



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Trabajo de Tesis Doctoral:

**“Desarrollo de catalizadores y procesos catalíticos  
para eliminación de acidez  
en cortes de petróleo y bio-oils”**

Tesista: **Ing. Maia Montaña**  
Directora: **Dra. Mónica Laura Casella**  
Codirectora: **Dra. Ileana Daniela Lick**

Año: **2019**

*A Elba y Aquiles*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis directoras la Dra. Mónica Casella y la Dra. Daniela Lick por guiar el desarrollo de esta Tesis. Especialmente por las enseñanzas y la experiencia transferida en el transcurso de este trabajo de investigación.

Institucionalmente, al Centro de Investigación y Desarrollo de Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) y a YPF-Tecnología por brindarme el ámbito para realizar este trabajo de Tesis.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca recibida y a la Universidad Nacional de La Plata por alojarme en su casa de estudios.

Al equipo de trabajo que integró el Convenio de Vinculación y Transferencia Tecnológica, liderado por la Ing. Delfina Luck. En especial, a Laura, Hernán y Guillermo por su gran aporte técnico y su labor incondicional.

A mis compañeros y amigos del laboratorio: Silvia, Eugenia, Marco, Germán, Marisa, María, Patricia y José. Al personal técnico del CINDECA por la disponibilidad en los servicios prestados.

A la cátedra de Diseño Óptimo de la Facultad de Ingeniería de la UNLP, en particular a Gustavo y a Matías por los cálidos atardeceres de debates.

A mis grandes amigos, confidentes y cómplices en este camino.

A mi familia por el apoyo brindado. A Aquiles por ser mi mentor en esta profesión, a Cintia por la compañía y el diseño de este libro de Tesis y a Ulises por las palabras de aliento. A mis sobrinos por el amor genuino. A Juan, por el soporte técnico y el amor en lo simple.

A mis padres por la confianza y la libertad.

Maia



*“Nada está perdido  
si se tiene el valor de proclamar  
que todo está perdido  
y hay que empezar de nuevo”*

*J.C.*

# RESUMEN

---

Esta tesis se desarrolló como parte de un convenio tecnológico CINDECA- Y-TEC: "Mitigación de Acidez Nafténica en Crudos por Nanocatálisis", Proyecto 408. Durante el transcurso del mismo se presentó un informe técnico parcial y uno final con resultados confidenciales, obteniendo la aprobación con éxito tecnológico por el Comité Técnico de Consultores de YPF-Tecnología.

Los crudos de oportunidad representan una gran ventaja económica en la industria de la refinación, sin embargo, el procesamiento de estos crudos trae aparejados problemas de corrosión debido a su alto contenido de acidez. Paralelamente, en los últimos años se han desarrollado bio-combustibles como alternativa a los combustibles fósiles, algunos de ellos como los bio-líquidos provenientes de la biomasa lignocelulósica no se pueden utilizar actualmente debido al grado de acidez que contienen. En este marco, se plantea estudiar los procesos catalíticos de eliminación de acidez tanto en crudos ácidos como en bio-líquidos para brindar una solución tecnológica que se adapte a las refinerías actuales.

Este trabajo de tesis está estructurado en ocho capítulos y dos anexos. En el Capítulo I se realiza una introducción a los crudos de oportunidad, característicos por su alto contenido de acidez y baja calidad. Se expone la problemática que conlleva el procesamiento de los mismos en la refinería dado que producen corrosión en la unidad de destilación primaria fundamentalmente. En el Capítulo II se introduce el concepto de los bio-líquidos y la importancia que tienen como alternativa a los combustibles fósiles. Así mismo, la implementación de los bio-líquidos requiere el mejoramiento de sus propiedades tales como la elevada acidez. En el Capítulo III se detalla el procedimiento experimental para la preparación y caracterización de los catalizadores. Además, se enuncian los distintos ácidos modelo a utilizar en las reacciones de eliminación de acidez y se listan las propiedades de los cortes de petróleo y petróleo crudo. Luego, se presentan los esquemas de reacción y el protocolo experimental seguido en cada ensayo catalítico. El Capítulo IV abarca la discusión y los resultados de las caracterizaciones de los catalizadores a fin de analizar el material que se obtuvo en cada caso. De aquí en adelante, los siguientes capítulos se refieren a la presentación y discusión de los resultados de actividad catalítica. En primera instancia, se recurrirá al uso de compuestos ácidos carboxílicos modelos (Capítulo V) y a continuación se investigará la eliminación de estos ácidos en muestras de cortes de petróleo y crudo (Capítulo VI). El Capítulo VII, comprende los resultados para la mitigación de acidez en bio-líquidos tomando como molécula modelo el ácido acético. Finalmente, el Capítulo VIII engloba las conclusiones generales de este estudio de investigación y las perspectivas a futuro. Además, se incluyen dos anexos, en el primero se aborda todos los fundamentos de las técnicas de caracterización y en el segundo los métodos analíticos utilizados en el seguimiento de la reacción.

## ÍNDICE GENERAL

<b>CAPITULO I: Introducción a los crudos de oportunidad .....</b>	<b>1</b>
I.1- Introducción.....	4
I.2- Petróleo Crudo.....	4
I.2.1- Composición química del crudo.....	6
I.2.2- Caracterización de crudo.....	8
I.2.3- Clasificación de crudos.....	12
I.2.3.1- Crudos de oportunidad: crudos de alta acidez .....	14
I.3- Panorama actual del mercado del petróleo.....	16
I.3.1- Mercado Internacional: Comercialización de crudo .....	16
I.3.2- Mercado Nacional: Cuencas productoras y Refinerías en Argentina.....	23
I.4- Problemática de la acidez nafténica.....	26
I.4.1- Ácidos Nafténicos: naturaleza química.....	28
I.4.2- Corrosión por ácidos nafténicos.....	31
I.5- Objetivos .....	33
I.6- Referencias .....	35
<b>CAPÍTULO II: Introducción a los bio-líquidos.....</b>	<b>38</b>
II.1- Introducción.....	41
II.2- Aprovechamiento de la Biomasa.....	45
II.2.1- Biomasa lignocelulósica .....	46
II.2.2- Transformación de Biomasa lignocelulósica.....	48
II.3- Bio-Líquido.....	49
II.3.1- Características de los Bio-Líquido.....	50
II.3.2- Mejoramiento de las propiedades de bio-líquidos.....	54
II.3.2.1- Mitigación de acidez .....	56

II.4- Conclusión parcial y propuesta de trabajo .....	58
II.5- Referencias.....	59
<b>CAPÍTULO III: Procedimiento Experimental .....</b>	<b>63</b>
III.1- Preparación de los catalizadores .....	67
III.1.1- Fundamento teórico de las técnicas de preparación de catalizadores.....	67
III.1.1.1- Impregnación por humedad incipiente.....	67
III.1.1.2- Técnica de precipitación de carbonatos en medio alcalino .....	68
III.1.2- Reactivos y drogas.....	69
III.1.3- Soporte MgO comercial.....	71
III.1.4- Sistemas a base de Cu, Ni y Ag .....	72
III.1.5- Preparación de MgO .....	74
III.1.6- Soporte mixto MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
III.1.7- Catalizadores metálicos soportados sobre MgO/Al.....	76
III.1.7.1- Catalizador de plata: impregnación a volumen de poro.....	76
III.1.7.2- Catalizador de plata: método de Creighton.....	76
III.1.8- Preparación de CaO.....	77
III.1.9- Soporte mixto CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
III.1.10- Catalizadores metálicos de plata soportados sobre CaO-Al .....	79
III.2- Caracterización de los catalizadores .....	80
III.2.1- Superficie específica y distribución de tamaño de poros por adsorción física de N <sub>2</sub> ....	80
III.2.2- Difracción de rayos X .....	80
III.2.3- Reducción a Temperatura Programada.....	81
III.2.4- Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones..	83
III.2.5- Microscopía Electrónica de Transmisión.....	83
III.2.6- Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier.....	83
III.2.7- Análisis Termogravimétrico.....	84

III.3- Diseño de sistemas de reacción y adsorción.....	84
III.3.1- Reactivos y drogas.....	84
III.3.1.1- Elección del medio de reacción .....	84
III.3.1.2- Resina de Intercambio Iónico .....	88
III.3.1.3- Ácidos nafténicos: compuestos modelo .....	88
III.3.1.4- Cortes de petróleo y Crudo .....	92
III.3.2- Estudios de adsorción para la retención de moléculas de ácidos carboxílicos.....	93
III.3.3- Evaluación de la performance catalítica: sistemas de reacción.....	95
III.3.3.1- Micro-reactores batch .....	95
III.3.3.2- Reactor batch a presión .....	98
III.3.3.3- Reactor de lecho fijo .....	100
III.3.3.4- Métodos analíticos .....	102
III.3.3.5- Cálculos de conversión.....	103
III.4- Conclusiones parciales.....	104
III.5- Referencias.....	105
<b>CAPÍTULO IV: Resultados y discusión de caracterización de catalizadores.....</b>	<b>106</b>
IV.1- Propiedades Texturales.....	109
IV.1.1- Catalizadores a base de MgO .....	109
IV.1.2- Catalizadores a base de CaO.....	116
IV.2- Difracción de rayos X (DRX) .....	118
IV.2.1- Catalizadores a base de MgO .....	119
IV.2.2- Catalizadores a base de CaO.....	126
IV.3- Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....	128
IV.3.1- Catalizadores a base de MgO .....	128
IV.3.2- Catalizadores a base de CaO.....	132
IV.4- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sondas de Electrones(EDS) .....	133



IV.4.1- Catalizadores a base de MgO .....	133
IV.4.1.1- Serie de catalizadores de Cobre.....	135
IV.4.1.2- Serie de catalizadores Níquel .....	138
IV.4.1.3- Serie de catalizadores de Plata.....	141
IV.4.1.4- Serie de catalizadores de MgO-Al.....	144
IV.4.2- Catalizadores a base de CaO.....	146
IV.5- Microscopía Electrónica de transmisión (TEM) .....	148
IV.5.1- Catalizadores a base de MgO-Al.....	148
IV.5.2- Catalizadores a base de CaO-Al .....	149
IV.6- Conclusiones .....	150
IV.7- Referencias .....	152

