

Reacciones de HYD del 2MN, HDS de DBT y competitiva en condiciones de baja severidad empleando sulfuros máxicos mixtos de Fe-Nb no frescos

Luis Lippolis*, Miguel Ángel Luis

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facultad Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela.

Resumen.-

Se estudió el comportamiento catalítico frente a reacciones de hidrotreatmento (HDT) tales como: hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), hidrogenación (HYD) del 2-metilnaftaleno (2-MN); así como la competitividad entre la HYD y la HDS; utilizando catalizadores de FeNbS máxicos, no frescos, previamente sintetizados por Uzcanga, variando el contenido metálico de 0 a 1 (sulfuros puros y mixtos), según la siguiente relación atómica Fe/(Fe+Nb). Los resultados demostraron sinergia para todas las reacciones estudiadas, lo que demuestra el efecto promotor efectivo que ejerce el hierro sobre el niobio, a pesar de las bajas conversiones obtenidas. El máximo de selectividad a isoconversión para el producto de hidrogenación (ciclohexilbenceno) del DBT coincidió con el máximo de actividad encontrado para la HYD de 2MN, en la cual la 6-metiltetralina (6MT) se presenta en mayor proporción mostrando así el carácter hidrogenante de los catalizadores de la serie estudiada.

Palabras clave: Hidrotreatmento(HDT), Sulfuros máxicos mixtos, Sulfuro de Niobio, Sulfuro de Hierro (Pirrotita)

HYD-2MN, HDS-DBT and competitive reactions at low severity conditions employing Fe-Nb bulk mixed sulphides no fresh

Abstract.-

The catalytic behavior in hydrotreating reactions (HDT) such as: hydrodesulphurization (HDS) of dibenzothiofene (DBT), hydrogenation (HYD) of 2-methylnaftalene (2-MN); and HYD- HDS competitive; employing FeNbS bulk mixed sulphides, no fresh, it was studied. These were synthesized by Uzcanga, previously, changing the metallic contents of 0 to 1 (pure and mixed sulphides), according to atomic ratio Fe/(Fe+Nb). The results showed synergy for all reactions, moreover, you can see the effective promoter effect of iron with niobium, even at low conversions obtained. The maximum of selectivity at isoconversion for the hydrogenation product of DBT (cyclohexylbenzene) coincided with the maximum of activity for HYD of 2MN, where the 6-methyltetraline (6MT) was the greatest product showing the hydrogenation power of catalysts.

Keywords: Hydrotreating (HDT), Bulk Mixed Sulphides, Niobium Sulphide, Iron Sulphide (Pyrrhotite)

Recibido: 30 mayo 2008

Aceptado: 06 diciembre 2009

1. Introducción

El hidrotreatmento catalítico heterogéneo es un proceso de refinación bajo condiciones severas de presión y temperatura; mediante el tratamiento con hidrógeno, es posible hidrogenar las instauraciones que induce a la disminución de contami-

*Autor para correspondencia

Correos-e: luislippolis@hotmail.com (Luis Lippolis), mluis@uc.edu.ve (Miguel Ángel Luis), maluis64@yahoo.es (Miguel Ángel Luis)

nantas como heteroátomos y metales pesados de las petroporfirinas que generalmente se encuentran asociados a crudos y disminuir las emisiones de gases provenientes de los distintos combustibles con la creciente necesidad de proteger al medio ambiente.

Anteriormente, se pensaba que el hierro mostraba una pobre participación como promotor; pero, estudios realizados por González-Jiménez[1] determinaron lo contrario; evidenció que los sulfuros de hierro tipo pirrotitas (Fe_{1-x}S) son fases activas en procesos de hidrodesmetalización (HDM) de crudos pesados. Durante este proceso las pirrotitas inicialmente formadas, evolucionan hacia sulfuros mixtos con la misma estructura: es decir, de tipo NiAs. Así, las arcillas venezolanas han sido usadas con éxito en reacciones de HDM, donde la especie activa parece ser el sulfuro de hierro tipo pirrotita que se forma por la sulfuración del catalizador o durante el proceso.

El sulfuro puro de hierro muestra una actividad muy débil en reacciones de HDT; sin embargo, cuando el sulfuro de niobio es promovido con hierro, un efecto sinérgico se obtiene para las reacciones de HDP de VOOEP y HDS de DBT, debido a la posible formación de una nueva fase (mixta), como lo evidenció Uzcanga [2]. Luis [3] observó este mismo comportamiento utilizando sulfuros másicos mixtos de FeWS y FeMoS en reacciones de HDS del TIOF y HDP de VOOEP.

Con este trabajo se persigue continuar con el estudio sistemático llevado a cabo, empleando sulfuros másicos no frescos de Nb promovidos con Fe sintetizados previamente por Uzcanga [2] para ser probados en reacciones de HYD del 2MN, HDS de DBT y competitiva (HYD-HDS) en condiciones de baja severidad de presión y temperatura.

El empleo de catalizadores másicos proporciona resultados interesantes acerca de las actividades de los catalizadores, debido a que su comportamiento estará relacionado exclusivamente por sus propiedades intrínsecas tales como su estructura.

Por otro lado, estudios realizados a los sulfuros de niobio[4], muestran que el sistema Nb-S es más complejo y se observan distintas fases con actividad catalítica, en donde el disulfuro de

niobio es un compuesto con estructura laminar, con coordinación trigonal prismática del metal, parecida al disulfuro de molibdeno. Debido a esta semejanza, se podría pensar que las propiedades catalíticas fuesen semejantes. En cambio para el trisulfuro de niobio (especie más activa), el arreglo atómico de las capas (slabs) es muy diferente y más complejo; debido a que en su estructura posee pares o enlaces metal-metal y azufre-azufre, los cuales no se observan en los disulfuros. La base triangular esta constituida por infinitas fibras, en las cuales el azufre y el niobio están dispuestos en cadenas monoatómicas. Además de estar rodeado prismáticamente por 6 átomos de azufre, cada niobio tiene otros dos átomos de azufre vecinos conocidos como azufres terminales que dan origen a las capas corrugadas.

