

## Evaluación de sistemas de vanadio soportados en reacciones de hidrotratamiento catalítico

### Evaluation of supported vanadium systems for catalytic hydrotreating reactions

SUSANA PINTO-CASTILLA<sup>1,\*</sup>, PEDRO SILVA<sup>2</sup>, OLGIOLY DOMINGUEZ<sup>3</sup>, PAULINO J. BETANCOURT-FIGUEROA<sup>1</sup>, JOAQUÍN L. BRITO<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes/Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica/Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ciencias, AP. 4067, Caracas, Venezuela,

E-mail: [cspc99@gmail.com](mailto:cspc99@gmail.com)

<sup>2</sup> Laboratorio de Física de la Materia Condensada/Centro de Física/Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Miranda, Venezuela

<sup>3</sup> Departamento de Química Aplicada/Ciclo Básico/Universidad Central de Venezuela (UCV)/Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, Venezuela

<sup>4</sup> Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies/Centro de Química/Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Miranda, Venezuela

### RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores de vanadio soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, sílica y titania, empleando una nueva ruta de síntesis en la que se favoreció la incorporación de la fase metálica en el soporte. A partir de estudios de difracción de Rayos-X, se propuso que las fases de vanadio se encuentran bien distribuidas sobre los soportes y que las partículas son de tamaños muy pequeños. Se realizaron medidas de RPE, mostrando la presencia de especies de  $V^{4+}$ , las cuales pueden encontrarse como especies aisladas o formando clusters dependiendo del soporte. Los ensayos catalíticos se realizaron empleando moléculas modelo en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HYD) e hidrogenación (HDN), encontrándose conversiones comparables a la del catalizador industrial, en las condiciones experimentales fijadas. Siendo mayor en el catalizador soportado sobre  $\gamma$ - $Al_2O_3$  para las reacciones de HDS e HDN. En las reacciones de HYD, el sistema V/SiO<sub>2</sub>-PVA fue quien reportó una mayor conversión. En función de los resultados obtenidos, se propuso la formación de fases segregadas de óxido y carburo de vanadio que estarían favoreciendo el sistema catalítico.

**Palabras Claves:** Hidrotratamiento, soportes oxidicos, RPE, vanadio.

### ABSTRACT

Vanadium catalysts supported on  $\gamma$ -alumina, silica and titania, using a new synthetic route, which favors the incorporation of the metallic phase in the media were synthesized. Based on studies of X-ray diffraction patterns of the samples, we propose that the phases of vanadium are well distributed over the supports and the particles are very small sizes. EPR measurements showed the presence of  $V^{4+}$  species, which can be found as isolated species or as clusters depending on the support. The catalytic tests were carried out using model molecules in the reactions of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrogenation (HYD) and Hydrodenitrogenation (HDN), being comparable conversions of industrial catalyst in fixed experimental conditions. Being higher in the catalyst supported on  $\gamma$ - $Al_2O_3$  for HDS and HDN reactions. In HYD reactions, the system V/SiO<sub>2</sub>-PVA was who reported a higher conversion. Based on these results, we propose the formation of segregated phases of oxide and vanadium carbide would favor the catalytic system.

**Keywords:** Hydrotreating, oxidic supports, EPR, vanadium

© Sociedad Venezolana de Catálisis. Todos los derechos reservados. Para permiso, envíe un correo electrónico a: [revista.catalisis@gmail.com](mailto:revista.catalisis@gmail.com)