## **CAPÍTULO V: Eliminación de acidez nafténica en sistemas de moléculas modelo ..... 154**

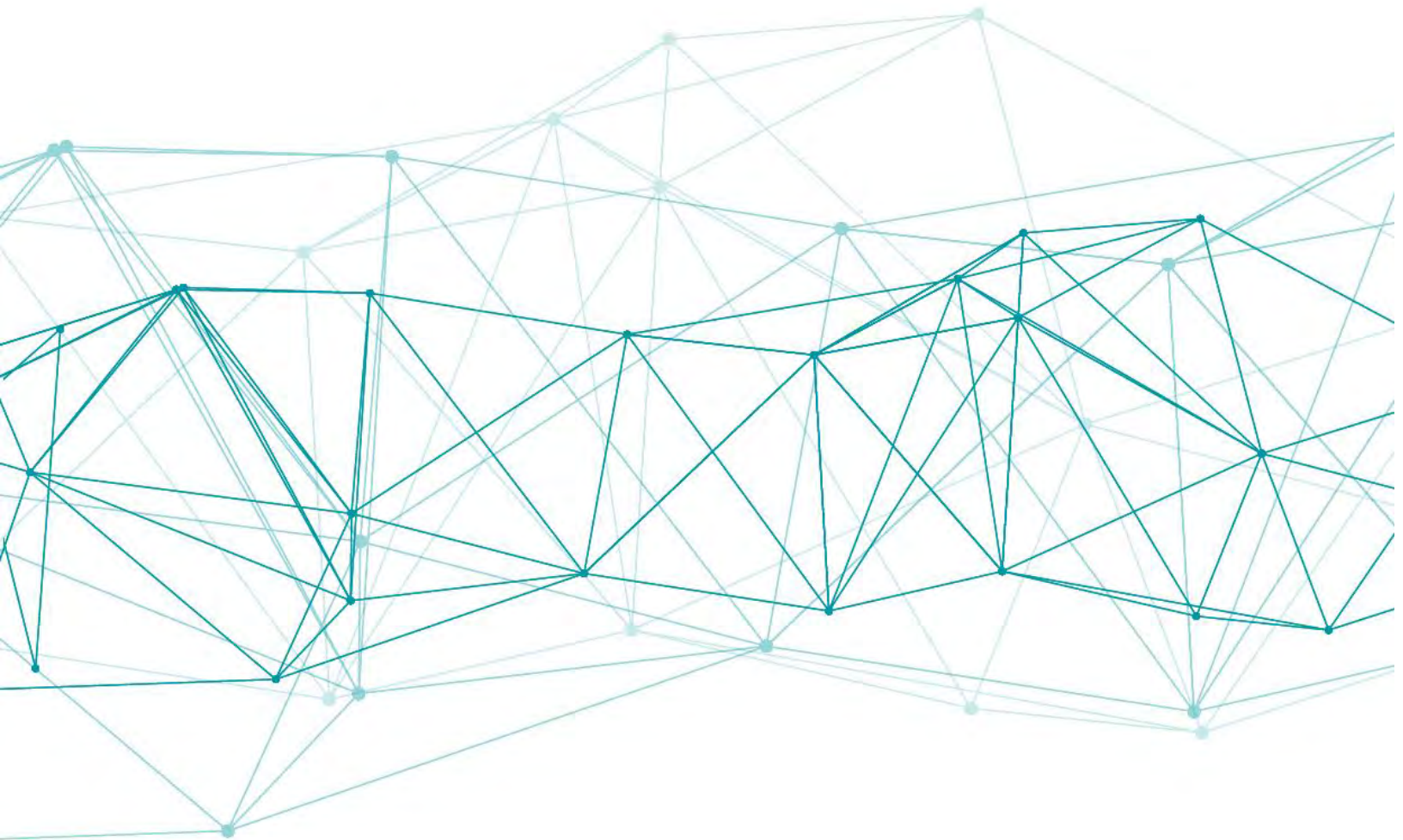
V.1- Introducción: Eliminación de ácidos nafténicos.....	158
V.1.1- Blending.....	158
V.1.2- Metalurgia.....	158
V.1.3- Inhibidores de corrosión.....	159
V.1.4- Adsorción .....	160
V.1.5- Extracción.....	161
V.1.6- Destrucción por temperatura .....	163
V.1.7- Reacciones catalíticas.....	163
V.1.7.1- Neutralización.....	163
V.1.7.2- Esterificación.....	164
V.1.7.3- Descarboxilación.....	165
V.2-Adsorción .....	169
V.3-Sistemas de reacción modelo .....	170
V.3.1-Ácido benzoico .....	171

V.3.1.2-Efecto de la temperatura .....	171
V.3.1.2-Efecto de la masa de ácido .....	175
V.3.1.3-Análisis de la fase líquida por CG-EM.....	176
V.3.1.4-Reproducibilidad de datos .....	179
V.3.1.5-Efecto del estado de oxidación del metal .....	181
V.3.1.5-Actividad del catalizador soportado sobre alúmina.....	182
V.3.2-Ácido ciclohexano carboxílico.....	183
V.3.2.1-Efecto de la temperatura .....	183
V.3.2.2-Reproducibilidad de los resultados en reactor batch.....	185
V.3.2.3-Actividad catalítica obtenida en reactor de flujo .....	186
V.3.3-Ácido 4-pentilciclohexano carboxílico.....	188
V.3.4-Actividad catalítica para catalizadores a base de CaO-Al para la eliminación de ambas moléculas modelo.....	188
V.4-Conclusiones parciales.....	189
V.5-Referencias .....	191
<b>CAPÍTULO VI: Eliminación de acidez nafténica en cortes de petróleo y petróleo crudo</b>	<b>194</b>
VI.1-Introducción.....	197
VI.2-Adsorción .....	198
VI.3- Evaluación de la actividad catalítica.....	201
VI.3.1-Reactor batch.....	201
VI.3.1.1-Influencia de la masa de catalizador.....	201
VI.3.1.2-Influencia del contenido de MgO.....	206
VI.3.1.3-Reuso de catalizador en reactor batch .....	207
VI.3.2-Reactor de flujo.....	210
VI.3.2.1-Influencia de la masa de catalizador.....	211
VI.3.3-Espectroscopía Infraroja.....	213
VI.4-Conclusiones .....	218

VI.5-Referencias.....	220
<b>CAPÍTULO VII: Mitigación de acidez de Bio-líquidos .....</b>	<b>221</b>
VII.1-Introducción.....	223
VII.2-Sistemas de reacción con molécula modelo: ácido acético .....	231
VII.2.1-Efecto de la temperatura.....	231
VII.2.2-Efecto del tiempo de reacción.....	234
VII.2.3-Efecto del soporte.....	236
VII.2.4-Efecto de la Presión .....	237
VII.2.5-Reuso del catalizador en reactor batch.....	239
VII.2.6-Reactor flujo continuo .....	240
VII.3-Resultados fase líquida: CG-MS.....	242
VII.3.1-Espectrometría de masas (CG-MS) .....	242
VII.4-Resultados caracterización del sólido de reacción: FTIR, DRX, TGA y SEM/EDS .....	243
VII.4.1- Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	243
VII.4.2- Difracción de rayos X (DRX).....	251
VII.4.3- Análisis termogravimétrico (TGA).....	252
VII.4.4-Microscopía de barrido electrónico (SEM/EDX).....	254
VII.5-Mecanismos propuestos.....	255
VII.6-Conclusiones parciales.....	258
VII.7- Referencias.....	260
<b>CAPÍTULO VIII: Conclusiones y perspectivas .....</b>	<b>262</b>
VIII.1-Conclusiones parciales.....	264
VIII.2-Conclusion general .....	267
VIII.3-Perspectivas de trabajo.....	267
<b>ANEXO I .....</b>	<b>269</b>
<b>ANEXO II .....</b>	<b>284</b>

# CAPÍTULO I

## Introducción a los Crudos de oportunidad



*En este capítulo se hará una introducción a la naturaleza de los crudos de petróleo y un especial incapié a las características de los crudos de oportunidad dado su alto contenido de acidez nafténica.*

*Luego, se describirá el panorama actual de la comercialización del petróleo y la ventaja económica que representan los crudos de oportunidad.*

*Además, se expondrá la problemática sobre la corrosión nafténica que trae aparejada la refinación de crudos ácidos en distintas unidades operativas de la refinería. Las investigaciones de este trabajo de tesis enfocan gran interés en la mitigación y eliminación de ácidos nafténicos en petróleo crudo.*

ÍNDICE

Capítulo I: Introducción a los crudos de oportunidad.....	1
I.1- Introducción.....	4
I.2-Petróleo Crudo.....	4
I.2.1- Composición química del crudo .....	6
I.2.2- Caracterización de crudo .....	8
I.2.3- Clasificación de crudos .....	12
I.2.3.1- Crudos de oportunidad: crudos de alta acidez .....	14
I.3-Panorama actual del mercado del petróleo.....	16
I.3.1- Mercado Internacional: Comercialización de crudo.....	16
I.3.2- Mercado Nacional: Cuencas productoras y Refinerías en Argentina .....	23
I.4- Problemática de la acidez nafténica .....	26
I.4.1- Ácidos Nafténicos: naturaleza química.....	28
I.4.2- Corrosión por ácidos nafténicos.....	31
I.5-Objetivos.....	33
I.6-Referencias.....	35

## **I.1- INTRODUCCIÓN**

Actualmente, la explotación de los crudos no convencionales ha adquirido un gran protagonismo en el mercado de los combustibles. Se define “crudo no convencional” (CNC), a aquel crudo que ha sido explotado de una manera diferente a la convencional. Originalmente, estos crudos estaban integrados por crudos de muy baja calidad y representaban una oportunidad de venta ya que su precio recibe cierto descuento, por lo que se los denomina crudos de oportunidad (CO).

Los nuevos descubrimientos tecnológicos han abierto el campo a los crudos esquistosos (CE, shale oil) y los bio-crudos (BC, derivados de biomasa lignocelulósica). A pesar de que se consideran como los nuevos crudos no convencionales, aún no se comercializan en el mercado internacional.

Desde la década del 90', la proporción de los CO en la carga que reciben las refinerías ha ido en aumento. Como consecuencia, el nivel de dificultad de procesamiento en las unidades de proceso también ha ido en aumento, dado que los CO poseen alto contenido de acidez y contaminantes [1].

Si bien, en un principio, se consideraba que el refinador aumentaría su margen de ganancia, los costos involucrados con la problemática operativa que traen los CO representan un peso mayor a lo pensado. Frente a este panorama, numerosas investigaciones han sido impulsadas con el objetivo de mejorar las propiedades de los CO, entre ellas el alto contenido ácido.

## **I.2-PETRÓLEO CRUDO.**

El petróleo crudo es la materia prima esencial para la industria de la refinación del petróleo. En la naturaleza se lo puede encontrar como un líquido de color amarillento o como un semisólido de color negro [2].

Existe una diferenciación entre petróleo crudo y petróleo, la cual depende del estado de agregación de los compuestos en las reservas naturales subterráneas. El petróleo crudo se compone de una mezcla de hidrocarburos en su fase líquida en condiciones de subsuelo y cuando se extraen a la superficie se comportan como líquido a presión atmosférica. La definición de

petróleo abarca una categoría amplia que incluye tanto el petróleo crudo, los compuestos en estado gaseoso en condiciones de subsuelo que luego en superficie se convierten en líquidos y los condensables del tratamiento de gas. En general, el petróleo crudo está compuesto por moléculas de átomos de carbono muy grandes, originando un petróleo crudo pesado en comparación con el petróleo [3, 4].

En este estudio de investigación, se trabajará con muestras de petróleo crudo. Se usarán los términos petróleo crudo o crudo indistintamente.

La industria del petróleo se encuentra dividida en dos sectores, el up-stream y el down-stream. El primero comprende las actividades de exploración de yacimientos de petróleo crudo y gas natural, la perforación y explotación de los pozos petroleros hasta llevar el crudo y el gas natural a la superficie. Por otro lado, el down-stream se ocupa de la refinación del petróleo crudo y el procesamiento y purificación de gas natural. En la Figura I-1 se muestra un esquema de una refinería.

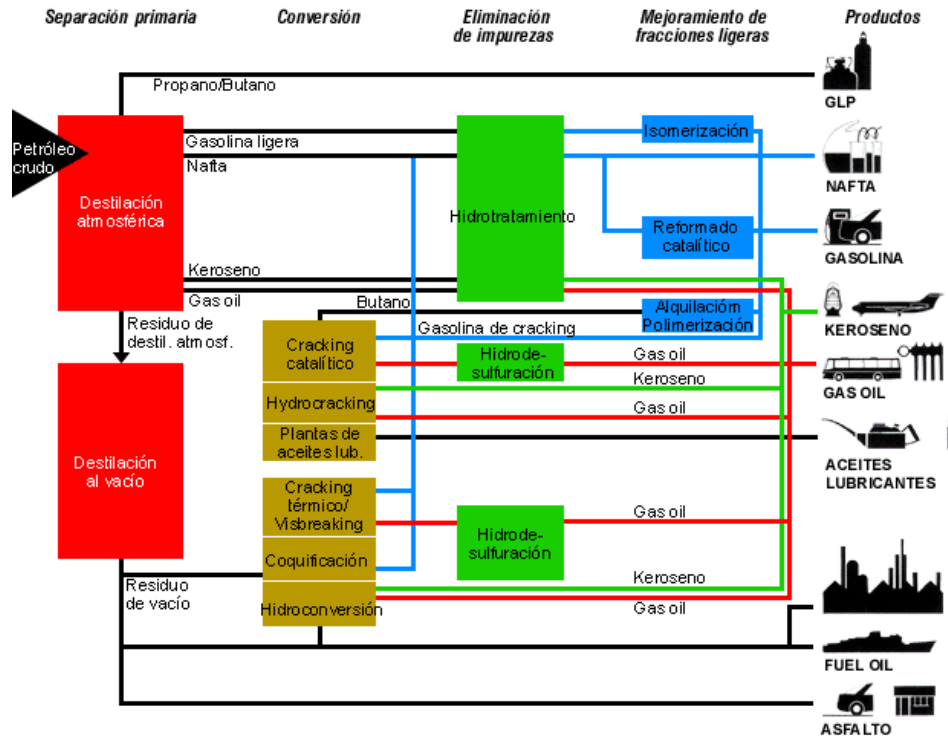


FIGURA I- 1. ESQUEMA DE UNA REFINERÍA.