2. Materiales y Métodos

2.1. Síntesis y caracterización de los catalizadores

En este trabajo, los catalizadores másicos mixtos de FeNbS empleados fueron sintetizados mediante una técnica de coprecipitación homogénea por Uzcanga [2] y fueron caracterizadas por técnicas instrumentales básicas.

En la Tabla 1 se muestran los valores de composición mediante análisis químico y de área superficial para los catalizadores sintetizados, reportados por Uzcanga, donde se puede observar que para la primera confirma que el método de preparación es óptimo, puesto que los valores nominales de las relaciones atómicas $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Nb})$ son muy cercanos a los obtenidos experimentalmente. Por otra parte, los valores de área superficial obtenidos para los sulfuros son muy parecidos, por lo que puede considerarse que cualquier variación en la actividad no parece estar relacionada con el área.

Difracción de rayos X: en los patrones de difracción se encontró que para el sulfuro de niobio puro, así como para el sulfuro de niobio promovido con 27 % de hierro no se observa ninguna señal.

Para el sólido promovido con 54 % de hierro se observa señales incipientes no características,

Tabla 1: Composición atómica, área superficial de los sulfuros máxicos mixtos de Fe-Nb

*Catalizador	Relación Atómica		
	Área Superficial		
	Y=Fe/(Fe+Nb)		
	Nominal	Real	
FeNbS-0	0,00	0,00	13
FeNbS-0.25	0,25	0,27	11
FeNb-0.50	0,50	0,54	18
FeNbS-0.75	0,75	0,78	11
FeNbS-1.0	1,00	1,00	6

*Donde:

FeNbS-0: sulfuro máxico de niobio puro

FeNbS-1.0: sulfuro máxico de hierro puro tipo pirrotita

FeNbS-0.25, FeNb-0.50, FeNbS-0.75 :son los sulfuros máxicos mixtos

posiblemente sea debido a la formación de una fase nueva; mientras que para el catalizador de sulfuro de Nb promovido con 78 % de hierro, el patrón de difracción de rayos X muestra señales semejantes a las del sulfuro de hierro, el cual muestra señales características de la pirrotita.

2.2. Pruebas Catalíticas

2.2.1. Activación de los precursores catalíticos

La activación de los precursores se realizó in situ empleando un reactor de flujo continuo., a una presión de 10 bar; en la cual una carga de 300 mg del catalizador disuelto en alúmina (hasta alcanzar un volumen de $3,5 \text{ cm}^3$), se sometió a un flujo de $2,5 \text{ mL/s}$ de hidrógeno (H_2 , AGA; estándar), estableciendo previamente una rampa de calentamiento; hasta alcanzar la temperatura de sulfuración de 400°C .

A partir de este momento, se envió la mezcla sulfurante al 10 % v/v de CS_2/C_7 con un flujo de $10,5 \text{ mL/h}$ al reactor, para ser mezclada con el hidrógeno, a fin de obtener una corriente gaseosa $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ al 10 % v/v en H_2S . El tiempo de reacción fue de cuatro horas. A la salida del reactor se colocaron trampas alternadas de hidróxido de sodio e hipoclorito de sodio para recoger el exceso de H_2S generado *in situ*.

La activación de los precursores catalíticos

se realizó antes de comenzar cada una de las reacciones que se describen a continuación:

2.2.2. Reacción de hidrogenación (HYD) del 2-metil-naftaleno (2MN)

Una vez realizada la sulfuración del catalizador se llevó a cabo la reacción de hidrogenación del 2-metil-naftaleno a una temperatura de 300°C , una velocidad espacial (VVH) de 3 h^{-1} , y una presión total de 10 bar en un reactor de flujo continuo en fase vapor. El flujo de alimentación fue de $10,5 \text{ mL/h}$ con una fracción molar de 1×10^{-3} en 2-metil-naftaleno ($6,8 \times 10^{-3} \text{ M}$) y CS_2 disuelto en n-heptano. Se utilizó un flujo de H_2 de $1,5 \text{ mL/s}$. El tiempo de reacción fue de 5h para cada sistema, asegurando así que se alcanza el estado estacionario.

2.2.3. Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del Dibenzotiofeno (DBT)

En la HDS del dibenzotiofeno (DBT) se utilizó como mezcla de reacción en fase líquida una solución de DBT ($6,8 \times 10^{-3} \text{ M}$) con una fracción molar de 1×10^{-3} disuelto en heptano y 1×10^{-3} de CS_2 para garantizar el estado sulfurado de los catalizadores. Esta prueba también se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo en fase vapor, con un flujo de alimentación de $10,5 \text{ mL/h}$, a 300°C , una presión total de 10 bar, un VVH de 3 h^{-1} y una carga de 300 mg de catalizador durante 5 horas.

2.2.4. Reacción Competitiva (HYD-HDS).

De la misma manera que se llevaron a cabo las reacciones anteriores utilizando un reactor de flujo continuo, se realizó el estudio sobre la competitividad catalítica de los sulfuros máxicos mixtos de Fe-Nb hacia las reacciones de HYD y de HDS; a diferencia, que la composición en fracción molar de la carga de alimentación es ahora de 1×10^{-3} en 2-metilnaftaleno ($6,8 \times 10^{-3} \text{ M}$), 1×10^{-3} en dibenzotiofeno ($6,8 \times 10^{-3} \text{ M}$) y 1×10^{-3} en CS_2 utilizando como solvente n-heptano, siendo similares las condiciones de trabajo a las empleadas para las reacciones antes mencionadas realizadas por separado.

El avance de las reacciones anteriormente descritas se evaluaron mediante cromatografía

de gases cada media hora, empleando un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3800 equipado con un puerto de inyección manual, cuyo intervalo de temperatura es de $27 - 350^{\circ}C$, una columna capilar Varian de $30 \times 0,25\text{ mm}$, cuya fase estacionaria esta compuesta por polidimetilsiloxano y un detector de ionización a la llama (FID) cuyo intervalo de temperatura es de $50 - 350^{\circ}C$.