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la industria de la refinación del petróleo se ha visto en la necesidad de plantearse cambios significativos, debido a la continua disminución en las emisiones permitidas de contaminantes tales como SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y compuestos aromáticos, generados por el empleo de combustibles fósiles [1]. Esto podría llevar a las refinerías a incrementar sustancialmente la cantidad de catalizador comercial empleado en las unidades de hidrotratamiento (HDT), aumentando el consumo de hidrógeno y repercutiendo en un costo adicional del proceso [2]. Así, la necesidad de mejorar los sistemas catalíticos para cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, ha promovido la investigación hacia el empleo de nuevos soportes y fases activas que mejoren su desempeño [3]. El proceso de activación en el que se lleva al catalizador de un estado oxidado a uno sulfurado en las reacciones de HDT, es de suma importancia para el comportamiento catalítico del sistema, jugando el soporte un papel fundamental en este proceso de sulfuración, ya sea acelerando o disminuyendo el proceso y/o determinando el estado de dispersión de las fases metálicas, que controlaran la formación de las especies químicas activas en el catalizador [4]. Los catalizadores comerciales utilizados en las reacciones de hidrosulfuración (HDS), están constituidos principalmente por Co(Ni)Mo, soportados sobre  $\gamma$ -alúmina. El motivo del uso casi exclusivo de la alúmina como soporte ha sido atribuido a sus propiedades texturales y mecánicas, relativo bajo costo y a la habilidad de regeneración después de un uso extensivo [5]. Ahora bien, estudios realizados en catalizadores soportados con materiales diferentes a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, han aportado valiosa información sobre las interacciones de las fases activas con el soporte y su influencia sobre la estructura y actividad-selectividad de estas fases [6-11]. Se cree que la  $\gamma$ -alúmina ejerce interacciones más fuertes con las fases activas que especies como SiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>, siendo estas interacciones responsables de la alta dispersión de las partículas de MoS<sub>2</sub> y de que éstas permanezcan estables durante las reacciones de HDT. Sin embargo, estas fuertes interacciones también podrían ser responsables de la formación de fases sulfuradas menos activas [12]. Los primeros intentos por utilizar soportes con base en óxidos no convencionales (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), se efectuaron en varios sistemas de reacción incluyendo el tratamiento de aceites pesados y el hidrocrackeo de carbón bituminoso [13]. Durante la realización de estos estudios, se encontraron importantes efectos sobre la actividad hidrogenante y de hidrocrackeo del sulfuro de molibdeno soportado. Por otro lado, se han realizado diferentes estudios en los que se muestra a los sulfuros y carburos de vanadio como eficientes catalizadores en reacciones de HDS, HDN e HYD de aromáticos [14-17], pero estos sistemas han sido poco estudiados en hidrotratamiento catalítico en comparación con sus semejantes de molibdeno. En función de esto, nos hemos planteado una nueva ruta de síntesis para generar catalizadores de vanadio soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, sílica y titanía, a ser probados en la HDS de tiofeno, HYD de tolueno e HDN de piridina.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Síntesis y caracterización.** Se utilizaron los soportes,  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CK-300, Rhone-Poulanc), titanía (TiO<sub>2</sub>, Merck >99% de anatasa) y sílica (SiO<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 99,99%). La  $\gamma$ -alúmina, fue sometida a molienda en un mortero, para luego ser tamizada entre 30 y 60 mesh, finalmente fue calcinada a 500 °C por 5 h. En el caso de la titanía y la sílica, estos

se calentaron a 350 °C por 5 h antes de realizar la impregnación. Posteriormente, los soportes se impregnaron con polivinilalcohol (PVA, 98-99%) en una relación de 2% en masa. Para ello, el polivinilalcohol se disolvió en la menor cantidad de agua manteniendo un pH neutro y realizando la impregnación en un rotavaporador hasta sequedad. El sólido obtenido se secó por 6 h a 150 °C. Por otro lado, se procedió a reducir el aducto cloruro de vanadio (III) tetrahidrofurano (VCl<sub>3</sub>.3THF, Strem Chemicals) empleando como agente reductor trietilborohidruro de potasio (K[BEt<sub>3</sub>H], Sigma-Aldrich, 1,0 M en THF) y tetrahidrofurano seco (THF), el cuál fue empleado como solvente y estabilizante a fin de formar las nanopartículas metálicas [18,19]. Una vez obtenidos los sistemas soporte-PVA, se realizó la impregnación del sólido con la solución de vanadio para luego filtrar, lavar el sólido y secarlo. Todos los sistemas fueron sintetizados bajo atmósfera de Ar, empleando las técnicas Schlenk [20]. Finalmente, se procedió a calcinar por 5 h a 350°C en una atmósfera enriquecida con N<sub>2</sub>. Se emplearán los acrónimo V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, V/TiO<sub>2</sub>-PVA y V/SiO<sub>2</sub>-PVA para designar los sistemas sintetizados.

Después de la preparación de los sólidos, estos fueron caracterizados por análisis termogravimétrico (TA Instruments, STG2960), Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama (FAAS, por sus siglas en inglés, en un equipo GBC-AVANTA), Área Específica (Micromeritics ASAP 2010C) por adsorción de N<sub>2</sub> a 77K empleando el método BET. Difracción de Rayos-X, difractómetro Bruker D-8 (Cu K $\alpha$  ( $\lambda$ = 1,5418 Å), 35 kV and 30 mA) y Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), Espectrómetro EMX BRUKER, bajo las siguientes condiciones de operación: temperatura ambiente, frecuencia de modulación de 100 kHz, amplitud de modulación 1,00 Gauss, potencia de microondas de 0,503 mW.

