molecular
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}$
V	NH_4VO_3
CoV	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{NH}_4\text{VO}_3 6 \text{H}_2\text{O}$
Co/EDTA	$\text{Co}_{3,89}(\text{NO}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8)_{2,22}(\text{H}_2\text{O})_{9,56}$
V/EDTA	$(\text{VO}_3)_{4,57}(\text{NH}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8)_{2,71}(\text{H}_2\text{O})_{9,14}$
CoV/EDTA	$\text{Co}_{30}(\text{NO}_3)(\text{NH}_4)_{17,78}(\text{VO}_3)_{30}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8)_{20,22}(\text{H}_2\text{O})_{5,33}$
Co/Urea	$\text{Co}_{3,10}(\text{NO}_3)_{1,68}[\text{CO}(\text{NH}_2)]_{4,97}(\text{H}_2\text{O})$
V/Urea	$(\text{VO}_3)_{2,65}(\text{NH}_4)[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_{4,29}(\text{H}_2\text{O})_{3,65}$
CoV/Urea	$\text{Co}(\text{NO}_3)_{3,28}(\text{NH}_4)_{4,65}(\text{VO}_3)[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_{3,14}(\text{H}_2\text{O})_{6,32}$

Para aquellos casos donde se emplearon complejos orgánicos (EDTA y Urea) se observó que la relación de dichos compuestos con respecto al metal (1/1/10) no se mantuvo, esto puede deberse a que parte de este material orgánico fue arrastrado por la fase de vapor de agua al momento de secar la

muestra a 80 °C, siendo esta variación más notable para aquellos donde se emplea el EDTA con respecto a la urea.

IV.1.2 Análisis termogravimétrico (ATG).

A continuación se muestran los termogramas realizados a cada uno de los precursores tanto metálicos como bimetálicos.

Precusores metálicos sin complejo orgánico

Precursor metálico de cobalto (P-Co): El análisis termogravimétrico muestra en la figura N° 8 corresponde al precursor metálico sin complejo orgánico en atmosfera inerte. Las curvas A y B muestran la pérdida de masa total con respecto a la temperatura y su derivada respectivamente.

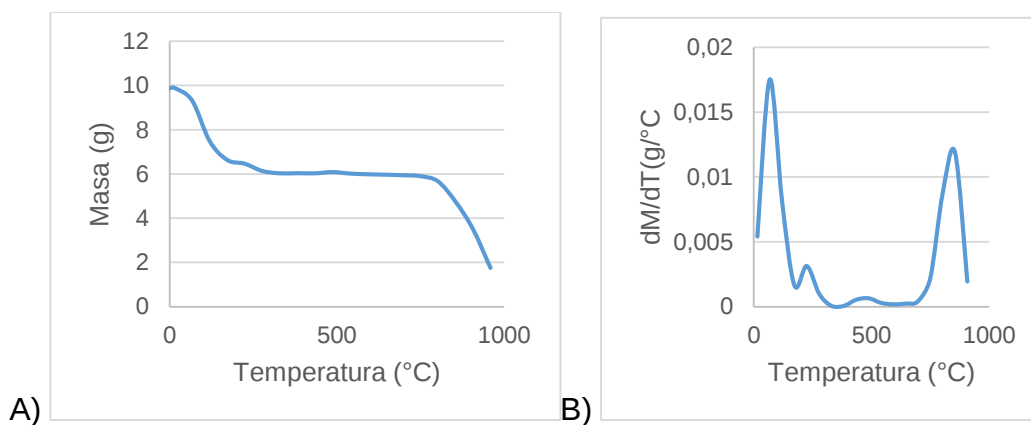


Figura N° 8 Termograma A) precursor metálico (Co) en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

En la curva A se observan tres descomposiciones significativas que representan el 80 % de masa del precursor metálico sin complejo orgánico, mientras que en la curva B se muestra con mayor claridad las temperaturas a la cual ocurre cada una de esas tres descomposiciones; el primer pico

observado corresponde a la pérdida de agua de la muestra (humedad más agua estructural), dicho cambio transcurre entre los 20 a 150 °C; el segundo pico transcurre de 150 a 300 °C, en el cual comienza a ocurrir la transformación química del ion nitrato de la sal metálica culminando esto a los 500 °C, siendo dicha temperatura la necesaria para poder llevar a cabo la reacción de reducción (Emily Rico 2011) .

Precursor metálico de vanadio (P-V): En la figura N° 9 se muestra el termograma del precursor metálico de vanadio, para el cual se resalta que dicho compuesto presenta dos descomposiciones térmicas significativas.

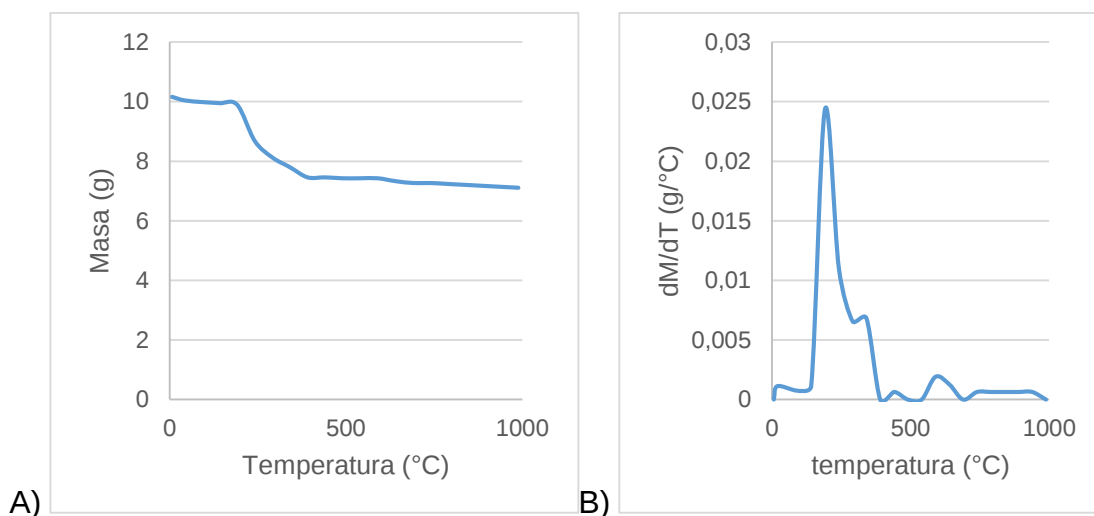


Figura N° 9 Termograma A) precursor metálico (V) en atmosfera inerte, B) termogramadiferencial

Inicialmente el primer cambio sucede desde los 20 °C hasta los 150 °C, para el cual la humedad perdida por la muestra (agua estructural) representa un 22 % de masa. A continuación ocurre la pérdida de grupos funcionales como el amonio perteneciente al metavanadato de amonio convirtiéndose en óxido de vanadio (Emily Rico 2011), donde este acto ocurre para un rango de temperatura entre los 150 °C y los 450 °C.

Precursor bimetálico de cobalto-vanadio (P-CoV): Para la figura N° 10 se observa el termograma asociado al precursor bimetálico de cobalto-vanadio sin complejo orgánico.

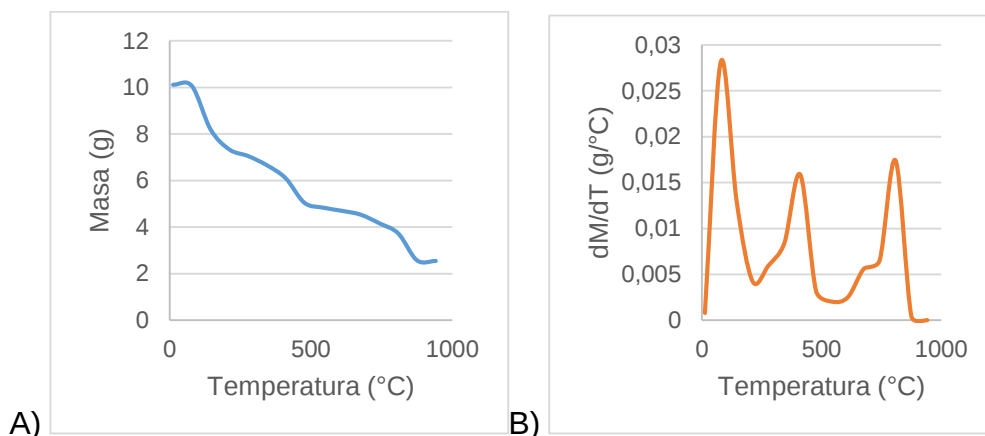


Figura N° 10 Termograma A) precursor bimetálico (CoV) en atmosfera inerte, B) termograma diferencial.

