

Efecto de la adición de agentes orgánicos a catalizadores CoMo/Al₂O₃ en las reacciones de HDS selectiva de Nafta de FCC

Effect of organics agent addition on CoMo/Al₂O₃ catalysts in selective HDS reactions of FCC naphtha

Salvador García¹, Antonio Ricardo¹, Gabriel Pestana¹ y Carlos Valero²

¹ Investigación Estratégica en Refinación, Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo, Los Teques, Venezuela.

E-mail: salvador.garcia0911@gmail.com / antonioricardo1992@gmail.com / pestanaucv@hotmail.com

² Extrabajador del Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo, Los Teques, Venezuela, al momento de la investigación.

Recibido 10/02/2020

Aceptado para publicación 20/09/2020

Resumen

Se prepararon catalizadores CoMo aditivados, usando agentes quelantes (Ac y EDTA) y no quelantes (Teg) y mezclas de Ac/Teg y EDTA/Teg. La caracterización se realizó mediante análisis termogravimétrico diferencial y calorimetría diferencial de barrido, reducción a temperatura programada y oxidación a temperatura programada de la fase sulfurada. La actividad de hidrodesulfuración selectiva (SHDS) fue evaluada con una carga modelo de una nafta del proceso de FCC usando 3-metil-tiofeno como molécula azufrada y 1-octeno y ciclohexeno como olefinas. El producto de la reacción se analizó mediante cromatografía de gases acoplado a un detector de azufre por quimioluminiscencia para la determinación de la actividad hacia la reacción de HDS y cromatografía de gases acoplado a un detector de FID para las reacciones de hidrogenación (HyDO). El catalizador CoMo-Ac/Teg mostro la mayor selectividad a las reacciones de HDS, debido a un posible efecto sinérgico de ambos aditivos.

Palabras clave: Hidrodesulfuración selectiva, agentes orgánicos, nafta FCC

Abstract

Additivated CoMo catalysts were prepared using complexing agents (Ac and EDTA) and non-complexing agents (Teg) and mixtures of Ac/Teg and EDTA/Teg. The characterization was carried out by means of differential thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, temperature programmed reduction and temperature programmed oxidation of the sulfided phase. The activity in the selective hidrodesulfuration (SHDS) was evaluated with a synthetic gasoline from the FCC process using 3-methyl-thiophene as a sulfur molecule and 1-octene and cyclohexene as olefins. The reaction product was analyzed by gas chromatography coupled to a sulfur detector by chemiluminescence for the determination of HDS activity and gas chromatography coupled to an FID detector for hydrogenation (HyDO) reactions. The CoMo-Ac / Teg catalyst showed the highest selectivity to HDS reactions, due to a possible synergistic effect of both additives.

Keywords: Selective hidrodesulfurization, organic agents, FCC, Naphta

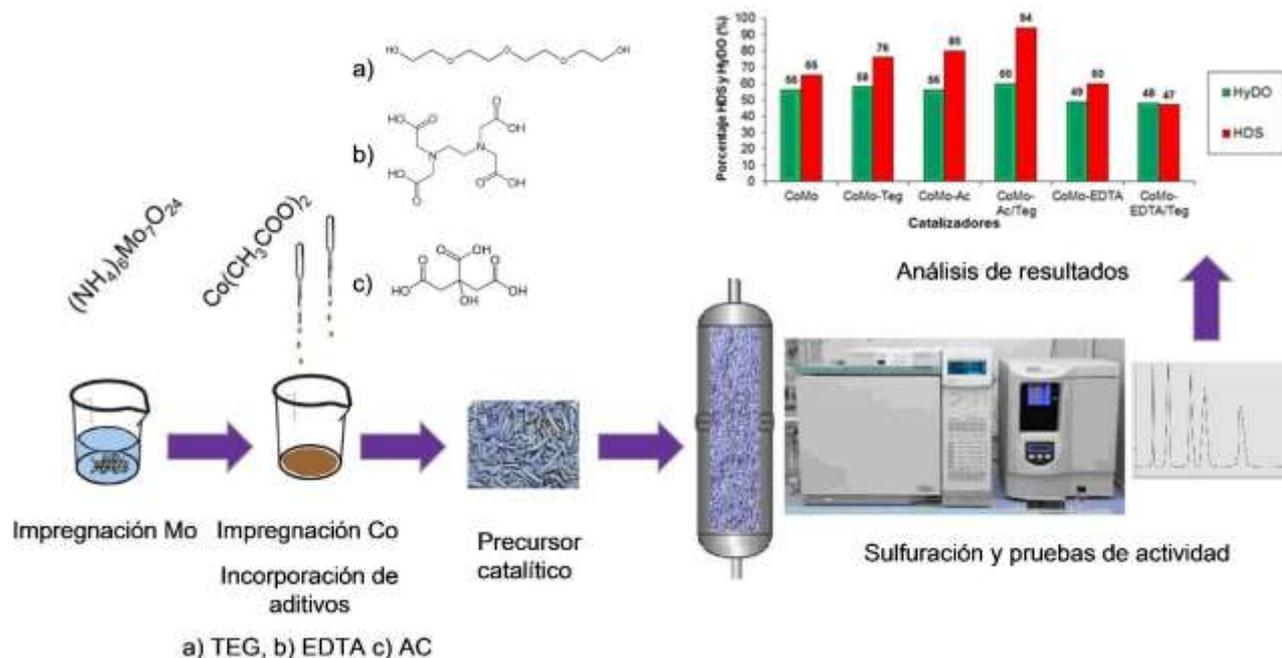
Highlights

1. Se prepararon catalizadores CoMo aditivados, usando agentes quelantes (Ac y EDTA) y no quelantes (Teg) y mezclas de Ac/Teg y EDTA/Teg.
2. El aumento de la selectividad de los catalizadores aditivados con Teg y Ac, se atribuye a una posible mejora en la interacción del Co con el Mo.
3. En el catalizador CoMo-Ac/Teg se estaría generando un efecto sinérgico de ambos agentes orgánicos, aumentando la cantidad de fase activa CoMoS que resulta en una mayor actividad de HDS.

4. La baja actividad de los catalizadores CoMo-EDTA y CoMo-EDTA/Teg, se puede atribuir a la mayor fuerza acomplejante del EDTA.

© Sociedad Venezolana de Catálisis.