**Actividad catalítica.** Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor en flujo continuo, las muestras (0,3 g de catalizador) fueron presulfuradas in situ por 2 horas, a 350°C y presión atmosférica. Los ensayos catalíticos se realizaron de manera consecutiva, sometiendo al catalizador a procesos continuos de reacción y sulfuración. Como referencia, se utilizó el catalizador comercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TK-545 de la casa Haldor-Topsoe. Los productos de las reacciones fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP6890, con una columna Supelco, SPBTM-5, fused sílica column, 24032 (15 x 0,25 x 0,25) y un detector FID. Las condiciones de operación para cada reacción, se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones de reacción de las pruebas catalíticas

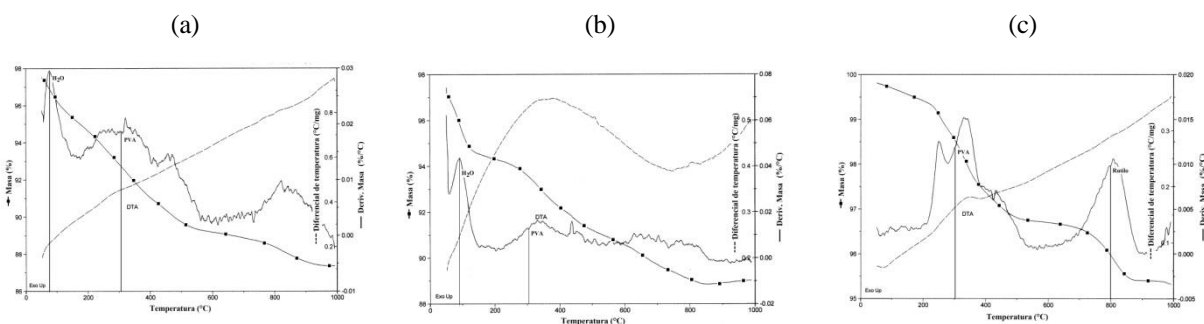
	Sulfuración	Hidrodesulfuración (HDS)	Hidrogenación HYD	Hidrogenitrogenación HDN
<b>Molécula modelo</b>	CS <sub>2</sub>	Tiofeno	Tolueno	Piridina
<b>Concentración (%p/p)</b>	15	10	30	10
<b>Temperatura (°C)</b>	350	210	200	230
<b>Presión (atm)</b>	1	13	30	13
<b>F<sub>Alimentación</sub> (ml/min)</b>	0,04	0,75	0,75	0,75
<b>F<sub>H2</sub> (ml/min)</b>	60	45	45	45

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Síntesis y caracterización.

Con el fin de determinar la temperatura de calcinación de los sistemas soportados sobre sílica, titania y  $\gamma$ -alúmina, se realizó un análisis termogravimétrico (Figura 1). Las Figuras 1-a y 1-b, correspondientes a los sistemas V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA y V/SiO<sub>2</sub>-PVA respectivamente, muestran como la masa de estos sistemas disminuyó rápidamente, especialmente cuando la temperatura se acercó a los 100°C, lo cual puede atribuirse a la pérdida de agua adsorbida. Posteriormente la masa del precursor se redujo lentamente, alrededor de los 300°C lo que coincide con la temperatura de descomposición del polivinilalcohol. Es importante señalar que en el sistema soportado sobre  $\gamma$ -alúmina, se muestran pérdidas importantes de peso que se generan desde ~400°C hasta 1000°C. Esto puede deberse a que al generarse sucesivas deshidrataciones se forman diferentes estados de transición, cuya fórmula general es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O con 0 < x < 1; hasta llegar a la completa deshidratación de la especie con la formación de la  $\alpha$ -alúmina. Estos sistemas formados, difieren unos de otros en su composición química y estructura cristalina [21]. Para el sistema soportado sobre sílica, se encuentra un comportamiento uniforme a partir de los 400°C y hasta el final del análisis. Por otro lado, en el sistema soportado sobre titania, Figura 1-c, se muestran dos disminuciones significativas en peso. La primera de ellas correspondiente a la descomposición del PVA, como se mencionó anteriormente, y la segunda se relaciona con el cambio de fase de anatasa a rutilo. En función de esto, se determinó la temperatura de calcinación de los sistemas oxídicos, siendo ésta de 350°C, garantizando así la completa descomposición del polímero.

El contenido de vanadio para los sistemas sintetizados se muestra en la Tabla 2, encontrándose que no hubo pérdida de la fase metálica al realizar la impregnación en el soporte.



**Figura 1.** Termogramas obtenidos para los sistemas (a) V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, (b) V/SiO<sub>2</sub>-PVA y (c) V/TiO<sub>2</sub>-PVA.