### I.2.1- COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CRUDO

El petróleo consiste en una mezcla compleja formada en un 95% aproximadamente por hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos disueltos o suspendidos en el líquido, cuyas moléculas se componen de carbono e hidrógeno y el resto, en menor proporción, por impurezas. Se denomina impurezas a aquellos componentes que no estén constituidos sólo por átomos de carbono e hidrógeno, como ser aquellos que contengan azufre, oxígeno, nitrógeno, trazas de metales y sales de sodio, calcio y magnesio. La composición típica de un crudo se muestra en la Figura I-2 con un gráfico de torta [5].

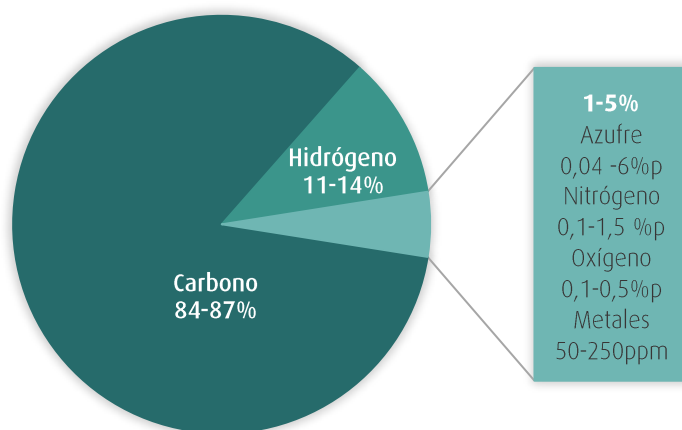


FIGURA I-2: COMPOSICIÓN PORCENTUAL DE UN CRUDO.

Estudios realizados por el American Petroleum Institute (API) bajo el Research Project 6 (APIRP-6) [6] permitieron identificar 600 tipos diferentes de hidrocarburos. Aproximadamente 300 hidrocarburos individuales fueron aislados desde que inició el proyecto en 1927. En general, APIRP-6 es el que provee las bases para cualquier tipo de discusión sobre la composición del petróleo.

Los hidrocarburos que se encuentran presentes en el petróleo son los parafínicos, los nafténicos o cicloparafínicos y los aromáticos [7]. Las olefinas no están presentes, ya que la formación de petróleo se produjo en rocas sedimentarias en atmósfera reductora por bacterias anaeróbicas. En la Figura I-3 se presentan los tipos de hidrocarburos que componen el petróleo crudo.

Los hidrocarburos parafínicos poseen poca reactividad y son compuestos estables en el petróleo que pueden presentar isómeros (isoparafinas, con un punto de ebullición más bajo que las correspondientes parafinas normales). Las fracciones de petróleo con un alto punto de ebullición contienen mayor porcentaje de nafténicos. Los aromáticos se encuentran en las fracciones más pesadas, dado que sus estructuras son muy estables. La composición promedio de un crudo argentino es la siguiente: Parafínicos 32% (lineales e isómeros), nafténicos 21% y aromáticos 47% [5].

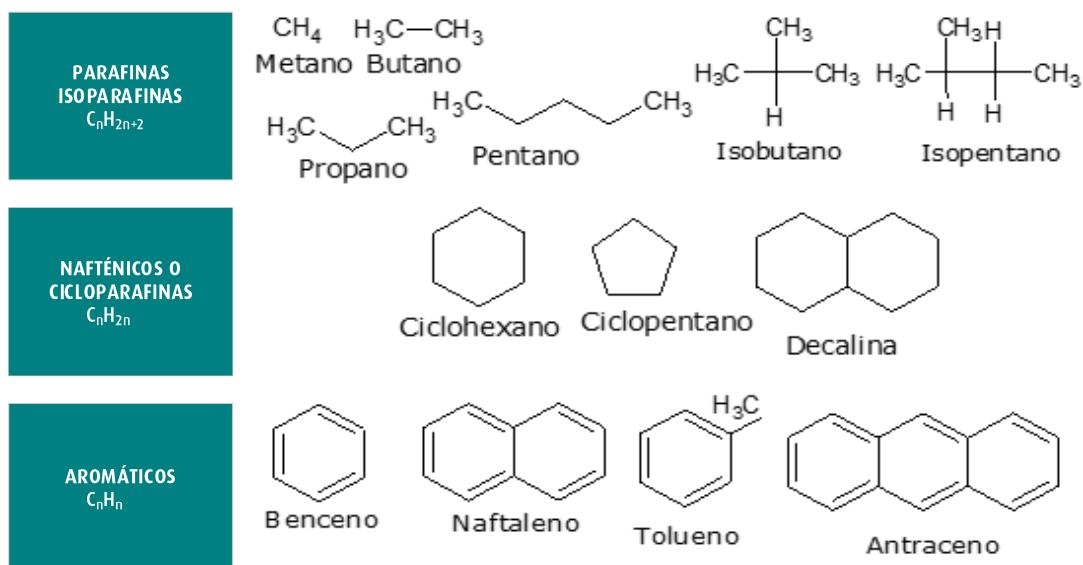


FIGURA I-3: HIDROCARBUROS PRESENTES EN EL CRUDO.

La calidad del petróleo está determinada en gran parte por el tipo y la cantidad de impurezas que contiene. Las impurezas se dividen en dos grupos: oleofóbicas y oleofílicas. El primer conjunto de impurezas forma una fase insoluble en el cuerpo del crudo compuesta por sales, agua y sedimentos. Estos contaminantes provienen del yacimiento o del transporte en buques petroleros, y pueden producir corrosión y ensuciamiento en los equipos. Para cumplimentar con los niveles de tolerancia exigidos, el tratamiento de estas impurezas se realiza antes de que ingrese la corriente de alimentación de crudo a la refinería y, por ende, no afectan a la calidad del producto final. Por otro lado, las impurezas oleofílicas son solubles en los hidrocarburos y afectan sustancialmente las etapas de refinación y la calidad de los productos

obtenidos. La mitigación de estas impurezas se produce durante el proceso de refinación lo que implica un mayor costo energético y tecnológico.

En la Tabla I-1 se muestran los rangos de contenido de los principales contaminantes para cada grupo de impurezas en el petróleo crudo.

TABLA I-1. RANGOS DE CONTENIDO DE LAS IMPUREZAS EN EL PETRÓLEO

IMPUREZAS OLEOFÓBICAS	Rango de Contenido
Sales	10-2000 gr/m <sup>3</sup>
Agua	0,1-5 Vol%
Sedimentos	1-1000 gr/m <sup>3</sup>

IMPUREZAS OLEOFÍLICAS	Rango de Contenido
Compuestos de azufre	0,1-5 %p S
Compuestos órgano-metálicos	5-400 ppm del metal
Ácidos nafténicos	0,03-0,5 Vol. %
Compuestos de nitrógeno	0,05-1,5 Vol.%

### I.2.2- CARACTERIZACIÓN DE CRUDO

Con el fin de evaluar las propiedades que afectan la calidad de un crudo antes de someterlo a su refinación y en qué grado estas propiedades influyen en la manipulación para el transporte y almacenamiento, se han normalizado diferentes técnicas de caracterización físico-química. El precio de un crudo está estrechamente relacionado con sus propiedades, como se desarrollará en la sección I.3.

La caracterización básica para definir la calidad del crudo se analiza según tres propiedades: la densidad, el contenido de azufre y la curva de destilación TBP (true boiling point). Estas propiedades brindan información primaria para diferenciar entre los distintos tipos de crudo.

En el caso del transporte del crudo desde las cuencas productivas a las refinerías donde serán almacenados hasta su procesamiento, es necesario tener conocimiento de las propiedades relacionadas con la manipulación física. El punto de congelamiento y la viscosidad proporcionan

información sobre la fluidez del material y su comportamiento a bajas temperaturas. En cuanto a las condiciones seguras de operación, se deberá conocer la presión de vapor, la cual indica el grado de volatilidad y su inflamabilidad, y el contenido de sulfhídrico disuelto para evitar intoxicación. En cuanto al procesamiento de refinación del crudo se debe poner énfasis en ciertas propiedades como el contenido de sales, metales, agua y sedimentos y la corrosividad que pueden perjudicar el proceso desde la destilación primaria.

En la Tabla I-2 se resumen las propiedades fundamentales para la caracterización del crudo.

TABLA I-2. PROPIEDADES PARA CARACTERIZAR EL PETRÓLEO.

CALIDAD	TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO	PROCESAMIENTO
Densidad	Punto de congelación	Contenido de sales
Contenido de S	Viscosidad	Agua y sedimentos
Curva TBP	Presión de vapor	Corrosión por acidez
	Contenido de sulfhídrico	Contenido de metales

La *densidad* corresponde al peso de la unidad de volumen de un producto y se mide con un densímetro calibrado a 15°C. Es común en la industria del petróleo hablar de densidad en °API, la cual se define a partir de la densidad según la siguiente ecuación:

$$^{\circ}API = \left( \frac{141,5}{densidad} \right) - 131,5 \quad \text{ec. I-1}$$

Los *grados API* son utilizados para clasificar el crudo en liviano o pesado y ofrece una idea de su composición. A mayor °API, más ligero será el crudo (alto contenido de destilados livianos), por ende, requiere un esquema de refino simple para la obtención de destilados de alto valor agregado como la nafta y el gas oil, lo que los convierte en los crudos más buscados y más caros. En cambio, un bajo valor de °API, es decir un crudo pesado, demanda unidades más complejas en la refinería para sus procesos de conversión. Este parámetro se considera para las operaciones comerciales de crudo. Los ensayos para la determinación de la densidad y los °API están normalizados según las normas: ASTM D 5002 [8] y ASTM D 1298 [9].

El contenido de *azufre* es un parámetro de importancia en la especificación de calidad de los productos de refino por ser uno de los contaminantes más restrictivos. Se encuentra en mayor proporción en crudos pesados y su eliminación incrementa los costos de operación a medida que aumenta su concentración. Compuestos como ácido sulfhídrico, mercaptanos, sulfuros, tiofenos y desprendimiento de sulfuro de hidrógeno son las formas más comunes de encontrar azufre en los crudos. Estos compuestos producen corrosión en las unidades de producción, envenenamiento de los catalizadores utilizados y contaminación ambiental. Los ensayos para la determinación de azufre se realizan siguiendo la norma ASTM D 4294 [10] y ASTM D 2622 [11].

La *curva de destilación TBP* se genera por una destilación fraccionada en un destilador capaz de producir una buena separación de los componentes. Los datos experimentales se grafican en % de destilado vs Temperatura. El método se realiza por la norma ASTM D 2892 [12].

El *punto de congelamiento* o escurrimiento representa la mínima temperatura a la que un crudo logra fluir, es decir que pueda ser bombeado o almacenado en estado líquido. Crudos parafínicos presentan altos puntos de congelamiento y pueden precipitar los hidrocarburos parafínicos a bajas temperaturas. En cambio, los crudos con mayor concentración de aromáticos tienen menor punto de congelamiento. Las normas que explican los ensayos para su determinación son la ASTM D 5853 [13] o la ASTM D 97 [14].

La *viscosidad* se define como una medida de la resistencia a fluir de un líquido. Actualmente se utiliza como parámetro a la viscosidad cinemática, de acuerdo a la norma ASTM D 445 [15]. La viscosidad en los crudos es muy variable y tiene gran dependencia con la temperatura. Además de ser una propiedad que se considera fundamental para el transporte y almacenamiento, se utiliza para el diseño de equipos y cañerías.

La *tensión de vapor* es una medida de la tendencia de un líquido a vaporizarse. En el caso del crudo, esta propiedad indica la cantidad de productos livianos que puede contener y está normalizada por el método ASTM D 5191 [16]. Esta propiedad se tiene en cuenta para evitar accidentes y preservar la seguridad y las pérdidas durante el transporte y el almacenamiento de crudos.