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

La nafta de FCC es el principal componente de la gasolina en la mayoría de las refinerías alrededor del mundo, representando entre el 25-40% del volumen total del pool. Esta corriente contribuye significativamente al valor de octanaje final del producto debido a su alto contenido de olefinas, aunque también es la responsable del contenido de azufre total (90% aprox.). Estos compuestos azufrados se clasifican mayoritariamente en tiofenos y sus derivados alquílicos [1]. Las regulaciones del nivel de azufre en combustibles restringen su contenido a un valor ultra bajo (<10 ppm) por lo que es lógico focalizar los esfuerzos en el tratamiento de la nafta de FCC como ruta principal para cumplir con los estándares de calidad [2, 3, 4].

El hidrotratamiento (HDT) es el tipo de proceso mayormente aplicado con este propósito, sin embargo, trae consigo reacciones no deseadas de hidrogenación de olefinas (HyDO) que afectan el número de octanos final. Desafortunadamente dependiendo de las condiciones de procesamiento, las olefinas pueden reaccionar con el H₂S liberado de la reacción sobre el catalizador, desmejorando la calidad del producto. Por tanto, el desafío en el tratamiento de la nafta de FCC consiste en eliminar el máximo de impurezas de azufre de una manera selectiva, de tal forma que se evite pérdida del contenido de olefinas y así mantener el octanaje de la corriente en condiciones de proceso adecuadas [5]. La hidrodesulfuración (HDS) de las corrientes del petróleo se realiza generalmente con catalizadores de Co (Ni) Mo/Al₂O₃, en los que la fase activa de Co(Ni)-Mo-S consiste en placas de MoS₂ nanométricas decoradas con átomos de Co (Ni). Los catalizadores activos se obtienen por sulfuración de un precursor oxídico soportado. Este último se prepara típicamente mediante la impregnación vía humedad incipiente de γ -Al₂O₃ con una solución acuosa que contiene Co y Mo, seguido de un secado y una etapa de calcinación. La preparación del

catalizador es un paso clave para alcanzar altas actividades y para evitar cualquier pérdida de átomos de cobalto en especies inactivas como CoAl_2O_4 y CoS_x en masa [6].

Durante la última década, se han realizado muchas mejoras para aumentar la porción de fase activa en los catalizadores de Co (Ni) Mo/ Al_2O_3 . Los heteropolianiones (HPA) como precursores ofrecen nuevas oportunidades para mejorar la actividad de los catalizadores. La sal de cobalto del dímero de tipo HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}\text{H}_{46}$ de Anderson es un material de partida interesante para introducir ambos metales en la misma entidad, sin contraiones extraños y con una relación Co/Mo igual a 0.5 correspondiente a la relación Co/Mo óptimo para HDT convencional [7, 8]. Igualmente se ha propuesto el uso de aditivos orgánicos y agentes quelantes para la mejora de las reacciones de HDS. Los agentes quelantes más utilizados son los ácidos α -hidroxicarboxílicos como el ácido cítrico (Ac) y ácido tartárico (At) y ácidos aminopolicarboxílicos como ácido nitrilotriacético (NTA) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), también se ha reportado el uso de etilendiamina. Los agentes quelantes interaccionan preferentemente con los cationes de Co o Ni en solución y los complejos resultantes permanecen intactos después de la impregnación y pasos de secados posteriores, de esta manera los cationes están protegidos de la interacción directa con el soporte. En la etapa de sulfuración, la quelación puede retrasar la sulfuración de cobalto a temperaturas donde el MoS_2 se forma (250 °C), aumentando la formación de la fase activa Co (Ni)-Mo-S [9, 10, 11, 12] también se ha reportado efectos de re- dispersión de las fases de Mo por la interacción competitiva con los grupos OH en la superficie de la alúmina [13, 14].

El uso de aditivos orgánicos no quelantes como los glicoles también ha sido estudiado donde su efecto se ha atribuido al aumento del número de sitios Co-Mo mixtos en lugar de sitios activos diferentes, debido a una mejora en la dispersión de la fase activa sobre el soporte, entre otras causas debido a un rápido incremento de la viscosidad de la solución a medida que se evapora el solvente [15], también se ha reportado mejoras debido a la carbonización del componente orgánico que indican que la formación de especies de carbono de tipo soporte provocan la mayor dispersión de partículas activas y reduce la interacción con el soporte, mejorando la actividad de HDS [16].

En resumen, los estudios de incorporación de aditivos orgánicos quelantes y no quelantes en la preparación de catalizadores de HDT han sido ampliamente estudiados, enfocados en las reacciones de HDS. En este estudio se propone evaluar su efecto sobre las reacciones de hidrodesulfuración selectiva (SHDS) en conjunto con las reacciones de HyDO de una carga modelo representativa de una nafta de FCC usando ácido cítrico, ácido etilendiaminotetraacético, tetraetilenglicol y sus mezclas en un catalizador CoMo/ Al_2O_3 .

2. Metodología Experimental

2.1. Preparación de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores se utilizó una alúmina Saint-Gobain, con un área superficial de 217 m²/g, volumen de poro de 0,82 cc/g, diámetro de poro promedio de 149, 8 Å, distribución de poro monomodal y fase cristalina gamma. La misma se trituró y se tamizó en un rango entre 500-600 μm .

La impregnación del molibdeno se realizó utilizando una sal de heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ Aldrich al 99% por el método de exceso de solución a pH 10, posteriormente se envejeció a temperatura ambiente durante una noche y se secó a 120 °C por 6 horas calcinándose luego a 450 °C por 6 horas.

Para la impregnación de cobalto se utilizó una sal de acetato de cobalto ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Aldrich al 99% y aditivos Aldrich: ácido cítrico (Ac) al 99,5%, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) al 99%, tetraetilenglicol (Teg) al 97%. Todos los aditivos (Add) se usaron en una relación molar Add/Mo= 1,5, tanto de manera individual como en las mezclas y a una relación molar Co/Mo=0,54.

Se impregnó la solución de acetato de cobalto y aditivos por el método de volumen de poro (el EDTA se disolvió en una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) junto a la sal de cobalto). Luego de la impregnación, los catalizadores se envejecieron por una noche a temperatura ambiente y se secaron a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas sin calcinación. El contenido de Co y Mo se midió mediante FRX.

Para la activación de los catalizadores, las muestras obtenidas fueron sulfuradas utilizando una mezcla de dimetildisulfuro (DMDS) 2,5% en peso de azufre diluido en iso-octano a 300 psi, relación H_2 /carga de 250 y una velocidad espacial LHSV = 6 h^{-1} , en un procedimiento gradual de temperatura descrito en la Figura 1.