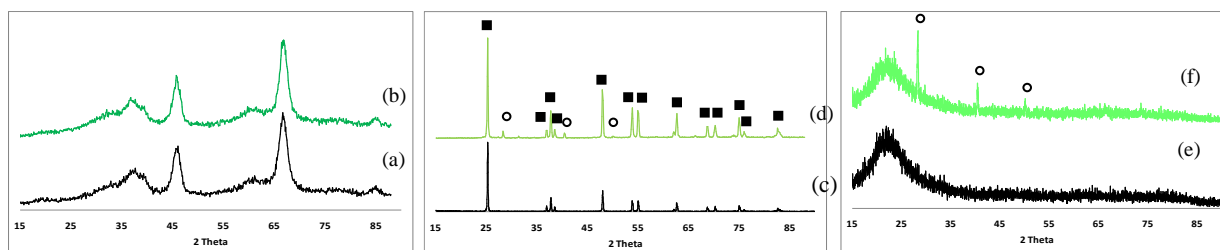
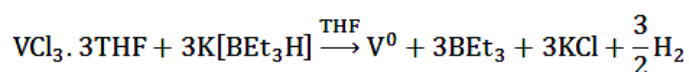
Adicionalmente, se muestran las medidas de área específica para los distintos sistemas y soportes. En todos los sistemas analizados se observa una disminución tanto en el área como en el volumen promedio de poro, una vez que se ha incorporado la fase metálica, lo que sugiere que estas especies se encuentran ubicadas en los poros de mayor tamaño del soporte. La sílica y la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtienen comercialmente como polvos de alta área superficial y se considera que poseen superficies más ásperas que la titania. La superficie de la  $\gamma$ -alúmina es inherentemente robusta debido a que se forma de la

deshidratación de la bohemita, donde la pérdida de agua genera vacíos en el óxido. Por otro lado, la titania (por ejemplo, P25) es preparada por hidrólisis de llama a alta temperatura, lo cual favorece la formación individual de cristales simples de las fases anatasa y rutilo, pero sin porosidad interna [22]. Estas diferencias texturales podrían afectar la nucleación y crecimiento de los cristales del sulfuro metálico en la superficie del óxido, al ser sometido el catalizador a las condiciones de reacción. La microscópica superficie lisa de la titania podría generar menos sitios de nucleación, favoreciendo la formación de largos cristales del sulfuro al aumentar el contenido metálico, mientras que la superficie áspera de la  $\gamma$ -alúmina favorecería un gran número de sitios de nucleación, disminuyendo la probabilidad de formar grandes islas sulfuradas.

**Tabla 2.** Contenido de vanadio (% p/p), medidas de área y volumen de poro de los sistemas sintetizados.

Sistema	%V nominal	%V ( $\pm 0,01$ )	Área BET ( $m^2/g$ )	Volumen promedio de poro (ml/g)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	223	0,76
V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA	1,00	1,00	193	0,66
TiO <sub>2</sub>	--	--	13	0,04
V/TiO <sub>2</sub> -PVA	1,00	1,00	10	0,04
SiO <sub>2</sub>	--	--	350	1,70
V/SiO <sub>2</sub> -PVA	1,00	0,90	215	0,74

En la Figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos por Rayos-X, tanto de los soportes como de los sistemas de vanadio. Los sistemas no muestran señales significativas correspondientes a las fases de vanadio presentes, lo que indicaría que las especies metálicas son de pequeño tamaño y se encuentran bien distribuidas en el soporte. Las señales que se observan se corresponden con cloruro de potasio (JCPDS 411476), el cual se genera como producto de la reacción [18]:



**Figura 2.** Difractogramas de los sistemas: (a)  $\gamma$ -alúmina, (b) V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, (c) Titania, (d) V/TiO<sub>2</sub>-PVA, (e) Sílica y (f) V/SiO<sub>2</sub>-PVA. ○ KCl ■ Anatasa

