



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



EVALUACIÓN DE CATALIZADORES $\text{CoMo/NiOBIA-ALÚMINA (SÍLICA)}$ EN
EL HIDROTRATAMIENTO DE UNA CARGA DE LCO, ENFOCADOS HACIA
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN

AUTOR: Ing. Pablo M. Bretto

TUTOR: Dr. Carlos F. Linares

Naguanagua, Julio 2016



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



EVALUACIÓN DE CATALIZADORES CoMo/NIOBIA-ALÚMINA (SÍLICA) EN
EL HIDROTRATAMIENTO DE UNA CARGA DE LCO, ENFOCADOS HACIA
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN

AUTOR: Ing. Pablo M. Bretto

**Trabajo presentado ante el Área de Estudios de
Postgrado de la Universidad de Carabobo para optar
al Título de Magíster en Ingeniería Ambiental**

Naguanagua, Julio 2016



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



EVALUACIÓN DE CATALIZADORES $\text{CoMo/NiO-BIA-ALUMINA}$ (SÍLICA) EN
EL HIDROTRATAMIENTO DE UNA CARGA DE LCO, ENFOCADOS HACIA
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN

AUTOR: Ing. Pablo M. Bretto

**Aprobado en el Área de Estudios de Postgrado de la
Universidad de Carabobo por los Miembros de la Comisión
Coordinadora del Programa:**

Naguanagua, Julio 2016



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



VEREDICTO

Nosotros, Miembros del Jurado designado para la evaluación del Trabajo de Grado titulado: EVALUACIÓN DE CATALIZADORES CoMo/NIOBIA-ALÚMINA (SÍLICA) EN EL HIDROTRATAMIENTO DE UNA CARGA DE LCO, ENFOCADOS HACIA REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN presentado por: Ing. Pablo M. Bretto para optar al Título de Magíster en Ingeniería Ambiental estimamos que el mismo reúne los requisitos para ser considerado como: APROBADO

Naguanagua, Julio 2016

DEDICATORIA

A mis padres

A mis hermanas

A mis sobrinos

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme permitido llevar a cabo esta investigación y darme fuerzas para alcanzar mis metas.

Al Prof. Carlos F. Linares, por brindarme la oportunidad de trabajar en este proyecto y por su tutoría técnica. Agradecido por todo el apoyo durante la realización de esta investigación.

A la Universidad de Carabobo, al permitirme realizar esta investigación dentro de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACyT).

A FONACIT, por el financiamiento prestado en el proyecto PAE N° 2011000797 denominado: “Valorización de Corrientes de LCO”.

A todas las personas e instituciones, que de alguna manera me ayudaron en la ejecución de esta investigación.

RESUMEN

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES CoMo/NIOBIA-ALÚMINA (SÍLICA) EN EL HIDROTRATAMIENTO DE UNA CARGA DE LCO, ENFOCADOS HACIA REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDROGENACIÓN

Autor: Ing. Pablo M. Bretto

Tutor: Dr. Carlos Felipe Linares

Fecha: Naguanagua, Julio 2016

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron las series de soportes de tipo $x\text{NbAl}$ y $x\text{NbSi}$ (con $x=0; 5; 10; 15$ y 20 %p/p de niobia) por el método de sol-gel. Se impregnaron con molibdeno (Mo) como fase activa y luego con cobalto (Co) como promotor, en una relación atómica de Mo/Co igual a 3. Se calcinaron las muestras a 450 °C para formar los precursores que fueron utilizados en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, hidrogenación (HID) de ciclohexeno e hidrotratamiento (HDT) de una carga real de LCO al 50 %v/v en decalina. Los soportes sintetizados fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido con energía de dispersión de rayos X (SEM-XEDS), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y área específica (BET). Adicional a estas técnicas, los precursores se caracterizaron por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). La carga de LCO se caracterizó antes y después del HDT por análisis elemental (CHNS), cromatografía líquida en columna y densidad. El análisis SEM-XEDS mostró que los soportes $x\text{NbAl}$ no presentaron segregación apreciable de fases de niobia en su matriz, sin embargo, en los sólidos $x\text{NbSi}$ se observó segregación de la niobia en todas las composiciones. Mediante las técnicas de FT-IR, DRX y XPS se encontraron fases características en la serie de catalizadores CoMo/ $x\text{NbAl}$ y CoMo/ $x\text{NbSi}$, tales como: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\alpha\text{-MoO}_3$ y $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. La incorporación de la niobia causó una mejor dispersión metálica de Mo en el catalizador soportado en 5NbAl; y un ligero incremento en el área específica de los precursores a una composición de 5 %p/p, luego cayó drásticamente. El test catalítico con las moléculas sonda, mostró que los catalizadores más activos fueron los catalizadores CoMo/5NbAl en la HDS de tiofeno con 57 ± 1 % de conversión y CoMo/10NbAl en la HID de ciclohexeno con $37,9\pm 0,7$ %, superando a los catalizadores de la serie CoMo/ $x\text{NbSi}$ y el CoMo/alúmina de referencia. En el HDT de una carga de LCO (50% v/v) se obtuvo que el mejor catalizador fue el CoMo/5NbAl, al remover en un $62,56\pm 0,03$ % el contenido de azufre, resultando ser la alternativa ambiental más atractiva para el mejoramiento de la calidad del aire como consecuencia del mejoramiento de la calidad del LCO.

Palabras clave: Alúmina, calidad del aire, hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrotratamiento, light cycle oil (LCO), niobia, sílica.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN	vii
ÍNDICE GENERAL	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
EL PROBLEMA	
Planteamiento del problema	3
Formulación del problema	8
Objetivos:	
Objetivo general	10
Objetivos específicos	10
Justificación	11
Delimitaciones	12
CAPÍTULO II	
MARCO TEÓRICO	
Antecedentes de la investigación	13
Bases teóricas:	
El progreso tecnológico y la contaminación ambiental	16
Regulaciones ambientales	17
La tecnología del hidrotratamiento (HDT)	19
Light Cycle Oil (LCO)	21
Moléculas sonda en el proceso de HDT	23
Generalidades de los catalizadores	24
Catalizadores convencionales de alúmina y sílica modificados con niobia	27
Técnicas de caracterización físico-químicas (SEM/XEDS, FT-IR, DRX, XPS y área específica BET)	29

CAPÍTULO III

Pág.

MARCO METODOLÓGICO

Tipo de investigación	32
Diseño de la investigación	32
Técnicas de recolección y procedimientos empleados:	
Caracterización de los precursores catalíticos de Co-Mo soportados sobre alúmina y sílica con relación niobia/[niobia+alúmina(sílica)] variable, por diferentes técnicas instrumentales	33
Síntesis del soporte alúmina con relación niobia/[niobia+alúmina] variable	33
Síntesis del soporte sílica con relación niobia/[niobia+sílica] variable	34
Caracterización de los soportes de las series xNbAl y xNbSi por diferentes técnicas instrumentales	35
Determinación del volumen húmedo de poros de los soportes sintetizados	38
Impregnación de los soportes de las series xNbAl y xNbSi con las soluciones de molibdeno y cobalto	39
Caracterización de los precursores catalíticos por diferentes técnicas instrumentales	40
Determinación del comportamiento catalítico de los precursores a través de moléculas modelo o sonda	41
Activación de los precursores catalíticos por sulfuración	41
Test catalítico con las moléculas sonda en un reactor de flujo continuo	42
Procesamiento de los datos	44
Análisis de la actividad catalítica de los mejores precursores en reacciones de hidrotratamiento de LCO	46
Test catalítico con la muestra de LCO en un reactor por carga	46
Análisis elemental CHNS de las muestras de LCO	47
Cromatografía líquida en columna	48
Comparación del comportamiento catalítico de los precursores preparados con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina en reacciones de hidrotratamiento de las moléculas modelo y LCO	48

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Caracterización de los precursores catalíticos de Co-Mo soportados sobre alúmina y sílica con relación niobia/[niobia+alúmina(sílica)] variable, por diferentes técnicas instrumentales	49
Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (XEDS) de los soportes sintetizados	49

	Pág.
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de los soportes y precursores catalíticos	54
Difracción de rayos X (DRX) de los soportes y precursores catalíticos	61
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de muestras seleccionadas	65
Análisis de área específica por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) de los soportes y precursores catalíticos	69
Determinación del comportamiento catalítico de los precursores en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas modelo o sonda	71
Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno	71
Reacción de hidrogenación (HID) de ciclohexeno	77
Análisis de la actividad catalítica de los mejores precursores en reacciones de hidrotratamiento de LCO	81
Comparación del comportamiento catalítico de los precursores preparados con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina en reacciones de hidrotratamiento de las moléculas modelo y LCO	89
CONCLUSIONES	96
RECOMENDACIONES	98
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
APÉNDICES	
Apéndice A. Datos necesarios para la preparación de los precursores catalíticos	106
Apéndice B. Patrones de difracción de referencia	108
Apéndice C. Cálculos típicos	109
Apéndice D. Resultados experimentales	111

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema típico del proceso de HDT	21
Figura 2. Diagrama del sistema empleado en la activación de los precursores y en el test catalítico de las moléculas sonda	42
Figura 3. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HDS de tiofeno	45
Figura 4. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HID de ciclohexeno	45
Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de los soportes 100Al, 100Si y 100Nb	50
Figura 6. Microscopía electrónica de barrido de los soportes 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl	51
Figura 7. Microscopía electrónica de barrido de los soportes 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi	52
Figura 8. Espectro infrarrojo de los soportes 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl	55
Figura 9. Espectro infrarrojo de los precursores catalíticos soportados sobre 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl	57
Figura 10. Espectro infrarrojo de los soportes 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi	58
Figura 11. Espectro infrarrojo de los precursores catalíticos soportados sobre 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi	59
Figura 12. Espectro infrarrojo del soporte y del precursor catalítico de niobia	60
Figura 13. Patrones de difracción de los soportes 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl	61
Figura 14. Patrones de difracción de los precursores catalíticos soportados sobre 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl	62
Figura 15. Patrones de difracción de los soportes 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi	64
Figura 16. Patrones de difracción de los precursores catalíticos soportados sobre 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi	64
Figura 17. Patrones de difracción del soporte y precursor catalítico de niobia	65
Figura 18. Efecto del contenido de niobia en el área específica de los soportes y precursores catalíticos soportados sobre 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl	69
Figura 19. Efecto del contenido de niobia en el área específica de los soportes y precursores catalíticos soportados sobre 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi	71
Figura 20. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb en la hidrodesulfuración de tiofeno	72
Figura 21. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb en la hidrodesulfuración de tiofeno	72
Figura 22. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los catalizadores soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb	74

	Pág.
Figura 23. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de tiofeno	75
Figura 24. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los catalizadores soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb	76
Figura 25. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb en la hidrogenación de ciclohexeno	77
Figura 26. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb en la hidrogenación de ciclohexeno	77
Figura 27. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los catalizadores soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb	78
Figura 28. Esquema de reacción de la hidrogenación de ciclohexeno	79
Figura 29. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los catalizadores soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb	81
Figura 30. Conversión del catalizador de referencia con respecto a los catalizadores soportados en 5NbAl y 15NbSi en la hidrodesulfuración de tiofeno	90
Figura 31. Conversión del catalizador de referencia con respecto a los catalizadores soportados en 10NbAl y 5NbSi en la hidrogenación de ciclohexeno	91
Figura 32. Comparación del contenido de azufre en el LCO después del hidrotreamiento utilizando los catalizadores soportados en las series xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia	92
Figura 33. Patrón de difracción de γ -Al ₂ O ₃ (JCPDS: 046-1215)	108
Figura 34. Patrón de difracción de SiO ₂ (JCPDS: 082-1575)	108
Figura 35. Patrón de difracción de T-Nb ₂ O ₅ (JCPDS: 030-0873)	108
Figura 36. Patrón de difracción de Al ₂ (MoO ₄) ₃ (JCPDS: 023-0764)	108
Figura 37. Patrón de difracción de CoMoO ₄ (JCPDS: 021-0868)	108
Figura 38. Patrón de difracción de α -MoO ₃ (JCPDS: 005-0508)	108

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones típicas del proceso de HDT para diferentes alimentaciones	19
Tabla 2. Principales reacciones en los procesos de HDT	20
Tabla 3. Algunos productos de reacción en el HDT de las moléculas modelo	24
Tabla 4. Condiciones de análisis de DRX	37
Tabla 5. Características de la columna cromatográfica	43
Tabla 6. Condiciones del análisis cromatográfico	43
Tabla 7. Análisis elemental de los soportes sintetizados por la técnica de XEDS	54
Tabla 8. Energía de enlace de algunos soportes y precursores catalíticos	66
Tabla 9. Dispersión de la fase activa (Mo) en algunos precursores catalíticos	68
Tabla 10. Ensayos catalíticos con diferentes sustratos utilizando el CoMo/10NbAl como catalizador	80
Tabla 11. Propiedades de la muestra de LCO	82
Tabla 12. Distribución de los componentes mayoritarios en el LCO	82
Tabla 13. Ensayos catalíticos preliminares a la muestra de LCO	83
Tabla 14. Hidrotratamiento de la muestra de LCO	86
Tabla 15. Cromatografía en columna de muestras seleccionadas de LCO antes y después del hidrotratamiento	88
Tabla 16. Características fisicoquímicas del catalizador de referencia CoMo/alúmina	89
Tabla 17. Actividad específica de los catalizadores soportados en 5NbAl, 10NbAl, 5NbSi y 15NbSi con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina	91
Tabla 18. Comparación en el rendimiento de productos con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina	92
Tabla 19. Masas requeridas para la síntesis de los soportes de la serie xNbAl	106
Tabla 20. Volumen de poros por humedad incipiente y masas de Mo y Co requeridas para la preparación de los precursores de la serie xNbAl	106
Tabla 21. Masas requeridas para la síntesis de los soportes de la serie xNbSi	107
Tabla 22. Volumen de poros por humedad incipiente y masas de Mo y Co requeridas para la preparación de los precursores de la serie xNbSi	107
Tabla 23. Conversión en función del tiempo de los catalizadores Co-Mo soportados en la serie xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia	111
Tabla 24. Rendimiento de los catalizadores Co-Mo soportados en la serie xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia en la HDS de tiofeno	112
Tabla 25. Rendimiento de los catalizadores Co-Mo soportados en la serie xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia en la HID de ciclohexeno	112

INTRODUCCIÓN

El progreso tecnológico y el acelerado crecimiento demográfico producen la alteración del medio ambiente, para ello es necesario que el hombre proteja los recursos renovables y no renovables tomando conciencia en que el saneamiento ambiental es fundamental para la vida sobre el planeta.

El aumento del parque automotriz en las ciudades, contribuye a incrementar los problemas de contaminación atmosférica como consecuencia de los gases contaminantes que se emiten por los tubos de escape. La calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por tal razón, con frecuencia, los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o decreto, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles.

El aceite de ciclo liviano o mejor conocido como light cycle oil (LCO), se considera un combustible diésel con una mezcla muy pobre en cetanos y alto contenido de azufre, lo que hace que tenga un bajo rendimiento de encendido de motor. En el contexto de rendimiento, en una refinería de combustibles limpios, el LCO es un problema, tanto en términos de la mezcla del producto como en el valor del mismo y sería de gran importancia tratarlo para utilizarlo como diésel, tanto para exportar como para uso en el mercado venezolano.

La tecnología del hidrot ratamiento (HDT) es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria para producir combustibles limpios, ya que tiene una gran importancia a nivel ambiental y económico.

Para mejorar la calidad de las cargas de LCO serán necesarias refinerías que aporten más capacidad de HDT. Es precisamente en estos procesos donde participan los catalizadores, los cuales juegan un papel muy importante y cuya efectividad se traduce en minimizar los costes en la refinación del crudo y sus derivados, enfrentando las exigencias ambientales que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de contaminantes.

Teniendo en cuenta este planteamiento, el propósito de esta investigación fue evaluar catalizadores Co-Mo soportados sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂ modificadas con Nb_xO_y en reacciones de HDT de una carga de LCO, para conocer el grado de remoción de los agentes contaminantes en el estado estacionario de reacción bajo las condiciones del proceso.

Esta investigación se encuentra estructurada en cuatro capítulos: el Capítulo I se refiere al planteamiento del problema, el objetivo general, los objetivos específicos y los argumentos que permitieron ratificar la importancia del tema tratado. En el Capítulo II, se expone el marco teórico que sustentó el estudio. El Capítulo III se muestra la metodología detallada que permitió el logro de los objetivos propuestos y el Capítulo IV contiene el análisis y discusión de los resultados obtenidos. Por último, se presentan las conclusiones y las recomendaciones para este Trabajo Especial de Grado de Maestría.

CAPÍTULO I

EL PROBLEMA

Planteamiento del problema

En la industria del petróleo, las cargas de aceite de ciclo liviano conocidas por sus siglas en inglés como LCO (Light Cycle Oil) son residuos líquidos generados en las refinerías cuando se utiliza el craqueo catalítico fluidizado (FCC) para convertir fracciones pesadas de hidrocarburos, provenientes de etapas anteriores de refinado, en productos livianos más valiosos (Betancourt *et al.*, 2013).

El proceso de FCC aumenta la producción de gasolina y por su creciente demanda a nivel mundial se tradujo en una mayor producción de LCO, el cual se había utilizado como una mezcla de aceites para calefacción, aceite combustible industrial y diésel, sin embargo, el aprovechamiento del gas natural y su creciente demanda en los últimos años redujo su uso para tales fines. Al mismo tiempo, la demanda de diésel está superando a la de otros combustibles para el transporte, por lo que las refinerías están utilizando cada vez más LCO como un componente de mezcla para el pool del diésel (Turaga & Chunshan, 2002).

El LCO tiene un índice bajo de cetano, alta densidad y compuestos de azufre, los cuales afectan negativamente la calidad del combustible diésel resultante,

limitando así su relación de mezcla (Rege *et al.*, 1991).

Las propiedades físico-químicas de las cargas de LCO dependen en gran medida de las condiciones de la alimentación y de la operación del proceso de FCC, pero actualmente representan un riesgo ambiental por su alto contenido de contaminantes (especialmente compuestos sulfurados y aromáticos) difíciles de remover por falta de catalizadores adecuados, entonces se recirculan mezclándola con el crudo pesado que entra al proceso para facilitar el transporte. Recircular las cargas de LCO sin tratamiento adecuado comprometen el tiempo de vida de los catalizadores en el proceso, promoviendo su desactivación con mayor frecuencia, por ende generando elevados costos de mantenimiento y mayor cantidad de desechos peligrosos por cada cambio de los lechos catalíticos (Rege *et al.*, 1991).

Para mejorar la calidad de las cargas de LCO, debido a su alto contenido de contaminantes serán necesarias refinerías que aporten más capacidad de hidrotratamiento (HDT) o de hidrocrqueo (Betancourt *et al.*, 2013).

El HDT es un proceso muy utilizado para reducir la concentración de heteroátomos principalmente azufre, nitrógeno, metales y aromáticos. Los compuestos de azufre junto a los de nitrógeno, son indeseables por ser los principales causantes de la lluvia ácida, acidificación de los cuerpos de agua y suelos, deterioro de materiales por su corrosividad, produciendo efectos perjudiciales sobre el ecosistema (Peraza, 2009).

La combustión del azufre contenido en los combustibles, generan aerosoles de sulfato por lo que la salud humana se ve afectada. Estudios epidemiológicos de la

Agencia de Protección Ambiental (EPA) han determinado que el tamaño medio de tales aerosoles ronda valores de 2,5 μm que ocasionan severos problemas en el sistema respiratorio, esto indica que la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados en los medios de transporte y en la industria (Peraza, 2009).

Los estándares sobre calidad del aire limitan las concentraciones máximas permisibles de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono. Por esta razón se han creado y modificado algunas legislaciones que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles, con el propósito de estimular el desarrollo de procesos y nuevas tecnologías que ayuden a cumplir los estrictos límites de emisiones adoptados (Centeno *et al.*, 1998).

La regulación ambiental venezolana (Decreto N° 638) establece como valores límites de calidad del aire para el SO_2 de 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y H_2S de 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Para las emisiones de contaminantes al aire por fuentes fijas de contaminación, dicha ley establece que en la actividad de refinación de petróleo el límite máximo para el SO_2 es 4200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en procesos de craqueo catalítico y para el H_2S es 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en productos provenientes de conversión profunda. La Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN) en su norma 662:1998, en cuanto a contenido de azufre se refiere, estipula como valores máximos 0,5 y 1,5 % peso para diésel mediano y pesado respectivamente y en la norma COVENIN 3457:1999 se exige un máximo de 0,06 % peso para la gasolina sin plomo en motores de combustión interna.

La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, porque incide directamente en la reducción del contenido de azufre en los combustibles. A medida que las normas sobre el contenido de azufre del combustible diésel se vuelvan más estrictas, el HDT de cargas de LCO será tema urgente en la industria de la refinería para cumplir con las especificaciones previstas (Betancourt *et al.*, 2013).

El reto para abordar las cargas de LCO es grande, ya que es bien conocido que la HDS de LCO es mucho más difícil que la del gasóleo de destilación directa (SRGO) debido a su gran contenido de compuestos aromáticos (refractarios) y las especies de nitrógeno que son también fuertes inhibidores para la reacción de HDS (Choi *et al.*, 2003). Además, la hidrogenación (HID) es necesaria para reducir su contenido de compuestos aromáticos e insaturados, requiriéndose un proceso de HDT profundo para obtener combustibles libres de contaminantes evitando desmejorar sus propiedades como combustible (Azizi *et al.*, 2013).

Es precisamente en estos procesos donde participan los catalizadores, los cuales juegan un papel muy importante y cuya efectividad se traduce en minimizar los costes en la refinación del crudo y sus derivados, enfrentando las exigencias ambientales que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de contaminantes (Ramírez & Roa, 2006).

Los catalizadores convencionales más empleados en los procesos de HDT son los sulfuros metálicos de los grupos VIB (Mo, W) promovido por los sulfuros metálicos del grupo VIIIB (Co, Ni), soportado sobre γ -alúmina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) o zeolita

de alta superficie específica. Los sulfuros de Co(Ni)-Mo(W) soportados sobre γ - Al_2O_3 son los catalizadores más empleados por las industrias en el proceso de HDT. Extensos estudios y nuevos ensayos se realizan para mejorar el desempeño de los catalizadores convencionales, aplicando nuevos métodos de preparación, sustituyendo los promotores convencionales por otros metales, adicionando un tercer elemento al catalizador o adoptando un nuevo soporte en lugar de la γ - Al_2O_3 convencional (Figueredo, 2002).

Varios investigadores han publicado estudios sobre el uso del pentóxido de niobio o niobia (Nb_2O_5) como catalizador o como componente del catalizador. El Nb_2O_5 , debido a su considerable acidez, ha sido utilizado como un soporte para catalizadores bifuncionales, que tiene actividad tanto ácida como hidrogenante (Rocha *et al.*, 2006).

Las propiedades ácidas de las entidades NbS_x se han encontrado como una fase activa interesante para la HDS representando una alternativa de mejoramiento de las propiedades de la γ - Al_2O_3 como el incremento en el número y fuerza de sitios ácidos de Lewis, así como la formación de sitios ácidos de Brønsted y una mayor reducibilidad, sulfuración y dispersión de las especies de Mo sobre la superficie (Romero *et al.*, 2003).

Se conoce que los catalizadores Mo/ SiO_2 tienen una baja actividad de HDS debido a la aglomeración de las especies de Mo sobre la superficie del soporte. Por lo tanto, la promoción de las propiedades superficiales de la SiO_2 con Nb_2O_5 será de

gran importancia para favorecer la mejora de los sitios activos del metal (Damyanova *et al.*, 2002, 2003).

Teniendo en cuenta este planteamiento, el propósito de esta investigación es evaluar catalizadores Co-Mo soportados sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂ modificados con Nb₂O₅ en reacciones de HDT de una carga de LCO, para conocer el grado de remoción de los agentes contaminantes en el estado estacionario de reacción bajo las condiciones del proceso.

Las actividades de este proyecto de investigación se realizaron en la Unidad de Investigación de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET) del Dpto. de Química (FACyT) de la Universidad de Carabobo, asociados al Proyecto FONACIT: PAE N° 2011000797 denominado: “Valorización de Corrientes de LCO”.

Formulación del problema

Las grandes reservas de crudo pesado y extrapesado existentes han hecho que Venezuela y otros países intensifiquen su interés por desarrollar nuevas tecnologías de refinación de estos tipos de crudo, sin embargo, el contenido de impurezas en los crudos venezolanos dificulta su procesamiento, además de los grandes costos asociados al reemplazo de equipos y los retos ambientales que estos sugieren.

La demanda de destilados medios de alta calidad, diésel para el transporte y combustible para aviones ha venido creciendo significativamente en los últimos años. Con el fin de satisfacer esta demanda creciente de combustible diésel, las refinerías

están aumentando la severidad de la operación de la FCC, esto aumenta la producción de LCO, que se puede utilizar como un componente de mezcla en el pool del diésel.

El LCO, tiene un índice bajo de cetano, alta densidad, azufre, compuestos insaturados y aromáticos. Estas propiedades afectan negativamente la calidad del combustible diésel resultante trayendo consigo repercusiones ambientales.

El HDT surge como respuesta a los nuevos requerimientos tecnológicos en la refinación de crudo, hidrocraqueo y reformado catalítico, utilizado para reducir la concentración de heteroátomos y aromáticos, constituyéndose uno de los procesos más practicados en las refinerías modernas para afrontar las exigencias ambientales que se imponen.

Por ello se plantea el desarrollo de catalizadores alternos que en función de sus propiedades químicas y texturales puedan mejorar la eficiencia, selectividad y reducir costos de los procesos en comparación con los utilizados convencionalmente, para generar refinados que causen menor repercusión en el ambiente.

Las propiedades químicas del Nb_2O_5 han motivado su evaluación en la presente investigación, incorporándolo en las estructuras de los soportes convencionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 , para después evaluar la actividad de estos catalizadores CoMo/soportados en el HDT de una carga de LCO, con la finalidad de mejorar la calidad del LCO y disminuir las repercusiones ambientales que en la actualidad genera.

Objetivos de la investigación

Objetivo General

Evaluar catalizadores soportados de CoMo/niobia-alúmina y CoMo/niobia-sílica en el hidrotratamiento de moléculas modelo y una carga de LCO, enfocados hacia reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación.

Objetivos Específicos

1. Caracterizar los precursores catalíticos de Co-Mo soportados sobre alúmina y sílica con relación niobia/[niobia+alúmina(sílica)] variable, por diferentes técnicas instrumentales.
2. Determinar el comportamiento catalítico de los precursores en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas modelo o sondas.
3. Analizar la actividad catalítica de los mejores precursores en reacciones de hidrotratamiento de LCO.
4. Comparar el comportamiento catalítico de los precursores preparados con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina en reacciones de hidrotratamiento de las moléculas modelo y LCO.

Justificación

Realizando el tratamiento adecuado a las cargas de LCO se promueve el cumplimiento de las especificaciones ambientales y técnicas que señala el Decreto 638 y la norma COVENIN 662:1998, generando un menor impacto ambiental por emisiones que desmejoran la calidad del aire y por ende la calidad de vida.

El LCO al tener una menor cantidad de contaminantes adquiere un importante valor comercial y prolongará la vida útil de los catalizadores, reduciendo costos de mantenimiento y la cantidad de material peligroso generado.

El desarrollo de esta investigación tiene gran relevancia social, dado que al tener catalizadores que influyen positivamente en el ambiente, se cumplen con las legislaciones y normativas ambientales, permitiendo un desarrollo sustentable y la preservación de los recursos naturales en el mundo.

En cuanto a las implicaciones prácticas, aporta conocimientos a la industria petrolera y petroquímica mediante el desarrollo de catalizadores que persigan igualar o mejorar las propiedades de los catalizadores utilizados convencionalmente y que ayuden a generar un menor impacto ambiental. Además, esta investigación coopera con el avance del Proyecto FONACIT: PAE N° 2011000797 denominado: “Valorización de Corrientes de LCO”.

El aporte teórico se manifiesta al mostrar el proceso de HDT, la influencia de los catalizadores en dicho proceso y la importancia de conocer los aspectos que se deben considerar al seleccionar un catalizador. El desarrollo de nuevos soportes catalíticos

asienta y reafirma las bases para futuras investigaciones que busquen mejorar la calidad de fracciones del crudo y sus derivados manteniendo, armonía con el medio ambiente.

Por último, las implicaciones metodológicas que surgen por esta investigación, son el desarrollo de nuevas alternativas para la eliminación del azufre de compuestos orgánicos, fundamentado en el HDT para la remoción de estos compuestos no deseados en las fracciones de crudo y sus derivados, ofreciendo soportes catalíticos que pueden presentar propiedades químicas y características texturales apropiadas que ayuden a generar combustibles limpios con menor impacto ambiental.