Para la figura N° 10 se muestran tres descomposiciones térmicas las cuales están asociadas directamente a los picos de la curva B. el primer cambio que se observa transcurre para un rango de temperatura desde los 20 °C hasta los 150°C y es consecuencia de la perdida de humedad en la molécula del compuesto bimetálico. Acto seguido se presenta una pérdida de masa del 75% debido a los grupos amonio los cuales provienen directamente de la sal de metavanadato de amonio ocurriendo esto para un rango de temperatura que va desde los 150°C hasta 350°C. Para la etapa final en el rango de temperatura de 500 a 650 °C ocurre la descomposición del ion nitrato asociado a la sal de cobalto.

IV.2 Caracterización de solidos sintetizados

Una vez caracterizados los precursores, se procede a efectuar la síntesis de los sólidos metálicos y bimetálicos empleando el método de reacción a temperatura programada (RTP) empleando como gas de síntesis hidrogeno,

con la finalidad de lograr la conversión de los óxidos provenientes de la descomposición de las sales metálicas con y sin complejo orgánico.

Los sólidos se caracterizan mediante las técnicas de Análisis Químico Elemental (AQE) y Difracción de Rayos X, para poder identificar de esta manera los diferentes productos sintetizados tales como nitruros, carburos y óxidos y de esta forma seleccionar el mejor para el proceso de evaluación catalítica.

IV.2.1 Sólidos metálicos y bimetálicos con y sin complejo orgánico.

Sólido metálico de cobalto (C-Co): como se observa en la tabla N° 5 los porcentajes de carbono son de cero por ciento (00 %) lo cual indica que no hay formación de fases carburadas; en el caso del nitrógeno se observa cómo se reduce el porcentaje presente debido a que una vez que comienza la síntesis del sólido, al alcanzar este los 350 °C comienzan a desprenderse los iones nitratos pertenecientes a la sal; sin embargo hay posibilidad de la formación de fases nitruradas.

El aumento en el porcentaje de hidrogeno está relacionado con la presencia de sal que no reacciona y al gas de síntesis empleado que es H₂

Tabla N° 5 Composición elemental del precursor de Co sin complejo orgánico con H₂ como gas de síntesis

compuesto	Gas de síntesis	Muestra	%C	%N	%H
Co	--	P-Co	-	9,62	0,68
	H ₂	C-Co	-	0,35	3,931

A continuación se muestran los difractogramas en la figura N° 11, en los cuales se pueden observar los patrones correspondientes al precursor de cobalto sin complejo orgánico (P-Co) con la síntesis aplicada al precursor metálico, empleando como gas de síntesis hidrogeno. Una vez efectuada la síntesis se observó que en la muestra del sólido precursor, se encontró los patrones correspondientes a la sal utilizada para preparación del sólido ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) el cual es identificado a través de la comparación con la base de datos bajo el PDF N° 190356.

De igual forma en el difractograma se observa los patrones correspondientes al nitruro de cobalto localizado bajo la base de datos PDF N° 721368, al comparar los componentes observados en el precursor como en el sólido sintetizado es lógico encontrar que para el precursor solo se encuentra la sal de cobalto mientras que para el sólido se encuentra tanto la sal (que no reacciona) como el nitruro, afirmando con esto los datos expuestos en la tabla N° 5 ya que al encontrar un porcentaje de hidrogeno en la muestra sintetizada involucra directamente la presencia de materia sin reaccionar.

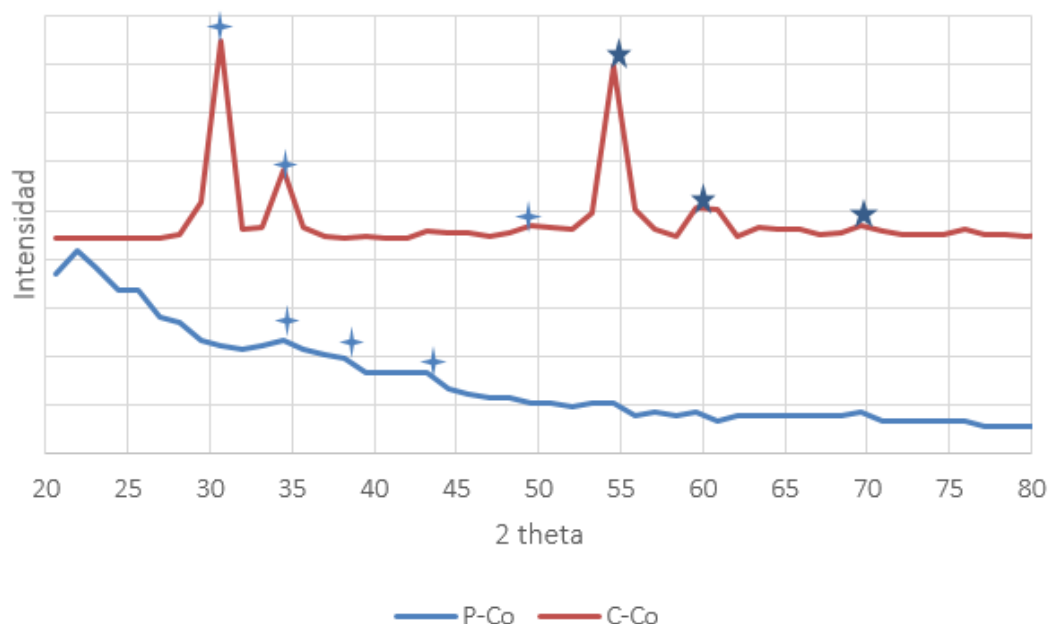


Figura N° 11 Difractograma del sólido monometálico de Co
 ✦ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ★ Co_2N

Sólido de Cobalto con complejo orgánico (C-Co/EDTA; C-Co/Urea):

C-Co-EDTA: una vez sintetizado el sólido con H_2 como gas de síntesis se puede observar en la tabla N° 6 que la cantidad de carbono y nitrógeno en la muestra aumenta luego de la síntesis del sólido, lo cual muestra la posibilidad de formación de carburos y nitruros en el sólido, de igual forma se observa una disminución en la cantidad de hidrógeno pero sin embargo no la desaparición del mismo, lo que quiere decir que aun así hay una cantidad de sólido que no ha reaccionado.

Tabla N° 6 Composición elemental del precursor de Co/EDTA con H_2 como gas de síntesis

Compuesto	Gas de síntesis	Muestra	%C	%N	%H
Co/EDTA	-	P-Co-EDTA	24,15	6,79	4,92
	H ₂	C-CO-EDTA	47,92	20,73	2,16

A continuación se muestran los difractograma en la figura N° 12, donde se observa los patrones correspondientes al precursor metálico con complejo orgánico de cobalto con EDTA (P-CO/EDTA, con la respectiva síntesis aplica al precursor, empleando como gas de síntesis H₂. Empleando una base de datos se compararon los patrones del difractograma y se encontró para el precursor la presencia de EDTA y de la sal de origen (Co(NO₃)₂) concordando con los datos experimentales mostrados en la tabla N° 6, para el precursor los datos corresponden a la base de datos PDF N° 721368 para el nitrato de cobalto y la base de datos PDF N° 331672 para el EDTA. Para el sólido sintetizado se observa la presencia de nitrato de cobalto y de nitruro de cobalto (Co_{5,47}N), donde la presencia de la sal en el difractograma corresponde con los datos mostrados en la tabla N° 6 pertinentes a la cantidad de muestra que no reacciona. Las bases de datos con la que fueron comparado estos difractograma están bajo la base PDF N° 721368 correspondiente a la sal (nitrato de cobalto) y a la base PDF N° 410943 correspondiente al Nitruro de cobalto

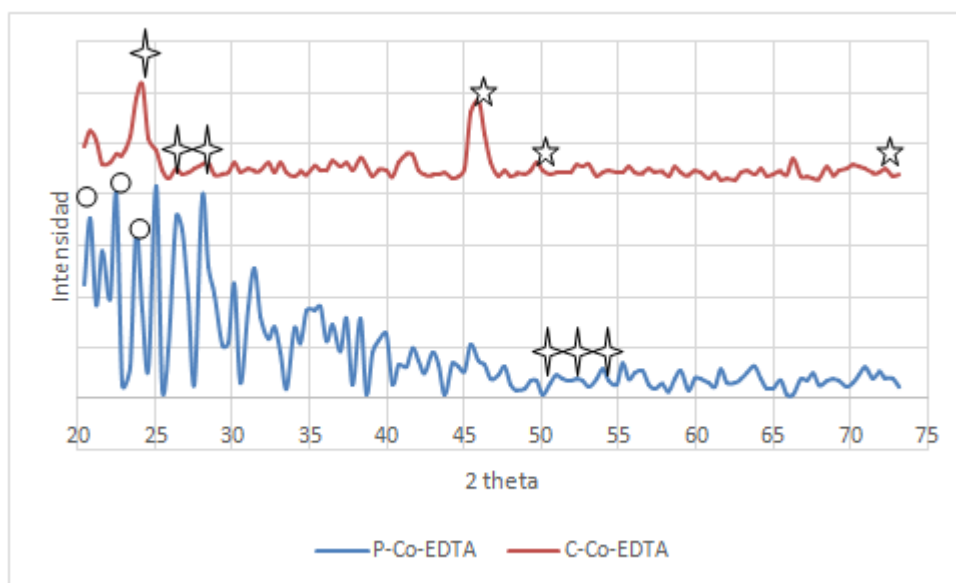


Figura N° 12 Difractograma del solido de Co/EDTA
 ✦ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ✦ $\text{Co}_{5,47}\text{N}$, ○ EDTA