3. Análisis y Discusión de Resultados

3.1. Reacción de hidrogenación (HYD) del 2-metil-naftaleno (2MN)

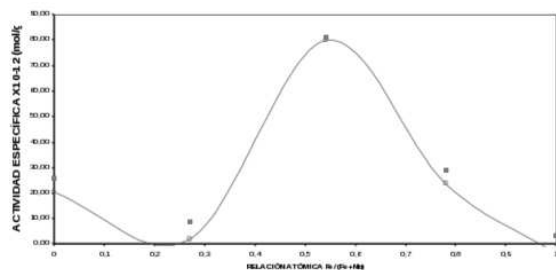


Figura 1: Actividades estequiométricas para HYD en 2MN variando la relación del hierro en el sistema Fe-Nb

Como se puede observar en la Figura 1 el sulfuro de niobio puro (FeNb-0) se muestra siete (7) veces más activo que el sulfuro de hierro puro lo que demuestra el carácter hidrogenante del sulfuro de niobio debido a la acidez que posee por la presencia de sitios Brønsted[5,6,7]. Ciertamente, se observa un efecto promotor efectivo del hierro sobre el niobio bajo las condiciones experimentales empleadas, trayendo como consecuencia un efecto sinérgico en la actividad para el sistema FeNbS estudiado, encontrándose el máximo a una relación atómica (Fe/(Fe+Ni)) de 0,54 como se muestra en la Figura 1; lo que concuerda con los patrones de difracción de rayos X para el sistema FeNbS reportados por Luis [3]; donde se evidenció para el catalizador con una relación atómica de 0,54 señales incipientes que pudiesen corresponder a una fase diferente a la mostrada por los demás catalizadores la cual pudiera ser la responsable de la sinergia observada. A pesar de las bajas conversiones obtenidas, se observó una tendencia bien definida tomando en

cuenta que no se utilizaron catalizadores frescos (estos catalizadores fueron sintetizados en el año 2000 por Uzcanga [2]).

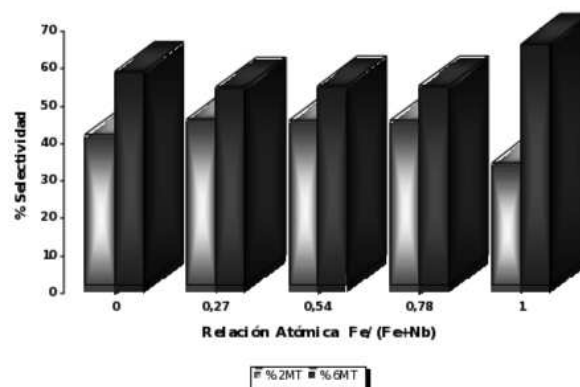


Figura 2: Selectividad para HYD en 2MN

A través del estudio de la selectividad de la reacción de HYD de 2MN a isoconversión (Figura 2), se observa como productos de reacción la 6-metiltetralina (6-MT) y la 2-metiltetralina (2-MT). Para el sulfuro de hierro puro tipo pirrotita se observa una mayor cantidad del isómero 6MT que para el sulfuro de niobio puro. Sin embargo, este último es más selectivo hacia el isómero 2MT ya que el sulfuro de niobio puro tiene un mayor poder hidrogenante, tal como lo reporta la literatura[8,9], aumentando así la selectividad hacia la 2MT con respecto al hierro puro. En cambio, entre los sulfuros promovidos con hierro no se observan variaciones apreciables entre las proporciones de 2MT y la 6MT; lo que pudiera sugerir que las variaciones en la cantidad de hierro no producen ninguna variación importante en la selectividad hacia los productos de reacción, a bajas conversiones, bajo las condiciones de reacción empleadas y utilizando catalizadores no frescos. Hay que resaltar, sin embargo, que el porcentaje de selectividad hacia la 2MT aumenta con respecto al sulfuro de niobio puro.

Analizados todos los resultados, queda en evidencia la capacidad moderada de hidrogenación que poseen estos sólidos másicos, tomando en consideración la baja presión de hidrógeno empleada (Luis [3] reporta una presión de hidrógeno de 60 bar) y el tiempo de haber sido sintetizados. Además, de la posible formación de coque. Como

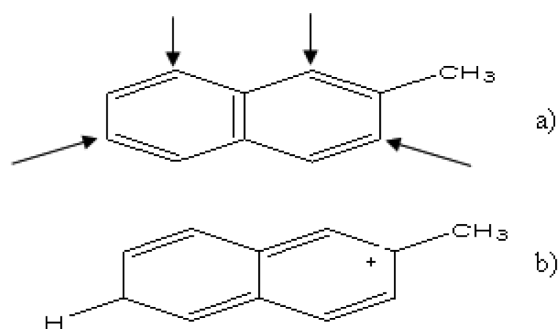


Figura 3: a) Sitios favorecidos por resonancia. b) Especie resonante con mayor contribución.

se observa; la existencia de ambos isómeros de reacción, a pesar de las bajas conversiones reportadas, con predominio de la 6MT; es una evidencia de la dificultad para hidrogenar el anillo monoalquilado del 2MN. El impedimento estérico generado por la presencia del grupo metilo desfavorece la hidrogenación de las posiciones 1 y 3 del anillo, sitios estos favorecidos por la resonancia electrónica Fig(3 a), debido a que la carga positiva generada por la inserción de un protón en dichas posiciones en el anillo Fig(3 b) puede ser estabilizada por efecto inductivo por un grupo dador de electrones como lo es el grupo metilo. Por consiguiente, la hidrogenación del anillo vecino (no sustituido), estará favorecida, pues se puede observar dos sitios que cumplen con estos requerimientos y en los cuales no existen impedimentos estéricos.