Delimitaciones

Esta investigación estuvo orientada a evaluar catalizadores Co-Mo soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 incorporando en sus estructuras el Nb_xO_y a varias composiciones, para determinar su comportamiento catalítico y desempeño en reacciones de HDT de una carga de LCO.

Para determinar el comportamiento catalítico de los precursores sintetizados, se realizaron reacciones de HDS y HID debido a que sólo se cuentan con dichos sistemas de reacción. Las condiciones de operación y los métodos cromatográficos con las que se realizaron los ensayos son típicos de los equipos de HDT de la Unidad de Investigación SIMMET.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Antecedentes de la investigación

Betancourt *et al.* (2013), Universidad Central de Venezuela (UCV), estudiaron el efecto de la incorporación de vanadio (0,5; 1 y 2 %p/p de vanadio) por el método impregnación incipiente en catalizadores NiMo/Al₂O₃ para reacciones de HDT de muestras de LCO (1,2 % de S; 0,2 % de N y 33 %p/p en aromáticos), enfocados en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación de aromáticos (HDA). Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), medidas de área específica (BET) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), y evaluados en un reactor de lecho fijo. Los catalizadores promovidos por vanadio presentan una alta actividad hacia la HDS y HDN, y relativamente baja hacia la HDA. El catalizador V(1)-NiMo logra la mayor conversión: 83,1 % en HDS y 95 % en HDN, superando al comercial NiMo (46,1 y 87 % respectivamente). Esta investigación aporta información relevante sobre la metodología de reacción y patrones comparativos para las técnicas de caracterización de los catalizadores y el LCO. Así como también, sobre la interacción de la fase MoS₂ sobre la superficie del soporte en los medios de reacción.

Azizi et al. (2013), Universidad King Fahd de Arabia Saudí, hidrotrataron LCO (4,7 ppm de S; 214 ppm de N y 72,5 %p/p en hidrocarburos aromáticos) en un reactor por carga utilizando catalizadores NiMo y CoMo soportados sobre diferentes superficies: Al₂O₃, ACZ (zeolita) y TiO₂, enfocados en HDS y HDA. Los catalizadores fueron caracterizados por medidas de área específica, volumen de poros y tamaño promedio del poro mediante por las isothermas de absorción de BET, junto a la fuerza ácida de sus sitios por TPD con NH₃. Los catalizadores mostraron alta actividad en HDS (remoción entre 95,8-99,5 %) y la HDA se encontró entre 47-55 %, ambos máximos alcanzados por el NiMo/TiO₂, el cual exhibió la menor acidez (0,15 mmol/g). Esta investigación expone propiedades relevantes sobre el rol de parámetros superficiales de los catalizadores en reacciones de HDT del LCO y se establece como patrón comparativo en este proyecto.

El Kady et al. (2011), Instituto Egipcio de Investigación del Petróleo, estudiaron los diferentes mecanismos de reacción en la deshidrogenación del ciclohexeno usando una serie de catalizadores MoO₃/Al₂O₃ variando la densidad atómica de Mo, estos fueron caracterizados por FT-IR, DRX, BET y TPR. Los test catalíticos se llevaron a cabo en ausencia de H₂ en un reactor de lecho fijo. Los resultados indicaron que las especies oxídicas de Mo se dispersaron como una monocapa hasta 4,04 atom Mo/nm², donde alcanzó una conversión máxima de 85,62%. Se evidenció que los mecanismos de reacción dependen de la dispersión del MoO₃ sobre el soporte. Esta investigación aporta conocimiento detallado sobre los mecanismos de

reacción y la influencia de las fases de Mo en reacciones con ciclohexeno, interés de este proyecto de grado.

Trakarnpruk *et al.* (2008), Universidad Chulalongkorn de Tailandia, estudiaron al catalizador no soportado de MoS_2 en la HDS de dos cargas: LCO (310 ppm de S y 5 %p/p de aromáticos) y gasóleo de primera destilación (SRGO) (6100 ppm de S, 80 ppm de N y 30 %p/p de aromáticos). El catalizador fue caracterizado por DRX, microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (SEM-XEDS) y BET y su actividad catalítica fue evaluada en un reactor por carga específicamente en HDS por la reactividad de compuestos refractarios de la familia del benzotiofeno (BT). Se alcanzaron conversiones del 70 % en la HDS de ambas cargas, sin embargo, varió la reactividad de las especies benzotiofénicas, lo cual se atribuyó a la influencia de los compuestos aromáticos. Este estudio se incluye como aporte por el suministro de información sobre la influencia de los compuestos aromáticos en la HDS de LCO, así como el rol de la especie MoS_2 , puntos importantes de interés en este proyecto de grado.

Rocha *et al.* (2006), Universidad de Caén en Francia, evaluaron el efecto de las propiedades del MoS_2 soportado sobre Al_2O_3 (Al), Nb_2O_5 (Nb) y $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NbAl) preparados por impregnación. La HDS de tiofeno (TIOF) y la HDN de 2,6-dimetilanilina (DMA) se realizó en un micro-reactor de flujo continuo. Las técnicas de caracterización fueron FT-IR, DRX y BET. Comprobaron que la incorporación de Nb aumenta la actividad en la HDS (efecto sinérgico). La mejor actividad en la HDS y HDN la presentó el Mo/Nb y el Mo/NbAl tuvo el mejor carácter hidrogenante. El

aporte que detalla este estudio, se basa en el efecto sinérgico de las especies sulfuradas de Nb y Mo en reacciones de HDT de moléculas modelo, las propiedades texturales y ácidas de los soportes, sirviendo de patrón comparativo sobre el diseño de los catalizadores CoMo/NbAl de este proyecto de grado.

Bases teóricas

El progreso tecnológico y la contaminación ambiental

El progreso tecnológico y el acelerado crecimiento demográfico producen la alteración del medio ambiente, llegando en algunos casos a atentar contra el equilibrio natural de la Tierra, para ello es necesario que el hombre proteja los recursos renovables y no renovables tomando conciencia en que el saneamiento ambiental es fundamental para la vida sobre el planeta. La contaminación puede surgir a partir de ciertas manifestaciones de la naturaleza (fuentes naturales) o bien debido a los diferentes procesos productivos del hombre (fuentes antropogénicas) que conforman las actividades de la vida diaria (Castaneda, 2006).

El aumento del parque automotriz en las ciudades, contribuye a incrementar los problemas de contaminación atmosférica como consecuencia de los gases contaminantes que se emiten por los tubos de escape. Los principales contaminantes liberados por los automóviles son: monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos no quemados (HC) y compuestos de plomo. Los vehículos que utilizan motores de ciclo diésel (camiones y autobuses)

además liberan partículas sólidas en forma de hollín que da lugar a los humos negros (García, 2009).

La contaminación de origen industrial se caracteriza por la gran cantidad de contaminantes producidos en las distintas fases de los procesos industriales y por la variedad de los mismos. Por otra parte, en los focos de emisión industriales se suelen combinar las emisiones puntuales, fácilmente controlables, con emisiones difusas de difícil control. Los tipos de contaminantes producidos por los focos industriales dependen fundamentalmente del tipo de proceso de producción empleado, de la tecnología utilizada y de las materias primas usadas (García, 2009).

Regulaciones ambientales

En Venezuela, este soporte legal lo comprende principalmente la Constitución de la República Bolivariana de Venezuela (1999), así como las leyes y normas promulgadas en este aspecto, siendo uno de los medios que se dispone para lograr convertir en realidad las estrategias de la lucha contra la contaminación atmosférica.

El texto constitucional hace énfasis sobre la preservación del ambiente y conservación del equilibrio ecológico, como instrumento para impulsar el desarrollo sustentable del país, estos principios se encuentran contenidos de manera expresa en el artículo 127. Por otro lado, la Ley Orgánica del Ambiente (2006) en su artículo 12, enfatiza el trabajo conjunto entre el Estado y la sociedad para lograr una adecuada calidad ambiental que beneficie el desarrollo y bienestar tanto de los seres humanos como de los demás elementos del ambiente.

El Decreto N° 638 (1999) tiene como objetivo establecer las normas para el mejoramiento de la calidad del aire y la prevención y control de la contaminación atmosférica, producidas por fuentes fijas y móviles capaces de generar emisiones gaseosas y partículas. Mientras que, los combustibles venezolanos usados en motores de combustión interna tanto de gasolina como diésel cumplen las especificaciones dictadas por la Comisión Venezolana de Normas Industriales en COVENIN 3457:1999 (máximo de 0,06 % p/p de azufre en la gasolina) y 662:1998 (máximos 0,5 y 1,5 % p/p de azufre para el diésel mediano y pesado respectivamente).

A nivel internacional, las modificaciones aprobadas en 1990 en el Acta del Aire Limpio (CAA) en los límites máximos de contaminantes permitidos en los combustibles, hacen prever una drástica reducción de las cantidades máximas de estos contaminantes en gasolina, diésel y combustibles en general en un corto plazo (Rodríguez, 2012).

Las regulaciones de la Agencia de Protección Ambiental de Estado Unidos (EPA) establecen una reducción importante en el contenido de azufre de los combustibles diésel y en los niveles de emisiones de vehículos y motores diésel. Desde 2006, se estipuló que todo combustible diésel producido o importado sea de calidad ultra baja en azufre (ULSD), es decir, 15 ppm de azufre. El ULSD está remplazando al diésel bajo en azufre (LSD), que contiene un máximo de 500 ppm de azufre. Desde el 1 de diciembre de 2010, todo el combustible diésel en venta, sea o no para uso automotriz, debe ser del tipo ULSD (Rodríguez, 2012).

La tecnología del hidrotratamiento (HDT)

La tecnología del hidroprocesamiento fue desarrollada en los años veinte en Alemania para hidrogenación de gas y sus derivados. Y en este momento ha llegado a ser uno de los procesos catalíticos más importantes en la industria del petróleo en términos de consumo de catalizadores. El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles limpios (Centeno *et al.*, 1998).

Estas reacciones típicamente se llevan a cabo sobre catalizadores CoMo o NiMo sulfurados a 350-450 °C y 35-250 atm de presión parcial de hidrógeno (Castaneda, 2006) como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones típicas del proceso de HDT para diferentes alimentaciones

Alimentación	Temperatura (°C)	Presión parcial de H₂ (atm)	LHSV (h⁻¹)
Nafta	320	10-20	3-8
Kerosen	330	20-30	2-5
Gasóleo atmosférico	340	25-40	1,5-4
Gasóleo de vacío	360	50-90	1-2
Residuo atmosférico	370-410	80-130	0,2-0,5
Gasóleo pesado de vacío	380-410	90-140	1-2
Residuo de vacío	400-440	100-150	0,2-0,5

Adaptado por Castaneda, L. (2006) de Topsoe *et al.* (1996)

En general, una unidad de HDT puede ser diseñada para admitir distintas cargas o alimentaciones mediante el uso de hidrógeno como correctivo, y cumplir una o varias de las siguientes funciones descritas en la Tabla 2 (Miguel & Passini, 2010).

Tabla 2. Principales reacciones en los procesos de HDT

Proceso	Remoción
HDM	Remoción de metales de la carga (desmetalización), como níquel, vanadio, sílice, sodio, hierro, arsénico, calcio, plomo y fósforo.
HDS	Remoción de azufre (hidrodesulfuración), que al reaccionar con el hidrógeno forma sulfuro de hidrógeno.
HID	Reacciones de saturación de olefinas (hidrogenación), las cuales son veloces y altamente exotérmicas.
HDN	Remoción de nitrógeno (hidrodesnitrógenación). A diferencia de la saturación de olefinas, es una reacción lenta y levemente exotérmica, que convierte piridinas y metilaminas en amoníaco y cadenas de hidrocarburos.
HDO	Remoción de compuestos de oxígeno (como los fenoles) produciendo benceno y agua.

Centeno *et al.* (1998). III Taller Iberoamericano de catalizadores para la protección ambiental en la región Iberoamericana

Se estudian principalmente las reacciones de HDS y HID, que se logra mediante la hidrogenación de los compuestos de azufre. En este proceso, los mercaptanos, sulfuros y disulfuros reaccionan con facilidad en forma exotérmica en contacto con el hidrógeno, mientras que los compuestos tiofénicos, benzotiofénicos y dibenzotiofénicos son más difíciles de remover. Así, se producen los compuestos saturados o aromáticos correspondientes, que liberan sulfuro de hidrógeno y consumen hidrógeno (Miguel & Passini, 2010).

En las últimas dos décadas las tecnologías de refinación han cambiado significativamente y las reacciones de HDT, en particular, tienen una gran importancia a nivel ambiental y económico (Castaneda, 2006). En la Figura 1 se muestra un esquema sencillo del proceso de HDT en las refinerías modernas.

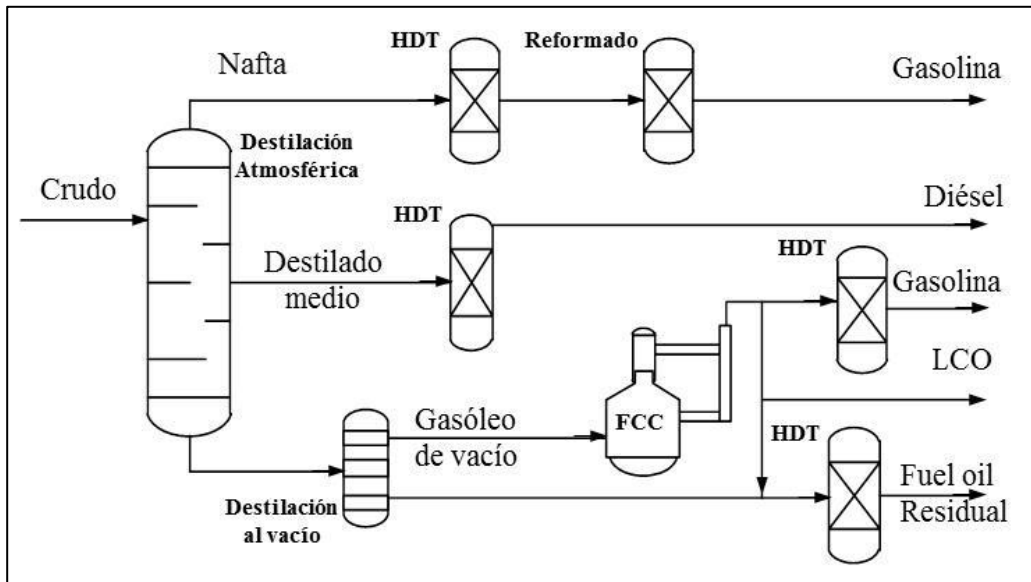


Figura 1. Esquema del proceso típico de HDT

Adaptado por Castaneda (2006) de Castaneda *et al.* (1999)

Light Cycle Oil (LCO)

En la industria del petróleo, las cargas de aceite de ciclo liviano conocidas por sus siglas en inglés como LCO (Light Cycle Oil) son residuos líquidos generados en las refinerías cuando se utiliza el craqueo catalítico fluidizado (FCC) para convertir fracciones pesadas de hidrocarburos, provenientes de etapas anteriores de refinado, en productos livianos más valiosos (Betancourt *et al.*, 2013).

El proceso de FCC aumenta la producción de gasolina y por su creciente demanda a nivel mundial se tradujo en una mayor producción de LCO. El LCO se había utilizado como una mezcla de aceites para calefacción, aceite combustible industrial y diésel. Sin embargo, el aprovechamiento del gas natural y su creciente demanda en los últimos años redujo la demanda de combustibles para la calefacción y la generación de energía, que conlleva al desuso del LCO para tales fines. Al mismo

tiempo, la demanda de diésel está superando a la de otros combustibles para el transporte, por lo que las refinerías están utilizando cada vez más LCO como un componente de mezcla para el pool del diésel (Turaga & Chunshan, 2002).

En líneas generales, el LCO se considera un combustible diésel con una mezcla muy pobre de componentes y alto contenido de azufre, lo que hace que tenga un bajo rendimiento de encendido de motor. Por lo cual, ha sido utilizado para ser mezclado con combustibles pesados, reajustando la viscosidad del mismo y ayudando en el proceso de destilado (Turaga & Chunshan, 2002).

En el contexto de rendimiento, en una refinería de combustibles limpios, el LCO es un problema, tanto en términos de la mezcla del producto como en el valor del mismo y sería de gran importancia tratarlo para utilizarlo como diésel, tanto para exportar como para uso en el mercado venezolano (Betancourt *et al.*, 2013).

Las propiedades físico-químicas de las cargas de LCO dependen en gran medida de las condiciones de la alimentación y de la operación del proceso de FCC; en general presenta un bajo índice de cetano, entre 15 y 25, el contenido de azufre promedio oscila entre 0,2 a 2,5 % p/p de los cuales una parte significativa se trata de compuestos refractarios lo que hace que el proceso de HDT sea complicado. Por otro lado, el contenido de aromáticos está alrededor de 70 % y mayoritariamente son aromáticos con dos anillos, mientras que, el contenido de compuestos nitrogenados es una cifra importante entre 100 y 750 ppm. Pero actualmente no pueden ser aprovechadas para obtener beneficios económicos directamente, por su alto contenido

de contaminantes difíciles de remover a falta de catalizadores adecuados (Betancourt *et al.*, 2013).

Las cargas de LCO sin tratamiento adecuado comprometen el tiempo de vida de los catalizadores en el proceso, promoviendo su desactivación con mayor frecuencia, por ende generan elevados costos de mantenimiento y mayor cantidad de desechos peligrosos por cada cambio de los lechos catalíticos. Para mejorar la calidad de las cargas de LCO serán necesarias refinerías que aporten más capacidad de hidrotratamiento o de hidrocraqueo (Betancourt *et al.*, 2013).

Moléculas sonda en el proceso de HDT: tiofeno y ciclohexeno

El tiofeno es el compuesto orgánico más ampliamente usado como modelo en la reacción de HDS a nivel de laboratorio ya que representan un buen modelo no excesivamente reactivo como los tioles ni presenta grandes impedimentos estéricos como los dibenzotiofenos. Sus derivados sustituidos con sus cadenas alifáticas son los más abundantes en los crudos (Ramírez & Roa, 2006).

En investigaciones como las de El Kadi *et al.* (2011), Ahmed & Menoufy (2009), Chiranjeevi *et al.* (2008) y Garg *et al.* (2008); se han estudiado los mecanismos de HID de ciclo-olefinas como el ciclohexeno y las funcionalidades de los catalizadores CoMo y NiMo sobre diferentes soportes. Al igual que el tiofeno, el ciclohexeno es una molécula sencilla con pocos productos de reacción y fáciles de analizar sin usar condiciones severas de reacción.

Tabla 3. Algunos productos de reacción en el HDT de las moléculas modelo

Proceso	Productos
Hidrodesulfuración de tiofeno	H ₂ S, butadieno, isómeros de buteno y butano.
Hidroconversión de ciclohexeno	Ciclohexano, benceno, isómeros de metilciclopenteno, metilciclopentano e hidrocarburos de bajo peso molecular.

Adaptado de El Kadi *et al.* (2011) y Ramírez & Roa (2006)

Generalidades de los catalizadores

Son materiales que transforman un reactivo en productos mediante un ciclo continuo y repetido de pasos elementales, hasta una última etapa en la cual el catalizador se regenera a su forma original, pero esto no quiere decir que no sufre transformaciones durante el proceso. Su función es disminuir la barrera de energía potencial que los reactivos deben sobrepasar para la formación de productos (Peraza, 2009).

Dependiendo en la fase donde se encuentra el catalizador con respecto a los reactivos, se puede considerar que existen dos tipos de procesos catalíticos: homogéneo, si el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase; y heterogéneo si el catalizador y los reactivos se encuentran en fases distintas. De acuerdo al método de preparación, los catalizadores se pueden clasificar en soportados si requieren de cuatro etapas fundamentales: impregnado, secado, calcinado y activación del soporte; o en másicos si preparan, por lo general, a través de precipitación homogénea en solución (Peraza, 2009).

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de Mo soportado. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente, se han empleado catalizadores convencionales Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre (Centeno *et al.*, 1998).

La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación. La asociación de los sulfuros en los catalizadores de HDT aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales, este efecto se denomina sinergia catalítica. Para explicar el fenómeno de sinergia es necesaria una investigación profunda de los cambios que una fase activa adicional induce en la estructura de la superficie de otra fase activa, y la influencia mutua de los sulfuros sobre la coordinación de los metales en la superficie, entre otros aspectos (Centeno *et al.*, 1998).

La activación se lleva a cabo con compuestos sulfurados como CS₂ o H₂S en presencia o no de hidrógeno. Las temperaturas de sulfuración generalmente empleadas se encuentran entre los 300 y 500 °C (Castillo, 2003).

Peraza (2009) expone que existen ciertas características que debe poseer un catalizador para ser empleado en un proceso químico, entre las más importantes están:

Actividad: es la propiedad que tiene un catalizador de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador a las mismas condiciones de operación (temperatura, presión, concentración, etc).

Selectividad: es la propiedad que tiene un catalizador de favorecer la producción de una especie entre un conjunto de productos de reacción.

Estabilidad: es la propiedad que tiene un catalizador de mantener sus cualidades durante un tiempo de uso lo suficientemente largo para poder aplicarlo industrialmente. Una excelente estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos, frecuentemente presentes en las corrientes de reactivos que han de transformarse.

García (2009), explica que los catalizadores heterogéneos están constituidos generalmente por diferentes elementos que cumplen funciones especiales en su actividad catalítica:

El soporte: Es una sustancia generalmente inactiva, que al incorporarla en catalizadores débiles, logra conferir resistencia a las condiciones de reacción (estabilidad térmica, resistencia mecánica y dureza), disminuyendo con esto la sinterización, lo cual no es más que el reblandecimiento o aglomeración de las partículas de metales por efecto de calentamiento a una temperatura muy por debajo de su punto de fusión.

Fase activa: es el principal constituyente responsable de la actividad catalítica, produciendo la aceleración de la reacción química.

Promotores: son sustancias químicas que se adicionan al catalizador para mejorar su actividad, selectividad y estabilidad. Poseen muy baja o ninguna actividad catalítica por sí solos, pero al acompañar a la fase activa forman uniones sinérgicas.

El incremento en la actividad puede ser de tipo físico, por la estabilización de las propiedades estructurales del sólido; o de carácter químico o electrónico, favoreciendo la transferencia electrónica entre los reactivos y el catalizador. En general, se adicionan en una proporción muy inferior a la del componente activo.

Catalizadores convencionales de alúmina y sílica modificados con niobia

La alúmina constituye una clase de material extremadamente importante para muchas reacciones catalíticas, puede actuar como catalizador o como soporte para otros metales. Son ampliamente utilizados en la catálisis por su bajo costo, estabilidad a temperaturas relativamente altas y su versatilidad en la obtención de estructuras porosas (Santos, 2008).

La fase más utilizada es la γ - Al_2O_3 , un material amorfo con una estructura de espinela defectuosa, con capas de iones O^{2-} en un sistema cerrado cúbico y capas de iones Al^{3+} , algunas con estructura tetraédrica y otras octaédricas. La alúmina se puede obtener con diferentes propiedades morfológicas y texturales, dependiendo de las condiciones empleadas durante su síntesis (Santos, 2008).

La sílice amorfa es un sistema de unidades policondensadas de partículas elementales cuyo tamaño y empaquetamiento son factores determinantes en su estructura y textura. Las partículas elementales consisten de una red de tetraedros de silicio, SiO_4 . En la superficie, se mantiene la configuración tetraédrica del silicio debido a los grupos hidroxilos. La sílice tiene muchas aplicaciones: como adsorbente, como catalizador, como soporte de catalizadores metálicos, así como para la formación de óxidos mixtos (Asomoza, 1993).

La textura porosa de la sílice caracterizada por el área específica, el volumen de poros y el diámetro de poros, dependen del tamaño y el empaquetamiento de las partículas elementales (Asomoza, 1993).

El pentóxido de niobio (Nb_2O_5), niobia o también llamado ácido nióbico por sus fuertes propiedades ácidas sobre las superficies, ha sido utilizado como catalizador, como soporte o como modificador de propiedades metálicas, lo que lo convierte en un material atractivo para la catálisis (Santos, 2008).

Venezuela desde el 2009, es conocida por poseer importantes reservas de coltán (mineral de óxido de niobio y tantalio), un recurso no renovable altamente estratégico. En el extremo oeste del estado Bolívar, específicamente en la zona del Río Parguaza, se ha confirmado que existen yacimientos de este mineral al igual que de caolín y granito (Datos Sobre Economía, 2010).

En algunos sistemas, la niobia produce un aumento notable en la actividad y en la vida de los catalizadores cuando son adicionados en pequeñas cantidades o como

promotor, presentando efectos favorables sobre óxidos de metales de transición (Rocha *et al.*, 2006).

Las propiedades ácidas de las entidades NbS_x se han encontrado como una fase activa interesante para la HDS representando una alternativa de mejoramiento de las propiedades de la $\gamma-Al_2O_3$ como el incremento en el número y fuerza de sitios ácidos de Lewis, así como la formación de sitios ácidos de Brønsted y una mayor reducibilidad, sulfuración y dispersión de las especies de Mo sobre la superficie (Romero *et al.*, 2003).

Se conoce que los catalizadores Mo/SiO₂ tienen una baja actividad de HDS debido a la aglomeración de las especies de Mo sobre la superficie del soporte. Por lo tanto, la promoción de las propiedades superficiales de la SiO₂ con Nb₂O₅ será de gran importancia para favorecer la mejora de los sitios activos del metal (Damyanova *et al.*, 2002, 2003).

Técnicas de caracterización físico-químicas

Microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM/XEDS)

Es la técnica analítica de superficies más ampliamente usada. Se producen imágenes de alta resolución de la topografía de la superficie con una excelente profundidad de campo. La intensidad de electrones retrodispersados puede ser correlacionada con el número atómico del elemento en el volumen de muestreo. Por

lo tanto, se puede conseguir información elemental cualitativa, es decir, la composición elemental (Surface Science Western, 2013).

Espectroscopia de infrarrojo-transformada de Fourier (FT-IR)

Es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de adsorbentes y catalizadores o de especies adsorbidas sobre ellos y tiene el poder de señalar los sitios catalíticamente activos. Las sustancias orgánicas e inorgánicas, además de absorber luz en la región visible y ultravioleta, también absorben energía en la región infrarroja del espectro electromagnético. La característica más resaltante de la espectroscopia infrarroja, es la posibilidad de identificar los grupos funcionales de un compuesto. Sin embargo, hay que señalar que es una técnica destructiva, ya que la muestra debe ser preparada mezclándola con KBr (Rubinson & Rubinson, 2001).

Difracción de rayos X (DRX)

En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un patrón característico de rayos X de una sustancia, lo que constituye su huella distintiva. Esto permite la identificación en su estado puro o como constituyente de una mezcla. El método permite conocer la estructura cristalina de los sólidos sintetizados o periodicidad de los arreglos estructurales y determinar si hay cambios posibles en la difracción de los soportes modificados. El fenómeno de rayos X es descrito por la Ley de Bragg (Rubinson & Rubinson, 2001).

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Es una técnica para el análisis químico de la superficie de un material. La XPS puede medir la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y estado electrónico de los elementos de un material. Los espectros XPS se obtienen por irradiación de una superficie sólida con un haz de rayos X mientras se mide simultáneamente la energía cinética y los electrones que se emiten desde la parte superior de 1 a 10 nm del material que está siendo analizado (Surface Science Western, 2013).

Análisis de área específica por el método BET

El área específica representa el área que el sólido exhibe a los reactivos. Involucra tanto la superficie interna como externa correspondiente a los poros. Se determina por medio de la adsorción física de un gas inerte, usualmente N₂, sobre el sólido a temperatura constante y se expresa en m²/g. El principio de la medición consiste en la determinación del punto cuando una capa monomolecular cubre la superficie del sólido. Mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), es posible determinar el área específica (m²/g) de los precursores catalíticos través de la adsorción física de un gas a temperatura constante (Rubinson & Rubinson, 2001).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

Tipo de investigación

Según Hernández *et al.* (2006), esta investigación es de tipo explicativa en su nivel de profundidad, ya que además de describir los fenómenos involucrados en el proceso de hidrotratamiento se explica el comportamiento de sus variables, estableciendo una relación causa-efecto al variar la composición de niobia en los precursores y analizando su efecto en el proceso de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas sonda y LCO, orientados a solucionar un problema ambiental y la búsqueda de mejoras sobre futuras ejecuciones.

Esta investigación empleó el razonamiento deductivo poniendo énfasis en la teoría y/o modelos teóricos, explicación y abstracción de los antecedentes propuestos antes de recoger datos experimentales.

Diseño de la investigación

Por la estrategia metodológica, el diseño de la investigación es de tipo experimental, enfocada en variar la relación niobia/[niobia+alúmina(sílica)] de los catalizadores Co-Mo soportados en el proceso de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas sonda y LCO, obteniendo respuestas que se traducen en

el comportamiento catalítico de los precursores preparados, para la posterior evaluación de los datos experimentales.

