

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA REACCIÓN DE
HIDRODESULFURACIÓN SELECTIVA (HDSS) DE UNA NAFTA
SINTÉTICA SOBRE CATALIZADORES CoMo EN FASE SULFURO**

.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Mora G, Jesary J.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, 2012.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA REACCIÓN DE
HIDRODESULFURACIÓN SELECTIVA (HDSS) DE UNA NAFTA
SINTÉTICA SOBRE CATALIZADORES CoMo EN FASE SULFURO**

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Trino Romero

TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Yilda Romero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Mora G, Jesary J.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, 2012.

Caracas, Junio de 2012

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Jesary Mora, titulado:

“Influencia del soporte en la reacción de Hidrodesulfuración Selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre catalizadores CoMo en fase sulfuro”

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



MSc. Carolina Pfaff

Jurado



Dr. Carmelo Bolívar

Jurado



Dr. Trino Romero

Tutor Académico



Dra. Yilda Romero

Tutor Industrial

DEDICATORIA

A Dios por ser mi guía y por acompañarme todos los días en todos los momentos de mi vida.

A mi madre, Janeth Galíndez por ser mi mejor amiga, mi ejemplo, por brindarme todo el amor, cariño, valor, apoyo y comprensión a lo largo de todos estos años de estudio; a mi padre, René Mora por ser mi maestro, mi fortaleza, por siempre cuidarme y querer lo mejor para mi. Gracias por todo su esfuerzo, a ustedes les dedico este logro.

A mi hermana, Jeismar Mora por ser mi amiga, compañera, porque siempre a estado allí compartiendo cada momento y teniéndome mucha paciencia.

A Fred Ledezma, por estar siempre conmigo, por su paciencia y todo el apoyo incondicional. Gracias por compartir mi vida y mis logros. Te Amo.

A todos mis amigos que formaron parte de esta bonita etapa y con los que compartí buenos momentos: Karina, Claudio, Suha, Jonathan, Andreina, Ybeth, Ángel, Simón, Luzmila, Isis, Carlos, Pedro, Rossana, Moisés y Alan.

A mis abuelos, María y Ángel, y a mi tío Neptalí, por cuidarme desde el cielo y porque sé que desde algún lugar están contentos por mí.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, la cual ha sido mi segunda casa en los últimos años y me ha brindado la formación académica, así mismo a la Escuela y a sus profesores que aportaron todo su saber y conocimientos para completar esta etapa de mi vida. Al Profesor Humberto Kum por su apoyo incondicional.

A mis tutores: Dra. Yilda Romero por toda la asesoría, comprensión, apoyo personal y profesional. Gracias por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo. Dr. Trino Romero por la guía y colaboración prestada en todo momento.

A PDVSA-Intevep y a todas las personas que participaron e hicieron posible este trabajo, en especial a Rosa Caldera y Douglas Castellanos por brindarme todo su apoyo en la Planta, por su amistad y por toda la confianza que depositaron en mí. Andreina Mármol, Kiby Mora, Carlos Valero, Ismael González por su colaboración en algunos ensayos, Evelyn, Yleyna, Héctor, Roberto y todos aquellos que me hicieron sentir como una más de la familia.

A todas las persona que de una manera u otra contribuyeron con la realización de este trabajo.

Mora G, Jesary J.

**INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA REACCIÓN DE
HIDRODESULFURACIÓN SELECTIVA (HDSS) DE UNA NAFTA
SINTÉTICA SOBRE CATALIZADORES CoMo EN FASE SULFURO**

Tutor Académico: Dr. Trino Romero. Tutor Industrial: Dra. Yilda Romero.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Química.

Año 2012, p 76.

Palabras claves: CoMoS, Hidrodesulfuración Selectiva, Nafta catalítica, Saturación de olefinas, efecto inhibidor.

Resumen: El efecto del soporte para catalizadores a base de CoMo en fase sulfuro soportados en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética se evaluó en un reactor de lecho fijo. Empleando un mismo método de preparación se encontró que los soportes a base de Al_2O_3 conducen a catalizadores más activos que aquellos soportados en SiO_2 . Una alta selectividad fue obtenida para el catalizador menos activo en HDS (empleando SiO_2 como soporte), mientras que la mezcla $SiO_2-Al_2O_3$ condujo a un catalizador más hidrogenante. Se observó un aumento de la actividad desulfurante al incrementar el tiempo de contacto entre la carga y el lecho catalítico así como al aumentar la temperatura de reacción. Cuando un soporte base sílice es empleado la relación HDS/Sat Olef es mayor en la medida que el catalizador es menos activo. Se encontró un importante efecto inhibidor del compuesto nitrogenado en la actividad catalítica tanto en HDS como en Saturación de olefinas. Por otro lado, en cuanto a las características físico-químicas de los prototipos evaluados, se observó una diferencia en las propiedades texturales de los diferentes catalizadores debido a las características propias de los soportes empleados. Asimismo, la composición másica elemental fue comparable para todos los catalizadores y cercana al contenido nominal: 2,3 % Mo y 0,7 % Co.

INDICE

| | |
|---|-----------|
| INDICE DE TABLAS..... | ix |
| INDICE DE FIGURAS..... | x |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPITULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN | 3 |
| 1.1. <i>Planteamiento del Problema.....</i> | 3 |
| 1.2. <i>Antecedentes.....</i> | 4 |
| 1.3. <i>Objetivos</i> | 8 |
| 1.3.1. <i>Objetivo General.....</i> | 8 |
| 1.3.2. <i>Objetivos Específicos</i> | 8 |
| CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO..... | 10 |
| 2.1. <i>Hidrodesulfuración</i> | 13 |
| 2.2. <i>Reacciones de Hidrodesulfuración</i> | 14 |
| 2.3. <i>Catalizadores de HDT</i> | 16 |
| 2.4. <i>Modelos más comunes para la localización del promotor</i> | 17 |
| 2.5. <i>Activación de catalizadores para HDS (Sulfuración).....</i> | 19 |
| 2.6. <i>Efecto del soporte en la reacción de HDS</i> | 19 |
| CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO | 22 |
| 3.1. <i>Procedimiento Experimental de la Investigación</i> | 22 |
| 3.1.1. <i>Descripción de la planta utilizada para las pruebas estandarizadas de actividad (planta SAT).</i> | 22 |
| 3.1.2. <i>Preparación de la carga a utilizar en la planta SAT.</i> | 23 |
| 3.1.3. <i>Preparación de la mezcla sulfurante.</i> | 25 |
| 3.1.4. <i>Llenado del catalizador en el reactor.</i> | 25 |
| 3.1.5. <i>Flujo de carga y volumen de catalizador a utilizar en la planta SAT. ...</i> | 27 |
| 3.1.6. <i>Tipo de reactor.....</i> | 27 |
| 3.1.7. <i>Condiciones de Operación de la planta.....</i> | 28 |
| 3.1.8. <i>Activación del catalizador (Etapa de Sulfuración).....</i> | 29 |
| 3.1.9. <i>Reactividad del catalizador. (Etapa de Operación).</i> | 32 |
| 3.1.10. <i>Tratamiento de datos para el Análisis de los productos.</i> | 32 |
| 3.2. <i>Técnicas de Caracterización de los Sólidos.....</i> | 33 |
| 3.2.1. <i>Determinación de propiedades texturales por adsorción de N₂.</i> | 33 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2. <i>Análisis Elemental</i> | 34 |
| 3.2.3. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i> | 34 |
| CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 36 |
| 4.1. <i>Caracterización de catalizadores</i> | 36 |
| 4.2. <i>Resultados de Actividad Catalítica</i> | 42 |
| CONCLUSIONES | 66 |
| RECOMENDACIONES | 68 |
| CAPITULO V: PLAN DE TRABAJO | 69 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla N° 1. Composición típica de una Nafta Catalítica..... | 12 |
| Tabla N° 2. Hidrocarburos de la carga a utilizar en la planta SAT. | 25 |
| Tabla N° 3. Valores de operación empleadas en las diferentes experiencias..... | 29 |
| Tabla N° 4. Porcentajes de aperturas de las electroválvulas para el tren A y B..... | 32 |
| Tabla N° 5. Propiedades texturales de catalizadores antes de reacción en fase oxido, determinadas por adsorción de N ₂ a 77K..... | 36 |
| Tabla N° 6. Composición química elemental de catalizadores antes de reacción en fase oxido, determinadas por ICP..... | 37 |
| Tabla N° 7. Composición química superficial de catalizadores antes de reacción en fase sulfuro, determinadas por XPS. | 38 |
| Tabla N° 8. Energías de enlace asociadas a los espectros Co 2p y Mo 3d para cada catalizador..... | 41 |
| Tabla N° 9. Constantes aparentes de reacción para diferentes catalizadores CoMoS soportado, en la transformación de una nafta sintética. | 46 |
| Tabla N° 10. Energías de activación estimada para diferentes catalizadores CoMoS soportado, en la transformación de una nafta sintética a 200psig..... | 52 |
| Tabla N° 11. Órdenes aparentes de reacción para cada catalizador..... | 58 |
| Tabla N° 12. Producto hidrogenado de cada olefina contenida en la nafta sintética. | 59 |
| Tabla N° 13. Plan de Trabajo para la ejecución del Trabajo Especial de Grado..... | 69 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura N° 1. Procesos de desulfuración de nafta: (a) Prime-G ⁺ ® (Axens-IFP); (b) Proceso integrado Prime G ⁺ ®/OATS..... | 5 |
| Figura N° 2. Procesos de desulfuración de nafta: (a) SCANfinning (ExxonMobil); (b) Proceso Selectfinning (UOP). | 6 |
| Figura N° 3. Proceso CDTech de desulfuración de nafta: (a) Proceso CDHydro; (b) Proceso CDHDS..... | 6 |
| Figura N° 4. Esquema simplificado de una refinería. | 11 |
| Figura N° 5. Impacto de los compuestos azufrados en la HDS..... | 13 |
| Figura N° 6. Posibles vías para la desulfuración del 3-MT sobre un catalizador CoMo en fase sulfuro (Dos Santos y col, 2009). | 15 |
| Figura N° 7. Modelo de fase MoS ₂ : ● átomos de azufre ● átomos de Mo..... | 16 |
| Figura N° 8. Formación de una vacancia en la fase MoS ₂ | 17 |
| Figura N° 9. Modelos más comunes propuestos para la localización del promotor en catalizadores de hidrotratamiento: (a) Modelo de intercalación de Voorhoeve y Stuiver; (b) Modelo de sinergia de contacto de Delmon; (c) Modelo de fase mixta CoMoS de Topsoe. | 18 |
| Figura N° 10. Interacción metal-soporte de la fase CoMoS (Joshi y col, 1997). | 21 |
| Figura N° 11. Diagrama planta SAT. | 24 |
| Figura N° 12. Diseño del reactor y distribución de materiales para el empaquetamiento del mismo..... | 26 |
| Figura N° 13. Curva de calibración de válvula de control de flujo de H ₂ . (a) Tren A; (b) Tren B..... | 29 |
| Figura N° 14. Rampa de calentamiento y condiciones de operación para cada una de las etapas de activación del catalizador. | 31 |

| | |
|---|----|
| Figura N° 15. Deconvolución del espectro de la señal de Mo_{3d} para $CoMo/SiO_2-Al_2O_3$ (a). Espectros de XPS para las señales de: Mo_{3d} (b), Co_{2p} (c) de los catalizadores $CoMoS$ empleando diferentes soportes..... | 40 |
| Figura N° 16. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a $260^\circ C$ y 200psig. Efecto del tiempo de contacto en la conversión de 3MT expresado como % HDS: (a) $CoMoS/Al_2O_3$; (b) $CoMoS/SiO_2$; (c) $CoMoS/SiO_2$ -meso; (d) $CoMoS/ SiO_2-Al_2O_3$ | 43 |
| Figura N° 17. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a $260^\circ C$ y 200psig. Efecto del tiempo de contacto en la Saturación de Olefinas (% Sat. olef): (a) $CoMoS/Al_2O_3$; (b) $CoMoS/SiO_2$; (c) $CoMoS/SiO_2$ -meso; (d) $CoMoS/ SiO_2-Al_2O_3$ | 44 |
| Figura N° 18. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a $260^\circ C$ y 200psig. Efecto del tiempo de contacto en la selectividad HDS/Saturación de olefinas: (a) $CoMoS/Al_2O_3$; (b) $CoMoS/SiO_2$; (c) $CoMoS/SiO_2$ -meso; (d) $CoMoS/ SiO_2-Al_2O_3$ | 47 |
| Figura N° 19. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a $260^\circ C$ y 200psig. Selectividad HDS/Saturación de olefinas (% Sat. olef) a Isoconversión de 3MT: (a) Catalizadores base Alúmina; (b) Catalizadores base Sílice... | 48 |
| Figura N° 20. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a 200psig. Efecto de la temperatura en la conversión de 3MT expresado como % HDS: (a) $CoMoS/ Al_2O_3$; (b) $CoMoS/ SiO_2$; (c) $CoMoS/ SiO_2$ -meso; (d) $CoMoS/ SiO_2-Al_2O_3$ | 49 |
| Figura N° 21. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a 200psig. Efecto de la temperatura en la Saturación de Olefinas (% Sat. Olef): (a) $CoMoS/ Al_2O_3$; (b) $CoMoS/ SiO_2$; (c) $CoMoS/ SiO_2$ -meso; (d) $CoMoS/ SiO_2-Al_2O_3$ | 50 |
| Figura N° 22. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a $260^\circ C$ y 200psig. Efecto de la presencia de Ciclohexilamina en la conversión de 3MT expresado como % HDS: (a) $CoMoS/ Al_2O_3$; (b) $CoMoS/ SiO_2$; (c) $CoMoS/ SiO_2$ -meso; (d) $CoMoS/ SiO_2-Al_2O_3$ | 54 |
| Figura N° 23. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores $CoMoS$ soportado a $260^\circ C$ y 200psig. Efecto de la presencia de Ciclohexilamina en la Saturación | |

de Olefinas (% Sat. olef): (a) CoMoS/ Al₂O₃; (b) CoMoS/ SiO₂; (c) CoMoS/ SiO₂-meso; (d) CoMoS/ SiO₂-Al₂O₃. 55

Figura N° 24. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Rendimiento a producto hidrogenado: (a) Catalizadores base Alúmina; (b) Catalizadores base Sílice..... 60

Figura N° 25. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Actividad en función del área del catalizador para Isoconversión: (a) Actividad intrínscica en HDS; (b) Actividad intrínscica en Saturación de Olefinas..... 61

Figura N° 26. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. % HDS en función del % metal superficial para Isoconversión: (a) % Co superficial en HDS; (b) % Mo superficial en HDS..... 62

Figura N° 27. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. % Sat Olef en función del % metal superficial para Isoconversión: (a) % Co superficial en Saturación de Olefinas (Sat. olef); (b) % Mo superficial en Saturación de Olefinas (Sat. olef). 63

Figura N° 28. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Orden inhibitor de reacción en función del % metal superficial en HDS y Saturación de Olefinas (Sat Olef): (a) % Co superficial; (b) % Mo superficial. 64

INTRODUCCIÓN

Debido a que la mayoría del petróleo que se refina es utilizado para producir combustibles, es de vital importancia disminuir la cantidad de contaminantes como el azufre y nitrógeno, cuyos óxidos (SO_x y NO_x) que se generan durante la combustión son muy tóxicos para el medio ambiente y son capaces de producir efectos adversos como el efecto invernadero y las lluvias ácidas. Un daño ambiental a los bosques, cultivos y fuentes de agua también puede ser resultado a largo plazo del alto contenido de azufre de las emisiones de los vehículos (www.epa.gov). La reducción del contenido de azufre en la gasolina mejora la eficiencia del motor y lleva a la reducción de las emisiones totales tanto de azufre, como de hidrocarburos, monóxido de carbono, material particulado, óxidos de nitrógeno, además que reduce el envenenamiento de los convertidores catalíticos en los vehículos (Topsoe y col, 1996).

Desde la entrada en vigencia de la reglamentación TIER II los gobiernos de numerosos países han decidido adoptar un esquema de reducción continua de los niveles de azufre en la gasolina (www.epa.gov; Topsoe y col, 1996). El límite máximo de azufre en la gasolina en EE.UU. y Canadá para el año 2005 se ha establecido en 50 ppm. La especificación del azufre en la gasolina actual de Europa disminuyó de 150 ppm a 50 ppm máximo en 2005. Por otra parte, la introducción de los combustibles de ultrabajo contenido de azufre (<10 ppm) se ha propuesto en Europa para el año 2009 (Yin y Xia, 2004). La gasolina comercial se compone de diferentes fracciones procedentes de unidades de reformación, de isomerización y de craqueo catalítico fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés *Fluid Catalytic Cracking*).

De todas estas corrientes las procedentes de reformación y de unidades de isomerización se obtienen a partir de cortes de destilación, y por consiguiente, contienen poco azufre, mientras que los residuos atmosféricos o los destilados de vacío que constituyen materias primas del FCC contienen cantidades importantes de azufre, que pueden variar entre 0,5-1,5% p/p. En consecuencia la nafta del FCC, que representa entre un 30-40% del volumen total de la mezcla de gasolina, aporta entre 85-95% del contenido total de azufre de la mezcla

(Brunet y col, 2005). Adicionalmente, la gasolina FCC contiene también un gran cantidad de olefinas (entre 20-40% p/p), lo que proporciona un octanaje bastante bueno (Brunet y col, 2005). De los procesos existentes, la hidrodesulfuración (HDS) de la nafta catalítica empleando catalizadores convencionales de hidrotratamiento es una de las principales opciones con que cuenta el refinador para ajustar la calidad del producto final. El desafío estriba sin embargo en lograr eliminar la máxima cantidad posible de compuestos azufrados con un mínimo de saturación de olefinas, proceso conocido como hidrodesulfuración selectiva (HDSS).

El 60% de los compuestos de azufre en la nafta de FCC son de tipo tiofénico, alquil-tiofeno, complementado con mercaptanos, sulfuros y una pequeña fracción de dibenzotiofeno (Flego y col, 2001), mientras que el componente olefínico está constituido por olefinas primarias, secundarias y ciclo-olefinas. El objetivo del presente trabajo es por tanto estudiar la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética empleando catalizadores a base de CoMo en fase sulfuro sobre diferentes soportes: Al_2O_3 , SiO_2 (macro-meso, mesoporoso), y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, empleando un reactor de lecho fijo.

CAPITULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presentan las bases que fundamentan esta investigación, entre las cuales se encuentran: el planteamiento del problema, los antecedentes y/o investigaciones previas relacionadas con la hidrodesulfuración selectiva (HDSS), el objetivo general y los respectivos objetivos específicos.

1.1. Planteamiento del Problema

La hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de la nafta catalítica representa un gran reto debido a que como ha sido reportado, en las reacciones de ruptura del enlace C-S para todas las moléculas estudiadas ocurren reacciones de hidrogenación (Murali Dhar y col, 1984; Topsoe y col, 1996; Breysse y col, 2003; Brunet y col, 2005; Ramírez y col, 2008). Sin embargo, a pesar de la amplia cantidad de bibliografía disponible sobre el tema, no existe un acuerdo definitivo en la asignación de los sitios activos responsables de cada una de dichas reacciones: HDS e HYD. Ha sido reportado que las características estructurales de la fase activa son altamente dependiente del método de preparación y del soporte (Rana y col, 2007; Breysse y col, 2008). Por ejemplo, se ha establecido que la interacción metal-soporte puede cambiar el tamaño de los cluster del MoS₂, así como el grado de apilamiento (Breysse y col, 2003). Por otro lado, se ha propuesto la existencia de dos tipos de fases activas para los catalizadores a base de CoMoS: Tipo I y Tipo II (Topsoe y col, 1996) a los cuales se les ha asignado actividades diferentes y cuya formación puede modificarse con el tipo de soporte.

Con el propósito profundizar en el conocimiento del efecto de la naturaleza del soporte en la reacción de HDSS, se ha propuesto la evaluación sistemática de catalizadores CoMo en fase sulfuro, con bajos contenidos de metales, soportados sobre materiales con diferentes propiedades fisicoquímicas, en la transformación de una nafta sintética en un reactor de lecho fijo, y bajo condiciones convencionales de Hidrotratamiento. Como resultado de este estudio se pretende determinar las energías de activación, las constantes aparentes de reacción para los diferentes catalizadores, el efecto del soporte sobre la

selectividad así como la influencia de compuestos nitrogenados adicionados a la carga sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores.

El trabajo de investigación planteado puede ser ejecutado plenamente dentro de los laboratorios de PDVSA-INTEVEP, donde se dispone de la infraestructura y recursos necesarios para cumplir con los objetivos establecidos. El conocimiento generado en este estudio apoyará la formulación y desarrollo de catalizadores que permitan a más largo plazo, al circuito refinador venezolano, aumentar los volúmenes de producción de combustibles limpios, específicamente gasolina.

1.2. Antecedentes

Comercialmente existen diferentes procesos para la desulfuración de la nafta catalítica los cuales se diferencian unos de otros en los diseños del mismo y el tipo de catalizador principalmente. Entre ellos vale la pena mencionar: Proceso PRIME G⁺ de AXENS-IFP, es un esquema robusto que permite ajustarse a las características de la alimentación y a las especificaciones del producto final (Brunet y col, 2005). El esquema de proceso incluye una unidad de hidrogenación selectiva de di-olefinas (SHU), un separador de nafta liviana y mediana-pesada (Splitter) y una unidad para el HDS selectivo de los cortes medianos y pesados (Figura N° 1(a)). Es el proceso más ampliamente licenciado en el mundo, con más de 120 unidades actualmente (www.cdtech.com). Recientemente Axens-IFP y BP formaron una alianza la cual le permite a Axens ofrecer un proceso modificado con la incorporación de una unidad de alquilación de olefinas con compuestos tiofénicos (OATS, por sus siglas en inglés, Olefin alkylation of Thiophenic Sulfur). Con este proceso es posible convertir las especies de azufre como sulfuros y mercaptanos en compuestos mas pesados, y adicionalmente transformar los compuestos tiofénicos en alquil-tiofénicos por reacción con olefinas livianas. Esto permite enviar estos compuestos alquilados a la unidad de desulfuración (Figura N° 1(b)).