El *contenido de sales* en los crudos se genera durante en el proceso de formación del petróleo en los yacimientos. Sales inorgánicas, tales como cloruro de Mg, Na, Ca y K deben ser eliminadas antes de ingresar en la refinería porque producen problemas de ensuciamiento y obstrucción en los equipos. Por otra parte, los aniones de estas sales pueden participar del

fenómeno de corrosión. Con el fin de evitar esta problemática, la primera unidad de proceso en una refinería consiste en un desalador. La concentración de sales se mide por potenciometría bajo la norma ASTM D 3230 [17].

En los yacimientos petroleros el crudo se mezcla con *aguas salinas y sedimentos* como arcillas, rocas, arenas, etc.. Los sedimentos obstruyen los equipos y el agua puede causar problemas de corrosión y eventuales rajaduras de equipos por sobre vaporización. En el proceso de comercialización, debe especificarse el contenido de agua y sedimentos ya que influye en el precio final. Existen diferentes protocolos para su medición como: ASTM D 96 [18] (utilizada en el campo), ASTM D 4006 [19] y ASTM D 4807 [20] (empleada en la refinería).

Las *trazas de metales* pesados son principalmente de Fe, Na, Ni, V, Pb y As, aunque analíticamente se han identificado más de 30 compuestos organometálicos. La presencia de estos metales genera efectos adversos en distintas unidades de procesos (destilación atmosférica, hornos, etc.) así como la desactivación por envenenamiento de catalizadores en el proceso de conversión.

La corrosión producida por *acidez nafténica*, se debe a los ácidos nafténicos involucrados en la composición del crudo. Afecta tanto a tubos y equipos a determinada temperatura en procesos de refino como en el área petroquímica. Resulta complejo poder discernir el nivel y tipo de corrosión que ocasionan. Sin embargo, se ha desarrollado un patrón internacional de medida de acidez denominado *número total de ácidos* o total acid number por sus siglas en inglés (TAN). El TAN mide la cantidad de base (KOH) necesaria en mg para neutralizar un gramo de muestra de crudo según la ec. I-2. Esta medida se realiza utilizando un microtitulador potenciométrico según el método normalizado por ASTM D 664 [21] o UOP 565 [22]. Se utiliza tanto para analizar crudos como cortes de petróleo.

$$TAN = \frac{mg\ KOH}{gr\ crudo} \quad \text{ec. I-2}$$

Debido a que sobre esta propiedad se concentrarán los estudios en esta investigación, en las siguientes secciones se explica detalladamente los distintos tipos de crudos con altos valores de TAN.

### I.2.3- CLASIFICACIÓN DE CRUDOS

Existen diversas formas de clasificar un crudo por métodos simples y económicos que se utilizan como parámetros para su comercialización y para conocer las características del crudo que ingresa a refinería. Teniendo en cuenta su composición química, la densidad en grados API, el contenido de azufre y el contenido total de acidez se presentarán varias formas de clasificación.

La Comisión de Programas Científicos del Congreso Mundial del Petróleo propuso una clasificación en función de la densidad en °API, tomando como límite el valor definido de la densidad del agua a 4°C (°API=10). Se los clasifica en extraliviano, liviano, medio, pesado y extrapesado. Cuanto mayor es la densidad en API de un crudo se lo considera más ligero, el caso opuesto es para crudos pesados. En la Tabla I- 3 se expone la clasificación y las propiedades más relevantes de cada tipo de crudo [23].

TABLA I-3. CLASIFICACIÓN DE CRUDO SEGÚN °API Y OTRAS PROPIEDADES.

NOTA: ND=NO HAY DATOS; MBP=PUNTO MEDIO DE EBULLICIÓN.

TIPO DE CRUDO	°API	DENSIDAD (g/cc)	VISCOSIDAD (cSt)	MBP (°C)	PM	S (%p)	METAL (ppm)
Extraliviano	> 37	<0,83	<2	<350	<200	<0,1	ND
Liviano	31-37	0,87-0,83	2-10	250-450	200-275	0,1-1	<10
Medio	22-31	0,92-0,87	10-100	300-500	275-400	0,5-1	10-100
Pesado	10-22	1,0-0,92	100-5000	400-600	400-600	1-3	100-300
Extrapesado	< 10	>1,0	>5000	>500	>600	>3	>300

En la Figura I-4 se muestra el perfil de destilación de los crudos convencionales y no-convencionales de acuerdo con la clasificación anterior. Como se observa claramente, la fracción de residuo en crudos extrapesados puede superar el 60%.

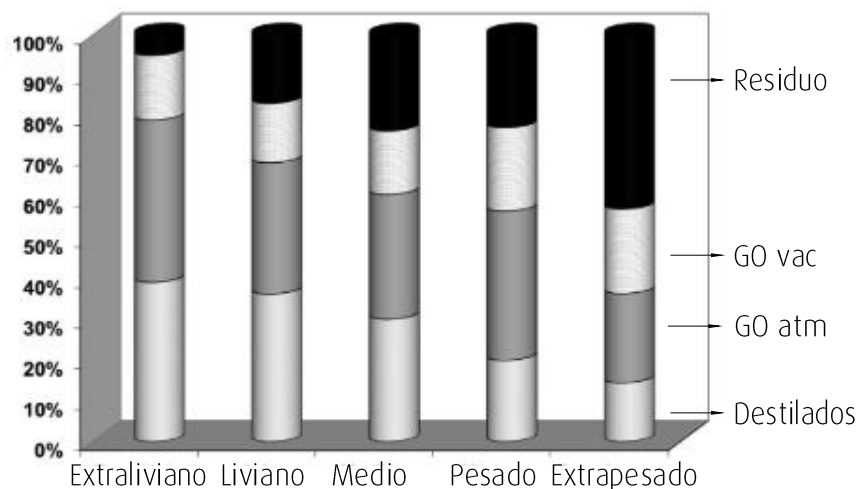


FIGURA I-4. PERFIL DE DESTILACIÓN DE CRUDOS EN FUNCIÓN DE °API.

NOTA: DESTILADOS=NAFTA+KEROLEN+DIESEL; GO VAC= GAS OIL DE VACIO; GO ATM=GAS OIL ATMOSFÉRICO

Otra clasificación, que alcanza gran importancia a la hora de comercializar un crudo, es el contenido de azufre porcentual (S%), ya que influye notablemente en los fenómenos de corrosión. Si bien no existe un valor numérico adoptado mundialmente para la comercialización se utilizan los rangos presentados en la Tabla I-4.

TABLA I-4. CLASIFICACIÓN DE CRUDOS SEGÚN S%.

TIPO DE CRUDO	S %
Dulce	0,5 <
Medio	entre 0,5 y 2
Agrio	< 2

Las clasificaciones expuestas anteriormente no consideran la acidez nafténica, propiedad característica de los crudos de oportunidad. Se dedicará la siguiente subsección a este tipo particular de crudos ya que resultan de gran interés para el tema de estudio.



### I.2.3.1- CRUDOS DE OPORTUNIDAD: CRUDOS DE ALTA ACIDEZ

Los crudos de oportunidad (CO) se caracterizan por su baja calidad y alto grado de ensuciamiento. Poseen en su composición alto contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos, así como un alto grado de acidez. En general, estos crudos necesitan un proceso de limpieza antes de ser ingresados como carga de alimentación a la refinería [24].

Aunque no tiene una base científica, se puede diferenciar los crudos de oportunidad en dos grupos [25]:

- ▶ Crudos pesados (H), extra-pesados (XH) y bitúmenes (bit): Materiales hidrocarbonosos, altamente viscosos y que contienen altas concentraciones de contaminantes inorgánicos.
- ▶ Crudos con alto contenido de ácidos carboxílicos (HAC, por sus siglas en inglés *High acid crude*): menos viscosos que los H, XH y bit, contienen cantidades significativas de ácidos nafténicos y compuestos azufrados. La mayoría presenta un valor de 29 °API. Demuestran altos rendimientos en gas oil.

Si bien, la titulación TAN no es específica, es decir el KOH neutraliza todos los ácidos presentes en la muestra de crudo (desde los ácidos nafténicos hasta el resto de los ácidos orgánicos e inorgánicos) se la considera como una medida para determinar la acidez de un crudo. Por ejemplo, los crudos que presenten valores de TAN >2 se los categoriza como crudos de oportunidad.

De forma arbitraria, un crudo con un valor de TAN superior a 0,5 califica como crudo ácido (HAC), y por debajo de 0,5 se considera que la corrosión nafténica no significa un riesgo para procesar el crudo, con algunas excepciones a esta regla.

En la Tabla I-5 se listan los tipos de HAC según su país de origen y el valor de TAN característico.

Los HAC son de capital interés para el estudio presentado en esta tesis y se toma como medida estándar el TAN para evaluar la performance de la eliminación de acidez nafténica en crudos con un criterio sólido.

Los HAC se han convertido en una de las mayores preocupaciones de los investigadores y los refinadores en las últimas décadas. Estos crudos son menos deseables que los normales y es por eso que representan una gran ventaja económica [26]. A continuación, se presentará el marco actual del mercado del petróleo.

TABLA I-5. HAC DE DIFERENTES PAÍSES SEGÚN SU TAN.

País	Crudo	TAN	País	Crudo	TAN	País	Crudo	TAN
Angola	B31N	0,84	Congo	Emeraude	3,72	Trinidad	Trintopoc	3,1
	Benguela Pesado	1,1	Egipto	El Morgan	1,43	Estados Unidos	Charenton	2
	CLOV	0,86	Equatorial Guinea	Ceiba	0,77		Ederly field	1,79
	Dalia/camelia	1,5		Zafiro	0,83		Friburg	1,59
	Kuito	2,4	Gabon	Gombe Marín	2		Louisiana main pass	4
	Mondo	0,98		Oguendjo	1,69		LT WC SR blend	1,3
	Negage	1	Indonesia	Bima	2,68		Poseidon	1,86
	Pazflor	1,33		Duri	1,46		TTI grado A	1,31
	Saxi/Batuque	0,9	Iran	Ardedir	1,36		WC sour heavy	2,83
Australia	Wandoo	1,49	Ivory Coast	Baobap	2,06	UK	Alba	1,59
Brasil	Albacora	2,4	Malaysia	Miri Iviano	3,8		Bressay	2,6
	Marlín	1,21	Norway	Balder	1,5		Captain	2,1
	Marlín Leste	1		Grane	2,04		Clair	1,2
	Marlín Sul	1		Heidrun	2,87		Gryphon/Maclure	2,99
	Roncador	1,5		Hermod	2,15		Harding	2,89
Cameroon	Lokele	2,35		Troll	0,76		Leadon	3,41
Chad	Doba	4,77	Sudan	Ambar-1	1,0-2,0		Mariner	2,1
China	Bozhong	1,57		Bong W1	0,7		SGS	2,3
	Duli	1,4		Fal-1	3,2-10,4	Venezuela	Bachaquero	3,13
	Liaohé	2,12		Fal-2	3,1-5,3		BCF-15; 17; 22	1,8-3,0
	Lihua	1,12		Fula	1,0-16,2		Boscan	1,1
	Penglai	3,57		Gassab-1	1,42		Caripito	1,7
	Qinghuangdao	2,49		Nile blend	1,06		Laguna	2,82
	Shengli-GIC	1,16		Moleeta-1	2,04		Mery	0,8
	Xinjiang	4,51		Palogue-1	2,6-3,64		Morichal	2,83
Colombia	Barranca	2,07		Palogue Sur-2	3,27		Pilon	1,6
	Permian mixed	1,73		Wengi-2	2,53		Tia Juana	3,61

### **I.3-PANORAMA ACTUAL DEL MERCADO DEL PETRÓLEO**

El petróleo abarca casi la totalidad de la matriz energética mundial. A pesar de estar en desarrollo y en expansión nuevas formas de energías limpias y alternativas, el precio del crudo en el mercado genera alto impacto ante muchos sectores productivos de la sociedad.

