

**SÍNTESIS Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BASADOS EN  
MOLIBDATO FERROSO SOPORTADOS EN TiO<sub>2</sub> Y CARBÓN  
ACTIVO PARA REMOCIÓN DE AZUFRE REFRACTARIO EN  
PETRÓLEO CRUDO**

**EDUARDO DEL RIO AMADOR**



**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACÉUTICAS  
PROGRAMA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES  
CONVENIO SUE CARIBE  
CARTAGENA DE ÍNDIAS 2014**

**SÍNTESIS Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES BASADOS EN  
MOLIBDATO FERROSO SOPORTADOS EN TiO<sub>2</sub> Y CARBÓN  
ACTIVO PARA REMOCIÓN DE AZUFRE REFRACTARIO EN  
PETRÓLEO CRUDO**

**EDUARDO DEL RIO AMADOR**

Trabajo de grado para optar al título de  
**MAGISTER EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**AIDA LILIANA BARBOSA LÓPEZ Ph.D**

**Director**



**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACÉUTICAS  
PROGRAMA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES  
CONVENIO SUE CARIBE  
CARTAGENA DE ÍNDIAS 2014**

**Nota de aceptación:**

---

---

---

---

---

---

---

**Firma del Jurado**

---

**Firma del Jurado**

La Universidad de Cartagena y el jurado examinador, no se hacen responsables  
de los conceptos emitidos en el presente trabajo

CARTAGENA DE ÍNDIAS 2014

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	10
1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	14
1.2 HIPÓTESIS .....	16
1.3 OBJETIVOS.....	16
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1 EL MEDIO AMBIENTE Y EL AZUFRE DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.....	17
2.2 LLUVIA ÁCIDA .....	18
2.3 DIÓXIDO DE AZUFRE.....	19
2.4 MATERIAL PARTICULADO.....	19
2.5 LEGISLACIÓN AMBIENTAL AL CONTENIDO DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES DIESEL.....	20
2.6 COMPUESTOS AZUFRADOS PRESENTES EN CRUDO.....	22
2.7 HIDROTRATAMIENTO Y HIDRODESULFURACIÓN .....	24
2.8 CARBON NANOPOROSO .....	26
2.9 AEROGEL DE RESORCINOL-FORMALDEHIDO .....	27
2.10 CARBÓN NANOPOROSO COMO SOPORTE CATALÍTICO.....	29
2.11 DIOXIDO DE TITANIO COMO SOPORTE CATALÍTICO PARA HDS.....	30
2.12 ESTADO DEL ARTE.....	31
2.12.1 SISTEMAS CATALÍTICOS TRADICIONALES .....	31
2.12.2 HIERRO COMO METAL PROMOTOR .....	31
2.12.3 ÓXIDOS O MEZCLAS DE ÓXIDOS EMPLEADOS COMO SOPORTE CATALÍTICO EN HDS .....	34
2.12.4 USO DE CARBÓN NANOPOROSO COMO SOPORTE CATALÍTICO EN HIDRODESULFURACIÓN.....	36
2.12.5 INFLUENCIA DE LA SAL PRECURSORA.....	37
2.12.6 INFLUENCIA DEL AGENTE SULFURANTE EN LAS REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO.....	38
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	40

3.1	PREPARACIÓN DE MATERIALES DE SOPORTE.....	40
3.1.1	SÍNTESIS DE CARBÓN NANOPOROSO.....	40
3.1.2	OXIDO DE TITANIA MESOPOROSO.....	40
3.2	OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO Y MOLIBDENO UTILIZANDO MÉTODOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA E IMPREGNACIÓN.....	41
3.3	SULFURACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS.....	41
3.4	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	41
3.5	ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA .....	42
3.6	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO .....	42
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
5.	CONCLUSIONES.....	54
6.	REFERENCIAS.....	55
7.	ANEXOS.....	61

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Izquierda: diagrama de una torre de destilación de fracciones de crudo. Derecha: muestras de las distintas fracciones destiladas
- Figura 2. Clases de compuestos azufrados en crudos
- Figura 3. Representación esquemática del mecanismo de HDS de etilmercaptano sobre  $\text{MoS}_2$  (izquierda) y tiofeno sobre  $\text{MoS}_2$  (derecha)
- Figura 4. Diagrama de un cristal de  $\text{MoS}_2$  promovido con algún metal
- Figura 5. Obtención de carbón nanoporoso por pirólisis de gel Resorcinol-Formaldehido
- Figura 6. Reacción de polimerización Resorcinol-Formaldehido (izquierda). formación de nanopartículas y transición sol-gel (derecha)
- Figura 7. Obtención de aerogel de carbono por síntesis en plantilla de gel Resorcinol-Formaldehido
- Figura 8. Representación del efecto del  $\text{TiO}_2$  sobre la actividad hds de  $\text{MoS}_2$
- Figura 9. Patrones de Difracción de rayos x para  $\text{FeMoO}_4\text{-TiO}_2$
- Figura 10. Patrones de Difracción de rayos x para  $\text{FeMoO}_4\text{-Carbón}$
- Figura 11. Espectro FTIR del soporte. a) Precursor del carbón b) carbón pirolizado c) carbón después del lavado con HF y agua desionizada seco a  $60^\circ\text{C}$
- Figura 12. Espectros FTIR a)  $\text{FeMoO}_4$  b)  $\text{FeMoO}_4$  (3%)/C c)  $\text{FeMoO}_4$  (5%)/C d)  $\text{FeMoO}_4$  (6%)/C
- Figura 13. Actividad catalítica de  $\text{FeMoO}_4\text{-TiO}_2$
- Figura 14. Actividad catalítica de  $\text{FeMoO}_4\text{-Carbón}$
- Figura 15. Superior: Mezcla inicial de reactivos. Central: Mezcla día 2. Inferior Izquierda: Mezcla día 2 con agitación-calentamiento. Inferior Derecha: Día 3.
- Figura 16. Superior Izquierda: Día 5. Superior Derecha: Día 6. Central: Día 7, aerogel resultante tras secado. Inferior: Lavado de aerogel carbonizado.
- Figura 17. Montaje de la Línea de Schlenk, para síntesis de Molibdato Ferroso.
- Figura 18. Superior: Síntesis de Molibdato Ferroso. Inferior Izquierda: Impregnación sobre Titania. Inferior Derecha: Síntesis de Molibdato Férrico.

Figura 19. Superior: Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. Inferior: Serie de muestras de catalizadores para ensayos catalíticos y caracterización.

Figura 20. Superior: Cromatógrafo para monitoreo de especies durante ensayos catalíticos. Inferior: Reactor para ensayos catalíticos.

Figura 21. Superior: Burbujeador de mezcla gaseosa Hidrógeno-Tiofeno, Hidrógeno-Agente Sulfurante. Inferior: Panel con juego de válvulas y tuberías de alimentación-salidas conectadas al reactor de ensayos catalíticos.



## **LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Niveles máximos de Azufre permitidos en Diesel según distintas legislaciones a nivel mundial

Tabla 2. Picos identificados en patrones DRX Molibdato-Titania

## RESUMEN

La acumulación en la atmósfera de gases efecto invernadero, ha traído consecuencias ambientales constatables hoy día. La principal causa de esto ha sido la emisión de gases producto de la combustión de derivados del petróleo, conformada químicamente por CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, PM, VOC, según la presencia de heteroátomos S, N y O en las moléculas del combustible. El alto costo de los metales con los que se realiza la Hidrodesulfuración (HDS) profunda, hace que se busquen alternativas, como metales tipo Co, Fe, susceptibles de mejora con soportes apropiados. Tanto el carbón activo como la titania, son soportes que garantizan elevada actividad catalítica y estabilidad térmica a estos sistemas.

En la presente investigación se determinó la actividad de HDS de tiofeno de catalizadores de FeMo soportados en TiO<sub>2</sub> y Carbón Activo, expresada como porcentaje de conversión de tiofeno, en función de la concentración de Fe y el tipo de soporte utilizado (TiO<sub>2</sub> y Carbón Activo). Se caracterizó el tipo de fase sólida y las especies de óxidos metálicos de los distintos catalizadores preparados.

Entre los resultados más importantes se encontró que a mayor contenido de Fe en los catalizadores, menor la capacidad de remoción de azufre. Para FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> al 3% se obtuvo una capacidad de remoción de 18g Tiofeno/g Catalizador. Para FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> al 6%, remoción de 16,5g Tiofeno/g Catalizador. La pérdida de actividad catalítica (capacidad de remoción) fue mucho menor para la primera serie (molibdato soportado en TiO<sub>2</sub>) que el observado en la segunda serie (molibdato soportado en Carbón). El grado de remoción de tiofeno (actividad catalítica) para el molibdato al 3% sobre carbón fue el más alto de todos los experimentos, 27g Tiofeno/g Catalizador.

Palabras Claves: Catalizadores de hierro, benzotiofeno, dibenzotiofeno, HDS.

## ABSTRACT

The atmospheric accumulation of so called Green House Gases, has brought drastic environmental consequences that can be evidenced nowadays. The main cause of this has been the emission of gases generated as a product of oil-derived fuels, which are chemically composed of CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, PM, VOC, depending on the presence of atoms like S, N, and O in the fuel's molecules. The high cost of the metals applied in Deep Hydrodesulfurization (HDS), makes it necessary to seek alternatives in other metals like Co and Fe, susceptible of improvement through combination with appropriated supports. Activated Carbon as well as Titania, are supports that provide high catalytic activity and thermal stability to these systems.

In the present investigation, the Thiophene hydrodesulfurization activity of FeMo catalysts supported on TiO<sub>2</sub> and Activated Carbon was determined, expressed as percentage of conversion of Thiopene, as a function of Fe concentration and the type of support used. The type of solid phases and the metallic oxides species of all prepared catalysts were characterized through X ray diffraction techniques.

Among the most important results obtained, it was found that the higher the content of Fe in the catalyst, the lower the sulfur removal capacity. For FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> at 3% w/w, a removal capacity of 18g Thiophene/g Catalyst was obtained. For FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> at 6% w/w, a removal of 16,5g Thiophene/g Catalyst was observed. The loss of activity from the beginning of the catalytic tests until the steady state was achieved, was lower for the Titania-supported catalysts than for Carbon-supported catalysts. Nevertheless, the highest removal capacity obtained in all experiments was that of FeMoO<sub>4</sub>-Carbon at 3% w/w, corresponding to 27g Thiophene/g Catalyst.

Keywords: Iron catalyst, benzothiophene, dibenzothiophene, HDS.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde el momento mismo de su descubrimiento el petróleo ha sido la principal fuente de energía para la civilización en los tiempos modernos. El uso amplio e intensivo de sus derivados como combustibles ha permitido la industrialización y el crecimiento económico de los países, y grandes beneficios a los pueblos del mundo. Sin embargo, este uso también ha causado, primordialmente por un manejo humano irracional, grandes efectos sobre el medio ambiente, que hoy día ponen una presión de dimensiones apocalípticas sobre el planeta [1]. La principal amenaza la constituye el calentamiento global, causado por la acumulación en la atmósfera, de gases con gran capacidad de absorción de la radiación solar, cuyas consecuencias directas hoy día han sido aumentos significativos en las temperaturas promedio del planeta, extremos de temperatura ocasionales, erosión, precipitaciones, inundaciones, derretimiento de los cascos polares, y proliferación de vectores de enfermedades, entre otros [3].

La principal causa de esto ha sido la emisión de gases producto de la combustión de derivados del petróleo, conformada químicamente por CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, según la calidad de la reacción de combustión, y SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, PM, VOC, según la presencia de heteroátomos S, N y O a manera de sustituyentes del H<sub>2</sub> en las moléculas de Hidrocarburos en el combustible [3]. El primer grupo de gases contribuyen principalmente por su efecto invernadero dada la cantidad en que son emitidos. Por otro lado, y de especial interés, está el segundo grupo de gases y el material sólido particulado, cuyos principales efectos son la producción de lluvia ácida, daños directos a la vegetación, la salud humana y el patrimonio material expuesto a la intemperie [6].

Diversos sectores de la sociedad (la academia, grupos ambientalistas, entre otros) han manifestado y trabajado por presentar alternativas tecnológicas para el abastecimiento mundial de energía en formas que tengan poco o ningún impacto nocivo sobre el medio ambiente. Sin embargo, los grandes intereses y presiones

políticas y económicas alrededor de la industria del petróleo hacen pensar que su uso a escala global no habrá de desaparecer por los próximos 200 años, mientras se agotan las reservas mundiales de crudo. El análisis de los distintos escenarios productivos y económicos en el futuro, revela que el aumento en los precios de los crudos livianos hará más atractiva la utilización de crudos pesados menos costosos [1, 2]. Esta proyección implica que los procesos industriales de refinación requerirán con el tiempo de tecnologías orientadas hacia su tratamiento.

En Latinoamérica, existen reservas probadas en Brasil y México que están detrás de Venezuela, alrededor de  $1,9 \times 10^9$  m<sup>3</sup> cada una de ellas [3]. En Colombia se extraen crudos de diversa calidad: ligeros, medianos y pesados, siendo más abundantes los dos últimos [4,5]. Como regla general, los crudos pesados contienen elevadas concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales [2,6,18]. Este tipo de compuestos son una fuente de problemas ambientales: los compuestos de azufre y nitrógeno generan precursores de lluvia ácida tras su combustión, y causan corrosión sobre materiales; también estos compuestos, al igual que las trazas de metales presentes en el crudo, causan envenenamiento a los catalizadores utilizados en los procesos industriales de refinación [6]. Por tanto, existe una necesidad tecnológica para tratar crudos pesados y remover estos compuestos nocivos y potencialmente contaminantes.

Para hacer frente a esta problemática, muchos países han generado legislación ambiental que impone restricciones a los máximos niveles permitidos de azufre en los combustibles, y dependiendo del grado de compromiso ambiental, así de exigente es dicha legislación. La Unión Europea implementó desde 1993 la Directiva 93/12/EEC para mitigar las emisiones de SO<sub>2</sub> [7]; la norma fue actualizada en 2003 y recientemente en 2009, reduciendo los niveles permitidos de azufre a 10 ppm [7-12]. Para otros países los niveles son [3]: Reino Unido 10-50ppm, Suecia 2-5ppm, Canadá 15ppm, EE.UU 15ppm, China 50ppm, México 500ppm, Chile 350ppm, Argentina 50ppm, Bolivia 50ppm.

El alto costo de los metales con los que hoy día se realiza la tecnología de remoción de azufre hasta muy bajos niveles (e.g. 5 ppm), la denominada Hidrodesulfuración (HDS) profunda, hace que se busquen alternativas viables y económicas como metales divalentes tipo Co, Fe, susceptibles de mejora con soportes apropiados. Existe evidencia de que sistemas catalíticos FeMo presentan actividad promisorio para la remoción de azufre de compuestos derivados de Tiofeno mediante HDS. Tanto el carbón activo como la titania, son soportes que garantizan elevada actividad catalítica y estabilidad térmica a estos sistemas. Por lo que nos cabría formular la pregunta ¿La interacción de soportes como carbón nanoporoso y titania mesoporosa permitirán estabilizar la fase FeMoS mejorando su actividad para la reacción HDS superando porcentajes del 30% de remoción?

## **1.1 JUSTIFICACIÓN**

Para cumplir con las especificaciones medioambientales, la industria de refinación utiliza procesos catalíticos de hidrodesulfuración (HDS), obteniendo combustibles con diverso grado de contenido de azufre [6]. En Colombia, la tradición de utilizar procesos de HDS en las refinerías es relativamente nueva. En 1998 la refinería de Barrancabermeja empezó a producir para Bogotá diesel Premium con 1.200 ppm de azufre [13]. En el año 2006 los ministerios de Ambiente y Minas establecieron nuevos límites permitidos de azufre en gasolinas y diesel [14]. En 2010 se inició la construcción de plantas de hidrotratamiento en las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena, para cumplir con la legislación ambiental nacional [13]. No obstante, los niveles permitidos de azufre en la legislación colombiana aún distan mucho de los niveles permitidos en países industrializados; además, es de esperarse que la legislación colombiana se vaya haciendo más estricta y acorde a los estándares internacionales, si quiere que su producción de petróleo sea competitiva a escala global. Formulaciones catalíticas con metales no nobles, cobalto, hierro, níquel y molibdeno, dispersos en un material de soporte con elevada área superficial [15,16], se espera que presenten actividad frente compuestos azufrados altamente

refractarios [17]. Este tipo de compuestos se encuentran en mayor concentración en crudos pesados [6,18].

Una estrategia que suele emplearse es la aplicación de un material menos costoso, pero que también posee actividad para hidrodesulfuración, en las etapas preliminares del hidrotratamiento. Este catalizador, considerado de sacrificio, puede utilizarse para remover cantidades significativas de azufre a bajo costo, dejando la utilización catalizadores con mayor selectividad para etapas posteriores del proceso [3].

El hierro es un material que presenta actividad para hidrodesulfuración [19-25]. Existe evidencia de que sulfuros de hierro soportado en Titania y Carbón activado presentan actividad promisorio para hidrotratamiento [26-72]. El hierro como catalizador se desactiva rápidamente, aunque por su bajo costo, su abundancia y beneficio medioambiental, sería buen candidato para ser un catalizador de sacrificio.

Tomando en cuenta los párrafos anteriores se consideraran tres aspectos , en donde el proyecto planteado soluciona la problemática existente en el tema, el primero de ellos está relacionado con las grandes reservas de crudo pesado en America Latina y Colombia, que recomienda que las nuevas formulaciones catalíticas a emplear, deben contemplar aspectos relacionados con la Ingeniería verde, consideramos que el hierro es un metal pesado de los menos agresivos medioambientalmente, postulándolo como precursor en HDS en lugar del níquel, de otra parte estaría la desactivación de la fase Fe-Mo, por efecto térmico, se consideró que al escoger un soporte como carbón o titania, contrarrestaríamos el efecto sinterizante, aumentando el tiempo útil del catalizador. Finalmente se espera que haya un residual de azufre que se ajuste a las normas legales vigentes, que en nuestro caso es menor 500ppm [3]

Por estas razones, el desarrollo de sistemas catalíticos basados en hierro para procesos de hidrodesulfuración es una alternativa con viabilidad técnica y que podría traer beneficios económicos y medioambientales para la industria petrolera Colombiana y mundial.