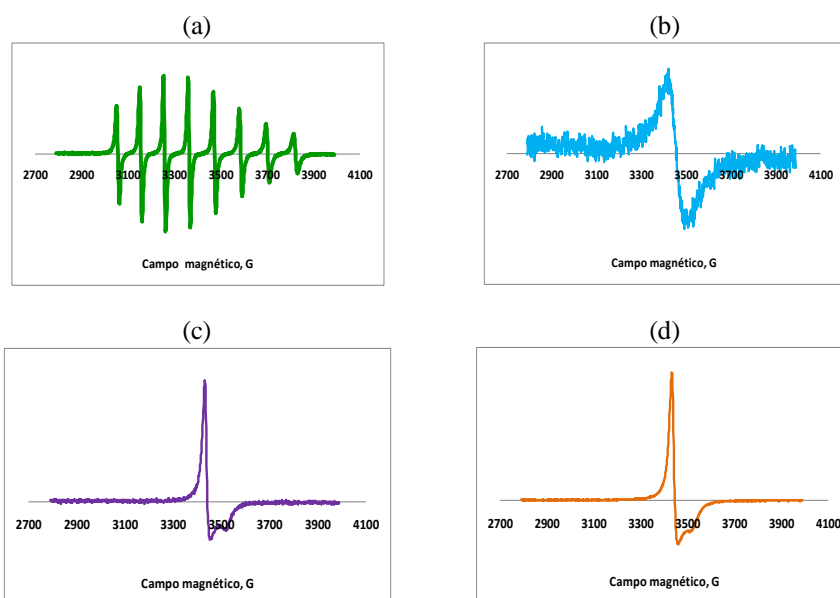
Por otro lado, se tiene que el estado de oxidación a escoger en RPE para compuestos de vanadio es  $V^{4+}$ , el cual se corresponde con un  $d^1$  ( $S = 1/2$ ) [23-26], el factor  $g$  en estos compuestos se encuentra entre 1,94 y 1,98 [27]. En la Tabla 3 se encuentran reportados los valores del  $\Delta H_{pp}$  (G) y del factor  $g$ , para las partículas de vanadio estabilizadas en THF y

de los sistemas soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, sílica y titania, obteniendo señales que coinciden con los valores de  $g$  reportados para  $V^{4+}$  [28].

**Tabla 3.** Valores de  $\Delta H_{pp}$  y el factor  $g$  para los sistemas metálicos soportados.

Sistema	$\Delta H_{pp}$ (G)	Factor $g$
V/ $Al_2O_3$ -PVA	21	1,9733
V/ $TiO_2$ -PVA	26	1,9713
V/ $SiO_2$ -PVA	69	1,9650

En la Figura 3-a, se observa el espectro generado a partir de la solución de vanadio ( $VCl_3 \cdot 3THF/K[BEt_3H]/THF$ ), en el cual se muestra claramente el patrón con las ocho líneas característica del  $VO^{2+}$  en un sistema isotrópico, con acoplamiento entre el momento espín del electrón y el nuclear. Debido a que el espín nuclear del  $^{51}V$  es  $I = 7/2$ , las líneas obtenidas por las especies de  $V^{4+}$  mononucleares son desdobladas en  $2I + 1 = 8$  líneas [27].



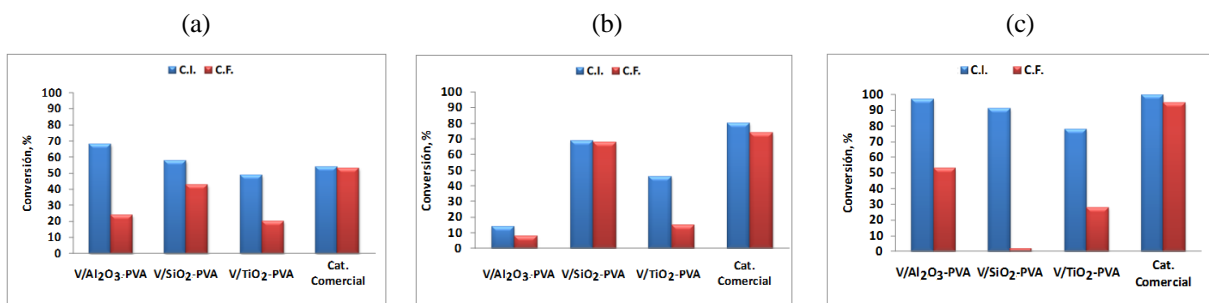
**Figura 3.** Espectros por RPE de: (a) Solución de  $VCl_3 \cdot 3THF/K[BEt_3H]/THF$  (b) V/ $SiO_2$ -PVA (c) V/ $Al_2O_3$ -PVA y (d) V/ $TiO_2$ -PVA

Ahora bien, se ha propuesto que al hacer reaccionar soportes que poseen grupos oxídicos en la superficie como  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  o  $SiO_2$ , con alcoholxi-vanadilos, se genera una monocapa de vanadio que recubre la superficie [21], generando de esta manera diferentes entornos químicos que modifican tanto el valor de  $g$  como la simetría del espectro. En RPE, pueden detectarse dos tipos de especies  $V^{4+}$ : especies aisladas mononucleares que producen señales bien resueltas con acoplamiento hiperfino y clusters (magnéticamente interactuando el  $V^{4+}$  en los polyoxovanadatos) que generan una línea simétrica con un valor de  $g = 1,96$  [23]. Al observar los espectros obtenidos para los soportes oxídicos, se tiene que para la sílica (Figura 3-b), debido a la simetría de la señal y al valor de  $g$ , se pensaría que las especies de vanadio constituyen clusters, mientras que en

las señales correspondientes al  $V^{4+}$  en la  $\gamma$ -alúmina y la titania son asimétricas (Figuras 3-c y 3-d), lo que sugiere que las especies metálicas se encuentran aisladas [27].