Técnicas de recolección datos y procedimientos empleados

La ejecución del estudio implicó una serie de actividades que permitieron recolectar la información requerida, las cuales son presentadas a continuación:

Caracterización de los precursores catalíticos de Co-Mo soportados sobre alúmina y sílica con relación niobia/[niobia+alúmina(sílica)] variable, por diferentes técnicas instrumentales.

En esta primera fase se realizó la síntesis vía sol-gel de dos series de soportes: alúmina (xNbAl) y sílica (xNbSi) con composición de niobia (Nb_2O_5) variable, donde “x” representa el valor de la relación porcentual en masa de Nb_2O_5 , tal como se describe:

Síntesis del soporte alúmina con relación niobia/[niobia+alúmina] variable

Los soportes xNbAl de composición $x = 5, 10, 15$ y 20% p/p de Nb_2O_5 se sintetizaron siguiendo la metodología propuesta por Santos (2008).

A partir de oxalato de niobio amoniacal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ de $27,6 \%$ p/p expresado como Nb_2O_5 , se prepararon 25 mL de una solución de concentración tal que permita la obtención de los sólidos con la relación másica en Nb_2O_5 requerida, ésta fue añadida lentamente en $17,40 \pm 0,05 \text{ mL}$ de una solución comercial de clorhidróxido de aluminio (HessaChemical) al 10% p/p expresado como Al_2O_3 , manteniendo agitación vigorosa y una temperatura de $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

El pH de la mezcla fue elevado en torno a $6,8 \pm 0,1$ adicionando hidróxido de amonio NH_4OH (LeVitre, 25 %).

El gel obtenido se mantuvo en condiciones de síntesis durante 2 h, para luego ser lavada con agua destilada hasta pH neutro y la prueba de cloruros resultase negativa; se filtró al vacío y se secó en una estufa a $60,0 \pm 0,1$ °C por 24 h. Las partículas del sólido fueron pulverizadas en un mortero.

Los óxidos mixtos ($x\text{NbAl}$) fueron obtenidos por tratamiento térmico del material a 600 ± 1 °C durante 5 h y una rampa de calentamiento de 3 °C/min. Los sólidos fueron almacenados en recipientes limpios y secos.

Los óxidos monometálicos de aluminio (100Al) y niobio (100Nb) fueron preparados a partir de sus sales respectivas, bajo las mismas condiciones de síntesis y tratamiento térmico antes descritas.

Síntesis del soporte sílica con relación niobia/[niobia+sílica] variable

Los soportes $x\text{NbSi}$ de composición $x = 5, 10, 15$ y 20 % p/p de Nb_2O_5 se sintetizaron siguiendo la metodología propuesta por Tarley *et al.* (2010).

En $16,0 \pm 0,2$ mL de una solución al 50 %v/v de tetraetilortosilicato TEOS (Merck, 98%)/etanol anhidro, se agregaron $2,00 \pm 0,01$ mL de ácido clorhídrico HCl 3,5 M, esta mezcla fue mantenida en condiciones de reflujo y agitación constante durante 3 h a 60 ± 1 °C (etapa de pre-hidrólisis).

Transcurridas las 3 h, se adicionan $5,00 \pm 0,01$ mL de una solución de etóxido de niobio $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Merck, 99%)/etanol anhidro de concentración tal que permita la obtención de los sólidos con la relación másica en Nb_2O_5 requerida. El sistema se

mantuvo en condiciones de reflujo y agitación constante durante 2 h a 60 ± 1 °C. Luego se detuvo el calentamiento y se dejó reposar la mezcla durante 12 h.

El solvente se evaporó lentamente a 60 ± 1 °C hasta la gelificación y posterior formación de partículas, estas se lavaron con etanol anhidro y después con agua destilada.

Para eliminar cualquier residuo orgánico, el sólido se sometió a digestión ácida en $20,0\pm 0,2$ mL de una solución 1:1 de ácido nítrico HNO_3 (Merck, 76 %) durante 24h. Finalmente el sólido se secó a 60 ± 1 °C en una estufa durante 24 h. Las partículas del sólido fueron pulverizadas en un mortero y almacenadas en un recipiente limpio y seco.

El soporte de sílica (100Si) fue preparado a partir de su precursor (TEOS), bajo las mismas condiciones de síntesis y tratamiento descrito.

Caracterización de los soportes de las series xNbAl y xNbSi por diferentes técnicas instrumentales

Microscopía electrónica de barrido acoplada con la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM/XEDS)

Una pequeña cantidad de los soportes previamente pulverizados fueron fijados a los portamuestras por medio de un adhesivo conductor. Las muestras de xNbAl se colocaron en portamuestras de grafito y las muestras de xNbSi se colocaron en portamuestras de aluminio.

Cada serie fue colocada en el carrusel del equipo para ser sometidas al pretratamiento, el cual se realiza en un rango de temperatura entre 100 y 180 °C y 100

y 240 bar, luego de 30 min se realizó la microscopía electrónica de barrido y el análisis elemental. El equipo utilizado fue un MEB Philips XL30 ubicado en el Laboratorio de Superficies del Instituto Universitario de Tecnología (IUTEC), Gran Caracas.

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Las muestras fueron preparadas utilizando bromuro de potasio anhidro (KBr) como base a una relación 1:3 de muestra:KBr. Los sólidos se colocaron en un mortero ágata para ser mezclados uniformemente, posteriormente se llevó la mezcla a una prensa con la finalidad de formar una fina pastilla, la cual se analizó utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo (Shimadzu, FTIR-8400S) ubicado en el Laboratorio de Instrumental del Dpto. de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT).

Los análisis de FT-IR se realizaron con el fin de determinar la presencia de los grupos funcionales y las bandas características de cada compuesto en un rango de barrido entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras se prepararon siguiendo el método del polvo, el cual consiste en colocar el sólido correctamente pulverizado en la muesca circular de un portamuestra. Luego, y con ayuda de una placa de vidrio se compacta el sólido hasta llenar completamente la muesca con el polvo obteniendo una superficie plana.

El exceso de sólido es retirado de los alrededores de la muesca. El portamuestra es colocado en el difractor y posteriormente se hace pasar un haz de rayos X monocromáticos proveniente de un tubo de cobre.

En este análisis se utilizó un difractor de rayos X (Siemens, D5005) ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Centro de Oceanología y Estudios Antárticos del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). En la Tabla 4 se muestran las condiciones.

Tabla 4. Condiciones de análisis de DRX

Parámetros	Valores
Radiación de cobre: CuK (α). λ .	1,5456 Å
Voltaje	40 Kv
Intensidad de corriente	30 mA
Velocidad de goniómetro	3,0° (2 θ /min)
Ángulo de barrido	Entre 5° y 90° (2 θ)

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los análisis se realizaron utilizando radiación no-monocromática de Al K α a una potencia nominal de 300 W. La presión durante la obtención de los espectros fue del orden de 10⁻⁸ mbar. El espectro completo del análisis (survey) no proporciona mayor información, la cuantificación se realiza con la región o señal característica de cada elemento. El survey se realiza para identificar que elementos están presentes en la muestra a nivel superficial. Para cuantificar se toma para cada elemento sólo la región de interés, realizando un mayor número de scans, originando una señal menos ruidosa con relación al survey.

La calibración de la energía de enlace se efectuó fijando como referencia la componente de C 1s de mayor intensidad en 284,6 eV. Se empleó un instrumento marca Specs GmbH con un analizador de energía cinética modelo Phoibos 150 ubicado en el Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo (INTEVEP).

Análisis de área superficial específica por el método BET

Una pequeña parte de la muestra fue previamente pesada y se colocó cuidadosamente en un portamuestra, éste se acopló al equipo, para ser pre-tratado a 250 °C por 4 h, bajo flujo de nitrógeno gaseoso (30 mL/min). Luego se disminuyó la temperatura a -196 °C usando un baño criogénico de nitrógeno líquido. Finalmente se retiró el baño criogénico y se calentó a la temperatura ambiente. Todos los datos quedaron registrados en un software que arrojó como resultado el área específica para cada muestra.

El equipo utilizado fue un analizador de área específica (Quantachrome, Quantasorb) basado en el método de un solo punto. Este análisis fue realizado en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Centro de Química, ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Determinación del volumen húmedo de poros de los soportes sintetizados

La determinación del volumen húmedo de poros se realizó de la siguiente manera:

- a) Se colocó aproximadamente 1 g de cada sólido en cápsulas de Petri previamente identificadas, procurando extenderlos sobre toda la superficie.

- b) Se llenó un cilindro graduado de 10 mL con agua destilada y con ayuda de una micropipeta se añadió gota a gota el agua sobre el sólido contenido en las cápsulas.
- c) Se repitió la adición de agua destilada hasta que todo el sólido estuvo completamente húmedo y se registró el volumen de agua destilada gastado.
- d) El valor obtenido corresponde al volumen aproximado de solución necesario para impregnar el volumen poroso de cada sólido (mL/g de sólido).

Los sólidos empleados en la determinación del volumen de poros, se colocaron en la estufa a una temperatura de $60,0 \pm 0,1$ °C por 24 h, con la finalidad de eliminar el agua ocluida.

Impregnación de los soportes de las series $x\text{NbAl}$ y $x\text{NbSi}$ con las soluciones de molibdeno y cobalto

La impregnación de los soportes con heptamolibdato de amonio tetrahidratado $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 99%) y nitrato de cobalto (II) hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%) se realizó por el método de humedad incipiente:

- a) Se colocó aproximadamente 1 g de cada sólido en cápsulas de Petri previamente identificadas, procurando extenderlos sobre toda la superficie.
- b) Se llenó un cilindro graduado de 10 mL con la solución de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de una concentración tal, que cuando fuese añadido un volumen correspondiente al volumen húmedo de poros de cada soporte, este fuese un 15 % p/p como MoO_3 .

- c) Cada solución se añadió gota a gota con una micropipeta al sólido respectivo hasta completar su volumen de poros, agitando cuidadosamente para dispersar la solución.
- d) Se dejaron secando los sólidos por 24 h a temperatura ambiente en un sitio limpio y resguardado del polvo.
- e) Se desprendieron los sólidos de la superficie de las cápsulas y fueron pulverizados en un mortero para llevar a cabo la siguiente impregnación con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- f) Se prepararon soluciones de Co de una concentración tal, que cumplieren con la relación atómica Mo/Co igual a 3. El procedimiento para impregnar los sólidos con estas soluciones fue el mismo que el utilizado con la sal de Mo.
- g) Luego de estar secos los sólidos, se desprendieron de la superficie de las cápsulas y fueron pulverizados en un mortero.
- h) Finalmente, los sólidos secos se calcinaron en una mufla a 450 °C con rampa de calentamiento de 3 °C/min por 4 h, para obtener los precursores catalíticos con las especies oxídicas del Mo y Co.
- i) Los precursores catalíticos se almacenaron en recipientes limpios y secos, previamente identificados.

Caracterización de los precursores catalíticos por diferentes técnicas instrumentales

Se realiza la caracterización de los precursores catalíticos utilizando diferentes técnicas instrumentales, cuyos procedimientos ya fueron expuestos en la fase de caracterización de los soportes.

Determinación del comportamiento catalítico de los precursores a través de moléculas modelo o sonda

Activación de los precursores catalíticos por sulfuración

La activación de los precursores se efectuó *in situ* utilizando un reactor de vidrio Pirex provisto de una placa porosa sobre la cual se sostiene el lecho catalítico. La activación se realizó usando CS₂ (Riedel-de Haën, 99%) como agente sulfurante, el cual se descompone como muestra la reacción 1:



El procedimiento para la sulfuración fue el siguiente:

- a) El reactor se cargó con $200,0 \pm 0,1$ mg del precursor catalítico a activar.
- b) Se montó el reactor de manera tal de seguir el esquema en la Figura 2.
- c) El sistema se sometió a un calentamiento bajo corriente de N₂ a 100 mL/min, desde temperatura ambiente hasta 150 °C. Se cambió el flujo de N₂ por H₂ y se elevó la temperatura gradualmente hasta 400 °C.
- d) Al llegar a 400 °C, se reguló el flujo de H₂ para que este fuese de 100 mL/min, estas condiciones se mantuvieron durante toda la sulfuración.
- e) Se envió un flujo de 10 mL/h de solución sulfurante CS₂/n-C₇ al 10% v/v que se mezcló con la corriente de H₂. A partir de ese momento, se dejaron transcurrir 2 h para completar el proceso de sulfuración.
- f) Terminado el proceso, se cerró el flujo de la solución sulfurante y se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura de reacción del test catalítico.

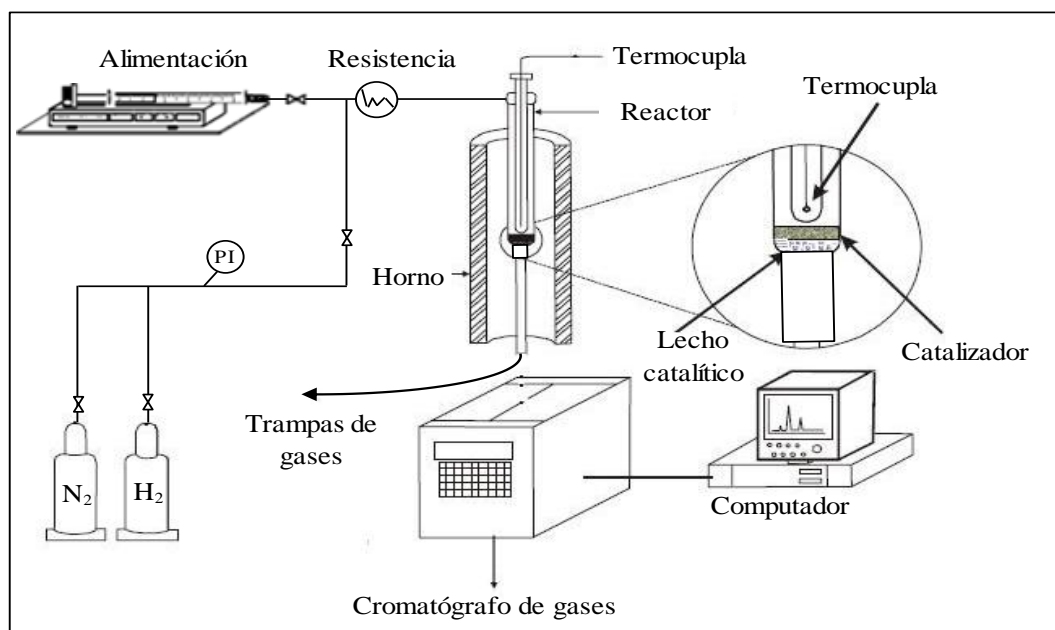


Figura 2. Diagrama del sistema empleado en la activación de los precursores y en el test catalítico de las moléculas sonda

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición (FACyT)

Test catalítico con las moléculas sonda en un reactor de flujo continuo

Una vez realizada la sulfuración, se llevó a cabo la reacción de HDS a una temperatura de 350 °C y a presión atmosférica. El flujo de carga fue de 0,5 mL/h de solución de tiofeno (Aldrich, 99%) en n-C₇ al 6 % v/v y un flujo de H₂ de 900 mL/h como gas de arrastre.

Transcurridos 15 min desde que se dio paso al flujo de carga, se procedió a evaluar el progreso de la reacción llevando los productos a un cromatógrafo de gases modelo Varian 3800 para su análisis, las características de la columna del equipo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de la columna cromatográfica

Parámetros	Valores
Modelo	Varian CP-Sil 5 CB
Tipo	Capilar
Fase estacionaria	Dimetilpolisiloxano
Longitud	25 m
Diámetro externo	0,25 mm
Diámetro de flujo	0,25 μ m
Componentes que separa	HC, HCA, CA

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición (FACyT)

Se continuó analizando muestras de los productos de reacción cada 7 min durante 3 h o hasta que el cálculo de la conversión del tiofeno se mantuviese constante. Las condiciones del análisis se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones del análisis cromatográfico

Parámetros	Valores
Presión en la columna	10 psi
Flujo de columna	1,1 mL/min
Temperatura del puerto de inyección	200 °C
Temperatura de la columna	50 °C
Temperatura del detector	250 °C

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición (FACyT)

Al finalizar el test de HDS se reactivó el catalizador con un flujo de agente sulfurante bajo las condiciones descritas en la sección anterior, para después proceder con el test catalítico de HID de ciclohexeno (Aldrich, 99%) en n-C₇ al 6 % v/v durante 3 horas tal y como se describió en esta sección.

Procesamiento de los datos

Para el cálculo del tiofeno o ciclohexeno convertido en el tiempo por los catalizadores en la reacción de HDS o HID respectivamente, se utilizó la ecuación 1:

$$X_i = \left(\frac{n_{oi} - n_i}{n_{oi}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

X_i = Conversión del reactivo i en el tiempo de reacción t, Adim

n_{oi} = Área inicial del reactivo i sin reaccionar (moles de i iniciales), u.a.

n_i = Área del reactivo i a tiempo t en la salida del reactor (moles de i a un tiempo t), u.a.

El comportamiento catalítico en función al tiempo se determinó a partir de los valores de área debajo del pico correspondiente al tiofeno o ciclohexeno observados en los cromatogramas a lo largo de 3 h de reacción.

Para el cálculo del rendimiento de productos en el estado estacionario hacia algún producto en específico de la reacción en estudio, se utilizó la ecuación 2:

$$R_j = \frac{P_j}{n_{oi}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

R_j = Rendimiento del producto j en el estado estacionario, Adim

P_j = Área del producto j en el estado estacionario (moles del producto j), u.a.

Con el método empleado en esta investigación (Tabla 6), se observó que el tiofeno aparece en un tiempo de retención cercano a 2,53 min, mientras que el pico

del área considerablemente grande que se ubica alrededor de los 3,00 min corresponde al n-heptano, los demás picos de menor tamaño corresponden a los productos de la reacción, tal como se muestra en la Figura 3. En el caso del ciclohexeno, este apareció en un tiempo de retención de 2,68 min (Figura 4).

Algunos productos de reacción fueron identificados utilizando patrones puros y/o mezclas de ellos, tal y como muestran las figuras 3 y 4.

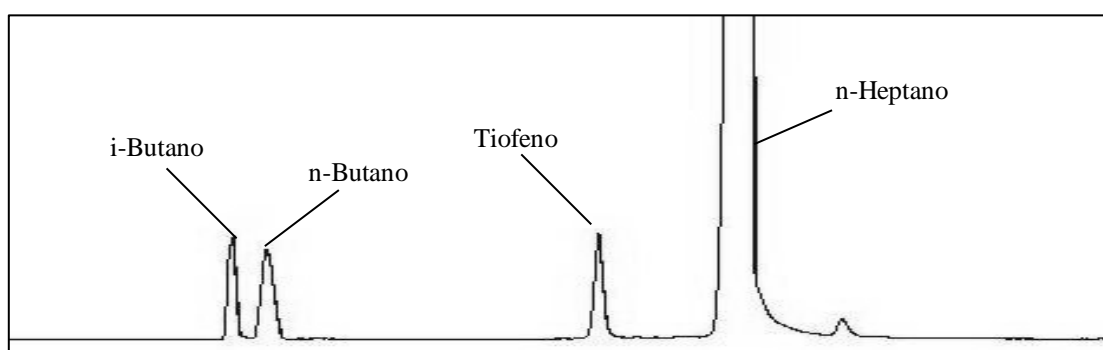


Figura 3. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HDS de tiofeno

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición (FACyT)

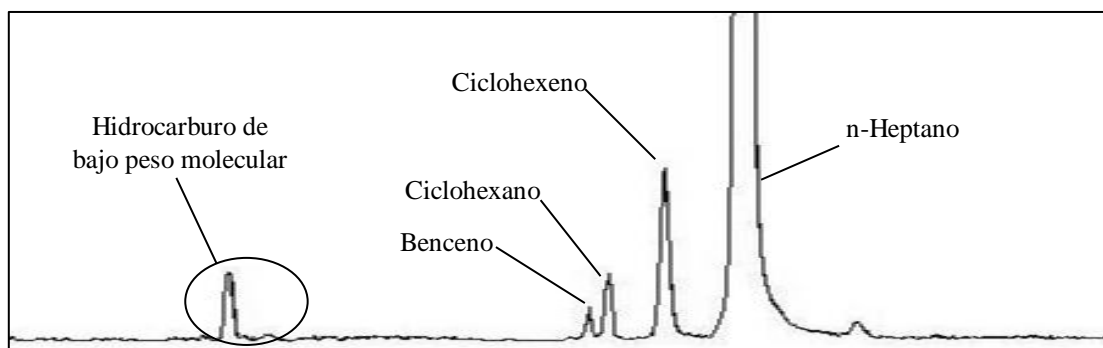


Figura 4. Cromatograma típico obtenido en la reacción de HID de ciclohexeno

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición (FACyT)

Análisis de la actividad catalítica de los mejores precursores en reacciones de hidrotratamiento de LCO

Test catalítico con la muestra de LCO en un reactor por carga

Se llevó a cabo reacciones de HDT, en un reactor por carga a escala de laboratorio, a condiciones severas de presión y temperatura. El sistema estaba constituido por un reactor de cabezal fijo de acero inoxidable de 25 mL de capacidad, marca PARR modelo 4848, con agitación mecánica y un controlador independiente de temperatura.

El reactor se acopló a una línea de suministro de H₂ y a una trampa de gases. El procedimiento para realizar las reacciones fue el siguiente:

- a) Se cargó el vaso del reactor con 600,0±0,1 mg del catalizador seleccionado y luego 12,0±0,3 mL de LCO al 50% v/v en decalina (Riedel-de Haën, 99%) previamente pesada.
- b) Se cerró el reactor ajustando todas las tuercas dispuestas para tal fin y colocando el anillo de seguridad.
- c) La purga del oxígeno dentro del reactor se realizó con un flujo bajo de H₂ durante 5 min con descarga a la trampa de gases, luego se cerraron todas las válvulas a excepción de la alimentación de H₂.
- d) Lentamente se suministró H₂ al sistema hasta alcanzar 300±30 psig de presión inicial y se cerró la válvula de suministro.
- e) Se activó la agitación en 300±1 rpm y el control de temperatura en 300±1 °C.

- f) Tras alcanzar las condiciones de reacción se inició el conteo del tiempo de operación, el cual fue de 2 h.
- g) Al culminar el tiempo de reacción se detuvo la agitación y el calentamiento, dejando reposar el sistema hasta alcanzar temperatura ambiente.
- h) Lentamente se despresurizó el sistema con descarga a la trampa de gases.
- i) Se abrió el reactor y cuidadosamente se descargó la mezcla resultante para su posterior pesada y separación del catalizador de la fase líquida.
- j) Las muestras hidrotratadas se almacenaron en frascos ámbar para su posterior análisis.

Análisis elemental CHNS de las muestras de LCO

Para conocer la composición másica elemental de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) antes y después de la reacción de HDT, se utilizó un equipo de análisis elemental CHNS Vario MacroCUBE provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) que emplea helio como gas de referencia y oxígeno (O₂) para la combustión.

La calibración del equipo fue realizada con sulfanilamida como patrón estándar. Se analizaron aproximadamente 60 mg de cada muestra de LCO por duplicado. La temperatura de análisis fue de 1150 °C, la presión de entrada de O₂ fue de 2,5 bar y la presión del helio a través del equipo fue ajustada entre 1200 y 1250 mbar.

El equipo se encuentra en el laboratorio de la unidad de investigación del SIMMET en el Dpto. de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT).

Cromatografía líquida en columna

Para conocer la composición de compuestos saturados, aromáticos y resinas en el LCO antes y después del HDT, se realizó la cromatografía líquida en columna de muestras seleccionadas. Se empacó una columna con sílice gel (fase estacionaria), previamente activada a 140 °C durante 24 h, tomando una relación másica de 1:30 muestra/sílice gel y como fase móvil se usaron solventes de diferente polaridad. Se añadió la muestra de LCO por la parte superior de la columna y se comenzaron a eluir cuidadosamente los componentes de la muestra por afinidad a los diferentes solventes, en este orden: n-hexano (saturados), tolueno (aromáticos) y metanol (resinas). A las fracciones se les extrajo el solvente mediante un proceso de evaporación en una plancha de calentamiento. Por último, se determinó la masa de cada una de las fracciones separadas.

Comparación del comportamiento catalítico de los precursores preparados con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina en reacciones de hidrotratamiento de las moléculas modelo y LCO

Luego de haber obtenido los comportamientos catalíticos respectivos para cada catalizador en las reacciones de HDS y HID de moléculas sonda y posterior HDT de la muestra de LCO, se procedió a compararlos contra un catalizador de referencia probado bajo las mismas condiciones de reacción.

El catalizador de referencia fue suministrado por la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Caracterizar los precursores catalíticos de Co-Mo soportados sobre alúmina y sílica con relación niobia/[niobia+alúmina(sílica)] variable, por diferentes técnicas instrumentales

Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (XEDS) de los soportes sintetizados

En la Figura 5 se presentan las micrografías SEM de los soportes 100Al, 100Si y 100Nb, con una magnificación de 30 y 50 veces (izquierda y derecha respectivamente).

Las partículas de 100Al muestran ser agregados de diferentes geometrías y dimensiones, algunas presentan bordes redondeados, con un tamaño promedio alrededor de 500 μm sin señales de aglomeración entre ellas.

Las imágenes de 100Si indican partículas de morfología similar a las de 100Al, no se observan bordes redondeados y las partículas más grandes sugieren ser de un tamaño promedio ligeramente menor a los 500 μm . Por otro lado, el sólido 100Nb se observa como un conjunto de partículas muy pequeñas de forma redondeadas que forman aglomeraciones de dimensiones cercanas a los 500 μm .

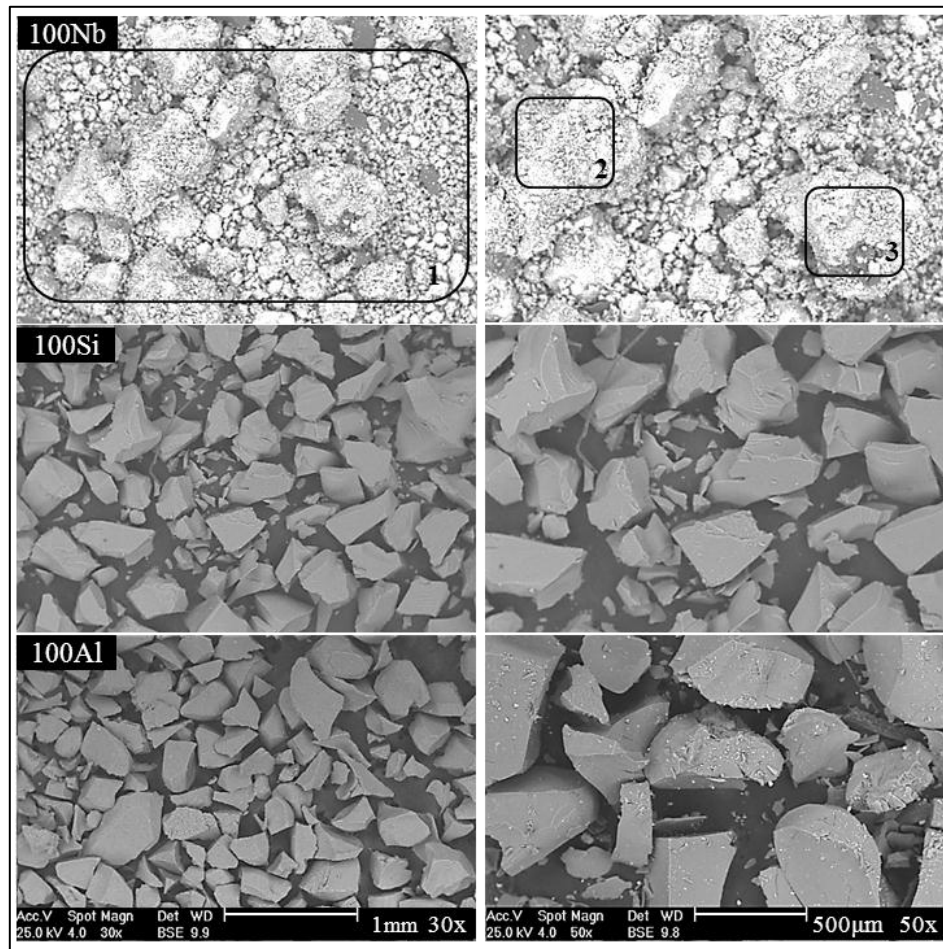


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de los soportes 100Al, 100Si y 100Nb

Las micrografías SEM de la serie xNbAl se muestran en la Figura 6, con una magnificación de 50 y 200 veces (izquierda y derecha respectivamente). Estas muestran una morfología similar al sólido 100Al, donde se aprecian partículas tanto de bordes redondeados como de bordes perfilados. El tamaño promedio de las partículas se incrementa con el contenido de niobia, exceptuando al sólido 20NbAl que sugiere tener un tamaño promedio similar al sólido 5NbAl.