## **1.2 HIPÓTESIS**

Existe evidencia de que sistemas catalíticos FeMo presentan actividad promisoría para la remoción de azufre de compuestos derivados de Tiofeno mediante HDS. Tanto el carbón activo como la titania, son soportes que garantizan elevada actividad catalítica y estabilidad térmica a estos sistemas. Por lo que cabría pronosticar que la interacción de soportes como carbón nanoporoso y titania mesoporosa permitirán estabilizar la fase FeMoS mejorando su actividad para la reacción HDS superando porcentajes del 30% de remoción de Tiofeno.

## **1.3 OBJETIVOS**

### **1.3.1 General**

- Sintetizar catalizadores de FeMo soportados en  $\text{TiO}_2$  y Carbón Activo para su aplicación en la hidrodesulfuración de Tiofeno.

### **1.3.2 Específicos**

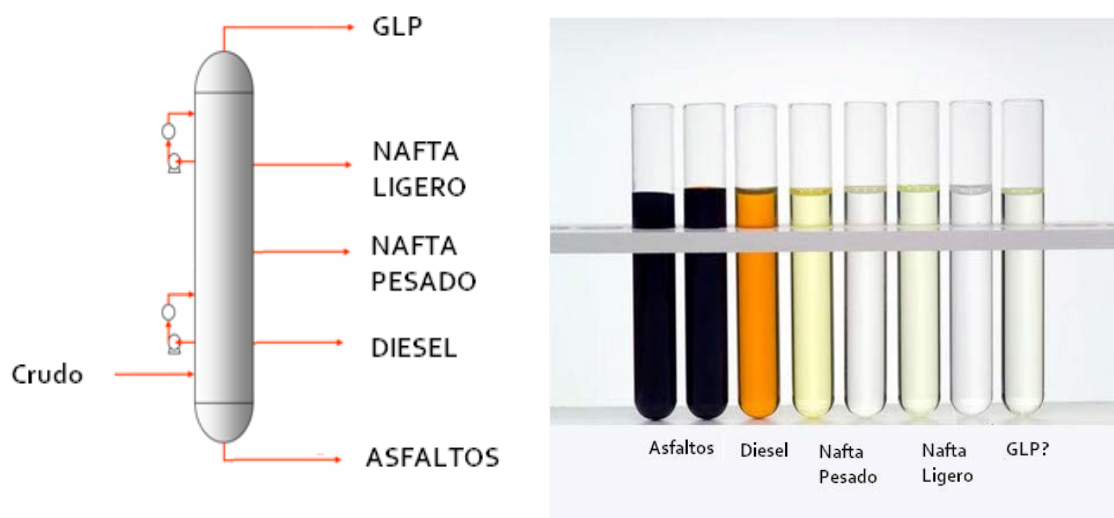
- Determinar el porcentaje de conversión de tiofeno sobre catalizadores basados en Mo, como función de la concentración de Fe y el tipo de soporte utilizado ( $\text{TiO}_2$  y Carbón Activo).
- Caracterizar el tipo de fase sólida y las especies metálicas sulfuradas de los distintos catalizadores.



## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 MEDIO AMBIENTE Y EL AZUFRE DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES

El petróleo crudo es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, de miles de compuestos, primordialmente hidrocarburos. Estos se encuentran en un amplio rango de peso molecular (indicado por la longitud de sus cadenas carbonadas), y diversa funcionalidad química (alcanos, alquenos, aromáticos, ácidos grasos, entre otros). Dependiendo de su origen, los crudos pueden ser livianos, medianos o pesados, en función de la longitud de sus cadenas carbonadas.



**Figura 1.** Izquierda: Diagrama de una torre de destilación de fracciones de crudo.

Derecha: Muestras de las distintas fracciones destiladas.

Los crudos livianos tienen mayor demanda, dada su calidad y facilidad de transformación. Crudos pesados, por otro lado, presentan mayor cantidad de contaminantes, los cuales están en forma de compuestos hidrocarbonados sustituidos con heteroátomos, como Oxígeno, Azufre, Nitrógeno, y Metales. Mediante destilación el Petróleo puede separarse en fracciones, tal como se muestra en la figura 1. Como se dijo, a medida que se va haciendo más pesada la fracción, mayor es la presencia de compuestos sustituidos con heteroátomos, compuestos que se consideran contaminantes.

## 2.2 LLUVIA ÁCIDA

El agua es el compuesto químico depositado en mayores cantidades sobre la corteza terrestre. El mayor proceso atmosférico de remoción de agua consta de 3 pasos: 1. Aire que contiene vapor de agua asciende en la atmósfera, se enfría y se condensa para producir gotas finas, visibles en forma de nubes. 2. En algunas nubes, las gotas de agua pasan a fase sólida en forma de cristales de hielo y 3. Tanto gotas como cristales coalescen en gotas suficientemente pesadas para caer en forma de lluvia, nieve, o una mezcla de estas.

Cuando estas partículas llegan al suelo, ha ocurrido un evento de precipitación. Las corrientes ascendentes de aire que acarrearán el vapor de agua, van disolviendo en su trayecto todas las especies gaseosas y sólidas susceptibles de solvatare en el agua. Estas especies se aglomeran en las nubes y caen en concentraciones significativas cuando ocurre la precipitación. El dióxido de carbono, en los niveles presentes en la atmósfera, se disuelve reactivamente en agua para producir una solución de ácido carbónico, con pH 5.6. Este valor se considera el valor base o neutral de pH para la lluvia y la nieve. En países como Suecia y Noruega se ha reportado la acidificación progresiva de sus lagos a causa de la lluvia ácida. Las concentraciones de oxígeno disuelto en estos cuerpos de agua ácidos reduce la población de peces de forma radical.

La contaminación del aire afecta a las personas primordialmente por el sistema respiratorio. Cuando los niveles de contaminación del aire son elevados, las personas tienen cada vez menor capacidad de realizar labores que requieran esfuerzo físico y ritmo cardíaco. Afecciones como bronquitis, asma, anginas, hipertensión e infartos, pueden ser agravados en zonas donde las concentraciones de monóxido de carbono y ozono están por fuera de límites recomendables.

### **2.3 DIOXIDO DE AZUFRE**

La contaminación por dióxido de azufre es causada principalmente por la quema de diesel y gasolina contaminados de azufre. Otras fuentes son la quema de carbón y gas natural tanto a nivel industrial como doméstico. Las exposiciones a  $\text{SO}_2$  suelen ir acompañadas de emisiones de material particulado, y la exposición a estos en conjunto exacerba los efectos de cada uno. A través del tiempo las emisiones por carbón y gas natural son cada vez menores, mientras que las fuentes móviles de transporte terrestre, aéreo y marítimo han aumentado a la par del crecimiento económico de las naciones.

Los mecanismos de defensa de los pulmones son desafiados por el  $\text{SO}_2$ . Este se disuelve en las fases acuosas formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e irritando los tejidos. Esto disminuye de por sí las defensas contra el material particulado, y también permite la entrada de bacterias al organismo a través del sistema respiratorio. Los niños y los adultos activos pueden experimentar problemas respiratorios con altas concentraciones de  $\text{SO}_2$ , e individuos con enfermedades cardíacas pueden sufrir exacerbación de síntomas. La conversión del  $\text{SO}_2$  en partículas de aerosoles de sulfito y sulfato, genera especies químicas con mayores amenazas a la salud. Concentraciones atmosféricas mayores a 1ppm y mezcladas con material particulado pueden causar muerte en orden de miles.

### **2.4 MATERIAL PARTICULADO**

Se considera material particulado a las especies sólidas en forma granular ultrafina con diámetros de partícula en el orden de micrómetros. El material sólido con tamaño entre 2,5 y 10  $\mu\text{m}$  se considera partículas gruesas, son suspendibles en el aire y causan serios efectos de deterioro a la salud. La severidad del deterioro depende del origen químico del material particulado, pero dada su variabilidad, sus efectos se clasifican con lo que muestren estudios epidemiológicos.

La inhalación de material particulado está relacionada con infartos al corazón y enfermedades pulmonares, tanto en exposiciones de corto como de largo plazo. Las personas con enfermedades del corazón experimentarían dolores de pecho, palpitaciones, escases de aliento y fatiga, ante exposiciones de material particulado.

Las emisiones gaseosas de vehículos y equipos con motores diesel constituyen un principal problema como fuentes de material particulado y especies azufradas hacia la atmósfera. Más de media tonelada de material particulado al año son emitidas por motores diesel en Estados Unidos.

## **2.5 LEGISLACIÓN AMBIENTAL AL CONTENIDO DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES DIESEL**

Muchos países han generado legislación ambiental que impone restricciones a los máximos niveles permitidos de azufre en los combustibles. El grado de compromiso ambiental de los respectivos países determina el nivel de exigencia de su legislación. La Unión Europea implementó desde 1993 la Directiva 93/12/EEC para mitigar las emisiones de SO<sub>2</sub> [7]; la norma fue actualizada en 2003 y recientemente en 2009, reduciendo los niveles permitidos de azufre a 10 ppm [7-12]. Para otros países los niveles son [3]: Reino Unido 10-50ppm, Suecia 2-5ppm, Canadá 15ppm, EE.UU 15ppm, China 50ppm, México 500ppm, Chile 350ppm, Argentina 50ppm, Bolivia 50ppm. En la tabla 1 se muestran los niveles de azufre permitidos en diesel para distintos países con la fecha de implementación de la norma.

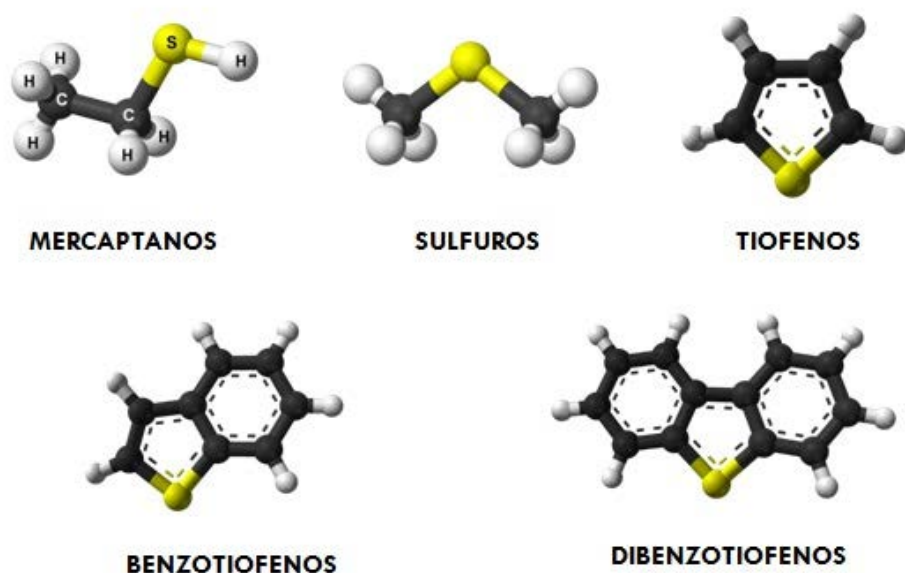
**Tabla 1.** Niveles Máximos de Azufre permitidos en diesel según distintas legislaciones a nivel mundial

Región	País	Azufre [ppm]	Año
Suramérica	Argentina	50	2008
	Brasil	500	2008
		50	2009
	Chile	350	2007
		50	2010
	México	500	2005
		15	2009
	Perú	50	2010
	Uruguay	50	2009
Colombia	1500/500	2006	
Asia (Pacífico)	China	500/50	2012
	Hong Kong	50	2007
	India	350/50	2010
	Taiwan	50	2007
	Australia	500/10	2009
Medio Oriente	Kuwait	2000/50	2010
	Arabia Saudí	800/10	2013
	Iran	50	2008
	Jordania	10000/350	2012
	Rusia	500/50	2010
Unión Europea	Alemania, Francia, Suecia	<10	2009
	Dinamarca		

Fuente: Stanislaus,A., Marafi,A., M. Rana. 2010. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal Today* 153 1–68.

## 2.6 COMPUESTOS AZUFRADOS PRESENTES EN CRUDO

Los combustibles diesel contienen una mezcla compleja de una amplia variedad de compuestos de azufre, con distintas reactividades. Para conseguir desulfuración profunda, es importante una clara comprensión del tipo de compuestos azufrados, su reactividad, cinética y mecanismo de HDS. Desarrollos recientes en técnicas instrumentales de separación y análisis cuantitativo han permitido determinar los compuestos azufrados individuales presentes en los combustibles diesel. Combinaciones de cromatografía de gases de alta resolución GC, detector de quimioluminiscencia selectivo al azufre (DQSA), detector fotométrico de llama en pulso, detector de emisión atómica, FT-ICR-MS, han sido utilizados para el análisis detallado de las distintas especies azufradas presentes en los combustibles diesel [12,21,22,46,77–81].



**Figura 2.** Clases de compuestos azufrados en crudos

La figura 2 muestra los distintos tipos de compuestos azufrados típicos de un Gasóleo ligero de Kuwait analizado con GC-DQSA. [82]. Los resultados indican un amplio número de compuestos individuales, que pueden clasificarse en dos grupos: benzotiofenos BT, con sustituyentes alquilo 1-7 carbonos; dibenzotiofenos

DBT, con sustituyentes alquilo 1-5 carbonos. La distribución de los alquil BT y alquil DBT, está asociada a sus temperaturas de ebullición. R-BT se encuentran en elevadas concentraciones para fracciones de crudo con temperaturas de ebullición menores a 300°C, y los R-DBT se encuentran por encima de 300°C. La fracción 300-340°C presenta alta concentración de C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-DBT junto a C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-BT.

La distribución de los compuestos de azufre depende principalmente del origen del petróleo, así como de las diferentes corrientes de refinería que entren a los reactores de cracking que producen el diesel.

Varios estudios han mostrado que la reactividad para los diferentes compuestos tiofénicos es significativamente diferente. La figura 3 muestra varios compuestos de azufre y sus velocidades de reacción como función del punto de ebullición. Es evidente que los BT y sus derivados de alquilo, pueden ser desulfurados a una velocidad mayor comparado con DBT y alquil DBT. Entre los isómeros de los alquil DBT, aquellos que contienen grupos alquilo más cercanos al átomo de azufre, denominados β-DBT (e.g. 4-MDBT, 4,6-DMDBT, 4,6-MEDBT) son los menos reactivos y los más difíciles de hidrodesulfurar [27,29,30].

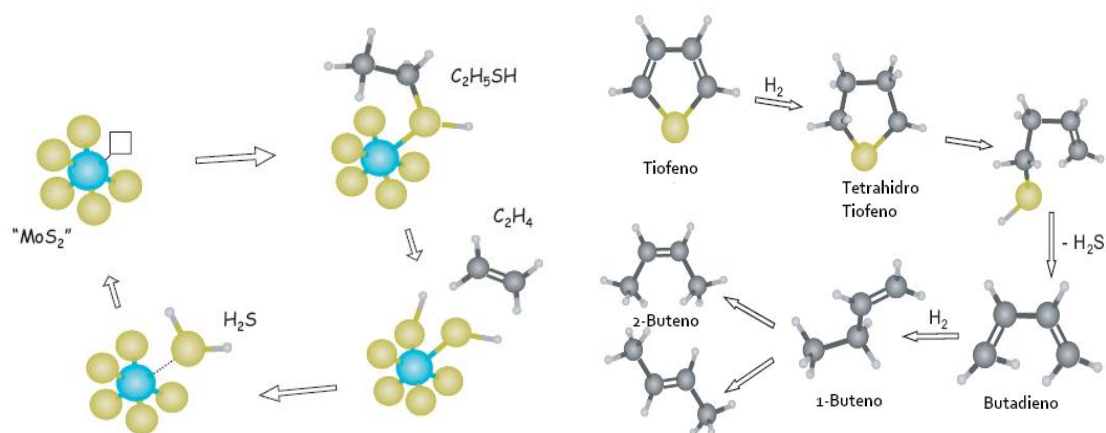
En los sistemas catalíticos convencionales CoMo, NiMo sobre alúmina, 4,6-DMDBT es de 4 a 10 veces menos reactivo que DBT [22,29,47,88–94]. El tamaño del grupo alquilo en la posición 4 y 6, cerca al átomo de azufre en el DBT, tiene un gran efecto sobre la reactividad de alquil DBT [95]. Por ejemplo, la conversión de 4,6-Dipropil DBT es 7 veces menor comparada con 4,6-DMDBT. La resistencia de este tipo de moléculas está relacionada con el impedimento que ocasionan las cadenas alquílicas para que el azufre entre en contacto con el catalizador.

Los calores de adsorción de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, y 2,8-DMDBT, sobre un catalizador NiMo son 12, 20 and 21 kcal/mol, respectivamente, sugiriendo que los grupos metilo del anillo aromático funcionan como donantes de electrones.

Cuando el contenido de azufre en los combustibles debe reducirse a niveles ultra bajos mediante hidrotratamiento catalítico, incluso los compuestos muy refractarios a la desulfuración como los DMDBT deben ser removidos. Estudios cinéticos con DBT Y 4,6-DMDBT han demostrado que los alquilo sustituyentes en las posiciones 4,6 reducen la reactividad de HDS y de las rutas preliminares de hidrogenación.