El precio del crudo ha ido en crecimiento desde los 19U\$S por barril (U\$S/bbl) en 1997 hasta los 70U\$S en 2018. Un barril de crudo está estandarizado que ocupa 160 litros de petróleo. Para comprender las fluctuaciones a lo largo del tiempo, es necesario definir que en el mercado petrolero la oferta es la cantidad de barriles de crudo de la que se puede disponer para su refinación y la demanda está liderada por el consumo mundial de productos derivados del petróleo, en un área geográfica específica.

#### **I.3.1- MERCADO INTERNACIONAL: COMERCIALIZACIÓN DE CRUDO**

A partir de la década del ochenta con el surgimiento del mercado ocasional, denominado spot, las cotizaciones de crudo cobraron transparencia en sus precios y ofrecieron la libre competencia. Alrededor del mundo se conocen varios mercados regionales delimitados por el ingreso de crudo y la entrega de productos.

Los más importantes se marcan en el mapa en la Figura I-5 y se identifican en las siguientes regiones:

- ▶ Europa: se delimitan dos mercados, Mediterráneo (MED) en el centro de Génova y Noroeste de Europa (NWE) con centro en Amsterdam-Rotterdam-Amberes (eje ARA).
- ▶ América: existen tres mercados, en el Golfo de México (USGC), Nueva York (NY) y Costa Oeste (West Coast).
- ▶ Asia: el mercado de referencia es Singapur.
- ▶ Medio Oriente: en el Golfo Pérsico, Dubai.

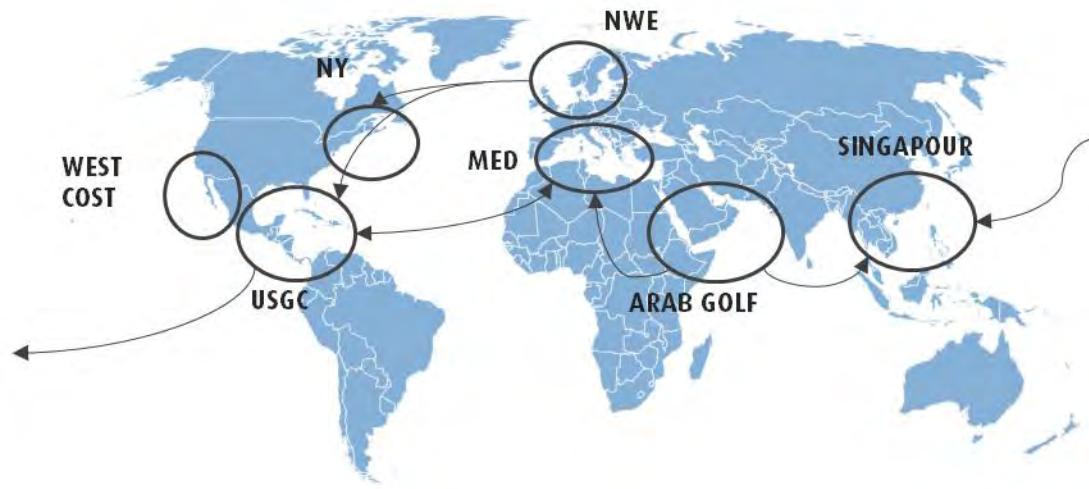


FIGURA I-5. MAPA PETROLERO. MERCADO INTERNACIONAL.

FUENTE: COMISIÓN NACIONAL DE LA ENERGÍA.

A partir de ello, las transacciones de compra y venta de crudos se realizan tomando como referencia los crudos marcadores (tracers) de las principales zonas geográficas. Estos se eligen según el volumen que aportan al mercado global para asegurar liquidez. En la Tabla I-6 se informan las tres variedades más divulgadas internacionalmente: el Brent Blend de los campos del Mar del Norte, el West Texas Intermediate (WTI) del Golfo de México y el Dubai proveniente del Golfo Pérsico [27].

TABLA I-6. CARACTERÍSTICAS DE LOS CRUDOS MARCADORES.

Crudo Marcador	Mercado de Referencia	API	%S
Brent	Mar del Norte - Europa	38,9	0,37
WTI	Golfo de México-América	39,6	0,24
Dubai	Golfo Pérsico- Medio Oriente	31	2

Los marcadores se identifican por su densidad en °API y el contenido de azufre. Estas características químicas y la ubicación geográfica son esenciales en el precio de venta de un crudo. El Brent es un crudo más pesado y menos dulce (%S) que el WTI, su cotización se usa de referencia en los mercados de Europa, África y Medio Oriente. El WTI marca la referencia en Estados Unidos. El precio de ambos se negocia manteniendo una diferencia entre ellos, siendo el Brent más importante que el WTI y por lo general toma un valor en U\$S/bbl más alto.

Los marcadores representan los crudos de compra de la mayoría de las refinerías, aunque en los últimos años muchas compañías han optado por comprar crudos de oportunidad. Aunque al momento de comprarlo no se detalla su composición exacta, es de conocimiento su baja calidad. Son más baratos respecto de los marcadores y teniendo en cuenta que más del 80% de los costos de una refinería pertenece al crudo que se procesa, se los considera como una oportunidad para tomar gran ventaja económica. Como consecuencia, algunos países como Arabia están adoptando crudos más agrios como marcadores en el mercado.

En el gráfico de la Figura I-6 se muestra la evolución del precio del crudo para los marcadores WTI y Brent en U\$S por barril. Se informan los promedios anuales basados en las cotizaciones históricas del Instituto Argentino del Petróleo y el Gas (IAPG) [28].

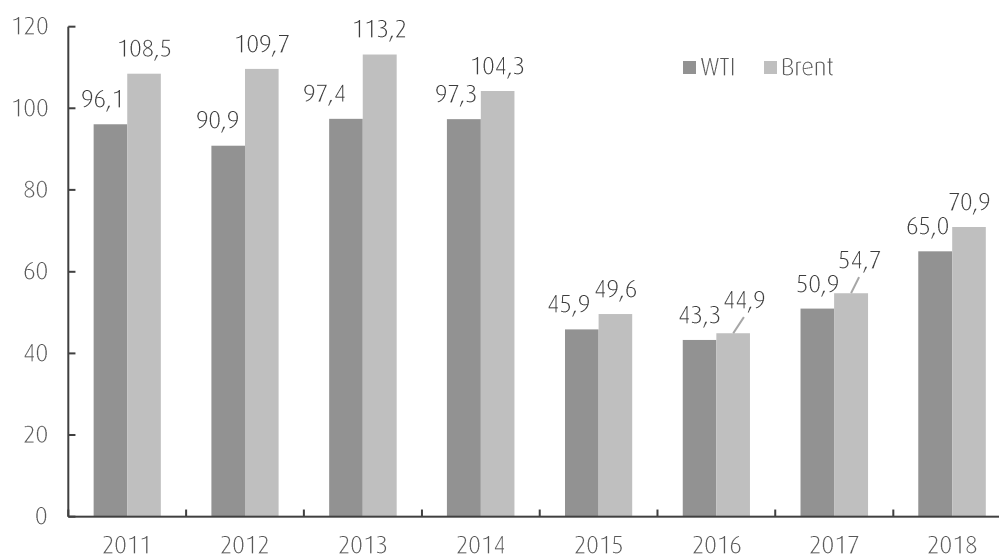


FIGURA I-6. EVOLUCIÓN DEL PRECIO DEL CRUDO WTI -BRENT 2011-2018.

FUENTE: COTIZACIONES HISTÓRICAS IAPG.

La evolución del precio del crudo se ha mantenido en alza desde el 2011 hasta finales del 2014, tomando valores récords de 100U\$S/bbl. Sin embargo, a fines de 2014 el precio del crudo sufrió una baja rotunda: el Brent perdió un 48% y el WTI cayó un 46% [29]. Los expertos explican que esto se debe a los abundantes suministros, una débil demanda, un exceso de oferta y el cambio en la estrategia de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) de defender la cuota de mercado en lugar de los precios [30]. Economistas y analistas estimaron que el precio del Brent promediaría 71,68 U\$S/bbl y el WTI en U\$S/bbl66,47 en 2018 [31].

Con la intención de visualizar un panorama a futuro sobre los precios del crudo, se informan las proyecciones anunciadas a fines del 2017 para las cotizaciones del Brent y el WTI [32]. En la siguiente Tabla I-7 se muestran los porcentajes de alza y baja de la evolución del precio del crudo WTI y Brent para los próximos 10 y 20 años respectivamente.

TABLA I-7. EVOLUCIÓN DEL PRECIO DEL CRUDO WTI Y BRENT.

<b>Evolución</b>	<b>WTI</b>	<b>Brent</b>
a 3 años	-23,10%	12,37%
a 5 años	-50,24%	-39,64%
a 10 años	-50,11%	-30,44%
a 15 años	-	111,20%
a 20 años	-	299,65%

En la siguiente Figura I-7 se muestran los históricos de producción de petróleo y otros líquidos desde 1980 a 2017. Se observa una suba mundial de la producción de petróleo desde la década de los '90, aunque a partir de 2016 la producción no ha crecido marcadamente influenciada por los acuerdos internacionales. América del Norte incrementó su producción y Oriente Medio también lo hizo, aunque en menor medida. Para las regiones de Asia y Oceanía, América del Sur y América Central, Eurasia y Europa la producción se mantiene con leves movimientos en los últimos periodos. En África la producción comenzó a disminuir en los últimos 6 años.

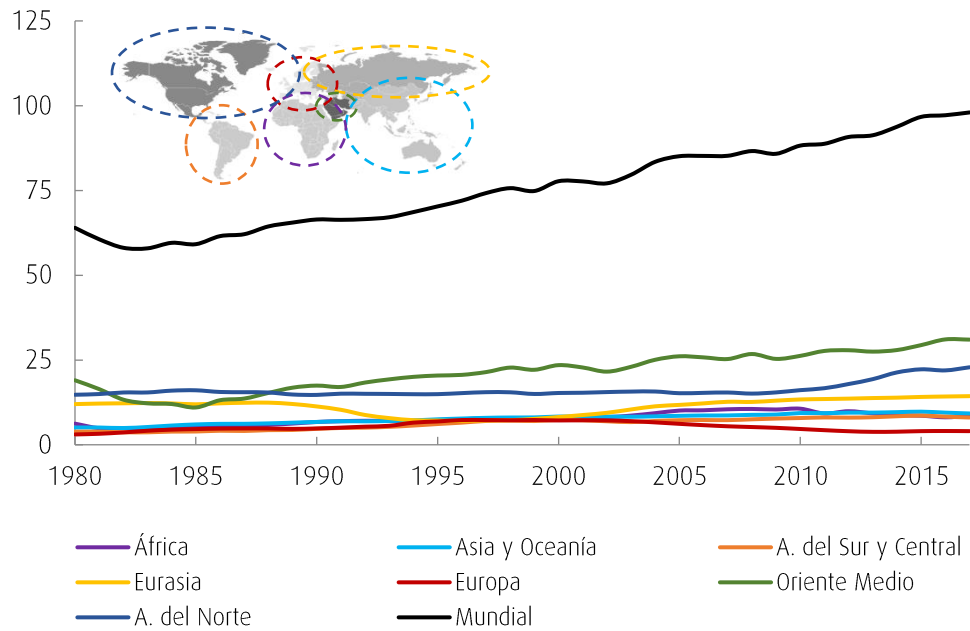


FIGURA I-7. HISTÓRICO DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO Y OTROS LÍQUIDOS EN MILES BBL/D.

ELABORACIÓN PROPIA. FUENTE: EIA [33].

En la Figura I-8 se presentan los principales productores de petróleo en el mundo según la base de datos para el 2017 [33].

Los expertos estiman que la demanda aumentará un 30% para el 2040. Un horizonte intermedio, anuncia que para el 2030 la producción mundial de petróleo alcanzará cifras cercanas a los 120 millones bbl/día. Como principales protagonistas de este crecimiento se señalan la expansión de la economía mundial en un 3,4% anual y el incremento de la población con su consecuente proceso de urbanización. Ante esta perspectiva, la U.S. Energy Information Administration (EIA) predice un fuerte avance en energías limpias provenientes de recursos renovables y una ampliación en la utilización de la electricidad en vez de petróleo como combustible.