#### Actividad catalítica.

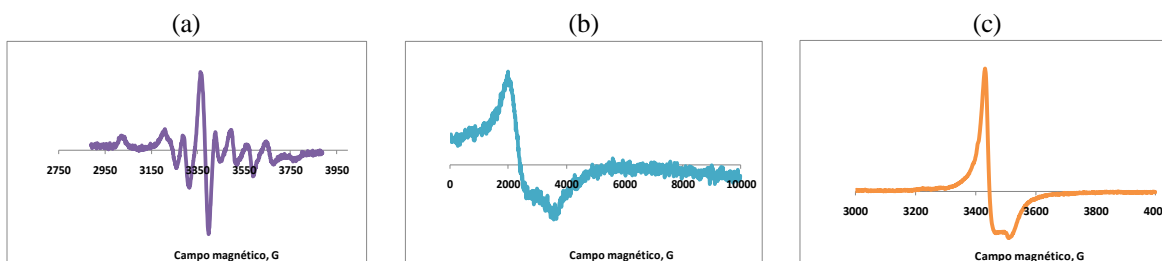
En la Figura 4 se muestra los resultados obtenidos en la conversión de moléculas modelo en las reacciones de HDS, HYD y HDN, al alcanzar el estado estacionario (Conversión inicial) y luego de cuatro horas de reacción (Conversión final) de los catalizadores sintetizados y el catalizador industrial.



**Figura 4.** Medidas de conversión inicial (C.I.) y final (C.F.) para los sistemas V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, V/SiO<sub>2</sub>-PVA, V/TiO<sub>2</sub>-PVA y el catalizador industrial en reacciones de (a) HDS de tiofeno, (b) HYD de tolueno y (c) HDN de piridina.

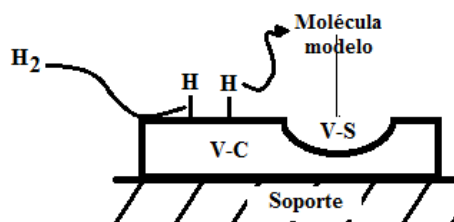
Puede observarse como el sistema V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA presenta la mayor conversión tanto en las reacciones de HDS como de HDN, siendo ligeramente superior a las del catalizador industrial, sin embargo es el sistema soportado sobre SiO<sub>2</sub> el que muestra una mayor estabilidad al transcurrir la reacción, teniendo adicionalmente una alta conversión en la reacción de HYD. Janssens et al. [16] investigaron la formación y comportamiento catalítico, en reacciones de HDS e HDM, de partículas de vanadio soportadas sobre  $\gamma$ -alúmina y sílica encontrando que los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -alúmina son más fácilmente sulfurados debido a una mayor dispersión de las partículas metálicas y a que presentan una interacción más débil con el soporte. Por el contrario, los sistemas soportados sobre sílica resultaron ser más difíciles de sulfurar debido a la presencia de largos cristales de óxidos de vanadio en la superficie. Los resultados obtenidos por RPE concuerdan con estas observaciones, sugiriendo que en la  $\gamma$ -alúmina y la titania se tendrían especies metálicas aisladas, mientras que para la sílica se encontrarían formando clusters. En el caso de la TiO<sub>2</sub>, se muestra una conversión importante en todas las reacciones estudiadas, sin embargo se genera una rápida desactivación. Se ha sugerido que estas altas conversiones, se deben no solo a una diferencia en la capacidad de dispersión y sulfuración de las fases metálicas, sino también a la formación de especies de Ti<sup>3+</sup> durante el proceso de sulfuración, que actuarían como promotores de la fase metálica generando un efecto sinérgico [3]. Ramírez et al. sugieren además, que para que se genere este efecto solo sería necesario para la fase de la titania tener contacto con algunos puntos de la fase sulfurada, debido a que el contacto electrónico se mantendría a través de la banda de conducción de los sólidos. En la Figura 5 se muestran los espectros obtenidos a temperatura ambiente por RPE después de reacción. En la Figura 5-a, se observa un espectro bien resuelto que puede ser atribuido a un electrón desapareado en el ion V<sup>4+</sup> con una distorsionada simetría axial