## 2.7 HIDROTRATAMIENTO Y HIDRODESULFURACIÓN

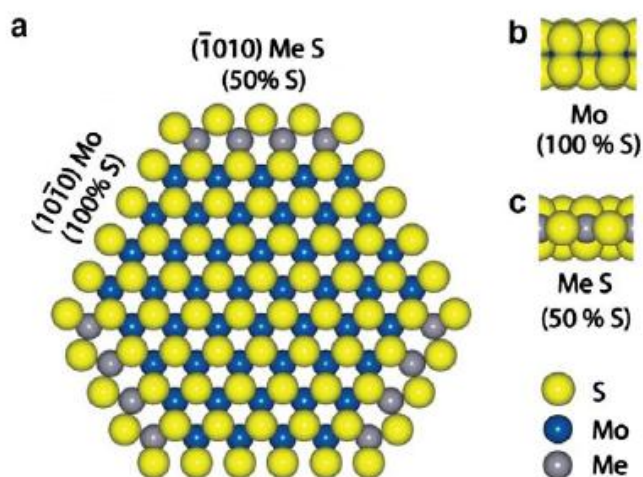
El hidrotratamiento consiste en la remoción de los átomos no deseados (N, O, S, Metales) presentes en los compuestos del petróleo y reemplazarlos por hidrógeno en una reacción de hidrogenólisis. La fase activa más utilizada para HDS son los sulfuros de Molibdeno o Tungsteno, siendo el primero el de de más amplio uso. Para aumentar la actividad de HDS se utilizan metales promotores como Ni, Co o Fe. Las fases activas impregnan sobre soportes oxídicos, tales como alúmina, sílice, titania, zirconia, carbón activado, entre otros, que mejoran las propiedades mecánicas y térmicas de la fase activa.



**Figura 3.** Representación esquemática del mecanismo de HDS de etilmercaptano sobre MoS<sub>2</sub> (izquierda) y tiofeno sobre MoS<sub>2</sub> (derecha).



Si bien las fases activas son sulfuros de molibdeno con un metal promotor, para el caso particular de la promoción con hierro, y debido a la rápida velocidad de oxidación del hierro, en la preparación de catalizadores FeMo estos no se sintetizan directamente como sulfuros, sino que deben convertir primero en óxido de molibdeno y hierro, y posteriormente, se convierten a sulfuro *in situ*, mediante la exposición a una corriente de  $H_2/H_2S$ , o de alguna otra atmósfera reductora y sulfurante.

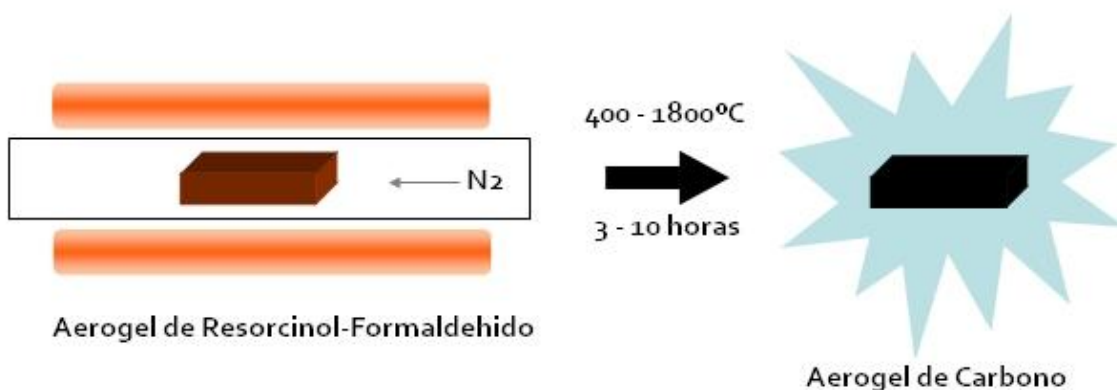


**Figura 4.** Diagrama de un cristal de MoS<sub>2</sub> promovido con algún metal.

El efecto de los metales promotores sobre el cristal de MoS<sub>2</sub> está relacionado con el efecto que tiene la presencia de aquellos sobre la geometría del cristal de MeMoS<sub>2</sub> formado. En general el cristal de MoS<sub>2</sub> es triangular, y la presencia de metales promotores hace que estos trunquen la normal nucleación de los cristales hacia una figura triangular, y se coloquen en los bordes, formando una hexagonal, tal como se muestra en la figura 4. Dependiendo del metal promotor utilizado, así será la longitud de estas fronteras de metal promotor, siendo mayor para el metal menos promotor que es el hierro, siguiendo el cobalto y por último el níquel, con el mejor efecto.

## 2.8 CARBON NANOPOROSO

Los materiales utilizados como soporte en los sistemas catalíticos deben cumplir con dos requerimientos básicos: elevada área superficial, y resistencia térmico-mecánica satisfactoria. Los carbones activados son materiales que satisfacen dichos requerimientos. De hecho, el carbón activado presenta áreas superficiales tan elevadas, así como capacidad de interacción electrostática a nivel de superficie, que suele utilizarse como material para adsorción de especies químicas, y suele vérselo aplicado en sistemas de remoción de impurezas, sistemas de tratamiento de residuos, así como en sistemas catalíticos donde actúa como soporte. El nivel de porosidad de estos materiales, determina el área superficial de los mismos. Un material muy poroso presenta áreas superficiales elevadas, aunque por otro lado elevadas porosidades implican redes reticulares muy finas que son susceptibles de colapsar por efectos térmicos, fenómeno denominado *sinterización*.



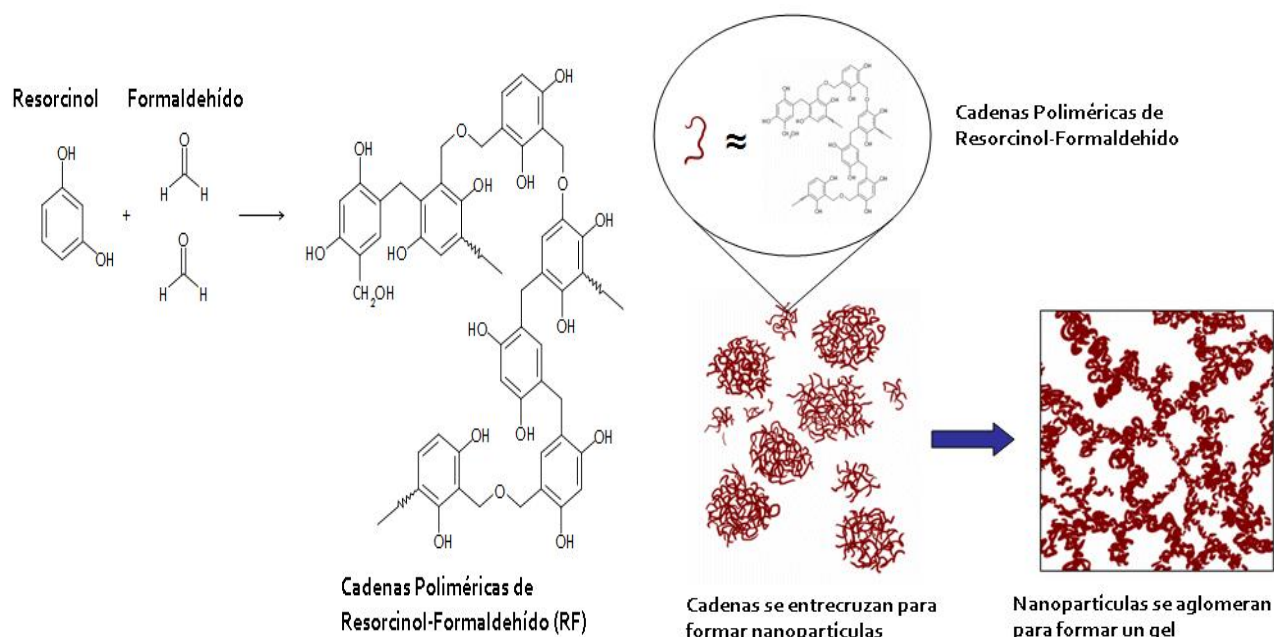
**Figura 5.** Obtención de carbón nanoporoso por pirólisis de gel resorcinol-formaldehído

Hasta la fecha se han desarrollado métodos muy diversos para sintetizar materiales sólidos con estructura ordenada y predeterminada. Esto se ha aplicado principalmente en el campo de la síntesis de óxidos metálicos y en la síntesis de carbones. Para la obtención de estos últimos el procedimiento consiste en sintetizar un material orgánico con regularidad, y someterlo a un proceso de

pirolisis para carbonizarlo. La síntesis puede hacerse sobre algún tipo de material adicional que funciona a manera de plantilla, prestando la estructura deseada al material que va siendo sintetizado.

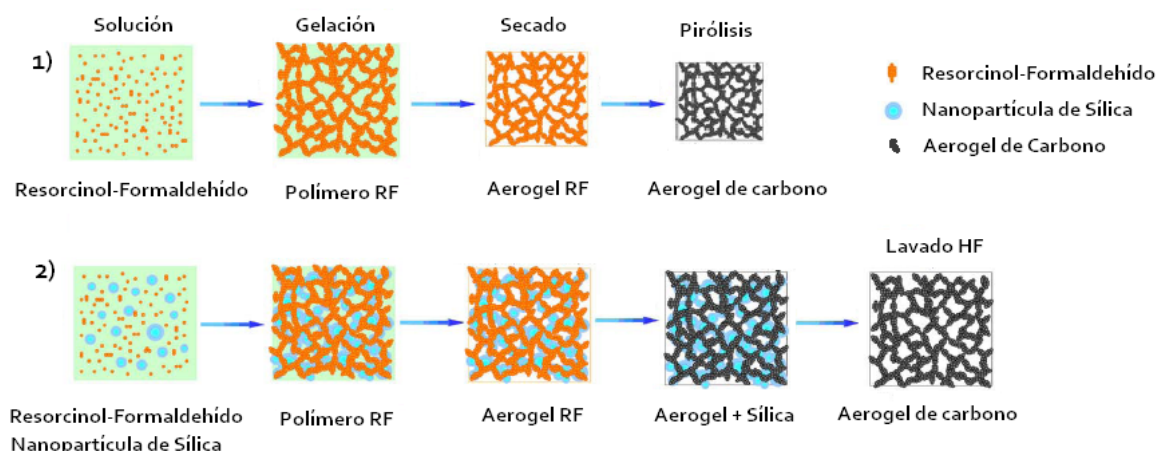
## 2.9 AEROGEL DE RESORCINOL-FORMALDEHIDO

El material orgánico de estructura regular que se sintetiza para la obtención del carbón suele ser un aerogel de Resorcinol-Formaldehído. Cuando se ponen en contacto estas dos sustancias puras, la doble funcionalidad del resorcinol permite que ocurra una polimerización por reacción en etapas o pasos (una de las dos clases de polimerización, la otra es mediante reacciones en cadena). Este tipo de reacciones se denominan de condensación o policondensación, y proceden mediante la formación gradual de dímeros, trímeros, tetrámeros, etc., entre otros.



**Figura 6.** Reacción de polimerización resorcinol-formaldehído (izquierda). Formación de nanopartículas y transición sol-gel (derecha).

Conforme se va desarrollando la polimerización las cadenas poliméricas se conglomeran formando gránulos a nivel mesoscópico, y un sol a nivel macroscópico. El posterior entrecruzamiento de los gránulos da lugar a estructuras reticuladas, que finalmente dan la apariencia de un gel.



**Figura 7.** Obtención de aerogel de carbono por síntesis en plantilla de gel resorcinol-formaldehído

La polimerización entre resorcinol y formaldehído procede de manera espontánea, y solo es necesario un medio acuoso, agitación y temperaturas entre 60-80°C para que la reacción ocurra. En ocasiones suele catalizarse con sales de sodio, pero este método es inadecuado para la presente investigación, dado que la presencia de heteroátomos diferentes a los metales activos (molibdeno y hierro) afectará el comportamiento catalítico del material y por tanto entregará los resultados del sistema de interés enmascarados dentro de un sistema perturbado por la presencia del sodio.

La síntesis del gel RF por sí sola ya entrega un material estructurado y de porosidad considerable. Pero tal como se mencionó antes, la utilización de materiales adicionales durante la síntesis permite controlar aun más la estructura del material sintetizado. Los geles de RF suelen presentar mesoporosidad, la cual puede convertirse en nanoporosidad si durante la síntesis se utiliza una

suspensión de material nanocoloidal como la sílice en dicha presentación. Este material se puede remover de la matriz al final de la pirolisis mediante un lavado en ácido fluorhídrico.

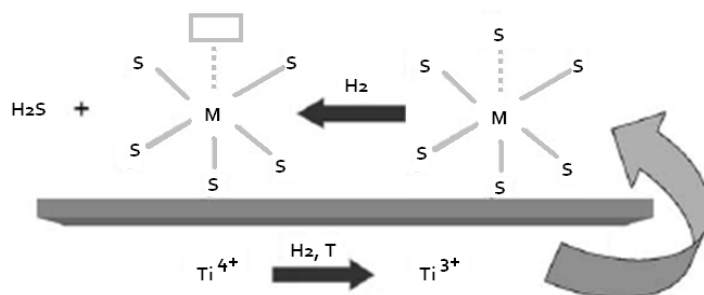
## **2.10 CARBÓN NANOPOROSO COMO SOPORTE CATALÍTICO**

Los carbones obtenidos por pirólisis de aerogeles de Resorcinol-Formaldehído, como materiales de alto desempeño, han adquirido interés para su aplicación como soportes de fases activas catalíticas. Hasta la fecha, se han empleado tres métodos de incorporación de las especies metálicas en la matriz carbonosa. El primero, mediante la disolución directa del precursor metálico en la mezcla inicial Resorcinol-Formaldehído [126-131]. El segundo, utiliza un derivado del resorcinol que contenga una entidad de intercambio iónico, que pueda ser polimerizada mediante la técnica sol-ge. La unidad repetitiva del polímero orgánico contiene sitios de enlace para iones metálicos, asegurando la dispersión uniforme del metal dopante [132]. La tercera estrategia, consiste en depositar el precursor metálico sobre el carbón, sea por técnicas como impregnación incipiente, adsorción, sublimación o deposición supercrítica [133-137].

El desempeño catalítico de carbones nanoporosos dopados con fases activas metálicas, ha sido estudiado en pocos casos hasta la fecha [127,135,138,139]. Los primeros estudios estuvieron dedicados al comportamiento de fases basadas en óxidos de cromo, molibdeno y tungsteno para la isomerización del 1-buteno [127]. Carbones dopados con Cobalto, se han utilizado como catalizadores para el crecimiento de nanotubos de carbono mediante descomposición de CO a 860°C [138], dado que las nanopartículas de cobalto son utilizadas frecuentemente en la síntesis de nanofilamentos. Mukai et al. [139] utilizaron heteropoliácidos tipo Keggin inmovilizados en la matriz Resorcinol-Formaldehído para la síntesis de metil-terbutil-eter a partir de metanol y terbutil-alcohol. También se han utilizado catalizadores de platino soportados en carbón nanoporoso para combustión de tolueno [135].

## 2.11 DIOXIDO DE TITANIO COMO SOPORTE CATALÍTICO PARA HDS

La existencia de las especies azufradas refractarias a la desulfuración ha hecho que se intenten nuevos enfoques en la preparación de catalizadores. La alternativa más obvia consiste en utilizar otra fase activa, tales como carburos, nitruros, fosfuros, o metales en transición diferentes de Mo y W. La otra alternativa, no tan aparente, es la utilización de otros materiales de soporte, que puedan presentar propiedades de interacción con la fase activa de manera que generen efectos electrónicos nuevos y ojalá benéficos a la hidrodesulfuración. Se han utilizado óxidos diferentes de alúmina tales como  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , los cuales han entregado resultados promisorios [72] aunque su poca estabilidad térmica y una relativamente baja área superficial (relativa a soportes como la alúmina) ha evitado su aplicación a nivel industrial.



**Figura 8.** Representación del efecto del  $\text{TiO}_2$  sobre la actividad HDS de  $\text{MoS}_2$

Diversas investigaciones han mostrado recientemente que los catalizadores basados en soportes de  $\text{TiO}_2$  presentan en general mayor actividad que aquellos soportados en alúmina para la hidrodesulfuración de los compuestos refractarios. Estas moléculas son hidrodesulfuradas mediante varias rutas de reacción, siendo la pre-hidrogenación una de las más importantes. De manera que la explicación dada a la mayor actividad de los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  se ha basado en relacionarla con un aumento en la actividad de pre-hidrogenación. Adicionalmente se han postulado otros fenómenos: mayor dispersión de la fase activa, mayor acidez, mayor sulfurabilidad o reducibilidad, entre otras [14,20,26-

30]. También existe evidencia de que el  $\text{TiO}_2$  no es un soporte inerte para HDS. En comparación a  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el  $\text{MoS}_2$  soportado en  $\text{TiO}_2$  presenta 4 veces mayor actividad en HDS de tiofeno [14]. Paradójicamente la actividad de HDS de tiofeno de CoMo o NiMo sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , comparada con CoMo o NiMo sobre  $\text{TiO}_2$ , este último presenta apenas 2,2 veces mayor actividad. Este hallazgo sugiere un efecto sinérgico más del  $\text{TiO}_2$  con el Mo que con los metales promotores Co y Ni.

## **2.12 ESTADO DEL ARTE**

### **2.12.1 SISTEMAS CATALÍTICOS TRADICIONALES**

Los catalizadores más utilizados en procesos de hidrodesulfuración son sistemas basados en disulfuros de Molibdeno,  $\text{MoS}_2$  [19,20]. Este compuesto solo, no presenta una actividad sobresaliente para HDS entre los sulfuros de metales de transición [20,21]; pero su amplia utilización se debe al relativo bajo costo del Molibdeno, y a que numerosos estudios han demostrado que otros metales como Cobalto y Níquel, al ser combinados con el  $\text{MoS}_2$ , incrementan su actividad de HDS en órdenes de magnitud [21]. Este tipo de sistemas catalíticos han probado ser muy activos para procesar crudos convencionales (livianos), sin embargo, presentan baja actividad frente a los compuestos de azufre altamente refractario, como benzotiofenos y dibenzotiofenos [17]. Para incrementar la actividad y selectividad de un catalizador ante un grupo de compuestos resistentes, existen dos factores de rigor que suelen analizarse: la selección de un metal promotor y de un soporte adecuado [20,22].