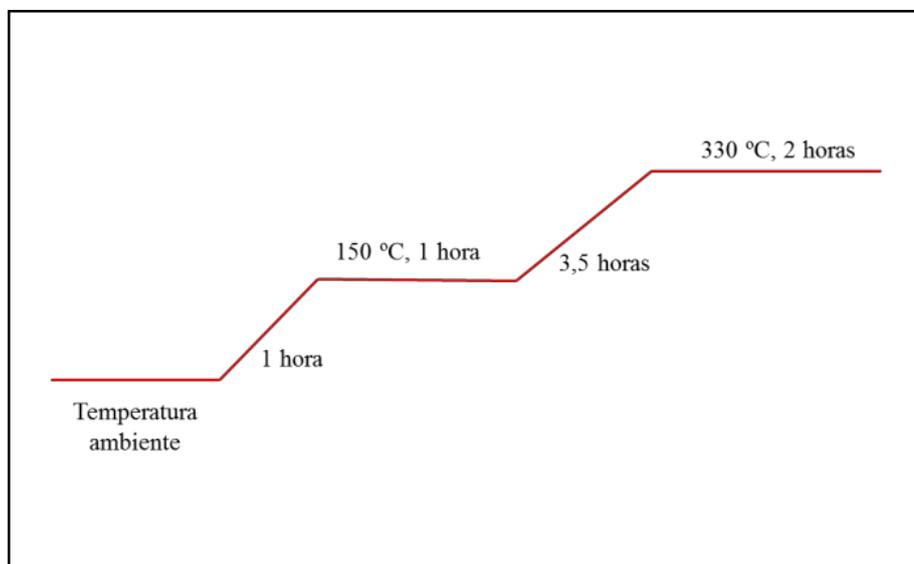


Figura 1. Protocolo de temperatura en la sulfuración.

2.2. Caracterización de los catalizadores

2.2.1. Análisis termogravimétrico

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico diferencial (TGA-DTG) de los catalizadores Co-Add-Mo sin sulfurar se llevaron a cabo en un equipo Netzsch STA Júpiter F3 acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar QMS aeolos 203C Netzsch. Los análisis se registraron en un flujo de aire en el rango de temperatura ambiente hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ a una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; se usó alúmina calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ como muestra de referencia para los análisis DSC. Las gráficas se realizaron utilizando el software Netzsch Proteus.

2.2.2. Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)

Los análisis de TPR de los catalizadores sin sulfurar se realizaron en un equipo Micromeritics autochem 2920, donde previamente al análisis de TPR se realizó un pretratamiento en atmósfera de argón hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$ de manera de reducir al mínimo

la descomposición oxidativa de los aditivos orgánicos. El análisis se realizó en una mezcla Ar/H₂ (10 % en H₂) en las siguientes condiciones: caudal de 40 mL/min, rango de temperatura de 40 °C a 900 °C durante 30 minutos y velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2.3. Análisis de oxidación a temperatura programada (TPO)

Los catalizadores Co-Add-Mo se mezclaron con carburo de silicio (SiC) en una proporción 1:1 v/v y fueron sulfurados en las condiciones previamente indicadas, en un reactor de flujo continuo empacado con cerámica. Al culminar la sulfuración se mantuvo los flujos de carga e H₂ hasta que descendió la temperatura a 40 °C aproximadamente, posteriormente se colocó un flujo de N₂ puro de manera de evitar la desulfuración del catalizador, se despresurizó el sistema y se acoplo un espectrómetro de masas cuadrupolar marca Pffifer modelo Omnistar, se colocó un flujo de aire de manera de obtener una mezcla de 5 % en O₂ y se procedió a realizar el análisis de TPO a una programación de temperatura de 40 °C a 650 °C a una velocidad de 5 °C/min.

Previamente, se realizó una calibración al espectrómetro de masas de la señal de CO₂ asociada al carbono en los análisis de TPO, mediante un controlador de flujo modelo Pulse Ta de la casa comercial Netzsch, la cual se hizo mediante inyección de pulsos con un cilindro de CO₂ al 99,999%. Estas medidas permiten determinar el contenido de carbono en los catalizadores.

2.3. Medición de actividad de los catalizadores

Para la medición de la actividad de los catalizadores, inicialmente, se empacó en el centro de un reactor de flujo continuo, un lecho de catalizador/ SiC de 1 mL cada uno, donde se usó cerámica como relleno en el tope y en el fondo del reactor. Luego del paso de activación descrito anteriormente, se ajustó la presión del reactor a 200 psi, seguidamente se calentó desde temperatura ambiente hasta 250 °C en 1,5 horas a un flujo constante de H₂ de 75 mL/min. La inyección de la carga se comenzó a pasar mediante una bomba de inyección Isco a un flujo controlado de 10 mL/h de carga modelo (relación H₂/Carga = 450), la cual estaba compuesta como se observa en Tabla 1.

Tabla 1. Composición de carga modelo de nafta de FCC, usada en la medición de actividad de catalizadores.

Compuesto	Cantidad teórica (%P/P)
Hexano	15
Iso-octano	35,5
Tolueno	30
3-metil-tiofeno	0,5
ciclohexeno	7
1-octeno	12

Una vez alcanzada la temperatura de 250 °C y el estado estacionario durante 3 horas (previamente determinado). Posteriormente se recolectó de forma isotérmica el producto líquido de la reacción catalítica durante 3 horas, cambiando el vial recolector cada 1 hora (balance). Al finalizar la recolección del último balance se dejó enfriar el reactor, se procedió a descargar y cargar un catalizador fresco, repitiendo el proceso de activación y medición de actividad.

Con el fin de eliminar el H₂S disuelto en el líquido y evitar que recombine con las olefinas [5], cada balance fue despojado en N₂ durante 1 minuto, luego se analizó en un cromatografo de gases acoplado a un detector FID y un cromatografo de gases acoplado a detector de azufre por quimioluminiscencia de los cuales se obtuvo los datos necesarios para el cálculo del %HyDO, %HDS y selectividad, se realizó aplicando las siguientes formulas:

$$\%HyDO = \frac{Olefinas_{iniciales} - Olefinas_{finales}}{Olefinas_{iniciales}} * 100$$

$$\%HDS = \frac{\text{Área Tiofeno}_{iniciales} - \text{Área Tiofeno}_{finales}}{\text{Área Tiofeno}_{iniciales}} * 100$$

$$Selectividad = \frac{\% HDS}{\% HyDO}$$

3. Resultados y Discusión

En la Tabla 2 se presenta el contenido metálico de los catalizadores empleados, determinado por Fluorescencia de rayos X (FRX), para esta caracterización los catalizadores fueron calcinados para descomponer la sal de cobalto.