El detalle de algunas de las partículas se exhibe en la magnificación de 200x. El corte de una partícula de 5NbAl señala una morfología irregular y compacta, mientras

que en el sólido 10NbAl se muestra una partícula compuesta por capas. Las superficies de las partículas de 15NbAl poseen numerosas depresiones y en el sólido 20NbAl se observan todas las características anteriormente descritas.

En el nivel de magnificación estudiado, el material parece homogéneo sin segregación apreciable de fases de niobia en la matriz.

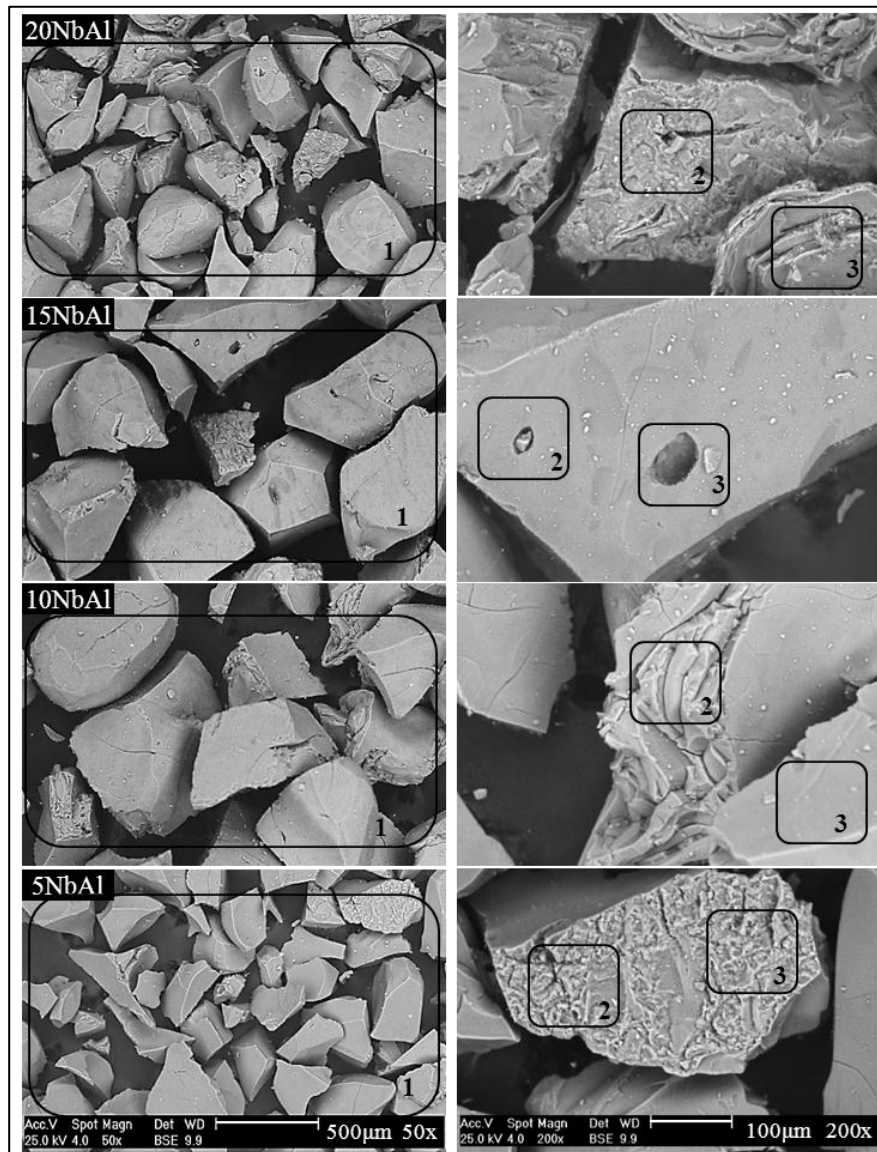


Figura 6. Microscopía electrónica de barrido de los soportes 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl

Las micrografías SEM de la serie xNbSi se muestran en la Figura 7, con una magnificación de 30x (izquierda) y 200x (derecha). Con una baja magnificación (30x) se puede apreciar la aglomeración de partículas de niobia (de color blanco) en la superficie de la sílica, que se incrementa en la medida que se incorpora más niobia al sistema. Este estudio muestra que la serie xNbSi sintetizada no es homogénea.

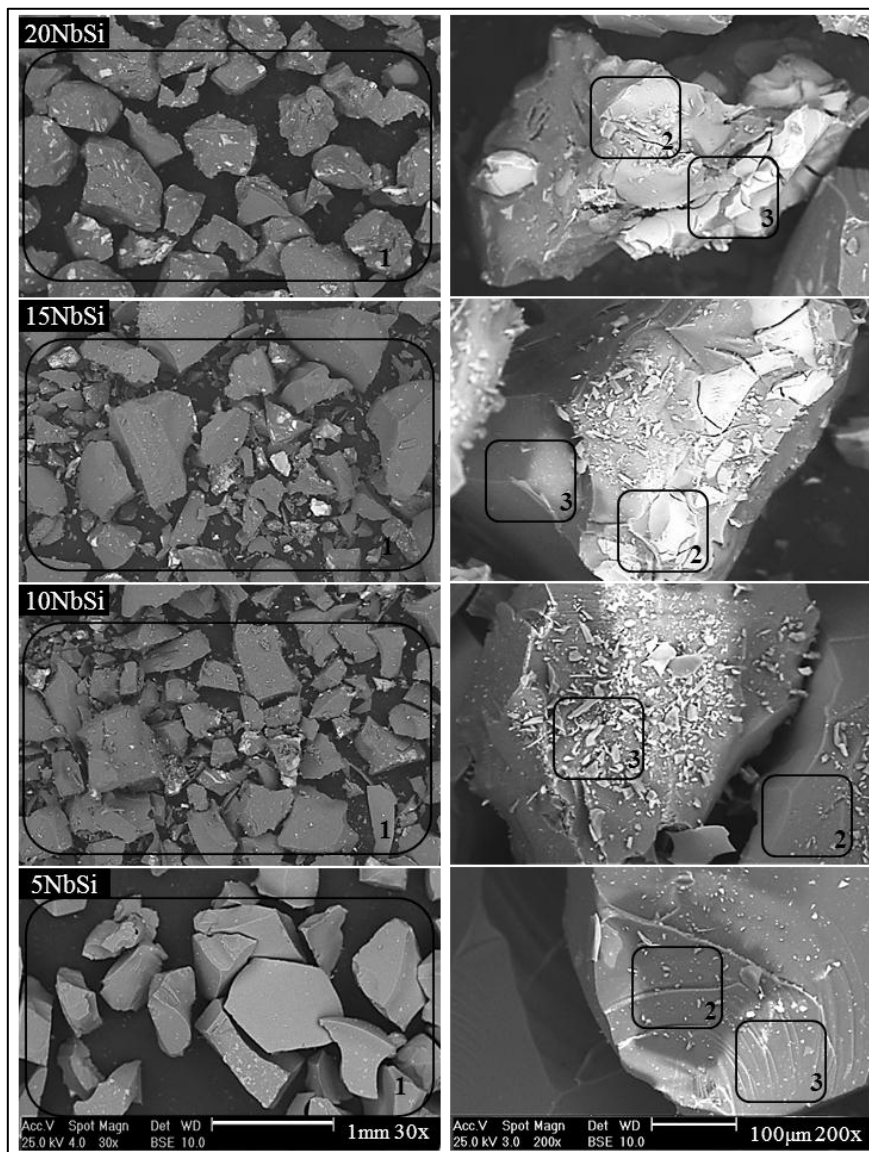


Figura 7. Microscopía electrónica de barrido de los soportes 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi

La segregación de la niobia no es uniforme en todas las partículas y en cuanto a la distribución de sus tamaños, se observa mucho más uniforme en los sólidos 5NbSi y 20NbSi en comparación a los otros.

A mayor magnificación (200x) se observa la clara segregación de la fase de niobia en la matriz de la sílica. El sólido 5NbSi parece poseer mayor homogeneidad que en los otros materiales de la serie. En 10NbSi hay una acumulación de niobia finamente particulada en la superficie, hasta que en los sólidos 15NbSi y 20NbSi se tienen incrustaciones de niobia, cuyo tamaño se aproxima a los 100 μm .

El contenido másico de niobio atómico en los soportes sintetizados se obtuvo por análisis elemental mediante la técnica de espectroscopia de energía de dispersión de rayos X (XEDS) mostrado en la Tabla 7.

El contenido de cloro (Cl) detectado proviene de los reactivos utilizados en la síntesis. En el caso de la serie xNbSi se utilizó HCl en la etapa de pre-hidrólisis del TEOS, y clorhidróxido de aluminio en la serie xNbAl, sólo en esta última serie se detectó Cl a excepción del soporte 100Al.

En este análisis se tomaron dos puntos adicionales (áreas 2 y 3) sobre la muestra en general (área 1) en las micrografías SEM, para tener idea de la homogeneidad de los materiales, ya que no se analizó un conjunto de micrografías estadísticamente significativo de las muestras.

En el caso de la serie xNbAl (Figura 6) la composición general de niobio (área 1) se encuentra ligeramente por debajo de las composiciones puntuales (áreas 2 y 3), lo que indica que existe una débil aglomeración de niobia en el material. En la Tabla 7 se aprecia que la diferencia entre los valores y por lo tanto la pérdida de

homogeneidad del material, se hace mayor a partir del sólido 10NbAl, lo que pudiera estar asociado a los límites de solubilidad del compuesto de niobio en el gel preparado (6 g/100g H₂O a 20 °C) (Santos, 2008).

Tabla 7. Análisis elemental de los soportes sintetizados por la técnica de XEDS

Soporte	Nominal %p/p Nb	Experimental, %p/p Nb % $\Delta_{\text{máx}} = 5,72$			%p/p Cl % $\Delta_{\text{máx}} = 0,39$
		Área 1	Área 2	Área 3	Área 1
100Al	-	-	-	-	Nd
100Si	-	-	-	-	Nd
100Nb	69,90	69,42	69,45	69,30	-
5NbAl	3,50	2,83	3,25	3,12	0,74
10NbAl	6,99	4,72	5,18	4,90	1,15
15NbAl	10,49	8,42	9,17	9,88	1,59
20NbAl	13,98	10,76	12,18	12,51	1,50
5NbSi	3,50	1,97	1,06	1,33	Nd
10NbSi	6,99	3,59	2,36	8,44	Nd
15NbSi	10,49	5,70	13,54	7,75	Nd
20NbSi	13,98	8,74	16,93	19,74	Nd

Nd: No detectado

Para la serie xNbSi la composición general de niobio (área 1) no tiene correspondencia fija con respecto a las composiciones puntuales (áreas 2 y 3), esto confirma la clara segregación de la fase de niobia en la matriz de la sílica observada en las micrografías SEM (Figura 7), similar a lo observado por Tarley *et al.* (2010).

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de los soportes y precursores catalíticos

En la Figura 8 se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) de los soportes sintetizados de la serie xNbAl. La banda ancha en altas frecuencias entre 3100 y 3700 cm⁻¹ está asociada a las vibraciones de estiramiento de los enlaces del agua y grupos hidroxilo (-OH), la cual se vuelve menos intensa y más ancha hacia

frecuencias más bajas a medida que aumenta la composición de niobia en el sólido, este desplazamiento podría estar asociado a un posible incremento de la acidez por la incorporación de la niobia (Wachs, 1995).

El agua de hidratación exhibe una banda estrecha entre 3400 y 3600 cm^{-1} , fácilmente se distingue de los grupos $-\text{OH}$ por la presencia del movimiento de flexión H-O-H en la región de 1600 y 1650 cm^{-1} (Nyquist & Kagel, 2012) que se atenúa con el incremento de la composición de niobia.

La banda alrededor de 2350 cm^{-1} se debe al CO_2 fisisorbido del aire en las muestras, la cual se hace más notoria en los sólidos 10NbAl y posteriores (London & Bell, 2004).

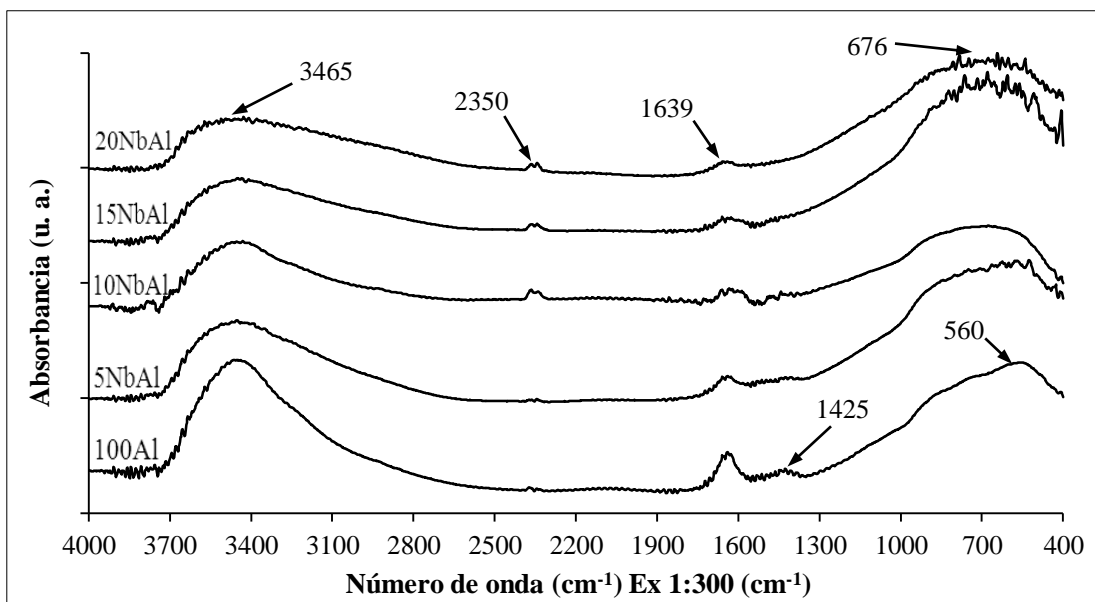


Figura 8. Espectro infrarrojo de los soportes 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl

A 1425 cm^{-1} se observa una débil banda en el sólido 100Al, la cual según Asomoza (1993), se debe a moléculas de agua unidas a iones de aluminio y cuyo estado de coordinación es menor a 6, que daría lugar a sitios ácidos. Esta banda

pierde su intensidad en los sólidos que contienen niobia, probablemente por la pérdida del agua de coordinación.

La banda fuerte y ancha en la región menor a 800 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones Al-O de arreglos AlO_4 tetraédricos y AlO_6 octaédricos en el sólido 100Al. La incorporación de la niobia pudo haber originado el ligero ensanchamiento de esta banda ($\sim 560\text{ cm}^{-1}$) hacia frecuencias de vibración más altas ($\sim 676\text{ cm}^{-1}$) (Dimas *et al.*, 2014).

En la Figura 9 se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) de los precursores catalíticos de la serie $x\text{NbAl}$.

Según Stoyanova *et al.* (2009), la banda alrededor de 650 cm^{-1} es típica de la vibración de las entidades Mo_2O_2 formadas por bordes compartidos de poliedros MoO_6 que construyen la estructura ortorrómbica del $\alpha\text{-MoO}_3$, el desplazamiento progresivo de esta banda puede ser considerado como resultado de la disminución del número de bordes compartidos. Las bandas a 896 y 996 cm^{-1} son características del estiramiento del enlace Mo=O y se hacen cada vez más visibles al aumentar el contenido de niobia, marcándose un desplazamiento de la banda de 896 cm^{-1} a una frecuencia mayor (950 cm^{-1}), debido probablemente a un cambio en la simetría de las entidades Mo_2O_2 .

Además, se observa una banda a 870 cm^{-1} por la vibración del puente Mo-O-Mo (Stoyanova *et al.*, 2009), la cual se ve solapada por la banda a 857 cm^{-1} que es atribuida al estiramiento colineal del Nb-O-Nb . Por otro lado, a 590 cm^{-1} existe una banda dominante debida a la flexión del Nb-O-Nb , estos modos vibracionales son característicos de la fase T- Nb_2O_5 (Marena, 2008).

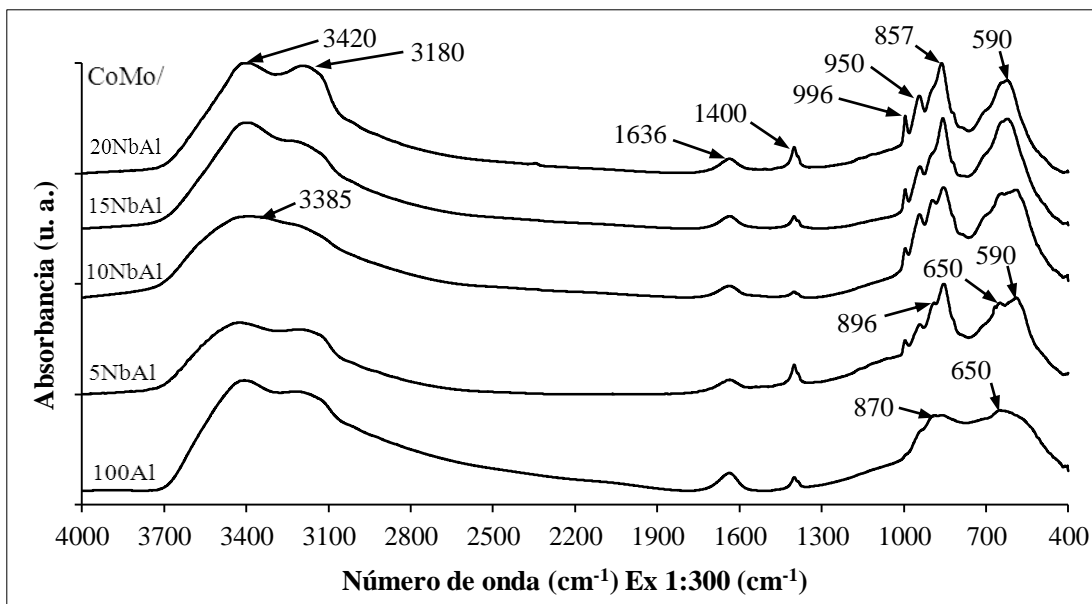


Figura 9. Espectro infrarrojo de los precursores catalíticos soportados sobre 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl

De igual forma se mantiene la banda ancha entre 3100 y 3700 cm^{-1} referidas a los grupos $-\text{OH}$, así como las encontradas en los soportes a 1400 y 1636 cm^{-1} correspondientes al agua de coordinación e hidratación respectivamente.

En la Figura 10 se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) de los soportes sintetizados de la serie $x\text{NbSi}$. A altas frecuencias, entre 3100 y 3700 cm^{-1} están presentes las vibraciones asociadas a los grupos $-\text{OH}$ tanto del agua, evidenciada a 1635 cm^{-1} (Nyquist & Kagel, 2012), como a los asociados a grupos silanoles Si-OH . Las bandas a 560 y 945 cm^{-1} también están relacionadas con la flexión y estiramiento Si-O del grupo silanol Si-OH respectivamente (Herrera, 2003).

Según describe Marena (2008), las bandas de absorción a 450 y 795 cm^{-1} corresponden con los modos vibracionales de flexión y estiramiento simétrico del Si-O-Si respectivamente, mientras que, a 1075 y 1176 cm^{-1} se refieren al estiramiento asimétrico del Si-O-Si , sus comportamientos sugieren verse influenciados por la

presencia de niobia, ya que a medida que aumenta su contenido las bandas se acercan entre sí desplazándose ligeramente hasta 1085 y 1167 cm^{-1} respectivamente, (Marena, 2008).

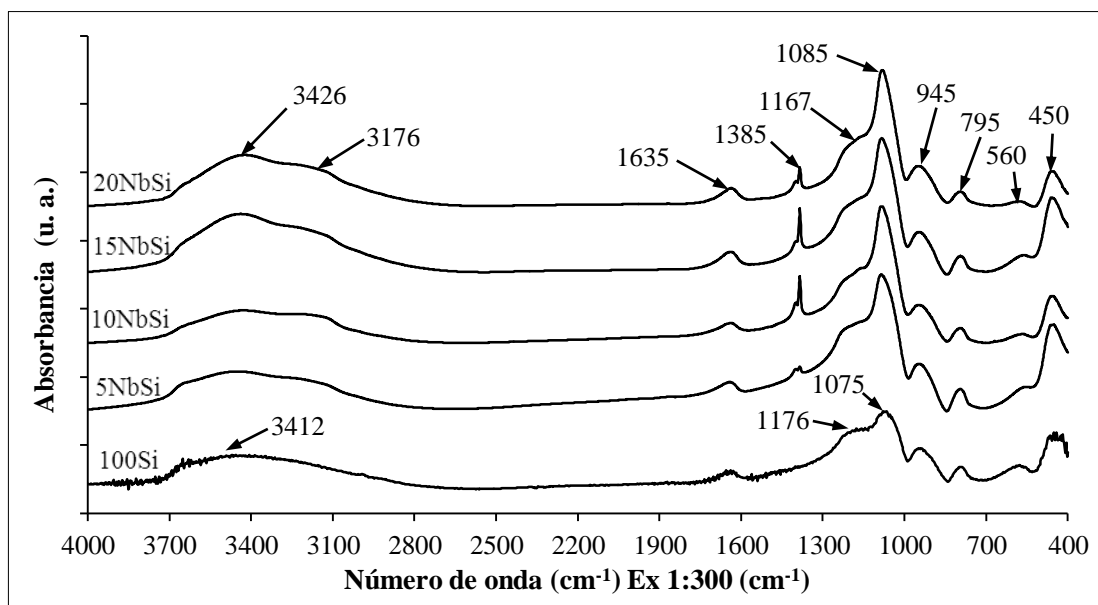


Figura 10. Espectro infrarrojo de los soportes 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi

La banda a 1385 cm^{-1} es descrita por Gulari & NG (1985) como el efecto de una adsorción y disociación de moléculas de agua sobre la superficie de la sílica, generando una coordinación de grupos $-\text{OH}$ uniformemente distribuidos. Se puede decir que la presencia de niobia influye marcadamente en la superficie para que ocurra este fenómeno ya que en el sólido 100Si estas bandas están ausentes.

Las bandas de absorción correspondientes a la niobia ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) parecen estar siendo solapadas por la gran red siloxano, que típicamente exhiben vibraciones de tipo Nb-O-Nb entre 800-850 cm^{-1} y 580-750 cm^{-1} (Marena, 2008).

En la Figura 11 se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) de los precursores catalíticos de la serie $x\text{NbSi}$, en donde se aprecian cambios en la región de la huella

distintiva. A 460 cm^{-1} se tiene la flexión del enlace Si-O-Si que en principio se encuentra desplazada hacia vibraciones más altas por la incorporación de nuevos óxidos (Marena, 2008).

A 817 y 908 cm^{-1} se detectan vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O (Asomoza, 1993). Las absorciones a 945 y 996 cm^{-1} se deben al estiramiento del enlace Mo=O, mientras que, la banda a 620 cm^{-1} puede referirse a las vibraciones de las entidades Mo_2O_2 en la estructura $\alpha\text{-MoO}_3$, tal y como se explicó en los precursores de la serie $x\text{NbAl}$ (Stoyanova *et al.*, 2009).

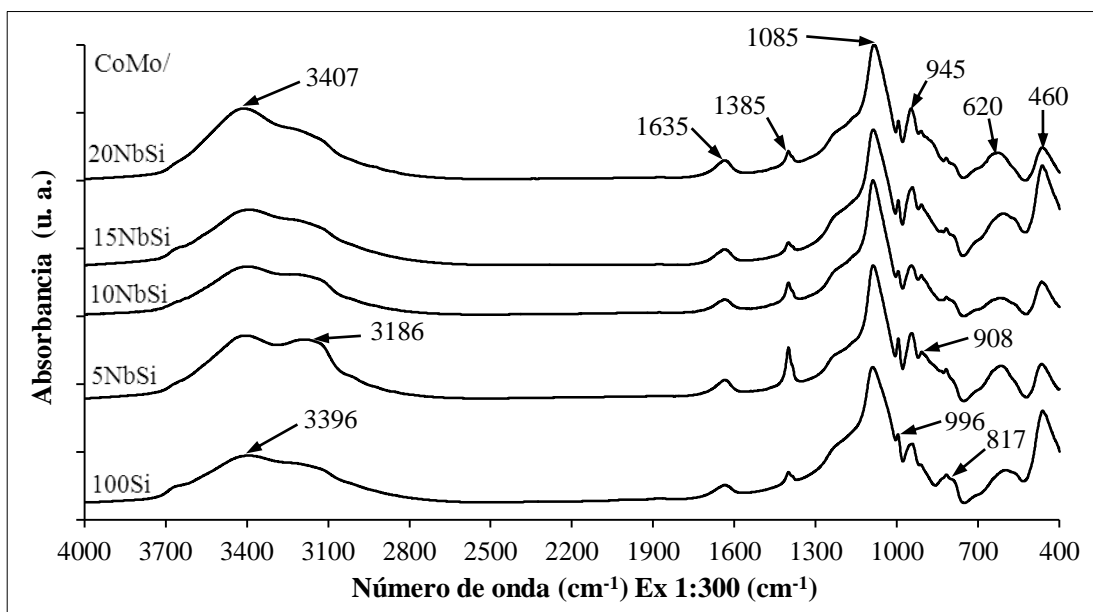


Figura 11. Espectro infrarrojo de los precursores catalíticos soportados sobre 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi

A 1385 cm^{-1} se exhibe en todos los sólidos la banda correspondiente a la coordinación de los grupos -OH (Gulari & NG, 1985) sobre la superficie, mostrándose más intensa en el sólido CoMo/5NbAl. Del mismo modo entre 3100 y 3700 cm^{-1} se tienen las vibraciones asociadas a los grupos -OH tanto del agua,

evidenciada a 1635 cm^{-1} (Nyquist & Kagel, 2012), como a los asociados a grupos silanoles Si-OH (Herrera, 2003).

En la Figura 12 se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) del soporte y del precursor catalítico de niobia, exhibiendo un cambio significativo en la región entre $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, posiblemente, debido al consumo de grupos -OH por consecuencia de la acidez del material (Wachs, 1995) y la pérdida de agua, que se corrobora por la atenuación de la banda a 1624 cm^{-1} (Nyquist & Kagel, 2012).

La banda a 1385 cm^{-1} sugiere un efecto de coordinación de grupos -OH en la superficie de la niobia, tal como fue descrito por Gulari & NG (1985) en la sílica.

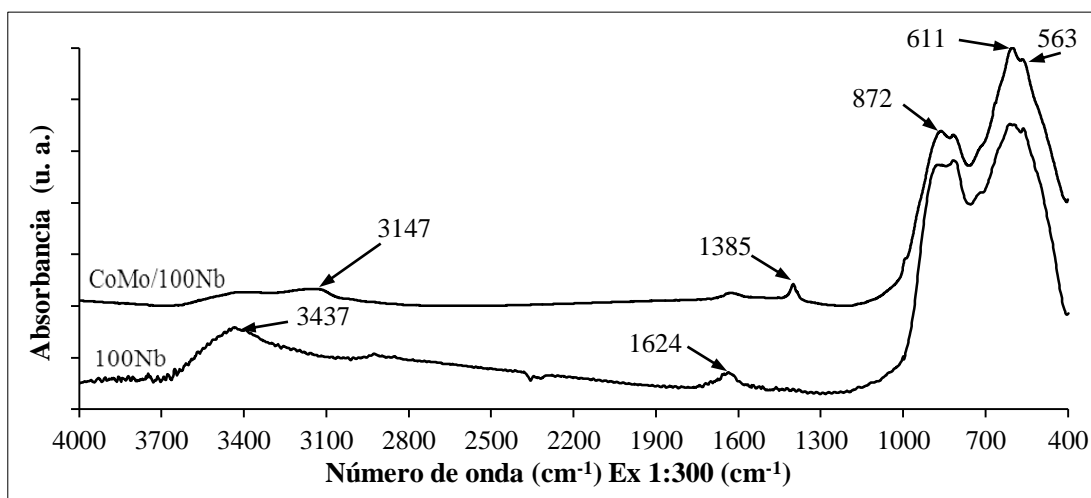


Figura 12. Espectro infrarrojo del soporte y del precursor catalítico de niobia

En la región de la huella distintiva no existe una diferenciación marcada entre ambos espectros, debido al solapamiento de los modos vibracionales característicos de esa zona, como la flexión y estiramiento de los puentes Nb-O-Nb (Marenga, 2008) y Mo-O-Mo (Stoyanova *et al.*, 2009).