### **2.12.2 HIERRO COMO METAL PROMOTOR**

Existe un modelo ampliamente aceptado en la literatura, que describe la fase activa del catalizador de  $\text{MoS}_2$  promovida con Cobalto o Níquel, el llamado nanocluster tipo Co-Mo-S o Ni-Mo-S [20,23-24]. Esta estructura es análoga al nanocluster  $\text{MoS}_2$  pero con átomos de Co o Ni sustituidos en los bordes del cristal

[25]. Mediante espectroscopia Mössbauer se ha encontrado evidencia de una fase activa análoga con Hierro, Fe-Mo-S [20,26-28]. Debe resaltarse que el papel del Hierro en la actividad del catalizador de MoS<sub>2</sub> no apunta en una única dirección. Las estructuras Fe-Mo-S presentan ligeramente una menor actividad respecto al MoS<sub>2</sub> [28], cuando ambos catalizadores se encuentran no soportados. Sin embargo, al utilizarse carbón activado como soporte, el Hierro tiene un efecto promotor sobre el MoS<sub>2</sub> [29].

Las primeras aplicaciones del hierro en procesos de hidrodesulfuración se encuentran en la literatura de patentes [30]. Entre las décadas de 1930 y 1960 se generaron estudios sobre hidrodesulfuración de tiofeno, específicamente en procesos de purificación de benceno [31,32] y hornos de coque [33]. Ninguna de estas aplicaciones se refería a hidrotreamiento de fracciones de crudo. En patentes generadas entre 1976 y 1980 se incluyen diversas aplicaciones de otra índole. Aunque se menciona al hierro como componente de los sistemas catalíticos, no se hace mención al tipo de compuestos azufrados hidrotreamados por el sistema (se reporta azufre total). Patentes recientes (2001 y 2010) describen procesos de hidrodesulfuración sobre fracciones de crudo específicas: diesel gasoil [38], y nafta de craqueo catalítico [39,40]. Estos trabajos no pormenorizan la utilización singular del hierro como metal promotor del sistema catalítico, sino que lo incluyen dentro de un grupo de metales con actividad para HDS demostrada, tales como los del grupo VI-B (Mo o W) y VIII (Fe, Co o Ni). No reportando actividad de HDS de tiofeno en particular, sino remoción de azufre total.

Es en las publicaciones de revistas científicas donde se encuentran estudios detallados y específicos sobre el papel del hierro como metal promotor en procesos de hidrodesulfuración de Tiofeno y sus derivados. McCarty et al. [41] prepararon múltiples catalizadores bimetalicos basados en Mo-X (X=Fe, Co, Ni, Cu, Ag y otros metales nobles). Para el Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> obtuvieron similar actividad de HDS de tiofeno comparado con Ni<sub>1.5</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> y Co<sub>1.5</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (0.14, 0.18 y 0.15x10<sup>-8</sup>m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> actividad de tiofeno a 573K relativa a MoS<sub>2</sub>, respectivamente). Bartsch y Tanielian [42] estudiaron la hidrodesulfuración de benzotiofeno y dibenzotiofeno



disueltos en n-dodecano mediante catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando pre-reducción en hidrógeno (2 L/h a  $20^\circ\text{C}$ ) a varias temperaturas (300, 400, y  $500^\circ\text{C}$ ). Al compararlos con sistemas  $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el sistema de Hierro presentó menor actividad para la hidrogenólisis de benzotiofeno pero igual actividad para dibenzotiofeno a  $400^\circ\text{C}$ . Ramselaar et al. [43] prepararon catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportados en carbón, y determinaron su actividad para HDS de Tiofeno. En su trabajo se muestra una correlación entre la actividad de HDS por mol de Fe y el tamaño promedio de partícula de  $\text{FeS}_2$ , el cual depende del método de preparación del óxido precursor. Para contenidos de Fe a partir de 2.7% p/p, se produce un fortalecimiento de la interacción entre las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el soporte, proporcionando mayor estabilidad térmica.

Galarraga y Ramírez de Agudelo [44] prepararon catalizadores basados en  $\text{FeMo-Al}_2\text{O}_3$  y tras haberlos presulfurado ( $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  relación 10:1, a  $350^\circ\text{C}$  por 3h) realizaron su caracterización. Se detectó por difracción de rayos X la presencia de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeMoO}_4$  y  $\beta\text{-FeMoO}_4$  en los precursores catalíticos, así como  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  hexagonal y  $\text{Fe}_x\text{Mo}_y\text{S}_z$  por espectroscopía Mössbauer en los catalizadores presulfurados. Quartararo et al. [45] determinaron la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de benzotiofeno y dibenzotiofeno de varios sulfuros monometálicos, entre ellos el hierro, soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se obtuvo una curva similar a la curva de volcanso para los sulfuros no soportados [45], sugiriendo que el soporte de alúmina no tiene influencia en la forma de la curva. La actividad de HDS de dibenzotiofeno para el  $\text{FeS}_2$  fue comparable a la de  $\text{NiS}_2$ , aunque fueron menores comparadas con metales más nobles como Ru, Mo y Re. Los catalizadores basados en Ni, Mo, Fe, Cu y Mn presentaron buen grado de sulfuración, en contraposición a una pobre sulfuración para Ru, Re y Zn.

También se ha ensayado la actividad de HDS para catalizadores basados en Hierro y otros metales. Scott et al. [46] determinaron la actividad de HDS de Tiofeno en catalizadores  $\text{FeV}$  sulfurados no soportados. Se detectó la formación de  $\text{Fe}_{0.85}\text{S}$  y  $\text{V}_{0.74}\text{S}$ . La actividad de HDS de estos catalizadores sólo es

considerable a 30%p/p de Fe. También se comprobó que  $V_{0.74}S$  presenta actividad de HDS similar al  $MoS_2$ .

Bezverkhyy et al. [47] prepararon una serie de Pentlanditas altamente dispersas, entre ellas  $FeCo_8S_8$  y  $Ni_{4.5}Fe_{4.5}S_8$ . Para el catalizador de NiFe se obtuvo la más baja actividad de HDS de tiofeno. Por otro lado, el catalizador de FeCo presentó actividad similar al catalizador de NiCo, sugiriendo al igual que los resultados de Quartararo et al. [45] que el hierro posee grado de actividad de HDS equiparable al del níquel en catalizadores bimetálicos. Isoda et al. [48] prepararon catalizadores de Fe, Ni y Co soportados en zeolitas Y desaluminadas. Las zeolitas cargadas con Ni presentaron la mejor selectividad hacia alquilbenzotiofenos. Las zeolitas con Co y Fe presentaron menor actividad, decreciente en el mismo orden, aunque las tres zeolitas lograron reducciones de benzotiofeno hasta 50ppm a temperaturas entre 340-380°C.

### **2.12.3 ÓXIDOS O MEZCLAS DE ÓXIDOS EMPLEADOS COMO SOPORTE CATALÍTICO EN HDS**

La selección del material de soporte es una variable clave en la preparación de catalizadores activos y selectivos. Este debe presentar propiedades mecánicas y de textura adecuadas, estabilidad a altas temperaturas, y elevada área superficial para asegurar amplia dispersión de los metales activos. A través de los años se han utilizados una gran variedad de soportes para sistemas catalíticos de HDS:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , zeolitas, arcillas,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$  entre otros [49-52]. De cualquier forma, entre tales materiales, el  $Al_2O_3$  es el más utilizado como soporte en sistemas catalíticos.

Entre 1978 y 1986 se publicaron una serie de trabajos que mostraban un creciente interés en el carbón activado como soporte para catalizadores de HDS [53-64]. Entre sus ventajas potenciales se encuentran: bajo costo y fácil recuperación del metal activo mediante combustión del carbón [53,54]. Vissers et al. [59] al igual

que Ledoux et al. [63] reportaron actividad para HDS de Tiofeno en sulfuros de metales en transición de primera, segunda y tercera fila, soportados en carbón activado. Los sistemas catalíticos soportados en carbones han mostrado ser menos sensibles a desactivación por formación de coque [58,60]. También se ha reportado que la utilización de soportes relativamente inertes como el carbón, que presentan poca interacción con el metal activo en comparación a soportes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ , incrementa la actividad de HDS de Tiofeno en  $\text{MoS}_2$  promovido y no promovido [56, 57, 61, 62]. Groot et al. [66] mostraron que catalizadores  $\text{FeS}_2$  soportados en carbón activado, para cargas del metal hasta 2.0 átomos/ $\text{nm}^2$  de área superficial de soporte, presentan mayor actividad de HDS a presión atmosférica comparado con  $\text{MoS}_2$  soportado en carbón. Esto indica que catalizadores basados en sulfuros de hierro y soportados en carbón activado, son sistemas de bajo costo que podrían utilizarse en procesos de HDS de Tiofeno y sus derivados.

Recientemente, Puello-Polo y Brito [67, 68] han investigado la actividad de HDS de Tiofeno, utilizando carbón activado como soporte y carburos de FeMo, CoMo y NiMo, como fases activas. En el primer trabajo [67] averiguaron la función del tipo de precursor catalítico (sulfatos vs nitratos) y del método de síntesis de los catalizadores (tradicional vs carbotérmico) en la actividad de HDS. Los catalizadores derivados de sulfatos mostraron elevada actividad inicial, aunque se desactivaron fuertemente durante los primeros 40 minutos de reacción; los catalizadores derivados de nitratos presentaron mayor estabilidad, aunque una menor actividad durante las 3 horas de prueba.

Otras líneas de evidencia sugieren que sistemas catalíticos soportados en óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) presentan mayor actividad de HDS inicial comparados con catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [51, 69, 70]. Spojakina et al. [72] determinaron la HDS de tiofeno de catalizadores FeMo en soportados en  $\text{TiO}_2$ , a diferentes concentraciones de Fe y Mo, utilizando heteropoliácidos como precursores. Se constató un efecto sinérgico dado por el soporte al catalizador de sólo Mo, mayor

en el caso de 6%p/p Mo que para 12%p/p Mo. La mayor actividad de HDS se obtuvo introduciendo Fe en una relación Fe/Mo= 0.1. Por otro lado, Barbosa et al. [72] determinaron la actividad de HDS de tiofeno en sistemas FeMo, no soportados, y soportados al 6%p/p en carbón activado y TiO<sub>2</sub>. Se confirmó el efecto promotor del Fe sobre Mo, y los resultados sugieren la aplicabilidad de la Titania como soporte con elevada actividad catalítica.

#### **2.12.4 USO DE CARBÓN NANOPOROSO COMO SOPORTE EN HDS**

Los materiales nanoporosos han recibido mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en procesos industriales [73-75]; ejemplo de este tipo de materiales son: carbones activados, minerales arcillosos, geles inorgánicos tipo sílica gel, alúmina activada, y zeolitas de aluminosilicatos. Estos sólidos con porosidad nanométrica son materiales de alto desempeño, dada su elevada área superficial [74, 75]. Recientemente se han propuesto diversos métodos para sintetizar y controlar la estructura porosa de estos materiales. Entre estos se encuentran: impresión de sílica coloidal, patronaje de microesferas, y andamiaje en sílica mesoporosa [76-80]. En el frente de este campo, materiales como carbones ordenados mesoporosos [81, 82], microporosos [83-86] y zeolitas mesoporosas uniformes han sido sintetizados [87].

En particular, el proceso sol-gel ha cobrado importancia en la síntesis de aerogeles, que son materiales con elevada continuidad porosa [83]. Pekala et al. [88, 89] prepararon exitosamente aerogeles de carbón. Estos son carbonizados a elevada temperatura en una atmósfera inerte (e.g. 800°C, Nitrógeno), partir de aerogeles de polímeros orgánicos. Dada su alta área superficial, y estructura porosa fácilmente controlable, estos materiales tienen aplicación potencial como soportes catalíticos.

Aerogeles de carbón se forman tras la pirólisis de aerogeles poliméricos como la mezcla resorcinol-formaldehído. El aerogel de carbón presenta una forma

monolítica, apariencia brillante y densidad  $0.04-1.3 \text{ g/cm}^3$  [90]. Su estructura y propiedades dependen de la aglomeración uniforme de las partículas esféricas de carbón. Cada partícula individual de carbón contiene una malla entrelazada de placas cristalinas con pequeños poros de aproximadamente  $0.6 \text{ nm}$  [92]. El aerogel de carbón resultante presenta un área superficial de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de mesoporos de  $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

### **2.12.5 INFLUENCIA DE LA SAL PRECURSORA**

Es un hecho establecido en la práctica industrial y en la investigación científica de materiales catalíticos, que el tipo de sal precursora fuente del metal activo, tiene un efecto significativo sobre el desempeño del catalizador final [92-97]. Variables como actividad, selectividad, desactivación, entre otras se ven influenciadas por el tipo de sal precursora utilizada [92-97]. Impurezas y subproductos de reacción generados según la utilización de una sal determinada, deben ser minimizados y no participar ampliamente en el bloqueo de los sitios activos en la estructura del catalizador. Para ayudar a interpretar los resultados experimentales, los trabajos más recientes hacen uso de simulaciones moleculares DFT para dilucidar las causas fenomenológicas a partir de primeros principios [100].

En la preparación de catalizadores de molibdeno la sal precursora más utilizada es el heptamolibdato de amonio [41-48, 67, 72, 94,96-101]. El uso extendido de este precursor se basa en los resultados satisfactorios obtenidos con dicha sal, en términos de estructura cristalina y dispersión de las fases activas, además de su disponibilidad económica y facilidad de manejo. Para los catalizadores basados en hierro, el tipo de sales precursoras utilizadas es más amplio. En la literatura se encuentran nitratos [42-44,46,48,67,68,72,94,96,97], sulfatos [47,67,68,97,101], cloruros [96,101], heteropoliácidos [71], oxalatos [99,100], entre otros menos comunes como citrato amónico [98], ftalocianina [97] y carbonato de hierro [97]. Como se puede inferir del número de fuentes referenciadas arriba, los precursores de nitrato y sulfato de hierro son los más utilizados. Compuestos como acetato de

hierro y acetilacetonato de hierro podrían también utilizarse como precursores catalíticos para sistemas de HDS. Debido a que estos dos precursores presentan una baja representación en la literatura, podría investigarse el nivel de actividad de los catalizadores de HDS preparados a partir de los mismos como precursores, y compararlos con los catalizadores más comunes de nitratos y sulfatos.

#### **2.12.6 INFLUENCIA DEL AGENTE SULFURANTE EN LAS REACCIONES HDS**

Otro aspecto fundamental en los procesos catalíticos de hidrodesulfuración consiste en la aplicación del agente sulfurante. Para que los sistemas catalíticos bimetalicos como CoMo, NiMo, FeMo o NiW presenten su mayor actividad, estos deben ser 'presulfurados' antes de llevar a cabo las reacciones de HDS [104]. El proceso de presulfuración consiste en llevar la fase metálica del metal activo a disulfuro metálico, formando la fase activa útil para HDS. Existen dos métodos comunes para este fin: sulfuración en fase gaseosa y sulfuración en fase líquida [104]. La sulfuración en fase gaseosa consiste en hacer pasar una corriente de H<sub>2</sub>S (o CS<sub>2</sub>)/H<sub>2</sub> sobre el catalizador a 400°C durante 2h [42-48]. Este es el tipo de presulfuración más aplicado en investigación científica, no obstante, en la práctica industrial rara vez se utiliza este método, y en su lugar se utiliza agentes sulfurantes en fase líquida [105]. Adicional a H<sub>2</sub>S y CS<sub>2</sub>, otro tipo de agentes sulfurantes son: mercaptanos, polisulfuros y sulfóxidos [104]. La cantidad de azufre que se proporciona al catalizador depende de las relaciones estequiométricas derivadas del contenido de metal activo. Es común aplicar un exceso para garantizar sulfuración completa.

Se ha mostrado que la sulfuración mediante compuestos organosulfurados, como dimetildisulfuro (DMDS) y dimetilsulfuro (DMS), genera catalizadores con mayor actividad en comparación a la sulfuración con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> [105]. Tanto DMDS como DMS son utilizados comúnmente en la práctica industrial, y de manera más reciente en la investigación científica. Tuxen et al. [105] han encontrado por

microscopía de efecto túnel STM que el tipo de agente sulfurante afecta el tamaño y forma de los clusters resultantes de MoS<sub>2</sub>. En otros trabajos por Hui et al. [106-108] se ha utilizado tiosulfato de amonio como sulfurante, para catalizadores de Mo en HDS de tiofeno. Sus resultados demuestran una menor actividad de HDS comparado con la presulfuración con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>. Las causas de esta diversidad en actividad catalítica es aún materia de especulación. Los trabajos más recientes [105] han utilizado simulaciones moleculares DFT para dilucidar las causas de tales efectos a partir de primeros principios. Hasta la fecha, no se ha investigado el efecto de las distintas clases de agentes sulfurantes en la actividad catalítica de HDS de catalizadores basados en FeMo.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

El diseño metodológico de la propuesta se abordó en dos grandes etapas: la primera fue la síntesis de los materiales, empleando métodos de coprecipitación, secado al vacío y calcinación. Dichos materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (FTIR). En la segunda etapa se determinó la actividad catalítica de los materiales preparados en reacciones de HDS de tiofeno.

#### **3.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES DE SOPORTE**

##### **3.1.1 SÍNTESIS DE CARBÓN NANOPOROSO**

El procedimiento de síntesis y carbonización empleado sigue aquel descrito por Barbosa et al. [73]. Una mezcla 1:2 de Resorcinol (99%, reactivo ACS) y Formaldehído (37 % p/v) solución acuosa, (reactivo ACS) de adición a una solución acuosa coloidal de Sílica sol (Ludox HS-40, Aldrich, 40 % p). El pH inicial se ajustó hasta 8 con NaOH 1 N, y la mezcla de reacción se llevó a 85°C durante 8 días, hasta obtener un aerogel de resorcinol-formaldehído (gel R-F). La mezcla resultante se secó a 85°C por 2 días al aire libre. Posteriormente, el aerogel resultante se pirolizó desde temperatura ambiente hasta 850°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y se mantuvo esta temperatura por 3h en atmósfera de N<sub>2</sub>. Para remover el agregado de sílica en la matriz de carbón, la mezcla se agitó en una solución acuosa de HF al 48% en peso (J.T.Baker) por 12h, seguida por filtración y lavado con agua desionizada, hasta pH del filtrado aproximadamente de 7. La relación molar de los reactivos resorcinol: formaldehído: sílica: agua fue de 1:2:7.5:86.