Sólido de Co/Urea: como se observa en la tabla N° 7 hay una disminución en los porcentajes de carbono y un aumento en los porcentajes de nitrógeno presentes en el sólido sintetizado con hidrogeno, lo que representa con bajas probabilidades de la formación de carburos y una alta probabilidad de nitruros en el sólido, de igual forma la cantidad de hidrogeno final en la muestra es mucho menor a la inicial pero sin embargo diferente de cero (0) indicando con esto que la muestra no reacciona de forma completa y que aun en el sólido sintetizado hay presencia de la sal original o del complejo orgánico.

Tabla N° 7 Composición elemental del precursor de Co/Urea con H₂ como gas de síntesis

Compuesto	Gas de síntesis	Muestra	%C	%N	%H
Co/Urea	-	P-Co-Urea	17,27	33,57	6,34
	H ₂	C-Co-Urea	13,27	43,07	2,22

Los difractogramas correspondientes a la figura N° 13 muestran como para el precursor metálico con complejo orgánico predomina la cantidad de sal que no reacciono una vez completada la síntesis del sólido y esto corresponde a la base de datos bajo la base PDF N° 721368 asociado al nitrato de cobalto, se predice que también hay presencia de urea que no reacciono pero el difractograma no lo refleja debido a que la sal tiene una mayor intensidad y solapa a la señal mostrada por la urea. Para el sólido sintetizado el difractograma muestra la presencia de sal y urea correspondiente a la cantidad de solido que no reacciono bajo la base PDF N° 721368 y PDF N° 831438 respectivamente, a su vez también el difractograma refleja la presencia del nitrato y del óxido de cobalto bajo las bases base PDF N° 410943 y base PDF N° 781970 respectivamente.

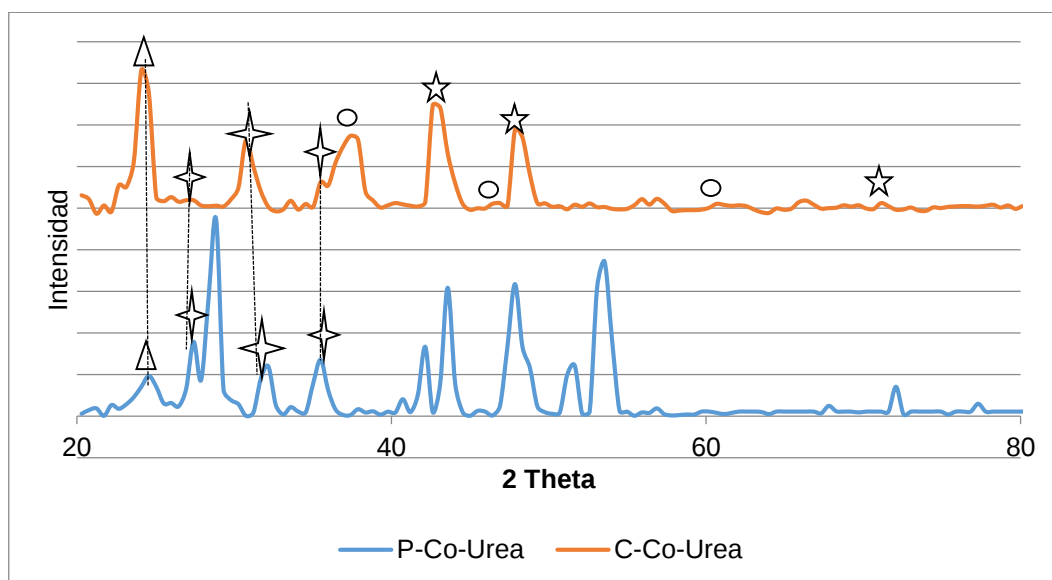


Figura N° 13 Difractograma del solido de Co/Urea
 ☆ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ☆ $\text{Co}_{5,47}\text{N}$, ○ Co_3O_4 , △ Urea

Sólido Vanadio (P-V,C-V, P-V/EDTA, C-V/EDTA, P-V/Urea, C-V/Urea):

Como se hace notar en la tabla N° 8 se muestra un comportamiento similar para los sólidos sintetizados con y sin complejo, ya que en todos los sólidos de vanadio hay una disminución del porcentaje de carbono una vez realizada la síntesis del sólido, indicando que es menor la posibilidad de la formación de los carburos correspondientes; a su vez se observa un aumento en el porcentaje del nitrógeno presente en la muestra del sólido sintetizado lo cual indica la presencia de nitruros en el sólido. De igual forma en todas las muestras de sólidos sintetizados se aprecia aun una presencia de hidrógeno indicando con esto que el sólido no reacciona de forma completa.

Tabla N° 8 Composiciones elementales de los sólidos P-V,C-V, P-V/EDTA, C-V/EDTA, P-V/Urea, C-V/Urea empleando H₂ como gas de síntesis

compuesto	Gas de síntesis	Muestra	%C	%N	%H
V	-	P-V	-	23,94	1,71
	H ₂	C-V	-	0,63	0,88
V/EDTA	-	P-V/EDTA	22,52	6,39	4,59
	H ₂	C-V/EDTA	51,99	15,53	2,08
V/Urea	-	P-V/urea	8,79	20,68	4,22
	H ₂	C-V/Urea	3,84	46,52	1,10

Para el siguiente difractograma (figura N° 14) se puede observar como en los precursores metálicos existe la presencia de la sal que no reacciona y del

complejo orgánico, en la cual para el precursor correspondiente al sólido de vanadio sin complejo y los dos precursores con complejo orgánico se encuentra la presencia de la sal de vanadio según lo comparado con la base de datos bajo la base PDF N° 700678, de esta forma se refleja la presencia inicial de la sal en el sólido sin sintetizar.

Para los sólidos sintetizados se pueden encontrar los posibles nitruros de vanadio correspondiente a la base PDF N° 781315. En el difractograma se refleja la carencia de la sal madre del precursor lo que quiere decir que para la síntesis del sólido se logró reaccionar por completo el mismo siendo corroborado en el análisis anterior.