El contenido de carbono se determinó en los análisis de TPO con los catalizadores sin calcinar y sulfurados en las condiciones mencionadas previamente.

Tabla 2. Composición de los catalizadores CoMo aditivados.

Catalizador	%p/p	%p/p	%C ^b	Relación molar	Relación molar
	Mo ^a	Co ^a		Co/Mo	Add/Mo
CoMo	3,98	1,35	0,05	0,54	1,5
CoMo-Teg	3,95	1,34	0,06	0,54	1,5
CoMo-Ac	3,95	1,36	0,07	0,54	1,5
CoMo-Ac/Teg	3,97	1,38	0,09	0,54	1,5
CoMo-EDTA	3,96	1,35	0,07	0,54	1,5
CoMo-EDTA/Teg	3,95	1,35	0,12	0,54	1,5

a: Determinado por FRX

b. Determinado en los ensayos de TPO

El contenido en peso de Mo para los catalizadores HDT convencionalmente ronda los 8 – 15 %, en este trabajo se tomó una cantidad inferior (4%) de manera de verificar una significativa promoción en la actividad de los catalizadores aditivados, reduciendo el contenido metálico de Mo, promoviendo una reducción del costo del catalizador, teniendo en cuenta el mayor costo del Mo con respecto a los aditivos.

En las investigaciones de Ge y colaboradores [12] determinaron que la sulfuración con DMDS arrojaba menores concentraciones de carbón en los catalizadores al final de la sulfuración en comparación con otro agente sulfurante como el tiofeno, en este caso se favoreció la sulfuración al realizarla con DMDS reduciendo las concentraciones de carbón desde 5% hasta 1%, mejorando así la actividad de HDS.

Las bajas concentraciones de carbono reportadas en la Tabla 3 en comparación a el trabajo de Ge y colaboradores se deben al menor tiempo de sulfuración empleado en este trabajo (Figura 1), donde Ge y colaboradores usaron una programación graduada de temperatura donde se mantuvo 4 horas a 290 °C y posteriormente 2 horas más a 320 °C.

3.1 Caracterización de los catalizadores

3.1.1 Análisis termogravimétrico

En las Figuras 2 y 3 se presentan los gráficos de los análisis de DSC y TGA-DTG con las señales correspondientes de H₂O (18 UMA) y CO₂ (44 UMA) seguidas por el espectrómetro de masas. Se puede observar un pico endotérmico (pico de envolvente positiva, según configuración del equipo) alrededor de 85-95 °C correspondiente a salida de H₂O asociado a las reacciones de deshidratación y agua adsorbida mostradas en las Figuras 2 A-B-C y 3 D-E-F, los picos exotérmicos (picos de envolvente negativa) se observan entre 270 °C y 480 °C, debido a reacciones de descomposición de los complejos Co-Add-Mo, indicado por las señales de formación simultánea de H₂O y CO₂ mostradas en las Figuras 2-B-C y 3 D-E-F. Para el caso del catalizador sin aditivo (CoMo) se observa una baja señal de CO₂ sin salida de H₂O y bajo pico exotérmico en comparación con los catalizadores aditivados, la cual se asocia únicamente a la descomposición del ion acetato en la sal de cobalto.

Se puede observar que los catalizadores preparados con Ac, Figuras 2-C y 3-D y EDTA Figuras 3-E y 3-F muestran picos exotérmicos bien diferenciados, para los catalizadores con EDTA se muestra un único pico de alta intensidad alrededor de los 380 °C que se puede asociar a un acomplejamiento fuerte, en comparación con los catalizadores con Ac, donde se muestra una descomposición gradual del complejo en un rango de (240 – 370) °C. Para el catalizador CoMo-Ac/Teg Figura 3-D se observa además en la curva DTG que la pérdida de peso más importante se encuentra alrededor de 240 °C temperatura en la cual esta reportado la formación de las fases MoS_x [9].