##### **3.1.2 OXIDO DE TITANIA MESOPOROSO**

Dentro de los intereses del trabajo de investigación, la preparación de materiales novedosos se centró en las síntesis del carbón activo. Por otro lado, el material de



óxido de titanio utilizado fue un soporte de fuente comercial. Se empleó  $\text{TiO}_2$  degussa P-25 que posee un tamaño de poros alrededor de 50 nm.

### 3.2 OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO Y MOLIBDENO MEDIANTE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA E IMPREGNACIÓN

Los sistemas catalíticos se prepararon según el procedimiento descrito por Barbosa et al [73]:

**Trióxido de Molibdeno:  $\text{MoO}_3/\text{C}$**  se preparó por descomposición térmica de heptamolibdato de amonio a  $500^\circ\text{C}$  por 20 h.

**Molibdatos de Hierro:  $\text{FeMoO}_4$**  se preparó por mezcla de 100ml de sulfato ferroso amónico 0.5M, pH 4,0 y  $80^\circ\text{C}$ , con 100 mL de Heptamolibdato de amonio 0.25M, pH= 5,0 y  $80^\circ\text{C}$ , hasta pH final de 7, formándose un precipitado café-verdoso. Se dejó envejecer por 2h; se filtró a  $80^\circ\text{C}$  y se lavó con agua caliente hasta total neutralidad. El precipitado se secó a  $110^\circ\text{C}$  durante 4h.

**Impregnación:** El sólido café verdoso del inciso anterior fue la base para preparar todos los catalizadores de FeMo(II)/soporte (3-8%), FeMo(III)/soporte (3-8%) usando impregnación incipiente. El soporte fue puesto en agitación dentro de una mezcla agua-etanol 80:20 agitando por 2 horas y se secó a  $120^\circ\text{C}$  por 12 horas.

### 3.3 SULFURACIÓN DE LOS PRECURSORES CATALÍTICOS

Previo a los ensayos de actividad catalítica los catalizadores fueron sulfurados (llevados de estado óxido a estado sulfuro) exponiéndolos a una corriente de 1%vol  $\text{CS}_2/\text{H}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  durante 2h [42-48].

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores se caracterizaron utilizando Difracción de Rayos X (XRD). El análisis XRD se realizó utilizando un difractómetro SIEMENS D-5005 con fuente de radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $1.5456 \text{ \AA}$ ) en un intervalo de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. La identificación de las diferentes fases se realizó utilizando la librería JCPDS con diferentes tarjetas para

los elementos y compuestos correspondientes (Fe, Mo, MoO<sub>3</sub>, FeMoO<sub>4</sub>, Carbón activo, TiO<sub>2</sub>), tal como se describe en las referencias [67-68].

Los análisis de espectroscopía infrarroja FTIR-MIR, se utilizó un equipo Nicolete Magna IR 560, en un rango de 4000 cm<sup>-1</sup> a 500cm<sup>-1</sup>, y la técnica de elaboración de pastillas en KBr.

### **3.5 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA**

Las pruebas de hidrodeshidrosulfuración se realizaron de acuerdo con Barbosa et al. [73], en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, a 400°C y presión atmosférica (ver fotografías en los anexos). Las condiciones de operación fueron: 250mg de catalizador (aproximadamente); flujo de mezcla gaseosa Tiofeno/H<sub>2</sub> (2.27 mol% Tiofeno) de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. El contenido de tiofeno durante el transcurso de reacción fue monitoreado utilizando un cromatógrafo de gases con detector PID y curva de calibración, con muestreo cada 10min, con la finalidad de determinar el porcentaje de conversión de tiofeno sobre los catalizadores, como función de la concentración de Fe y el tipo de soporte utilizado (TiO<sub>2</sub> y Carbón Activo).

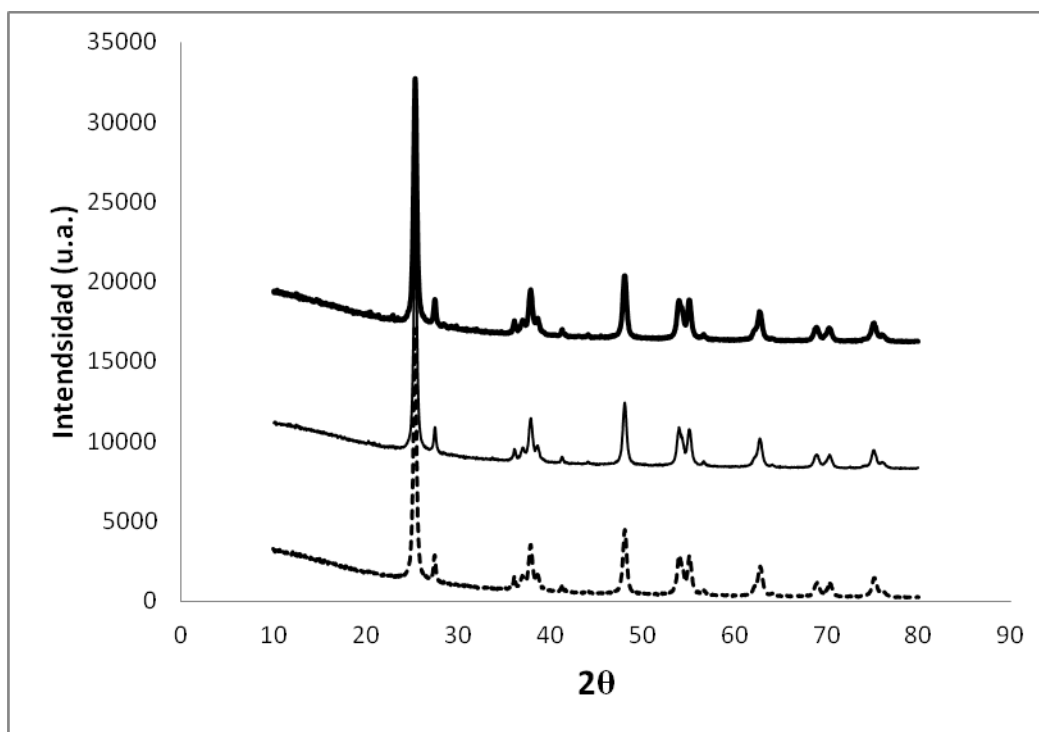
### **3.6 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO**

La organización y presentación de los datos de actividad catalítica se realizó mediante curvas de actividad. Los datos experimentales no se reportan sobre dichas curvas y en su lugar se muestran únicamente las regresiones que presentaron el mejor ajuste a los datos. Las regresiones utilizadas fueron mayoritariamente de tipo exponencial, las cuales son reportadas en la siguiente sección, y en algunos casos de tipo potencial. La limitada cantidad de experimentos realizados (una sola vez) para cada una de las condiciones de operación exploradas no permitió la realización de contrastes de hipótesis. La cuantificación de Tiofeno en los experimentos se basa en el método de curva de calibración basado en el área del pico cromatográfico de dicho compuesto.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presente sección está dedicada a la presentación de los datos y su respectivo análisis. En términos generales se presentan primero los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores preparados: patrones de difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja FTIR. Seguido se presentan los resultados para los ensayos de actividad realizados sobre los catalizadores. Estas curvas son presentadas en dos series: la primera, correspondiente a los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$ ; la segunda, correspondiente a los catalizadores soportados en Carbón. En ambos casos, se incluyen las curvas de actividad para el  $\text{MoO}_3$  sobre  $\text{TiO}_2$ , y el  $\text{FeMoO}_4$  no soportado, para utilizarlos como punto de comparación y referencia.

En la figura 9 se muestran los espectros de difracción de rayos X para la primera serie de catalizadores. Se muestran 3 curvas, correspondientes a  $\text{FeMoO}_4\text{-TiO}_2$ , al 3, 5 y 6% p/p, de abajo arriba, respectivamente.



**Figura 9.** Patrones de difracción de rayos x para el  $\text{FeMoO}_4\text{-TiO}_2$

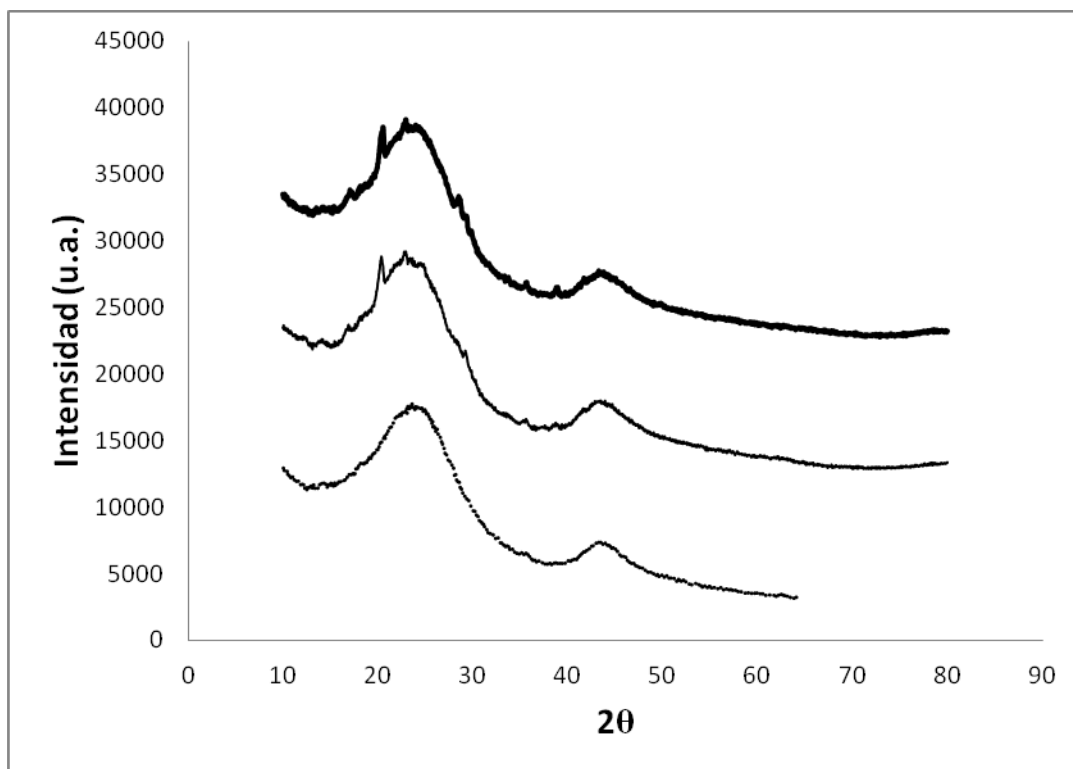
Como se aprecia en la figura, no existen diferencias cualitativas entre el espectro de cada catalizador a las distintas concentraciones. Esto implica que en el intervalo de concentración considerado, la cantidad de molibdato depositado sobre el soporte produce la misma estructura cristalina final. El espectro DRX permite identificar las clases de fases sólidas presentes en la muestra, mediante el cotejo de los picos obtenidos, con los picos reportados en la literatura, para las posibles especies sólidas que puedan encontrarse en la muestra. Los datos de la literatura que sirven de referencia en este caso corresponden a: soporte  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ , alfa- $\text{FeMoO}_4$ , beta- $\text{FeMoO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Mo, Fe.

Los picos identificados para las muestras de molibdatos sobre titanía fueron:  $25,379^\circ$ ,  $27,511^\circ$ ,  $36,143^\circ$ ,  $37,027^\circ$ ,  $37,911^\circ$ ,  $38,613^\circ$ ,  $41,343^\circ$ ,  $44,099^\circ$ ,  $48,129^\circ$ ,  $54,005^\circ$ ,  $55,123^\circ$ ,  $56,631^\circ$ ,  $62,793^\circ$ ,  $69,007^\circ$ ,  $70,281^\circ$ . En la tabla 2 se cotejan los picos encontrados con los picos para las sustancias de referencia. Los resultados indican la presencia de  $\text{TiO}_2$  tipo Anatasa, y  $\text{FeMoO}_4$  tipo Beta primordialmente, aunque algunos picos registran también para  $\text{FeMoO}_4$  tipo Alfa.

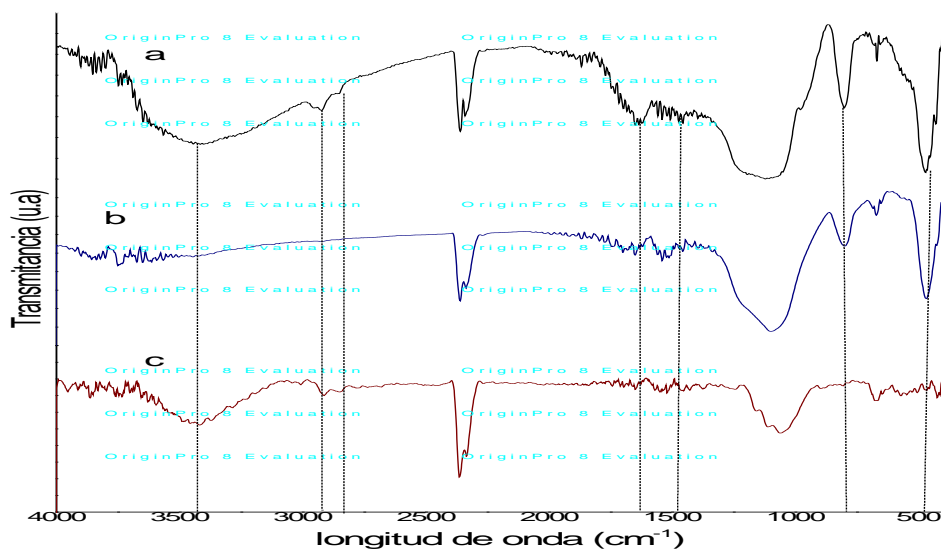
**Tabla 2.** Picos identificados en patrones DRX Molibdato-Titanía

	$\text{TiO}_2$ Rutilo	$\text{TiO}_2$ Anatasa	$\text{MoO}_3$	Alfa $\text{FeMoO}_4$	Beta $\text{FeMoO}_4$
<b><math>25,379^\circ</math></b>		X			X
<b><math>27,511^\circ</math></b>				X	
<b><math>36,143^\circ</math></b>					X
<b><math>37,027^\circ</math></b>					X
<b><math>37,911^\circ</math></b>		X			
<b><math>38,613^\circ</math></b>		X			
<b><math>41,343^\circ</math></b>				X	
<b><math>44,099^\circ</math></b>					
<b><math>48,129^\circ</math></b>		X			
<b><math>54,005^\circ</math></b>		X			
<b><math>55,123^\circ</math></b>		X			
<b><math>56,631^\circ</math></b>					
<b><math>62,793^\circ</math></b>		X			
<b><math>69,007^\circ</math></b>		X			
<b><math>70,281^\circ</math></b>		X			

Los picos identificados para las muestras de molibdato sobre carbón, mostrados en la figura 10, fueron: 16,944°, 20,558°, 22,664°, 27,89°, 28,566°, 36,002°, 38,602°. Los resultados indican la presencia de molibdato tipo beta mayoritariamente, así como un pico para molibdato alfa. Los patrones de DRX para carbones suelen presentar morfologías típicas, que indican la clase de carbón propio de la muestra. Según Tascón [118], la morfología del patrón de DRX reportado en el presente trabajo es semejante tanto a los carbones activados, como a las fibras de carbono; siendo más precisos, el patrón se encuentra en un estado intermedio. Es posible que en el proceso de síntesis del aerogel en plantilla la concentración de la suspensión nanocoloidal, en caso de estar por encima de algún valor límite, en lugar de generar una estructura ordenada, produzca tal abundancia de espacios vacíos y porosidad, de manera que el material tiende colapsar, perdiendo toda característica de nanoporosidad, tal como sucedería en el caso de un sólido que es perforado abundantemente hasta perder su integridad estructural.



**Figura 10.** Patrones de difracción de Rayos X para el FeMoO<sub>4</sub>-Carbón



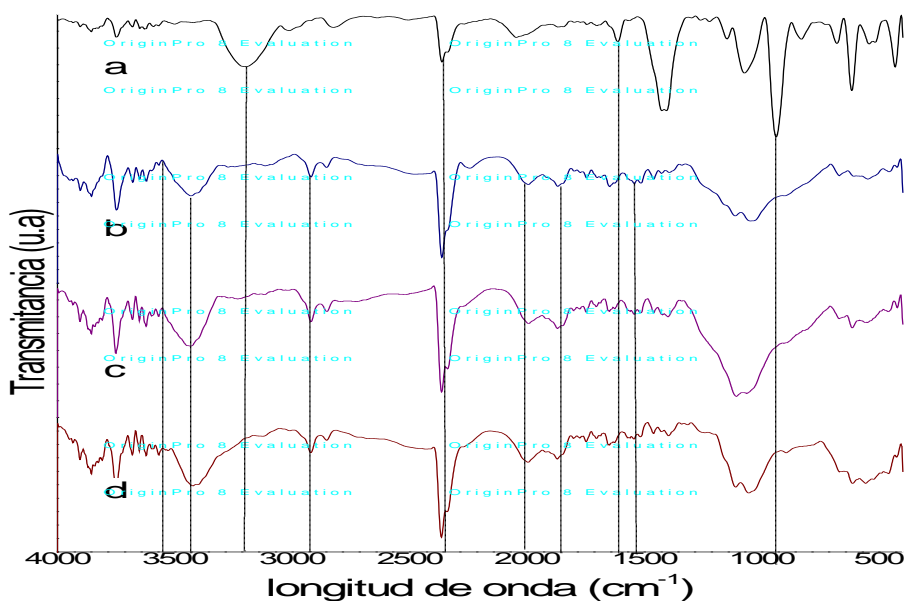
**Figura 11.** Espectro FTIR del soporte. a) Gel Resorcinol-Formaldehído b) carbón pirolizado c) carbón después del lavado con HF y agua desionizada, seco 60°C.