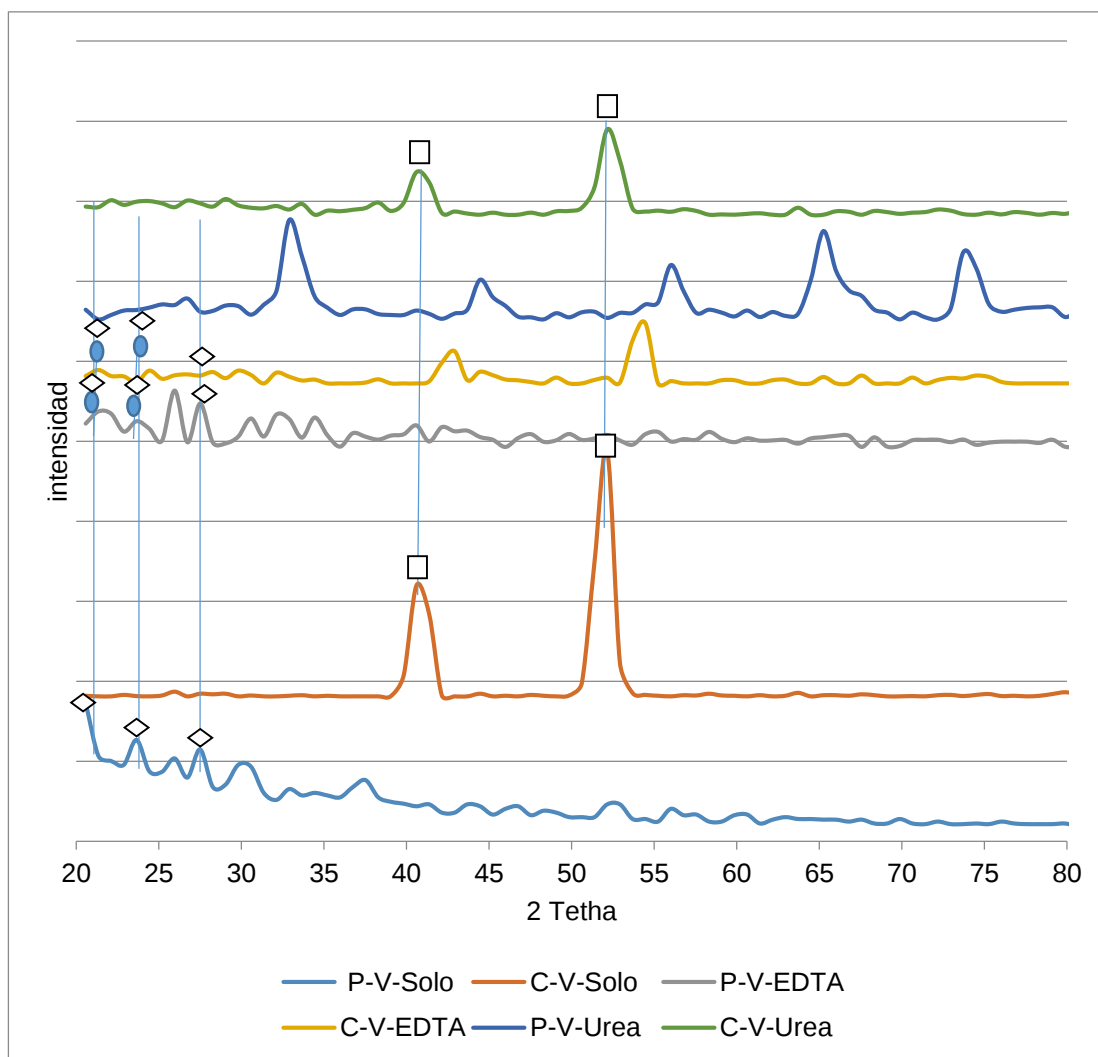


Figura N° 14 Difractograma del solido de V con y sin complejo orgánico
□ VN, ◇ NH₄VO₃, ● EDTA

Sólidos bimetálicos de CoV con y sin complejo orgánico

Como se puede observar en la tabla N° 9 hay un aumento considerable en los sólidos sintetizados con respecto a los precursores en cuanto a los porcentajes de carbono y nitrógeno lo cual indica que al sintetizarse el sólido, hay una alta probabilidad de que en este se haya formado una cantidad considerable de nitruro o carburo, de igual forma se encuentra que aun en los sólidos

sintetizados, hay presencia de hidrogeno indicando esto que el precursor no reacciona completo.

Tabla N° 9 Composiciones elementales de los sólidos P-CoV,N-CoV, P-CoV/EDTA, N-CoV/EDTA, P-CoV/Urea, N-CoV/Urea empleando H₂ como gas de síntesis

compuesto	Gas de síntesis	Muestra	%C	%N	%H
CoV	-	P-CoV	-	33,56	-
	H ₂	C-CoV	-	0,23	0,85
CoV/EDTA	-	P-CoV/EDTA	21,84	7,41	3,64
	H ₂	C-CoV/EDTA	48,15	27,35	8,41
CoV/Urea	-	P-CoV/urea	16,21	29,61	5,67
	H ₂	C-CoV/Urea	3,89	25,35	0,85

Para el difractograma de la figura N° 15 se puede observar para el caso de los precursores bimetalicos con y sin complejo, la presencia de urea en el precursor de CoV/Urea bajo la base PDF N° 831438; para el precursor de CoV/EDTA se encuentran los patrones de la sal de nitrato de cobalto y el complejo orgánico EDTA bajo las bases PDF N°190356 y PDF N° 331672 respectivamente; mientras que en el precursor de CoV sin complejo se observa la presencia de la sal de nitrato de cobalto según el patrón de la base PDF N° 190356.

Para los sólidos sintetizados observamos en primera instancia el sólido de CoV/Urea, el cual presenta el nitrato de vanadio según el patrón de la base PDF N°781315; en el sólido de CoV/EDTA se observa la presencia de óxido de vanadio según la el patrón de la base PDF N° 821074 y finalmente para el sólido Co/V sin complejo se observa que aparecen los patrones de óxido de vanadio y nitrato de cobalto según las bases PDF N° 852422 y PDF N° 410943

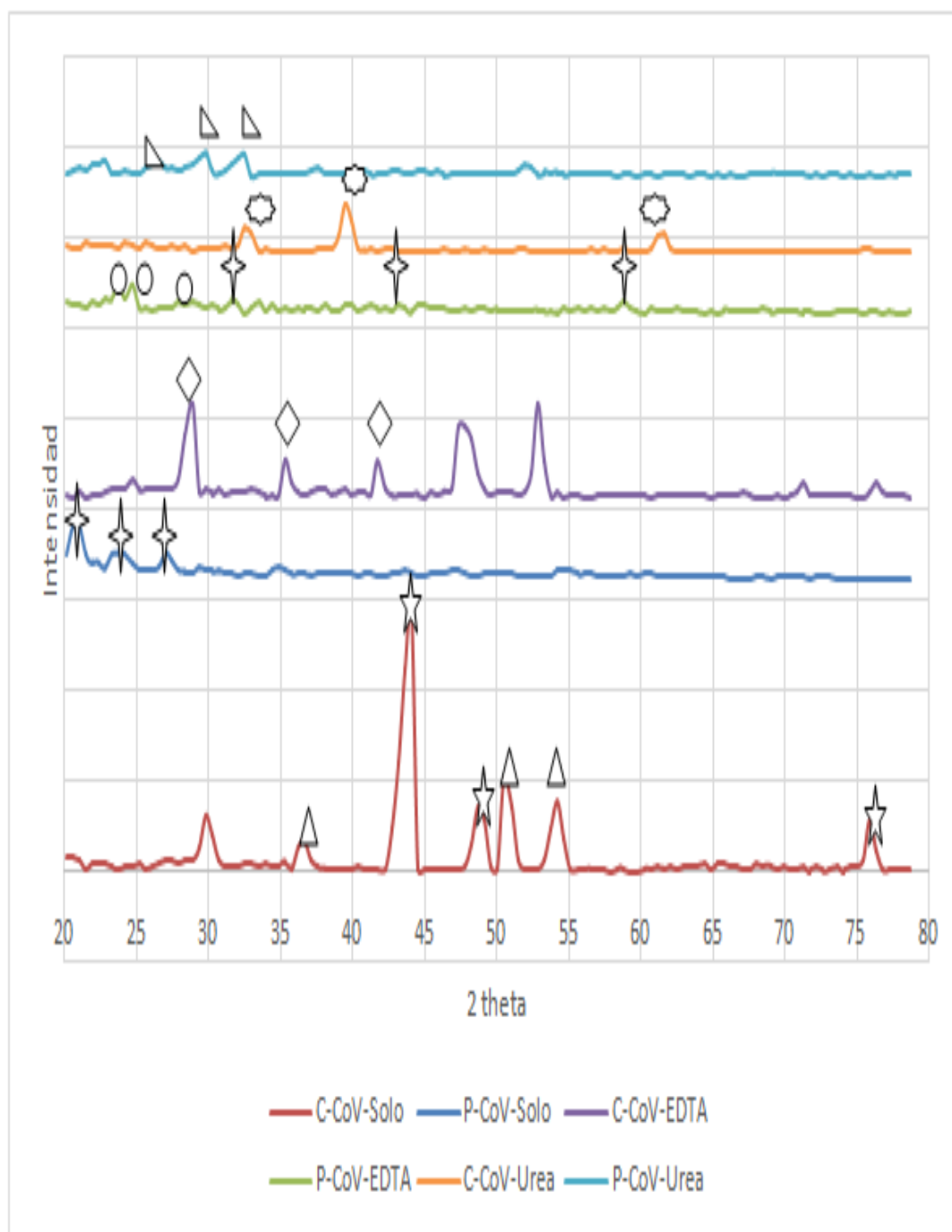


Figura N° 15 Difractograma del solido de CoV con y sin complejo orgánico
 $\triangle$ V_2O_5 , $\star$ $Co_{5,47}N_3$, $\star$ $Co(NO_3)_2$, $\diamond$ VO_2 , $\circ$ EDTA, $\star$ VN, $\triangle$ $CO(NH_2)_2$

En base a los datos mostrados con anterioridad se observa con claridad que los parámetros empleados para la síntesis de nitruros y carburos de sólidos metálicos y bimetálicos con y sin complejo orgánico son exitosos, ya que en cada uno de los difractogramas mostrados se encuentra la presencia de la forma de nitrato o de óxido del sólido sintetizado, sin embargo se resalta que en todos los sólidos sintetizados existió una parte del precursor que no logro reaccionar, siendo estos reflejados en los patrones de Difracción de Rayos X (DRX), lo que quiere decir que parte de los registros de la sal madre poseen un fuerte registro de la intensidad y puedan estar interfiriendo a las señales de los posibles carburos y nitruros; y esto ocurre de igual forma con los complejos orgánicos.