Difracción de rayos X (DRX) de los soportes y precursores catalíticos

Los patrones de difracción tanto de la alúmina como del resto de la serie xNbAl se presentan en la Figura 13. En el difractograma del soporte 100Al se observan los picos característicos de la fase γ -Al₂O₃ (JCPDS: 046-1215) en 37,5; 46,3 y el más intenso en 67,3° (2 θ), en el que no destacan líneas de difracción definidas sino picos anchos, lo que indicaría que se trata de un material de muy baja cristalinidad (amorfo), la ausencia de fases secundarias sugiere que el sólido se obtuvo con alta pureza (Herrera, 2003).

Al incorporar la niobia, el patrón de difracción tiende a mostrar que el material se vuelve más amorfo hasta no presentar algún pico característico de la γ -Al₂O₃, tampoco se aprecian líneas de difracción adicionales correspondientes a la niobia, similar a lo observado por Santos (2008). El pico dominante alrededor de 12 y 14° (2 θ) se refiere al patrón de difracción del portamuestras utilizado en el análisis.

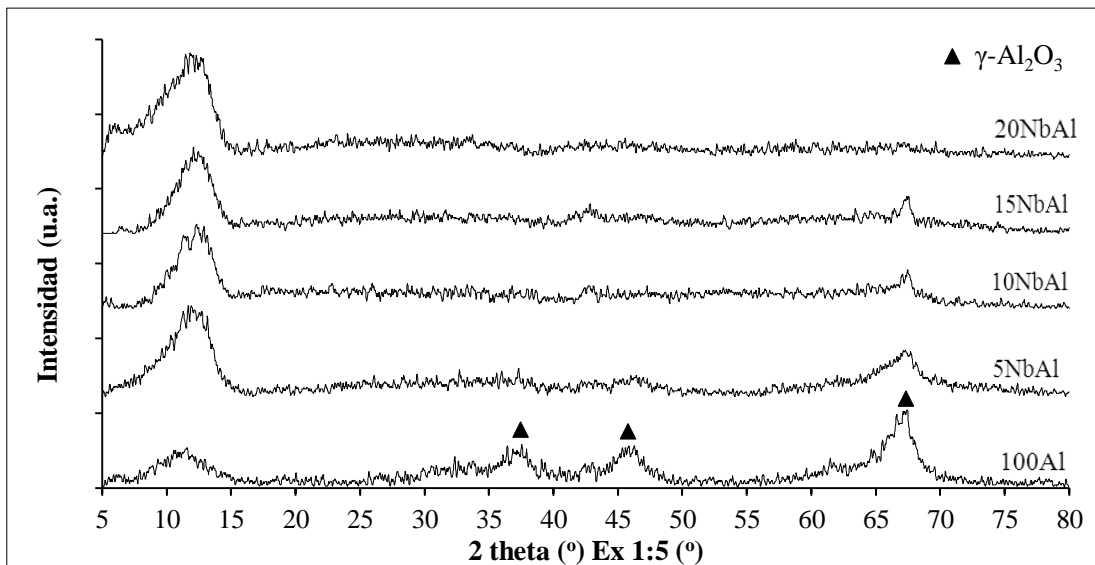


Figura 13. Patrones de difracción de los soportes 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl

En la Figura 14 se muestran los difractogramas de los precursores catalíticos de la serie xNbAl. En el precursor CoMo/100Al se observan fases adicionales a la γ -Al₂O₃ correspondientes al molibdato de aluminio Al₂(MoO₄)₃ (JCPDS: 023-0764), molibdato de cobalto (CoMoO₄) (JCPDS: 021-0868) y al α -MoO₃ (JCPDS: 005-0508).

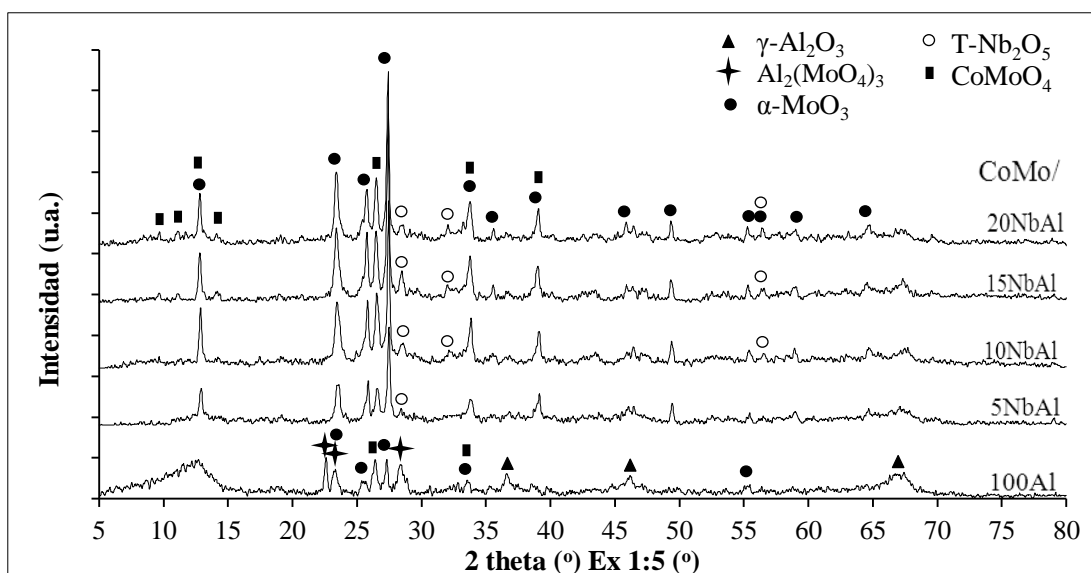


Figura 14. Patrones de difracción de los precursores catalíticos soportados sobre 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl

La espinela de Al-Mo presenta los picos más intensos en 22,6 y 28,4° (2 θ) y otro más débil a 23,4° (2 θ) que se solapa con una señal de la fase α -MoO₃. La fase de CoMoO₄ muestra picos a 26,5 y 33,8° (2 θ) que se vuelven más intensos y se hacen más notables en los demás precursores. El α -MoO₃ está presente y claramente diferenciado en todos los sólidos de la serie y su señal se intensifica con el aumento del contenido de niobia.

Se destaca la presencia de la fase ortorrómbica T-Nb₂O₅ (JCPDS: 030-0873) formada en la calcinación de los soportes a 600 °C (Santos, 2008) y corresponde con

lo observado por espectroscopia infrarroja. En el precursor CoMo/5NbAl se aprecia un pico de intensidad muy débil comparable al nivel de ruido de fondo, centrada en $28,5^\circ$ (2θ) que quizá puede deberse a la fase T-Nb₂O₅, ya que una única señal no asegura la existencia de una fase cristalina segregada (Herrera, 2003).

A partir del precursor CoMo/10NbAl se presenta la fase T-Nb₂O₅ como picos de poca intensidad, esto puede deberse a que los cristales formados son muy pequeños (Mendes *et al.*, 2003). Por otro lado, se descarta la presencia de la espinela Al-Mo debido a la ausencia del pico intenso a $22,6^\circ$ (2θ).

No fue detectada alguna fase asociada al óxido de cobalto (CoO), cloruros, ni a alguna espinela de Co-Al. Cuando la concentración de una fase es muy baja en la mezcla de óxidos mixtos, el tamaño de sus cristales son muy pequeños o bien, la fase está muy bien dispersa, no será detectada por difracción de rayos X (Asomoza, 1993).

Se puede observar en la Figura 15 que los patrones de difracción correspondientes a los soportes de la serie xNbSi no presentan líneas de difracción definidas; sin embargo, destaca la señal ancha con un máximo localizado en $22,5^\circ$ (2θ) que corresponde a un material no cristalino (amorfo) como la sílica SiO₂ (JCPDS: 082-1575) (Herrera, 2003). El pico dominante alrededor de 12 y 14° (2θ) se refiere al patrón de difracción del portamuestras utilizado en el análisis.

Para todos los sistemas, se obtiene un mismo perfil y no se aprecian líneas de difracción adicionales después de la incorporación de la niobia. Según Asomoza (1993), esto puede deberse a que la niobia forma cristales muy pequeños que no se pueden detectar por difracción de rayos X o bien, que se encuentran muy bien dispersas en la red de SiO₂.

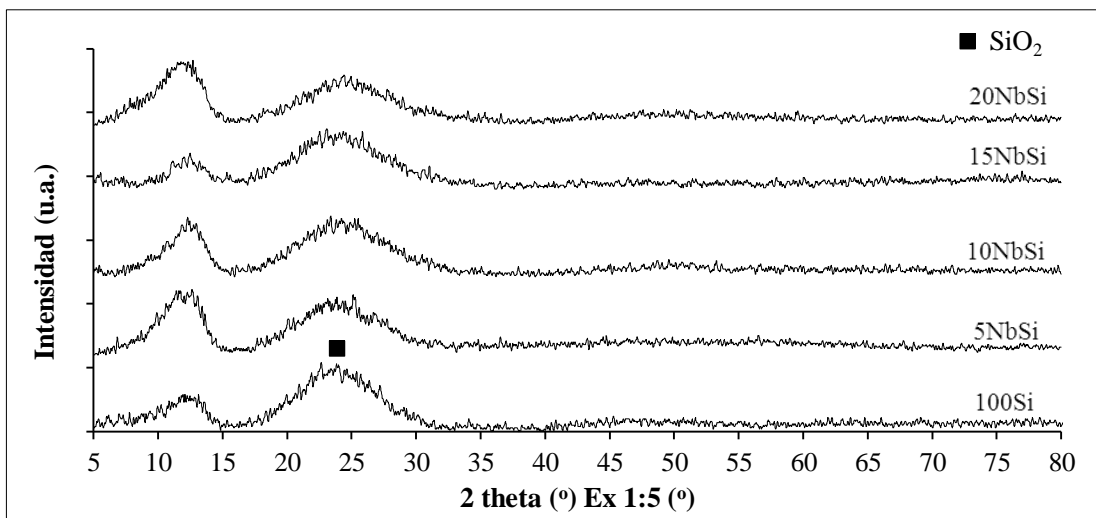


Figura 15. Patrones de difracción de los soportes 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi

En la Figura 16, se muestran los precursores de la serie xNbSi, manteniendo mucha similitud con los precursores de la serie xNbAl.

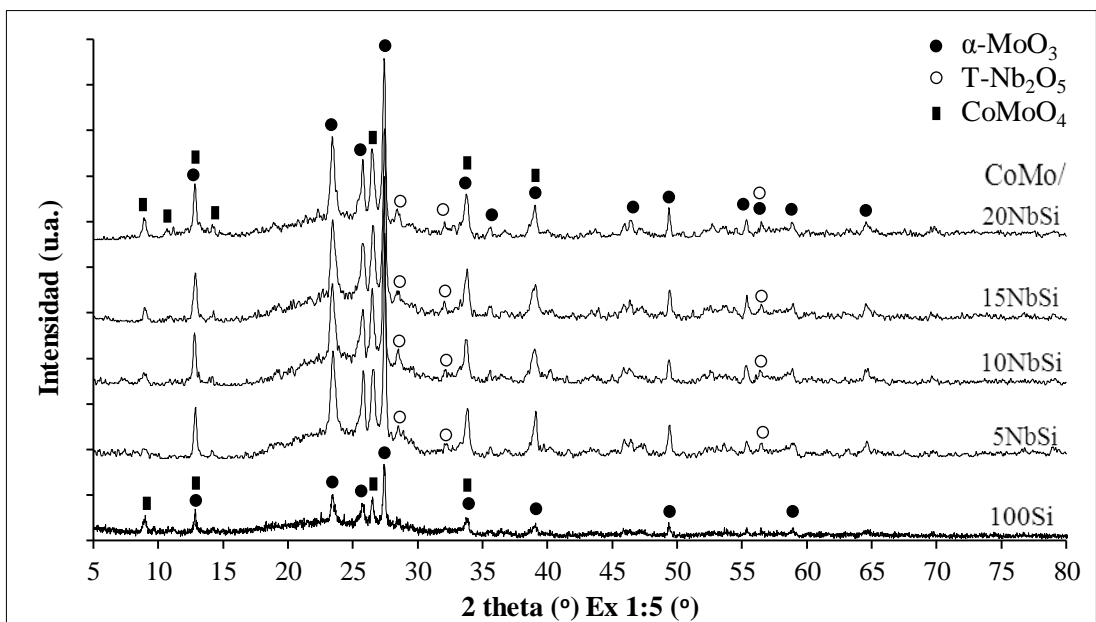


Figura 16. Patrones de difracción de los precursores catalíticos soportados sobre 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi

En el sólido 100Si sólo se observa la presencia de las fases α -MoO₃ y CoMoO₄. Al contrario del precursor CoMo/5NbAl, su homólogo muestra la fase T-Nb₂O₅ bien definida; en el resto de la serie estos picos mantienen una baja intensidad.

En el precursor catalítico de niobia (Figura 17) se aprecia poco la presencia de fases adicionales. En el recuadro anexo a la figura, se muestra un acercamiento entre 20 y 30° (2 θ) para distinguir las fases de α -MoO₃ y CoMoO₄. En estos sistemas tampoco se detectaron fases asociadas al óxido de cobalto (CoO) ni a cloruros.

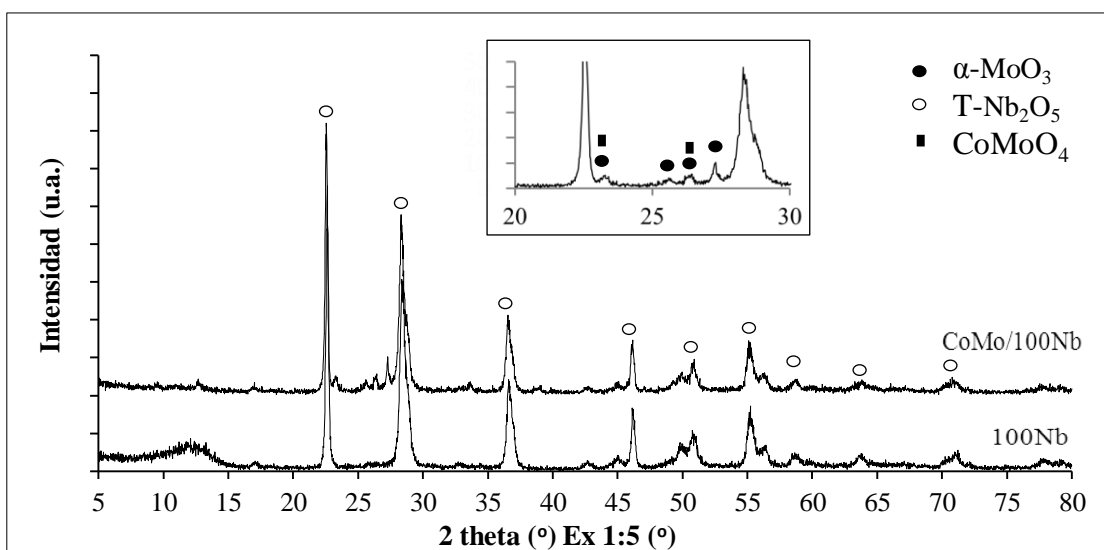


Figura 17. Patrones de difracción del soporte y precursor catalítico de niobia

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de muestras seleccionadas

La caracterización química de la superficie fue estudiada por la técnica de XPS. En la Tabla 8 se muestran las energías de enlace (EE) de los estados electrónicos correspondientes a los elementos que se detectaron.

Se observa un decrecimiento en la EE de Al 2p para la serie xNbAl, incluso los valores son inferiores al presentado por la γ -Al₂O₃ pura (XPSD: 09-2571) (75,9 eV),

esto es indicativo de algunas interacciones entre los átomos de Nb y Al en los óxidos (Mérida *et al.*, 1999). Para los precursores de la misma serie no se observa una variación significativa y los valores siguen siendo inferiores al de la γ -Al₂O₃ pura.

En el caso de la serie xNbSi, la variación en la EE de Si 2s no es apreciable y los valores son similares al SiO₂ puro (XPSD: 11-2746) (154,3 eV) lo que puede indicar que hay poca interacción entre los átomos de Nb y Si (Damyanova *et al.*, 2003). En los precursores de esta serie se presenta el mismo comportamiento.

Tabla 8. Energía de enlace de algunos soportes y precursores catalíticos

% p/p Nb ₂ O ₅	Energía de enlace, EE±0,1 eV						
	O 1s	Al 2p	Si 2s	Nb 3d _{5/2}	Mo 3d _{5/2}	Co 2p _{3/2}	Cl 2p _{3/2}
xNbAl							
5	532,1	74,8	-	207,9	-	-	198,6
10	531,4	74,2	-	207,3	-	-	197,9
15	531,4	74,0	-	207,1	-	-	198,1
xNbSi							
5	532,7	-	154,4	207,5	-	-	198,4
10	532,6	-	154,3	207,3	-	-	197,7
15	532,6	-	154,3	207,2	-	-	197,9
CoMo/xNbAl							
0	531,2	74,4	-	-	232,5	781,4	Nd
5	531,0	74,3	-	207,3	232,3	781,3	Nd
10	531,1	74,3	-	207,4	232,4	781,6	198,0
CoMo/xNbSi							
0	532,8	-	154,4	-	232,7	782,0	Nd
5	532,5	-	154,3	206,7	232,4	781,3	Nd
10	532,5	-	154,3	208,0	232,5	781,5	198,5

Nd: No detectado

En ambas series se detecta Cl 2p_{3/2} indicando que existe alguna fase de tipo cloruro en la superficie, sin embargo, esta fase no fue detectada por difracción de rayos X.

En todos los sólidos se observa una EE del Nb $3d_{5/2}$ alrededor de 207,8 eV; este valor es característico para un Nb^{5+} en el Nb_2O_5 puro (XPSD: 02-9070). Para ambos tipos de soportes se observa un decrecimiento en esta EE a medida que se incorpora niobia. Según Damyanova *et al.* (2003), esto puede ser atribuido a una disminución en la dispersión atómica del Nb sobre los soportes y/o al cambio en el número de coordinación del Nb por la pérdida de enlaces Nb-O-Si y Nb-O-Al.

Damyanova *et al.* (2003), explica que la línea fotoeléctrica correspondiente al O 1s es más complicada de interpretar, debido al solapamiento de las contribuciones del átomo de O en los óxidos individuales, tanto en los soportes como en los precursores. La EE del O 1s para los óxidos individuales $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 y Nb_2O_5 son 532,1; 530,1 y 533,1 eV respectivamente. El decrecimiento simultáneo entre las EE de Al 2p, Si 2s, Nb $3d_{5/2}$ y O 1s es indicativo de un carácter covalente fuerte en los enlaces Al-O, Si-O y Nb-O en la mezcla de óxidos.

En los precursores catalíticos se tiene una EE del Mo $3d_{5/2}$ entre 232,3 y $232,7 \pm 0,1$ eV, estos valores son característicos del Mo^{6+} en el MoO_3 puro (XPSD: 06-7104) (232,4 eV) (Damyanova *et al.*, 2003), sin embargo, los valores de la EE del Co $2p_{3/2}$ confirman la presencia de la fase de $CoMoO_4$ (XPSD: 02-6677) (781,3 eV) y posiblemente la presencia del CoO (XPSD: 05-9254) (781,2 eV), aunque este último no fue detectado en difracción de rayos X.

El grado de interacción de la fase activa (Mo) con la serie de soportes $xNbAl$ y $xNbSi$ se obtiene relacionando las concentraciones atómicas superficiales, como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Dispersión de la fase activa (Mo) en algunos precursores catalíticos

% p/p Nb ₂ O ₅	Concentración atómica experimental C _{AS} ±0,01%				Relación atómica superficial (Adim.)	
	Al 2p	Si 2s	Nb 3d _{5/2}	Mo 3d _{5/2}	Nb/Al(Si) R _A ±0,01	Mo/[Nb+Al(Si)] R _A ±0,03
CoMo/xNbAl						
0	16,63	-	-	6,60	-	0,40
5	17,51	-	0,30	8,93	0,02	0,50
10	15,10	-	0,53	7,35	0,04	0,47
CoMo/xNbSi						
0	-	13,59	-	7,61	-	0,56
5	-	15,14	0,18	7,74	0,01	0,51
10	-	17,73	0,61	7,06	0,03	0,38

La relación entre las concentraciones atómicas experimentales puede dar información sobre la dispersión metálica superficial en los soportes, en dichas relaciones se observa el efecto de la incorporación de la niobia. Existe una correlación lógica entre el contenido de niobia y las relaciones Nb/Al y Nb/Si, éstas indican que la superficie del soporte se enriquece en niobia. Por otro lado, se observa el comportamiento de la dispersión del MoO₃, que mejora con la adición de niobia debido a la fuerte interacción Mo-Nb (Damyanova *et al.*, 2003) encontrando un máximo en el precursor soportado sobre 5NbAl, mientras que en los soportes de la serie xNbSi sólo se tiene una tendencia decreciente.

Zha (2007) encontró una buena dispersión metálica en la alúmina impregnada por diferentes métodos con 10% p/p niobia, mientras que, en la sílica impregnada obtuvo un máximo en 2 % p/p niobia, un valor muy cercano a lo reportado por Damyanova *et al.* (2003) de 2,2 % p/p niobia. Esto explicaría el por qué, quizás, no se observa un máximo en la serie xNbSi, ya que no se estudiaron composiciones intermedias entre 0 y 5% niobia.

Análisis de área específica por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) de los soportes y precursores catalíticos

En la Figura 18 se observa la alta área específica de la γ -Al₂O₃ (134±1 m²/g) en contraste con la que presenta la niobia (18±1 m²/g), comportamiento que también fue reportado por Rocha *et al.* (2006) y Santos (2008), justificando que la niobia posee un volumen de poros muy por debajo de la γ -Al₂O₃.

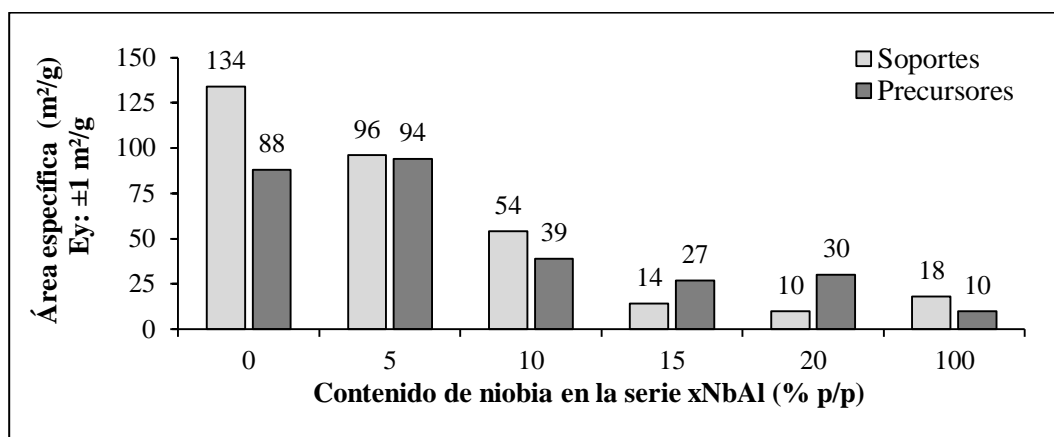


Figura 18. Efecto del contenido de niobia en el área específica de los soportes y precursores catalíticos soportados sobre 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 20NbAl

La tendencia general en el comportamiento del área específica en los soportes de la serie xNbAl es decreciente, esto se debe a cambios en las propiedades texturales del material por consecuencia de la incorporación de la niobia en el sistema, tales como: un aumento en el diámetro promedio de los poros y/o una disminución en el volumen de poros. Santos (2008), observa un comportamiento similar y muestra que se debe a una disminución en el volumen de poros. No obstante, el descenso en el área se hace mayor desde el sólido 10NbAl, por lo que el efecto de la pérdida de homogeneidad en el material, presentado por la técnica XEDS (Tabla 7), probablemente esté involucrado.

Al incorporar la carga metálica Co-Mo en los soportes se observan cambios con respecto a las áreas específicas de partida. La disminución que se presenta en los precursores soportados en 100Al, 5NbAl y 10NbAl ocurre por el bloqueo de los poros ocasionado por las fases metálicas adicionales (Rocha *et al.*, 2006) observadas por difracción de rayos X (Figura 14). Sin embargo, el cambio es poco significativo en el precursor CoMo/5NbAl, según Damyanova *et al.* (2003), se debe a que las partículas del metal depositadas sobre el soporte deben ser suficientemente pequeñas y su distribución muy homogénea, esto garantiza la óptima dispersión del metal en el soporte, tal dispersión se evidenció por la técnica de XPS (Tabla 9).

En los precursores soportados en 15NbAl y 20NbAl se observa un inusual incremento del área específica, esto puede ser posible si los óxidos metálicos formados sobre la superficie son responsables de aportar porosidad (micro y mesoporos) o si los tamaños de las partículas de estos tienen tendencia decreciente (Romero *et al.*, 2003).

En la Figura 19 se muestran las áreas específicas correspondientes a la serie xNbSi, contrastando que la sílica ($158 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) posee una área superior a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($134 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$), debido principalmente a la diferencia en los volúmenes de sus poros (siendo ambos sólidos mesoporosos), típicamente los valores oscilan entre 0,90-0,95 cm^3/g para la sílica y 0,5-0,6 cm^3/g para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Damyanova *et al.*, 2003).

Esta serie presenta un máximo en el sólido 5NbSi, este comportamiento fue observado por Damyanova *et al.* (2003) a bajas composiciones de niobia, debido a una disminución en el diámetro promedio de los poros. El descenso abrupto en el área en 15NbSi corresponde con la marcada segregación de las fases observada en las

micrografías SEM (Figura 7), por lo que la baja área específica de los agregados de la niobia ($18 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) afecta negativamente al área total.

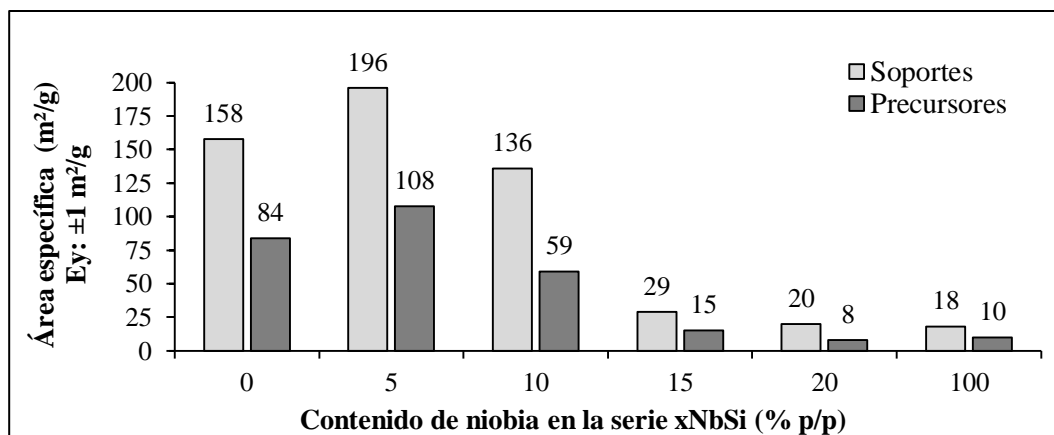


Figura 19. Efecto del contenido de niobia en el área específica de los soportes y precursores catalíticos soportados sobre 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi y 20NbSi

Por otro lado, la disminución en el área de los precursores, como se explicó anteriormente, se debe principalmente al bloqueo de los poros por efecto de las fases formadas sobre la superficie (Figura 16).

Determinación del comportamiento catalítico de los precursores en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas modelo o sonda

Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno

En las Figuras 20 y 21, se muestra las conversiones de HDS de tiofeno en función del tiempo para los catalizadores de las series xNbAl y xNbSi, respectivamente. Se colocan las barras de error sólo en una de las curvas, en donde el error relativo a cada medición es de 10 % debido al método cromatográfico.

Ambas series presentan una disminución en su actividad catalítica en los primeros instantes de la reacción. Este descenso en la actividad se debe a un fenómeno

conocido como desactivación, el cual ha sido objeto de estudio durante muchos años. Existen diferentes causas posibles que puedan originar la desactivación, tales como: la sinterización, envenenamiento o la formación de coque (Fogler, 2008). La causa directa de esta desactivación no fue objeto de este estudio, pero lo más probable es haya sido causada por la sinterización de la fase metálica junto con la formación de coque, debido a las características de los soportes usados (Rocha *et al.*, 2006).