En la figura 11 se muestran los espectros FTIR para el aerogel de carbón en sus distintas etapas de síntesis, siendo estas: gel de Resorcinol-Formaldehído (Gel RF), Carbón recién pirolizado, y Carbón poroso posterior a lavado ácido. En el espectro superior (Gel R-F), se observa un estiramiento simétrico entre las bandas  $3800\text{ cm}^{-1}$ -  $3000\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los grupos O-H y Si-OH, como también reportan Chen *et al.* [119], este resultado es coherente con la presencia de las nanoesferas de  $\text{SiO}_2$ , debidas a su encapsulamiento en el cuerpo del gel, y que pueden formar grupos Silanol (Si-OH) durante la reacción sol-gel, gracias al medio acuoso. Este estiramiento no está presente para el Carbón recién pirolizado, posiblemente por una reconfiguración de los enlaces del Silicio tras la pirólisis, favoreciendo ahora la formación de enlaces Si-O-Si, como se verá más adelante; sin embargo, el estiramiento por grupo O-H reaparece entre  $3600\text{ cm}^{-1}$ - $3100\text{ cm}^{-1}$ , posiblemente debido a la formación de fenol, como indican Chen *et al.* [119]. Vibraciones correspondientes a enlaces carbonilo C=O en  $1640\text{ cm}^{-1}$  aparecen para el Gel de Resorcinol Formaldehído, reportado también por Bodoiev *et al.* [120], interpretables como la presencia de reactivo de formaldehído no

polimerizado; estas vibraciones desaparecen en las muestras de carbón, tanto recién pirolizado como después de lavado ácido, como una natural volatilización de estos remanentes orgánicos de formaldehído. Estiramientos C=C, correspondiente a grupos aromáticos, aparecen entre  $1550\text{ cm}^{-1}$ - $1520\text{ cm}^{-1}$ , en las muestras de Carbón y en el Gel precursor [121], interpretables como la presencia de los anillos de resorcinol en las cadenas poliméricas para el precursor, o como posibles anillos de pequeños polinúcleos aromáticos (HAPs), propios de muestras asfálticas y carbonosas [123], que presentan picos entre  $1000\text{ cm}^{-1}$ - $2000\text{ cm}^{-1}$  [124]. Tanto para el gel precursor, como para el carbón sin lavar, se encuentran estiramiento simétricos y asimétricos, entre  $1078\text{ cm}^{-1}$ - $1163\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  corresponden a enlaces Si-O-Si, reportados también el trabajo de Chen *et al.* [119], que como se sugirió arriba, corresponden a un reordenamiento de los enlaces Silanol (Si-OH) tras la pirólisis, y que lógicamente han de aparecer en el precursor y en el carbón aún no lavado que todavía presentaría encapsulamiento de sílice. Para la muestra de Gel RF, y con menos intensidad para las muestras de Carbón, se observa estiramiento de tensiones simétricas y anti simétricas entre  $2923\text{ cm}^{-1}$ - $2852\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  [120]. Este hallazgo sugiere dos cosas: la primera, que al encontrarse estas vibraciones para el precursor, pueden atribuirse a los enlaces Ester en la red polimérica, o también a la formación de grupos etilo y metilo como sustituyentes en los anillos bencénicos (Figura 6), o también como remanentes de formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ); la segunda, que al estar presentes en menor grado en los carbonos, puede sugerirse que la presencia de enlaces C=C en las muestras carbonosas no se deba a la cadena polimérica de resorcinol-formaldehído sino a otro tipo de estructura, posiblemente pequeños núcleos poliaromáticos como los encontrados en carbonos subbituminosos [123]. Los carbonos activos presentan picos característicos en  $1056\text{ cm}^{-1}$ ,  $1396\text{ cm}^{-1}$  y  $1633\text{ cm}^{-1}$ , identificables en ambas muestras de carbón (recién pirolizado y lavado) [125].

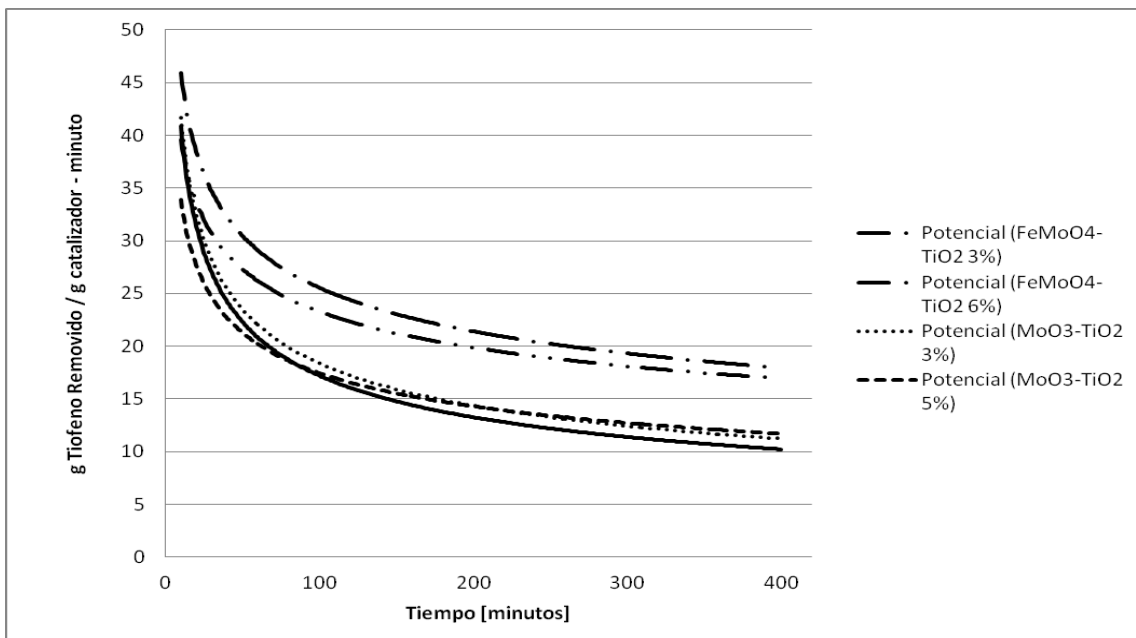
En la figura 12 se muestran los espectros FTIR para los catalizadores de  $\text{FeMoO}_4$ , tanto en condición no soportada (másico), como para las formas soportadas sobre

Carbón, en concentraciones de 3%, 5%, y 6% p/p. Se observan vibraciones de estiramiento del O-H correspondiente a fenol  $3600\text{ cm}^{-1}$ - $3100\text{ cm}^{-1}$  [119] para las muestras soportadas, y estiramientos simétricos del O-H en  $3199\text{ cm}^{-1}$  relacionado con agua absorbida en la superficie [121] para la muestra no soportada. Los estiramientos C=C correspondientes a grupos aromáticos entre  $1550\text{ cm}^{-1}$ - $1520\text{ cm}^{-1}$  reaparecen en las muestras soportadas, atribuibles a la estructura carbonosa. Para la muestra no soportada, aparece un estiramiento Fe-O en  $1457\text{ cm}^{-1}$  [122], propio de la fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . También, aunque solo para esta muestra, se observaron vibraciones del  $\text{Mo}^{+6}\text{-O}$  (del  $\text{FeMoO}_4$ ) en el pico en  $939\text{ cm}^{-1}$  [122], vibraciones de alargamiento de los enlaces  $\text{Mo=O}$  en  $678\text{ cm}^{-1}$  y  $831\text{ cm}^{-1}$  [122], y vibraciones del Fe-O-Mo en  $1078\text{ cm}^{-1}$  [122]. Para las muestras soportadas, las vibraciones correspondientes a enlaces Fe-O-Mo toman mayor prominencia que los picos de  $\text{Mo}^{+6}\text{-O}$  y  $\text{Mo=O}$ , en comparación a lo presentado en el material no soportado, y con alguna detección de Fe-O.



**Figura 12.** Espectros FTIR a)  $\text{FeMoO}_4$  b)  $\text{FeMoO}_4$  (3%)/C c)  $\text{FeMoO}_4$  (5%)/C d)  $\text{FeMoO}_4$  (6%)/C





**Figura 13.** Actividad Catalítica de FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>

En la figura 13 se muestran las curvas de actividad catalítica para la primera serie de catalizadores. Se reporta la actividad catalítica de estos últimos, como masa en gramos de Tiofeno removido por masa en gramos de catalizador, y monitoreada a través del tiempo. Se incluyen las curvas para los siguientes materiales: FeMoO<sub>4</sub> no soportado, FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> al 3 y 6 % p/p (al 5% se obtuvo una curva que se superpone junto a la curva del 6%, por lo que se reporta solamente esta última), y MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> al 3 y 5%p/p.

Las regresiones para las curvas de actividad de los catalizadores de interés en el presente trabajo se presentan a continuación:

- 3%p/p FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>  $Y = 0,8844e^{-0,006 * t}$   $R^2=0,9743$
- 6%p/p FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>  $Y = 1,3963t^{-0,23}$   $R^2=0,9866$
- 3%p/p FeMoO<sub>4</sub>-Carbón  $Y = 0,8918e^{-0,005 * t}$   $R^2=0,9811$
- 6%p/p FeMoO<sub>4</sub>-Carbón  $Y = 0,8735e^{-0,007 * t}$   $R^2=0,9685$

Donde,

Y [=] g de Tiofeno removido/g Catalizador

t [=] minutos

Para comparar las curvas partimos del comportamiento del  $\text{FeMoO}_4$  no soportado, que corresponde al material puro (molibdato ferroso) y no disperso en una fase sólida porosa que aumente su área superficial de contacto (como el carbón y el  $\text{TiO}_2$ ). En términos generales, los catalizadores soportados presentaron mayor capacidad de remoción de tiofeno en el estado estacionario, en comparación al catalizador no soportado, debido a que dispersan mucho más las fases de los óxidos metálicos, evitando la sinterización. También los catalizadores promovidos con Fe presentaron mayor capacidad de remoción que los catalizadores con solo  $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ . Esto puede ser debido a que el entorno químico con metales promotores como el hierro frente al molibdeno, facilitan las reacciones de oxidoreducción, en este caso la atmosfera es rica en gases reductores, permitiendo que el hierro permanezca más tiempo en estado  $\text{Fe}^{2+}$ , oxidándose menos, lo que retarda la pérdida de actividad. Otra observación general es que a mayor contenido de Fe en los catalizadores, menor la capacidad de remoción en el estado estacionario. Debido principalmente a que por su naturaleza de coloide, durante el proceso de síntesis, las concentraciones altas tiende a formar aglomerados y la dispersión posterior es baja.

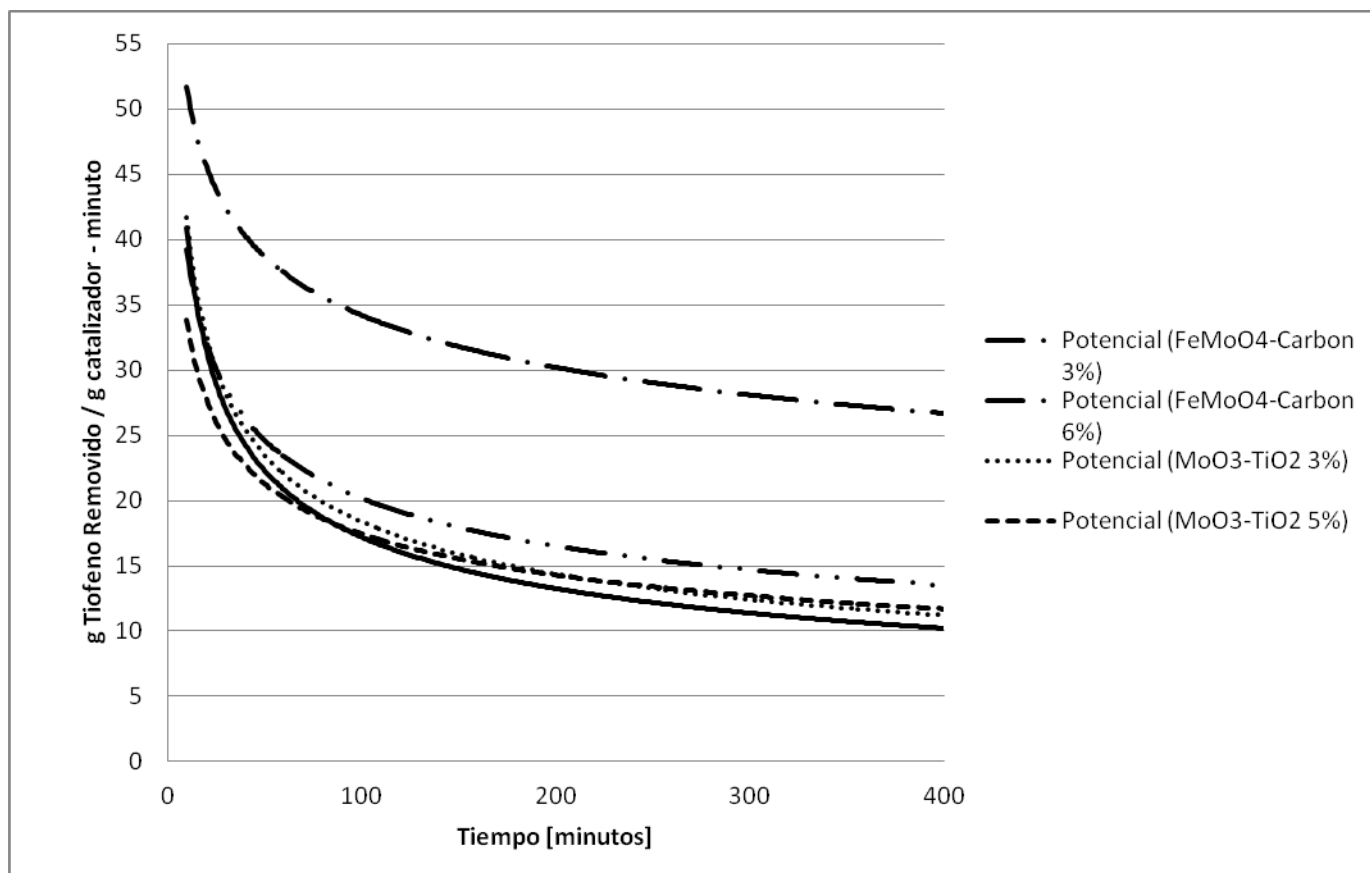
En específico, el  $\text{FeMoO}_4$  no soportado presenta la menor capacidad de remoción de Tiofeno, la cual tiende asintóticamente hacia 10 g Tiofeno/g Catalizador, en el estado estacionario. Este material presenta una actividad inicial similar a la del  $\text{FeMoO}_4\text{-TiO}_2$  al 6%, alrededor de los 40g de Tiofeno/g Catalizador, pero en el estado estacionario, su desempeño no es superior y de hecho es inferior a los catalizadores de solo  $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$  los cuales presentan capacidades de remoción de aproximadamente 12g Tiofeno/g Catalizador. Los catalizadores de  $\text{FeMoO}_4\text{-TiO}_2$  al 3 y 6%p/p registran desempeños superiores al material no soportado y a los catalizadores de solo  $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ , tanto en su actividad inicial, como en su

capacidad de remoción en el estado estacionario. Ratificando que el método químico empleado forma enlaces fuertes entre el Fe-Mo, facilitándose en la presulfuración la formación de la fase activa Fe-Mo-S, la cual resulto más activa que MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Para FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> al 3% se obtuvo la máxima capacidad de remoción, correspondiente a 18g Tiofeno/g Catalizador. Para FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> al 6%, remoción de 16,5g Tiofeno/g Catalizador. Al comparar los resultados de la presente investigación con los datos previos encontrados en la literatura, se tiene que Spojakina et al. [72], quienes prepararon series de catalizadores Fe-Mo sobre TiO<sub>2</sub> a utilizando como precursores héteropoliácidos, obtuvieron desempeños menos exitosos. Los catalizadores preparados por estos autores les permitieron obtener remociones de Tiofeno, expresada como conversión, de 18%, 20%, 27%, y 37%. Estos datos no están claramente expresados en función de masa unitaria de catalizador empleado en los experimentos, sin embargo, las conversiones para los sistemas del presente trabajo corresponden a 35,88% para FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> al 3%, 35,19% para FeMoO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> al 6%. Los resultados también comparan favorablemente con los datos reportados previamente por Barbosa et al [72] donde se obtuvo conversión de Tiofeno de 30% para FeMoO<sub>4</sub>-Carbón al 6% p/p.

En la figura 14 se muestran las curvas de actividad catalítica para la segunda serie de catalizadores. Se incluyen las curvas para los siguientes materiales: FeMoO<sub>4</sub> no soportado, FeMoO<sub>4</sub>-Carbón al 3 y 6 % p/p (al 5% se obtuvo una curva que se superpone junto a la curva del 6%, por lo que se reporta solamente esta última), y MoO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> al 3 y 5%p/p. En la figura 14 las únicas curvas nuevas son las correspondientes a los catalizadores soportados sobre carbón.