El método de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX) es un método concluyente para la caracterización de los sólidos de Co, V y CoV con y sin complejos metálicos ya que gran parte de los registros encontrados en los patrones comparativos de las bases de datos concuerdan con los valores experimentales arrojados por el proceso de síntesis permitiendo de esta manera verificar o predecir la presencia de las formas de nitruros, carburos u óxidos.

IV.3 Area Superficial Especifica por el método de Brunauer-Emmett-Teller (ASE - BET):

A continuación se presentan las diferentes áreas específicas de los sólidos sintetizados empleando el método de Brunauer-Emmet-Teller, representando la capacidad de adsorción y desorción física de la molécula de nitrógeno sobre los sólidos sintetizados, con la finalidad de poder ser asociados a la actividad presente en cada uno de los sólidos.

Co	1,4
V	14,0
Co/V	38,7
Co/EDTA	10,6
V/EDTA	7,7
CoV/EDTA	36,1
Co/Urea	9,7
V/Urea	9,2
CoV/Urea	5,8

45

VI.4 Evaluación catalítica en hidrodesulfuración para los sólidos sintetizados:

A continuación se presentan los sólidos sintetizados y los diversos resultados arrojados una vez completado la evaluación catalítica en HDS en la cual se analizara por sección dos de los tres compuestos sintetizados para cada una de ellas logrando de esta forma mostrar desempeño del sólido sintetizado para los diversos tratamientos (fase oxidica, reducida y sulfurada). Se destaca de igual forma que la evaluación consistió en registrar la conversión en la reacción de HDS del tiofeno (350 °C y 1 atm) durante 120 min.

IV.4.1 Sólido metálico sin complejo orgánico:

Para el caso del cobalto se observa claramente en la Figura N° 16 como el posible sulfuro presenta fluctuación constante teniendo un nivel de conversión promedio del 32%. Para el óxido, se muestra una conversión inicial similar al sulfuro, sin embargo, luego de un aumento de actividad hasta el minuto 60, ésta disminuye gradualmente hasta mantener una conversión promedio de 33%. En el caso del sólido reducido (posible carburo/nitruro), presenta una conversión promedio del 25%, sin embargo se observa un leve decaimiento en el minuto 100,

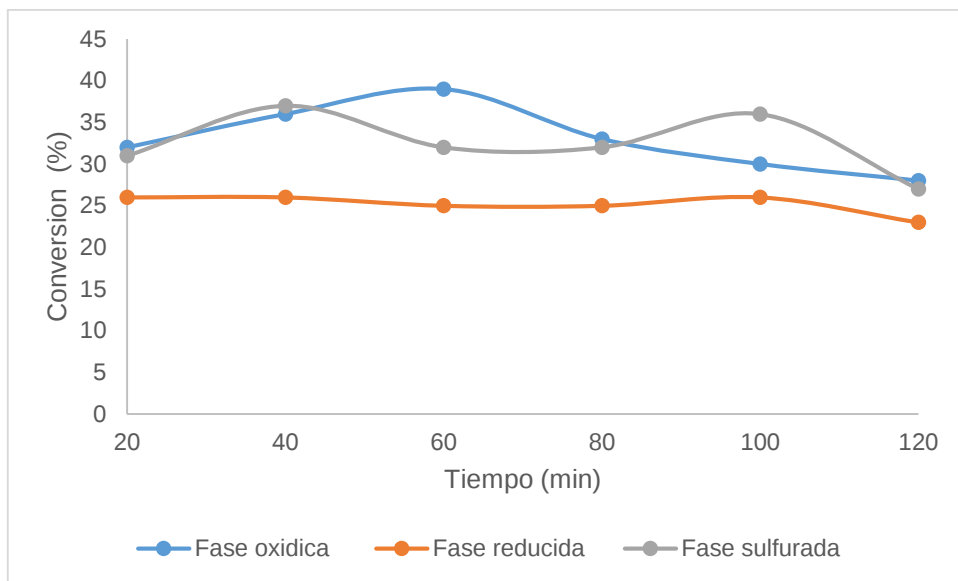


Figura N° 16 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido metálico de Co

Para la figura N° 17 se observa como tanto la fase reducida como el posible sulfuro alcanzan valores de conversión promedio del 38% con diferencias mínimas en las conversiones; en el caso del óxido se observa una conversión promedio de 33% la cual, para fines de selección del catalizador es menor en comparación al sulfuro o al nitruro/carburo. Para el caso de la elección entre el sulfuro y el nitruro/carburo a pesar de que ambos solidos tienen una conversión promedio igual, se observa que a los 120 minutos la conversión alcanzada por el sulfuro es estable mientras que el nitruro/carburo decae.

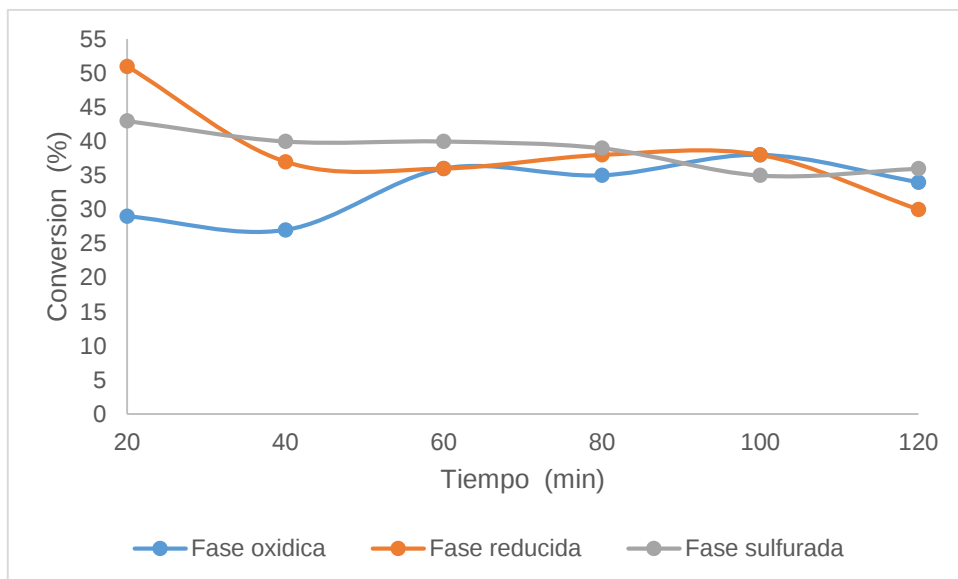


Figura N° 17 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido metálico de V

IV.4.2 Solidos metálicos y bimetálicos con EDTA como complejo orgánico

En la figura N° 18 se aprecia que el óxido tiene una mayor conversión promedio que el posible nitruro/carburo con valor de 25%, sin embargo se destaca notablemente como para el minuto 80 el comportamiento de las conversiones de ambos solidos es completamente similar indicando con esto que ambos catalizadores tienden a estabilizarse después de transcurridos dicho tiempo de reacción

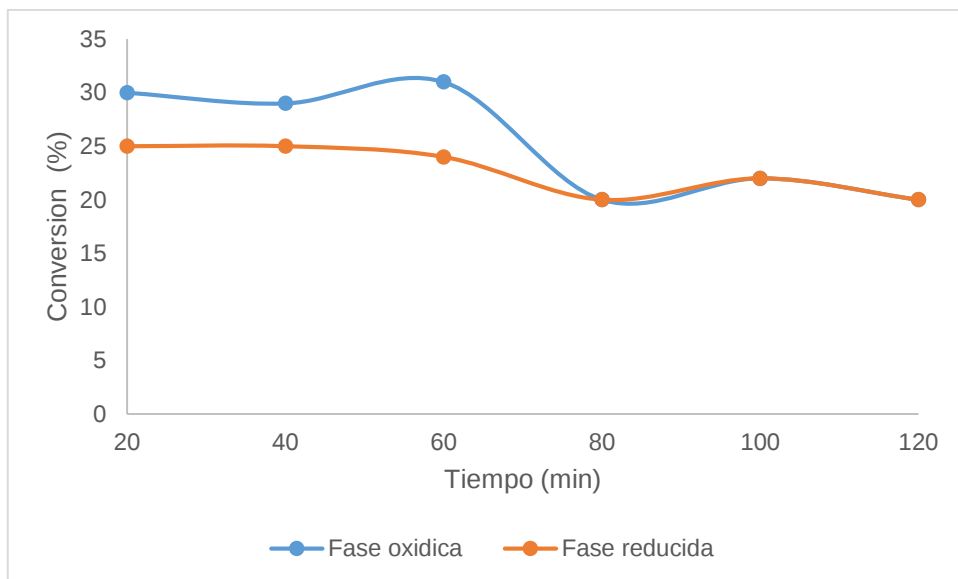


Figura N° 18 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido metálico de Co/EDTA

Para la figura N° 19 se aprecia como la fase reducida alcanza una mayor conversión para el tiempo de evaluación. El valor promedio de la conversión que presenta dicho sólido es de 22% alcanzando su máxima conversión a los 20 minutos con un valor de 37%; sin embargo al transcurrir el minuto 80 se muestra la estabilización del sólido. Para el caso de la fase sulfurada y oxidica se alcanzan porcentajes de conversión muy bajos (1 y 6 %respectivamente) indicando con esto que este sólido bimetálico no es eficiente para la conversión de tiofeno.