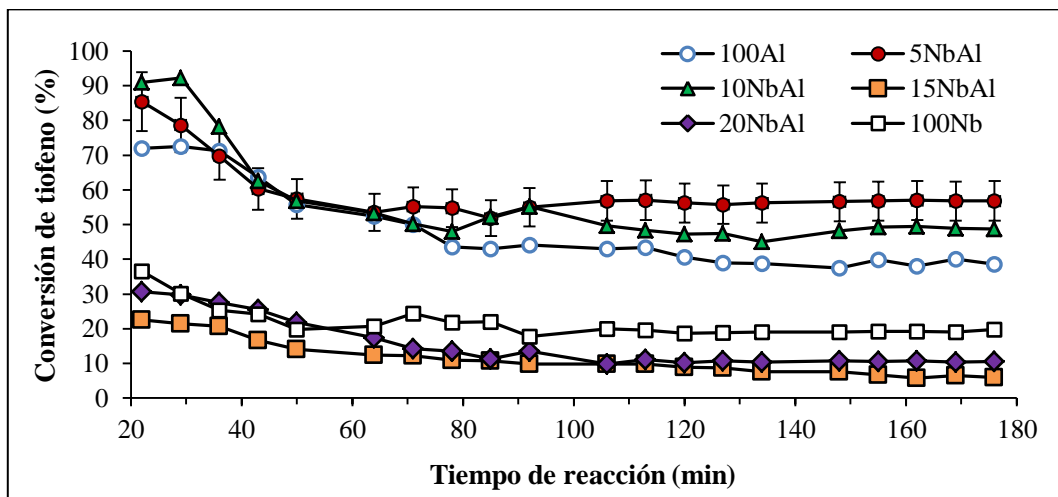


Figura 20. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb en la hidrodesulfuración de tiofeno

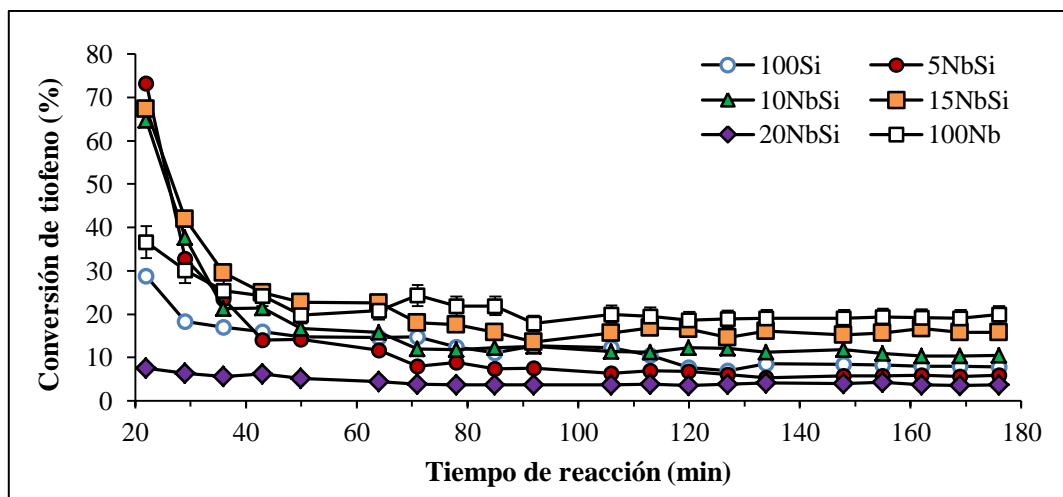


Figura 21. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb en la hidrodesulfuración de tiofeno

En líneas generales, la pérdida de actividad se observa más pronunciada en los catalizadores de la serie xNbSi, en contraste con la serie xNbAl. Esto podría indicar sinterización de la fase metálica debido a la poca interacción de los metales con este soporte (Damyanova *et al.*, 2002).

En la Figura 22 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos para todos los catalizadores de la serie xNbAl en la HDS de tiofeno. Esta serie presenta un máximo para el catalizador CoMo/5NbAl (57 ± 1 %), el cual muestra un incremento de 1,46 veces la conversión del catalizador que no posee niobia incorporada (CoMo/100Al). Aunque, el catalizador CoMo/10NbAl exhibe una mejora de 1,26 veces que no deja de ser importante.

El catalizador CoMo/5NbAl posee la mayor área específica (94 ± 1 m²/g) y el óptimo de dispersión del metal activo (Mo) en su serie (Tabla 9), esto puede ser determinante para lograr obtener un máximo en la actividad catalítica (Damyanova *et al.*, 2003). Sin embargo, el catalizador CoMo/10NbAl posee una área específica mucho menor a las reportadas por los catalizadores soportados en 100Al y 5NbAl, su dispersión es también inferior y aun así muestra un aumento significativo en su actividad, por lo que un efecto promotor podría estar involucrado.

Rocha *et al.* (2006), sugieren que el Nb en el soporte cambia las propiedades electrónicas de la fase activa sulfurada (MoS₂). Este efecto electrónico está relacionado con una interacción Mo-Nb que puede ser debido a la formación de una fase mixta de sulfuros Mo-Nb, o a una fuerte interacción entre el sulfuro de Mo y el Nb que contiene el soporte, que en consecuencia, puede promover una mayor

reducibilidad de las especies de Mo y con ello mejorar la actividad hidrogenolizante C-S del tiofeno.

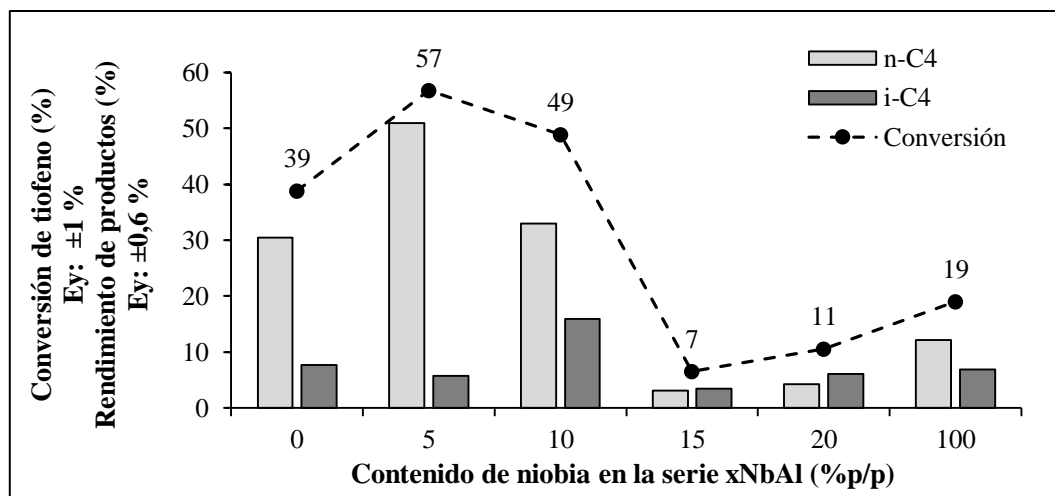


Figura 22. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrodesulfuración de tiofeno de los catalizadores soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb

Por otro lado, los catalizadores soportados en 15NbAl y 20NbAl mostraron ser poco activos a la HDS de tiofeno, incluso son menos activos que el catalizador CoMo/100Nb. Esto puede deberse, además de factores como la baja área específica y baja dispersión metálica, a la presencia del CoMoO₄ (Figura 16) que compromete a la fase activa (Mo) y el promotor (Co) en una especie que es difícil de reducir y sulfurar por lo que la actividad catalítica se ve desfavorecida (Digne *et al.*, 2007).

En la Figura 23 se representa el esquema de reacción de la HDS de tiofeno reportado por diferentes investigadores. El producto mayoritario de los catalizadores más activos en la HDS de tiofeno es el n-butano (n-C₄). El catalizador CoMo/5NbAl muestra el máximo rendimiento hacia el n-C₄ (51,0±0,6 %) siendo 1,67 veces mayor que el ofrecido por el catalizador CoMo/100Al (30,5±0,6 %). Este comportamiento puede ser producto del posible efecto promotor Nb-Mo que logra incrementar la

función metálica en el catalizador, la cual ofrece la capacidad hidrogenante (Loften, 2004).

Por otro lado, se observa la formación de i-butano ($i\text{-C}_4$), formado vía carbocatión (Loften, 2004), posee un máximo rendimiento en el catalizador CoMo/10NbAl ($15,9\pm 0,6\%$). La incorporación de la niobia en la alúmina podría estar promoviendo un ligero cambio en la acidez superficial, en donde los grupos hidróxilos enlazados a especies metálicas superficiales incrementan la electronegatividad del metal resultando enlaces M-O fuertes y O-H débiles, que finalmente incrementarían la acidez de Brønsted, responsable de la formación del carbocatión (Loften, 2004; Romero *et al.*, 2003 y Mendes *et al.*, 2003).

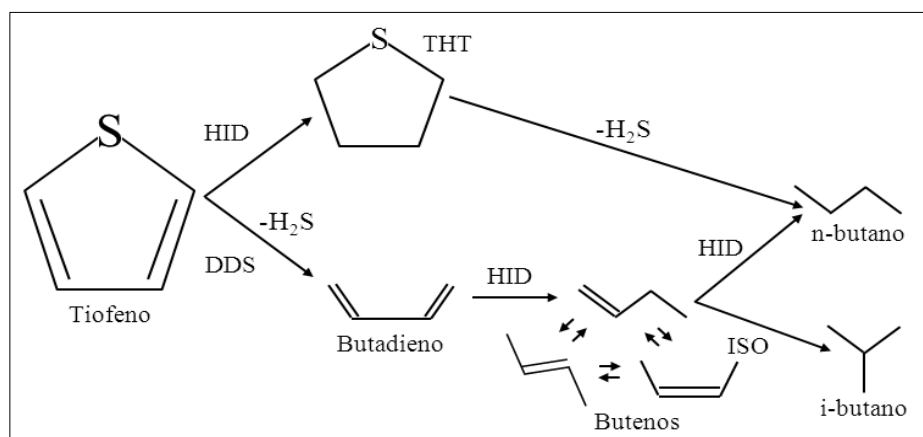


Figura 23. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de tiofeno

Adaptado de El Kadi *et al.* (2011), Ramírez & Roa (2006) y Loften (2004)

En la serie de catalizadores soportados sobre xNbSi (Figura 24) se observa una máxima actividad catalítica en el catalizador CoMo/15NbSi ($15,8\pm 0,7\%$), siendo inferior al catalizador CoMo/100Nb ($19,0\pm 0,7\%$). La actividad no mantiene una relación directa ni con el área específica ni con la dispersión, más bien, es posible que los aglomerados de niobia formen una combinación óptima con la fase activa (Mo)

que es responsable de la actividad observada. Damyanova *et al.* (2002), a diferencia de esta investigación, observaron un máximo en la actividad en el catalizador con 5,4 % de niobia, lo que sugiere hay factores inherentes a la síntesis del material que podrían estar asociados a este comportamiento.

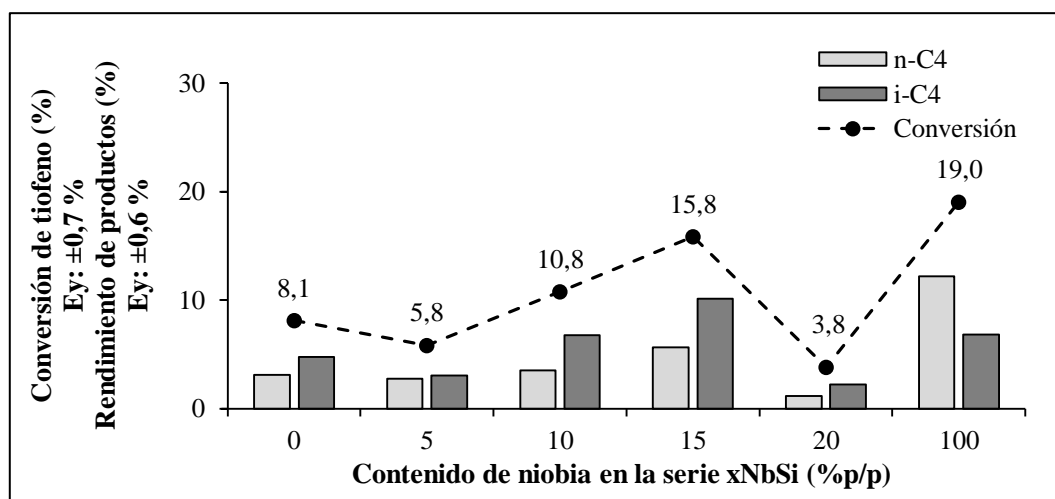


Figura 24. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrosulfuración de tiofeno de los catalizadores soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb

El rendimiento hacia la formación de n-C₄ e i-C₄ en ambos casos es máximo en el catalizador CoMo/15NbSi (5,6±0,6 % y 10,1±0,6 % respectivamente), siendo mayoritario el producto de la isomerización.

En general, esta serie muestra ser menos activa hacia la HDS que los catalizadores soportados sobre xNbAl, es posible que la presencia de la fase CoMoO₄ en todas las muestras (Figura 16) sea responsable también de esta baja actividad o quizás la poca interacción de la fase activa y promotor con el soporte (Digne *et al.*, 2007).

Reacción de hidrogenación (HID) de ciclohexeno

En las Figuras 25 y 26, se muestran las conversiones en función del tiempo de reacción para los catalizadores de las series xNbAl y xNbSi en la HID de ciclohexeno, respectivamente.

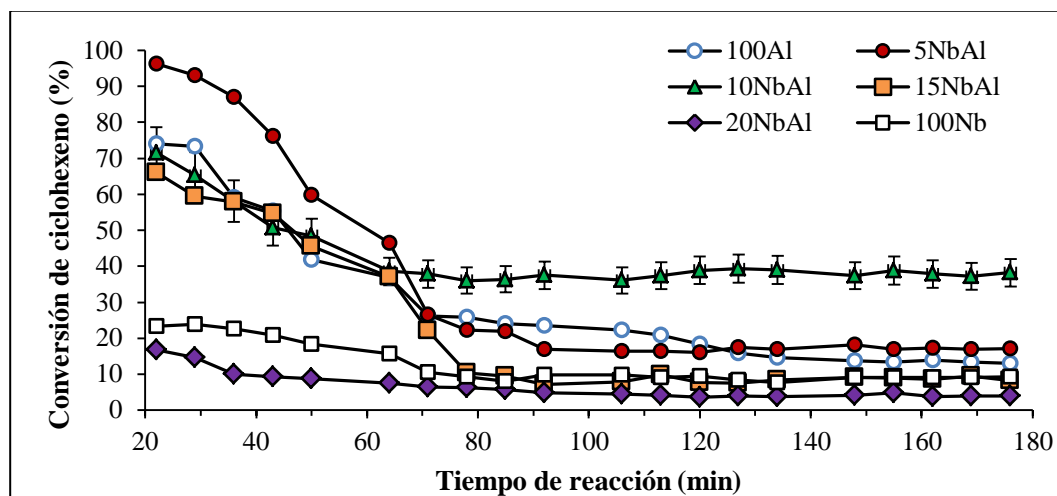


Figura 25. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb en la hidrogenación de ciclohexeno

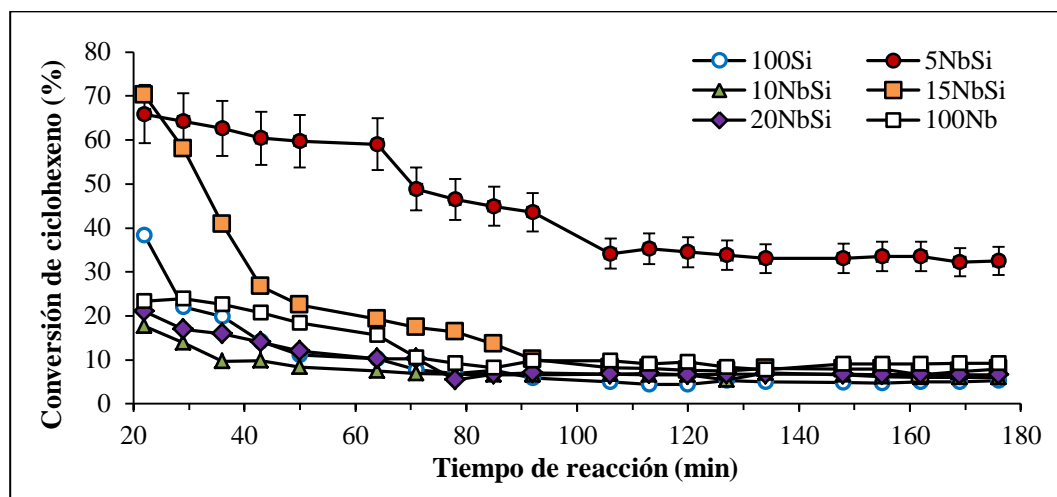


Figura 26. Conversión de los catalizadores Co-Mo soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb en la hidrogenación de ciclohexeno

Al igual que en la HDS, ambas series presentan un comportamiento típico de disminución en la actividad catalítica en los primeros instantes de la reacción, debido

al fenómeno de desactivación causado por uno o varios de los factores mencionados anteriormente (sinterización, envenenamiento y coquificación). Luego de 100 min de reacción, ambas series muestran mantener una conversión relativamente estable en el tiempo.

En la Figura 27 se reporta la conversión alcanzada en el estado estacionario y el rendimiento de productos para todos los catalizadores de la serie xNbAl en la HID de ciclohexeno.

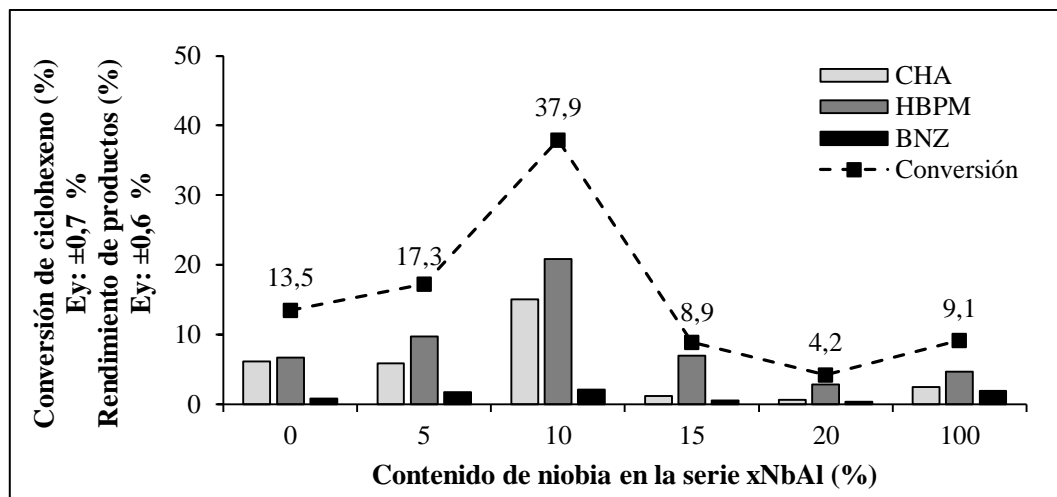


Figura 27. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los catalizadores soportados en 100Al, 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl, 20NbAl y 100Nb

El catalizador CoMo/10NbAl presentó la conversión más alta ($37,9 \pm 0,7$ %) seguido por el catalizador CoMo/5NbAl ($17,3 \pm 0,7$ %), los cuales muestran un incremento de 2,78 y 1,28 veces con respecto al catalizador CoMo/100Al ($13,5 \pm 0,7$ %), respectivamente.

El área específica parece no tener un efecto determinante sobre la conversión alcanzada por esta serie de catalizadores, ya que el más activo tiene un área específica

intermedia ($59 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) en la serie, además, tampoco es el catalizador que tiene la mejor dispersión metálica.

En la Figura 28 se representa el esquema de reacción de la HID de ciclohexeno (CHE) reportado por diferentes investigadores.

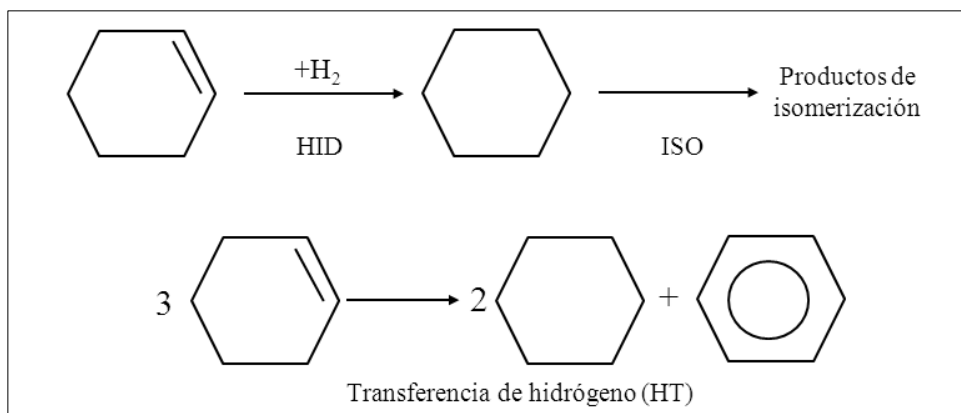


Figura 28. Esquema de reacción de la hidrogenación de ciclohexeno

Adaptado de El Kadi *et al.* (2011) y Ahmed & Menoufy (2009)

En la Figura 27 se observa que el producto de hidrogenación (ciclohexano, CHA) no obtiene el mayor rendimiento, sino, lo posee un producto que no se tiene identificado por el método cromatográfico, sólo se conoce que tiene un tiempo de retención similar al isómero (i-butano) reportado en la HDS de tiofeno. Para conocer la posible procedencia de este producto, se realizaron ensayos utilizando el catalizador CoMo/10NbAl con diferentes sustratos, identificando los reactivos y productos conocidos (mediante patrones). En la Tabla 10 se muestran los resultados.

Los resultados sugieren que el CHE al ser hidrogenado a CHA, experimenta una ruptura en el anillo (hidrogenólisis), este hecho es explicado por Sirjean *et al.* (2006), mediante modelos cinéticos aplicados a la apertura selectiva de cicloalcanos, a presión atmosférica en un intervalo amplio de temperaturas (600 a 2000 K).

Tabla 10. Ensayos catalíticos con diferentes sustratos utilizando el CoMo/10NbAl como catalizador

Sustrato	Conversión en el estado estacionario (%) ^a	Productos
n-Hexano	47,3 ± 0,6	HBPM ^b
Ciclohexano	14,5 ± 0,7	n-hexano, HBPM

a: Se mantuvieron las mismas condiciones de reacción que en la HID de ciclohexeno

b: En ambos casos, se observó un solo pico en el mismo tiempo de retención

Luego de la hidrogenólisis, el n-hexano (n-C₆) podría haber sido capaz de isomerizar (vía carbocatión), sugerido por posibles cambios en la acidez superficial debido a la incorporación de la niobia. Adžamić *et al.* (2011), estudiaron las diferentes rutas de isomerización de mezclas de C₅/C₆ en catalizadores bifuncionales. Sin embargo, no se poseen patrones para asegurar su identidad por lo que se reporta como hidrocarburo de bajo peso molecular (HBPM) no identificado.

En bajas proporciones, aparece benceno (BZN). El Kadi *et al.* (2011), proponen que esta reacción se da vía transferencia de hidrógeno, en donde existen moléculas de CHE que actúan como donadoras de hidrógeno y otras como receptoras.

En la serie de catalizadores soportados sobre xNbSi (Figura 29), se observa una conversión máxima en el catalizador CoMo/5NbSi de 33,0±0,6 %, el resto de los catalizadores muestran ser pocos activos hacia la reacción con el CHE, similar a la baja actividad que muestran frente a la HDS de tiofeno.

El rendimiento de los productos muestra una tendencia similar a la reportada por los catalizadores soportados en xNbAl, el HBPM predomina frente al de hidrogenación, por lo que se proponen vías similares de reacción a las explicadas anteriormente.

Investigaciones llevadas a cabo por El Kadi *et al.* (2011), Ahmed & Menoufy (2009), Chiranjeevi *et al.* (2008) y Garg *et al.* (2008), señalan que la HID de ciclohexeno a diferentes intervalos de temperatura, conlleva a la formación de productos de hidrogenación e isomerización.

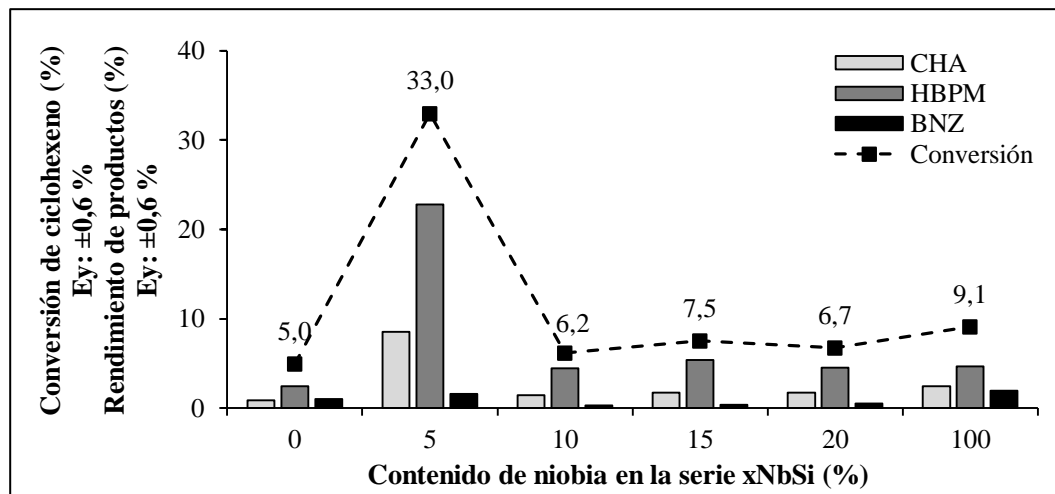


Figura 29. Conversión en el estado estacionario y rendimiento de los productos en la hidrogenación de ciclohexeno de los catalizadores soportados en 100Si, 5NbSi, 10NbSi, 15NbSi, 20NbSi y 100Nb

Análisis de la actividad catalítica de los mejores precursores en reacciones de hidrotratamiento de LCO

La muestra de LCO fue proporcionada por la Refinería El Palito. En la Tabla 11, se reportan las propiedades del LCO determinadas por diferentes análisis fisicoquímicos, los cuales fueron facilitados por dicha empresa.

La distribución de los componentes en el LCO depende íntimamente de la composición química de la alimentación a la unidad de FCC, que a su vez es dependiente del crudo alimentado a la refinería. En la Tabla 12 se muestra la distribución de los componentes mayoritarios en el LCO en función de los intervalos de ebullición de la mezcla.

Tabla 11. Propiedades de la muestra de LCO

Análisis	Resultado	Método de análisis
Gravedad API 60°F	20,0±0,1 °API	ASTM D4052
Viscosidad 122°F	1,30±0,01 mm ² /s	ASTM D445
Destilación programada	T±0,1 °C	ASTM D86
P.I.E ^a	214,1	
5 % vol	245,7	
50 % vol	268,2	
95 % vol	300,4	
P.F.E ^b	306,9	
Contenido de azufre	1,26±0,01 %p/p	ASTM D4294

a: Punto inicial de ebullición.

b: Punto final de ebullición

Tabla 12. Distribución de los componentes mayoritarios en el LCO

Corte	P.I.E-200 °C	200-300 °C	300 °C +
Familia química	Saturados	Saturados	Saturados
	Olefinas	Olefinas	Olefinas
	Monoaromáticos	Monoaromáticos	Monoaromáticos
	-	Diaromáticos	Diaromáticos
	-	-	Triaromáticos
	Compuestos azufrados y nitrogenados	Compuestos azufrados y nitrogenados	Compuestos azufrados y nitrogenados

Adaptado de Schweitzer *et al.* (2010)

Aproximadamente el 95 % de los componentes de la muestra de LCO utilizada en esta investigación, en correspondencia con la destilación programada reportada en la Tabla 11, se encuentran en la distribución del segundo corte (entre 200 y 300 °C). Choi *et al.* (2006), exponen que en un corte de hasta 300 °C, el contenido de azufre se atribuye a moléculas refractarias como los benzotiofenos, mientras que, el nitrógeno presente puede estar bajo la forma de las quinolinas y los indoles. En el 5 % restante de la muestra, quizá, pueden estar presentes compuestos refractarios pertenecientes a la familia del dibenzotiofeno y/o compuestos triaromáticos.

Antes de realizar el hidrotratamiento (HDT) de la muestra de LCO en un reactor por cargas con los precursores sintetizados, se realizó un test catalítico preliminar

para establecer las condiciones de reacción que favorecieran la hidrodesulfuración (HDS), por ser de mayor interés ambiental y económico. Las condiciones de reacción de partida fueron establecidas en función a lo reportado por: Azizi *et al.* (2013), Trakarnpruk *et al.* (2008) y Choi *et al.* (2003). Se utilizó el catalizador de referencia CoMo/alúmina para los ensayos preliminares. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

En los primeros 4 ensayos, se observa que la masa del catalizador empleada impacta de manera positiva sobre la reacción de HDS, por lo que es un factor importante a considerar. Mientras que, el incremento de la temperatura desfavorece la conversión de compuestos azufrados. Teóricamente se conoce que las reacciones de HDS son esencialmente irreversibles y se ven favorecidas con el incremento de la temperatura, sin embargo, la presencia tanto de compuestos nitrogenados como de aromáticos la desfavorecen, porque compiten por los sitios activos y son inhibidores de las reacciones de HDS (Ancheyta & Speight, 2007).