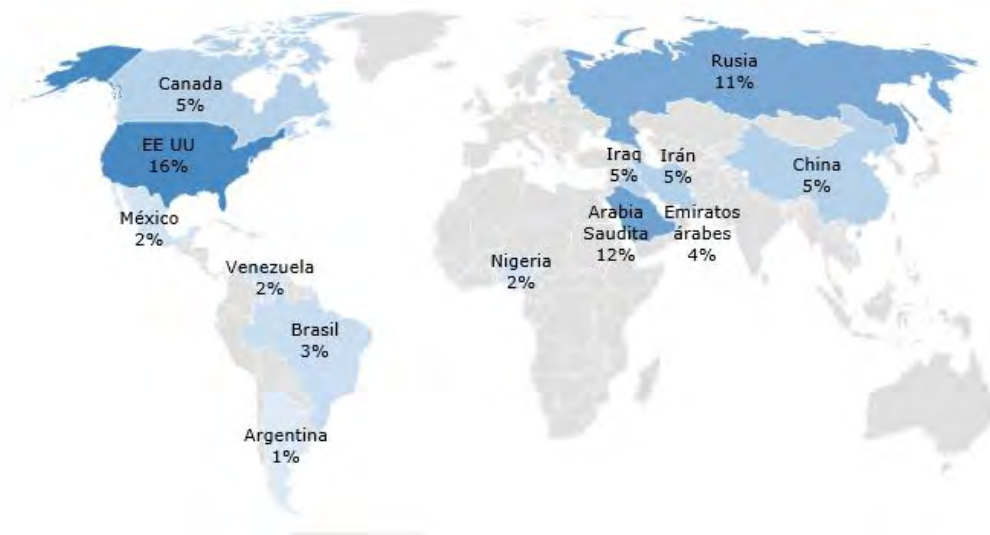


FIGURA I-8. PRINCIPALES PRODUCTORES DE PETRÓLEO EN EL MUNDO EN 2017

NOTA: %SOBRE EL TOTAL MUNDIAL

Impulsados por el auge de los mercados ocasionales, la oferta de buques y barcos de CO es cada vez más frecuente en el Mar del Norte. La producción de HAC se encuentra en casi todas las regiones productoras de petróleo. Históricamente, países como Venezuela, India, Rusia, China y algunos campos en California reportaban alto contenido de acidez nafténica en sus crudos. Las regiones de explotación que se han incorporado en la oferta de este tipo de crudo en las últimas décadas han sido África Occidental, México, la costa de Brasil (off-shore) y el Mar del Norte [34]. En la Figura I-9 se muestra un mapa mundial con los productores de CO a nivel mundial [23].

Estos crudos son muy atractivos a la economía de la industria petrolera por su bajo costo y su alto beneficio financiero. En el año 2000 los CO representaban el 7,5% de la oferta total, en 2010 aumentaron en 9 millones de BBL/día y se puntuaron en el 10%. De acuerdo a informes publicados recientemente, se estima que la producción de crudos de oportunidad crecerá hasta un 20% para el 2025, asegurando su permanencia en la oferta total en el mercado global de crudos con más fuerza [23, 24].





FIGURA I-9. MAPA MUNDIAL DE LA PRODUCCIÓN DE CRUDO SEGÚN PROPIEDADES DEL CRUDO.

Existen descuentos en los precios del crudo relacionado con su acidez, el contenido de azufre y los °API, con lo cual convierte a los CO muy competitivos en el mercado. El banco mundial correlacionó el descuento en función del valor del TAN y el precio del Brent con la siguiente ec. I-3:

$$\text{Descuento (\$)} = (\text{TAN} - 0,07) * 0,051 * \$\text{Brent} \quad \text{ec. I-3}$$

Crudos con un TAN menor a 0,5 no ingresan en la reducción del precio, en cambio crudos que ofrecen TAN mayor a 0,5 se les aplica el descuento: por cada punto de TAN excedido se reduce el precio del crudo en 0,051 dólar del precio del Brent. El exceso se define como el TAN del crudo menos el TAN del Brent en un valor estándar de 0,07. Cabe destacar, que la ventaja de comprar CO toma real interés económico cuando los precios de los crudos marcadores están en alza y el descuento obtenido es mayor.

En este trabajo se estudiará la eliminación de la acidez de HAC con valores de TAN aproximadamente 5. Considerando la cotización del Brent a la fecha de realización de esta Tesis en un valor de 78,02 U\$\$/bbl y aplicando la ec. I-3 se obtendría un descuento de 19,62U\$\$/bbl.

$$\text{Descuento (\$/bbl)} = (5 - 0,07) * 0,051 * 78,02 \quad \text{ec. I-4}$$

$$\text{Descuento (\$/bbl)} = \$19,62\text{bbl} \quad \text{ec. I-5}$$

El precio del crudo se reduciría en un 25% respecto del Brent, lo que permitiría posicionarlo en el mercado con una gran ventaja competitiva para disminuir los costos de la industria petrolera. Cada vez más compañías alimentan sus refinerías con CO potenciando la rentabilidad del negocio.

Por esta razón en los últimos años se ha puesto énfasis en el mejoramiento de crudos de elevados TAN, motivando la investigación científica y tecnológica para erradicar el problema de acidez nafténica de raíz y procesar CO de manera segura y eficiente.

### **I.3.2- MERCADO NACIONAL: CUENCAS PRODUCTORAS Y REFINERÍAS EN ARGENTINA**

La matriz energética nacional está compuesta en casi el 90% de su consumo por energía extraída de combustibles fósiles. Es decir, el petróleo es una de las principales fuentes de recursos no renovables que dominan el consumo y por ende el mercado energético nacional.

Argentina cuenta con diecinueve cuencas sedimentarias distribuidas a lo largo de todo el país. En la Figura I-10 se muestra un mapa de las cuencas sedimentarias [35]. Actualmente, solo cinco cuencas producen petróleo:

- 1) Cuenca Norte: comprende las provincias de Jujuy, Salta, Tucumán, Santiago del Estero y Formosa. Los operadores sobre esta cuenca son Pan American Energy (PAE), Tecpetrol, Pluspetrol e YPF.
- 2) Cuenca Cuyana: abarca las provincias de Mendoza y San Juan. Operador: YPF.
- 3) Cuenca Neuquina: alcanza cuatro provincias, Neuquén, La Pampa, Río Negro y Mendoza. Tiene varios operadores como Chevron, YPF, Petrobras, Total, Apache, PAE, Pluspetrol, Petroandina y Petrolifera.
- 4) Cuenca Golfo San Jorge: se halla en el territorio de Chubut, Santa Cruz y la plataforma continental. Operada por PAE, YPF, Tecpetrol y ENAP.

5) Cuenca Austral: se encuentra en Santa Cruz, Tierra del Fuego y plataforma continental. Sus operadores son ENAP, YPF y Total.



FIGURA I-10. CUENCAS PRODUCTORAS DE PETRÓLEO EN ARGENTINA.

FUENTE: ENERGÍAS DE MI PAÍS.

Aproximadamente 374 millones de metros cúbicos de petróleo y 315 mil millones de metros cúbicos de gas están atrapados en los yacimientos. La mayor producción se localiza en el Golfo San Jorge y la cuenca Neuquina como se detalla en la Tabla I-8. Estos datos fueron

informados por el Instituto Argentino del Petróleo y del Gas (IAPG) en un suplemento estadístico editado en enero de 2018 [36].

TABLA I-8. PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO POR CUENCA EN ENERO 2018.

Cuencas Productivas	Enero 2018		Tipo de crudo (°API)	Nombre Comercial
	m <sup>3</sup> /día	%		
GOLFO SAN JORGE	36,97	48,4	Pesado: 25°API	Escalante-Cañadón-Santa Cruz
NEUQUINA	31,67	41,5	Liviano: 34°API	Medanito-Rincón de los Sauces
CUYANA	3,91	5,1	Pesado: 21°API	Divisadero
AUSTRAL	2,88	3,8	Liviano: >40°API	Palmar Largo
NOROESTE	0,9	1,2	Liviano: >40°API	San Sebastián

En cada cuenca perforada y explotada se extraen diversos tipos de crudos. Las especificaciones en la composición química y las propiedades de los más reconocidos se mencionan en la Tabla I-8. El crudo Escalante (0,19%S) y el Medanito (0,48%S) han sido seleccionados como marcadores para operaciones en el mercado nacional.

El petróleo crudo se transporta hacia las refinerías principalmente por medio de buques y oleoductos. Se pueden identificar las siguientes terminales marítimas y su correspondiente capacidad de almacenamiento: Puerto Rosales (PR) 385.000m<sup>3</sup>, Caleta Córdoba (CC) 230.000m<sup>3</sup>, Caleta Olivia (CO) 230.000m<sup>3</sup>, Punta Loyola (PL) 120.000m<sup>3</sup> y San Sebastián (SS) 55.000m<sup>3</sup>. Las redes de ductos comprenden los circuitos Oldelval (Allen/PR; Puesto Hernández/Allen), PR/La Plata-Dock Sud-Campana y Puesto Hernández/Lujan de Cuyo. Los crudos que se reciben por estos medios de transporte se almacenan en tanques acondicionados en las terminales de carga y en los complejos industriales.

En 2018, Argentina cuenta con nueve refinerías principales que procesan el 98% de la capacidad nominal en destilación primaria. Los complejos industriales se ubican en puntos geográficos cercanos a las zonas de distribución de crudos. Entre ellos se mencionan: Refinor Campo Duran (RCD), Oil San Lorenzo (OSL), Axion Energy (AE), Shell Dock Sud (SDS), YPF La Plata (YPF CILP), YPF Luján de Cuyo (YPF CILC), YPF Plaza Huincul (YPF CIPH) y Petrobras Bahía Blanca (PBB).

La capacidad total de refinación de crudo es de 635.000 bbl/día. En el mercado nacional el mayor procesamiento de crudo esta liderado por YPF con casi 320.000 bbl/día, la segunda compañía en crudo procesado es Shell con 110.000 bbl/día. Axion, quien procesa alrededor de 90.000 bbl/día, proyecta aumentar su capacidad a 140.000 en los próximos tres años apoyandose en la nueva fusión con PAE [37].

El descubrimiento de Vaca Muerta en la cuenca Neuquina, abre un nuevo escenario en auge para Argentina en lo que concierne a explotación de recursos no convencionales para petróleo y gas. Argentina puede convertirse en uno de los mayores exportadores de crudos esquistosos (shale oil), ya que es una de las reservas más prometedoras del mundo y con un gran potencial internacional. Para el 2040 se pronostica que Argentina podría volver al autoabastecimiento de hidrocarburos, satisfaciendo el mercado interno.

Respecto a los crudos de oportunidad, en agosto de 2008 la Refinería Lujan de Cuyo empezó a recibir crudos con estas características provenientes de la extracción de pozos en el sur de Mendoza en la cuenca cuyana. El contenido de acidez era extremadamente alto con un TAN de 5,4 superando los índices internacionales [38]. Esta situación define un nuevo escenario para el procesamiento de crudo en las refinerías argentinas.

Presentado el panorama actual de los CO, se prevé que el suministro de crudos de alta acidez continuará aumentando considerablemente, generando un aumento en la producción mundial. Estos crudos contienen un alto número de ácidos nafténicos en su composición, los que son los responsables de los fenómenos de corrosión en planta. Por lo tanto, es necesario conocer la naturaleza química de los ácidos nafténicos, cómo originan los procesos de corrosión y las variables críticas.

#### **I.4- PROBLEMÁTICA DE LA ACIDEZ NAFTÉNICA**

Como ya se mencionó, los ácidos nafténicos (NA, naphtenic acid) causan grandes problemas en la refinación del petróleo. La naturaleza corrosiva de los ácidos ataca fácilmente a ciertos metales, generando graves y peligrosas consecuencias.

En primer lugar, en el up-stream se debe poner cuidado en la seguridad operativa para la manipulación, transporte y almacenaje de crudo. El ataque agresivo de los ácidos en las cañerías

y tanques de almacenamiento conduce a tensiones en los materiales metalúrgicos formando grietas y hasta roturas que pueden provocar explosiones expansivas.