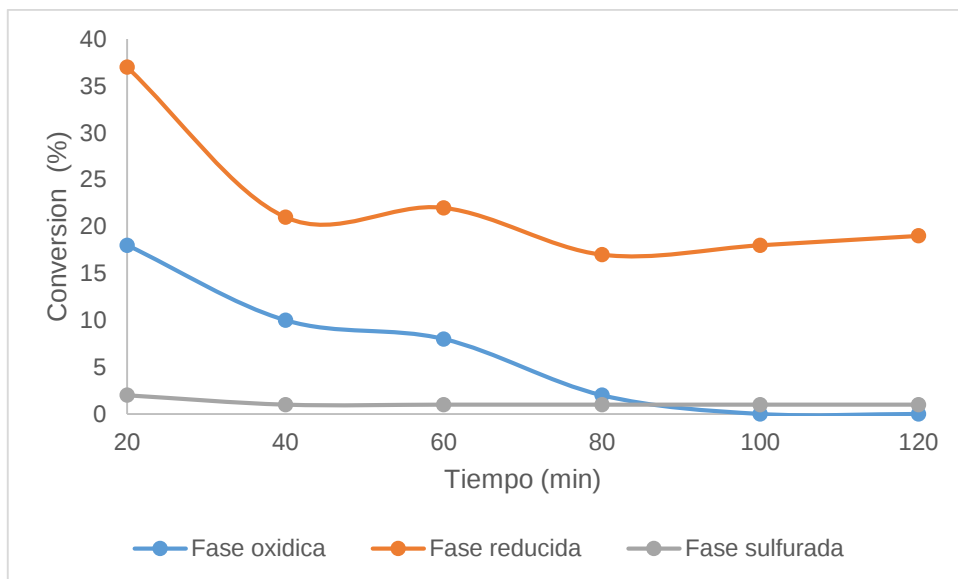


Figura N° 19 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido bimetálico de CoV/EDTA

Al observar el sólido monometálicos y el bimetálico se aprecia claramente como los sólidos monometálicos con EDTA como complejo orgánico tienen un mejor desempeño como catalizador para el tiempo de evaluación mostrado en especial los posibles nitruros/carburos y óxidos.

IV.4.4 Sólidos metálicos y bimetálicos con urea como complejo orgánico

Para la figura N° 20 se aprecia como la fase sulfurada del sólido de vanadio alcanza un desempeño catalítico mejor que sus otras dos fases ya que la conversión promedio de esta es de un 53%, alcanzando la estabilidad de conversión en el minuto 60. Para el caso de la fase Oxídica se presenta una conversión promedio del 14% en la cual se resalta que el sólido se mantiene estable hasta el minuto 80 y en el transcurso del tiempo posterior se observa que la conversión decae bruscamente hasta desactivarse por completo. En el sólido reducido se observa de igual forma una conversión despreciable (1 %) a lo largo de todo el tiempo de estudio.

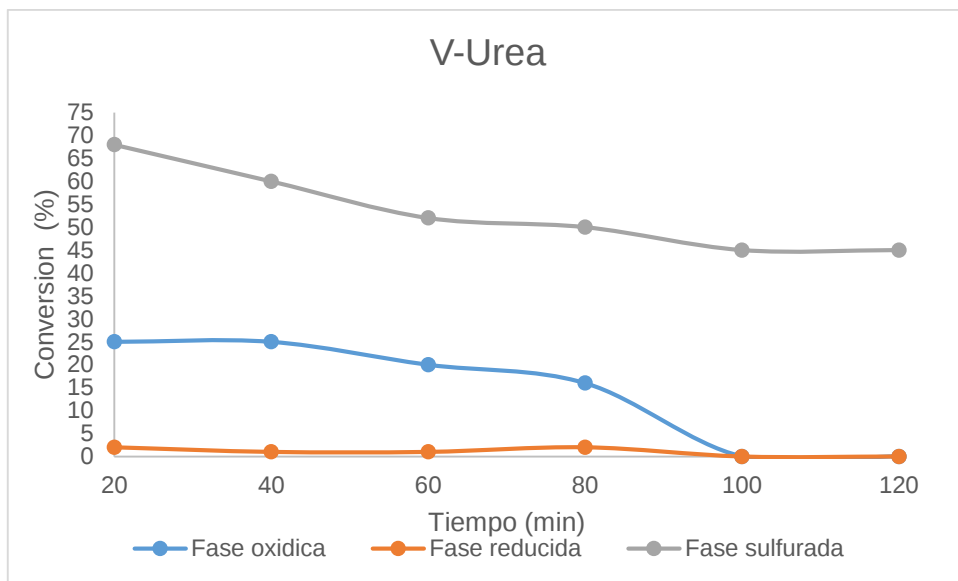


Figura N° 20 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido bimetalico de V/Urea

Como se puede apreciar en la figura N° 21 la fase sulfurada del solido bimetalico alcanza una conversión promedio de 57%, junto con esto se observa que luego de haber transcurrido 40 minutos de evaluación dicho sólido alcanza la estabilidad, manteniendo conversiones cercanas al 50%. Para el caso del nitruro/carburo se aprecia un comportamiento similar al del óxido ya que ambos casos presentan niveles de conversión muy bajos con valores promedio de 12 y 11% respectivamente; donde al compararse con su fase sulfurada resultan no ser tan efectivos para la reacción en estudio.

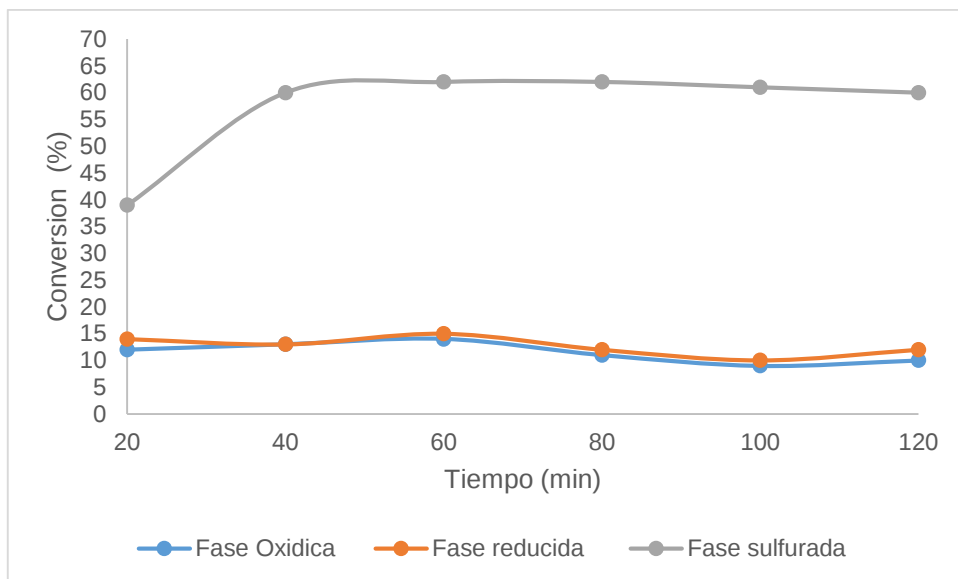


Figura N° 21 Grafica de conversión vs tiempo para el sólido bimetálico de CoV/Urea

La comparación entre los sólidos monometálicos y bimetálicos, permite observar como los segundos presentan una estabilidad mayor en comparación a los primeros, adicionalmente mostrando mayores conversiones promedio. La evaluación se ratifica en la estabilidad de los mismos ya que si bien la fase sulfurada de ambos muestra un buen desempeño, los sólidos bimetálicos son los que presenta una mejor estabilidad ya que al transcurrir 40 minutos de evaluación estos solidos desarrollaban conversiones con respecto al tiempo de forma, estable mientras que los monometálicos se estabilizaban 20 minutos más tarde.