3.2. Reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)

De la Figura 4(a) se puede observar un ligero máximo de actividad el cual se ubica para el catalizador con una relación atómica de 0,54. El sulfuro de niobio puro, mostró una actividad aproximadamente 3 veces mayor que la del sulfuro de hierro no estequiométrico, lo cual concuerda con lo reportado por Uzcanga [2] (2,5 veces) dentro del margen de error que se pueda cometer al trabajar a tan bajas conversiones (por debajo del 10%).

Además, el catalizador mixto con menor proporción de hierro mostró ser más activo que el catalizador con mayor contenido de este, bajo las

condiciones experimentales empleadas, a diferencia de Uzcanga.

Cabe resaltar que a pesar de las bajas conversiones obtenidas, se observó una tendencia similar a la reportada por Uzcanga cuyos máximos de conversión coinciden, obteniéndose sinergia en ambos casos claro esta, que es evidente una sinergia mucho más pronunciada para los catalizadores frescos.

Una vez más, se resalta el hecho que los catalizadores empleados no eran frescos, y como es sabido éstos van perdiendo azufre con el tiempo, lo que pudiese explicar las bajísimas conversiones obtenidas; a diferencia de los valores reportados por Uzcanga; como se aprecia en la Figura 4 donde se compara las tendencias mostradas para la conversión total de los catalizadores frescos y para lo catalizadores de la serie estudiada (no frescos). A pesar que los catalizadores fueron sulfurados “*in situ*”, no se puede garantizar que toda la superficie oxidica se haya sulfurado; es decir, que parte de la superficie de los catalizadores se mantenga como oxisulfuros. Es sabido también, que el óxido de niobio se muestra activo además del sulfuro[8]; por lo que la bajísima actividad observada pudiese deberse además, a la presencia de óxido de niobio (Nb₂O₅) en la superficie, más que a la especie sulfurada como lo reportó Alaña [10] para los catalizadores de CoNbS de los resultados de espectrofotometría de rayos X (XPS).

Una vez alcanzado el régimen estacionario se encuentran diferentes comportamientos. Del esquema reaccional propuesto por Pokorný y Zdrzil [11] Fig.(5); se presume que la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, se lleva a cabo siguiendo la vía 2 bajo las condiciones de reacción empleadas, en la cual se obtiene bifenilo (BF) como producto principal de la reacción (vía de hidrogenólisis) y como producto minoritario el ciclohexilbenceno (producto de la hidrogenación) de forma concertada.

Cabe resaltar el hecho que en las reacciones llevadas a cabo en este trabajo no se utilizaron catalizadores frescos; lo que pudiera explicar la gran disminución en los valores de las conversiones obtenidas con respecto a los reportados para los catalizadores frescos.

Sin embargo, la distribución de los productos de reacción para la serie estudiada cuando se alcanza el régimen estacionario es similar a los reportados por Uzcanga [2]. Contrario a lo reportado por Alaña [10] donde se obtuvo como producto mayoritario el CHB para una serie de catalizadores máxicos mixtos a base de CoNbS.

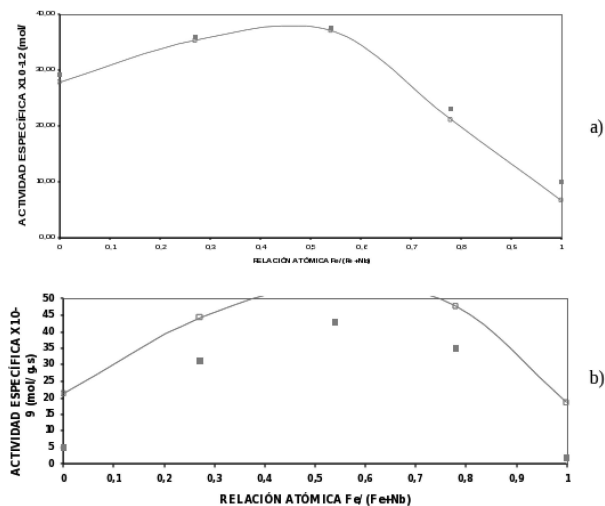


Figura 4: Actividades específicas obtenidas para HDS en DBT. a) Empleando sulfuros puros y mixtos de FeNb no frescos. b) Empleando sulfuros puros y mixtos de FeNb frescos.

Para el sulfuro de hierro puro los valores de conversión se hacen muy bajos (cerca de cero) siendo el bifenilo (BF) ligeramente mayor que el ciclohexilbenceno (CHB). Esto sugiere que la reacción es producida siguiendo la hidrogenólisis (vía 2) del esquema reaccional de la Fig.(5) que muestra la ruptura del enlace C-S para dar bifenilo (BF) como producto principal, y el ciclohexilbenceno (CHB) como producto minoritario, lo que concuerda con lo obtenido por Uzcanga [2], esto debido a la estructura característica de la pirrotita, con vacancias de azufre (sitios activos) en donde puede ocurrir bien sea la hidrogenación o la hidrogenólisis dependiendo de las condiciones de trabajo [12]. Sin embargo, en nuestro caso el catalizador es capaz de convertir 0,5 veces más DBT en BF que en CHB a diferencia de Uzcanga que reporta una relación 24 veces mayor. De la misma manera el sulfuro máxico de niobio sugiere que la reacción sigue la vía de hidrogenólisis debido a que este convierte 2 veces más DBT

en BF que en CHB lo que pudiera deberse a las propiedades hidrogenolizantes en donde la ruptura del enlace C-S se ve favorecida bajo las condiciones de reacción empleadas.

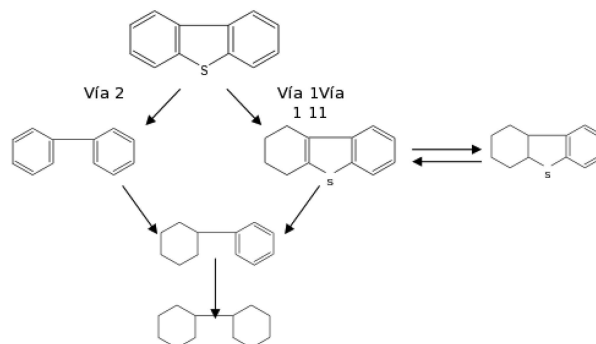


Figura 5: Esquema reaccional para la HDS de DBT.