Estos catalizadores soportados sobre el carbón sintetizado, presentaron dos particularidades respecto a los resultados de la primera serie. Por un lado, una mayor pérdida de actividad con una mayor carga de molibdato. Tal como se aprecia en la figura, la curva más alta en el diagrama corresponde al FeMoO<sub>4</sub>-Carbón al 3%p/p. Respecto a esta última, se observa la caída drástica en la capacidad de remoción para el FeMoO<sub>4</sub>-Carbón al 6%, que es la curva siguiente

en la figura, cayendo a niveles de remoción de 14g de Tiofeno/g Catalizador, incluso inferiores a los conseguidos para la misma carga de molibdato pero soportado en  $\text{TiO}_2$ , 16,5g Tiofeno/g Catalizador (figura 13). El grado de distanciamiento entre las curvas correspondientes al 3 y 6%, que puede considerarse una medida de la pérdida de actividad catalítica (capacidad de remoción) fue mucho menor para la primera serie (molibdato soportado en  $\text{TiO}_2$ ) que el observado en la segunda serie (molibdato soportado en Carbón). Por otro lado, el grado de remoción de tiofeno (actividad catalítica) para el molibdato al 3% sobre carbón fue el más alto de todos los experimentos, 27 Tiofeno/g Catalizador. Los presentes resultados también comparan favorablemente ante otro tipo de fases activas, como las de Puello-Polo y Brito [67], quienes prepararon carburos de Fe-Mo, obteniendo remociones máximas de  $6,5629 \times 10^{-3}$ g de Tiofeno/g de catalizador-minuto.



**Figura 14.** Actividad Catalítica de  $\text{FeMoO}_4$ -Carbón

La razón que podría mirarse para explicar el mayor grado de remoción del molibdato sobre carbón al 3% puede ser el grado de dispersión específica del molibdato sobre el soporte. Uno de los objetivos planteados en el presente trabajo fue la síntesis de un material de soporte de elevada porosidad, específicamente de tipo microporoso, para lo cual se siguió un método de síntesis particular. La titania utilizada es una titania comercial Degussa de tipo mesoporoso. De haber obtenido un material carbonoso de elevada microporosidad, podría explicarse un alto grado de dispersión del molibdato sobre el soporte, permitiendo mayor superficie para la reacción catalítica. De la misma manera, una matriz sólida con poros demasiado pequeños, es más propensa a la saturación por la deposición superficial de una fase adicional. Por tanto, a mayores cargas de Molibdato, el catalizador tiende a convertirse en un soporte recubierto por una capa única, como sucede en el caso del catalizador no soportado.

## 5. CONCLUSIONES

En la presente investigación se realizaron ensayos catalíticos para medir la actividad de remoción de compuestos azufrados recalcitrantes, representados como tiofeno, utilizando molibdatos de hierro soportados tanto en titania como en un carbón de elevada porosidad mediante pirólisis de un aerogel de resorcinol formaldehído sintetizado sobre una plantilla en forma de suspensión nanocoloidal de sílica. Las principales conclusiones que se pudieron derivar fueron:

- Se identificó fase beta-FeMoO<sub>4</sub> y alfa-FeMoO<sub>4</sub>, mayoritariamente la primera, así como el MoO<sub>3</sub>.
- El soporte carbonoso presenta estructura tipo carbón activado.
- Hay evidencias que sugieren la formación un efecto metal-soporte (enlaces o nuevas fases entre metal y soporte), más allá de fuerzas débiles propias de una impregnación.
- A mayor contenido de Fe en los catalizadores, menor la capacidad de remoción en el estado estacionario.
- La pérdida de actividad catalítica (capacidad de remoción) fue mucho menor para la primera serie (molibdato soportado en TiO<sub>2</sub>) que el observado en la segunda serie (molibdato soportado en Carbón).
- El grado de remoción de tiofeno (actividad catalítica) para el molibdato al 3% sobre carbón fue el más alto de todos los experimentos, 27 Tiofeno/g Catalizador.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Bentleya, R.W., Mannanb, S.A. y Wheelerb S.J. 2007. Assessing the date of the global oil peak: The need to use 2P reserves. *Energy Policy* 35: 6364–6382.
2. Alboudwarej, H., Felix, J., Taylor, S. 2006. Highlighting Heavy Oil. *Oilfield Review*. Summer: 34-53
3. Stanislaus,A., Marafi,A., M. Rana. 2010. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal Today* 153 1–68
4. Ziff Energy Group. 2007. Estimación, análisis y comparación de los costos de exploración y producción de hidrocarburos en las cuencas colombianas., ZEG. Pág. 121 – 133.
5. Asociación Colombiana de Ingeniería de Petróleos, ACIPET. 2009.*Boletín Estadístico Mensual*.
6. Chorkendorff, I. , Niemantsverdriet, J.W. 2003. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 349-355.
7. Council Directive 93/12/EEC .1993. Sulphur content of certain liquid fuels OJ L 74, 27.3., p. 81–83.
8. Council Directive 93/12/EEC 2003. OJ C 45 E, 25.2, p. 277.
9. Council Directive 93/12/EEC 2003. OJ C 208, 3.9, p. 27.
10. Opinion of the European Parliament of 4 June 2003 OJ C 68 E, 18.3.2004, p. 311
11. Council Common Position 2005. OJ C 63 E, 15.3,p. 26
12. Position of the European Parliament of 13 April 2005 (no publicada oficialmente aún) y Council Decision of 23 May 2005. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2005L0036:20110324:En:PDF>
13. ECOPETROL. *Carta Petrolera* 2006. Edición 116
14. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. Ministerio de Minas y Energía. 2006. Resolución Número 1180. Bogotá, D.C.,
15. Prins, R. en: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.),2008. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VHC, Wienheim, p. 2695.
16. Topsøe, H., Clausen, B.S. y Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. Springer Verlag, Berlin, 1996.
17. Furimsky, E. 2003. *Appl. Catal. A: Gen.* 240:1.
18. Maity, S.K., Ancheyta, J., Soberanis, L., Alonso, F. y Llanos, M.E. 2003. Alumina–titania binary mixed oxide used as support of catalysts for hydrotreating of Maya heavy crude. *Appl. Catal A: General* 244:141–153
19. Prins, R.in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.),2008. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VHC, Wienheim, p. 2695.
20. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth F.E., 1996. *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer Verlag, Berlin.

21. Pecoraro, T.A., Chianelli, R.R., 1981. *J. Catal.* 67 430–445
22. Knudsen, G.K., Cooper, B., Topsøe, H., 1999. *Appl. Catal. A: Gen.* 189, 205
23. Wivel, C., Candia, R., Clausen, B.S., Mørup, S., Topsøe, H. 1981. *J. Catal.* 68 453–463.
24. Topsøe N.Y., Topsøe, H., 1983. *J. Catal.* 84 386–401.
25. Kibsgaard, J., Tuxen, A., Knudsen, K.G., Brorson, M., Topsøe, H., Laegsgaard, E., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F. 2010. *J.Catal.* 272: 195–203
26. Topsøe, H., Clausen, B.S., Candia, R., Wivel, C., Mørup, S., 1981. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 1189–1214.
27. Ramselaar, W.L., Craje, M.W.J., Gerkema, E., de Beer, V.H.J., A.M. Van der Kraan, *Appl. Catal.* 54 (1989) 217–239.
28. H. Topsøe, R. Candia, N.-Y. Topsøe, B.S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 783–806.
29. W.L.T.M. Ramselaar, M.W.J. Craje, E. Gerkema, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, *Appl. Catal.* 54 (1989) 217–239.
30. U.S. Pat. 1,996,008, Chem. Abstr. 29, 3508 (1935);  
 Brit. Pat. 489,544, Chem. Abstr. 33, 851 (1938);  
 U.S. Pat. 2,377,116, Chem. Abstr. 40, 7602 (1945);  
 Ger. Pat. 934,734, Chem. Abstr. 52, 19,106 (1955) ;  
 U.S. Pat. 2,587,987, Chem. Abstr. 46, 4783 (1952);  
 Ger. Pat. 1,108, 364, Chem. Abstr. 56, 6246 (1959).
31. Zykov, D., 1957. *Koks Khim.* 12, 33-37.
32. Kondukov, N. B., Dubrovskaya, D. P., Forer, E. A., and Kasharskaya, M. F., 1959. *Koks Khim.* 10, 49-50.
33. Ivanoskii, F. P., Beskova, G. S., and Dontsova, V. A., 1966. *Khim. Prom.* 42(11), 845-846.
34. U.S. Pat. 3.964.995. Jun. 22, 1976
35. U.S. Pat. 3.840.473. [www.psc.state.fl.us/library/filings](http://www.psc.state.fl.us/library/filings) (sep-2012)
36. U.S. Pat. 4.071.439. Jan. 31, 1978
37. U.S. Pat. 4.111.796. Sep. 5, 1978
38. U.S. Pat. 6.217.748. Apr. 17, 2001
39. U.S. Pat. 7.749.375. Jul. 6, 2010
40. U.S. Pat. 7.776.784. Aug. 17, 2010
41. McCarty, K.F., Anderegg, J.W., Schrader, G.L., 1985. *J. Catal.* 93 375.
42. Bartsch, R., Tanielian, C. 1977. *J.Catal* 50: 3542
43. Ramselaar, W.L.T.M., Hadders, R.H., Gerkema, E., DE Beer, V.H.J., Van Oers, E.M., Van Der Kraan, A.M. 1989. *Applied Catalysis*, 51: 263-283.
44. Galarraga, C., Ramírez de Agudelo, M. M. 1992. *J. Catal* 134: 98-106
45. Pecoraro, T., and Chianelli, R. R., 1981, *J. Catal.* 67, 430
46. Scott, C. E., Embaid, B. P., Gonzalez-Jimenez, F., Hubaut, R. Grimblot, J. 1997. *J. Catal* 166: 333–339.



47. Bezverkhyy, I., Afanasiev, P., Danot, M., 2004. *J. Phys. Chem. B.* 108:7709-7715
48. Isoda, T., Kusakabe, K., Morooka, S., 1998. *Energy & Fuels.* 12: 493-502.
49. Murali Dhar, G., Rana, S.M., Maity, K.S., Srinivas. N.B., Prasada Rao, R., Song, C., Hsu, S., Mochida, I., 2000 (Eds.), *Chemistry of Diesel Fuels*, Taylor and Francis, (Chapter 8).
50. Damyanova, S., Spojakina, A., Jiratova, K., 1995. *Appl. Catal. A: Gen.* 125, 257.
51. Ramirez, J., Cedeno, L., Busca, G., 1999. *J. Catal.* 184, 59.
52. Ramirez, J., Fuentes, S., Diaz, G., Vrinat, M., Breyse, M., Lacroix M., 1989. *Appl. Catal.* 52, 211.
53. Schmitt, J.L., Castellion, G.A., 1976 U.S. Patent 3 997 473.
54. Schmitt, J.L., Castellion, G.A., 1977 U.S. Patent 4 032 435.
55. de Beer, V.H.J., Duchet, J.C., Prins, R., 1981, *J. Catal.*, 72 ,369.
56. Gavin, D.G., Jones, M.A., 1981 E.P. 0024109 .
57. Duchet, J.C., van Oers, E.M., de Beer V.H.J., Prins, R., 1983 *J. Catal.*, 80 386.
58. de Beer, V.H.J., Derbyshire, F.J., Groot, C.K., Prins, R., Scaroni, A.W. Solar J.M., 1984 *Fuel*, 63, 1095.
59. Vissers, J.P.R., Groot, C.K., van Oers, E.M., de Beer, V.H.J., Prins, R., 1984, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93, 813.
60. Scaroni, A.W., Jenkins, R.G., Walker Jr, P.L. *Appl. Catal.* 1985, 14, 173.
61. Topwe, H., Clausen, B.S. 1986. *Appl. Catal.*, 25, 273.
62. Reddy, B.M., Subrahmanian, V.S., 1986, *Appl. Catal.*, 27, 1.
63. Ledoux, M.J., Michaux, O., Agostini, G., 1986, *J. Catal.*, 102, 275.
64. Jiintgen, H., 1986, *Fuel*, 65 1436.
65. Pecoraro, T.A., Chianelli, R.R., 1981, *J. Catal.*, 67, 430.
66. Groot, C.K., van der Kraan, A.M., de Beer, V.H.J., Prins R., 1984. *Bull Soc. Chim. Belg.*, 93, 707.
67. Puello-Polo, E., Brito J.L. 2008. *J. of Mol Catal A: Chemical* 281: 85–92.
68. E. Puello-Polo, J.L. Brito. 2010. *Catalysis Today* 149: 316–320.
69. Ramirez, J., Cedeno, L., Busca, G., 1999. *J. Catal.* 184, 59.
70. Damyanova, S., Spojakina, A., Jiratova, K., 1995. *Appl. Catal. A: Gen.* 125 257.
71. Araki, Y., Honna, K., Shimada, H., 2002 *J. Catal.* 207, 361.
72. Spojakina A., Kraveva E., Jiratova, K. Petrov. L. 2005. *Appl Catal A: Gen* 288: 10–17.
73. Barbosa A.L., Díaz, Y., E. Puello-Polo, J.L. Brito. 2010. XXIX Congreso Latinoamericano de Química. Colombia
74. T. Yousheng., Morinobu E. Katsumi K. 2008. *Recent Patents on Chemical Engineering.* 1: 192-200.
75. Davis M.E. 2002. *Nature.* 417: 813-821.
76. Corma A. 1997. *Chem Rev.* 97: 2373-2419.
77. Gierszal PK, Jaroniec M. 2006. *J Am Chem Soc*; 128: 10026-10027.

78. Lu HM, Zhang Y. *Adv Mater* 2006; 18: 3094-3098.
79. Joo SH, Choi SJ, Oh I. 2001. *Nature*; 412: 169-172.
80. Choi M, Ryoo R. 2003. *Nat Mater*. 2: 473-476.
81. Zakhidov AA, Baughman HR, Iqbal Z. 1998 *Science*; 282: 897-901.
82. Jun S, Joo SH, Ryoo R. 2000. *J Am Chem Soc*; 122: 10712-10713.
83. Ryoo R, Joo SH, Jun S. 1999. *J Phys Chem B*; 103: 7743-7746.
84. Kyotani T, Nagai T, Inoue S, Tomita A. 1997. *Chem Mater*; 9: 609-615.
85. Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Radovic LR., Rodriguez., JJ. 1998. *Chem Mater*; 10: 550-558.
86. Kyotani, Ma Z T., Tomita A. 2000. *Chem Commun*, 2365-2366.
87. Kyotani, Ma Z.T., Tomita A. 2002. *Carbon*; 40: 2367-2374.
88. Tao, Y., Kanoh, H., Kaneko, K, 2006. US20066998104 B2.
89. Pekala, R.W.: 1989, US4873218 .
90. Pekala, R.W.: 1991, US4997804 .
91. Hanzawa Y, Kaneko K, Yoshizawa N, Pekala RW, Dresselhaus MS.1998. *Adsorption*; 4: 187-195.
92. Pekala R.W, Alviso CT. 1992. *Mat Res Soc Symp Proc*; 270: 3-14.
93. Wang, S., Lu, G.Q. 1998. *Appl. Catal A: Gen* 169: 271-280
94. Kusama, H., Kitamura, K. Bando, Okabe, K., Arakawa, H. 2001. *Appl. Catal A: Gen* 205: 285–294
95. Xionga, H., Moyob. M., Motchelalhob, M., Jewell, L., Coville, N. 2010. *Appl. Catal A: General* 388: 168–178
96. Ren, S., Qiu, J., Wang, C., Xu, B., Fan, Y., Chen Y. 2007. *Chin J Catal.* 28(7): 651–656.
97. Eun-Ku, L., Kwang-Deog, J., Oh-Shim, J., Yong-Gun, S., 2005. *J. mol Catal A: Chemical* 239: 64–67.
98. Pérez-Cabero, M., Monzón, A., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A. 2004. *Catal Today* 93–95: 681–687.
99. Park, S. 2009. *Journal of Solid State Chemistry.* 182: 2456–2460
100. Quartararo J., Mignard, S., Kasztelan, S. 2000. *J. of Catal.* 192: 307-315.
101. Kibsgaard J., Tuxen, A., Knudsen, K.G., Brorson, M., Topsøe, H., Lægsgaard, E., Lauritsen, J.V, Besenbacher, F. 2010. *J. of Catal.* 272: 195–203
102. Yokoyama, S., Yamamoto, M., Maekawa, Y., Kotanigawa, T., 1993. *Fuel.* 72(4): 573-575.
103. Gobolos, S., Wu, Q., Delannay, F., Grange, P., Delmon B. 1986. *Polyhedron.* 5(1): 219-224
104. Khodadadian, M., Taghizadeh, M., Hamidzadeh, M. 2011. *Fuel Processing Technology* 92: 1164–1168
105. Aimin, Z., Ping. N., 2006. *Journal of Rare Earths.* 24: 39-41
106. Criterion Catalyst Company Ltd. 1998. Presulf/8-98/1-9