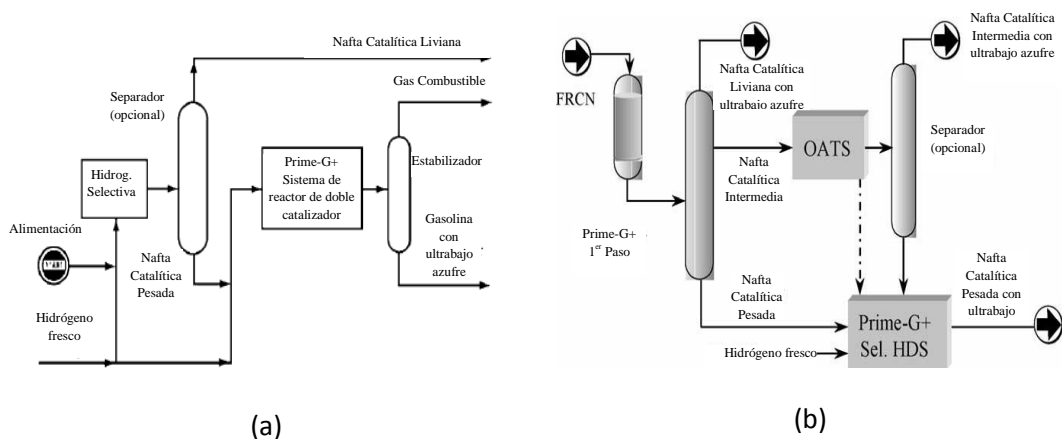


Figura N° 1. Procesos de desulfuración de nafta: (a) Prime-G⁺® (Axens-IFP);
(b) Proceso integrado Prime G⁺®/OATS

El Proceso SCANfinning de ExxonMobil, quienes juntos a Akzo Nobel, desarrollaron además un catalizador selectivo para la desulfuración de nafta, el cual junto a la optimización del proceso lograron reducir la saturación de olefinas de un 80% como ocurre en un proceso de HDS convencional, a un 20% (www.cdtech.com; www.exxonmobil.com). La corriente es inicialmente precalentada con H₂ en un saturador en donde ocurre la saturación de las diolefinas, posteriormente el efluente pasa al reactor donde ocurre el HDS, y posteriormente el producto es enfriado y fraccionado (Figura N° 2(a)).

UOP LLC, por su parte, licencia el proceso SelectFinning™ de UOP en el cual se reivindica que es capaz de remover más del 99% del azufre contenido en la nafta con una mínima pérdida de octano y consumo de hidrógeno (www.uop.com). El proceso es muy similar a SCANfinning, con un primer reactor de saturación de di-olefinas, y un segundo reactor donde se realiza el HDS selectivo (Figura N° 2(b)).

El proceso de Destilación Catalítica de CDTech combina dos tecnologías de destilación, la primera, CDHydro (Figura N° 3(a)), separa la nafta catalítica liviana y la trata separadamente para reducir los mercaptanos, hidrogenar selectivamente las diolefinas y transformar las α-olefinas a β-olefinas, la fracción más pesada es selectivamente desulfurada en el proceso CDHDS (Figura N° 3(b)),

resultando en un producto con una reducción del 99,5% de compuestos azufrados y mínima pérdida de octano (Brunet y col, 2005; www.cdtech.com).

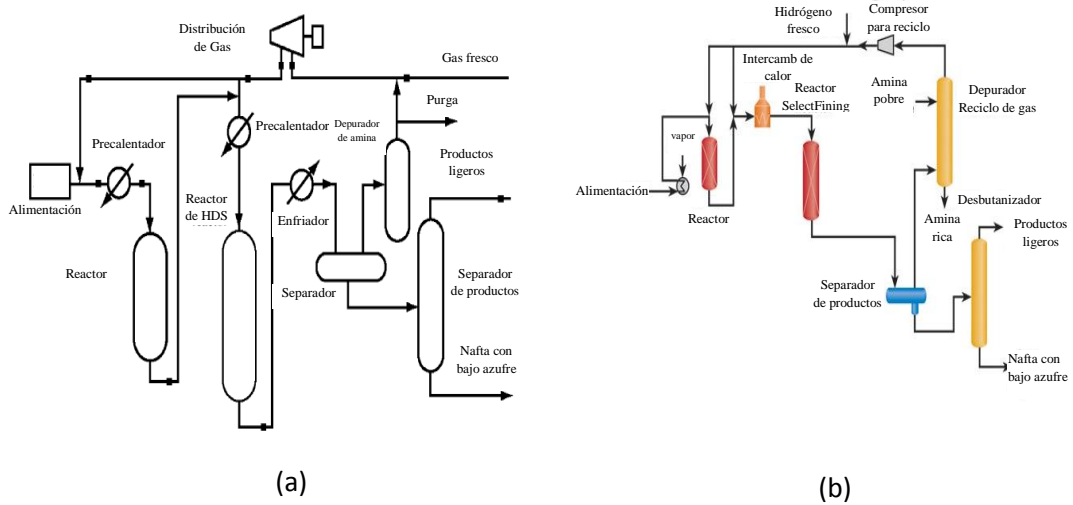


Figura N° 2. Procesos de desulfuración de nafta: (a) SCANfinning (ExxonMobil); (b) Proceso Selectfinning (UOP).

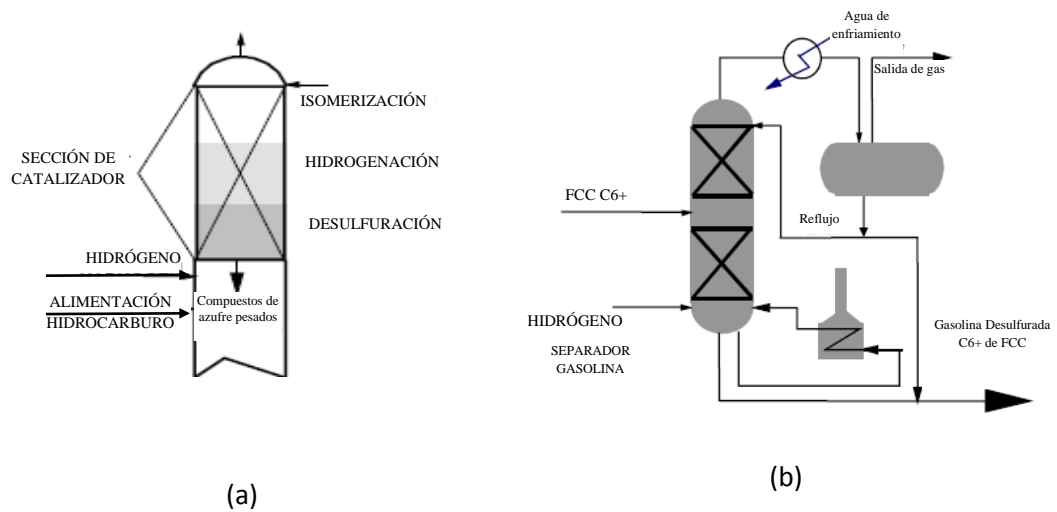


Figura N° 3. Proceso CDTech de desulfuración de nafta: (a) Proceso CDHydro; (b) Proceso CDHDS

Existen además diferentes patentes de catalizadores en el área, en los cuales se reivindican altas tasas de desulfuración con reducida saturación de olefinas (Hatanaka y col, 1999; McKnight y col, 2001; Menegassi y col, 2010). En todos los casos los esfuerzos se encuentran enfocados hacia la optimización de la especie activa en superficie. En este sentido, el soporte catalítico juega un papel

de suma importancia. Ha sido reportado que la naturaleza del soporte puede retardar o acelerar la sulfuración de las especies, y por tanto cambiar el tamaño final del cluster y el número de apilamiento del mismo (Breysse y col, 2003). De hecho, se propone que el soporte puede interactuar con los precursores, y dependiendo de la fuerza del enlace Mo-O-X, o Mo-S-X (X, átomo de la superficie del soporte) la interacción del precursor con el H₂S puede variar, conduciendo a modificaciones de las fases activas.

Murali Dhar y col (1984), observaron una caída exponencial de la actividad en HDS de tiofeno con el aumento del contenido de SiO₂ sobre el soporte de Al₂O₃. Sin embargo, la reacción de hidrogenación (HYD) de 1-hexeno disminuyó de manera lineal, mientras que el hidrocrqueo (HCK) de isoocteno aumentó con el contenido de SiO₂. Resultados similares fueron obtenidos en el HDS de dibenzotiofeno, en la HYD de naftaleno, y en el HDN de indol respectivamente (Liu y col, 1984). Un efecto promotor del contenido de Al₂O₃ hasta 66% fue observado en el HDS de tiofeno en mezclas SiO₂-Al₂O₃, lo cual fue explicado por un balance óptimo de sitios de acidez Bronsted (presentes en la SiO₂) y de acidez Lewis (presentes en la Al₂O₃) (La Parola y col, 2004). Los autores indican que la acidez Bronsted promueve a una pobre interacción metal soporte y por tanto una baja dispersión de las fases activas, mientras que la acidez Lewis favorece la interacción metal soporte e incrementa la dispersión. En dicho estudio observaron un efecto promotor del Na al añadirlo a la mezcla óptima SiO₂-Al₂O₃ ya que permitía reducir la interacción de las especies con los sitios Lewis produciendo una mejor dispersión y especies oxídicas más reducibles. Por otro lado, ha sido reportado que la adición de SiO₂ al soporte alúmina permite aumentar la actividad HDS del 4,6-DMDBT por aumento de la función hidrogenante, promoviendo por tanto la hidrosulfuración por la ruta de hidrogenación (Ramírez y col, 2008). Ha sido reportado como etapa limitante del proceso de HDS para este tipo de moléculas la hidrogenación de un primer anillo aromático, por tanto un aumento en la actividad hidrogenante redundaría en un aumento en la actividad HDS (Gao y col, 2011, Orozco y col, 1998; Bataille y col, 2000; Li y col, 2007).

En un estudio sobre el HDS de tiofeno se demostró que catalizadores en base a CoMo soportados sobre Al_2O_3 eran dos veces más activos que su contraparte soportados sobre SiO_2 (Rana y col, 2007), lo cual fue explicado por una mejor dispersión sobre Al_2O_3 debido a la mayor interacción Mo- Al_2O_3 . Importantes diferencias fueron atribuidas al valor del punto isoeléctrico del soporte, el cual es $\sim 2,0$ SiO_2 y $\sim 8,5$ para Al_2O_3 , lo cual condiciona la fuerza de interacción con las especies precursoras (Ryckowski, 2005).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la influencia de los soportes: Al_2O_3 , SiO_2 , SiO_2 -mesoporoso, SiO_2 - Al_2O_3 en catalizadores CoMo en fase sulfuro soportados en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética utilizando un reactor de lecho fijo.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto del tiempo de contacto en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre catalizadores CoMo en fase sulfuro utilizando un reactor de lecho fijo.
- Determinar la energía de activación en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre cuatro (4) prototipos de catalizadores CoMo en fase sulfuro utilizando un reactor de lecho fijo.
- Determinar la influencia de componentes nitrogenados en la carga para la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre cuatro (4) prototipos de catalizadores CoMo en fase sulfuro utilizando un reactor de lecho fijo.
- Establecer relaciones entre el tipo de soporte y la distribución de productos de reacción en la hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre cuatro (4) prototipos de catalizadores CoMo en fase sulfuro utilizando un reactor de lecho fijo.

- Establecer relaciones entre los resultados de caracterización de los soportes y catalizadores con la actividad catalítica.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos químicos más importantes y de gran escala que incluye una gran cantidad de procesos catalíticos de refinación que apuntan a la eliminación de los compuestos no deseados presentes en los cortes de petróleo. Todos ellos usan hidrógeno que reacciona con las impurezas que se eliminarán.

Los procesos de hidrotratamiento pueden dividirse en dos grupos principales: procesos, por así llamarlos, de hidropurificación donde se eliminan las impurezas, tales como el azufre (hidrodesulfuración-HDS), el nitrógeno (hidrodesnitrogenación-HDN), los metales (hidrodesmetalización-HDM), el oxígeno (hidrodesoxigenación-HDO); y los procesos de hidroconversión donde se cambia el peso molecular y la estructura de las moléculas orgánicas como son la hidrogenación (HYD), hidrodesaromatización (HDA), isomerización (ISM) e hidrocrackeo (HCK) (Topsoe y col, 1996; Grange y Vanhaeren, 1997). Estos constituyen uno de los más importantes procesos catalíticos a nivel mundial, tanto que el mercado de catalizadores para refinación se estima que alcanzará para el año 2015 la suma de \$3,4 millardos, de los cuales los catalizadores de hidrotratamiento constituyen 45% (www.marketsandmarkets.com).

A pesar de que los procesos de hidrotratamiento (HDT) son conocidos industrialmente desde 1930, los esfuerzos de la industria de refinación para satisfacer la tendencia mundial de especificaciones cada vez más exigentes en los combustibles, y así como la creciente demanda de combustibles para el transporte ha convertido al hidrotratamiento en un proceso cada vez más importante para las refinerías en los últimos años (Topsoe y col, 1996; Brunet y col, 2005). Esto se evidencia en los importantes volúmenes de consumo de catalizador para dicho proceso en años recientes (www.marketsandmarkets.com).

Una de las aplicaciones más importante de estos procesos lo constituye la hidrodesulfuración, debido a que en las refinerías el azufre es uno de los mayores

contaminantes. La Figura N° 4 presenta un esquema simplificado de una refinería con los principales procesos de transformación de petróleo, donde es posible apreciar que los procesos de hidrotreatment se aplican a la mayoría de las corrientes (<http://www.kbr.com/Technologies/Refining>).

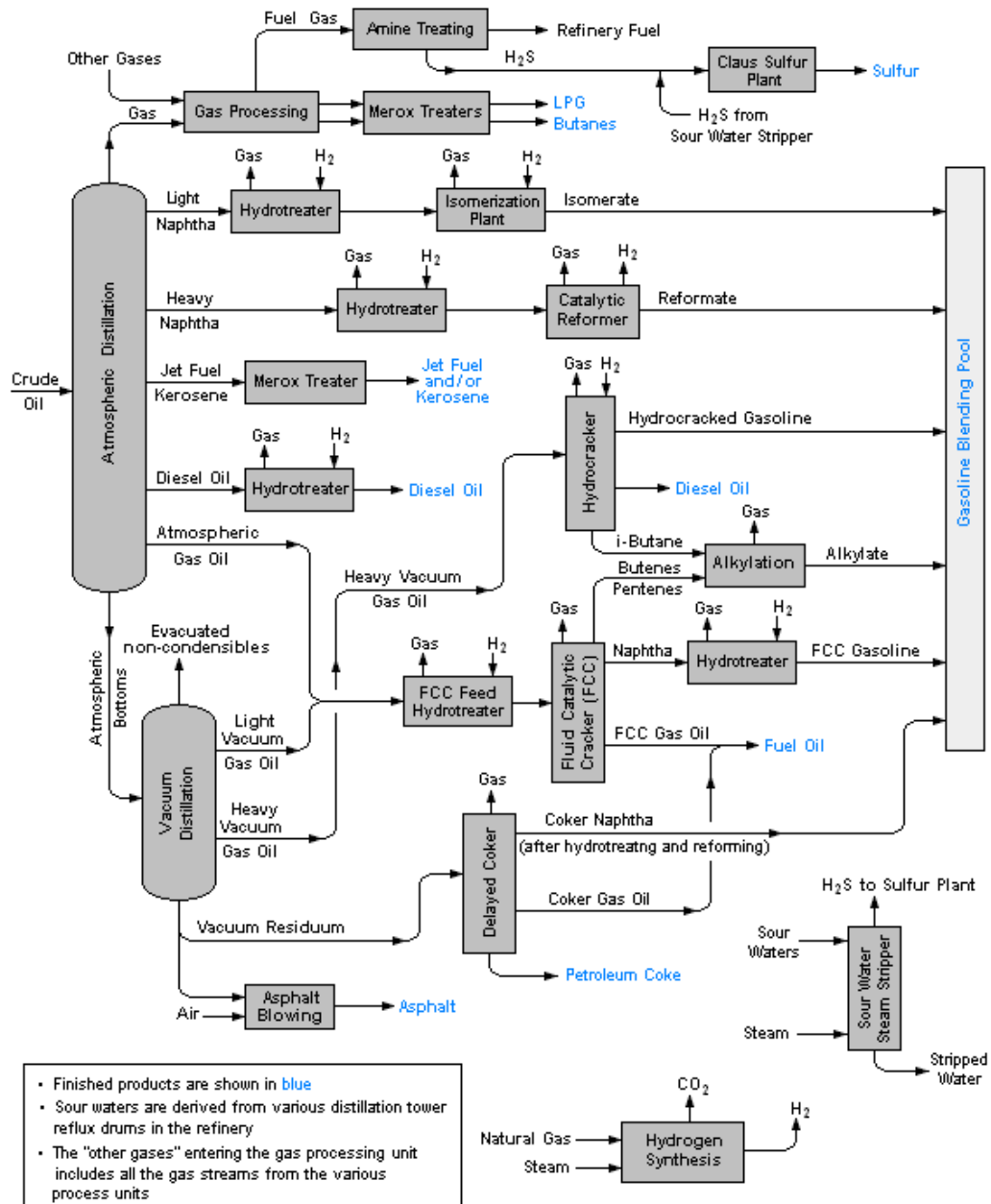


Figura N° 4. Esquema simplificado de una refinería.

Hoy en día los procesos de hidrotreatment se han convertido en las tecnologías ambientales claves que ofrecen oportunidades de ajustar la calidad de

los productos de en una relación costo-beneficio aceptable, sin embargo, para mantener un desempeño ambiental adecuado, las unidades de HDT requieren de una actualización constantes de las formulaciones de catalizadores, lo cual sugiere diseños particulares de catalizador adaptado a cada corriente y a las condiciones de reacción (Selakovick y col, 2001).

Los principales compuestos azufrados que se encuentran presentes en la gasolina de FCC son mercaptanos, sulfuros, tiofenos y sus derivados alquilados, siendo todas estas moléculas poco refractarias. Un ejemplo de la composición de una nafta catalítica se presenta en la Tabla N° 1.

Tabla N° 1. Composición típica de una Nafta Catalítica.

| Nafta Catalítica | | |
|-----------------------------------|-------|---------------|
| Composición, % p/p | | 100,00 |
| Composición, % vol | | 100,00 |
| RON | | 94,0 |
| MON | | 82,6 |
| ROAD | | 88,3 |
| API | | 47,6 |
| Gravedad Específica | | 0,797 |
| Azufre | ppm | 1202 |
| Especies de azufre Total | ppm | 1362,5 |
| Nitrógeno Total | ppm | 103,4 |
| RVP | psi | 2,5 |
| Número de Bromo | | 39,8 |
| Mecaptanos | ppm | 1,8 |
| Análisis PONA | % p/p | |
| n-PARAFINAS PONA | | 3,44 |
| i-PARAFINAS PONA | | 17,35 |
| OLEFINAS PONA | | 18,11 |
| NAFTENOS PONA | | 9,36 |
| AROMATICOS PONA | | 48,18 |
| C13+ | | 3,56 |
| | | 100,00 |
| NAFTENOS PMp | | 112,28 |
| n-PARAFINAS PMp | | 120,69 |
| i-PARAFINAS PMp | | 117,81 |
| AROMATICOS PMp | | 110,28 |
| OLEFINAS PMp | | 106,69 |
| | | 113,55 |
| Destilación Simulada, ASTM-D-2887 | °C | |
| IBP | | 73,6 |
| 30 | | 123,9 |
| 50 | | 136,9 |
| 70 | | 152,8 |
| 90 | | 173,5 |
| FBP | | 252,2 |

Por su parte, en los cortes de diesel las moléculas como el 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son identificadas como las más difíciles de desulfurar debido a su aromaticidad y a la presencia o no de grupos alquilo, los cuales cuando se encuentran adyacentes al heteroátomo impiden la adsorción de la molécula azufrada sobre el sitio activo reduciendo enormemente la posibilidad de remoción del mismo; hecho conocido como impedimento estérico, como el observado para el 4,6-DMDBT. Como se muestra en la Figura N° 5, la reactividad de los compuestos azufrados disminuye del anillo 1 al 3 en el siguiente orden: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos por el tipo y tamaño de la molécula (Song, 2003).

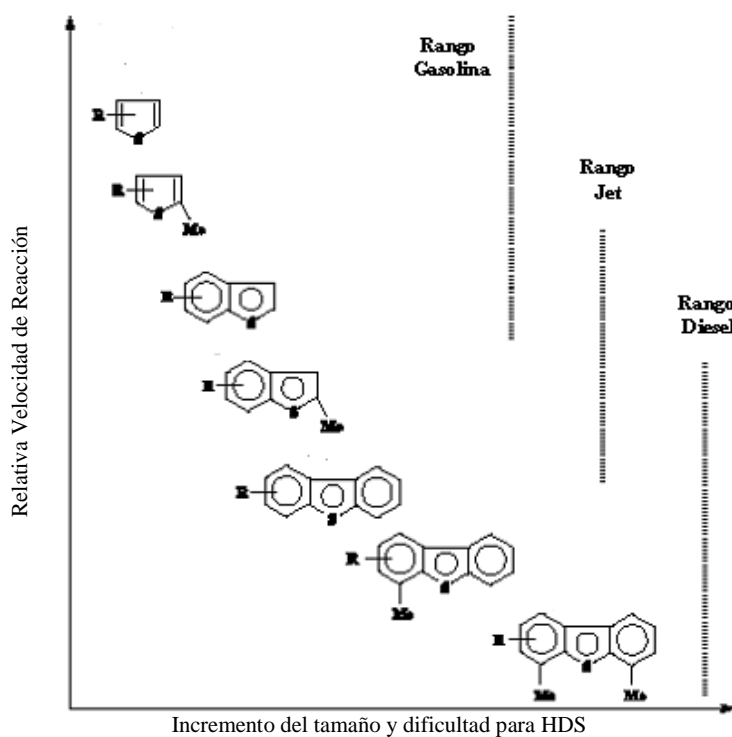
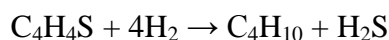


Figura N° 5. Impacto de los compuestos azufrados en la HDS.

2.1. Hidrodesulfuración

Las reacciones de hidrodesulfuración consisten en la remoción de azufre de las corrientes de refinerías en presencia de hidrógeno y un catalizador heterogéneo, para formar al hidrocarburo libre mientras que el azufre es eliminado como H₂S. Esta reacción es relativamente simple, exotérmica y generalmente se

realiza a elevadas temperaturas. Como ejemplo de lo descrito anteriormente se presenta a continuación la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno:



En las reacciones de desulfuración de nafta ocurren comúnmente algunas reacciones indeseables como la recombinación del H_2S con las olefinas y/o la hidrogenación de estas. Como se observa en la Tabla N°1, en la corriente de nafta catalítica (proveniente del FCC), se encuentra un contenido importante de olefinas, normalmente entre 16-25% dependiendo de la amplitud del corte en destilación. Ha sido demostrado que la reacción de hidrogenación de olefinas conlleva a una pérdida significativa en el número de octano, es decir reducción del MON y RON debido a cambios en las propiedades detonantes del producto (Brunet y col, 2005; Toba y col, 2007). Por tal razón se desea desulfurar la nafta evitando hidrogenar las olefinas para preservar octanaje de la gasolina manteniendo una alta desulfuración, bajo este principio se denomina a este proceso como hidrodesulfuración selectiva (HDSS).