Tabla 13. Ensayos catalíticos preliminares a la muestra de LCO

Nº	P _i H ₂ ±30 (psig)	T ±1 (°C)	Cat:LCO ±0,1x10 ⁻³ (g:g)	Análisis elemental, %p/p				HDS ±0,02%
				N ±0,01	C ±0,03	H ±0,03	S ±0,02	
1	500 ^a	350	0,5:56,0	0,06	86,53	11,98	1,43	5,13
2	500	350	0,6:56,0	0,06	86,30	12,26	1,38	8,26
3	500	365	0,5:56,0	0,07	86,60	11,87	1,46	2,66
4	500	365	0,6:56,0	0,06	86,81	11,67	1,45	3,20
5	300 ^b	300	0,6:11,0	0,04	86,06	12,55	1,34	10,52
6 ^c	300	300	0,6:11,0	0,01	86,32	13,24	0,43	51,82
Blanco	500	350	0,0:56,0	0,08	87,59	10,84	1,49	0,87
LCO	-	-	-	0,09	87,58	10,83	1,50	-
LCO ^c	-	-	-	0,04	85,59	13,48	0,89	-

a: La presión total del sistema se mantuvo entre 800 y 850 psig a la temperatura de reacción.

b: La presión total del sistema se mantuvo entre 500 y 550 psig a la temperatura de reacción.

c: Muestra de LCO diluida al 50 % v/v en decalina.

La hidrogenación de aromáticos es un proceso reversible el cual se ve desfavorecido por las altas temperaturas, debido a que las constantes de equilibrio se vuelven menores a la unidad a partir de 300 °C. Del mismo modo, el equilibrio de la hidrogenación de compuestos organonitrogenados como las quinolinas e indoles se ven desfavorecidos, lo que significa que la posición de equilibrio de la hidrogenación puede ser un paso limitante en la reacción, ya que en la hidrodensnitrificación (HDN), la hidrogenación es un paso previo a la hidrogenólisis del enlace C-N (Ancheyta & Speight, 2007).

Las conversiones obtenidas bajo estas condiciones de reacción, fueron significativamente inferiores a las reportadas por los investigadores anteriormente citados. La diferencia en los resultados puede radicar en la concentración inicial del azufre en la muestra problema. Choi *et al.* (2003), emplearon un LCO con aproximadamente 0,9 % p/p de S; el LCO empleado por Azizi *et al.* (2013) tenía 0,47 % p/p de S y el de Trakarnpruk *et al.* (2008) tan sólo 0,03 % p/p de S. La naturaleza del azufre y de los demás componentes (aromáticos y organonitrogenados) también influyen en los resultados, sin embargo, no se posee información suficiente sobre la complejidad de los compuestos presentes, por lo que es mucho más difícil establecer comparaciones.

En el ensayo N° 5, la reacción se llevó a cabo a menor temperatura (300 °C) y la relación hidrógeno:LCO se triplicó con respecto a los ensayos anteriores, para garantizar la posición de equilibrio hacia la hidrogenación. La relación másica del catalizador:LCO fue similar a la empleada por Azizi *et al.* (2013). A pesar de los ajustes en las condiciones, la conversión en la HDS sólo presentó un ligero

incremento hasta $10,52 \pm 0,02$ %, mostrando además que la remoción de nitrógeno se logró en casi un 50 %.

Van Gestel *et al.* (1995), demostraron que la alta concentración de sulfuro de hidrógeno (H_2S), subproducto de la HDS, actúa como un fuerte inhibidor de la reacción por bloqueo de los sitios activos. Este efecto fue estudiado por Choi *et al.* (2006), al emplear diferentes solventes para reducir la concentración de los componentes en la carga de LCO. A escala industrial, el LCO antes del hidrotratamiento es diluido comúnmente en otros gasóleos, tales como los de destilación directa o atmosférica (straight run gas oil, SRGO), principalmente para disminuir la carga de heteroátomos y evitar la inestabilidad térmica debida a la naturaleza altamente exotérmica del HDT del LCO (Schweitzer *et al.*, 2010).

En el ensayo N° 6, se utilizó decalina como solvente (modelo de SRGO) y el factor de dilución (0,5) propuesto por Choi *et al.* (2006), manteniendo las mismas condiciones del ensayo N° 5, observándose que la conversión en la HDS se incrementó notablemente hasta $51,82 \pm 0,02$ %

En la Tabla 14, se muestran las propiedades del LCO luego del hidrotratamiento realizado en un reactor por cargas, a las condiciones establecidas en el ensayo N° 6 de las pruebas preliminares (Tabla 13).

De cada serie sintetizada se seleccionó el catalizador que presentó la mejor conversión en la HDS de tiofeno (CoMo/5NbAl y CoMo/15NbSi), por ser de mayor interés ambiental y económico. Sin embargo, se extendió el estudio a otros catalizadores con la finalidad de observar si existe tendencia en el hidrotratamiento de una carga real con respecto al contenido de niobia presente en los soportes.

Tabla 14. Hidrotratamiento de la muestra de LCO

Catalizador	Densidad ^b ±0,004 g/mL	Análisis elemental, %p/p				HDS ±0,03%
		N ±0,01	C ±0,04	H ±0,03	S ±0,03	
CoMo/100Al ^a	0,887	0,01	85,85	13,62	0,52	40,69
CoMo/5NbAl	0,873	0,00	85,22	14,45	0,33	62,56
CoMo/10NbAl	0,885	0,00	84,98	14,58	0,44	50,22
CoMo/15NbAl	0,887	0,01	85,04	14,53	0,42	52,78
CoMo/100Si	0,888	0,02	85,69	13,70	0,59	33,26
CoMo/5NbSi	0,875	0,01	85,93	13,57	0,49	44,49
CoMo/10NbSi	0,883	0,01	85,49	13,96	0,54	39,86
CoMo/15NbSi	0,888	0,01	85,59	13,87	0,53	40,16
Blanco	-	0,03	85,10	14,06	0,81	8,82
LCO (50%v/v)	0,911	0,04	85,59	13,48	0,89	-

a: La presión total del sistema se mantuvo entre 500 y 550 psig a 300 °C

b: Determinada a 26,0±0,5 °C

El análisis elemental mostró que ambas series presentan un máximo en la conversión de HDS. Para la serie soportada en xNbAl, el catalizador CoMo/5NbAl alcanzó una conversión en la HDS de 62,56±0,03 %, siendo aproximadamente 1,54 veces mayor que el catalizador que no contiene niobia (CoMo/100Al), sin embargo, los catalizadores soportados en 10NbAl y 15NbAl tuvieron conversiones ligeramente superiores al 50 %.

En la serie xNbSi, se obtuvo una conversión máxima en la HDS para el catalizador CoMo/5NbSi con un 44,49±0,03 %, siendo aproximadamente 1,34 veces mayor que el catalizador que no contiene niobia (CoMo/100Si). Los catalizadores soportados en 10NbSi y 15NbSi presentaron conversiones alrededor de un 40 %.

El contenido de nitrógeno (N) fue convertido casi en su totalidad, no siendo detectado en los catalizadores soportados en 5NbAl y 10NbAl. La reacción en blanco (sin catalizador) mostró que la conversión de HDS, por efectos térmicos en presencia de alta presión de hidrógeno, es tan sólo de 8,82±0,03 %, lo que indica que los

catalizadores estudiados presentan una muy buena actividad en la HDT de LCO en estas condiciones.

La densidad de las muestras osciló entre 0,873 y $0,888 \pm 0,004$ g/mL, observándose que los valores más bajos corresponden a las conversiones más altas en la HDS. Durante el HDT, los compuestos de mayor peso molecular como el dibenzotiofeno, quinolinas e índoles son convertidos en compuestos más livianos (sin heteroátomos), lo que resulta en un LCO menos denso. Estos valores están muy cercanos a los estándares del diésel reportados internacionalmente (0,82-0,85 g/mL a 60 °F) (Chevron Products Company, 2007).

En la Tabla 15, se reporta la composición (saturados, aromáticos y resinas) de las muestras seleccionadas de LCO obtenidas a través de la cromatografía en columna. Se observa que tanto el contenido de aromáticos como de saturados se ven incrementados a expensas de la disminución de las resinas. El catalizador CoMo/5NbAl alcanzó una conversión de aproximadamente 93 %, en las resinas, mientras que, el catalizador CoMo/5NbSi presentó una conversión de aproximadamente 85 %.

Bajo condiciones típicas de hidrotratamiento, varias reacciones resultan en la eliminación de heteroátomos de la alimentación. Las resinas (sulfuros cíclicos y compuestos organonitrogenados de alto peso molecular) son convertidas a compuestos aromáticos (alquil-aromáticos y aromáticos polinucleares) y/o saturados (parafinas, olefinas y naftenos), dependiendo de la naturaleza de los compuestos. Por ejemplo, el benzotiofeno es convertido a alquil-aromático mientras el dibenzotiofeno usualmente se convierte en bifenilo. En la mayor parte de las reacciones se ve

involucrada la hidrogenólisis de los enlaces C-S y C-N, y la posterior saturación de fragmentos reactivos, conocida como saturación de olefinas, esto aumenta el índice de cetano de los cortes el cual puede ser beneficioso para aumentar su valor agregado generando menores repercusiones ambientales (Ancheyta & Speight, 2007).

Tabla 15. Cromatografía en columna de muestras seleccionadas de LCO antes y después del hidrot ratamiento

Catalizador	Saturados S±0,4 %	Aromáticos A±0,3 %	Resinas R±0,5 %
CoMo/5NbAl	56,8	41,4	1,8
CoMo/10NbAl	44,8	46,3	8,9
CoMo/5NbSi	53,7	42,3	4,0
CoMo/10NbSi	43,9	50,0	6,1
LCO (50% v/v)	43,2	30,0	26,8

La saturación de anillos aromáticos usualmente no se lleva a cabo aun cuando esté favorecida termodinámicamente. La saturación de algunos anillos puede ocurrir por la ruptura previa del enlace C-S, o la hidrogenación parcial del anillo previo a la ruptura del enlace C-N (Ancheyta & Speight, 2007).

Con lo reportado en las Tablas 14 y 15 junto a lo anteriormente expuesto, se podría asociar (mayormente) el contenido de azufre a las resinas presentes, ya que las muestras que presentaron altas conversiones de HDS y menor densidad, poseen bajo contenido de resinas.

Desde el punto de vista ambiental esto resulta favorable, ya que es indicativo de una efectiva remoción de heteroátomos (compuestos orgánicos de S y N), que afectan negativamente la calidad del aire por emisiones de gases precursores de la lluvia ácida. Los resultados de este estudio aportan información de interés ambiental para

afrontar los requerimientos exigidos por la normativa vigente venezolana sobre combustibles diésel medianos (COVENIN 662:1998).

Comparación del comportamiento catalítico de los precursores preparados con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina en reacciones de hidrotratamiento de las moléculas modelo y LCO

El catalizador de referencia CoMo/alúmina utilizado en esta investigación fue suministrado por la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Las características fisicoquímicas de la muestra se reportan en la Tabla 16.

Tabla 16. Características fisicoquímicas del catalizador de referencia CoMo/alúmina

Parámetros	Magnitud
MoO ₃	14,5-16,5 % p/p
CoO	3,5-4,5 % p/p
Área específica	150±1 m ² /g

Los catalizadores en esta investigación se prepararon con una composición de 15 % p/p como MoO₃ y aproximadamente 2,6 % p/p como CoO, según la metodología presentada en el capítulo III. El área específica del catalizador de referencia fue superior a todos los catalizadores preparados (Figuras 18 y 19), siendo aproximadamente 1,79 veces mayor que su homólogo, el catalizador CoMo/100Al, lo que indica que hay aspectos inherentes a su preparación (materia prima, condiciones de síntesis, entre otros) que podrían optimizarse en esta investigación para mejorar los resultados.

Para el test catalítico con las moléculas sonda, las comparaciones se realizaron con respecto a los mejores catalizadores de cada serie. Se puede apreciar en la Figura 30, que el catalizador CoMo/5NbAl fue superior que el catalizador de

referencia (57 ± 1 frente a $51,9\pm 0,7$ %) luego de 130 min de reacción, tiempo en el cual se alcanzó el estado estacionario. Al contrario, el catalizador CoMo/15NbSi mantuvo una conversión inferior.

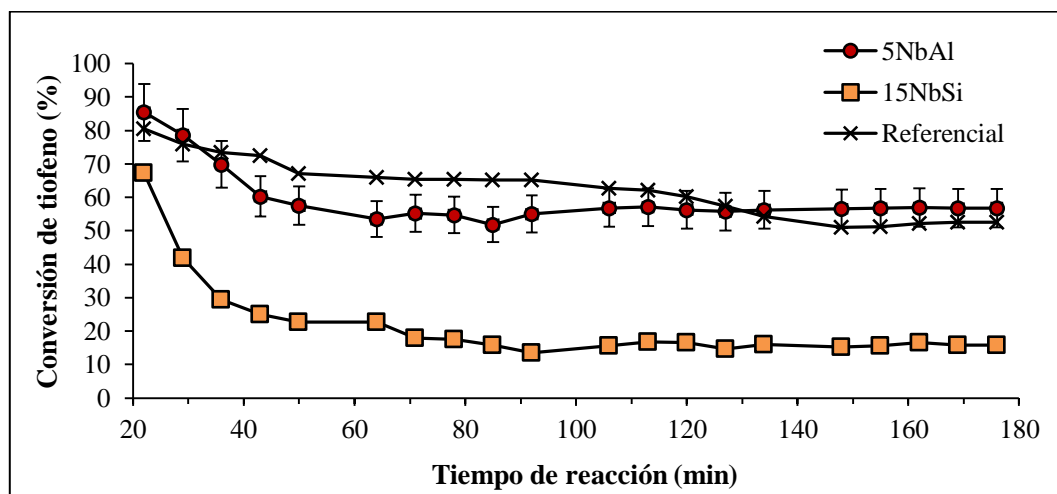


Figura 30. Conversión del catalizador de referencia con respecto a los catalizadores soportados en 5NbAl y 15NbSi en la hidrodesulfuración de tiofeno

No obstante, para la reacción de HID de ciclohexeno (Figura 31), los catalizadores soportados en 10NbAl y 5NbSi presentaron conversiones (en el estado estacionario) ligeramente superiores a la alcanzada por el catalizador de referencia ($31,8\pm 0,8$ %).

En la Tabla 17 se muestra que los mejores catalizadores seleccionados de cada serie, presentan una mejor actividad específica (moles convertidos de reactivo/superficie específica de catalizador) con respecto al catalizador de referencia, tanto en la HDS de tiofeno como en la HID de ciclohexeno. Lo que indica que aunque presenten conversiones similares, logran transformar mayor cantidad de moles de reactivo por unidad de área específica de catalizador.

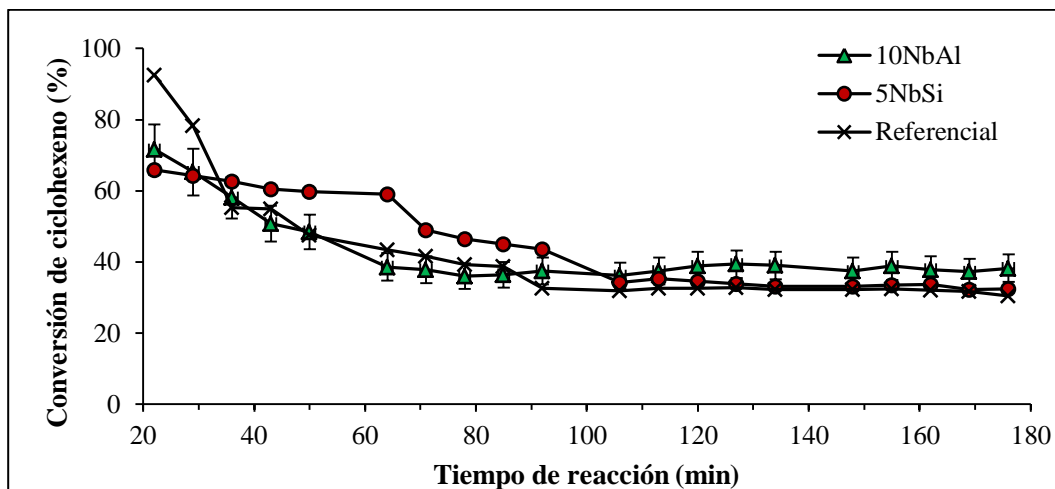


Figura 31. Conversión del catalizador de referencia con respecto a los catalizadores soportados en 10NbAl y 5NbSi en la hidrogenación de ciclohexeno

Tabla 17. Actividad específica de los catalizadores soportados en 5NbAl, 10NbAl, 5NbSi y 15NbSi con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina

Catalizador		Actividad específica $\pm 0,06 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
HDS	5NbAl	0,60
	15NbSi	1,06
	Referencial	0,35
HID	10NbAl	0,97
	5NbSi	0,31
	Referencial	0,21

En la Tabla 18 se presenta una comparación en el rendimiento de productos de los mejores catalizadores anteriormente citados, con respecto al catalizador de referencia. El catalizador CoMo/5NbAl ofreció un mayor rendimiento hacia el producto de hidrogenación en la HDS de tiofeno que el catalizador de referencia, debido al efecto promotor de la niobia en ese soporte, tal como se explicó anteriormente (Figura 22). Al contrario del catalizador soportado en 15NbSi, el cual mostró un rendimiento más bajo.

Por otro lado, los catalizadores CoMo/10NbAl y CoMo/5NbSi mostraron una mayor tendencia hacia el rendimiento del hidrocarburo de bajo peso molecular (HBPM) en la HID de ciclohexeno que el catalizador de referencia.

Tabla 18. Comparación en el rendimiento de productos con respecto al catalizador de referencia CoMo/alúmina

Productos	Rendimiento, %					
	5NbAl ±0,6	15NbSi ±0,6	10NbAl ±0,6	5NbSi ±0,6	Referencial ±3	
HDS	n-butano	51,0	5,6	-	-	39
	i-butano	5,8	10,1	-	-	12
HID	Ciclohexano	-	-	15,1	8,6	15
	HBPM	-	-	20,8	22,8	11
	Benceno	-	-	2,0	1,6	6

Para una carga real, la comparación se realizó en el contenido de azufre en el LCO luego del proceso de HDT (Figura 32). Se estableció como límite superior el contenido de azufre reportado por la norma venezolana vigente COVENIN 662:1998 (máximo de 0,5 % p/p de S para diésel mediano).

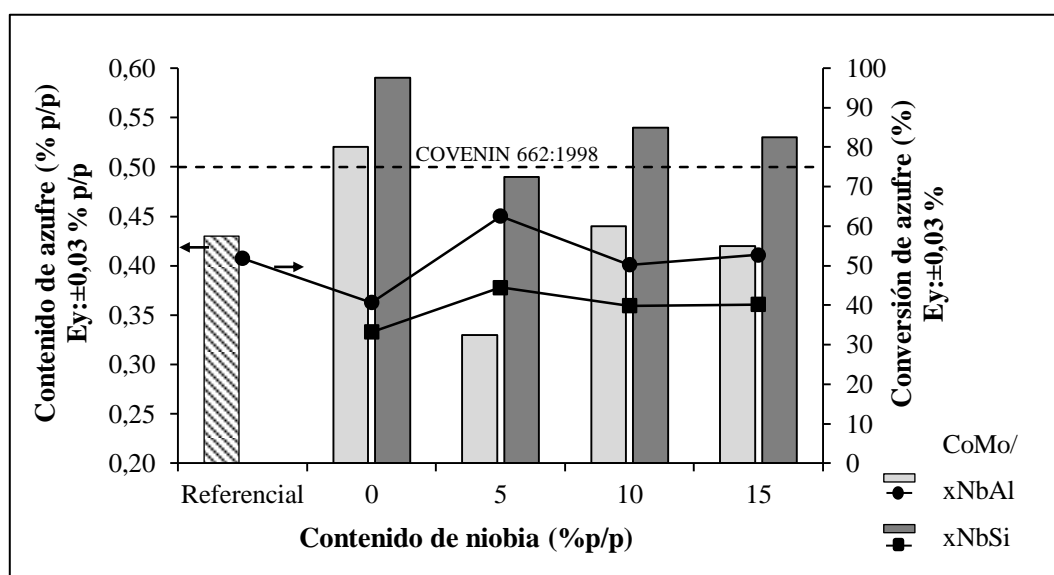


Figura 32. Comparación del contenido de azufre en el LCO después del hidrotratamiento utilizando los catalizadores soportados en las series xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia

Se observa que las muestras de LCO hidrotratadas con el catalizador de referencia junto a los catalizadores soportados en 5NbAl, 10NbAl, 15NbAl y 5NbSi, cumplen con el contenido de azufre estipulado por la normativa venezolana bajo las condiciones de reacción establecidas en los ensayos. Entre los cuales, el catalizador soportado en 5NbAl logró una remoción de aproximadamente 11 % más que el catalizador de referencia.

El catalizador CoMo/5NbAl mostró ser el catalizador preparado más atractivo en el HDT de LCO, ya que al poseer menor cantidad de niobia, implica mayor remoción de azufre con menor gasto de materia prima para su producción. Al mismo tiempo, este catalizador representa la alternativa ambiental más viable, por remover mayor cantidad de azufre que ayudaría a disminuir las repercusiones ambientales en cuanto a emisiones de gases precursores de lluvia ácida.

La cromatografía en columna de la muestra hidrotratada por el catalizador de referencia reportó $3,5 \pm 0,5$ % en resinas; $52,0 \pm 0,3$ % en aromáticos y $44,4 \pm 0,4$ % en compuestos saturados. Tal como se observó en la Tabla 15, con el catalizador CoMo/5NbAl se obtuvo un LCO con mayor contenido de saturados y menor contenido de aromáticos, lo cual es mucho más beneficioso con respecto a lo obtenido por el catalizador de referencia, porque esto ayuda a mejorar el índice de cetano del LCO.

En los combustibles diésel, el índice de cetano es un indicativo de la capacidad o facilidad de ignición. Un alto índice de cetano permite que el combustible se queme más limpio, es decir, sin generar residuos que se traducen emisiones de material

particulado (PM) nocivo para la salud humana y el medio ambiente (Rodríguez, 2012).

El contenido de aromáticos en los combustibles diésel no está regulado en las normativas venezolanas, por el contrario, la Carta Mundial de Combustibles (World Wide Fuel Charter, WWFC), la cual establece la posición de los fabricantes de vehículos con motor de gasolina y diésel en relación con la calidad de ambos combustibles, coloca un límite máximo de aromáticos totales en 25 % p/p; con di y tri-aromáticos en 5 % p/p como máximo.

Algunos estudios muestran que reducir el contenido de di y tri-aromáticos no sólo ayuda a mejorar el índice de cetano, sino también a reducir las emisiones de hidrocarburos no quemados (HC), material particulado (PM) y NO_x (Chevron Products Company, 2007).

Es importante resaltar que aunque los catalizadores descritos cumplan con la normativa venezolana bajo estas condiciones de reacción, es necesario profundizar en el estudio y optimizar los resultados, para que del mismo modo se cumplan con las normativas internacionales que son aun más estrictas.

Esto pudiese implicar un rediseño del esquema de refinación actual venezolano en el marco de los catalizadores, para poder afrontar las exigencias ambientales que se imponen a los combustibles a nivel internacional.

Valorizar las corrientes de LCO como componente de mezcla para los combustibles diésel, representaría una buena estrategia económica al implantarle un valor agregado a este residuo; y una estrategia ambiental, aprovechando dichas corrientes de LCO que constituyen un pasivo ambiental al cumplir con las

regulaciones vigentes, con el compromiso de mejorar los procesos y apuntar hacia un esquema de refinación que satisfaga las normativas internacionales que son aún más estrictas con el contenido de contaminantes en los combustibles.

CONCLUSIONES

1. Mediante la metodología sol-gel se lograron sintetizar los soportes de la serie $x\text{NbAl}$ y $x\text{NbSi}$, a diferentes composiciones de niobia. Así como también, la preparación de los catalizadores Co-Mo soportados sobre estas series.
2. La microscopía electrónica de barrido (SEM) con energía de dispersión de rayos X (XEDS) mostraron que los soportes $x\text{NbAl}$ sintetizados no presentaron segregación apreciable de fases de niobia en su matriz. Mientras que, en los sólidos $x\text{NbSi}$ se observaron fases segregadas de niobia en todas las composiciones.
3. Mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se pudo comprobar la presencia de fases características en la serie de catalizadores CoMo/ $x\text{NbAl}$ y CoMo/ $x\text{NbSi}$, tales como: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\alpha\text{-MoO}_3$ y $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. También se observaron fases espinelas de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y CoMoO_4 .
4. La relación entre las composiciones atómicas superficiales de los precursores mostraron que la dispersión metálica de la fase activa (Mo) fue óptima en el catalizador CoMo/5NbAl, mientras que, la serie soportada en $x\text{NbSi}$ no presentó un óptimo de dispersión metálica.
5. La incorporación de la niobia causó un ligero incremento en el área específica (BET) de los precursores CoMo/5NbAl ($94\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$) y CoMo/5NbSi ($108\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$), luego de esta composición el área específica cae drásticamente.
6. En la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, los catalizadores más activos de cada serie fueron los soportados en: 5NbAl ($57\pm 1 \%$) y 15NbSi ($15,8\pm 0,7 \%$).

7. La incorporación de la niobia en la alúmina mejoró el rendimiento de la reacción de la HDS de tiofeno en la formación de n-butano, mientras que, en la sílica favoreció la formación de i-butano.
8. En la reacción de hidrogenación (HID) de ciclohexeno, los catalizadores más activos de cada serie fueron los soportados en: 10NbAl ($37,9\pm 0,7$ %) y 5NbSi ($33,0\pm 0,6$ %).
9. La formación del hidrocarburo de bajo peso molecular (HBPM) se vio favorecido en la reacción de HID de ciclohexeno, en ambas series de catalizadores.
10. En el hidrotratamiento (HDT) de una carga de LCO, los catalizadores de cada serie que mostraron mejor remoción de azufre fueron los soportados en 5NbAl ($62,56\pm 0,03$ %) y 5NbSi ($44,49\pm 0,03$ %).
11. El catalizador CoMo/5NbAl mostró ser más activo que el catalizador de referencia CoMo/alúmina en la HDS de tiofeno. Mientras que, los catalizadores soportados en 10NbAl y 5NbSi fueron más activos que éste en la HID de ciclohexeno.
12. El catalizador CoMo/5NbAl logró remover aproximadamente 11 % más de azufre que el catalizador de referencia CoMo/alúmina en la HDT del LCO, resultando ser la alternativa ambiental más atractiva para el mejoramiento de la calidad del aire como consecuencia del mejoramiento de la calidad del LCO.

RECOMENDACIONES

1. Optimizar la síntesis de los materiales, enfocados en sus propiedades texturales y carga metálica activa (Mo) impregnada, a las composiciones de mayor actividad catalítica, con la finalidad de mejorar los resultados.
2. Determinar la acidez, volumen y tamaño promedio de los poros de los catalizadores, para relacionarlos con la actividad catalítica exhibida.
3. Escalar el proceso de HDT de LCO, con la finalidad de comprobar si los resultados son extrapolables. Además, que con mayor cantidad de muestra se podría determinar la viscosidad, la curva de destilación y el índice de cetano.
4. Estructurar un plan de manejo para el catalizador CoMo/5NbAl luego de su desgaste en el proceso de HDT de LCO, para garantizar su disposición adecuada sin repercusiones ambientales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adžamić, T., Mužic, M., Adžamić, Z., & Sertić, K., (2011). *Isomerization of n-hexane on Pt/SO₄-ZrO₂ catalyst*, Goriva i Maziva, 50(1) 12-21.
- Ahmed, H., & Menoufy, M., (2009). *Reactivation and reuse of a hydrotreating spent catalyst for cyclohexene conversion*, Chem. Eng. Technol. 32(6) 873-880.
- Ancheyta J., & Speight J., *Hydroprocessing of heavy oils and residua*, 46-49; 53-65, CRC Press, USA (2007).
- Asomoza, M. (1993). *Síntesis, caracterización y actividad de catalizadores sol-gel*. (Tesis doctoral inédita). Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
- Azizi, N., Ahmed Ali, S., Alhooshani, K., Kim, T., Lee, Y., Park, J., *et al.*, (2013). *Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports*, Fuel Process. Technol., 109(2013) 172-178.
- Betancourt, P., Marrero, S., & Pinto-Castillo, S., (2013). *NiMo Sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating*, Fuel Process. Technol., 114(2013) 21-25.
- Castaneda, L., (2006). *Kinetic modeling of the hydrotreatment of light cycle oil/diesel*. (Tesis doctoral inédita), Universidad A&M, Ciudad Madero-México.
- Castillo, M., (2003). *Hidrodesulfuración de tiofeno empleando complejos tiomolibdatos soportados en sílice carburados o nitrados como catalizadores*. (Trabajo de pregrado). Universidad de Carabobo, Valencia-Venezuela.
- Centeno, A., Giraldo, S., & Pinzón, M. Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo (1998). Disponible en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/A3-103.pdf>. [Consulta: 14 de Abril de 2014].