Para los sulfuros promovidos con hierro el comportamiento es muy similar al mostrado por los sulfuros puros, donde prevalece el carácter hidrogenolizante de dichos catalizadores. Para el catalizador con una relación atómica (Fe/(Fe+Ni)) de 0,78 se tiene como producto mayoritario BF alcanzando un porcentaje 7 veces mayor que el del CHB. El catalizador con relación atómica de 0,54 mostró ser el más activo para la HDS de DBT a pesar de las bajas conversiones obtenidas siendo el bifenilo el producto mayoritario durante la reacción bajo las condiciones experimentales empleadas y el CHB como producto minoritario. Finalmente, para el catalizador con una relación atómica de 0,27 la obtención de BF como producto mayoritario una vez alcanzado el régimen estacionario, muestra una vez más la capacidad hidrogenolizante del niobio, ya que este es el catalizador que presenta mayor cantidad de niobio en su composición con respecto al resto de los sulfuros mixtos.

Por último, se puede observar en la Figura 6 la selectividad de los catalizadores hacia los productos de la reacción de HDS de DBT a isoconversión. No se observa para el sulfuro puro de hierro y para el sulfuro promovido con relación atómica de 0,27; selectividad hacia los productos de reacción a muy baja conversión. Sin embargo, para el resto de los sulfuros mixtos se puede apreciar claramente una selectividad mucho

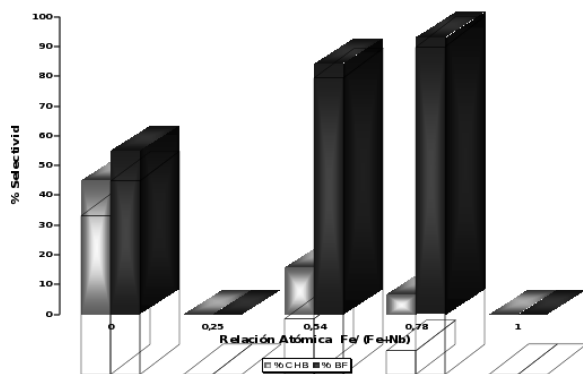


Figura 6: Selectividad para la HDS de DBT

mayor hacia el producto de hidrogenólisis del DBT (bifenilo). Además, se observa que el sulfuro mixto con una relación atómica de 0,54 posee una mayor selectividad hacia el CHB (producto de hidrogenación) que el catalizador con una relación atómica de 0,78, lo que coincide con el máximo de actividad para la hidrogenación del 2MN, corroborando lo antes mencionado. Un comportamiento similar fue encontrado por Luis [3] para catalizadores máxicos de FeMoS para la reacción de HDS de tiofeno, HDS de DBT y HYD del tolueno. Esto demuestra el efecto promotor efectivo que ejerce el hierro tanto sobre el Mo como sobre el Nb, demostrando una vez más que el comportamiento del niobio es análogo al del molibdeno, lo cual era de esperarse dada su ubicación en la tabla periódica; además, el hecho que dichas propiedades catalíticas sean semejantes pudiera atribuirse, a la coordinación trigonal prismática en la cual se encuentran dichos metales, estructura, característica de la fase disulfuro (estructura tipo NiAs). Esto sugiere la existencia del disulfuro de niobio en la superficie de los catalizadores. También se observa para el sulfuro puro de niobio que la selectividad hacia el CHB obtenida presenta poca diferencia con respecto a la del BF, lo que no es extraño debido al poder hidrogenante que caracteriza a este sólido.

3.3. Reacción Competitiva (HYD-HDS).

Las reacciones competitivas producen ciertos cambios en la reactividad de los catalizadores; es decir, la competencia por el mismo sitio activo de la superficie del catalizador, en donde la

velocidad de reacción en tal sistema depende de la concentración de todas las especies allí presentes, lo que produce variaciones de la conversión o selectividad hacia los productos de las reacciones que se llevan a cabo.

En la HYD del 2MN para la reacción competitiva (HYD-com.) se observó de manera general, un comportamiento similar, para todos los catalizadores, al mostrado para la HYD del 2MN realizada de forma individual Fig(1) aunque las conversiones obtenidas fueron muy bajas; sin embargo, el porcentaje de conversión disminuyó aproximadamente 5 veces cuando se alcanza el régimen estacionario. Se observó un máximo para el sólido con una relación atómica de 0,54 mostrando el efecto promotor efectivo del Fe sobre el Nb, a pesar de verse disminuido en 6 veces su actividad en comparación con la HYD individual para este catalizador.

Para la HDS de DBT en la reacción competitiva (HDS.com), se mantuvieron las bajas conversiones (por debajo del 1%). Sin duda, la presencia del 2MN en la reacción de HDS produce cambios significativos para el sulfuro de hierro puro tipo pirrotita (Fe₇S₈), donde se obtuvieron conversiones muy bajas (cercas a cero) para todos los productos. Se pudo observar que después de las 3 horas de reacción éste se estabiliza, obteniéndose 2 veces más CHB (producto mayoritario) que 6MT, bajo las condiciones de trabajo empleadas; lo que sugiere que la presencia del 2MN hace invertir la vía reaccional para la HDS, es decir, que debido al carácter prehidrogenante (HDS) mostrado ahora por el catalizador, esta reacción parece seguir la vía de acuerdo al esquema reaccional Fig.(7).

Por otro lado, la HYDcom. se ve un tanto disminuida con respecto a la HYD individual, pero manteniendo el mismo comportamiento, donde la 6MT se obtuvo como producto mayoritario para el catalizador con relación atómica de 0,78, se pudo observar ciertas similitudes. Este catalizador, al igual que el sulfuro de hierro puro, se mostró más activo hacia la formación del CHB cuando se estabiliza. En el régimen estacionario el BF mostró la conversión más baja. Para la 6MT y la 2MT se obtuvieron valores intermedios, ubicándose la 6MT por encima. Esto sugiere

que las vías de reacción para este catalizador son similares a las del sulfuro másico de hierro (Fe_7S_8).