2.2. Reacciones de Hidrodesulfuración

En la literatura se han propuesto dos vías para la reacción de desulfuración como lo son: la hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS) y la vía de hidrogenación (HYD). En el caso de la desulfuración del 3-metiltiofeno (3-MT) se ha propuesto como mecanismo de reacción una primera vía que corresponde a la eliminación directa del azufre a través del rompimiento del enlace C-S y en la segunda vía ocurriría primero una previa hidrogenación del anillo aromático seguida de la eliminación del azufre (Figura N° 6). La presencia de 3-MT y 3-metiltetrahidrotiofeno (3-MTHT) y la ausencia del 3-metildihidrotiofeno (3-MDHT) al final de la reacción, demuestran que el 3-MDHT es muy reactivo, por lo que se considera que la hidrogenación previa, antes de la apertura del anillo, son reacciones con una cinética muy lenta (Dos Santos y col, 2009). Debido a esto, se puede suponer que la vía de desulfuración directa resulta beneficiosa para el tratamiento de nafta ya que los principales compuestos

azufrados presentes no son del tipo conocidos como refractarios para los cuales se ha reportado como etapa limitante del proceso de HDS la hidrogenación de un primer anillo aromático (Gao y col, 2011, Orozco y col, 1998; Bataille y col, 2000; Li y col, 2007).

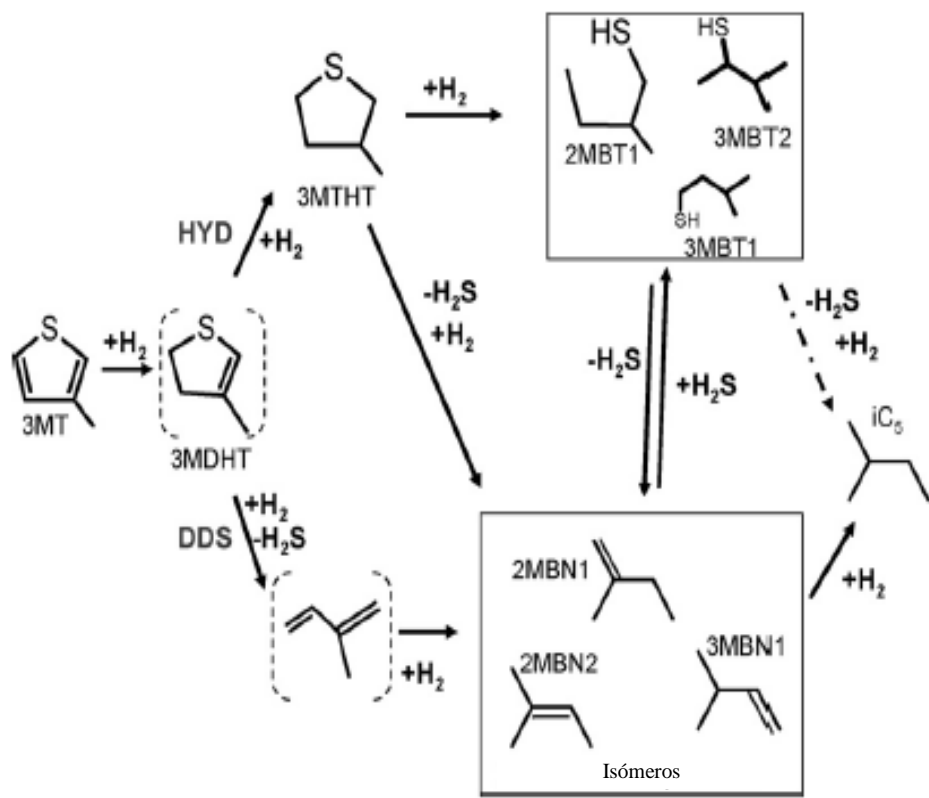


Figura N° 6. Posibles vías para la desulfuración del 3-MT sobre un catalizador CoMo en fase sulfuro (Dos Santos y col, 2009).

La dependencia de que la reacción ocurra por una u otra vía depende tanto de la naturaleza y composición de los sitios activos en la superficie del catalizador como de la molécula con la que se esté trabajando. Como se mencionó anteriormente, las moléculas con mayor impedimento estérico (refractarias) como el 4,6-DMDBT y el 4-MDBT son más difíciles de desulfurar por lo que para estas moléculas domina la vía de hidrogenación. (Orozco y Vrinat, 1998; Bataille y col, 2000; Li y col, 2007).

2.3. Catalizadores de HDT

En los procesos de hidrotratamiento catalítico, usualmente se utilizan catalizadores de cobalto(níquel)–molibdeno(tungsteno) soportados sobre alúmina (CoMo(W)/Al₂O₃, NiMo(W)/Al₂O₃) (Topsoe y col, 1996). Como estos catalizadores son inactivos en su forma oxídica, un paso de sulfuración se debe realizar antes de su empleo en la reacción catalítica. En condiciones industriales, este paso de sulfuración se puede realizar empleando una carga que contenga una alta concentración de compuestos azufrados, mientras que en el laboratorio, este proceso se realiza incluyendo dimetil disulfuro (DMDS) en la carga líquida ó con una mezcla de gases H₂S/H₂ bajo condiciones de presión y temperatura controladas. Este paso es crucial para la activación del catalizador, ya que afecta la formación de las fases activas y la vida útil del catalizador en fase sulfuro (Topsoe y col, 1996).

Es ampliamente aceptado que la fase activa de estos catalizadores está compuesta por el sulfuro de molibdeno MoS₂. Estos cristales de MoS₂ están formados por pilas de capas de S-Mo-S mantenidas juntas por interacciones de Van der Waals. Cada capa está compuesta de dos planos hexagonales de átomos de S y un plano intermedio hexagonal de átomos de Mo (Figura N° 7). Es aceptado además que los sitios activos del MoS₂ se encuentran en los bordes del cluster, mientras que el plano basal sería inactivo (Topsoe y col, 1996).

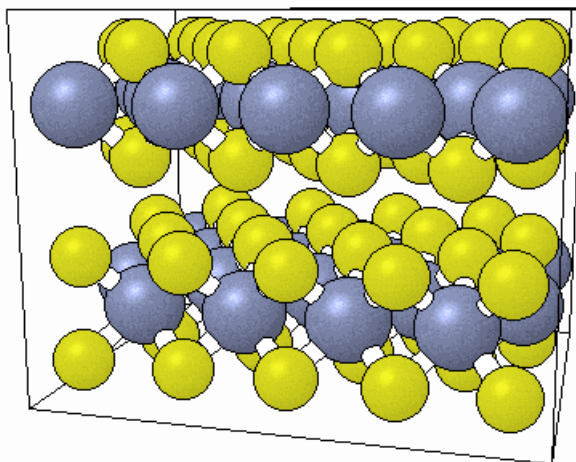


Figura N° 7. Modelo de fase MoS₂: ● átomos de azufre ● átomos de Mo.

Topsoe y su grupo fueron los primeros en proponer que los sitios activos para las reacciones de desulfuración serían las vacancias aniónicas (CUS por sus siglas en inglés: Coordinatively Unsaturated Site) del Mo (o del W), o posiblemente una reducción de Mo^{+4} a Mo^{+3} tiene lugar en presencia de H_2 (Topsoe y col, 1981). La presencia de promotor (Co,Ni) por su parte, podría ya sea aumentar la cantidad de vacancias por el debilitamiento del enlace Mo-S, ó participar directamente como sitio activo (Topsoe y col, 1996; Eijsbouts, S, 1997).

Ha sido reportado que las vacancias en la fase sulfuro son los sitios activos en este tipo de catalizadores. Un modelo que puede explicar este tipo de sitios es el que se muestra en la Figura N° 8. Una fase sulfuro en presencia de hidrogeno puede interaccionar con hidrogeno molecular, posteriormente uno de estos hidrógenos se coordina con el molibdeno vecino y se rompe el enlace H-H. Se forma el H_2S coordinado al molibdeno y el hidruro de molibdeno. La formación de la vacancia se da luego de la desorción del H_2S (Kogan, V y Isagulians, G, 2008).

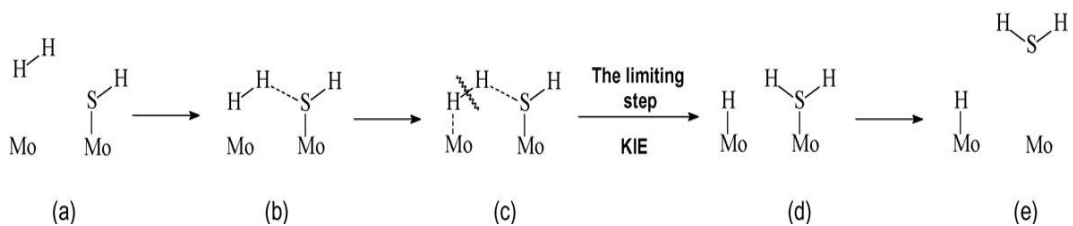


Figura N° 8. Formación de una vacancia en la fase MoS_2 .

2.4. Modelos más comunes para la localización del promotor

La localización de los promotores en la fase mixta ha sido objeto de múltiples debates de donde se han generado diferentes modelos. Entre los modelos más comunes se encuentran (Figura N° 9):

Modelo de intercalación de Voorhoeve y Stuiver (Figura N° 9 (a)), donde se propone que los iones de cobalto ocupan posiciones de intercalación octaédricas entre las láminas unidas por fuerzas de Van der Waals.

Modelo de sinergia por contacto propuesto por Delmon (Figura N° 9 (b)), supone que el sulfuro promotor (Co_9S_8) es necesario para producir hidrógeno que migra al sulfuro de molibdeno (MoS_2) donde puede reaccionar con compuestos orgánicos o crear nuevos centros catalíticos, fenómeno conocido como “spill-over”. El efecto de promoción es atribuido al contacto entre las fases MoS_2 y Co_9S_8 microcristalinas, los cuales son sulfuros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción.

Modelo de la fase mixta Co-Mo-S de Topsoe (Figura N° 9 (c)), basado en algunos estudios de caracterización se demostró que la fase activa está constituida por láminas de MoS_2 con átomos de cobalto localizados en los bordes de las láminas. Adicionalmente proponen que sobre el soporte es posible encontrar otras fases como Co_9S_8 (sulfuro promotor) ó átomos de Co en la red de la alúmina ($\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$).

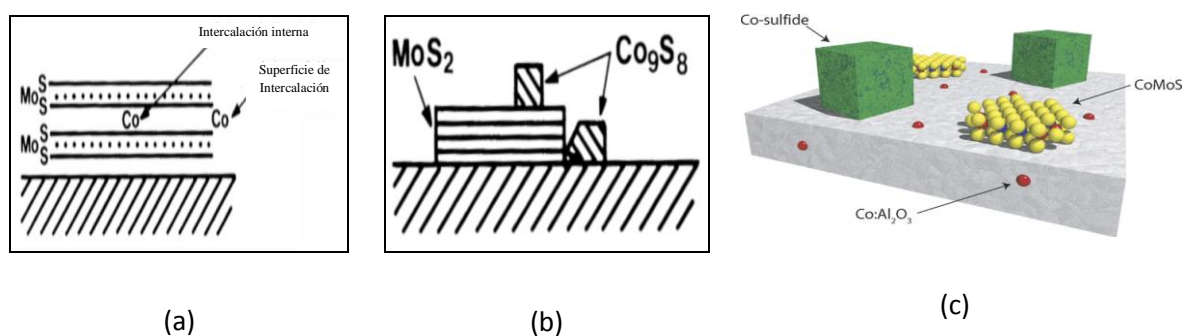


Figura N° 9. Modelos más comunes propuestos para la localización del promotor en catalizadores de hidrotratamiento: (a) Modelo de intercalación de Voorhoeve y Stuiver; (b) Modelo de sinergia de contacto de Delmon; (c) Modelo de fase mixta CoMoS de Topsoe.

Para obtener catalizadores con alta actividad en HDS, es necesario lograr una alta dispersión, completa sulfuración de las fases precursoras de Mo(W) y Co (Ni), y alto un nivel de promoción del Mo(W), para lo cual, la naturaleza del soporte catalítico juega un papel importante. De hecho el soporte puede tanto acelerar como retardar el proceso de sulfuración, lo que determinará la dispersión final y en algunos casos el estado de oxidación de las especies soportadas (Breysse, M y col, 2003; Eijsbouts, S, 1997; Ramírez y col, 2008).

2.5. *Activación de catalizadores para HDS (Sulfuración)*

Un catalizador típico de HDS necesita ser sulfurado para alcanzar su estado activo, por lo tanto es necesario realizar una serie de operaciones para acelerar la transformación de los óxidos de los metales en sulfuros. Tradicionalmente se expone el catalizador con un compuesto orgánico (agente sulfurante) que libera H₂S a temperaturas relativamente bajas, controlando la dosificación del mismo y evitando perder la actividad del catalizador durante esta operación.

2.6. *Efecto del soporte en la reacción de HDS*

Otro de los efectos del soporte en los catalizadores para reacciones de hidrodesulfuración es su influencia directa en la dispersión del promotor, ya que puede alterar el número de átomos que pueden acomodarse en los bordes y en los sitios energéticos con los cuales está asociado la actividad catalítica y la selectividad. Las distintas propiedades de los soportes se atribuyen a las diversas interacciones que pueden existir con la fase activa y se manifiestan como una modificación de las habilidades donador-aceptor de electrones de los sitios activos (Breyse, M y col, 2003).

El hecho de que los catalizadores de hidrotratamiento más ampliamente usados comercialmente se encuentren soportados sobre alúmina se debe a que esta posee interesantes propiedades mecánicas y texturales, y también un bajo costo (Topsoe y col, 1996; Eijsbouts, S, 1997). Sin embargo, es bien sabido que en las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, el uso de materiales que no sean a base de óxido de aluminio, tales como el carbono, dióxido de titanio o de sílice, zeolitas o arcillas pueden conducir a una mejora propiedades catalíticas y cambios en las selectividades de los sistemas en estudio (Breyse, M y col, 2003). Por otro lado, es también conocido que la alúmina no es un soporte inerte. De hecho en sistemas CoMo o NiMo/Al₂O₃ ha sido reportado que el promotor (Co, Ni) cuando está como especie iónica en solución, puede reaccionar con el soporte y ocupar sitios octaédricos o tetraédricos en las capas

externas del mismo, o incluso formar especies del tipo CoAl_2O_4 (NiAl_2O_4) dependiendo de las condiciones de preparación (Topsoe y col, 1981; Eijsbouts, S, 1997; Topsoe y col, 1996; Breysse, M y col, 2003).

En su revisión sobre el efecto del soporte en catalizadores de hidrotratamiento Breysse y col, (2003) indican que los soportes básicos como el MgO podrían favorecer una alta y estable dispersión de las especies de Mo gracias a la más fuerte interacción del soporte con el precursor ácido MoO_3 , y al mismo tiempo podría reducir la formación de coque que es una de las causas de desactivación de catalizadores de hidrotratamiento. Por otro lado, en relación a los soportes ácidos ellos indican que han sido objeto de intenso estudio dado el interés de promover la conversión de moléculas azufradas como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), la cual puede transformarse más fácilmente si se emplea un catalizador bifuncional, donde la función ácida viene dada por el soporte. En ese caso se promueven reacciones de desmetilación y/o de isomerización que conducen a reducir el impedimento estérico el cual inhibe la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Los autores mencionan que se han empleado soportes tipo sílice-alúmina, zeolitas y mezclas de ellos con alúmina. En el caso particular de catalizadores a base de Mo/zeolita, le atribuyen el mejor desempeño en la transformación de dibenzotiofeno (DBT) a la mayor dispersión de las especies Mo y la proximidad de las especies Mo y los sitios ácidos. En general, los materiales estructurados, como zeolitas y materiales mesoporoso, permiten alcanzar una alta dispersión de los metales, y particularmente con los materiales mesoporosos es posible preparar catalizadores con altos contenidos de metal sin restricción de acceso a los poros (Breysse, M y col, 2003). Por su parte, las arcillas y materiales laminares naturales presentan además de su carácter ácido y elevada área, la posibilidad de incorporar otros elementos a la estructura como Ti, Al, Cr, Zr que pueden modificar tanto el desempeño como la selectividad del catalizador.

Los carbones por su parte poseen ventajas como soporte catalítico ya que proveen grandes áreas superficiales y volúmenes de poro controlado, al tiempo que se minimiza la interacción metal-soporte, lo cual facilita la sulfuración de los

precursores óxidos (Breysse, M y col, 2003). En muchos de los trabajos citados por Breysse y colaboradores, indican que la naturaleza del soporte puede retardar o acelerar la sulfuración de las especies, y por tanto cambiar el tamaño final del cluster y el número de apilamiento del mismo. De hecho, se propone que el soporte puede interactuar con los precursores, y dependiendo de la fuerza del enlace Mo-O-X, o Mo-S-X (X, átomo de la superficie del soporte) la interacción del precursor con el H₂S puede variar.

El tipo de interacción metal-soporte puede modificar la cinética de sulfuración del catalizador en estado oxídico pudiendo determinar el estado de dispersión final y también, en algunos casos, el estado químico final. El incremento de la temperatura a la cual se sulfuran los promotores cambia la naturaleza de la estructura del CoMoS (forma y orientación), de un CoMoS tipo I a baja temperatura, con formación de enlaces Mo-O-Al con el soporte (anclaje), a un CoMoS tipo II a altas temperaturas sin tales enlaces (a este último se le ha atribuido la mayor actividad de algunos catalizadores). A continuación se puede apreciar en la Figura N° 10, una representación esquemática de los dos tipos de interacciones dependiendo de la existencia o no de enlaces Mo-O-Al.

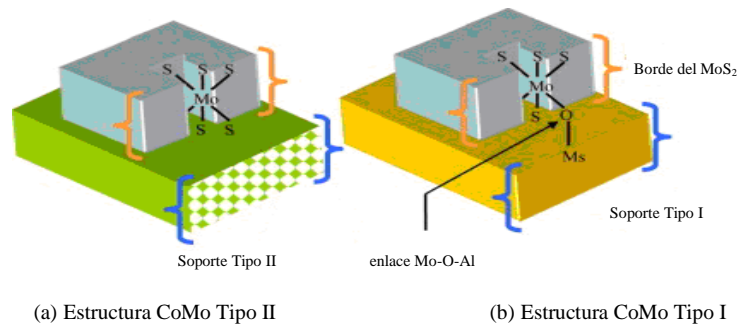


Figura N° 10. Interacción metal-soporte de la fase CoMoS (Joshi y col, 1997).

CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se describe la metodología experimental llevada a cabo para la activación y reactividad de los catalizadores estudiados, así como el método de análisis de los resultados, modelo de cálculo y métodos empleados para la caracterización en el presente trabajo, donde de acuerdo a la naturaleza del estudio de esta investigación, reúne por su nivel, las características de una investigación descriptiva, ya que se desea estudiar la influencia del soporte en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética, evaluando sistemáticamente catalizadores CoMo en fase sulfuro empleando un reactor de lecho fijo.

3.1. Procedimiento Experimental de la Investigación

A continuación se explica de forma detallada el procedimiento experimental que se llevó a cabo para la realización de este trabajo de investigación.

3.1.1. Descripción de la planta utilizada para las pruebas estandarizadas de actividad (planta SAT).

En la planta de microreactividad (Figura N° 11) los catalizadores se evalúan con una carga sintética en un reactor de lecho fijo en una planta denominada SAT (Standar Activity Test). En primer lugar se sulfura el catalizador para llevarlo de su forma oxidada a la fase sulfuro que son los sitios activos en las reacciones de hidrotratamiento (HDT). Seguidamente se mezcla hidrógeno con la carga sintética (que contiene hidrocarburos y un compuesto azufrado), se precalienta e ingresa al reactor donde se llevan a cabo las reacciones a estudiar bajo condiciones experimentales específicas. Los productos que salen del reactor pasan a un separador de fases. Los gases son enviados a una trampa cáustica (solución de NaOH, 10% p/p), donde se neutraliza el H₂S formado. Por el fondo del separador se obtiene el producto líquido de reacción. (Figura. N° 11).

La planta SAT está constituida por dos trenes: A y B. Ambos funcionan exactamente igual y poseen las mismas características. Estos trenes pueden funcionar simultáneamente es decir, mientras el tren A está en la etapa de sulfuración de un catalizador, en el tren B se puede estar en la etapa de reacción de otro catalizador.

3.1.2. Preparación de la carga a utilizar en la planta SAT.

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo con una carga sintética compuesta por 4 olefinas de diferentes números de carbonos las cuales muestran reactividades variables, y como molécula azufrada se emplearon 1250 ppm de 3-metiltiofeno (3MT). Esta concentración de azufre es muy similar al de una carga real. Las moléculas modelo se diluyeron con heptano y tolueno. Adicionalmente un compuesto nitrogenado fue también utilizado como agente contaminante adicional: Ciclohexilamina, cuya concentración en la carga fue variada de manera de obtener entre 100-300ppm NH_3 en la fase gas dentro del reactor. En la preparación de la carga sintética todos los componentes son considerados en composición másica (ver Tabla N° 2). Los compuestos se pesan de manera tal que los más pesados se agreguen primero para evitar la volatilización de los livianos.

Después de haber considerado las características de la nafta sintética mostrada en la Tabla N° 1, se decide trabajar con una carga que tiene las siguientes características:

50% Aromáticos

15% Olefinas

35% Parafinas

Diolefinas: (1000 ppm)

Compuestos azufrados (3MT): (1250 ppm)

Tabla N° 2. Hidrocarburos de la carga a utilizar en la planta SAT.

| Tipo de Hidrocarburo | Compuesto | Composición (%) |
|----------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Aromáticos | Tolueno | 50 |
| Parafinas | Heptano | 35 |
| Olefinas | 4-metil-1-penteno | 2 |
| | 2-metil-2-buteno | 3 |
| | Ciclohexeno | 5 |
| | 1-octeno | 5 |
| Diolefinas | 1,5-hexadieno | 1000 ppm |
| Azufrados | 3-metil tiofeno | 1250 ppm (S) |
| Nitrogenado | Ciclohexilamina | 100 ppm y 300 ppm (NH ₃) |

3.1.3. Preparación de la mezcla sulfurante.

Los componentes de esta mezcla son heptano y dimetildisulfuro (DMDS) en una concentración tal que el contenido de azufre sea de 2% p/p en la mezcla total. Esta mezcla se debe preparar el mismo día de la prueba y se agrega el heptano en primer lugar seguido del DMDS necesarios con la finalidad de evitar que haya cambios en la composición de la mezcla con el tiempo.