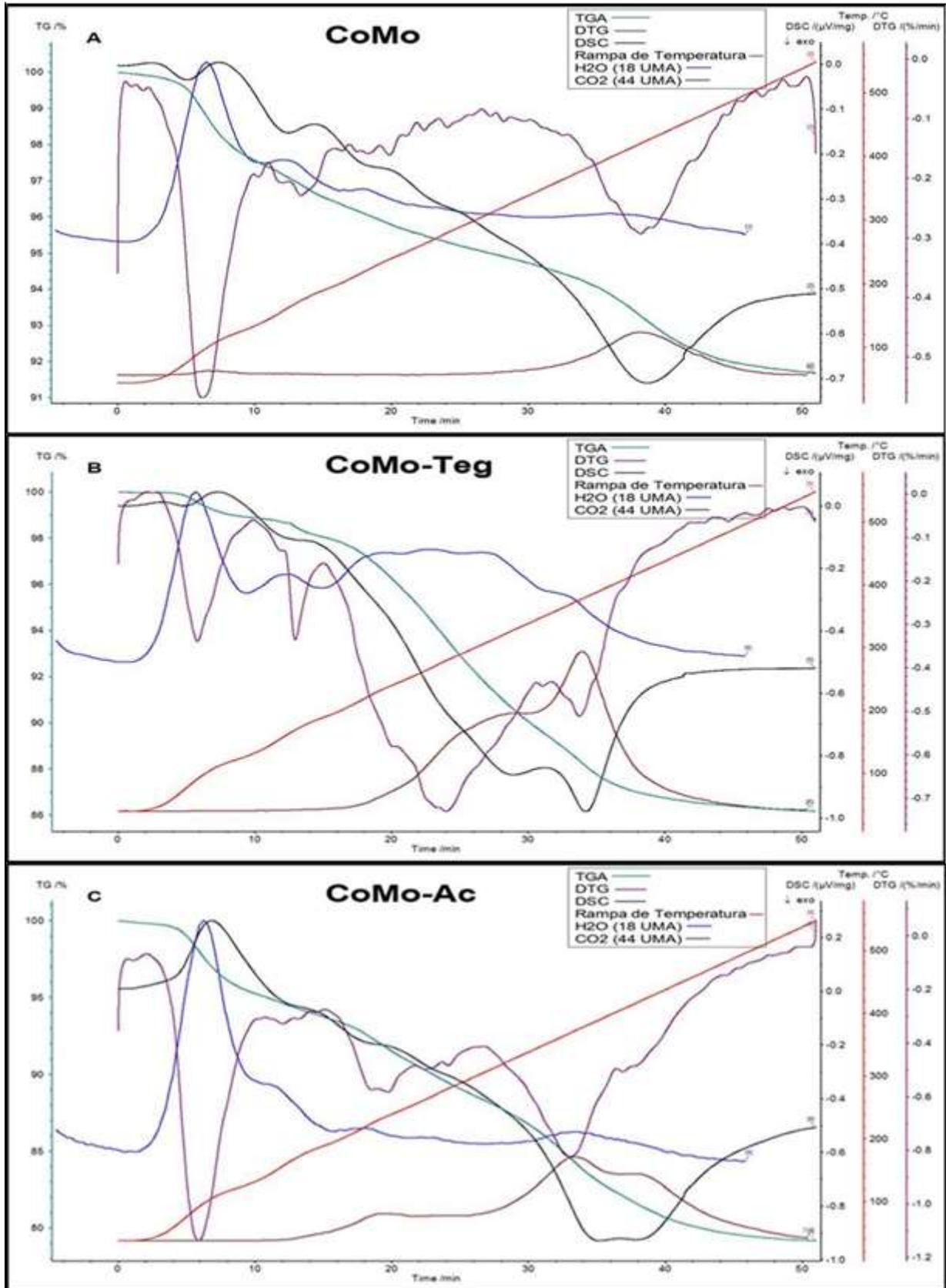


Figura 2. Análisis de DSC TGA-DTG acoplado a espectrometría de masas. A) CoMo, B) CoMo-Teg, C) CoMo-Ac.

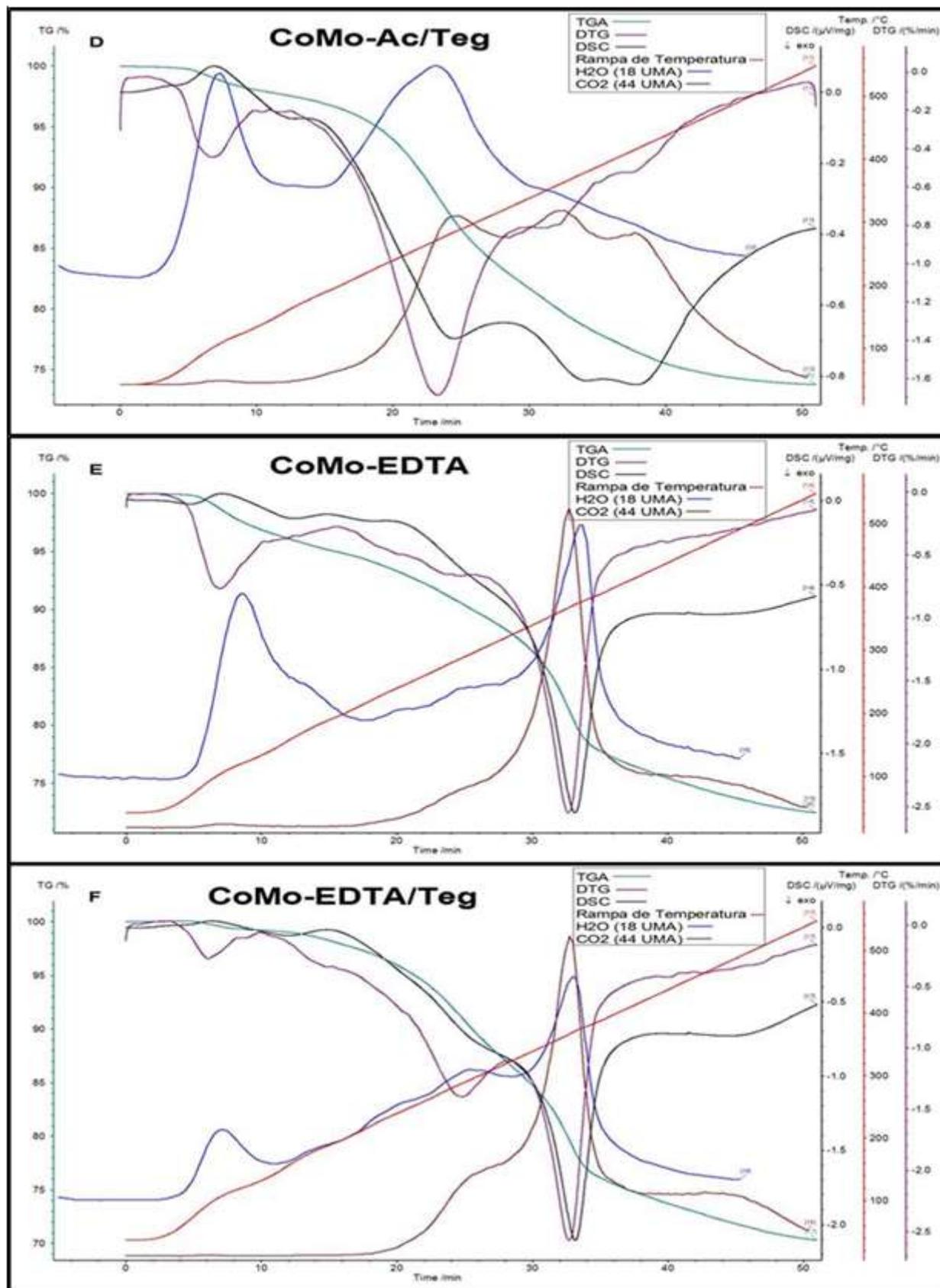


Figura 3. Análisis DSC TGA-DTG acoplado a espectrometría de masas. D) CoMo-Ac/Teg, E) CoMo-EDTA, F) CoMo-EDTA/Teg

3.1.2. Análisis de reducción a temperatura programada

En la Figura 4 se muestran los perfiles de TPR de la serie de catalizadores, en la Figura 4A, se observa una comparación del catalizador CoMo con 2 muestras de alúmina impregnadas con las sales de los precursores catalíticos de Mo y Co por separado. Se puede observar cómo la zona de baja temperatura alrededor de los 500 °C se asocia a reducción de especies de Co y Mo en simultaneo, mientras que la zona de alta temperatura, alrededor de 850 °C se debe a la reducción de especies de Mo, este comportamiento corresponde con lo reportado en la literatura [17, 18] donde se interpreta la reducción de catalizadores CoMo de acuerdo a su rango de temperatura; en la zona de baja temperatura se asocia a la reducción parcial de especies de Mo octaédricas y de óxidos de cobalto, mientras que la zona de alta temperatura a reducción de especies oxídicas muy estables de Mo tetraédricas y a la reducción de Mo(IV) a Mo(0) octaédricos, observándose así una mayor intensidad, respecto al primer pico.