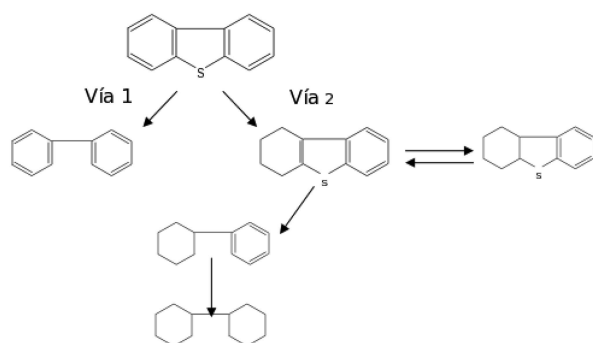


Figura 7: Esquema relacional HDS de DBT

Estos resultados conllevan a indicar que el hierro tiende a promover con mayor facilidad la actividad hidrogenolizante (HDS de DBT) que la actividad hidrogenante del 2MN para este catalizador lo que pudiera atribuirse a un posible bloqueo de los sitios hidrogenantes por parte del hierro en la superficie del catalizador.

Por otro lado, en el sulfuro másico mixto con una relación atómica de 0,54, el hierro promueve efectivamente la existencia de los productos de reacción de la HYDcom, a diferencia que el catalizador anterior. Posteriormente, el CHB decae, inclusive, por debajo del BF para abrirle paso a la 6MT la cual mostró la máxima conversión en el régimen estacionario. Según lo observado para éste sulfuro, se conservó la tendencia mostrada para la HYD llevada a cabo de forma individual, donde el producto mayoritario continúa siendo la 6MT al igual que para los demás catalizadores. En cambio, para la HDScom el comportamiento observado contrasta con los catalizadores anteriores, pues en presencia de otro hidrocarburo se ve favorecida la hidrogenólisis directa (vía 2) del esquema reaccional Fig.(5).

Para el catalizador con relación atómica de 0,27, se obtuvo el predominio de la hidrogenación. Sin embargo, bajo condiciones competitivas, se mostró más hidrogenante que hidrogenolizante ya que se obtuvo como producto mayoritario el BF, mientras que la conversión de CHB se ubicó por debajo de la 6MT (producto mayoritario). Esto no es extraño debido al poder hidrogenante del

niobio como ya se ha mencionado. La influencia del 2MN en la reacción, hace que el mecanismo de la HDScom. prefiera la vía 1 del esquema reaccional de la Fig.(5) al igual que el sulfuro puro de hierro y el sulfuro mixto con relación atómica de 0.78 favoreciendo así, una vía específica para estos catalizadores.

Para el sulfuro de niobio puro se obtuvo porcentajes similares de la 6MT y del BF cuando se alcanza el régimen estacionario, lo que concuerda con lo expuesto en la literatura sobre las propiedades hidrogenantes e hidrogenolizantes del niobio[8,13,14]. Se obtuvo como producto mayoritario de la reacción el CHB. A pesar que estos productos poseen la misma conversión, se obtiene que la HYDcom se ve favorecida con respecto a la HDScom como lo demuestran las tendencias encontradas para las conversiones totales para la HDS de DBT y para la HYD de 2MN en función de la relación de hierro en los catalizadores másicos de FeNbS , no frescos. Se puede observar en principio, conversiones muy bajas.

A pesar de esto, existe mayor preferencia hacia la hidrogenación para todos los catalizadores, excepto para el sulfuro de hierro puro, el cual mostró mayor conversión para la HDS, en la reacción competitiva, como era de esperarse. Cabe resaltar que esta diferencia es muy pequeña entre las dos reacciones, a excepción del catalizador con relación atómica de 0,54, el cual presentó el máximo de conversión para ambas reacciones. Para el catalizador con relación atómica de 0,78 las conversiones son prácticamente iguales. Se puede observar en la HYDcom que el sulfuro de niobio puro es capaz de convertir dos veces más 2MN que el sulfuro puro de hierro tipo pirrotita

Esta relación es mucho menor que la obtenida para la HYD individual, en la cual el sulfuro de niobio es siete veces más activo que la pirrotita. Esto conlleva a indicar que el hierro tiende a proveer con mayor facilidad la actividad hidrogenolizante que la actividad hidrogenante. Esto puede atribuirse a un posible bloqueo de los sitios hidrogenantes por parte del hierro en la superficie de la pirrotita. Además, se observó una disminución de las relaciones entre los sulfuros

para la HYDcom con respecto a la HYD individual; manteniéndose para la HDScom casi sin variación con respecto a la HDS individual.

Esto indica que en presencia del hidrocarburo DBT, la HYD del 2MN se ve afectada; lo que hace, tanto la conversión total como la actividad para la hidrogenación (Tabla 2) hayan disminuido con respecto a la reacción de hidrogenación hecha de forma individual. Esto pudiese explicarse si se toma en cuenta que en la reacción competitiva, la presión parcial del H_2S aumenta, dado que, esta se genera producto de la reacción de hidrodesulfuración de DBT. Como es sabido la presencia del sulfuro de hidrogeno cuando su presión parcial se hace apreciable, influye en la reacción de HYD haciendo que esta se vea disminuida como lo reporta la literatura [15].

Además el hecho que se observe un máximo para la HYD y para la HDS en el catalizador con una relación atómica de 0,54, sugiere de alguna manera que en el catalizador existan sitios de hidrogenación y de hidrogenólisis, dada las propiedades hidrogenantes e hidrogenolizantes del niobio.

Asimismo, el hecho que la relación entre las conversiones totales para la HYD y la HDS (selectividad reaccional) para la reacción competitiva (Tabla 3) haya disminuido, en comparación con la relación para las conversiones totales obtenidas cuando sendas reacciones se realizan de forma individual; conlleva probablemente a establecer que la hidrogenólisis y la hidrogenación se realizan en sitios de adsorción diferentes sobre la superficie del catalizador, como lo reporta Edvinsson [16] Esto pudiera atribuirse a una posible interferencia entre los hidrocarburos en la reacción.