[25], este cambio en el comportamiento magnético puede ser generado por una modificación del entorno químico, al presentar las especies soportadas en la  $\gamma$ -alúmina una menor interacción con el soporte, así las partículas metálicas se encontrarían más dispersas en la superficie del soporte. En la Figura 5-c, se muestra como la señal correspondiente a  $V^{4+}$  sobre la titania se mantiene prácticamente inalterada al finalizar las reacciones de hidrotratamiento, lo que sustentaría el hecho de que la fase metálica se encuentra fuertemente enlazada a los grupos hidroxilos de la superficie, manteniéndose estables durante el transcurso de la reacción, por lo que la desactivación se generaría por efecto del taponamiento de los poros del soporte debido a la rápida formación de coque [11,29,30].



**Figura 5.** Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica después de reacción para los sistemas: (a)  $V/Al_2O_3$ -PVA (b)  $V/SiO_2$ -PVA y (c)  $V/TiO_2$ -PVA

Es importante señalar, que debido al método de síntesis empleado no debe descartarse la posibilidad de haber generado carburos metálicos en los sistemas sintetizados [18], lo que podría explicar la mejora en el comportamiento catalítico en las reacciones en estudio, especialmente la del sistema  $V/SiO_2$ -PVA, siendo en algunos casos comparables a la del catalizador industrial. Al tener especies aisladas de  $VO^{2+}$ , se tendrían fases separadas de óxidos y carburos, las cuáles podrían estar en contacto. En diferentes estudios se ha reportado que los carburos metálicos muestran una alta tendencia a adsorber, activar y transferir hidrógeno [31], el cuál por efecto “spill-over” podría desplazarse hasta los sitios en los que se llevaría a cabo la reacción, además es bien sabido que en los sistemas sulfurados se generan las vacancias en las que pueden ubicarse las moléculas a tratar, sugiriendo que el mecanismo se desarrollaría vía control remoto, semejante al propuesto por Delmon para sulfuros bimetálicos [32] (Figura 6).

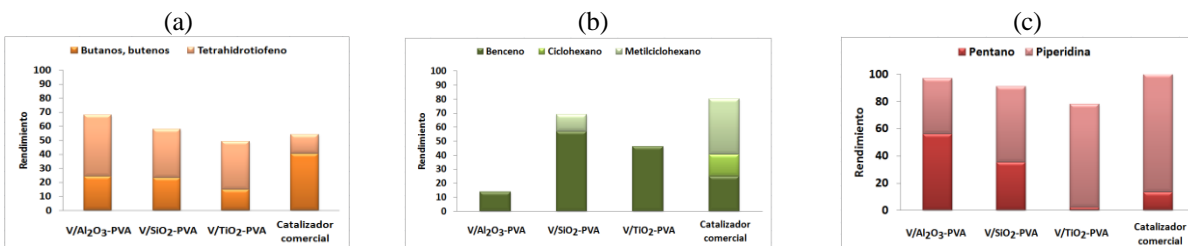


**Figura 6.** Esquema representativo del mecanismo de reacción propuesto

Este planteamiento podría explicar la fuerte tendencia hacia la formación de compuestos hidrogenados en las reacciones de HDS, en comparación con el catalizador industrial en el que solo se tendrían las fases metálicas sulfuradas (Figura 7-a). En la HDN de piridina, se tiene que el paso determinante para poder realizar la eliminación del nitrógeno del anillo, es la hidrogenación del mismo [12], así que al estar presente una fase



que favorece la disociación del hidrógeno podría favorecerse la hidrogenación de la especie aromática. En la Figura 7-c, se observa una mayor tendencia hacia la formación de pentano de los sistemas V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA y V/SiO<sub>2</sub>-PVA, duplicando e incluso triplicando la cantidad obtenida por el catalizador industrial en las condiciones de reacción, lo que reforzaría la propuesta de que el mecanismo de reacción se lleva a cabo por la interacción de diferentes fases metálicas.



**Figura 7.** Rendimiento de la reacción para los sistemas V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA, V/SiO<sub>2</sub>-PVA, V/TiO<sub>2</sub>-PVA y el catalizador comercial en las reacciones de: (a) HDS, (b) HYD y (c) HDN.