En la Figura 4B, se comparan los perfiles de reducción del catalizador CoMo y los catalizadores preparados con los agentes orgánicos, donde se puede observar un cambio apreciable en el perfil de reducción del catalizador CoMo respecto a los catalizadores aditivados. El catalizador CoMo-Teg muestra una disminución de las especies de Mo reducida en la zona de alta temperatura y una pequeña disminución de la temperatura máxima de reducción en comparación con el catalizador CoMo, por su parte los catalizadores aditivados con los agentes quelantes Ac y EDTA y sus mezclas con Teg muestran un nuevo pico en una zona intermedia alrededor de 670 °C y una apreciable disminución de las especies de Mo reducidas en la zona de alta temperatura, esto se puede asociar a la formación de precursores mixtos CoMoOx el cual se ve favorecido por la presencia de los agentes orgánicos, siendo más contribuyentes en los catalizadores aditivados con EDTA, debido a su mayor fuerza de acomplejamiento [9], observada en los análisis de DSC.

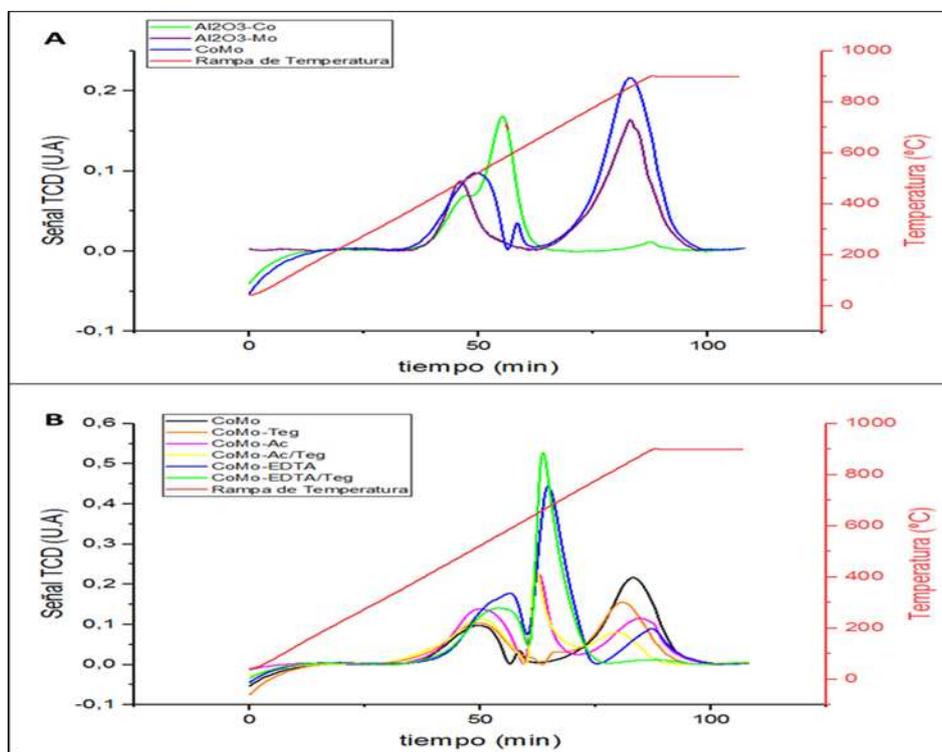


Figura 4. Perfil de TPR de: A) alúmina-Co, alúmina-Mo y catalizador CoMo. B) catalizadores: CoMo, CoMo-Teg, CoMo-Ac, CoMo-Ac/Teg, CoMo-EDTA, CoMo-EDTA/Teg.

3.1.3 Análisis de oxidación a temperatura programada

En la Figura 5, se muestra las señales correspondientes a CO₂ y SO₂ determinadas en los análisis de TPO. En la zona del carbono (Figura 5A) se puede observar unos picos tipo hombro con 2 zonas de máxima temperatura a 450 °C y 530 °C; en la zona de azufre (Figura 5B) presenta dos zonas de temperatura bien diferenciadas a 270 °C y 440 °C.

Los estudios de Hui Ge y colaboradores [12, 16] determinaron que las especies de carbono en los catalizadores CoMo se clasifican en: 1) especies de tipo carburo (Co-Mo-C) en la que los átomos de carbono se encuentran en los bordes activos de Co y los MoS_x. 2) Especies de tipo coque que cubren la fase activa o el soporte, que adicionalmente se diferencian en coque reactivo que contiene azufre y carbono y se puede eliminar fácilmente durante las reacciones de HDS y coque refractario que contiene solo carbono y es difícil de eliminar de la superficie del catalizador. 3) Carbono similar al soporte, que participa en la estructura de la fase activa como soporte intermedio.

Comparando los perfiles de CO₂ y SO₂. La primera zona de temperatura (450 °C) se puede asociar a la presencia de especies de carbono tipo carburo o coque reactivo según la definición mostrada anteriormente, la cual va acompañada parcialmente por especies de azufre proveniente de la fase Co-Mo-S, debido a que estos tipos de carbono pueden cubrir la superficie o el borde de los cristales de la fase activa se oxidan simultáneamente. La segunda zona de temperatura (530 °C) es debido a un carbono tipo soporte, las cuales se mantienen entre el metal activo y la alúmina por lo que se necesita una temperatura más alta para quemarse. El pico principal de SO₂ a 270 °C se relaciona a especies sulfuradas de la fase activa expuestas, no cubiertas por carbono.

Se puede observar en la Figura 5A como los catalizadores CoMo-Ac y CoMo-Ac/Teg muestran el pico máximo a temperaturas menores en comparación a los catalizadores con EDTA y Teg que se encuentra alrededor de 510 °C. En la señal de azufre (Figura 5B) se observa igualmente como los catalizadores aditivados con EDTA la zona del primer pico de azufre a 270 °C se desplaza levemente a temperaturas mayores, alrededor de 330 °C.