3.1.4. Llenado del catalizador en el reactor.

Para determinar la cantidad de catalizador a emplear en la pruebas, es necesario tener en cuenta la geometría del reactor, el mismo tiene un volumen total de 17,6 mL y una longitud de 17,2 cm, de los cuales 4 cm que equivalen a 4 mL lo constituye el lecho catalítico el cual se ubica en la mitad del reactor, el

resto del volumen del reactor se llena con carborundo (SiC) que es un material inerte. El carborundo es colocado antes y después del lecho catalítico.

Cabe destacar que entre el lecho catalítico, en el tope y fondo del reactor se coloca fibra de vidrio para soportar el mismo y evitar la mezcla con el SiC. Además la fibra de vidrio sirve para acomodar el lecho en la zona más isotérmica del reactor y obtener una mejor distribución de la carga. Se dispone de también de una termocupla que se ubica en el centro del reactor y permite monitorear la temperatura del lecho.

Para cargar el reactor es necesario pesar, triturar y tamizar el catalizador en un rango de partículas de $(250-180) \mu\text{c}$, ya que el mismo se presenta en forma de extrudados (pellets) en su forma original. El ajuste del tamaño de partícula del catalizador a ser evaluado permite que se distribuya uniformemente en el reactor y facilita el mezclado con el SiC. Igualmente se dispone de mallas filtrantes a la entrada y a la salida del reactor, así como de sellos de cobre entre las bridas del mismo. (Figura N° 12).

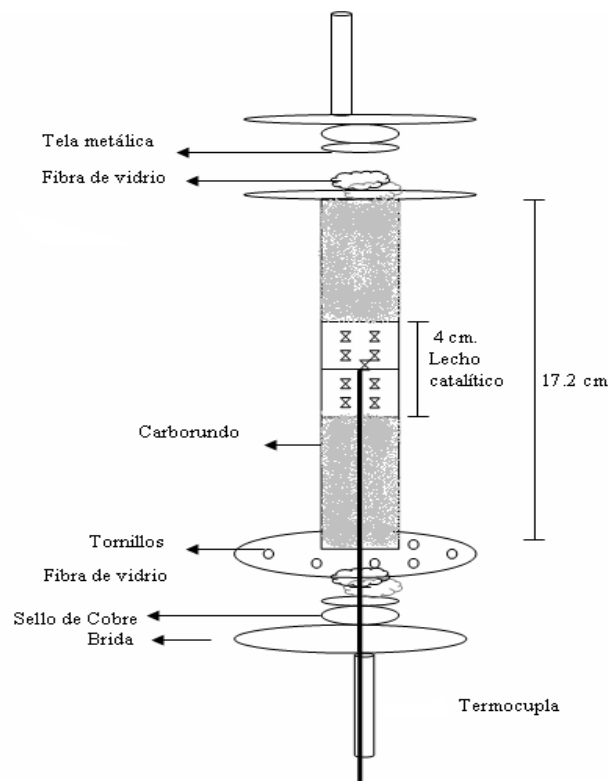


Figura N° 12. Diseño del reactor y distribución de materiales para el empaquetamiento del mismo

3.1.5. Flujo de carga y volumen de catalizador a utilizar en la planta SAT.

Para determinar el flujo de carga a partir de la cantidad de catalizador cargado en el reactor y de la velocidad espacial a operar, se utiliza la siguiente expresión:

$$F_c = LHSV * V_c \quad (\text{Ecuación 1})$$

En donde:

F_c : Flujo de carga que se alimenta en el sistema ($\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$)

LHSV: Velocidad espacial (h^{-1})

V_c : Volumen de catalizador (mL)

Por ser objeto de estudio en este trabajo el tiempo de contacto, se hizo necesario variar la velocidad espacial. Para ello se utilizaron diferentes volúmenes de catalizador (1mL; 1,5mL; 2mL y 3mL) a fin de ajustar el flujo de carga debido a limitaciones en el flujo de la bomba y el volumen vacío de tubería entre la entrada de la alimentación y la salida del colector de producto.

3.1.6. Tipo de reactor.

La planta SAT posee un reactor tubular de flujo tipo pistón donde los reactivos se consumen continuamente a medida que fluyen a lo largo del mismo, suponiendo de esta forma que la concentración varía continuamente en la dirección axial a todo lo largo del reactor. En estos sistemas no hay una variación radial de la concentración (Fogler, 2001). Además de esto, se opera en estado estacionario en un reactor continuo, en donde la cantidad de catalizador es constante con el tiempo y el líquido se mueve a través del reactor en flujo turbulento, de esta forma el fluido se mueve como un pistón. La condición de flujo turbulento asegura la ausencia de gradientes de temperatura, velocidad y concentración (Perego, 1999).

3.1.7. Condiciones de Operación de la planta.

Luego de ajustada la cantidad de catalizador y el flujo de carga a utilizar en la planta, fue necesario definir las condiciones de operación a las cuales se llevarían a cabo las pruebas de actividad. Las variables de interés de esta investigación son la temperatura de reacción y la velocidad espacial, las cuales definen el comportamiento cinético de las reacciones catalizadas. El empleo de las ecuaciones de velocidad de reacción (Ecuación 2) y la ecuación de Arrhenius (Ecuación 3) permitirán estimar las constantes aparentes y la energía de activación de la reacción.

$$-\gamma_A = k.C_{A_0} \cdot (1 - X_A) \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{R.T}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Cabe destacar que para cada experiencia, se mantienen constantes algunos parámetros operacionales como son: la presión de operación fijada en 200 psig, la relación hidrógeno-carga (H_2/C) en 500 Nv/v debido a que este valor asegura suficiente hidrógeno para la reacción y trabajar con porcentajes de abertura de las electroválvulas adecuados que garanticen flujos estables. El sistema de control utilizado para ajustar el flujo de hidrógeno que entra a la planta consiste en una válvula que opera electrónicamente (electroválvulas) puede ser manipulada para alcanzar los valores precisos con mínimas variaciones del porcentaje de abertura (+/- 0,1 %), cada valor de abertura determina un valor de flujo de H_2 . Durante la calibración se fijan diferentes valores de abertura de la válvula y se mide el flujo de gas a la salida de la planta con una bureta. El resultado de dichas calibraciones se presenta en las Figuras N° 13 (a) y (b). La medición del flujo de gas se realizó a condiciones ambientales de 25°C y 0,09 MPa (680 mmHg). En la Tabla N° 3 se muestran las variables de operación empleadas en las diferentes experiencias realizadas.

Tabla N° 3. Valores de operación empleadas en las diferentes experiencias.

| Experiencias | Velocidad espacial (LHSV h ⁻¹) [tc (min)] ^a T.reacción= 260°C | | | | | | Temperatura (°C) | | | | Ciclohexilamina (ppm NH ₃) | |
|--|---|---------|--------|--------|-----------|--------|------------------|-----|-----|-----|---|-----|
| | 6 [10] | 8 [7,5] | 10 [6] | 12 [5] | 16 [3,75] | 20 [3] | 220 | 240 | 280 | 300 | 100 | 300 |
| CoMoS/ Al ₂ O ₃ | | X | | X | X | X | X | X | X | | X | X |
| CoMoS/ SiO ₂ | X | X | X | X | | | | X | X | X | X | X |
| CoMoS/ SiO ₂ -meso | X | X | X | X | | | X | X | X | | X | X |
| CoMoS/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | | X | | X | X | X | X | X | X | | X | X |

a: tc= tiempo de contacto (min)= 1/LHSV

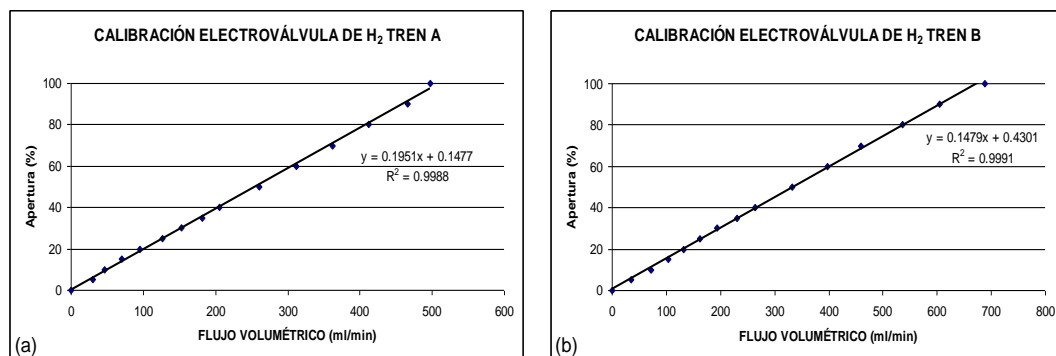


Figura N° 13. Curva de calibración de válvula de control de flujo de H₂. (a) Tren A; (b) Tren B.

3.1.8. Activación del catalizador (Etapa de Sulfuración).

Una vez cargado el reactor, antes de iniciar la reacción el catalizador debe ser sometido a una etapa de activación puesto que se encuentra en forma oxidada y se conoce que la fase activa en las reacciones de hidrodesulfuración es la fase sulfuro. El proceso de activación o sulfuración del catalizador consta de las siguientes etapas (Figura N° 14):

- a) **Secado:** Consiste en eliminar cualquier presencia de humedad absorbida por el catalizador durante su manejo. Se realiza dejando pasar un flujo constante de hidrógeno a una presión de 100 psig. Cabe destacar que es de suma importancia la calibración de las electroválvulas que permiten ajustar la cantidad de hidrógeno que ingresa a la planta en esta etapa (ver Tabla N° 4).

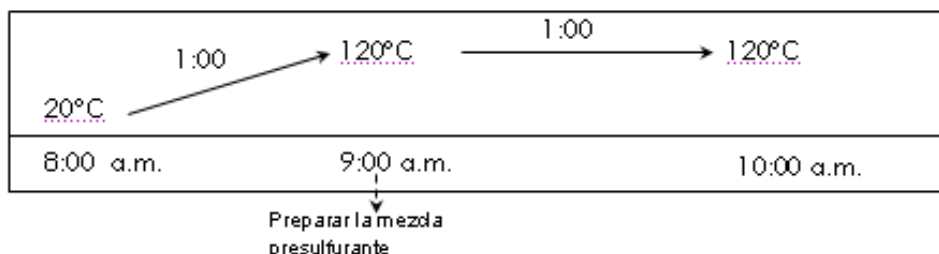
b) **Premojado:** Para iniciar esta etapa es necesario preparar la mezcla sulfurante que básicamente consta de un solvente, n-heptano en este caso, y un agente sulfurante como lo es el dimetildisulfuro (DMDS), que por su baja temperatura de descomposición debe conducir principalmente a CH_4 y H_2S a las condiciones de sulfuración. En esta etapa se aumenta la presión de la sulfuración de 100 psig a 400 psig, se cierra el flujo de hidrógeno, se inicia el calentamiento de la manta HM-01 a 90°C y se comienza a inyectar la mezcla sulfurante (12 mL/h), con el objetivo de humedecer el catalizador de tal forma que se mejore el contacto entre las fases (sólido-líquido) y se evite la formación de caminos preferenciales a lo largo del lecho del reactor, que pudiesen aparecer debido al paso del fluido durante la operación normal de la planta.

c) **Sulfuración:** En esta etapa se activa el catalizador a través de la transformación de los óxidos de los metales de transición a la fase sulfuro. Para ello es necesario abrir el flujo de hidrógeno fijando en la electroválvula el porcentaje de abertura que corresponda de acuerdo a la cantidad de catalizador cargado en el reactor, se mantiene la presión en 400 psig y se modifica el flujo de la mezcla sulfurante de 12 mL/h a 6 mL/h. Una vez concluida esta etapa, se comienzan a disminuir las temperaturas tanto de la manta como del horno, y se enfría como aire el reactor hasta que la temperatura interna del mismo se encuentre aproximadamente en 150°C , se detiene el flujo de la mezcla sulfurante y se cierra el flujo de hidrógeno. Este procedimiento de parada se realiza con la finalidad de proteger al catalizador, ya que esta planta no opera en continuo.

SECADO

Presión = 100 psig

Flujo de H_2 = 75 ml/min (Abertura de la FCV-01=14,8 %)

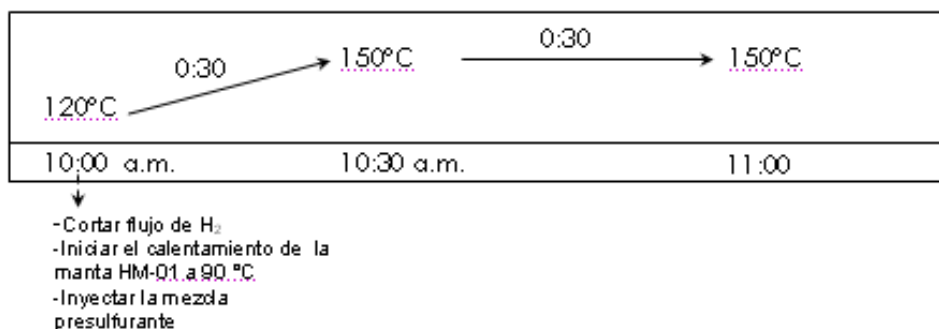


PREMOJADO

Presión = 400 psig

Carga = n-heptano + 20000 ppmS (DMDS)

Flujo de carga = 12 ml/h (LHSV=8 h⁻¹)

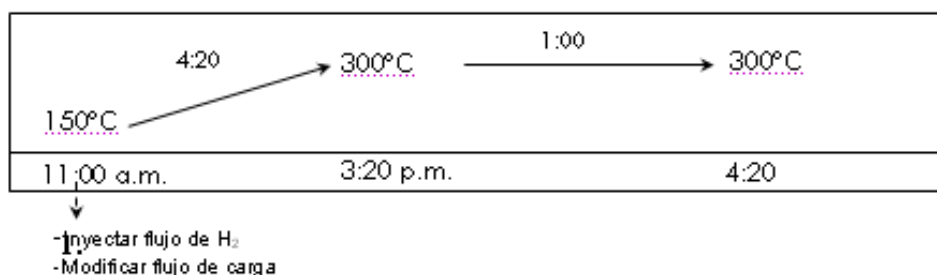


PRESULFURACIÓN

Presión = 400 psig

Flujo de H_2 = 25 ml/min

Flujo de carga = 6 ml/h (LHSV=8 h⁻¹)



Abertura de las electroválvulas

Tren A: 6,4 %

Tren B: 5 %

Figura N° 14. Rampa de calentamiento y condiciones de operación para cada una de las etapas de activación del catalizador.

Tabla N° 4. Porcentajes de aperturas de las electroválvulas para el tren A y B.

| TREN A (FCV-01) | | | TREN B (FCV-02) | | |
|-----------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------|
| Volumen de Catalizador (mL) | Flujo de Hidrógeno (mL/min) | % de Apertura | Volumen de Catalizador (mL) | Flujo de Hidrógeno (mL/min) | % de Apertura |
| 3 | 112,5 | 22,1 | --- | --- | --- |
| 2 | 75 | 14,8 | 2 | 75 | 11,5 |
| 1,5 | 56,25 | 11,1 | 1,5 | 56,25 | 8,7 |
| 1 | 37,5 | 7,5 | 1 | 37,5 | 5,9 |

3.1.9. Reactividad del catalizador. (Etapa de Operación).

Posterior a la etapa de activación del catalizador, se procede a dar inicio a las medidas de actividad operando a una presión de 200 psig. En primer lugar dependiendo de la condición a la cual se esté operando, se hace circular un flujo de hidrógeno y se comienza una rampa de calentamiento (previamente programada hasta la temperatura de reacción que se desee alcanzar). Cuando la temperatura interna del lecho catalítico se encuentre en 150°C aproximadamente se introduce la carga sintética al reactor. Al cabo de unos minutos, cuando se observe nivel de líquido en el visor (LG-01) se activa el control de nivel y se continúa con la rampa de calentamiento hasta llegar a la temperatura de reacción. Una vez transcurrido un determinado tiempo de residencia se comienza la toma de productos.

3.1.10. Tratamiento de datos para el Análisis de los productos.

Concluida las medidas de actividad de cada catalizador, es necesario analizar la distribución de productos de reacción. Para ello se dispone de dos cromatógrafos de gases, en uno de ellos se realiza el análisis de la distribución de hidrocarburos, el cual consta de un detector FID y una columna PONA de 50m; en el otro cromatógrafo se discriminan los compuestos azufrados a través de una técnica denominada “quimioluminiscencia molecular”, para lo cual se emplea una columna HP-5, 5% con fase activa de Fenil Metil Siloxano.

Las pruebas de reactividad se evalúan mediante la determinación del porcentaje de saturación de olefinas y el porcentaje de desulfuración de la carga sintética, mediante los siguientes cálculos:

⇒ Cálculo del porcentaje de Saturación de Olefinas

$$\% \text{ Sat.Olef} = \frac{(Olef_{A \text{ lim}} - Olef_{\text{Prod}})}{Olef_{A \text{ lim}}} * 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

⇒ Cálculo del porcentaje de hidrodesulfuración (HDS)

$$\% \text{ HDS} = \frac{(S_{A \text{ lim}} - S_{\text{Prod}})}{S_{A \text{ lim}}} * 100 \quad (\text{Ecuación 5})$$

3.2. *Técnicas de Caracterización de los Sólidos.*

Para la determinación de las características de los sólidos se emplearon de diferentes técnicas de caracterización para un completo entendimiento de las propiedades físicas y químicas de los mismos. Las técnicas de análisis utilizadas en la caracterización de los sólidos son: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en ingles, *X-ray photoelectron spectroscopy*), determinación de propiedades texturales por adsorción de N₂ y análisis elemental. A continuación se presenta una descripción para cada una de las técnicas así como también las especificaciones de los equipos utilizados:

3.2.1. *Determinación de propiedades texturales por adsorción de N₂.*

La propiedades texturales que involucran el área superficial específica (ASE), volumen total de poros (Vp) y la distribución de los diámetros de poros (Dp) fueron determinados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a 77K usando los tratamientos matemáticos contenidos en los modelos BET (Brunauer-Emmer y Teller) y BJH (Barret, Joyner y Halenda) respectivamente (Rouquerol y colaboradores, 1999). Los catalizadores se analizaron en un equipo marca Micromeritics, modelo Tristar 3000.

3.2.2. Análisis Elemental.

La composición elemental de los catalizadores se realizó por la técnica Plasma de acoplamiento inductivo (ICP por sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma*). Esta es una fuente de ionización a presión atmosférica que permite la introducción continua de muestras líquidas (mediante nebulización), sólidas (mediante ablación láser) o gaseosas (acoplamiento Cromatografía de Gases ICP-MS o generación de hidruros). La muestra es introducida en el plasma de argón el cual se encuentra a temperaturas superiores a los 6000°C lo que conlleva la ruptura de todos los enlaces químicos (atomización) y a la ionización de los elementos en función de su potencial de ionización. El plasma del ICP produce de forma casi exclusiva iones monoatómicos y monopositivos (M^+) que posteriormente pasan a un Espectrómetro de Masas para su análisis. La mayor parte de los elementos de la tabla periódica se pueden ionizar en un ICP y ser detectados posteriormente en el Espectrómetro de Masas. Para el análisis de las muestras se realiza la digestión de los sólidos en medio ácido y se prepara una solución de volumen definido que se analiza en un equipo marca VARIAN, modelo Vista Pro CCD.

3.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los estudios por XPS se realizaron en un instrumento Specs dotado con un analizador Phoibos 150 y un sistema de vacío Leybold. Los análisis fueron llevados a cabo empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 240 watts. La línea de C_{1s} (284,6eV) fue utilizada como referencia para calibrar las energías de enlace (BE, por sus siglas en inglés, *Bond-energy*) de los diferentes elementos al corregir el efecto carga. La concentración atómica superficial en cada una de las muestras analizadas se calculó con una serie de factores de sensibilidad suponiendo una distribución homogénea de los elementos (León y Carraza, 1989). Se utilizó el software CASAXPS para la manipulación de la data. Los valores de dispersión superficial de los elementos Co y Mo en los catalizadores se calcularon respecto al soporte. La dispersión superficial se determinó mediante la sumatoria de las concentraciones atómicas de Co y Mo,

sobre las concentraciones atómicas de los elementos Al y/o Si, dependiendo del caso que aplique para el material de soporte empleado.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados tanto de determinación de propiedades fisicoquímicas como de actividad catalítica obtenidos para cada uno de los catalizadores estudiados en la transformación de una nafta sintética.

4.1. Caracterización de catalizadores.

4.2.1. Propiedades Texturales.

La Tabla N° 5 muestra las propiedades texturales de los diferentes catalizadores empleados después de calcinación. A fin de facilitar la discusión los catalizadores empleados pueden separarse en dos grupos en función de la composición del soporte: aquellos conteniendo alúmina en el soporte y los de base sílice. Es posible observar una diferencia en el área específica, la cual varía entre 154 m²/g para el catalizador soportado en Aerosil (SiO₂) hasta 316 m²/g para el caso donde una sílice mesoporosa fue empleada. Las propiedades de los catalizadores con soporte conteniendo alúmina son comparables tanto en volumen de poros como en diámetro promedio de poros promedio, presentando el catalizador a base de sílice-alúmina un área específica 12 % superior al catalizador de base alúmina.

Tabla N° 5. Propiedades texturales de catalizadores antes de reacción en fase oxido, determinadas por adsorción de N₂ a 77K.

| Catalizador | Area (m ² /g) | BJH v _p (cm ³ /g) ^a | Dp (nm) ^b |
|---|--------------------------|--|----------------------|
| CoMoS/ Al ₂ O ₃ | 206 | 0,54 | 9,1 |
| CoMoS/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 232 | 0,52 | 9,5 |
| CoMoS/ SiO ₂ -meso | 316 | 0,37 | 5,4 |
| CoMoS/ SiO ₂ | 154 | 1,08 | 26,1 |

a: volumen de poros estimado a partir de los resultados de BJH

b: diámetro de poros promedio calculado a partir de los resultados de área específica BET y el volumen de poros por BJH

Por otro lado, importantes diferencias se observan en las propiedades texturales de los catalizadores soportados en sílice (Tabla N° 5). El catalizador

soportado en sílice mesoporosa posee el doble del área específica y aproximadamente 3 veces menos de volumen de poros comparado con el catalizador soportado en Aerosil. La diferencia en los valores de diámetro promedio y volumen de poros para estos dos tipos de catalizadores se debe principalmente a que para el Aerosil se trata de partículas con tamaños relativamente homogéneos y el análisis de adsorción de N₂ considera el espacio interpartícula como espacio poroso.

En general se puede decir que la diferencia en las propiedades texturales de los diferentes catalizadores se debe a las características texturales propias de los soportes empleados.