En cuanto al down-stream, el proceso de refinación de crudo pone especial atención en los sistemas de cabeza de las unidades de destilación atmosférica y vacío por el rango de temperaturas en el que se trabaja y la afinidad de los NA de favorecer los procesos de corrosión a altas temperaturas. También, la corrosión nafténica está asociada a equipos como los separadores laterales, hornos de precalentamiento de la carga y tuberías. El depósito de ciertos productos de corrosión produce serias incrustaciones en los intercambiadores de calor y envenenamiento en la unidad de conversión catalítica [24, 39]. En la Figura I-11 se resalta en amarillo las zonas críticas a la corrosión. Son los puntos locales donde se producen incrustaciones de los contaminantes [38].

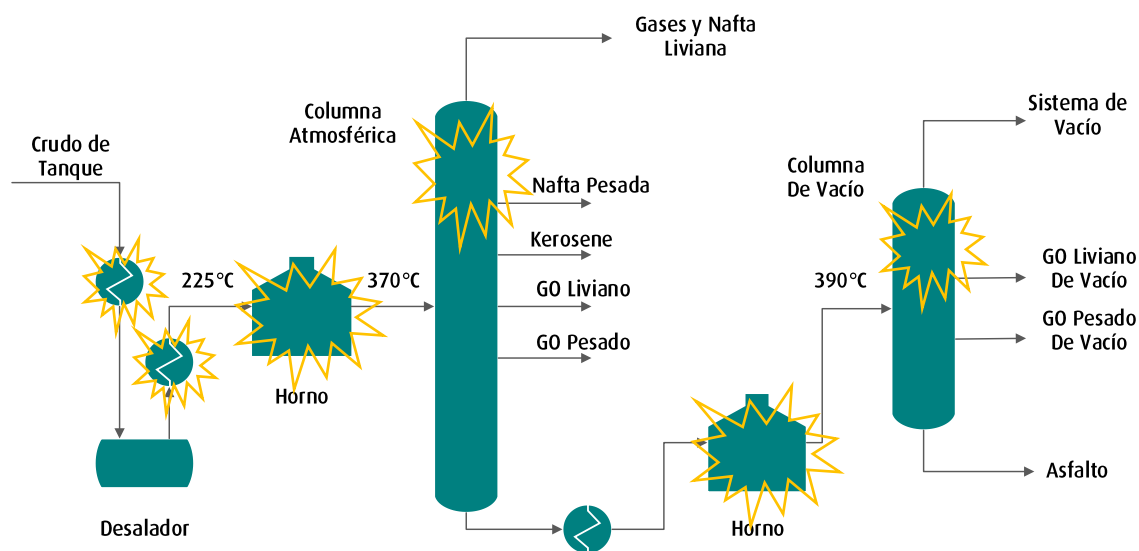


FIGURA I-11. ZONAS CRÍTICAS A LA CORROSIÓN NAFTÉNICA.

Una de las unidades que son afectadas indirectamente por la corrosión en el proceso de refino es el desalador. El desalador cumple la función de remover las sales que contiene la carga de crudo antes de ingresar en la corriente de alimentación. Los CO aumentan la carga de contaminantes en el desalador y reducen la eficiencia del proceso. Esto causa un aumento en la tasa de ensuciamiento y los costos que esto produce opaca los beneficios económicos de los crudos de oportunidad [34].

Los refinadores tienen el gran desafío de maximizar la efectividad en las unidades de procesamiento de CO recibiendo a diario distintas especificaciones. Aunque el paso de los años le ha brindado experiencia sobre cómo enfrentar esta problemática, se espera encontrar una solución que elimine los NA por completo.

#### I.4.1- ÁCIDOS NAFTÉNICOS: NATURALEZA QUÍMICA.

Los ácidos nafténicos forman parte de la composición natural del petróleo en concentraciones relativamente pequeñas, del 0,1 al 3% [40, 41]. Se presentan como una mezcla de ácidos carboxílicos (mayoritariamente monocarboxílicos) derivados de ciclopentanos y ciclohexanos polialcoholados. Poseen propiedades surfactantes y en el desalador pueden formar emulsiones estables (naftenatos de calcio). Por su elevado peso molecular son característicos en los crudos pesados y las fracciones de cortes pesados que se obtienen en la destilación atmosférica y destilación al vacío. Precisamente abundan en el rango de los 300-400°C. Los NA representan un alto porcentaje en peso de los compuestos ácidos en los HAC [39].

Los NA son compuestos químicos orgánicos formados por uno o más anillos alifáticos saturados, que contiene asociado un grupo alquilo con un ácido carboxílico terminal y en el otro extremo un grupo radical R. La fórmula química general es  $C_nH_{2n+z}O_z$ , donde n es el número de carbonos y z el índice de deficiencia de hidrógeno. En la Figura I-12 se muestra su estructura característica, siendo n el número de anillos presentes en el compuesto.

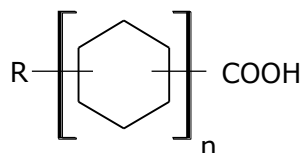


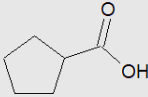
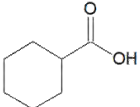
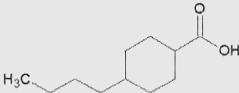
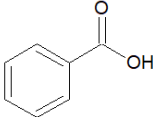
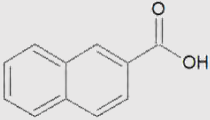
FIGURA I-12. ESTRUCTURA QUÍMICA DE UN ÁCIDO NAFTÉNICO.

Existe una gran variedad de ácidos nafténicos. Su peso molecular abarca valores desde los 200 a los 700 D, ubicándose la mayoría en el rango de 300 a 400 D, por lo tanto, presentan un rango de puntos de ebullición entre 140 y 370°C [42, 43]. Además, existen NA con fusiones de anillos aromáticos de dobles enlaces. En la Tabla I-9 se muestran algunos de los NA representativos, su estructura química y sus puntos de fusión y ebullición.

Los NA pueden descomponerse térmicamente en un ácido carboxílico (ácido acético, fórmico, propiónico, etc.) y una olefina. El inicio del proceso térmico ocurre por encima de los 360 a 430°C, a temperaturas mayores a 500°C se asegura la descomposición de todos los tipos de NA [38, 44]. Su aspecto físico es el de un líquido viscoso de color ámbar o marrón. Son solubles en solventes orgánicos y aceites, pero insolubles en agua. Los NA adquieren un olor penetrante y un cambio de color durante su almacenamiento luego de la destilación al vacío.

Los NA se evalúan en la industria petrolera por mediciones de TAN, el cual representa un parámetro estándar para su caracterización. Sin embargo, se ha puesto mucho empeño por discriminar entre acidez total y acidez nafténica. Los NA conforman una mezcla de compuestos orgánicos muy compleja que presenta un gran desafío en el área de la química analítica.

TABLA I- 9. ÁCIDOS NAFTÉNICOS: ESTRUCTURA QUÍMICA Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

Ácidos Nafténicos	Estructura	Peso Molecular	Pf (°C)	Pb (°C)
ácido ciclopentano carboxílico		114,14	4	216
ácido ciclohexano carboxílico		128,7	31,5	232,5
ácido trans-pentilciclohexano carboxílico		198,31	51-53	295,6
ácido benzoico		122,12	122,4	249,2
ácido 2-naftoico		172,18	185,5	>300



Diversas técnicas se han desarrollado para realizar un análisis cuantitativo por grupos o subgrupos de ácidos basados en el número n o z y poder dar un pronóstico sobre la identidad de los NA individuales. Actualmente, se conocen varios métodos analíticos para cuantificar NA en soluciones acuosas. Clemente y Fedorak realizaron una revisión de estos métodos en 2005 [45].

En la Tabla I-10 se mencionan los métodos analíticos. Además, varios autores como Seifert and Teeter (1969), Dzic et al. (1988), Fan (1991), entre otros, explicaron cómo determinar la composición molecular de los NA mediante métodos que utilizan espectroscopía de masas. Finalmente, Gruber et al. [46] señalaron diversas técnicas para identificar y cuantificar NA en diferentes matrices tales como petróleo crudo, agua, bitúmenes, etc. Qian et al. [47] lograron reportar medidas rápidas de TAN y punto de ebullición de petróleo y crudo y sus productos por la técnica ESI-MS. En 2011, Mc Kenna y Rodgers [48] publicaron un trabajo de revisión bibliográfica titulado *Petroleum analysis*, donde dedican una sección a los distintos métodos analíticos para identificar NA, algunos de los cuales ya fueron mencionados.

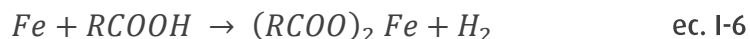
TABLA I- 10. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA NA EN SOLUCIONES ACUOSAS Y PETRÓLEO.

Métodos Analíticos	Autores	Descripción breve
FTIR	Jivraj et al. - 1995 Syn crude Canada Ltd	Extracción de NA (aq) con diclorometano Análisis FTIR - Comparación con curvas de calibración de NA comerciales. Se observan los grupos carboxílicos entre 1743-1706cm <sup>-1</sup> Por estandar interno se analizan los ésteres metílicos
CG-FID	Herman et al. 1994 Jones et al. 2001	derivatizados de los NA. Extracción de NA cultivados en el laboratorio Extracción de NA del crudo por Intercambio iónico con aminas
ESI- MS	Headley et al. 2002 Lo et al. 2003	Determinación de las concentraciones de NA (aq) Extracción de NA en fase sólida con adsorbente Extracción de NA con diclorometano
HPLC	Miwa et al. 1985-1987 Clemente et al. 2003	Midieron las concentraciones de ác. Carboxílicos en alimentos y bebidas. Inyectaron los productos derivatizados de los NA (aq)

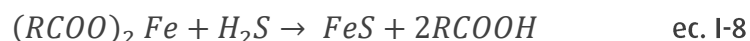
### I.4.2- CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS

La corrosión por NA se produce en fase líquida no acuosa [44]. El ataque localizado del ácido en ausencia de agua se produce en puntos muy específicos y se ve favorecido a altas temperaturas, entre los 200 y los 420°C [49]. Es un fenómeno de corrosión peculiar y complejo, ya que no se entiende exactamente su mecanismo y es altamente riesgoso.

Algunos autores postulan el ataque directo al revestimiento de acero de las columnas (acero bajo en carbono). El ácido funciona como un electrolito no acuoso promoviendo la transferencia de cargas iónicas en la superficie metálica, donde el protón del ácido se reduce y los átomos de hierro se oxidan a iones  $Fe^{+2}$  según la reacción química ec. I-6. La quelación del ion metálico por el carboxilato implica la formación de gas hidrógeno [50]. El naftenato de hierro como producto de corrosión es muy soluble en aceites.



En bibliografía también se describe un mecanismo por ataque indirecto. La presencia de azufre promueve la corrosividad del ácido nafténico debido a las siguientes reacciones ec. I-7 y ec. I-8 [24]:



Los compuestos sulfuros forman una especie de capa protectora pasiva de FeS sobre la superficie del acero ofreciendo cierta resistencia a la agresión del metal por los NA. Este tipo de película se forma para un contenido de azufre en el petróleo de al menos 2-3% (p/p). Por lo tanto, en presencia de pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno se puede inhibir el ataque de NA [51]. Un aumento en la velocidad de flujo de la corriente de proceso arrastra esa capa protectora natural dejando la superficie metálica expuesta a la corrosión [52].

Además, por la reacción ec. I-8 el naftenato de hierro disuelto interactúa con el sulfuro de hidrógeno para regenerar los NA y producir FeS que precipita y afecta la calidad del crudo. Se

produce un efecto sinérgico entre ambos fenómenos. Las principales variables que influyen beneficiando la corrosión son las siguientes [38]:

- ▶ Altos valores de TAN. Luego de la destilación primaria el TAN de los condensados aumenta en relación con la inicial, dado que se concentran NA.
- ▶ Especie y concentración de ácidos presentes en el crudo.
- ▶ Bajas concentraciones de azufre. Efecto sinérgico.
- ▶ Temperatura: No se evidencian problemas a temperaturas menores a los 200°C porque los NA son compuestos pesados y a temperaturas superiores a los 420°C estos ácidos se descomponen en otros más livianos.
- ▶ Altas velocidades de flujo: cambios en la dirección del fluido y tensión de corte en la pared del componente remueven la capa protectora.
- ▶ Materiales metalúrgicos inapropiados. Los aceros al carbono e inoxidables convencionales sufren ataques por corrosión nafténica. Los aceros austeníticos comerciales ofrecen resistencia (SS316, SS317).