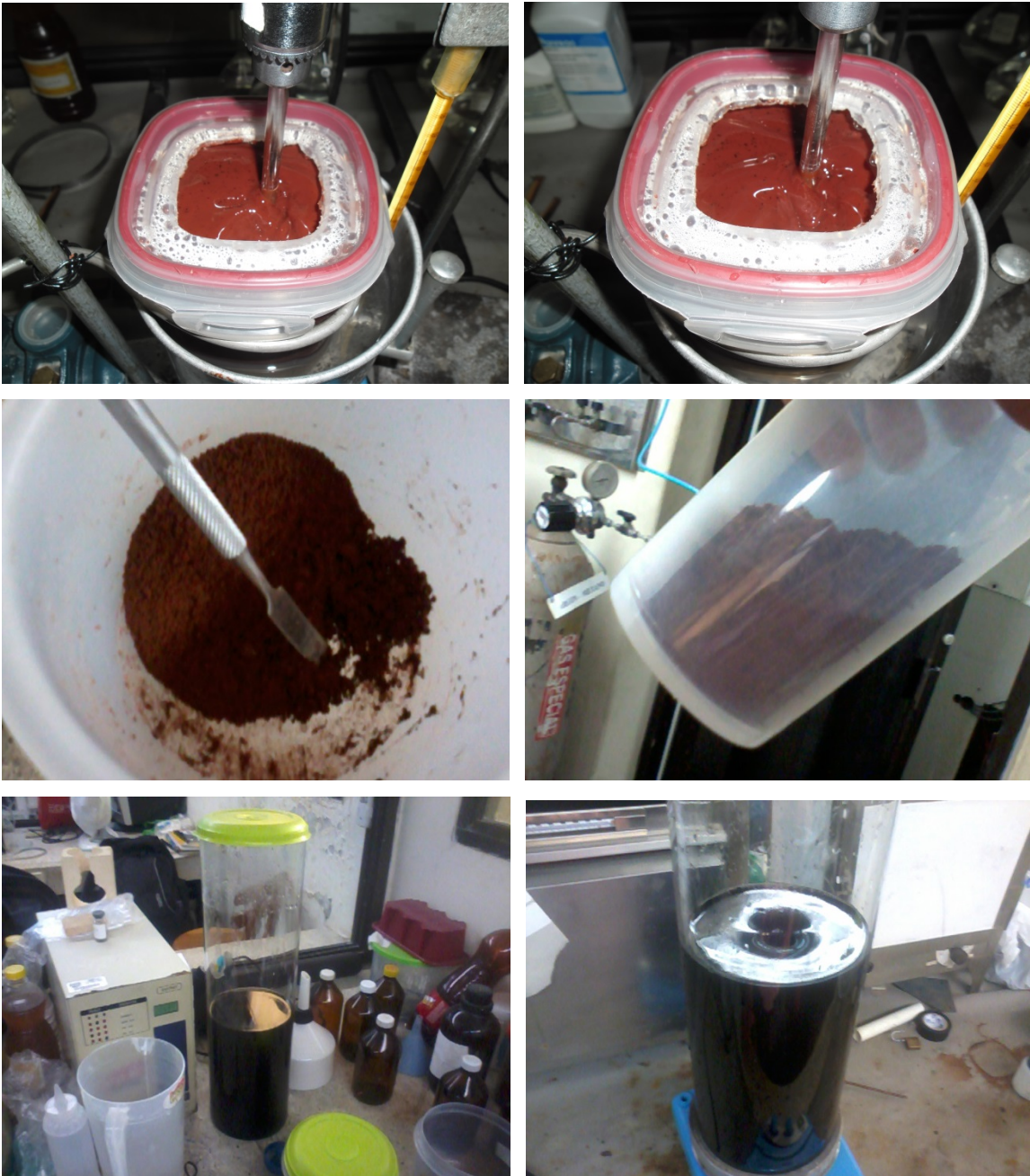
107. Tuxen, A., Gøbel, H., Hinnemann, B., Li, Z., Knudsen, K.G., Topsøe, H., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F. 2011 *J. Catal.*, en prensa
108. Hui, G., Xuekuan, L., Zhangfeng, Q., Zhanjun, L., Jianguo, W. 2008. *Catalysis Communications* 9: 2578–2582.
109. Hui, G., Xuekuan, L., Jian-guo, W., Zhanjun, L., Zhang-feng, Q., Li-gong, Z., 2009. *J Fuel Chem Technol.* 37(2): 199-204.
110. Hui, G., Xuekuan, L., Guofu, W., Zhangfeng, Q., Zhanjun, L., Jianguo, W. 2010. *Chin J Catal.* 31: 18–20.
111. Byskov, L., Norskov, J., Clausen, B.S., Topsøe, H. 1999. *J of Catal.*, 187, 109-122
112. Zuriaga-Monroy, C., Martínez-Magadán, J.M., Ramon, E., Gómez-Balderas, R. 2009. *J.Mol Catal A:chem* 313: 49-54
113. Orita, H., Uchida, K., Itoh, N., 2004, *Appl. Catal. A: Gen.* 115-120
114. Besenbacher, F., Brorson, M., Clausen, B.S., Helveg, S., Hinnemann, B., Kibsgaard, J., Lauritsen, J.V., Moses, P.G., Nørskov, J.K., Topsøe, H. 2008. *Catal. Today* 130: 86–96
115. Cristol, S., Paul, J.F., Payen, E., Bougeard, D., Hutschka, F., and Clémendot, S. 2004. *J. of Catal.* 224: 138–147
116. Mittendorfer, F., and Hafner, J. 2003. *J. of Catal.* 214: 234–241
117. Hirsch, M., and Quapp, W. 2004. *Chem. Phys. Lett.* 395: 150–156
118. Tascón, J.M. 2007. *Opt. Pura Apl.* 40 (2): 149-159
119. Chen, X., Farber, M., Gao, Y. I., Kulaots, E., Suuberg, M., and Hurt, R. H. 2003. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. *Carbon.* 41: 1489-1500.
120. Bodoev, N. V., Gruber, R. V., Kucherenko, A., Guet, J.-M., Khabarova, T. A., Cohaut, N., Heintz, O., and Rokosova, N. N. 1998. A novel process for preparation of active carbon from sapropelitic coals. *Fuel*; 77: 473-478.
121. Derbyshire, F.J., and de Beera, V.H.J. 1986. The influence of surface functionality on the activity of carbon-supported catalysts. *Appl. Catal.*; 27: 117-131.
122. Uhlrich, J. J., Sainio, J., Lei, Y., Edwards, D., Davies, R., Bowker, M., Shaikhutdinov, S. and Freund, H. J. 2011. Preparation and characterization of iron–molybdate thin films. *Surface Science*; 605: 1550-1555.
123. Mathews, J.P., y Chaffee, A.L. 2012. The molecular representations of Coal – A review. *Fuel*; 96:1-14.
124. Pirali, O., Goubet, M., Huet, T.R., Georges, R., Soulard, P., Asselin, P., Courbe, J., Roy, P., Vervloet, M. 2013. The far infrared spectrum of naphthalene characterized by high resolution synchrotron FTIR spectroscopy and anharmonic DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 15: 10141-10150.
125. Al-Muhtaseb, S. A., and Ritter, J. 2003. Preparation and properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Adv. Matter.*; 15(2): 101-114.

126. Maldonado-Hodar F.J., Ferro-García M.A., Rivera-Utrilla J., y Moreno-Castilla C. 1999. Synthesis and textural characterization of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives. *Carbon*; 37:1199–1205.
127. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F.J., Rivera-Utrilla J., y Rodríguez-Castellón E. 1999. Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene. *Appl Catal A*;183:345–356.
128. Bekyarova E, y Kaneko K. 1999. Microporous nature of Ce, Zr-doped carbon aerogels. *Langmuir*, 15:7119–7121.
129. Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Hanzawa Y., y Yamada Y. 2000. Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals. *Langmuir* 2000; 16:4367–4373.
130. Bekyarova E., y Kaneko K. Structure and physical properties of tailor-made Ce, Zr-doped carbon aerogels. *Adv Mater*;12:1625–1628.
131. Mayer S.T., Kaschmitter J.L., y Pekala R.W. 1997. *US Patent* 5,601,938.
132. Baumann T.F., Fox G.A., Satcher J.H., Yoshizawa N., Fu R., y Dresselhaus M.S. 2002. Synthesis and characterization of copper-doped carbon aerogels. *Langmuir*;18:7073–6.
133. Miller J.M., y Dunn B. 1999. Morphology and electrochemistry of ruthenium/carbon aerogel nanostructures. *Langmuir*;15:799–806.
134. Lin C., Ritter J.A., y Popov B.N. 1999. Development of carbon-metal oxide supercapacitors from sol–gel derived carbon–ruthenium xerogels. *J Electrochem Soc*; 146:3155–60.
135. Maldonado-Hodar F.J., Moreno-Castilla C., y Pérez-Cadenas A.F. 2004. Catalytic combustion of toluene on platinum-containing monolithic carbon aerogels. *Appl Catal B*; 54:217–24.
136. Saquing C.D., Cheng T.T., Aindow M., y Erkey C. 2004. Preparation of platinum/carbon aerogel nanocomposites using a supercritical deposition method. *J Phys Chem B*;108:7716–22.
137. Pajonk G.M., Rao A.V., Pinto N., Ehrburger-Dolle F., y Bellido-Gil M. 1998. Monolithic carbon aerogels for fuel cells electrodes. *Stud Surf Sci Catal* ;118:167–74.
138. Fu R., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Zheng B., Liu J., y Satcher J.H. 2003. The growth of carbon nanostructures on cobalt-doped carbon aerogels. *J Non-Cryst Solids*; 318:223–32.
139. Mukai S.R., Sugiyama T., y Tamon H. 2003. Immobilization of heteropoly acids in the network structure of carbon gels. *Appl Catal A*; 256:99–105.

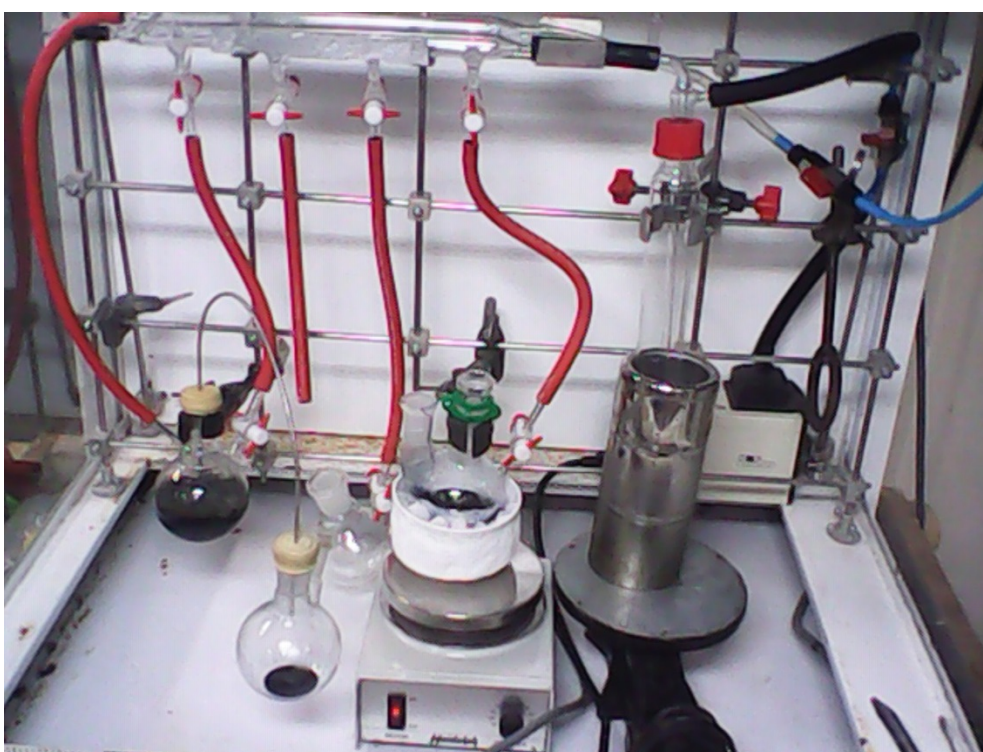
## **7. ANEXOS**



**Figura 15.** Superior: Mezcla inicial de reactivos. Central: Mezcla día 2. Inferior Izquierda: Mezcla día 2 con agitación-calentamiento. Inferior Derecha: Día 3.

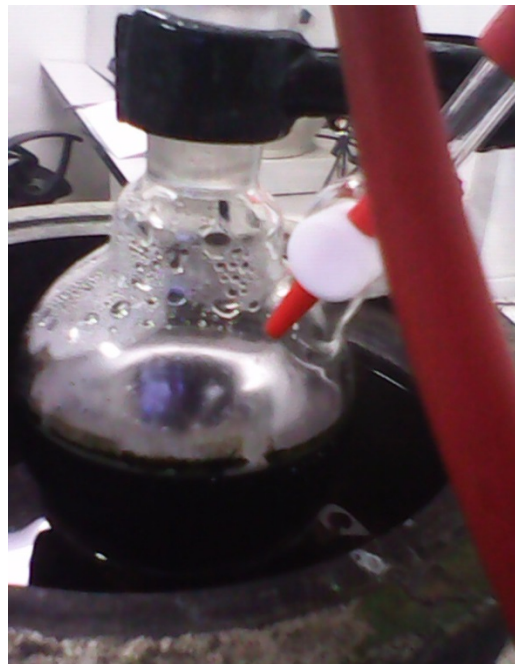
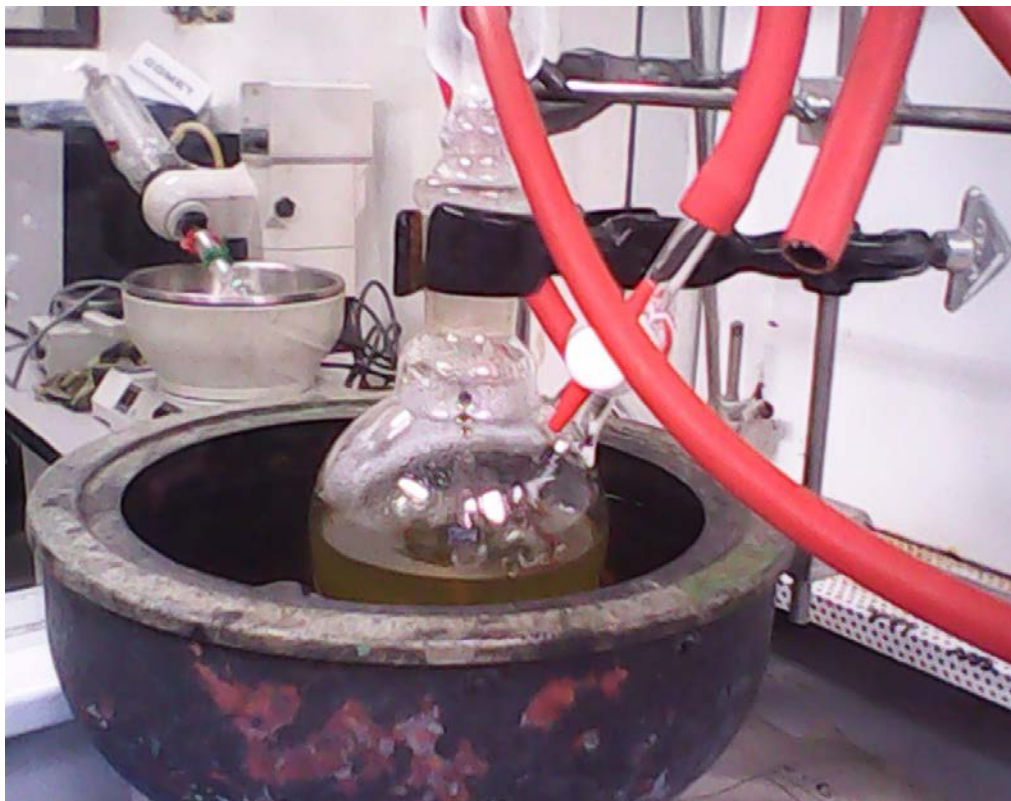


**Figura 16.** Superior Izquierda: Día 5. Superior Derecha: Día 6. Central: Día 7, aerogel resultante tras secado. Inferior: Lavado de aerogel carbonizado.



**Figura 17.** Montaje de la Línea de Schlenk, para síntesis de Molibdato Ferroso. Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y nuevos materiales LICATUC- Unicartagena.





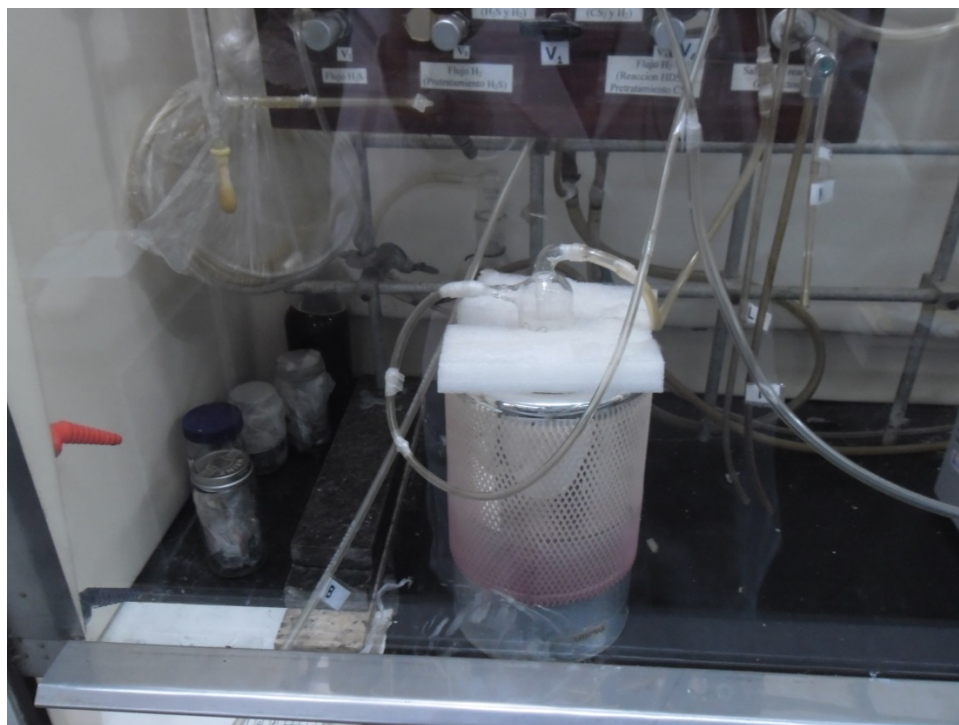
**Figura 18.** Superior: Síntesis de Molibdato Ferroso. Inferior Izquierda: Impregnación sobre Titania. Inferior Derecha: Síntesis de Molibdato Férrico. Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y nuevos materiales LICATUC- Unicartagena.



**Figura 19.** Superior: Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas IVIC. Inferior: Serie de muestras de catalizadores para ensayos catalíticos y caracterización.



**Figura 20.** Superior: Cromatógrafo para monitoreo de especies durante ensayos catalíticos. Inferior: Reactor para ensayos catalíticos. (IVIC-Caracas)



**Figura 21.** Superior: Burbujeador de mezcla gaseosa Hidrógeno-Tiofeno, Hidrógeno-Agente Sulfurante. Inferior: Panel con juego de válvulas y tuberías de alimentación-salidas conectadas al reactor de ensayos catalíticos. (IVIC-Caracas)