4.2.2. Composición química másica (ICP).

La Tabla N° 6 muestra los valores de composición másica elemental para todos los catalizadores evaluados determinada por ICP. Es posible observar que en general la composición másica elemental es comparable para todos los catalizadores y cercana al contenido nominal: 2,3 % Mo y 0,7 % Co. Este resultado era de esperarse ya que se empleó el mismo método de preparación en todos los casos. Sin embargo, se puede apreciar una diferencia en la distribución del Co y del Mo en superficie (expresado en por m².g⁻¹).

Tabla N° 6. Composición química elemental de catalizadores antes de reacción en fase oxido, determinadas por ICP.

| Catalizador | % Co | % Mo | μmol Co/ m ² .g ⁻¹ | μmol Mo/ m ² .g ⁻¹ |
|---|------|------|---|---|
| CoMoS/ Al ₂ O ₃ | 0,76 | 2,33 | 0,63 | 1,18 |
| CoMoS/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 0,64 | 2,07 | 0,47 | 0,93 |
| CoMoS/ SiO ₂ -meso | 0,65 | 2,25 | 0,35 | 0,74 |
| CoMoS/ SiO ₂ | 0,69 | 2,26 | 0,76 | 1,54 |

El mayor contenido de Co y Mo por área específica se observa para el CoMoS/SiO₂. Por otro lado, para el catalizador CoMoS/SiO₂-meso se obtuvo el menor valor tanto en Co como en Mo por área específica. En general,

considerando que un mismo método de preparación fue empleado, estos resultados reflejan el efecto del tipo de soporte en las características del catalizador, y muestran que el Mo y el Co superficial son función de las características fisicoquímicas del mismo.

4.2.3. Composición química superficial (XPS).

La Tabla N° 7 resume los resultados obtenidos del análisis por XPS de los catalizadores en fase sulfuro. Se aprecia que el contenido de Co superficial es en promedio dos veces superior para los catalizadores cuyos soportes poseen alúmina comparados con sus homólogos a base de sílice. Calculando la relación entre la cantidad de Co superficial y másica (obtenida por ICP) como medida de la cantidad de Co expuesto, se obtiene el siguiente orden en función de la composición del soporte. Entre paréntesis se reporta la relación porcentual $[Co]_{XPS}/[Co]_{ICP}$:

$SiO_2-Al_2O_3$ (36 %) > Al_2O_3 (28 %) > SiO_2 (23 %) > SiO_2 -meso (20 %).

Tabla N° 7. Composición química superficial de catalizadores antes de reacción en fase sulfuro, determinadas por XPS.

| Catalizador | % Atómico ^a | | Relaciones atómicas | | |
|------------------------|------------------------|------|---------------------|------------|---------------|
| | Co | Mo | (Co+Mo/Si) | (Co+Mo/Al) | (Co+Mo/Si+Al) |
| CoMoS/ Al_2O_3 | 0,21 | 0,69 | — | 0,022 | — |
| CoMoS/ $SiO_2-Al_2O_3$ | 0,23 | 0,56 | — | — | 0,024 |
| CoMoS/ SiO_2 -meso | 0,13 | 0,59 | 0,019 | — | — |
| CoMoS/ SiO_2 | 0,16 | 0,21 | 0,01 | — | — |

a: % atómico superficial

En cuanto al contenido de Mo, se observa igualmente mayor cantidad del metal en superficie para los catalizadores con soportes a base de alúmina, aunque la diferencia entre los diferentes catalizadores es más marcada. De acuerdo a los resultados obtenidos y realizando la misma estimación de la relación de Mo en superficie respecto a la concentración de Mo másica, se obtuvo en este caso el siguiente orden según el tipo de soporte empleado. Entre paréntesis se reporta la relación porcentual $[Mo]_{XPS}/[Mo]_{ICP}$:

Al_2O_3 (30 %) > $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (27 %) \cong $\text{SiO}_2\text{-meso}$ (26 %) \gg SiO_2 (9%).

Resalta particularmente el contenido de Mo superficial para el catalizador soportado en Aerosil (SiO_2), el cual es aproximadamente 3 veces menor en relación el resto de la serie. Esta diferencia es resultado de las características físico-químicas propiamente del soporte y no es debido a efectos de método de preparación.

Como medida de la dispersión superficial de las especies activas para la reacción de HDSS se estimó la relación entre la suma de los metales en superficie sobre la suma de los elementos constituyentes del soporte, a saber: Al, Al+Si o Si según sea el caso de la alúmina, sílice-alúmina o soportes silícicos. Se observa la misma dispersión en los catalizadores cuyos soportes son de base Al_2O_3 , la cual es del orden de 0,023 átomos de Co+Mo por átomo de Al(Si). Para el caso de los soportes base sílice, se obtuvo un valor de 0,019 átomos de Co+Mo por átomo de Si en el caso de la $\text{SiO}_2\text{-meso}$, mientras que para el soporte SiO_2 la dispersión superficial de los metales fue aproximadamente la mitad.

Este análisis es un indicativo de la influencia del tipo de soporte en el nivel de dispersión de fases activas. En general se obtiene una mayor dispersión en los catalizadores a base de alúmina, la cual disminuye por la presencia de sílice. Esta diferencia posiblemente se deba mayormente a diferencias en la interacción del metal con el tipo de soporte, que a las propiedades texturales del catalizador, Si comparan los valores presentados en las Tablas N° 5 y N° 7, se observa que el catalizador con mayor área fue el soportado en $\text{SiO}_2\text{-meso}$, el cual posee un área específica 36 % mayor al catalizador a base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y al mismo tiempo reporta aproximadamente 20 % menos de fases activas en superficie. Considerando que el análisis químico elemental por ICP determinó que los catalizadores poseen aproximadamente el mismo contenido metálico, posiblemente ocurra una mayor sinterización de las fases metálicas durante el proceso de reducción-sulfuración de los catalizadores, cuando hay mayor presencia de sílice en el soporte, sugiriendo una interacción metal-soporte más débil en estos sólidos, que en el caso de los catalizadores a base de alúmina.

En cuanto a la determinación de las especies de Mo observadas en la superficie de los catalizadores en fase sulfuro, en la Figura 15 (a) se muestra a manera de ejemplo, un espectro de la región de Mo 3d correspondiente al catalizador CoMoS/SiO₂-Al₂O₃, cuya envolvente es típica de una señal que evidencia la presencia de diferentes especies de Mo con diferentes estados de oxidación.

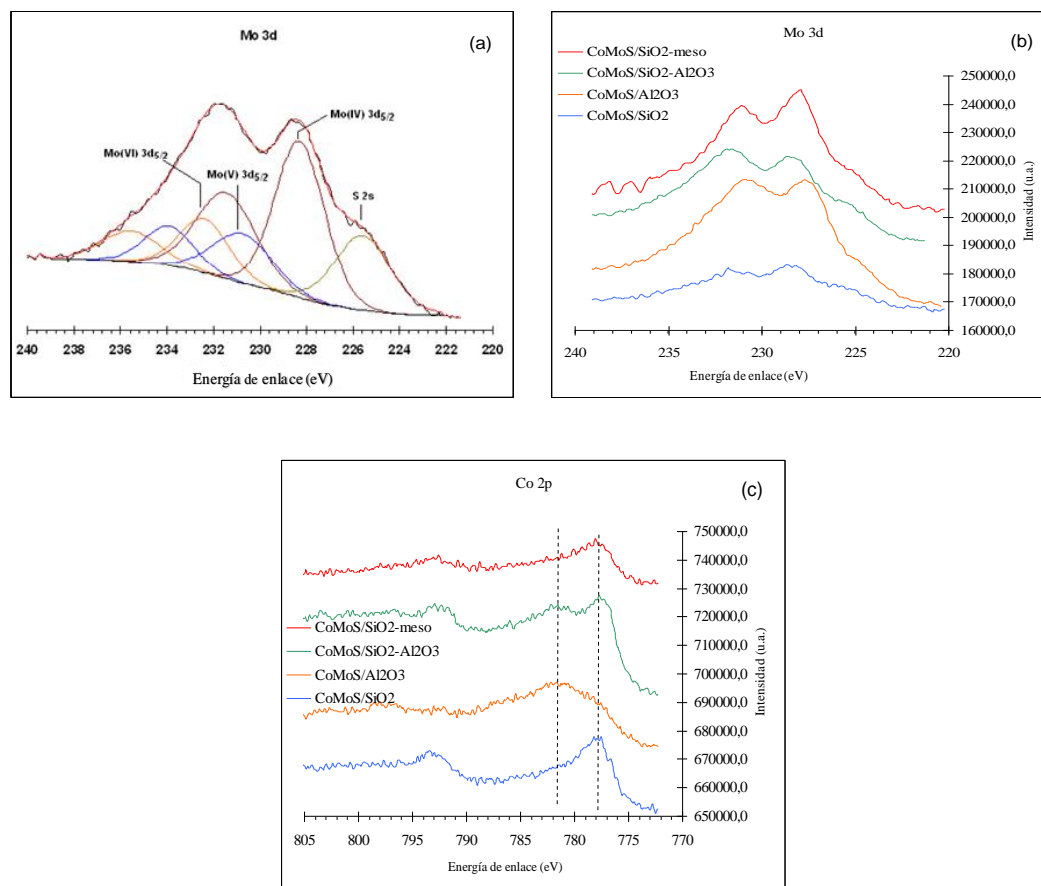


Figura N° 15. Deconvolución del espectro de la señal de Mo_{3d} para CoMo/SiO₂-Al₂O₃ (a). Espectros de XPS para las señales de: Mo_{3d} (b), Co_{2p} (c) de los catalizadores CoMoS empleando diferentes soportes.

Un ajuste de curvas convenientemente permitió la deconvolución de los espectros de la señal de Mo 3d para todas las muestras estudiadas. Se obtuvo que la especie mayoritaria (> 57%) corresponde a una fase de Mo⁺⁴, típicamente asociada a la fase MoS₂, cuyo valor en energía de enlace obtenido para la señal de Mo 3d_{5/2} en las diferentes muestras está entre 227,5 y 229,1 eV, (Paterson y col, 1976; Damyanova, 2003; Al-Zeghayer y col, 2005). Específicamente, se observa

que sobre el soporte SiO₂-meso se obtuvo un mayor grado de sulfuración ya que el 74,5 % del Mo en superficie está en forma de Mo (IV), mientras que para el soporte alúmina es de 60,8 %, y 57 % para los casos de SiO₂-Al₂O₃ y del soporte SiO₂ (Figura N° 15 (b)). Adicionalmente, se observó en todos los catalizadores la presencia de una señal de Mo 3d_{5/2} entre 231,1 y 231,8 eV, asociada a especies de Mo (V) (Tabla N° 8), sugiriendo la presencia de una especie tipo oxisulfuro, la cual puede producirse como resultado de la fuerte interacción metal-soporte proporcionando una configuración tetraédrica al Mo lo que dificulta su reducción (Li y col, 1984; Damyanova, 2003). Del análisis de deconvolución de la envoltura se encontró además que la relación %Mo(IV)/%Mo(V) es aproximadamente igual en los catalizadores cuyos soportes contienen alúmina, mientras que en el caso de los soportes a base de SiO₂ la proporción de Mo(IV) tiende a ser superior. Según estos resultados pareciera que la interacción metal soporte es mayor cuando el soporte empleado es a base de Al₂O₃. Este hecho concuerda con resultados reportados en la literatura por La Parola y colaboradores (2004), quienes reportan una pobre dispersión en soportes de tipo silícico en comparación al soporte conteniendo alúmina.

Tabla N° 8. Energías de enlace asociadas a los espectros Co 2p y Mo 3d para cada catalizador.

| Catalizador | Energía de enlace (e.V) | |
|---|-------------------------|-------|
| | Co 2p | Mo 3d |
| CoMoS/ Al ₂ O ₃ | 777,3-778,1 | 227,5 |
| CoMoS/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 777,6-778,1 | 228,3 |
| CoMoS/ SiO ₂ -meso | 777,8 | 227,8 |
| CoMoS/ SiO ₂ | 777,3 | 228,2 |

Respecto a la determinación superficial de las especies de Co, una serie de espectros de XPS de la región de Co 2p correspondientes a los catalizadores estudiados, se presentan en la Figura N° 15 (c). La envoltura y el ancho de las señales de Co 2p_{3/2}, son un indicativo de que más de una especie de Co está presente en la superficie. Mediante un ajuste de curvas fue posible determinar una señal de Co 2p_{3/2} entre 777,3 y 777,9 eV (Tabla N° 8) que corresponde a una

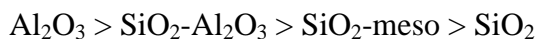
especie de Co reducido y que según la literatura sugiere una especie tipo sulfuro de cobalto (Venezia, 2003), la cual está mayormente presente en los catalizadores cuyos soportes contienen sílice. Sin embargo los valores en energía de enlace están muy cercanos a los reportados para una fase CoMoS, para la cual se han reportado energías de enlace de la señal Co 2p_{3/2} alrededor 778,1 eV (Gandubert y col, 2008). La presencia de una señal alrededor de 781,4 eV, sugiere una especie de Co⁺², posiblemente oxidada, la cual se encuentra mayormente presente en los catalizadores que contienen alúmina en el soporte.

4.2. Resultados de Actividad Catalítica.

4.2.1. Efecto del tiempo de contacto en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportados.

Los productos HDS de la transformación de 3MT frente al tiempo de contacto se muestran en las Figuras N° 16 para cada uno de los catalizadores estudiados. Se observa un aumento de la actividad desulfurante al incrementar el tiempo de contacto entre la carga y el lecho catalítico a una misma temperatura para todos los catalizadores. Sin embargo se puede notar que los catalizadores base alúmina resultaron ser más activos presentando tendencias similares y alcanzando porcentajes de remoción de azufre mayores al 40% entre un rango de operación de 4-8 min, mientras que sus homólogos soportados sobre sílice no superaron el 30% en remoción de azufre para el mismo rango de operación. Es importante destacar que a la misma temperatura, los catalizadores a base de sílice fueron evaluados a tiempo de contacto diferentes a los empleados para los catalizadores de base alúmina, debido a la baja actividad catalítica de los primeros.

En general se puede decir que los catalizadores base alúmina son más activos y alcanzan mayores porcentajes de HDS que los soportados sobre sílice en el siguiente orden:



Si bien ha sido reportado el mecanismo a través del cual se realiza la transformación del 3MT (Dos Santos y col, 2009), en este estudio no fue posible distinguir los intermediarios de reacción a fin de poder establecer las posibles rutas a través de las cuales ocurre la reacción de HDS.

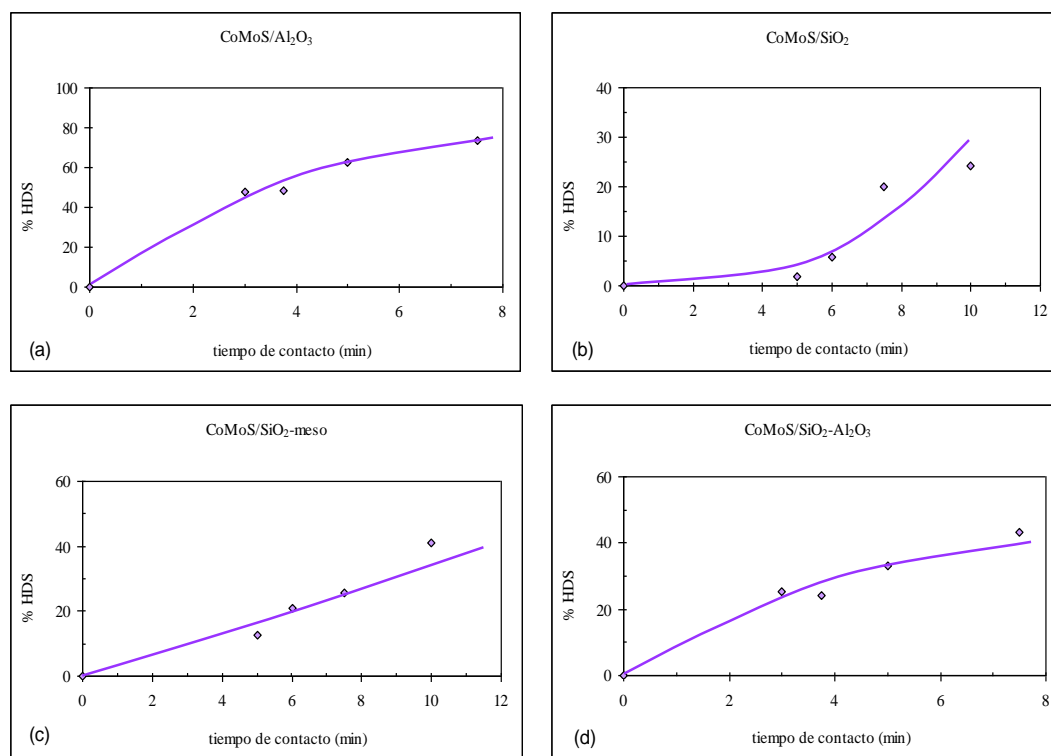


Figura N° 16. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Efecto del tiempo de contacto en la conversión de 3MT expresado como % HDS: (a) CoMoS/Al₂O₃; (b) CoMoS/SiO₂; (c) CoMoS/SiO₂-meso; (d) CoMoS/SiO₂-Al₂O₃.

Las razones se atribuyen principalmente a la imposibilidad de realizar análisis en línea de gases de reacción y a la falta de tiempo para completar la identificación de unas señales de poca intensidad que se observan en los cromatogramas derivados de los análisis de contenido de azufre, las cuales pudiesen asociarse al 3-metiltetrahidrotiofeno (3-MTHT) o al 3-metildihidrotiofeno (3-MDHT), se descarta la posibilidad de asociación a un tiol debido a la alta reactividad de estas moléculas. En todo caso todos estos compuestos fueron considerados en el balance de masa del contenido total de azufre en el producto de reacción.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las Figuras N° 17, se observa que el porcentaje de saturación de olefinas se incrementa a medida que aumenta el tiempo de contacto. Pareciese que los catalizadores soportados en materiales a base de alúmina tienden al equilibrio en actividad de saturación de olefinas cuando se opera a tiempos de contactos superiores a 5 min alcanzando conversiones entre el 15-30%, mientras que los soportados en sílice alcanzan un equilibrio aproximadamente a los 7 min de tiempo de contacto y no superan el 12%.

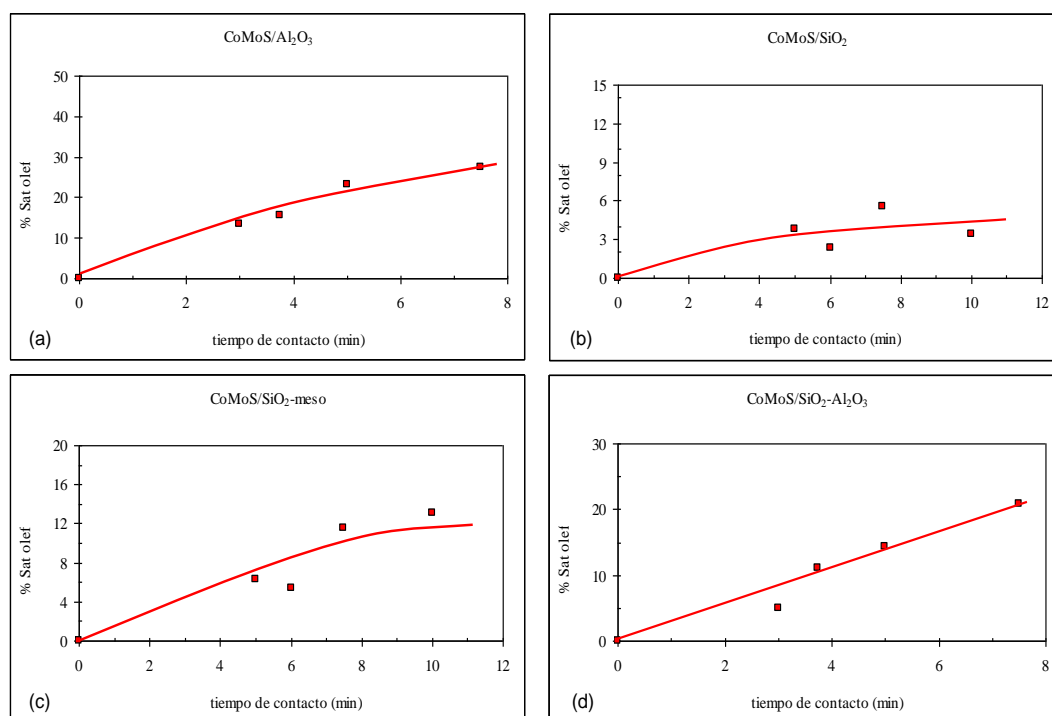


Figura N° 17. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Efecto del tiempo de contacto en la Saturación de Olefinas (% Sat. olef): (a) CoMoS/Al₂O₃; (b) CoMoS/SiO₂; (c) CoMoS/SiO₂-meso; (d) CoMoS/ SiO₂-Al₂O₃.

Como se observa en la Figura N° 17(b) el catalizador CoMoS/SiO₂ resultó el menos activo de la serie evaluada, alcanzando conversiones máximas en saturación de olefinas inferior al 6% para todos los tiempos de contacto estudiados. La dispersión de puntos observada en dicha figura obedece precisamente a los bajos valores de conversión observados (entre 2,3 – 5,5%).

Para el cálculo de la constante de reacción se consideró la ecuación química general siguiente: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, donde a,b,c,d son coeficientes

estequiométricos, y se supone una ecuación de velocidad de la forma: $v = k [A]^{-\alpha} [B]^{-\beta}$, con α, β los órdenes de reacción en relación a cada uno de los reactivos y k es la constante de reacción. Como en el caso de las reacciones de hidrotratamiento, uno de los reactivos, el H_2 , se encuentra en gran exceso con respecto a los otros, se considera que su concentración es constante a lo largo del tiempo, entonces la ecuación de velocidad queda: $v = k' [A]^{-\alpha}$, donde k' en este caso es la constante aparente de reacción. Por otro lado, ha sido reportado que en general las reacciones de hidrotratamiento son consideradas de pseudo-primer orden, por ser reacciones bimoleculares donde uno de los reactivos se considera en gran exceso con respecto al otro (Girgis, M y Gates, B, 1991). Considerando entonces una reacción de orden 1 en relación al reactivo A, que en este caso serán el 3MT o las olefinas, la velocidad de reacción se expresa como: $v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$. Si la concentración de A al tiempo inicial es $[A]_0$, y al tiempo de contacto t , la concentración del reactivo no convertido es $[A]$, entonces la ecuación puede ser integrada y se obtiene $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$. A partir de esta ecuación, y expresando la relación de la constante aparente de reacción en función de la conversión, flujo molar del reactivo y masa del catalizador, se llega a las ecuaciones siguientes para cada uno de los reactivos, las cuales aparecen reportadas en la literatura (Ishihara, A y col, 2005; Badawi, M y col, 2010, Ninh y col, 2011; Cruz-Perez y col, 2011):

$$k_{HDS} = \left(\frac{F_{3MT}}{W_{cat}} \right) \ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \text{ y } k_{Sat-olef} = \left(\frac{F_{olef-total}}{W_{cat}} \right) \ln \left(\frac{1}{1-y} \right)$$

donde k_{HDS} y $k_{Sat-olef}$ son las constantes aparentes de reacción en HDS y Saturación de Olefinas respectivamente expresadas en $(\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1})$, F es el flujo molar del reactante en $(\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$, g es la masa de catalizador empleada (g) y x y y representan las conversiones de 3MT y de saturación compuestos olefinicos respectivamente.