## CONCLUSIONES

Se ha diseñado una nueva ruta de síntesis con un alto rendimiento al impregnar la fase metálica en el soporte, para generar catalizadores de vanadio soportados sobre diferentes materiales oxídicos. Las medidas realizadas por DR-X, no mostraron señales significativas que pudieran atribuirse a las fases de vanadio presente, por lo que se infiere que las partículas quedaron bien distribuidas sobre la superficie del soporte y que estas son de pequeño tamaño. Por otro lado, los análisis realizados por RPE indican la presencia de especies de V<sup>4+</sup>, las cuáles pueden estar distribuidas como especies mononucleares o formando clusters metálicos dependiendo del soporte. En las reacciones de HDS e HDN, el sistema soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró la mayor conversión, siendo comparable a la del catalizador industrial, mientras que el catalizador soportado sobre sílica es el que presenta una alta conversión y estabilidad en las reacciones de HYD. Según el comportamiento catalítico mostrado por los sistemas sintetizados, se propone la formación de una fase mixta conformada tanto por sulfuros como por carburos de vanadio, que estarían repercutiendo en la mejora del sistema catalítico.

## AGRADECIMIENTOS

A los Proyectos FONACIT G- 2005-000450 y G-2005-000444 por el soporte económico para la realización de esta investigación. Al Prof. Delfín Moronta por su colaboración en la interpretación de los espectros obtenidos por RPE.

## REFERENCIAS

1. X.-H. Wang, M.-H. Zhang, W. Li, K.-Y. Tao. Catal. Today 131 (2008) 111.
2. E. Furimsky. Appl. Catal. A: Gen. 240 (2003) 1.
3. J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca. J. Catal. 184 (1999) 59.
4. M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat. Catal. Today 86 (2003) 5.

5. M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat. *Catal. Today* 10 (1991) 489.
6. S. Inoue, A. Muto, H. Kudou, T. Ono. *Appl. Catal. A: Gen.* 269 (2004) 7.
7. S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura. *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 181.
8. M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.
9. J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix. *Appl. Catal.* 52 (1989) 211.
10. P. Arnoldy, E.M. van Oers, V.H.J. De Beer, J.A. Moulijn, R. Prins. *Appl. Catal.* 48 (1989) 241.
11. A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi. *Polyhedron* 5 (1986) 243.
12. H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag, Berlin, 1996. Chap. 4.
13. K. Tanabe, H. Sasaki, H. Hattori, K. Ouchi, K. Machino, H. Itoh. *Fuel Process. Technol.* 2 (1979) 253.
14. P. Rodríguez, J.L. Brito, A. Albornoz, M. Masadí, C. Pfaff, S. Marrero, D. Moronta, P. Betancourt. *Catal. Commun.* 5 (2004) 79.
15. P. Betancourt, A. Rivas, C.E. Scott, R. Hubaut. *Catal. Today* 57 (2000) 201.
16. J.-P. Janssens, A. Dick van Langeveld, J.A. Moulijn. *Appl. Catal. A: Gen.* 179 (1999) 229.
17. C. Guillard, M. Lacroix, M. Vrinat, M. Breyse, B. Mocaer, J. Grimblot, T. Des Courières, D. Faure. *Catal. Today* 7 (1990) 587.
18. S. Pinto Castilla, L. D'Ornelas, P. Betancourt. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5390.
19. H. Bönnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brikmann, A. Schulze., K. Seevogel, K. Siepen. *J. Organomet. Chem.* 520 (1996) 143.
20. D.F. Shriver, M.A. Drezdson. "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", second ed., Wiley-Interscience, New York, 1986.
21. R.L. Augustine. "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist", Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
22. A.K. Datye, S. Srinivasan, L.F. Allard, C.H.F. Peden, J.R. Brenner, L.T. Thompson. *J. Catal.* 158 (1996) 205.
23. M. Occhiuzzi, D. Cordischi, R. Dragone. *J. Solid St. Chem.* 178 (2005) 1551.
24. L.D. Bogomolova, V.A. Jachkin, N.A. Krasil'nikova. *J. Non-Cryst. Solids* 241 (1998) 13.
25. J.G. Eon, R. Olies, J.C. Volta. *J. Catal.* 145 (1994) 318.
26. M.J. Ledoux, O. Michaux, S. Hantzer, P. Panissod, P. Petit, J.-J. Andre, H.J. Callot, *J. Catal.* 106 (1987) 525.
27. D. Rehder. "Bioinorganic Vanadium Chemistry, Inorganic Chemistry", A Wiley Textbook Series, Wiley, England, 2008.
28. A. Dinse, A. Ozarowski, C. Hess, R. Schomäcker, K.-P. Dinse. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17664.
29. F.P. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, E.A. Sturm. *J. Catal.* 108 (1987) 401.
30. K.Y.S. Ng, E. Gulari. *J. Catal.* 92 (1985) 340.
31. E. Furimsky. *Appl. Catal. A: Gen.* 240 (2003) 1.
32. B. Delmon. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (1995) 173.