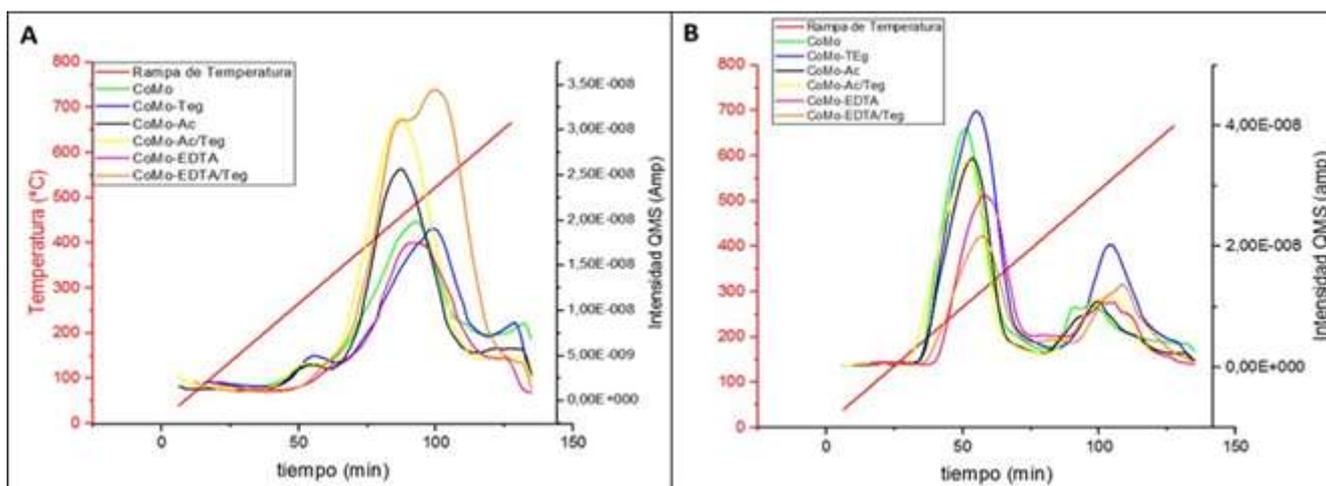


Figura 5: Perfil de TPO de los catalizadores aditivados A) señal de CO₂ (44 UMA) B) Señal de SO₂ (64 UMA).

3.2 Medición de actividad de los catalizadores

En la Figura 6, se presenta de forma gráfica los valores obtenidos de la conversión en las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación (%HDS e %HyDO) en el caso de HyDO se determinó mediante la sumatoria de las áreas cromatográficas de ambas olefinas. En los cromatogramas se observó como la olefina lineal utilizada en todos los casos, su hidrogenación fue mayor al 97 %, por lo que la selectividad del proceso estuvo regida por el ciclohexeno, sin embargo, se tomó en cuenta la contribución del 1-octeno en la reacción global de hidrogenación; la selectividad por catalizador fue determinada como: (%HDS/%HyDO).

Al comparar el catalizador sin aditivo (CoMo) con los catalizadores con aditivos (CoMo-Teg, CoMo-Ac y CoMo-Ac/Teg) se puede observar un aumento en la selectividad hacia las reacciones de HDS del 3m-tiofeno, siendo la más alta para el CoMo-Ac/Teg, en contraste, a los catalizadores CoMo-EDTA y CoMo-EDTA/Teg, donde se observa una selectividad hacia las reacciones de HDS similar o menor al catalizador CoMo respectivamente.

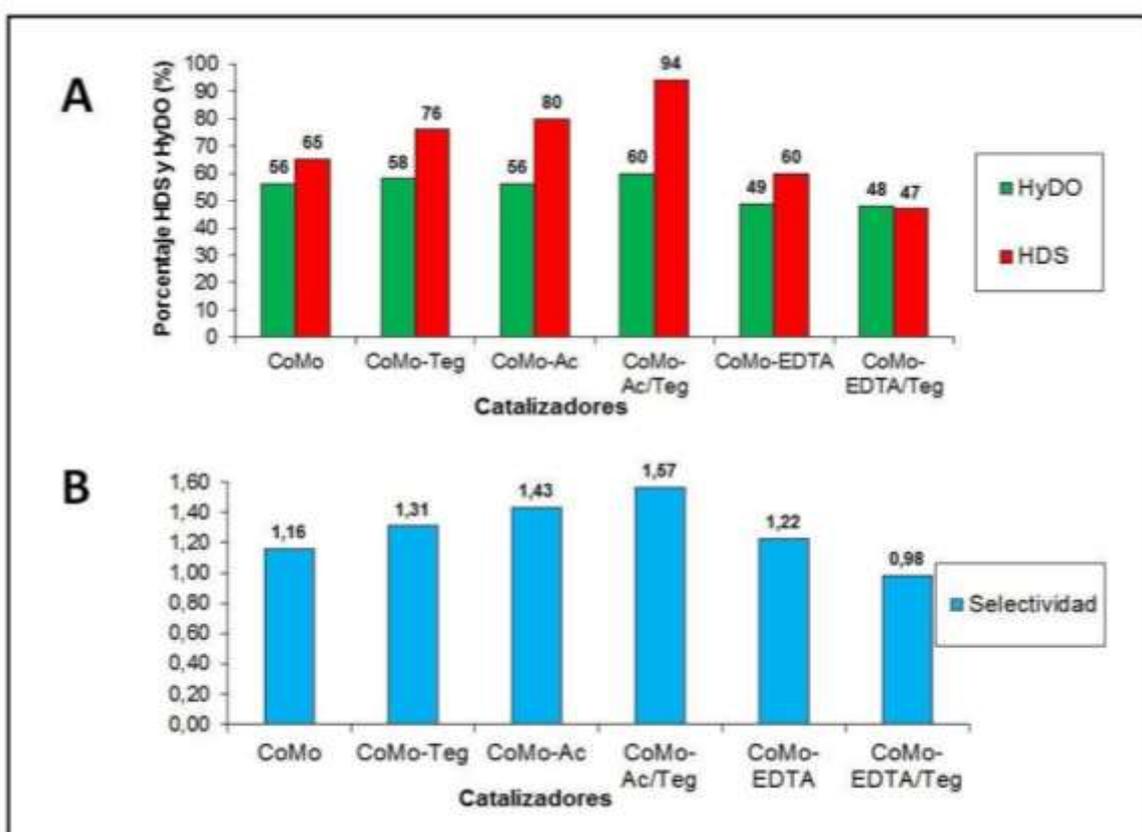


Figura 6. A. Porcentaje de HDS y HyDO de cada catalizador. B. Selectividad de cada catalizador.