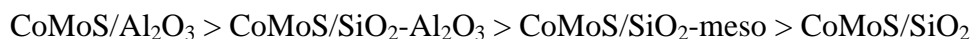
A partir de los resultados obtenidos, las constantes aparente de reacción tanto para el HDS como para la Saturación de olefinas fueron estimadas y aparecen reportadas en la Tabla N° 9. Se aprecia para toda la serie de

catalizadores evaluada, que las constantes aparentes de reacción para hidrodesulfuración (k_{HDS}) fueron mayores que en la Saturación de olefinas ($k_{Sat-Olef}$). Resulta importante mencionar que el catalizador $CoMoS/Al_2O_3$ mostró los valores más altos tanto para k_{HDS} como para $k_{Sat-Olef}$, mientras que el catalizador soportado en SiO_2 reportó el menor valor para ambas constantes aparentes de reacción.

Tabla N° 9. Constantes aparentes de reacción para diferentes catalizadores CoMoS soportado, en la transformación de una nafta sintética.

| Catalizador | k appar de reacción (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹) | | k appar de reacción (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹) x10 ⁶ | | $k_{HDS}/k_{Sat-Olef}$ |
|-----------------------|--|----------------|---|----------------|------------------------|
| | k_{HDS} | $k_{Sat-Olef}$ | k_{HDS} | $k_{Sat-Olef}$ | |
| $CoMoS/Al_2O_3$ | 8,86E-05 | 2,18E-05 | 88,6 | 21,8 | 4,1 |
| $CoMoS/SiO_2-Al_2O_3$ | 3,97E-05 | 1,50E-05 | 39,7 | 15,0 | 2,6 |
| $CoMoS/SiO_2$ | 1,89E-05 | 4,10E-06 | 18,9 | 4,1 | 4,6 |
| $CoMoS/SiO_2$ -meso | 1,93E-05 | 4,63E-06 | 19,3 | 4,6 | 4,2 |

En general, se deriva de estos resultados que las constantes para HDS como para la Saturación de olefinas decrecen en el siguiente orden:



En parte los bajos valores de Kapp de reacción en HDS pudiesen ser explicados por una competición a la adsorción del 3MT y las olefinas sobre los mismos sitios. Un efecto similar fue observado por Fontaine y colaboradores (Fontaine y col, 2010) comparando la transformación de 2MT como molécula sola o en una mezcla con olefinas.

En cuanto a la relación $k_{HDS}/k_{Sat-Olef}$ los catalizadores mostraron selectividades entre 2,6 y 4,6 siendo este cociente mayor para el catalizador $CoMoS/SiO_2$ quien resultó ser 9% más selectivo que su homólogo soportado sobre sílice-meso y para los catalizadores base alúmina el $CoMoS/Al_2O_3$ fue 37% mas selectivo de su grupo.

4.2.2. Efecto del tiempo de contacto en la selectividad HDS/Saturación de Olefinas en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportados.

Expresando la selectividad de un catalizador de HDSS como la relación entre la actividad en HDS y la saturación de olefinas, se puede observar en las Figuras N° 18 que los catalizadores presentan similares tendencias en función de la composición del soporte.

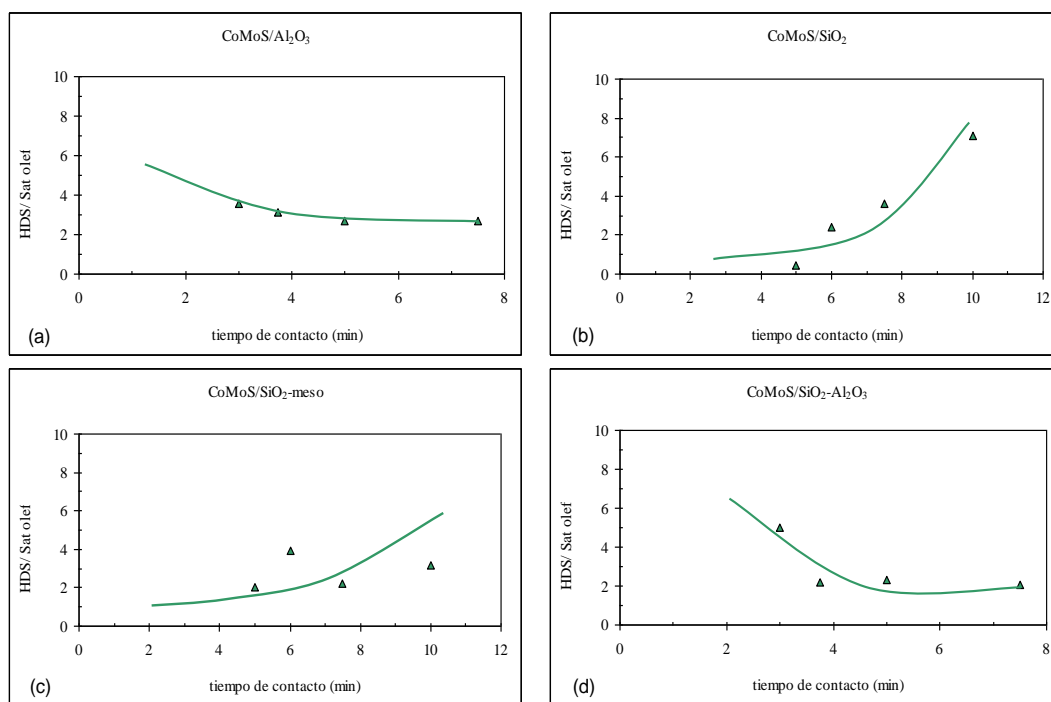


Figura N° 18. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Efecto del tiempo de contacto en la selectividad HDS/Saturación de olefinas: (a) CoMoS/Al₂O₃; (b) CoMoS/SiO₂; (c) CoMoS/SiO₂-meso; (d) CoMoS/SiO₂-Al₂O₃.

Así por ejemplo, en las Figuras N° 18 (a) y (d) los catalizadores base alúmina muestran una disminución de la selectividad con el aumento del tiempo de contacto, mientras que para los catalizadores en soportes base sílice pareciera existir una tendencia al aumento de la selectividad, caso particularmente notorio para el catalizador CoMoS/SiO₂ (Figura N° 18 (b)). Sin embargo estas tendencias no pueden tomarse como conclusivas en el caso de los catalizadores en soportes base sílice debido a la alta dispersión de puntos observada (Figura N° 18 (b) y (c)), así como a su baja actividad catalítica.

4.2.3. Selectividad HDS/Saturación de Olefinas y distribución de productos de reacción hidrogenados a iso-conversión en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportados.

Las Figuras N° 19 (a) y (b) muestran la selectividad en HDSS para los catalizadores con soporte base alúmina y sílice respectivamente calculada en cada caso a “iso-conversión” en HDS. Debido a la diferencia de actividad observada en función del soporte, los resultados empleados corresponden a diferentes tiempos de contacto. En general, como se mencionó anteriormente, los catalizadores soportados en materiales a base de alúmina resultaron más activos, y por tanto son comparados a valores de HDS cercanos al 40% en HDS (Figura N° 19 (a)), mientras que para los soportados en materiales a base de sílice la comparación se realizó a valores de HDS cercanos al 20% en HDS (Figura N° 19 (b)).

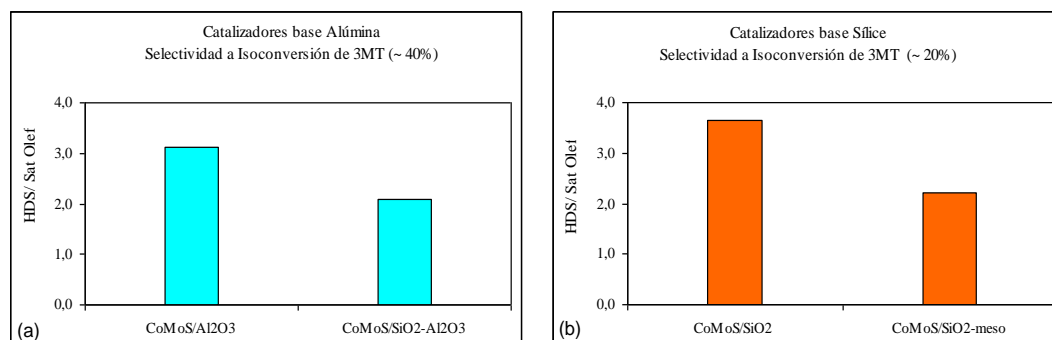


Figura N° 19. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Selectividad HDS/Saturación de olefinas (% Sat. olef) a Isoconversión de 3MT: (a) Catalizadores base Alúmina; (b) Catalizadores base Sílice.

Se observa para el primer caso que el catalizador CoMoS/Al₂O₃ resultó 50% más selectivo que su homólogo CoMoS/SiO₂-Al₂O₃, mientras que para los catalizadores soportados en materiales silícicos, el CoMoS/SiO₂ fue 64% más selectivo que el CoMoS/SiO₂-meso. Una diferencia importante es observada en cuanto a actividad y selectividad para los dos tipos de catalizadores. Cuando un soporte base sílice es empleado la relación HDS/Sat Olef es mayor en la medida que el catalizador es menos activo, lo cual pareciera indicar que los sitios asociados a la saturación de olefinas están íntimamente ligados (o son los mismos) a los sitios responsables del HDS.

Por otro lado, en los catalizadores base alúmina se observó una menor relación HDS/Sat Olef para el catalizador menos activo. Estos resultados en su conjunto parecen indicar que el tipo de sitio activo generado es altamente dependiente del soporte catalítico.

4.2.4. Efecto de la temperatura en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) para cada uno de los catalizadores en estudio.

A nivel industrial la temperatura tiene gran influencia en el funcionamiento de una unidad de HDS y se considera la variable más importante para controlar el nivel de progresión de las reacciones.

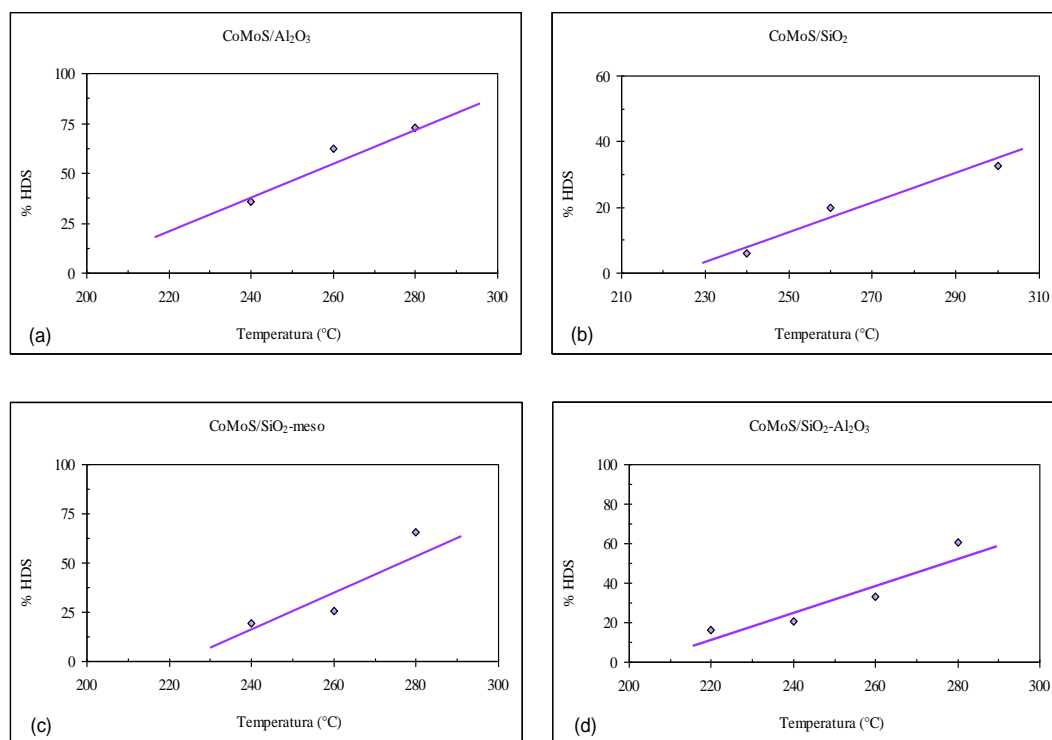


Figura N° 20. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 200psig. Efecto de la temperatura en la conversión de 3MT expresado como % HDS: (a) CoMoS/ Al₂O₃; (b) CoMoS/ SiO₂; (c) CoMoS/ SiO₂-meso; (d) CoMoS/ SiO₂-Al₂O₃.

Como se observa en las Figuras N° 20, a medida que aumenta la temperatura la conversión de HDS se incrementa para todos los catalizadores, de tal manera se observa que en la serie de catalizadores evaluada la temperatura logra incrementar la velocidad de la reacción de HDS, obteniéndose como resultado un producto con baja concentración de azufre a medida que la severidad del proceso aumenta.

Es importante destacar, que a pesar de que la influencia de la temperatura presenta la misma tendencia en todos los casos, el CoMoS/Al₂O₃ resultó el catalizador más activo, con 72% en HDS a una temperatura de 280°C, seguido del CoMoS/SiO₂-meso con 65% de conversión a la misma temperatura. Por su parte, para el CoMoS/ SiO₂-Al₂O₃ se obtuvo una conversión máxima del 60%, y para el caso particular del CoMoS/SiO₂ (Figura N° 20 (b)), su conversión no superó el 32% a pesar de que fue evaluado a 300°C, esto demuestra nuevamente su baja actividad. En general, se observó que la desulfuración aumenta rápidamente con el aumento de la temperatura, lo cual es particularmente visible en las pendientes de las rectas de las Figuras N° 20.

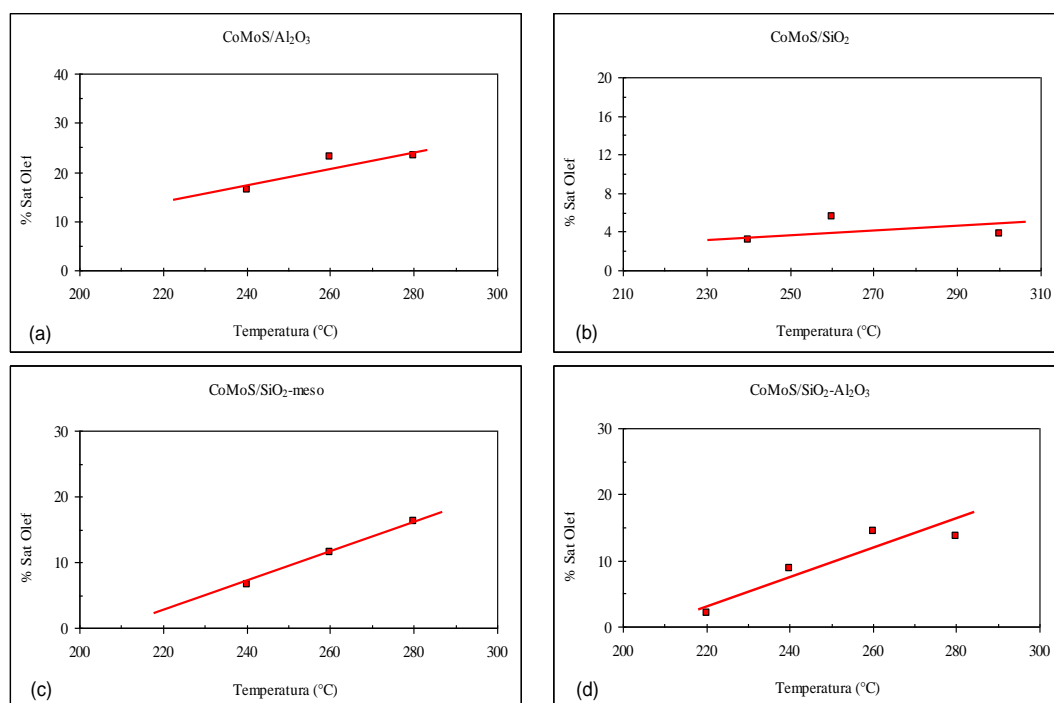


Figura N° 21. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 200psig. Efecto de la temperatura en la Saturación de Olefinas (% Sat. Olef): (a) CoMoS/ Al₂O₃; (b) CoMoS/ SiO₂; (c) CoMoS/ SiO₂-meso; (d) CoMoS/ SiO₂-Al₂O₃.

El efecto de la temperatura en la reacción de Saturación de olefinas fue muy similar al de HDS, aunque no se lograron niveles de actividad tan altos aun a la mayor temperatura estudiada, por ejemplo, para el catalizador CoMoS/Al₂O₃, el más activo en HDS, se alcanzó un 23,4% para 72% en HDS. Como puede apreciarse en la Figura N° 21 (a), el aumento en el porcentaje de Saturación de olefinas fue particularmente importante entre 240°C y 260°C, donde se obtuvo un aumento en la saturación de olefinas del 28%, posterior a esta temperatura se

observó un aumento menor. De igual forma sucede para el CoMoS/SiO₂-Al₂O₃, donde al inicio aumenta gradualmente la conversión entre 220°C y 260°C.

En cuanto a los catalizadores soportados en materiales de base sílice se observó una tendencia de aumento en actividad a todo lo largo de las temperaturas evaluadas para el CoMoS/SiO₂-meso (Figura N° 21 (c)). Por otro lado, es importante resaltar el comportamiento atípico respecto al porcentaje de Saturación de olefinas observado para el CoMoS/SiO₂ (Figura N° 21 (b)), el cual mostró poca hidrogenación (entre 3 y 5%) para todo el rango de temperatura evaluado, lo cual pareciera indicar que la actividad en Saturación de olefinas para este catalizador no fue sensible a la temperatura de reacción. Esto fue contrario a lo esperado y por tanto se sugiere verificar la actividad de este catalizador a 300°C.

A partir de los resultados de actividad para diferentes temperaturas, la Energía de Activación para cada uno de los catalizadores puede ser estimada a partir de la ecuación de Arrhenius, la cual establece una relación matemática entre la constante específica de velocidad de una reacción química y la temperatura. Dicha ecuación escrita en forma exponencial es de la forma:

$$k = A.e^{-\frac{E_a}{R.T}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

y transformada a su forma logarítmica es:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R.T} + \ln A \quad (\text{Ecuación 6})$$

Se observa en la ecuación (6), una relación lineal entre la variable dependiente, Ln k, y la variable independiente, 1/T. Esto permite que, conociendo los valores de actividad a distintas temperaturas, es posible ajustar estos datos a una tendencia lineal graficando Ln(Act) en función de 1/T; y con ello la determinación de la Energía de activación para cada una de las reacciones a partir de la pendiente de la recta. En la Tabla N° 10 se muestran los valores obtenidos de Energía de activación para cada catalizador.

Tabla N° 10. Energías de activación estimada para diferentes catalizadores CoMoS soportado, en la transformación de una nafta sintética a 200psig.

| Catalizador | Energía de activación (KJ.mol ⁻¹) | |
|--|---|------------------------|
| | Ea _{HDS} | Ea _{Sat-Olef} |
| CoMoS/Al ₂ O ₃ | 48 | 27 |
| CoMoS/SiO ₂ | 65 | --- |
| CoMoS/SiO ₂ -meso | 80 | 62 |
| CoMoS/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 52 | 73 |

Como se puede observar, en la Tabla N° 10 para la reacción de HDS se tienen valores de Ea mayores que para la reacción de Saturación de Olefinas en la mayoría de los catalizadores, a excepción del catalizador CoMoS/SiO₂-Al₂O₃ en el cual se tiene menor energía de activación para la reacción de HDS. Esto significa que en la mayoría de los catalizadores la actividad en saturación de olefinas aumenta en menor proporción que la de HDS con el aumento de la temperatura de reacción a excepción del catalizador soportado en sílice-alúmina donde se observó un mayor incremento de la actividad en saturación olefinas con la temperatura. Es importante resaltar que para la reacción de saturación de olefinas del CoMoS/SiO₂, no fue posible estimar la Ea dado que se observó muy poco efecto de la temperatura sobre esta reacción para dicho catalizador. Este es un valor inesperado y difiere de lo observado en la literatura. Por ejemplo, en un trabajo similar Toba y colaboradores (Toba y col, 2007) durante la transformación de una nafta de FCC (carga real) sobre CoMoP/Al₂O₃ observaron conversión de todos los tipos de olefinas presentes con el aumento de la severidad del proceso. Igualmente Daudin y colaboradores (Daudin y col, 2008) en la transformación de 2MT y 2,3-dimetilbuteno como moléculas modelo sobre sulfuros de metales de transición másicos (no-soportados) observaron aumento de la hidrogenación de olefinas con el aumento en el HDS de la carga (lo cual se favorece a mayor temperatura). Por tal motivo se recomienda repetir las experiencias de actividad a diferentes temperaturas para este catalizador (CoMoS/SiO₂) haciendo énfasis en los valores de actividad en saturación de olefinas.

En general se observó que para la mayoría de los catalizadores la actividad en saturación de olefinas con la temperatura aumenta en menor proporción que la

de HDS, lo cual es lo deseable para un proceso de HDSS. Según este análisis, el catalizador CoMoS/SiO₂.Al₂O₃ es el menos recomendable para este proceso.

4.2.5. Influencia de la presencia de Ciclohexilamina como componente nitrogenado en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportados.