Al evaluar el papel que juega el agente quelante en la actividad catalítica (EDTA vs urea) se aprecia que la urea arroja mejores resultados de conversión y estabilidad en comparación al EDTA.

IV.5 Análisis Químico Elemental (AQE) post tratamiento

La finalidad del análisis una vez realizado el tratamiento a los sólidos, es poder visualizar la cantidad de azufre que adquiere cada uno de los sólidos según el tratamiento aplicado asociándolo a la actividad presente en el catalizador y cual fase presenta una actividad mayor.

Inicialmente se espera que para el tratamiento de sulfuración sea el que arroje mayor cantidad de azufre siendo esto observado para cada uno de los casos estudiados.

Tabla N° 11 Sólidos monometálicos sin complejo orgánico			
muestra	Gas de síntesis	Fase	% S
Co	H ₂	Oxídica	2,45
	-	Reducida	6,33
	-	Sulfurada	8,55
V	-	Oxídica	2,55
	-	Reducida	4,82
	-	Sulfurada	9,33

Como se puede observar en la tabla N° 11 tanto para el sólido metálico de vanadio como el de cobalto, el porcentaje de azufre presente en la fase sulfurada es mayor; esto se debe a que al realizar la presulfuración del sólido este aumenta su actividad, sin embargo al observar los rendimientos en conversión de estas fases para el Co es mayor con una conversión promedio de 32,5%; de igual forma sucede para el V con un valor promedio de 33,8%.

De igual forma se observa como la fase reducida del Co y del V presentan porcentajes intermedios (6,33 y 4,82 % respectivamente) lo cual es razonable ya que al no presulfurar el sólido el porcentaje de azufre que esta fase presenta

está ligado directamente a la cantidad de azufre que este remueve del tiofeno tras finalizar la reacción, esto lo sustenta el incremento gradual en la conversión que sufren estos catalizadores al ser sulfurados con la misma carga de tiofeno a hidrotratar. Finalmente la cantidad de azufre presente en los sólidos en su fase Oxídica es muy pobre en comparación a sus otras dos fases, siendo esta de 2,45 % para el cobalto y de 2,55% para el vanadio; esto puede deberse a que los óxidos suelen ser fases altamente estables.

Tabla N° 12 Solidos monometálicos y bimetálicos con EDTA como complejo orgánico

muestra	Gas de síntesis	Fase	% S
Co/EDTA	-	Oxídica	1,55
	-	Reducida	3,1
	-	Sulfurada	-
V/EDTA	-	Oxídica	1,9
	-	Reducida	3,55
	-	Sulfurada	8,28
CoV/EDTA	-	Oxídica	2,45
	-	Reducida	6,31
	-	Sulfurada	10,34

Como se puede apreciar en la tabla N° 12, y análogo a los sólidos sin complejo se tienen que las fases sulfuradas presentan un mayor porcentaje de azufre, destacando el sólido de CoV/EDTA con un porcentaje de 10,34%, el cual al sustentar este resultado con el área superficial específica del mismo reportada en la tabla N° 10, es lo que se predice, ya que al tener un área superficial específica grande con un valor de 36,1 m²/g se espera que esta tenga una gran actividad que es lo que sustenta el porcentaje de azufre presente en el sólido una vez finalizada la evaluación.

Tabla N° 13 Sólidos monometálicos y bimetálicos con urea como complejo orgánico

muestra	Gas de síntesis	Fase	% S
Co/Urea	-	Oxídica	3,45
	-	Reducida	8,13
	-	Sulfurada	-
V/Urea	-	Oxídica	0,52
	-	Reducida	1,78
	-	Sulfurada	10,35
CoV/Urea	-	Oxídica	0,02
	-	Reducida	3,27
	-	Sulfurada	3,90

Como se observa en la tabla N° 13 los sólidos evaluados con urea como complejo orgánico, se pueden observar dos casos particulares en los cuales para el caso del vanadio en su fase sulfurada, esta tiene un porcentaje de azufre de 10,35%, lo cual es lo esperado ya que al sustentar este resultado con el porcentaje de conversión promedio que se observa en la figura N° 23 y con un valor de 53,33% presenta una alta actividad para la conversión de la molécula de tiofeno.

Para el segundo caso se tiene el sólido CoV/Urea el cual con tan solo 3,9 m²/g de área superficial logro la máxima conversión (57%) presentando adicionalmente una mayor cantidad de azufre en su fase sulfurada con respecto a la Oxídica y la reducida.

CONCLUSIONES

- Emplear hidrogeno como gas de síntesis aumenta el porcentaje de carbono en los sólidos sintetizados, lo cual quiere decir que permite la formación no solo de nitruros en el catalizador sino también de carburos
- La técnica de difracción de rayos X muestra resultados concluyentes para la identificación de las fases de óxidos, carburos y nitruros; pese a tener presente las señales asociadas a los complejos orgánicos.
- Se puede observar que al pre-sulfurar al catalizador se obtiene las mayores actividades, seguido por los sólidos tratadas con el tratamiento de reducción; y por último los óxidos como fases menos activas.
- La fase sulfurada CoV/Urea fue la muestra que arrojó mejores resultados de conversión para la reacción de HDS de la molécula de tiofeno
- En los sólidos monometálicos sintetizados sin complejo orgánico se observó como la fase oxidica fue más estable en comparación a los otros tratamientos estudiados
- La mayor área específica de los sólidos sintetizados fue la del solido bimetálico CoV/EDTA pero sin un gran desempeño en la conversión de la molécula de tiofeno.
- Se observó que el catalizador formado a partir de V presento mayores conversiones que aquellos formados a partir del cobalto, inclusive el bimetálico.

RECOMENDACIONES.

- Evaluar la posibilidad de aumentar la rampa de calentamiento con la finalidad de lograr sintetizar los sólidos con mayor rapidez y la efectividad que tienen sobre estos, dicho aumento.
- Una vez aplicado el post-tratamiento a los sólidos aplicar microscopia electrónica de barrido a los sólidos para conocer la morfología de los sólidos sintetizados.
- Evaluar las propiedades catalíticas del vanadio con otros componentes azufrados diferentes del tiofeno.
- Evaluar la actividad del vanadio al ser empleado como catalizador en presencia de vanadio como agente contaminante.

BIBLIOGRAFÍA

- ANGELES et. al(2014).** *Review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst.* CatalysisToday. 220-222. p 274-294
- AVILAN (1999).** *Síntesis y caracterización de carburos de Molibdeno a partir de tiomolibdatos de amonio.* TESIS, Valencia. Universidad de Carabobo.
- Carballo, S (2002).** *Introducción a la catálisis heterogénea.* Universidad Nacional de Colombia. Departamento de ingeniería química. Pag 227
- Barbosa, L. A. (1993).** *Caracterización físico-química y ensayos catalíticos de molibdatos de níquel, hierro y cobalto en HDS de tiofeno.* Tesis de Doctorado. IVIC. Venezuela
- CHOUZIER et. al. (2011).** *HDS and HDN activity of (Ni,Co)Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes.* Applied Catalysis A: General. 400. p 82-90.
- Dominguez J.M et al (2001)** *Hydrotreating of heavy vacuum gas oil (HVGO) on molybdenum and tungsten nitrides catalytic phases.* Catalysis Today 65 (2001) 279–284.
- Hargreaves, Anthony et. al.(1979).** *An investigation of the mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided Co-Mo/Al₂O₃ catalysts: II. The effect of promotion by cobalt on the C-S bond 67 cleavage and double-bond hydrogenation/dehydrogenation activities of tetrahydrothiophene and related compounds.* Journal of Catalysis 56, 363-76.

- Herbert J et. al (2005)** *Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed over a NiMo/g-Al₂O₃-TiO₂ catalyst: Effect of hydrogen sulfide on the activity.* Catalysis Today. 107–108 559–563.
- LUMBRERAS et. al (2008).** *Síntesis y caracterización de nitruros y carburos de vanadio.* Int. Contam.Ambient 24. p 13-19.
- MARROQUI (2007).** *Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados.* TESIS, México. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.
- OYAMA (1996).** *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides.* Blackie A & P. Primera edición. Virginia, Estados Unidos.
- PASHIGREVA et. al. (2010).** *Activity and sulfidation behavior of the CoMo/AL₂O₃ hydrotreating catalyst: The effect of drying conditions.* Catalysis Today. 149. p 19-27.
- RICO (2011)** *Optimización de los parámetros de síntesis y evaluación catalítica en reacciones de hidrotratamiento de nitruros de cobalto y vanadio.* TESIS, Caracas. Universidad Central de Venezuela.
- Rodriguez P et. al. (2004)** *Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating.* Catalysis Communications. 5 p79–82
- Sandeep Badoga et. al (2012).** *Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfide NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil.* Applied Catalysis B: Environmental. 125. p67-84.