Ciertamente aun cuando, se observó una disminución de la actividad, un efecto promotor efectivo del hierro sobre el niobio bajo las condiciones experimentales empleadas se continúa observando, trayendo como consecuencia un efecto sinérgico

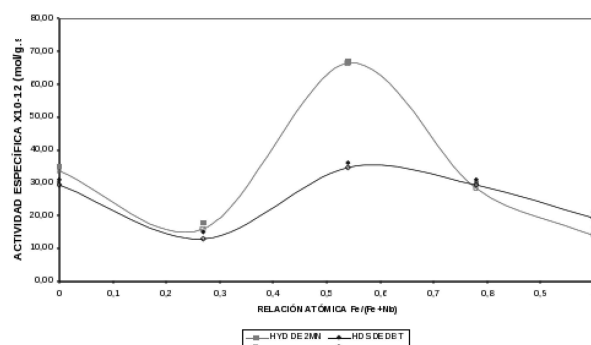


Figura 8: Actividad específica para la reacción competitiva (HDS-YDT) empleando sulfuros puros y mixtos de FeNb no frescos.

en la actividad para el sistema FeNbS donde se observó un comportamiento similar a la conversión como era de esperarse, con un incremento en las actividades específicas para el catalizador con una relación atómica de 0,54; como se muestra en la Figura 8; lo que concuerda con los máximos de conversión para ambas reacciones.

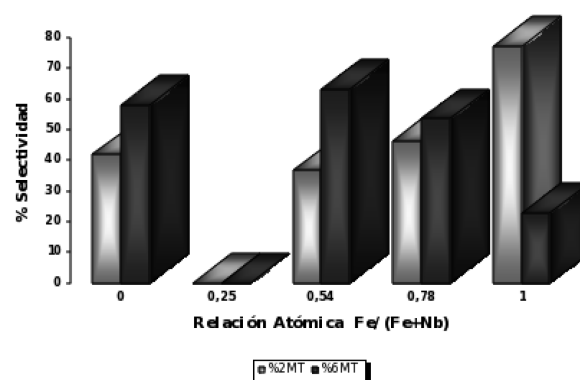


Figura 9: Selectividad para la HYD del 2MN competitiva.

Cabe resaltar que las tendencias obtenidas son similares a las encontradas para las reacciones realizadas por separado. Sin duda, cuando se realizó la reacción competitiva HYD-HDS se produjeron cambios en la selectividad como se puede observar en la Figura 9 presencia del DBT, produce en el sulfuro puro de hierro para la HYDcom un aumento de la selectividad a isoconversión hacia la 2MT a muy bajas conversiones; sin embargo, el sulfuro de niobio puro no presenta una variación apreciable de la selectividad con respecto a la HYD individual.

En el caso de los mixtos se aprecia un máximo

Tabla 2: Actividades específicas y porcentajes de conversión de los sulfuros de FeNb para la HYD del 2MN, HDS de DBT y competitiva HYD-HDS

RELACIÓN ATÓMICA Fe/(Fe+Nb)	ACTIVIDADES ESPECÍFICAS			
	HYD DE 2MN		COMPETITIVA	
	HDS DE DBT	HDS DE DBT	HYD DE 2MN	HDS DE DBT
	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$	$\times 10^{-12}$
	(mol/g.s)	(mol/g.s)	(mol/g.s)	(mol/g.s)
0	25.70	29.20	70	60
0.27	8.74	36.00	40	30
0.54	81.10	37.60	130	70
0.78	28.80	23.20	60	60
1	3.52	9.98	30	40

Tabla 3: Relación entre la reacción de HYD del 2MN con respecto a la reacción de HDS de DBT en las reacciones individuales y competitivas para la serie de catalizadores miscos de FeNbS, no frescos

CATALIZADORES	REACCIÓN INDIVIDUAL	REACCIÓN COMPETITIVA
	%HYD/ %HDS	%HYD/ %HDS
NbS	8.81	1.15
Fe _{0,27} Nb _{0,72} S	2.37	1.17
Fe _{0,54} Nb _{0,46} S	21.9	1.18
Fe _{0,78} Nb _{0,22} S	12.1	0.97
Fe ₇ S ₈	3.37	0.77

de selectividad hacia la 6MT en el catalizador con una relación atómica de 0,54. La presencia de otro hidrocarburo (DBT) trae como consecuencia una variación de la selectividad entre los catalizadores promovidos, lo que difiere con lo observado para la HYD individual, donde la presencia del hierro en estos catalizadores no produjo variación. Esto hace que se observe un mínimo para la selectividad de la 2MT en el catalizador con relación atómica de 0,54 que coincide con el máximo para el isómero 6MT.

En el caso de la HDS com, la selectividad a isoconversión se puede observar en la Figura 10, donde el sulfuro de niobio puro presentó una mayor selectividad hacia la producción de BF (producto de hidrogenólisis); sin embargo el sulfuro de hierro puro no presentó valores a tan baja conversión al igual que el sulfuro promovido con relación atómica de 0,25, lo que concuerda con lo obtenido para la HDS individual. La selectividad hacia el producto de hidrogenación (CHB) se ve favorecida en presencia del 2MN con

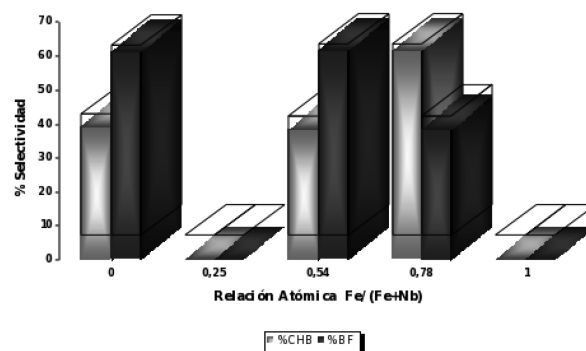


Figura 10: Selectividad para la HDS de DBT competitiva.

respecto a la HDS sola, como se pudo observar entre los catalizadores promovidos, en especial, el sólido con una relación atómica de 0,78 el cual se mostró más hidrogenante cambiando completamente la selectividad con respecto a la HDS individual, en el cual se mostró netamente hidrogenolizante.