En las Figuras N° 22 se muestra el comportamiento catalítico en HDS para los diferentes sólidos evaluados en función de la concentración en NH₃ (ppm) producida a partir de la descomposición de ciclohexilamina alimentada en la carga, la cual a las condiciones de reacción y en presencia del catalizador se transforma rápidamente produciendo NH₃ pasando a formar parte de la fase gas. Se observa en general que el efecto del compuesto nitrogenado es dependiente del tipo de catalizador. Comparando inicialmente los catalizadores soportados en materiales de tipo alúmina (Figuras N° 22 (a) y (d)) se encontró un importante efecto inhibitor del compuesto nitrogenado en la actividad desulfurante para el CoMoS/Al₂O₃. De hecho la conversión se redujo en 50% en presencia de 100 ppm NH₃ y fue 3,2 veces mas baja en presencia de 300 ppm con respecto al valor obtenido en ausencia del compuesto nitrogenado(Figura N° 22 (a)). Mientras tanto, para el catalizador CoMoS/SiO₂-Al₂O₃ la actividad en HDS fue 1,5 veces inferior en presencia de 100 ppm NH₃, y luego de lo cual un aumento en la concentración en compuesto nitrogenado no afectó la actividad desulfurante (Figura N° 22 (d)). Estos resultados parecen indicar que la presencia de SiO₂ en el soporte a base de alúmina disminuye el efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados en la actividad desulfurante.

En cuanto a los catalizadores soportados en materiales a base de sílice se observó un efecto inhibitor similar para los dos catalizadores, los cuales no son sensibles a la presencia de bajas concentraciones del compuesto nitrogenado. En presencia de 100 ppm de NH₃ se observó una reducción de la actividad desulfurante de aproximadamente 10% para el catalizador CoMoS/SiO₂ y de 20% para el CoMoS/SiO₂-meso. Sin embargo, en presencia de 300 ppm de NH₃ la

actividad en HDS fue 4 y 5 veces mas baja para los mismos catalizadores respectivamente.

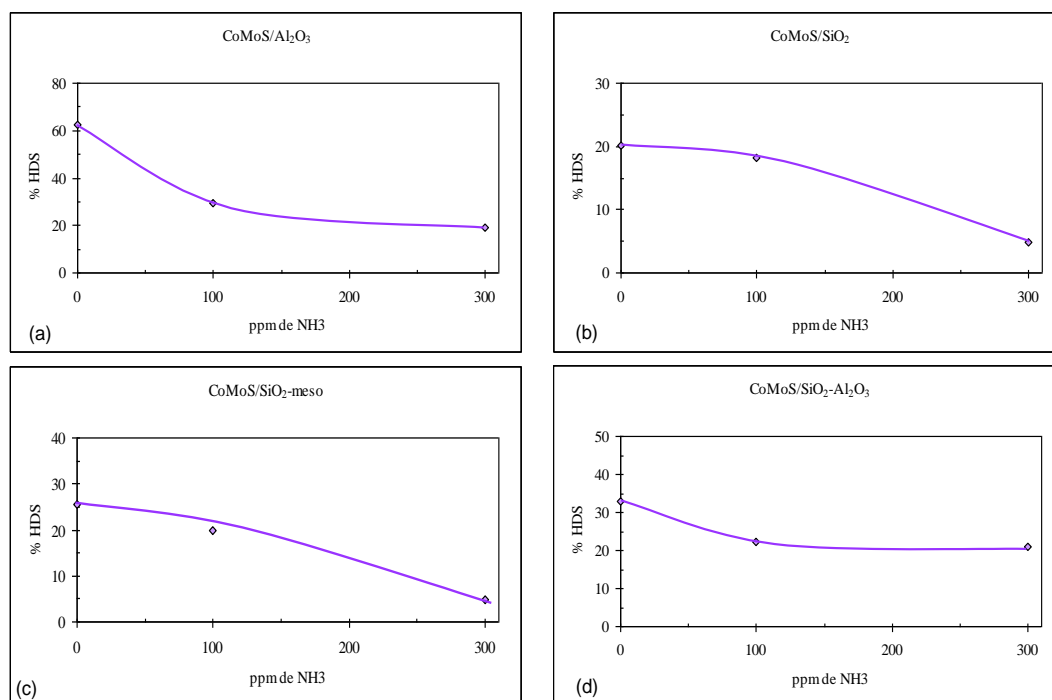
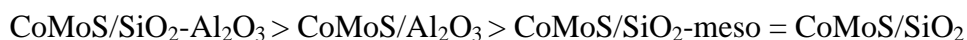


Figura N° 22. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Efecto de la presencia de Ciclohexilamina en la conversión de 3MT expresado como % HDS: (a) CoMoS/ Al₂O₃; (b) CoMoS/ SiO₂; (c) CoMoS/ SiO₂-meso; (d) CoMoS/ SiO₂-Al₂O₃.

El efecto inhibitor del compuesto nitrogenado observado ha sido reportado en la literatura. Por ejemplo Sau y col reportaron que con la adición de compuestos nitrogenados en la carga, la conversión cae rápidamente para reacciones de hidrotratamiento e hidrocrqueo. Dicho efecto fue explicado como una competencia de adsorción entre el compuesto nitrogenado y azufrado sobre los mismos sitios activos (Sau y col, 2005). El comportamiento que se observa en las Figuras N° 22 pareciese indicar que los sitios activos se encuentran cubiertos por el compuesto nitrogenado y esto ocurre en las primeras etapas de reacción. El efecto inhibitor puede igualmente ser explicado por una fuerte adsorción inicial del compuesto nitrogenado y una cinética lenta de desorción como ha sido reportado para la reacción de HDS de dibenzotiofeno (Laredo y col, 2003).

En general, los catalizadores tienen el siguiente orden de actividad en HDS en presencia de 300 ppm de NH₃:



Sobre la actividad catalítica en Saturación de olefinas se presenta igualmente un efecto inhibitor del NH₃ proveniente de la descomposición de la ciclohexilamina como se aprecia en las Figuras N° 23. Este efecto aumenta a medida que incrementa la concentración del compuesto nitrogenado.

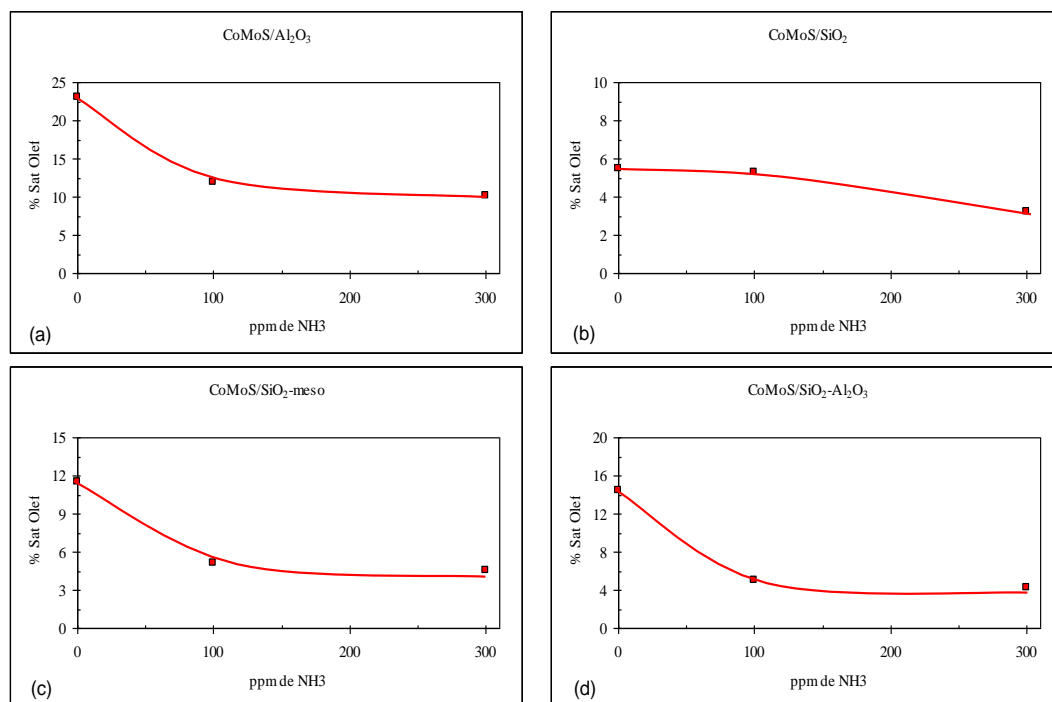
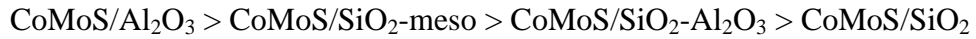


Figura N° 23. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Efecto de la presencia de Ciclohexilamina en la Saturación de Olefinas (% Sat. olef): (a) CoMoS/ Al₂O₃; (b) CoMoS/ SiO₂; (c) CoMoS/ SiO₂-meso; (d) CoMoS/ SiO₂-Al₂O₃.

La mayor inhibición ocurre cuando se le agregan los primeros 100 ppm del compuesto nitrogenado a la carga en la mayoría de los catalizadores, ya que después se observa una tendencia constante para una mayor concentración en NH₃. Este fenómeno no se muestra en el CoMoS/SiO₂ donde el efecto inhibitor se observó para concentraciones mayores a 100 ppm (Figura N° 23 (b)). En general la actividad en Saturación de olefinas fue entre 1,9 y 2,9 veces menor en presencia de los primeros 100 ppm de NH₃ y entre 2,3 y 3,3 veces mas baja cuando

300 ppm de fueron utilizados, siendo el catalizador CoMoS/SiO₂-Al₂O₃ el más sensible a la presencia del compuesto nitrogenado (Figuras N° 23 (d)). Por su parte, para el catalizador CoMoS/SiO₂ la reducción en actividad estuvo entre 1,0 y 1,7 veces menor para concentraciones de 100 y 300 ppm respectivamente de NH₃. Se tiene para los 4 prototipos el siguiente orden de actividad en presencia de 300 ppm de NH₃:



Los resultados muestran también que para la actividad en Saturación de olefinas la presión parcial de NH₃ tiene un efecto inhibitor, el cual pudiese estar relacionado con la fuerte adsorción del compuesto nitrogenado directamente sobre los sitios activos del catalizador.

A partir de los resultados, las variaciones de la actividad en función de presiones parciales de los componentes de la mezcla, para cada una de las reacciones, pueden ser representadas por la siguiente ley de potencia (Badawi y col, 2010, Romero-Pérez, 2010):

$$A = k \cdot P_{\text{NH}_3}^\alpha \cdot P_{\text{H}_2}^\phi \cdot P_i^\gamma \quad (\text{Ecuación 7})$$

En donde:

A: Actividad (mmol.h⁻¹.g⁻¹)

P_{NH3}: Presión parcial de NH₃ (atm)

P_{H2}: Presión parcial de H₂ (atm)

P_i: Presión parcial de 3MT u Olefina (atm)

Para la transformación del 3MT se tiene:

$$A = k \cdot P_{\text{NH}_3}^\alpha \cdot P_{\text{H}_2}^\phi \cdot P_{\text{3MT}}^\gamma \quad (\text{Ecuación 7.1})$$

Para la transformación de las olefinas se tiene:

$$A = k \cdot P_{\text{NH}_3}^\alpha \cdot P_{\text{H}_2}^\phi \cdot P_{\text{olef}}^\gamma \quad (\text{Ecuación 7.2})$$

Como en los dos casos las presiones en H₂ y en reactivo (3MT y olefinas) son constantes, las ecuaciones quedan como:

$$A_{\text{HDS}} = k \cdot P_{\text{NH}_3}^\alpha \quad (\text{Ecuación 8})$$

$$A_{\text{Sat-olef}} = k \cdot P_{\text{NH}_3}^\beta \quad (\text{Ecuación 9})$$

Linealizando esta ecuación por la aplicación del Log queda:

$$\log A_{HDS} = \log k + \alpha \log P_{NH_3} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$\log A_{Sat-olef} = \log k + \beta \log P_{NH_3} \quad (\text{Ecuación 11})$$

En donde:

α : orden aparente de reacción para HDS (adim)

β : orden aparente de reacción para Sat Olef (adim)

Para calcular finalmente el orden aparente de reacción se traza el log de A (actividad en $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) tanto en HDS como para la Saturación de olefinas en función de la presión parcial de NH_3 . El orden de reacción en relación al NH_3 estará determinado por la pendiente de la recta.

La presión parcial de NH_3 se determinó considerando la concentración introducida de ciclohexilamina a la carga y una descomposición completa de la misma a las condiciones de reacción. Aplicando la Ley de los Gases Ideales, se tiene:

$$P_{\text{parcial}_{NH_3}} \cdot V_{NH_3} = \eta_{NH_3} \cdot R \cdot T \quad (\text{Ecuación 12})$$

$$\frac{P_{\text{parcial}_{NH_3}}}{R \cdot T} = C_{NH_3} [\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$$

En donde:

R: Constante universal de los gases ($\text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$)

T: Temperatura (K)

ρ : Densidad promedio de la solución (g/mL)

PM_{NH_3} : Peso Molecular del NH_3 (g/mol)

Como la cantidad de ciclohexilamina fue calculada de manera de obtener una concentración específica de ppm de NH_3 en la fase gases, entonces:

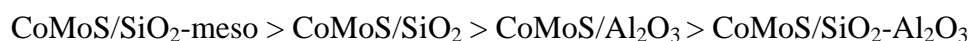
$$ppm_{NH_3} = \frac{\frac{mg_{NH_3}}{Kg_{sol}} \cdot \rho_{sol} \left(\frac{Kg}{L} \right)}{PM_{NH_3} \left(\frac{g}{mol} \right)} \cdot \frac{1g}{1000 mg} = \frac{mol}{L_{sol}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Luego de representar gráficamente el Log (HDS, Sat olef) vs. presión parcial en NH₃ se obtuvieron los órdenes aparentes de reacción mostrados en la Tabla N° 11 para cada uno de los catalizadores estudiados. En general se obtuvieron órdenes negativos, lo que refleja el efecto inhibitor del compuesto nitrogenado tanto para la actividad en desulfuración como para la saturación de olefinas.

Tabla N° 11. Órdenes aparentes de reacción para cada catalizador.

| Catalizador | α_{HDS} | $\beta_{\text{Sat Olef}}$ |
|---|-----------------------|---------------------------|
| CoMoS/ Al ₂ O ₃ | -0,93 | -0,67 |
| CoMoS/ SiO ₂ | -1,21 | -0,72 |
| CoMoS/ SiO ₂ -meso | -1,60 | -0,93 |
| CoMoS/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | -0,43 | -0,92 |

Tal como se aprecia en la Tabla N° 11, para la mayoría de los catalizadores, el orden inhibitor para el HDS (α) es mas alto que para la reacción de Saturación de olefinas (β), a excepción del catalizador soportado en SiO₂-Al₂O₃, donde se observa el comportamiento contrario. Para la reacción de HDS el efecto inhibitor del NH₃ (α) decrece en el siguiente orden:



mientras que para la reacción de Saturación de olefinas se observó lo siguiente para (β):





Los resultados obtenidos de este estudio parecen indicar que los sitios activos para las dos reacciones son diferentes, al menos en su naturaleza acida, y la sensibilidad al compuesto nitrogenado es altamente dependiente del soporte empleado. En un trabajo teórico sobre el efecto de compuesto nitrogenados en catalizadores MoS₂ Temel y colaboradores (Temel y col, 2010) concluyen que el compuesto nitrogenado se ancla sobre los sitios activos adsorbiendo H activo para reacciones de hidrogenación y limitando el acceso a las moléculas azufradas. En todo caso resalta el hecho de que el catalizador CoMoS/SiO₂-meso mostró los valores más altos tanto para α como para β indicando que el NH₃ tiene mayor

afinidad por los sitios activos presentes en dicho catalizador. Adicionalmente, pareciese que la naturaleza de los sitios responsables de la Saturación de olefinas en los soportes SiO₂-meso y SiO₂-Al₂O₃ es la misma ya que se obtuvo el mismo valor de β en ambos casos.

4.2.6. Relaciones entre el tipo de soporte y la distribución de producto hidrogenado en la transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportados.

En cuanto a la distribución de productos de reacción el análisis se realizó sobre los productos hidrogenados provenientes de 2-metil-2-buteno, ciclohexeno y 1-octeno. Se considera sólo el producto de hidrogenación total de la olefina según se muestra a continuación. Para el caso de la diolefina, el seguimiento del producto hidrogenado no fue posible debido a la baja concentración de esta especie en la nafta sintética. En cuanto al 4-metil-1-penteno, aunque se observó una alta transformación del mismo, la cantidad de producto hidrogenado (2-metil-pentano) fue muy baja, por lo que esta molécula sufre otro tipo de transformaciones (tal vez isomerización), las cuales están fuera del alcance de este trabajo. En la Tabla N° 12 se muestra el producto hidrogenado de cada olefina contenida en la carga.

Tabla N° 12. Producto hidrogenado de cada olefina contenida en la nafta sintética.

| Olefina | Fórmula | Parafina | Fórmula |
|------------------|---|----------------|---|
| 2-metil-2-buteno | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 2-metil-butano | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| Ciclohexeno |  | Ciclohexano |  |
| 1-octeno | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ | octano | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ |

De acuerdo a estos resultados, se observa, como era de esperarse, que las olefinas terminales, en este caso el 1-octeno se transforma en mayor grado que las olefinas internas representada por el 2-metil-2-buteno y el ciclohexeno Figura N° 24 (a) y (b).

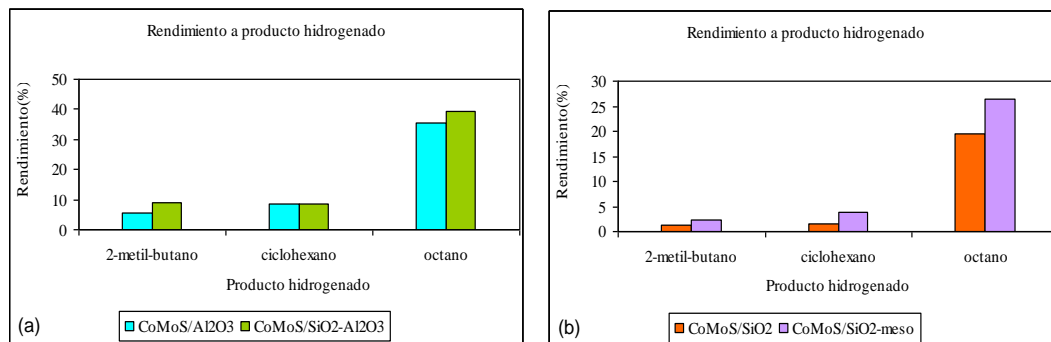


Figura N° 24. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Rendimiento a producto hidrogenado: (a) Catalizadores base Alúmina; (b) Catalizadores base Sílice.

Estos resultados expresan el efecto de la estructura de la olefina sobre la reactividad y rendimiento, mostrando así que la conversión de olefinas para los catalizadores decrece en el siguiente orden:

olefinas terminales > olefinas internas ≈ ciclolefinas.

Para los catalizadores soportados sobre alúmina, se observó diferencia en la transformación de la olefina terminal y la olefina interna, obteniéndose para el CoMoS/SiO₂-Al₂O₃ el mayor rendimiento en producto hidrogenado (catalizador mas hidrogenante), mientras que para la ciclolefina se obtuvo un rendimiento de 8,71% para ambos catalizadores (Figura N° 24 (a)). Por su parte, en la Figura N° 24 (b) se puede apreciar que en los catalizadores base sílice la transformación de la olefina terminal difiere para ambos catalizadores. Se observa sobre el CoMoS/SiO₂-meso que el 1-octeno se transformó un 27% más que en el CoMoS/SiO₂. De igual forma, la olefina interna y la ciclolefina se transformaron en mayor grado sobre el primer catalizador (CoMoS/SiO₂-meso) que sobre el segundo, con 50% y 45% más de rendimiento a producto hidrogenado respectivamente.

4.2.7. Relaciones entre resultados de caracterización de los soportes y catalizadores con la actividad catalítica.

A fin de poner en evidencia el efecto del soporte sobre la actividad catalítica se calculó la actividad intrínseca del catalizador para cada una de las reacciones, en función del área específica a iso-conversión en HDS

(Figuras N° 25 (a) y (b)). Como se explicó previamente debido a la diferencia de actividad de los catalizadores, las comparaciones se deben realizar considerando la naturaleza del soporte. Para los catalizadores soportados en materiales a base de alúmina se observó una mayor actividad tanto HDS como en Saturación de olefinas para el CoMoS/Al₂O₃ (Figura N° 25 (a) y (b)). Con respecto a los catalizadores soportados en sílice, el catalizador CoMoS/SiO₂ presentó en ambos casos una actividad por área específica mayor tanto en HDS como en Saturación de olefinas comparando con su homólogo CoMoS/SiO₂-meso. Aunque se esperaría que a mayores valores de área específica, la actividad de los catalizadores fuese mayor, puesto que debería existir una mayor dispersión de los sitios activos y por consiguiente un número mayor de los mismos, en este caso en particular no se logró la adecuada dispersión metálica sobre el catalizador soportado en SiO₂-meso el cual presentó 2 veces más área específica que el catalizador soportado en SiO₂ (316 m²/g y 154 m²/g respectivamente).

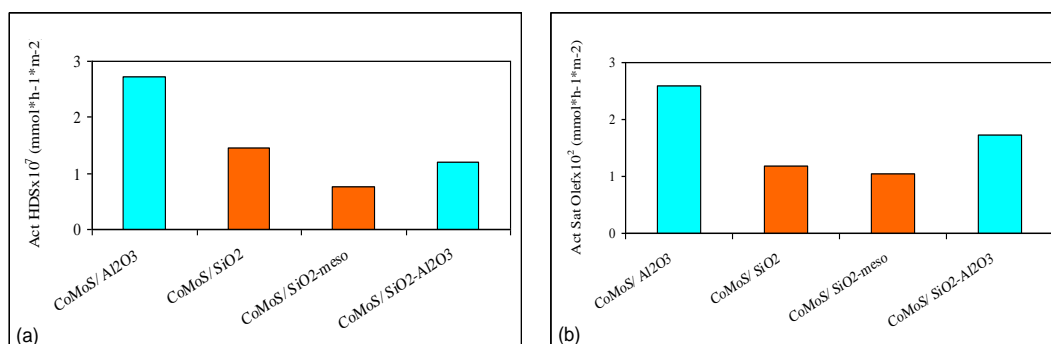


Figura N° 25. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Actividad en función del área del catalizador para Isoconversión: (a) Actividad intrínseca en HDS; (b) Actividad intrínseca en Saturación de Olefinas.

A fin de evaluar el efecto de la concentración de Co y Mo superficial se graficó la conversión de 3MT y la Saturación de olefinas mostradas en la Figuras N° 26 (a) y (b) respectivamente. El efecto de la cantidad Co en superficie para cada uno de los prototipos puede ser comparada por tipo de soporte (Figura N° 26(a)). Los catalizadores base alúmina presentaron mayor cantidad de Co en superficie, en un rango de 0,21-0,23%, siendo éstos los que muestran mayor conversión en la reacción de HDS. Asimismo, los catalizadores soportados sobre materiales silícicos, se encontraron valores de conversión de HDS que no sobrepasa el 26% y la cantidad de Co varía entre 0,13-0,16% (Figura N° 26 (a)).