Sandeep B et. al (2014) *Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA*. Fuel. 128 30–38

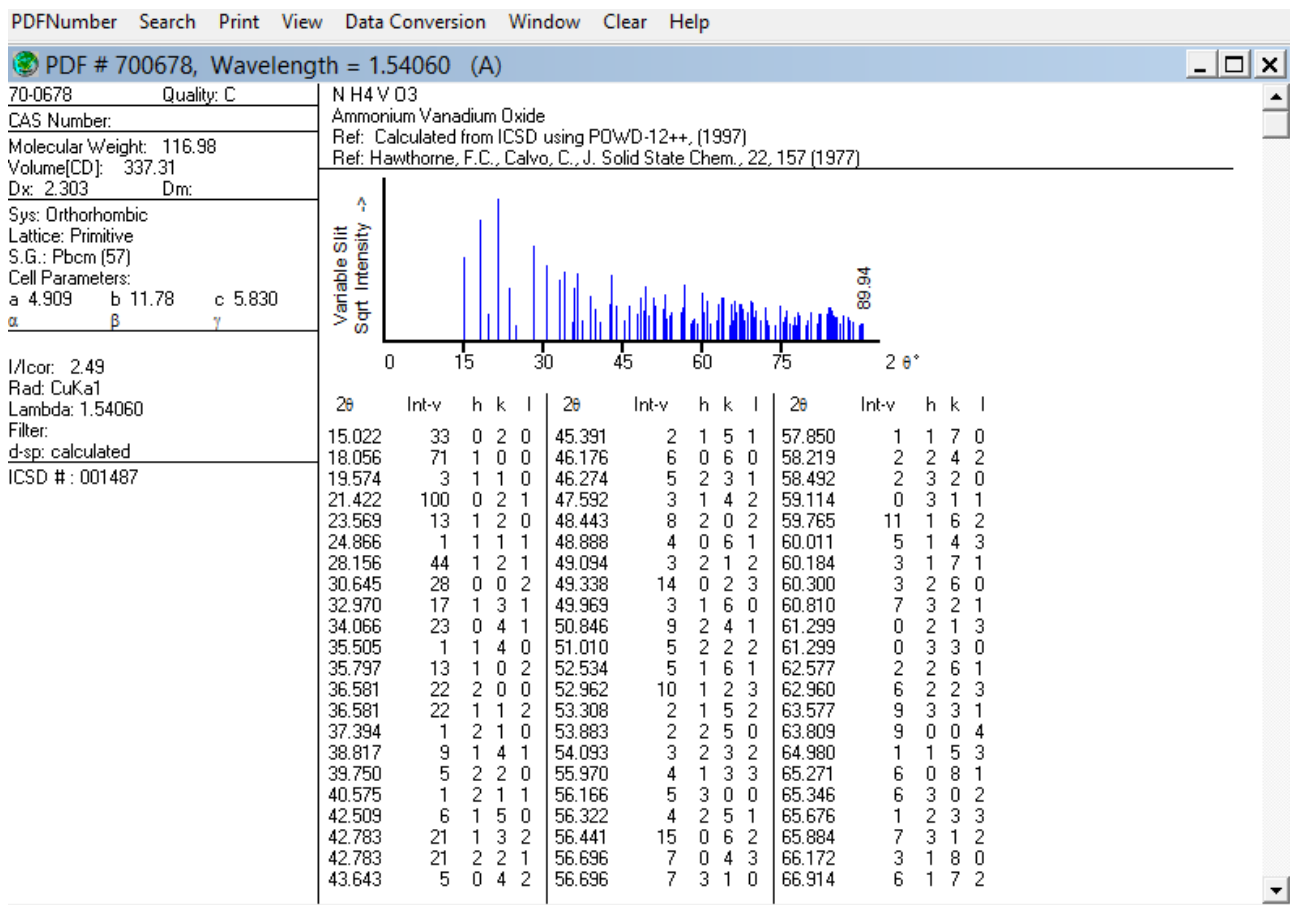
Skoog, D. (1984). *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta ed. México: Nueva Editorial Interamericana. 1984, 822-829.

APENDICES

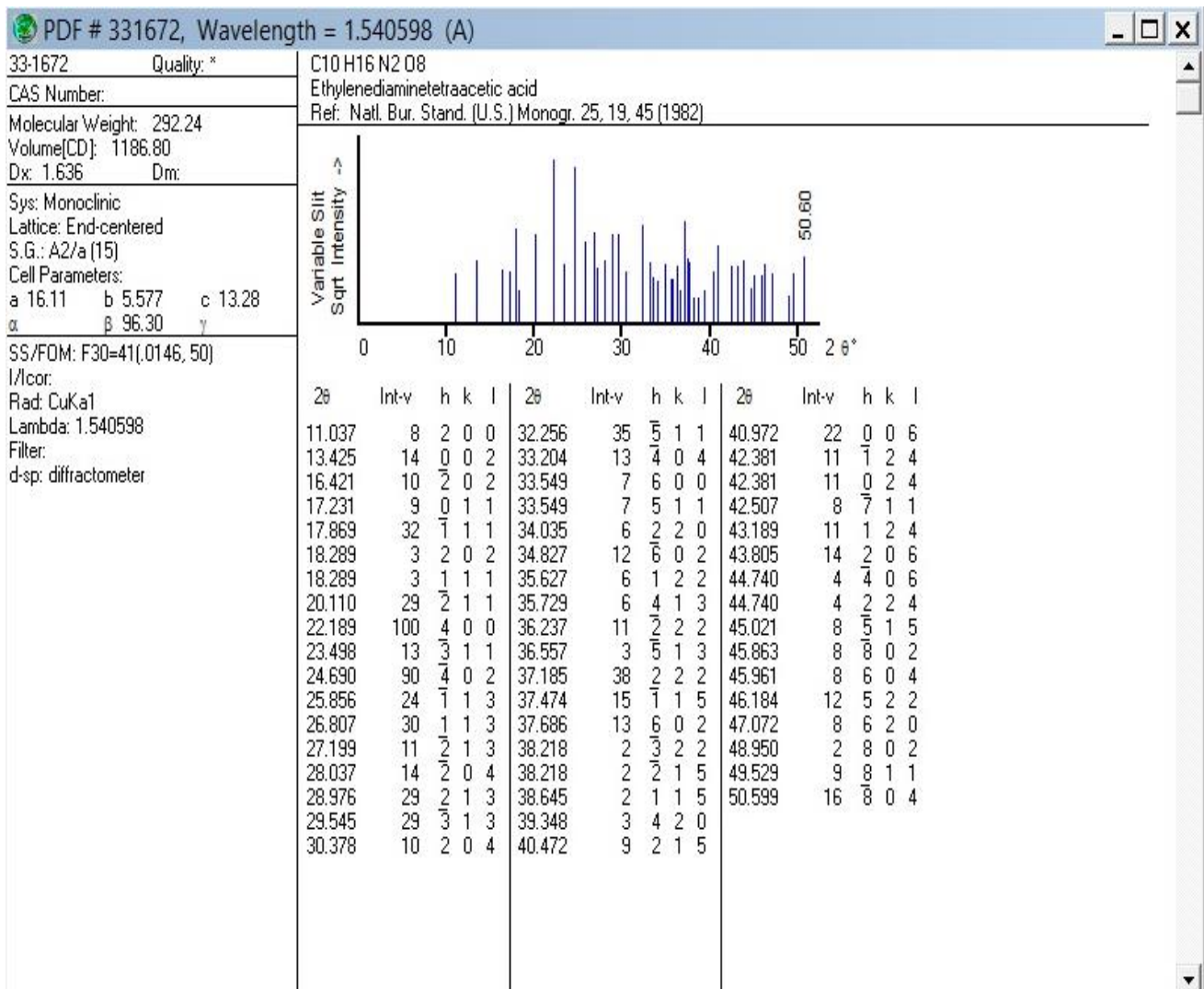
Referencias de bases de datos de Difracción de Rayos X:

A continuación se presentan algunas de las difracciones de Rayos X empleadas para la comparación de los difractograma, empleando la base de datos del Power Diffraction File of International Center of Diffraction Data para el análisis de los DRX.

Metavanadato de amonio.



EDTA



Nitrato de Niquel