- Chevron Products Company. Diesel fuels technical review (2007). Disponible en <http://www.chevron.com/documents/pdf/DieselFuelTechReview.pdf>. [Consulta: 15 de Diciembre de 2015].
- Chiranjeevi, T., Muthu Kumaran, G., & Murali Dhar, G., (2008). *Synthesis, characterization, and evaluation of mesoporous MCM-41-supported molybdenum hydrotreating catalysts*, Pet. Sci. Technol., 26(6) 690-703.
- Choi, K., Kinoshita, Y., Korai, Y., & Mochida, I., (2003). *Hydrodesulfurization of light cycle oil*, Fuel Chem., 48(1) 38-39.
- Choi, K., Mochida, I., Sano, Y., & Nakano, K. (2006). *Comprehensive approach to ultra-deep HDS of light cycle oil*, Catalyst in Petroleum Refining & Petrochemicals, 16th annual Saudi-Japanese symposium, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Saudi Arabia.
- Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5.908 (Extraordinario), 12 de febrero de 1999.
- COVENIN 3457:1999. *Norma sobre productos derivados del petróleo, gasolinas sin plomo para motores de combustión interna*, 14 de julio de 1999.
- COVENIN 662:1998. *Norma sobre productos derivados del petróleo, combustible para motores diésel y gasóleo industrial*, 15 de abril de 1998.
- Damyanova, S., Dimitrov, L., Petrov, L., & Grange, P., (2003). *Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts*, Appl. Surf. Sci., 214(2003) 68-74.
- Damyanova, S., Andonova, S., Stereva, I., Chavdar, V., Petrov, L., & Grange, P., (2002). *Molybdenum HDS catalysts supported on niobia-silica*, React. Kinet. Catal. Lett., 79(1) 35-42.

- Datos Sobre Economía. Reservas de coltán en Venezuela (2010). Publicado el 15 de enero de 2010. Disponible en <http://www.datossobreeconomia.com/2010/01/reservas-de-coltan.html>. [Consulta: 3 de Mayo de 2014].
- Decreto N° 638. *Norma sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica*. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 4.899 (Extraordinario), 19 de mayo de 1999.
- Digne, M., Marchand, K., & Bourges, P., (2007). *Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectrometry*, Oil Gas Sci. Technol., 62(2007) 91-99.
- Dimas, G., Rivera, J., Lucio, C., De los Reyes, J., González, V., & Hernández, T., (2014). *Desorption of furfural from bimetallic Pt-Fe oxides/alumina catalysts*, Mater., 7(2014) 527-541.
- El Kady, F., Shaban, S., & El Naga, A., (2011). *Catalytic dehydrogenation of cyclohexene over MoO₃/Al₂O₃ catalysts*, Transition Met. Chem., 36(2011) 237-244.
- Figueredo, E., (2002). *Síntesis, caracterización y activación en hidrogenación de catalizadores máxicos mixtos Zn-Ni*. (Trabajo de pregrado). Universidad de Carabobo, Valencia-Venezuela.
- Fogler, H., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 4^a edición, 646-650, Pearson, USA (2008).
- García, B., (2009). *Catalizadores sulfurados Co-Mo soportados en hidroxapatita con aplicaciones en reacciones de hidrotratamiento*. (Trabajo de maestría inédito). Universidad de Carabobo, Valencia- Venezuela.
- Garg, S., Soni, K., Muthu Kumaran, G., Kumar, M., Gupta, J., Sharma, L., *et al.*, (2008). *Effect of Zr-SBA-15 support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts*, Catal. Today, 130(2008) 302-308.

- Gulari, E., & NG K.Y.S, (1985). *Molybdena on Titania. Preparation and Characterization by Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, J. Catal., 92(1985) 340-354.
- Hernández, R., Fernández, C., & Baptista, P., *Metodología de la investigación*, 4ª edición, 34-38; 45-49, Mc Graw Hill, Iztapalapa, México D.F. (2006).
- Herrera, M. (2003). *Estudio de catalizadores bimetálicos soportados, conteniendo vanadio, para la activación de propano*. (Tesis doctoral inédita). Universidad de Málaga, España.
- Jehng, J., & Wachs, I., (1991). *Molecular structures of supported niobium oxide catalysts under ambient conditions*, J. Mol. Catal., 67(1991) 369-387.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (1999). *Power Diffraction File*. Alphabetical Index. Inorganic Phases.
- Ley Orgánica del Ambiente. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 5.833 (Extraordinario), 22 de diciembre de 2006.
- Loften, T. (2004). *Catalytic isomerization of light alkanes*. (Tesis doctoral inédita). Norwegian University of Science and Technology, Noruega.
- London, J., & Bell, A., (2004). *Infrared spectra of carbon monoxide, carbon dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, nitrous oxide, and nitrogen adsorbed on copper oxide*, J. Catal., 31(1) 32-40.
- Marena, E. (2008). *Sol-gel synthesis of functional nanocomposites based on inorganic oxides*. (Tesis doctoral inédita). University of Naples Federico II, Italia.
- Mendes, F., Pérez, C., Soares, R., Noronha, F., & Schmal, M., (2003). *Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts*, Catal. Today, 78(1) 449-458.

- Mérida, J., Rodríguez, E., & Jiménez, A., (1999). *Characterization of Ni, Mo and Ni–Mo catalysts supported on alumina-pillared α -zirconium phosphate and reactivity for the thiophene HDS reaction*, J. Mol. Catal., 145(1999) 169-181.
- Miguel, V., & Passini, L., (2010). *Hidrotratamiento de nafta y diésel en refinería Bahía Blanca: Atendiendo a los futuros límites del azufre*, Petrotecnia, 1(2010), 72-79.
- Nyquist, R., & Kagel, R., *Handbook of infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*, volume 4, 3-4, Academic Press., (2012). ISBN – 9780080878522. USA.
- Peraza, D., (2009). *Síntesis y caracterización de hidroxiapatita a base de Zn como soporte catalítico de reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno*. (Trabajo de pregrado). Universidad de Carabobo, Valencia-Venezuela.
- Ramírez, Y. & Roa, W., (2006). *Hidrotratamiento de tiofeno utilizando catalizadores CoMo/hidrotalcitas de relación Al/(Al+Zn) variable*. (Trabajo de pregrado). Instituto Universitario de Tecnología de Valencia, Valencia-Venezuela.
- Rege, M., Bhojani, S., Tock, R., & Narayan, R., (1991). *Effects of catalytic hydrotreating on light cycle oil fuel quality*, Am. Chem. Soc., 12(30) 2586-2592.
- Rocha, A., Faro, A., Olivieiro, L., Lélías, M., Travert, A., Gestel, J., *et al.*, (2006). *Effect of the electronic properties of Mo sulfide phase on the hydrotreating activity of catalysts supported on Al_2O_3 , Nb_2O_5 and Nb_2O_5/Al_2O_3* , Catal. Lett., 111(1) 27-34.
- Rodríguez, N., (2012). *Análisis de la reducción del azufre en el combustible diésel en El Salvador, Guatemala, Honduras y Nicaragua*. Superando obstáculos en la integración energética en Centroamérica y Sudamérica (CEPAL-GIZ). México D.F.

- Romero, A., Ramírez, J., & Cedeño L., (2003). *Estudio de la activación y caracterización de catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con Nb*, Rev. Mex. Ing. Quim., 2(2003) 75-81.
- Rubinson K., & Rubinson J., *Análisis Instrumental*, 2ª edición, 399-402; 693-699, Prentice Hall, Madrid, España (2001).
- Santos, B. (2008). *Síntese e caracterização de catalisadores $VO_x/Nb_2O_5/Al_2O_3$ para a reação de desidrogenação oxidativa de parafinas lineares*. (Trabajo de maestría inédito). Universidad de São Paulo, São Paulo-Brasil.
- Schweitzer, J., López, C., & Ferré, D., (2010). *Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment*, Chem. Eng. Sci., 65(2010) 313-321.
- Sirjean, B., Glaude, P., Ruiz, M., & Fournet, R., (2006). *Theoretical kinetic study of the ring opening of cyclic alkanes*, J. Phys. Chem., 110(46) 693-704.
- Stevens, E. *Introduction to organic chemistry I: Infrared spectroscopy examples* (2010). Davidson College, Charlotte, North Carolina, USA. Disponible en: http://www.chm.davidson.edu/erstevens/che202/IR_class.html. [Consulta: 25 de Abril de 2015].
- Stoyanova, A., Iordanova, R., Mancheva, M., & Dimitriev, Y., (2009). *Synthesis and structural characterization of MoO_3 phases obtained from molybdic acid by addition of HNO_3 and H_2O_2* , J. Opt. Electron. Adv. Mater., 11(8) 1127-1131.
- Surface Science Western. *Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray (SEM/EDX) spectroscopy* (2013). University of Western Ontario. Disponible en: <http://www.surfacesciencwestern.com/analytical-services/scanning-electron-microscopy-coupled-with-energy-dispersive-x-ray-semedx-spectroscopy/> [Consulta: 1 de Mayo de 2014].
- Tarley, C., Ávila, T., Segatelli, M., Lima, G., Dos Santos, G., Scheeren, C., *et al.*, (2010). *Silica-alumina-niobia ($SiO_2/Al_2O_3/Nb_2O_5$) matrix obtained by the sol-gel processing method: New material for online extraction of zinc ions*, J. Braz. Chem. Soc., 21(6) 1106-1116.

- Trakarnpruk, W., Seentrakoon, B., & Porntangjitlikit, S., (2008). *Hydrodesulfurization of diesel oils by MoS₂ catalyst prepared by in situ decomposition of ammonium thiomolybdate*, Silpakorn U Sci. Tech J, 2(1) 7-13.
- Turaga, U., & Chunshan, S., (2002). *MCM-41-Supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil-based real feedstock*, Fuel Chem., 47(2) 189-195.
- Van Gestel, J., Finot, L., Leglise, J., & Duchet, J., (1995). *CoMo/Al₂O₃ versus NiMo/Al₂O₃ sulphide catalysts: Sensitivity to reaction conditions for HDS and hydrogenation*, Bull. Soc. Chem. Belg., 47(2) 457-459.
- Wachs, I., (1995). *Infrared spectroscopy of supported metal oxide catalysts*, Colloids and Surfaces A: Phys. Chem. Eng. Aspect, 104(5) 143-149.
- World Wide Fuel Charter. 5^a edición. Septiembre de 2013.
- Zha, Y., (2007). *The rational preparation of niobia supported and promoted platinum catalysts*. (Tesis doctoral inédita). University of Illinois, USA.

APÉNDICES

APÉNDICE A

DATOS NECESARIOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS

A.1. Preparación de los precursores de alúmina modificada con niobia

$$x = \left(\frac{g_{\text{niobia}}}{g_{\text{niobia}} + g_{\text{alúmina}}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

$$g_{\text{niobia}} = g_{\text{alúmina}} \cdot \left(\frac{x}{100 - x} \right) \quad (\text{Ec. 4})$$

Utilizando una base de cálculo de 2 g de alúmina y la pureza de la sal de niobio (27,6 % Nb₂O₅), se obtuvieron las masas necesarias para cada composición (Tabla 19).

Tabla 19. Masas requeridas para la síntesis de los soportes de la serie xNbAl

x	g _{niobia} ±0,0001g	g _{salNb} ±0,0001g
5	0,1052	0,3814
10	0,2222	0,8052
15	0,3530	1,2788
20	0,5000	1,8116

Luego de calcinar los soportes, se procedió a determinar el volumen de poros por humedad incipiente. Posteriormente se calculó la cantidad de sales de molibdeno (Mo) y cobalto (Co) para impregnar 1,5 g de soporte (Tabla 20), utilizando la metodología descrita en el capítulo III.

Tabla 20. Volumen de poros por humedad incipiente y masas de Mo y Co requeridas para la preparación de los precursores de la serie xNbAl

x	g _{soporte} ±0,0001g	V _{gastado} ±0,05 mL	V _p ±0,05 mL/g	g _{salMo} ±0,0001g	g _{salCo} ±0,0001g
0	1,0056	0,70	0,70	1,3350	0,7410
5	1,0195	0,80	0,78	1,1809	0,6554
10	1,0267	0,80	0,78	1,1809	0,6554
15	1,0080	0,60	0,60	1,5614	0,8666
20	1,0135	0,60	0,59	1,5614	0,8666
100	0,9847	1,00	1,02	0,9151	0,5079

A.2. Preparación de los precursores de sílica modificada con niobia

Se siguió el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, utilizando como precursor de niobia el etóxido de niobio (99%). Con una base de cálculo de 2 g de sílica, se obtuvieron los resultados reportados en las Tablas 21 y 22.

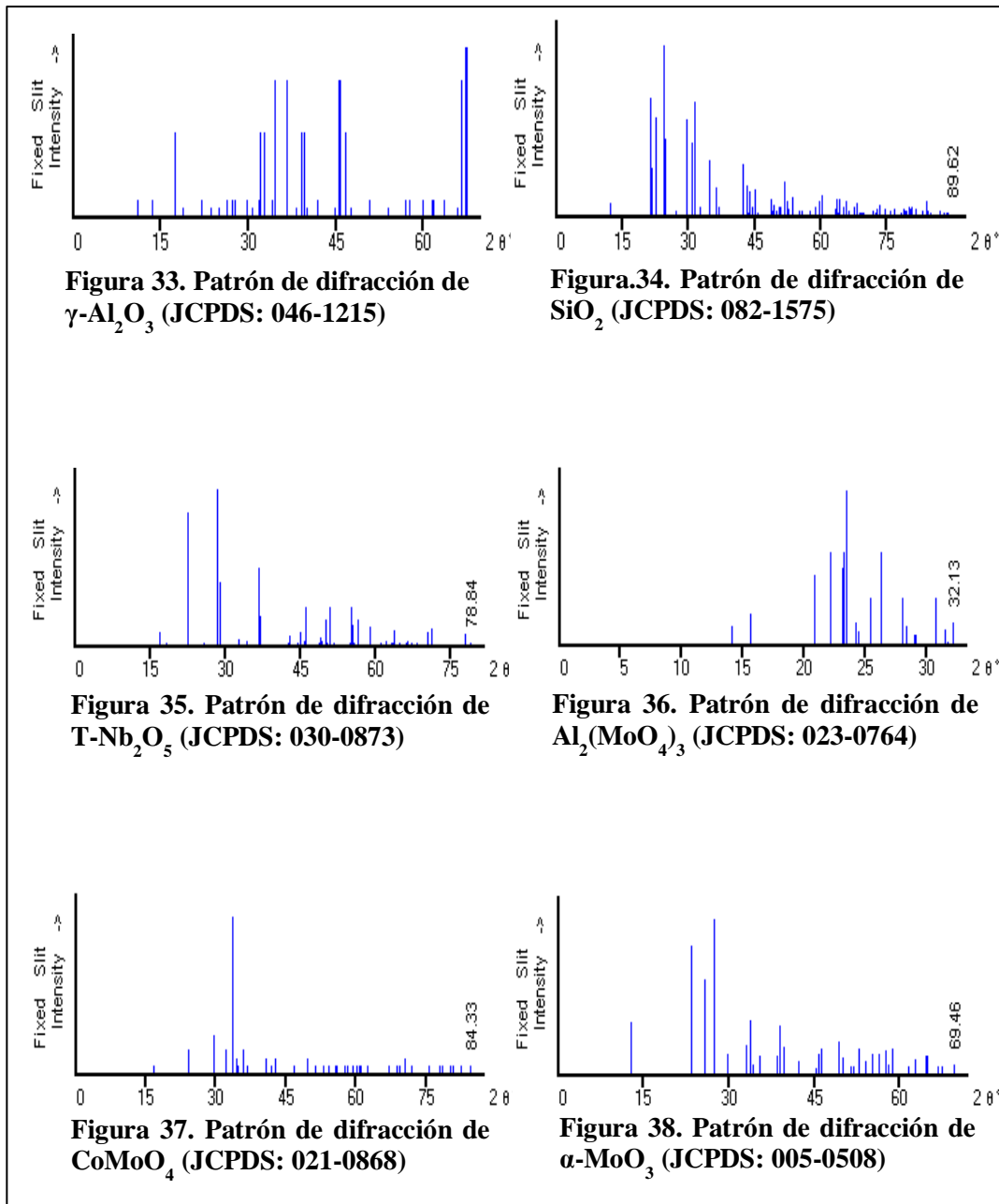
Tabla 21. Masas requeridas para la síntesis de los soportes de la serie xNbSi

x	g_{niobia} ±0,0001g	g_{NbetOH} ±0,0001g	V_{NbetOH} ±0,01mL
5	0,1052	0,2521	0,20
10	0,2222	0,5326	0,42
15	0,3530	0,8461	0,67
20	0,5000	1,1984	0,94

Tabla 22. Volumen de poros por humedad incipiente y masas de Mo y Co requeridas para la preparación de los precursores de la serie xNbSi

x	g_{soporte} ±0,0001g	V_{gastado} ±0,05 mL	V_p ±0,05 mL/g	g_{salMo} ±0,0001g	g_{salCo} ±0,0001g
0	1,0165	0,80	0,79	1,1809	0,6554
5	1,0115	0,70	0,69	1,3350	0,7410
10	1,0150	0,60	0,59	1,5614	0,8666
15	1,0113	0,50	0,50	1,8619	1,0334
20	1,0181	0,50	0,49	1,8619	1,0334

APÉNDICE B
PATRONES DE DIFRACCIÓN DE REFERENCIA



Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1999)

APÉNDICE C CÁLCULOS TÍPICOS

C.1. Cálculo de la conversión de los catalizadores en el estado estacionario

Para el cálculo de la conversión de tiofeno convertido se utilizó la Ec. 1, según lo explicado en el capítulo III. Para el catalizador CoMo/5NbAl, se obtuvo:

$$X_{\text{tiof}}(148 \text{ min}) = \left(\frac{(100,00 - 43,10) \text{ u. a.}}{100,00 \text{ u. a.}} \right) \cdot 100$$

$$X_{\text{tiof}}(148 \text{ min}) = 56,590 \%$$

El valor del área utilizado para la determinación de la conversión, es aquél que ha sido corregido por el software del cromatógrafo, eliminando las interferencias de ruido y solvente para todas las mediciones.

La conversión en el estado estacionario viene dada por la media aritmética de los últimos 5 puntos en la reacción.

$$\bar{X}_{\text{tiof}_{5\text{NbAl}}} = \frac{(56,590 + 56,760 + 56,950 + 56,770 + 56,81) \%}{5} = 56,776 \%$$

La incertidumbre del cálculo se determinó por desviación estándar, tal como sigue:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{it} - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$s = \sqrt{\frac{(56,590 - 56,776)^2 + (56,760 - 56,776)^2 + (56,950 - 56,776)^2 + (56,770 - 56,776)^2 + (56,810 - 56,776)^2}{5 - 1}}$$

$$s = 0,129 \% \approx 0,1 \%$$

Por lo tanto:

$$\bar{X}_{\text{tiof}_{5\text{NbAl}}} = 56,8 \pm 0,1 \%$$

Del mismo modo, se realizaron los cálculos con el resto de los catalizadores, tanto en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno como en la hidrogenación (HID) de ciclohexeno. En la Tabla 23 (Apéndice D.1) se reportan los resultados.

C.2. Cálculo del rendimiento de productos de los catalizadores en el estado estacionario

Para el cálculo del rendimiento (de todos los catalizadores en el estado estacionario) con respecto a cada producto conocido de la reacción tanto en la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno como en la hidrogenación (HID) de ciclohexeno, se utilizó la Ec. 2, según lo explicado en el capítulo III.

Para el rendimiento en n-butano (n-C₄) del catalizador CoMo/5NbAl, se obtuvo:

$$R_{nC_4(148min)} = \frac{50,899 \text{ u. a.}}{100,00 \text{ u. a.}} \cdot 100$$
$$R_{nC_4(148min)} = 50,899 \%$$

El rendimiento en n-butano en el estado estacionario viene dado por:

$$\bar{R}_{nC_4(5NbAl)} = \frac{(50,899 + 51,399 + 51,098 + 50,876 + 50,699) \%}{5} = 50,994 \%$$

La incertidumbre del cálculo se determinó por desviación estándar, utilizando la Ec. 5, tal como sigue:

$$s = \sqrt{\frac{(50,899 - 50,994)^2 + (51,399 - 50,994)^2 + (51,098 - 50,994)^2 + (50,876 - 50,994)^2 + (50,699 - 50,994)^2}{5 - 1}}$$

$$s = 0,267 \% \approx 0,3 \%$$

Por lo tanto:

$$\bar{R}_{nC_4(5NbAl)} = 51,0 \pm 0,3 \%$$

Del mismo modo, se realizaron los cálculos con los demás productos para todos los catalizadores. En las Tablas 24 y 25 (Apéndice D.2) se reportan los resultados.

APÉNDICE D

RESULTADOS EXPERIMENTALES

D.1. Conversión en la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno

Tabla23. Conversión en función del tiempo de los catalizadores Co-Mo soportados en la serie xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia

Min	Conversión de tiofeno						Conversión de ciclohexeno					
	100Al	5NbAl	10NbAl	15NbAl	20NbAl	100Nb	100Al	5NbAl	10NbAl	15NbAl	20NbAl	100Nb
22	71,95	85,43	90,91	22,57	30,70	36,66	74,01	96,22	71,57	66,12	16,75	23,39
29	72,47	78,66	92,22	21,43	29,82	30,14	73,33	93,02	65,27	59,47	14,59	23,88
36	71,17	69,83	78,32	20,75	27,55	25,40	59,07	87,04	58,07	57,82	9,95	22,63
43	63,60	60,27	62,55	16,68	25,53	24,22	55,32	76,18	50,80	54,57	9,30	20,77
50	55,81	57,46	56,85	14,01	21,87	19,78	41,76	59,86	48,45	45,53	8,75	18,42
64	52,38	53,48	53,39	12,45	17,32	20,79	36,82	46,47	38,59	37,12	7,51	15,62
71	50,10	55,19	50,15	12,16	14,33	24,32	26,20	26,60	37,84	22,09	6,48	10,50
78	43,60	54,76	48,02	10,99	13,61	21,84	25,80	22,30	36,06	10,34	6,22	9,27
85	42,95	51,88	52,33	10,67	11,36	21,92	24,02	21,95	36,39	9,42	5,76	8,13
106	43,02	56,83	49,64	9,82	9,88	19,94	22,25	16,40	36,10	7,81	4,56	9,87
113	43,46	57,07	48,34	9,79	11,06	19,54	20,82	16,49	37,44	9,89	4,12	9,13
120	40,60	56,26	47,18	8,88	10,26	18,61	18,44	16,05	38,90	7,67	3,61	9,52
127	39,02	55,74	47,53	8,74	10,76	18,89	15,86	17,44	39,35	7,58	3,97	8,32
134	38,87	56,25	45,03	7,71	10,46	19,10	14,63	17,00	39,00	8,34	3,81	7,76
148	37,45	56,59	48,12	7,67	10,67	19,09	13,70	18,11	37,44	9,12	4,11	9,12
155	39,91	56,76	49,3	6,72	10,55	19,32	13,33	16,98	38,88	8,85	4,77	9,14
162	38,01	56,95	49,43	5,82	10,74	19,19	13,95	17,21	37,88	8,65	3,84	9,05
169	40,00	56,77	48,94	6,43	10,43	19,01	13,33	16,89	37,19	9,55	3,99	9,16
176	38,54	56,81	48,73	6,02	10,57	19,87	13,08	17,16	38,24	8,31	4,02	9,25
PROM	38,78	56,78	48,90	6,53	10,59	19,30	13,48	17,27	37,93	8,90	4,15	9,14
s	1	0,1	0,5	0,7	0,1	0,3	0,3	0,5	0,7	0,5	0,4	0,1
Min	100Si	5NbSi	10NbSi	15NbSi	20NbSi	Ref.	100Si	5NbSi	10NbSi	15NbSi	20NbSi	Ref.
22	28,83	73,21	64,75	67,35	7,52	80,51	38,28	65,88	17,60	70,28	21,01	92,53
29	18,24	32,79	37,62	41,94	6,33	75,85	22,06	64,27	13,91	57,98	16,88	78,34
36	16,91	23,5	21,33	29,47	5,54	73,38	19,78	62,64	9,60	40,76	15,97	55,29
43	16,02	14,02	21,41	25,03	6,19	72,37	14,14	60,40	9,84	26,70	14,06	54,82
50	14,71	14,17	16,75	22,71	5,19	67,13	11,18	59,76	8,42	22,41	11,98	47,47
64	14,68	11,73	15,84	22,64	4,47	65,95	10,27	59,07	7,53	19,24	10,31	43,36
71	14,76	7,97	11,93	17,97	3,87	65,43	7,78	48,88	6,95	17,44	10,27	41,67
78	12,45	8,85	11,80	17,64	3,64	65,39	6,89	46,46	6,74	16,36	5,37	39,31
85	11,02	7,32	12,3	15,78	3,73	65,15	7,59	44,94	6,59	13,65	6,75	38,77
106	12,22	6,32	11,36	15,63	3,69	62,71	5,05	34,18	6,76	8,14	6,73	31,92
113	10,54	6,99	11,25	16,78	3,88	62,11	4,40	35,31	6,55	8,06	6,85	32,67
120	7,65	6,84	12,3	16,55	3,61	60,25	4,40	34,49	6,66	7,65	6,60	32,50
127	7,01	6,12	12,06	14,63	3,89	57,43	5,26	33,78	5,48	7,41	6,72	32,85
134	8,59	5,32	11,2	16,08	4,12	54,34	5,04	33,04	6,99	8,05	6,71	32,20
148	8,45	5,81	11,86	15,19	3,96	51,03	4,84	33,13	6,59	7,97	6,79	32,31
155	8,34	5,83	10,87	15,69	4,25	51,14	4,76	33,49	6,10	7,84	6,67	32,37
162	8,02	5,97	10,34	16,63	3,62	52,23	4,96	33,58	6,03	6,54	6,76	32,11
169	7,95	5,55	10,28	15,83	3,48	52,51	4,99	32,24	6,04	7,37	6,67	31,64
176	7,85	5,98	10,44	15,82	3,65	52,52	5,22	32,49	6,00	7,85	6,67	30,42
PROM	8,12	5,83	10,76	15,83	3,79	51,90	4,95	32,99	6,15	7,51	6,71	31,80
s	0,3	0,2	0,7	0,5	0,3	0,7	0,2	0,6	0,2	0,6	0,1	0,8

Temperatura: 350,0±0,1 °C

Presión: Atmosférica

D.2. Rendimiento de productos en la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno e hidrogenación (HID) de ciclohexeno

Tabla24. Rendimiento de los catalizadores Co-Mo soportados en la serie xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia en la HDS de tiofeno

Catalizador	Rendimiento de productos, %			
	n-C ₄	s	i-C ₄	s
100Al	30,5	0,2	7,7	0,3
5NbAl	51,0	0,3	5,8	0,3
10NbAl	32,9	0,6	15,9	0,2
15NbAl	3,1	0,5	3,4	0,3
20NbAl	4,2	0,2	6,1	0,5
100Nb	12,2	0,3	6,8	0,4
100Si	3,1	0,2	4,8	0,4
5NbSi	2,8	0,3	3,1	0,3
10NbSi	3,5	0,3	6,7	0,2
15NbSi	5,6	0,6	10,1	0,4
20NbSi	1,2	0,2	2,2	0,3
Referencial	12,4	0,5	39,4	2,6

Tabla25. Rendimiento de los catalizadores Co-Mo soportados en la serie xNbAl y xNbSi con respecto al catalizador de referencia en la HID de ciclohexeno

Catalizador	Rendimiento de Productos, %					
	CHA	s	BZN	s	HBPM ^a	s
100Al	6,1	0,2	0,7	0,3	6,6	0,3
5NbAl	5,9	0,3	1,7	0,3	9,7	0,3
10NbAl	15,1	0,6	2,0	0,2	20,8	0,5
15NbAl	1,1	0,5	0,5	0,3	7,0	0,3
20NbAl	0,6	0,2	0,3	0,5	2,8	0,5
100Nb	2,4	0,3	1,9	0,4	4,7	0,4
100Si	0,9	0,2	1,0	0,4	2,4	0,4
5NbSi	8,6	0,3	1,6	0,3	22,8	0,6
10NbSi	1,4	0,3	0,3	0,2	4,4	0,2
15NbSi	1,7	0,1	0,4	0,2	5,4	0,2
20NbSi	1,7	0,4	0,5	0,3	4,5	0,3
Referencial	14,6	0,8	11,4	0,5	5,8	0,4

a: Hidrocarburo de bajo peso molecular no identificado