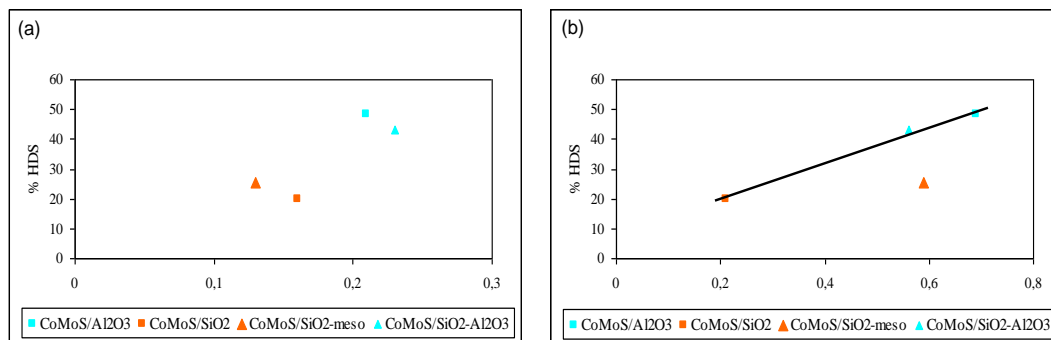


Figura N° 26. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. % HDS en función del % metal superficial para Isoconversión: (a) % Co superficial en HDS; (b) % Mo superficial en HDS.

En cuanto a la cantidad de Mo superficial se observó una diferencia en los catalizadores soportados sobre sílice que pudiese estar asociada al área específica del soporte (Figura N° 26 (b)), el CoMoS/SiO₂-meso tiene 2,8 veces más Mo en superficie que el CoMoS/SiO₂, mientras que los catalizadores a base de alúmina la concentración de Mo en superficie fue comparable. En líneas generales, los resultados mostrados en la Figura N° 26 (b) parecieran indicar una relación lineal entre la cantidad de Mo superficial y la actividad en HDS.

Realizando el mismo análisis del efecto de la concentración de fases activas en superficie con la actividad en Saturación de olefinas, se observa claramente que la cantidad de Co en superficie es mayor para los catalizadores soportados en alúmina, quienes alcanzan conversiones entre el 15-21% en Saturación de olefinas (Figura N° 27 (a)). De manera general se aprecia una relación lineal entre el contenido de Co en superficie y la actividad en Saturación de olefinas aunque el CoMoS/SiO₂ no cumple con esta tendencia.

Similar comportamiento se observa para la actividad en Saturación de olefinas con el contenido de Mo en superficie para los catalizadores soportados en materiales base sílice (Figura N° 27 (b)). Los catalizadores soportados sobre materiales base alúmina mostraron la mayor actividad pero una relación inversa con respecto a la cantidad de Mo en superficie, puesto que el CoMoS/SiO₂-Al₂O₃ resultó con mayor actividad a menor contenido de Mo en comparación a su homólogo CoMoS/Al₂O₃. Para el caso de catalizadores soportados en materiales de base alúmina, los resultados parecieran indicar que la naturaleza del soporte

tiene un efecto más importante sobre la actividad en Saturación de olefinas que el contenido de Mo en superficie.

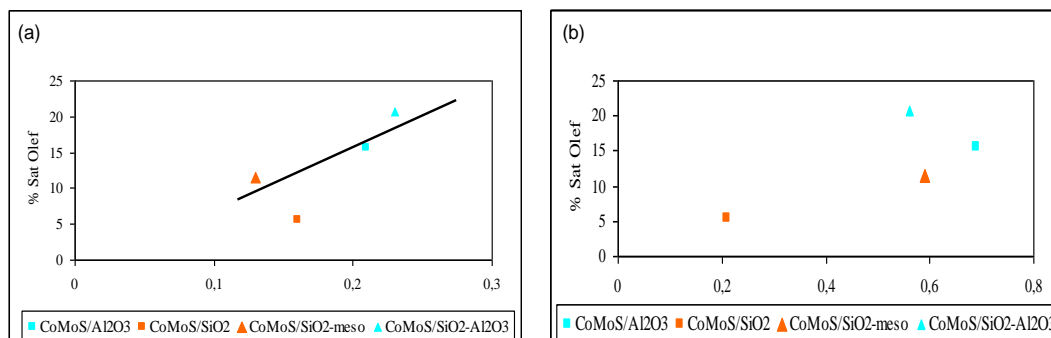


Figura N° 27. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. % Sat Olef en función del % metal superficial para Isoconversión: (a) % Co superficial en Saturación de Olefinas (Sat. olef); (b) % Mo superficial en Saturación de Olefinas (Sat. olef).

En general, se observa en las Figuras N° 26 y N° 27 que las conversiones de HDS y Saturación de olefinas en función de los contenidos de Co y Mo superficial obtenidos por XPS, presentan un efecto dependiente de la composición del soporte.

Ha sido reportado para este tipo de reacciones, y principalmente la reacción de HDS, que los sitios activos es la fase de sulfuro de molibdeno promovida (especies <<CoMoS>>), sin embargo también se ha indicado que la probabilidad de formación de dicha fase depende del método de preparación y de las características del soporte (Topsoe y col, 1981, Topsoe y col, 1996, Eijsbouts, S, 1997; Joshi y col, 1997, Breysse, M y col, 2003, Ramírez y col, 2008). De hecho Faye y colaboradores (1997) a través de un trabajo de modelización empleando las energías de interacción de una capa de MoS₂ con el soporte (SiO₂ y γ -Al₂O₃) y la energía de interacción entre láminas de MoS₂, demostraron que el grado de apilamiento depende del soporte, y la dispersión del Mo se favorece sobre el soporte de γ -Al₂O₃. Los resultados de este estudio parasen confirmar la relación entre el HDS y la dispersión de Mo, pero a falta de mayor caracterización no es posible realizar una correlación con el Co. De hecho los análisis por XPS revelan la presencia de sulfuro de Co, Co no asociado al Mo. Lo

interesante sería poder realizar una correlación entre la cantidad de fase promovida, CoMoS, y la actividad de los diferentes catalizadores.

A fin de relacionar el efecto inhibitor del compuesto nitrogenado con las características del catalizador, se trazó el orden inhibitor para cada una de las reacciones con respecto al % Co y Mo superficial en las Figuras N° 28 (a) y (b) respectivamente. Los resultados parecen indicar que en la reacción de HDS, el efecto inhibitor (orden α) disminuye de manera lineal con la cantidad de Co en superficie, medido por XPS, mientras que para la reacción de Saturación de olefinas pareciese que dicho efecto (orden β) pasa por un máximo para % Co en superficie de 0,2 % y luego de esto el efecto inhibitor disminuye (Figura N° 28 (a)). Por otro lado, ninguna correlación se observa entre los órdenes α o β con respecto a la cantidad de Mo en superficie.

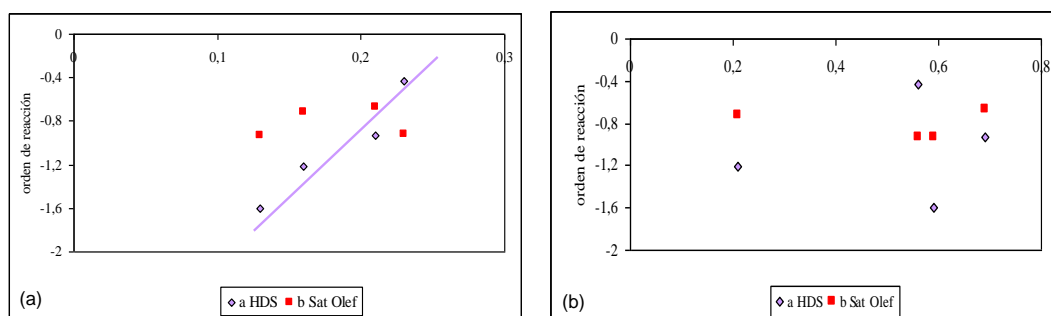


Figura N° 28. Transformación de una nafta sintética sobre catalizadores CoMoS soportado a 260°C y 200psig. Orden inhibitor de reacción en función del % metal superficial en HDS y Saturación de Olefinas (Sat Olef): (a) % Co superficial; (b) % Mo superficial.

Si se considera que la fase mixta <<CoMoS>> es la responsable de la actividad, particularmente en reacciones de HDS (Topsoe y col, 1981, Topsoe y col, 1996, Eijsbouts, S, 1997; Breysse, M y col, 2003, Ramírez y col, 2008) estos resultados parecieran indicar que gran parte del Co superficial se encuentra asociado a la fase activa <<CoMoS>> ya que es conocido que los compuestos nitrogenados tienen un efecto inhibitor sobre este tipo de reacciones debido a una competición a la adsorción sobre el sitio activo o vacancia aniónica de Mo (Kogan y col, 2003), entonces se puede inferir que una proporción importante el Co superficial se encuentra asociado a la fase mixta, ya que la se ha demostrado que la presencia de Co aumenta la cantidad de vacancias de Mo

(Topsoe y col, 1996, Brunet y col, 2005; Fontaine y col, 2010; Rabarohoela y col, 2004), por tanto a mayor concentración de esta fase se esperaría un mayor efecto inhibitor del compuesto nitrogenado.

CONCLUSIONES

En esta investigación se evaluó la influencia de los soportes: Al_2O_3 , SiO_2 , SiO_2 -mesoporoso, SiO_2 - Al_2O_3 en catalizadores CoMo en fase sulfuro soportados en la reacción de hidrodesulfuración selectiva (HDSS) de una nafta sintética utilizando un reactor de lecho fijo. De este trabajo, se derivan las siguientes conclusiones:

- ✓ Se observa un aumento de la actividad desulfurante al incrementar el tiempo de contacto entre la carga y el lecho catalítico a una misma temperatura para todos los catalizadores.
- ✓ Los catalizadores base alúmina muestran una disminución de la selectividad con el aumento del tiempo de contacto, mientras que para los catalizadores en soportes base sílice pareciese existir una tendencia inversa.
- ✓ Para la mayoría de los catalizadores la actividad en saturación de olefinas aumenta en menor proporción que la de HDS con el aumento de la temperatura.
- ✓ Se encontró un importante efecto inhibitor del compuesto nitrogenado en la actividad desulfurante para todos los catalizadores evaluados. Para catalizadores soportados en materiales a base de sílice este efecto no es sensible a la presencia de bajas concentraciones del compuesto nitrogenado.
- ✓ Se obtuvieron órdenes negativos de reacción en relación al compuesto nitrogenado, lo que refleja el efecto inhibitor del mismo tanto para la actividad en desulfuración como para la Saturación de olefinas. La sensibilidad del catalizador al compuesto nitrogenado es altamente dependiente del soporte empleado.
- ✓ El orden inhibitor en la reacción de HDS fue en general superior al de Saturación de olefinas, indicando de esta forma que los sitios activos para las dos reacciones son diferentes, al menos en su naturaleza ácida.

- ✓ La reactividad por tipo de olefinas decrece en el siguiente orden: olefinas terminales > olefinas internas \approx ciclolefinas.
- ✓ Se obtuvo el siguiente orden en cuanto a la relación de Co superficial y másica como medida de la cantidad de Co expuesto función de la composición del soporte: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{SiO}_2\text{-meso}$.
- ✓ El contenido de Mo superficial es mayor para los catalizadores con soportes a base de alúmina. La diferencia entre los diferentes catalizadores sigue el siguiente orden: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 \cong \text{SiO}_2\text{-meso} \gg \text{SiO}_2$.
- ✓ Se obtiene una más alta dispersión en los catalizadores a base de alúmina. La presencia de sílice reduce el contenido metálico superficial visto por XPS. Dicha dispersión pareciese ser el resultado de la interacción metal soporte más que debido al área específica del catalizador.









RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas recomendaciones para trabajos a realizar en un futuro:

- ⇒ Repetir las experiencias de actividad del catalizador CoMoS/SiO₂ a diferentes temperaturas.
- ⇒ Instalar un sistema para hacer análisis en línea de gases de reacción por cromatografía.
- ⇒ Realizar estudio complementario sobre catalizadores a base de Mo soportado para estudiar el efecto del promotor.
- ⇒ Realizar evaluación de estos catalizadores con una nafta real.

CAPITULO V: PLAN DE TRABAJO

Tabla N° 13. Plan de Trabajo para la ejecución del Trabajo Especial de Grado.

| | Duración (días) | 2011 | | | | | 2012 | | | |
|--|--------------------|---|------------|---------|-----------|---|-------|---------|-------|-------|
| | | Agosto | Septiembre | Octubre | Noviembre | Diciembre | Enero | Febrero | Marzo | Abril |
| Revisión Bibliográfica | 35 |  | | | | | | | | |
| Actividades Experimentales | 130 |  | | | | | | | | |
| Efecto del tiempo de contacto sobre la actividad y selectividad de cuatro (4) prototipos de catalizadores CoMoS en el HDSS de una carga sintética (condición estándar: P= 200psig, T= 260°C) | 35 |  | | | | | | | | |
| Efecto de la temperatura sobre la actividad y selectividad de cuatro (4) prototipos de catalizadores CoMoS en el HDSS de una carga sintética (P= 200psig, LHSV= a determinar) | 55 |  | | | | | | | | |
| Efecto de la presencia de ciclohexylamina sobre la actividad y selectividad de cuatro (4) prototipos de catalizadores CoMoS en el HDSS de una carga sintética (P= 200psig, T= 260°C, LHSV= a determinar) | 40 | | | | |  | | | | |
| Verificación de experiencias y puntos experimentales | 15 | | | | |  | | | | |
| Escritura de documento de Tesis | 60 | | | | |  | | | | |
| Revisión de documento de Tesis | 45 | | | | |  | | | | |

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Zeghayer , Y; Sunderland, P; Al-Marsy, W; Al-Mubaddel, F; Ibrahim, A; Bhartiya, B; Jibril, B. (2005). *Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition*. Applied Catalysis A: General 282 (1-2) 163-171.

Badawi, M; Vivier, L y Duprez, D. (2010). *Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 320 (1–2) 34-39.

Bataille, F; Lemberon, J; Michaud, P; Pérot, G; Vrinat, M; Lemaire, M; Schulz, E; Breysse, M y Kasztelan, S. (2000). *Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism*. Journal of Catalysis 191 (2), 409-422.

Breysse, M; Afanasiev, P; Geantet, C; Vrinat, M. (2003). *Overview of support effects in hydrotreating catalysts*. Catalysis Today: 86 (1-4), 5-16.

Breysse, M; Geantet, C; Afanasiev, P; Blanchard, J; Vrinat, M. (2008). *Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts*. Catalysis Today: 130 (1), 3-13.

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

Cruz-Perez, A; Guevara-Lara, A; Morales, J; Alvarez, A; de los Reyes, J; Massin, L; Geantet, C y Vrinat, M. (2011). *Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃-TiO₂ support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization*. Catalysis Today 172 (1), 203-208.

Damyanova, S; Petrov, L y Grange, P. (2003). *XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts*. Applied Catalysis A: General 239 (1-2) (2003) 241-252.

Daudin, A; Lamic, A; Pérot, G; Brunet, S; Raybaud, P y Bouchy, C. (2008). *Microkinetic interpretation of HDS/HYDO selectivity of the transformation of a model FCC gasoline over transition metal sulfides*. Catalysis Today, Volume 130 (1), 221-230.

Eijsbouts, S. (1997). *On the flexibility of the active phase in hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General 158 (1-2), 53-92.

Faye, P, Payen, E, Bougeard D. (1997). *Molecular mechanics modeling of the interactions between MoS₂ layers and alumina or silica support*. Stud. Surf. Sci. Cat. 106, 281-292.

Fogler, H. Scott. (2001). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3era ed. México. 1000 p.

Fontaine, C; Romero, Y; Daudin, A; Devers, E; Bouchy, C y Brunet, S. (2010). *Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline*. Applied Catalysis A: General 388 (1-2), 188-195.

Gandubert, A; Legens, C; Guillaume, D; Rebours, S y Payen, E. (2007). *X-ray Photoelectron Spectroscopy Surface Quantification of Sulfided CoMoP Catalysts Relation Between Activity and Promoted Sites Part I: Influence of the Co/Mo Ratio*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 62 (1) 79-89.

Gandubert, A; Krebs, E; Legens, C; Costa, D; Guillaume, D y Raybaud, P. (2008). *Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study*. Catalysis Today 130 (1) 149-159.

Gao, Q; Ofosu, T; Ma, S; Komvokis, G; Williams, C y Segawa, K. (2011). *Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts.* Catalysis Today 164 (1), 538-543.

Girgis, M y Gates, B. (1991). *Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing.* Ind. Eng. Chem. Res. (30) 2021-2058.

Hatanaka, S ; Hikita, S ; Sadakane, O ; Miyama, T. (1999). Patente N° 5.906.730. Estados Unidos.

Ishihara, A; Dumeignil, F; Wang, D; Li, Xiangguo; Arakawa, H; Qian, E. (2005). *Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁵S radioisotope tracer method.* Applied Catalysis A: General 292, 50-60.

Joshi, Y; Ghosh, P; Daage, M; Delgass, N. (1997). *Support effects in HDS catalysts: DFT analysis of thiolysis and hydrolysis energies of metal-support linkages.* Journal of Catalysis: 257(1), 71-80.

Kogan, V; Gaziev, R; Lee, S y Rozhdestvenskaya, N. (2003). *Radioisotopic study of (Co)Mo/Al₂O₃ sulfide catalysts for HDS: Part III. Poisoning by N-containing compounds.* Applied Catalysis A: General 251 (1), 187-198.

Kogan, V y Isaguliant, G. (2008). *The HDS mechanism: Which “auxiliary” process takes place – sulfur isotopic exchange or replacement – and why is it important to know it?.* Catalysis Today: 130 (1), 243-248.

Kosmala, F. (2011). Hart Energy’s International Fuel Quality Center (IFQC) 2011- http://www.hartenergy.com/pr/20110412_GlobalRankings_GasolineSulfur.

La Parola, V; Deganello, G; Venezia, A. (2004). *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*. Applied Catalysis A General 260, 237-247.

Laredo, G; Altamirano, E y De los Reyes, J. (2003). *Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2*. Applied Catalysis A: General 243, 207-214.

León, V y Carraza J. (1989). *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) sensitivity factors: A general and simple approach*. Revista Tecnica Intevp. 9, 81-89.

Li, X; Wang, A; Egorova, M y Prins, R. (2007). *Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃*. Journal of Catalysis 250 (2), 283-293.

Li, C y Hercules, D. (1984). *A Surface Spectroscopic Study of Sulfided Molybdena-Alumina Catalysts*. J. Phys. Chem. 88, 456-464.

Liu, Y; Massoth, F.E; Shabtai, J. (1984). *Catalytic Functionalities of Supported Sulfides*. Bull. Soc. Chem. Belg. 93, 627-634.

McKnight, C; Halbert, T; Greeley, J; Brignac, B; Demmin, R; Cook, B. (2001). Patente N° 6.231.753. Estados Unidos.

Menegassi, R; Gomes, R; De Souza, G; Hu Jintao, X. (2010). Patente N° 7.754.068. Estados Unidos.

Murali Dhar, G ; Massoth, F.E ; Shabtai, J. (1984). *Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst*. Journal of Catalysis : 85(1), 44-52.

Nava, R; Morales, J; Alonso, G; Ornelas, C; Pawelec, B y Fierro, J. (2007). *Influence of the preparation method on the activity of phosphate-containing CoMo/HMS catalysts in deep hydrodesulphurization*. Applied Catalysis A: General 321 (1) 58-70.

Ninh, T; Massin, L; Laurenti, D y Vrinat, M. (2011). *A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts*. Applied Catalysis A: General 407 (1-2), 29-39.

Orozco, O y Vrinat, M. (1998). *Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS₂ supported catalysts: modelization of the H₂S partial pressure effect*. Applied Catalysis A: General 170 (2), 195-206.

Paterson, T; Carver, J; Leyden, D y Hercules, D. (1976). *A Surface Study of Cobalt-Molybdena-Alumina Catalysts Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. J. Phys. Chem. 80, 1700-1708.

Perego, C y Peratello, S. (1999). *Experimental methods in catalytic kinetics*. Catalysis Today: 52, 133-145.

Rabarihoela, V; Brunet, S; Berhault, G; Perot, G y Diehl, F. (2004). *Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃*. Applied Catalysis A: General, Volume 267 (1-2), 17-25.

Ramírez, J; Sánchez-Minero, F. (2008). *Support effects in the hydrotreatment of model molecules*. Catalysis Today: 130 (2-4), 267-271.

Rana, M ; Ramírez, J ; Gutiérrez, A ; Ancheyta, J ; Cedeño, L ; Maity, S, (2007). *Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent*. Journal of Catalysis: 246(1), 100-108.

Romero-Pérez, Yilda, (2010). *Hydrodésoxygénation des composés phénoliques modèles représentatifs d'une bio-huile issue de matières lignocellulosiques sur catalyseurs sulfures promus (CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃) et non-promu (Mo/Al₂O₃)*. Tesis doctoral-Ecole Doctorale Sciences pour l'environnement GAY LUSSAC. Université de Poitiers-Francia. <http://theses.edel.univ-poitiers.fr/theses/2010/Romero-Perez-Yilda>.

Rouquerol, F; Rouquerol, J y Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders & Porous Solids*. France. 467 p.

Ryczkowski, J. (2005). *IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides*. *Applied Surface Science*: 252 (3), 813-822.

Sau, M; Basak, K; Manna, U; Santra, M y Prakash, R. (2005). *Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions*. *Catalysis Today*: 109, 112-119.

Temel, B; Tuxen, A; Kibsgaard, J; Topsoe, N; Hinnemann, B; Knudsen, K; Topsoe, H; Lauritsen, J y Besenbacher, F. (2010). *Atomic-scale insight into the origin of pyridine inhibition of MoS₂-based hydrotreating catalysts*. *Journal of Catalysis* 271 (2), 280-289.

Toba, M; Miki, Y; Matsui, T; Harada, M; Yoshimura, Y. (2007). *Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (1-4), 542-547.

Topsoe, H; Clausen, B; Candia, R; Wivel, C; Morup, S. (1981). *In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided CoMo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a CoMoS phase*. *Journal of Catalysis*: 68(2), 433-452.

Topsoe, H; Clausen, B; Massoth, F. (1996). *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, vol. 11, Springer Verlag.

Venezia, A. (2003). *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization*. *Catalysis Today* 77 (4) 359-370.

<http://www.epa.gov/tier2>.

<http://www.exxonmobil.com/Apps/RefiningTechnologies>.

<http://www.uop.com/processing-solutions/refining/>.

[http://www.cdtech.com/updates/Publications/Refining Papers/](http://www.cdtech.com/updates/Publications/RefiningPapers/).