4. Conclusiones

Se observó un efecto promotor efectivo (sinergia) del hierro sobre el sulfuro de niobio para las reacciones estudiadas, bajo las condiciones de reacción empleadas.

HYD del 2MN.

Para la hidrogenación del 2MN, el sulfuro de niobio puro se mostró ocho (8) veces más activo que el sulfuro de hierro puro, el cual se mostró casi inactivo. Se obtuvo sinergia cuyo máximo de actividad se ubicó para el catalizador con una relación atómica de 0,54. Este coincide con el máximo de conversión hacia la 6MT, lo que sugiere el poder hidrogenante de dichos catalizadores.

Se obtuvo como producto mayoritario la 6MT para la reacción de HYD de 2MN, análogo a lo reportado por Alaña para el sistema CoNbS.

HDS de DBT.

Se obtuvo un máximo de actividad (sinergia) para la HDS de DBT para el catalizador con una relación atómica de 0,54, lo que coincide con lo reportado por Uzcanga, a pesar de las bajas conversiones obtenidas. El sulfuro de niobio puro se mostró tres (3) veces más activo que el sulfuro de hierro puro.

Se obtuvo como producto mayoritario para la reacción de HDS de DBT el BF coincidiendo con lo reportado por Uzcanga, lo que sugiere que la reacción sigue la vía de hidrogenólisis, preferencialmente. Contrario a lo obtenido por Alanña, donde el producto mayoritario fue el CHB.

El máximo de actividad para la HYD de 2MN así como para la HDS de DBT ubicado en el sólido con una relación atómica de 0,54, coincide con los patrones de difracción de rayos X reportados por Luis para el sistema FeNbS, pudiéndose apreciar para éste, señales incipientes diferentes al resto de los catalizadores, las cuales pudieran ser las responsables de dicha actividad.

Se logró reproducir la tendencia mostrada por los sulfuros másicos mixtos de FeNb frescos, para las actividades específicas para la HDS de DBT, reportada por Uzcanga, a pesar que las conversiones obtenidas fueron muy bajas, debido a que los sólidos empleados además de ser másicos,

no eran frescos.

El máximo de selectividad a isoconversión para el producto de hidrogenación (ciclohexilbenceno (CHB)) para la HDS de DBT entre los sulfuros másicos mixtos, coincide con el máximo de actividad para la HYD de 2MN.

Las bajas conversiones obtenidas tanto para la HYD de 2MN como para la HDS de DBT, pudieran deberse a la formación de especies sulfatadas (inactivas catalíticamente) en la superficie de los sólidos estudiados; así como, a la presencia de Nb₂O₅ el cual es menos activo que el sulfuro de niobio; tal como lo reportó Alaña para el sistema CoNbS en los XPS; ya que los sólidos empleados no eran frescos. No se descarta la formación de coque.

COMPETITIVA HYD-HDS.

Las tendencias en la actividad para la HYD del 2MN y para la HDS de DBT en la reacción competitiva, son similares a las tendencias encontradas para las reacciones llevadas a cabo de manera individual; observándose sinergia con un máximo de actividad ubicado en el sólido promovido con una relación atómica Fe/(Fe+Nb) de 0,54 para sendas reacciones.

Se observó un predominio de la HYD del 2MN sobre la HDS de DBT para la reacción competitiva.

La presencia de otro hidrocarburo (DBT) hace que la actividad y las conversiones totales para la HYD del 2MN disminuyan apreciablemente, manteniendo claro esta, la misma tendencia.

Se observó cambios en la selectividad para ambas reacciones en presencia del otro hidrocarburo, en comparación con las reacciones individuales.

La hidrogenación se ve desfavorecida cuando la presión parcial del sulfuro de hidrogeno se hace apreciable, producto de la hidrosulfuración (HDS de DBT).

5. Agradecimientos

Al FONACIT proyecto N° G-97000658 y al CIQ-UC

Referencias

- [1] Gonzáles-Jiménez F., Constant H., Iraldi R., James E. y Rosa-Brussin M. *HyP. Intr.* 28: 927 1986
- [2] Uzcanga I. Trabajo especial de grado, U.C. 2000
- [3] Luis M.A. Tesis Doctoral, U.C.V. 2001
- [4] Kadijk F. "*Niobium Sulfides and Selenides*" 1965
- [5] Breysse M., Afonso J., Lacroix M., Portefaix J.L. and Vrinat M. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100: 923 1991
- [6] Nelson N. and Levy R. B. *J. Catal.* 5: 485 1979
- [7] Ho T.C., Chianelli R.R., Jacobson A.J. *Appli. Catal. A: General* 114-127 1994
- [8] Geantet C., Afonso J., Breysse M., Alleli N., Danot M. *Catal. Today* 28: 23- 30 1996
- [9] Lewis D. A., Kenne C. N., *Trans I. Chem. E.* 59: 186 1981
- [10] Alaña J. Trabajo Especial de Grado, U.C. 2002
- [11] Okorný P., Zdrážil M. *Collec. Czech. Chem. Comm.* 46: 2185 1981
- [12] Yang S.H. y Satterfield C. N. *J. of Catal.* 81: 168 1983
- [13] Lewis D. A., Kenne C. N., *Trans I., Chem. E.* 59: 186 1981
- [14] Rinsdorp J., Jellinek F. *J. Solid State Chem.* 25: 325 1978
- [15] Yanc S.H., Isatterfideld C.N. *J. Catal.* 8: 168 1983
- [16] Edvinsson R., Irandoust S. *Ind. Eng. Chem. Res., Vol* 32 N°2 1993