El aumento de la selectividad de los catalizadores aditivados con Teg y Ac, se atribuye a una posible mejora en la interacción del Co con el Mo. En la fase de Teg se estaría favoreciendo el acercamiento del Co y Mo debido al aumento de la viscosidad del agente orgánico en la etapa de secado, en concordancia con lo reportado por Costa y colaboradores [15]. Con el Ac se favorece igualmente la interacción de los metales catalíticos debido al acomplejamiento del Ac con el Co, acercando la temperatura de sulfuración de ambos metales, promoviendo así la formación de la fase CoMoS lo cual concuerda con lo reportado [11], Con el catalizador CoMo-Ac/Teg se estaría generando un efecto sinérgico de ambos agentes orgánicos,

umentando la cantidad de fase activa CoMoS que resulta en una mayor actividad de HDS. Otra posible explicación es el aumento de la longitud de los *slabs* o a un apilamiento apropiado de la fase activa que promueve los sitios de HDS sobre los de HyDO reportados en diferentes estudios [8, 19, 20].

La baja actividad de los catalizadores CoMo-EDTA y CoMo-EDTA/Teg, se puede atribuir a la mayor fuerza acomplejante del EDTA en comparación al Ac desfavoreciendo la promoción del Co en la fase de MoS₂ lo que fue reportado igualmente en el trabajo de Van Haandel y colaboradores [9] y concuerda con lo observado en los análisis de DSC donde la ruptura del complejo se da a temperaturas mayores a las del Ac que se descompone gradualmente; igualmente en los análisis de TPR se pudo observar como el catalizador CoMo-EDTA/Teg mostró un aumento de fases de Mo poliméricas o CoMoOx en comparación a los demás catalizadores preparados, desapareciendo la señal asociada a especies de Mo tetraédricas [18], lo cual se puede atribuir a la mayor fuerza acomplejante del EDTA que acompañado por el efecto del glicol acompleja ambos metales, disminuyendo la disponibilidad de fase activa en las condiciones de reacción. Se ha reportado resultados exitosos en la modificación de catalizadores NiMo con EDTA para reacciones de HDS de Diesel y gasóleo pesado [21, 22] cuyas condiciones de reacción son más severas facilitando la ruptura del fuerte acomplejamiento por el EDTA.

4. Conclusiones

Los aditivos Teg y Ac mejoraron la selectividad debido a un mayor acercamiento de los metales catalíticos y a un acomplejamiento cuya ruptura ocurre gradualmente a la temperatura de formación de la fase activa evidenciado por DSC, promoviendo una mayor cantidad de fase mixta CoMoS que favorece las reacciones de HDS frente a las de HyDO siendo mejor la mezcla en el catalizador CoMo- Ac/Teg, debido a un posible efecto sinérgico.

El EDTA mostró un efecto contrario, obteniéndose selectividades similares o menores al catalizador CoMo, debido a un acomplejamiento fuerte, evidenciado por DSC donde la ruptura del complejo ocurrió a 380 °C, por TPR se evidenció que además del Co se puede acomplejar especies muy estables de Mo tetraédricas casi en su totalidad y por TPO arrojó las especies de carbono a mayor temperatura y una menor tasa de sulfuración. La selectividad de los catalizadores decreció en el sentido: CoMo-Ac/Teg > CoMo-Ac > CoMo-Teg > CoMo-EDTA ≈ CoMo > CoMo-EDTA/Teg.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Tomas Oropeza del Laboratorio de espectroscopía atómica de la gerencia de química analítica de PDVSA-Intevp por los análisis de FRX.

Referencias Bibliográficas

1. J. Speight & H. Heinemann, Handbook of petroleum refining. CRS Press. 2017.
2. Agency, U. S. EPA. <https://www.epa.gov/vehicles-and-engines>. 2019. Visitado el 24 de septiembre de 2019.
3. Transportation, I. c..China V gasoline and diesel fuel quality standards. https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTupdate_ChinaVfuelquality_jan2014.pdf. 2014. Visitado el 24 de septiembre de 2019.
4. E. Union, Eur-Lex. Official Journal of the European Union. (2003). 1-43.
5. S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, & F. Diehl, Applied Catalysis A. 278(2), (2005) 143-172.
6. B. Liu, L. Liu, Y.-M. Chai, J.-C. Zhao & C.-G. Liu. Journal Fuel Chem Technology. 46(4) (2018) 441-450.
7. M. Nikulshina, A. Kokliukhin, A., Morzhaev & P. Nikulshin. Catalysis communications. 127 (2019) 51- 57.
8. H. Nie, H. Lie, Q. Yang & D. Li, Catalysis Today. 316 (2018) 13-20.
9. L. Van Haandel, G. Bremmer, E. Hensen & T Weber, Journal of Catalysis. 351 (2017) 95-106.

10. M. Lélías, E. Guludec, L. Mariey, J. Van Gestel, A. Travert, L. Oliviero & F. Maugé, *Catalysis Today*. 150 (2010) 179-185.
11. T. Huang, J. Xu & F. Yu, *Applied Catalysis B: Environmental*. 220 (2018) 42- 56.
12. H. Ge, X. -D. Wen, M. Ramos, R. Chianelli, S. Wang, J. Wang, Z. Qin, Z. Lyu & X. Li, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 2556-2565.
13. Z. Yanru, H. Wei, L. Xiangyun & N Hong, *Catalysis Communications*. 82 (2016) 20-23.
14. R. Nino, K. Takeshi & O. Yasuaki, *Applied Catalysis A*. 374 (2010) 228-236.
15. V. Costa, B. Guichard, M. Digne, C. Legens, P. Lecour, K. Marchand, C. Geantet, *Catalysis Science & Technology*. 3 (2013) 140-151.
16. H. Ge, X. Li, Z. Qin, F. Liang & J. Wang, *Korean J. Chem. Eng.* 26(2) (2009) 576-581.
17. R. López, F. Gil & A. López, *Applied Catalysis*. 74 (1991) 125-136.
18. T. Klimova, D. Solís & J. Ramírez, *Catalysis Today*. 43 (1998) 135-146.
19. C. Zhang, M. Brorson, P. Li & X. Liu, *Applied Catalysis*. 570 (2019) 84-95.
20. T. Wang, Y. Fan, X. Wang, L. Chou & H. Lin, *Fuel*. 157 (2015) 171-176.
21. J. Ramírez, D. Romualdo, P. Castillo & A. Gutiérrez, *Catalysis Today*. 349 (2020) 168-177.
22. S. Badoga, R. Sharma, A. Dalai, J. Adjaye, *Fuel* 128 (2014) 30-38.