La corrosión del ácido nafténico es un fenómeno altamente complejo que involucra diferentes variables como se detalló anteriormente. En la Figura I-13, se muestran distintas regiones afectadas por la corrosión en una planta de destilación al vacío después de haber sido procesado un crudo de TAN 1,2 y 0,8% de azufre total durante cinco años [53]. El material de la torre es acero inoxidable (AISI 316-410-304) con un porcentaje superior al 2% en Mo y las líneas de transferencia son de acero aleado 5Cr-0,5Mo % en peso. El rango de temperatura entre el horno y la zona de combustión es de 365°C a 394°C. La temperatura media en el la zona de flash es de 365°C, la fracción de gasoil pesado de vacío (HVG0) sale a los 347°C y el corte de gasoil liviano de vacío (LVGO) a los 282°C. Se pueden identificar distintas zonas de ataque:

- ▶ La región 1 es el empaque aleatorio de la torre
- ▶ La región 2 es la bandeja y las tapas de burbuja,
- ▶ La región 3 es la zona de inflamación de la pared de la columna
- ▶ La región 4 es la malla de soporte
- ▶ La región 5 es la línea de transferencia.

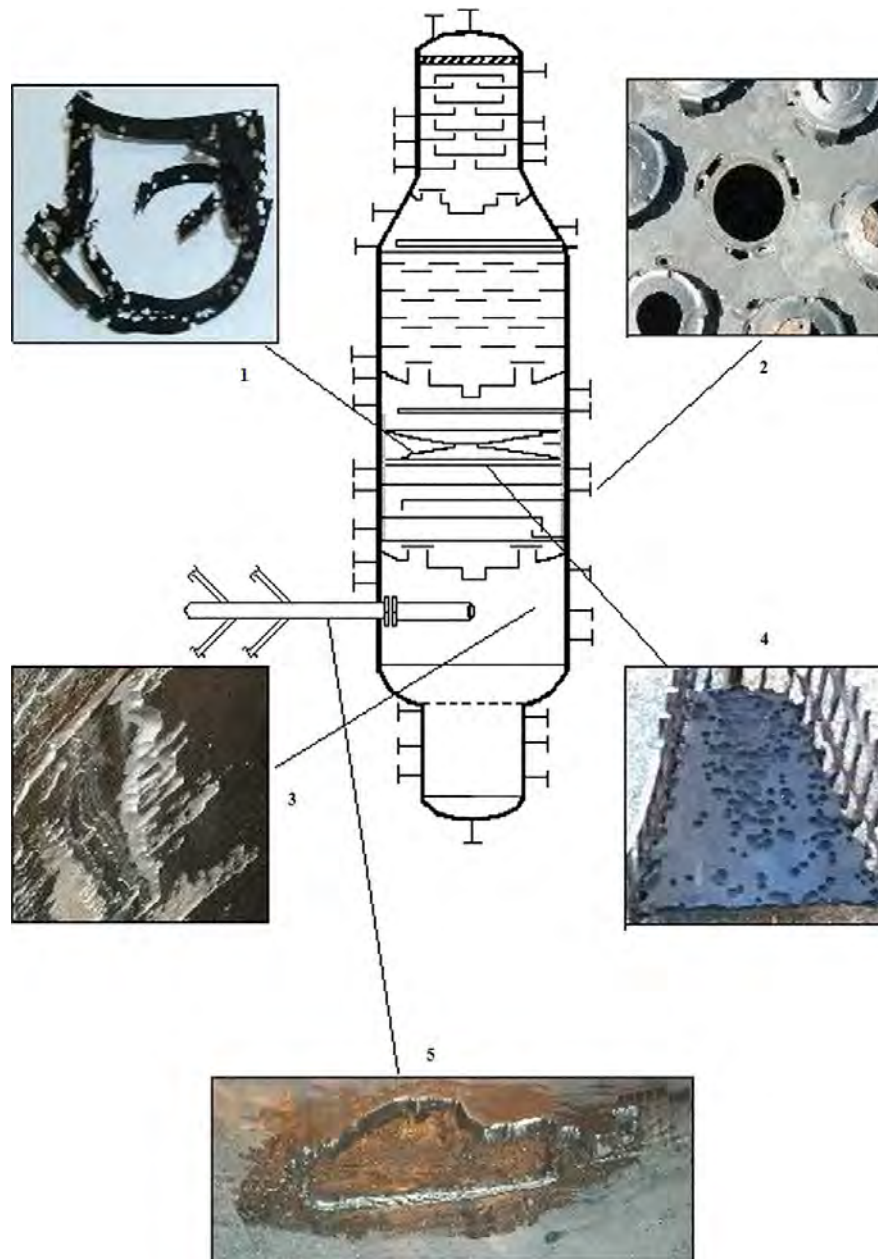


FIGURA I-13. REGIONES AFECTADAS A LA CORROSIÓN EN UNA COLUMNA DE VACÍO [53]

## I.5-OBJETIVOS

La problemática de la acidez nafténica se convirtió en una amenaza para la operación de las refinерías con cargas de CO de alta acidez. En bibliografía existen diversas alternativas

tecnológicas para mitigar la acidez de los crudos provocado por los ácidos nafténicos. Sin embargo, aún no se halló un método o proceso que logre una remoción aceptable de la acidez y pueda ser considerado una solución para implementar en las configuraciones de las refinerías actuales.

En este trabajo de tesis se propone como objetivo general la eliminación catalítica de la acidez nafténica en cortes de petróleo y petróleo crudo de alta acidez. Además, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- ▶ Preparar y caracterizar catalizadores de óxidos de metales alcalino térreos y catalizadores con nanopartículas metálicas. Los materiales deberán presentar actividad, estabilidad y selectividad hacia la reacción de estudio.
- ▶ Optimizar las condiciones de reacción entendiéndose por ello, temperatura, tiempo de reacción y masa de catalizador para sistemas de reacción con moléculas modelo de ácidos nafténicos.
- ▶ Lograr una excelente performance catalítica en condiciones suaves de operación para la reacción de eliminación de acidez en cortes de petróleo y petróleo crudo. Reducir al máximo los valores de TAN en los HAC.
- ▶ Proponer una solución tecnológica que se adapte a la configuración de las refinerías actuales.

## I.6-REFERENCIAS

- [1] Ramirez, M. M. (2014). Crudos no-convencionales: Un espacio donde la Catálisis podría reinventar a la Refinación ., No. September. doi:10.13140/2.1.3980.4481
- [2] *La Refinación Del Petróleo. Tomo I.* (n.d.)
- [3] Stinco, L.; Fernandez, E. (2018). Staff Petrofísico - Pan American Energy
- [4] FAQ - U.S. Energy Information Administration (EIA). (2017). What is the difference between crude oil, petroleum products, and petroleum?, from <https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=40&t=6>, accessed 3-12-2018
- [5] YPF. (2016). Industrialización de hidrocarburos, La Plata, Buenos Aires
- [6] Institute, A. P. (n.d.). *Research Project 6 (APIRP-6) Pennsylvania*
- [7] Instituto Argentino de la Energía. (n.d.). Tipo de Hidrocarburos
- [8] ASTM International. (2016). ASTM D5002-16, West Conshohocken
- [9] ASTM International. (2017). ASTM D1298-12b, West Conshohocken
- [10] ASTM International. (2016). ASTM D4294-16e1, West Conshohocken
- [11] ASTM International. (2016). ASTM D2622-16, West Conshohocken
- [12] ASTM International. (2018). ASTM D2892-18, West Conshohocken
- [13] ASTM International. (n.d.). ASTM D5853-17a, West Conshohocken
- [14] ASTM International. (2017). ASTM D97-17b, West Conshohocken
- [15] ASTM International. (2017). ASTM D445-17a, West Conshohocken
- [16] ASTM International. (2015). ASTM D5191-15, West Conshohocken
- [17] ASTM International. (2018). ASTM D3230-13, West Conshohocken
- [18] ASTM International. (1998). ASTM D96-88, West Conshohocken
- [19] ASTM International. (2016). ASTM D4006-16e1, West Conshohocken
- [20] ASTM International. (2015). ASTM D4807-05, West Conshohocken
- [21] Titration, P. A. (2004). Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric, *Current*, Vol. 05, No. December, 1-7. doi:10.1520/D0664-11A.This
- [22] ASTM International. (2005). UOP565-05, West Conshohocken
- [23] Ramirez-Corredores, M. M. (2018). *Unconventional Oils, International News on Fats, Oils and Related Materials.* doi:10.1016/B978-0-12-801225-3.00001-2
- [24] Speight, J. G. (2014). *High Acid Crudes, High Acid Crudes.* doi:10.1016/C2013-0-18868-X
- [25] Ramirez, M. (2015). *Procesamiento de crudos no-convencionales*, México
- [26] Xinheng, C.; Songbai, T. (2011). Review and Comprehensive Analysis of Composition and Origin of High Acidity Crude Oils, *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, Vol. 13, No. 1, 6-15
- [27] Juana, T. (1914). *Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.*, 1-10
- [28] Betancor, E. M. (2017). *El mercado petrolero mundial: la evolución reciente del precio.*, Vol. 2016, 1-6

- [29] Campos, R. (2014). Bolsas China y EEUU brillan en 2014; petróleo, el gran perdedor del año | Reuters, from <https://lta.reuters.com/article/businessNews/idLTAKBN0K919H20141231>, accessed 24-11-2018
- [30] Lawler, A. (2014). Barril baja de los 59 dólares por primera vez desde 2009 ante el exceso de suministros | Reuters, from <https://es.reuters.com/article/businessNews/idESKBN0JU1VM20141216>, accessed 24-11-2018
- [31] Verma, S. (2018). Petróleo seguirá sobre 70 dlr/barril, demanda compensaría cualquier alza de suministro OPEP | Reuters, *Reuters*
- [32] preciopetroleo. (n.d.), from <https://www.preciopetroleo.net/>
- [33] Total Petroleum and Other Liquids Production 2017 | International Energy Statistics. (n.d.), from <https://www.eia.gov/beta/international/rankings/#?product=53-1&cy=2017>, accessed 24-11-2018
- [34] Shafizadeh, A.; Mcateer, G.; Sigmon, J.; Skippins, J.; Bell, K.; Kronk, J.; Johnson, D. (n.d.). High Acid Crudes Crude Oil Quality Group New Orleans Meeting High Acid Crude Ara Bagdasarian
- [35] Mapa de cuencas sedimentarias - Energías de mi País. (n.d.), from <http://energiasdemipais.educ.ar/fuentes-de-energia-potencial/energia-de-combustibles-fosiles/>, accessed 24-11-2018
- [36] IAPG. (2018). Produccion por cuenca enero 2018, from [http://www.iapg.org.ar/suplemento/Enero2018/Produccion por cuenca.html](http://www.iapg.org.ar/suplemento/Enero2018/Produccion%20por%20cuenca.html), accessed 24-11-2018
- [37] Fuente IAPG. (n.d.)
- [38] Troncoso, E. (2009). Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo, *Petrotecnia*, 42-55
- [39] Ramirez-Corredores, M. M. (2017). *Acidity in Crude Oils, The Science and Technology of Unconventional Oils*. doi:10.1016/B978-0-12-801225-3.00004-8
- [40] Holowenko, F. . (2002). *Water Research* 36
- [41] Gaikar, V. G.; Maiti, D. (1996). Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 31, No. 2, 155-164. doi:10.1016/1381-5148(96)00054-5
- [42] Ramírez, J. (1997). *Fenómenos de Corrosión En Plantas de Crudo*.
- [43] Fichas Internacionales de Seguridad Química ICSC: 1654. (2007)
- [44] Peña, D. Y.; González, R.; Quiroga, H.; Serna, A. (2010). EVALUACIÓN DEL EFECTO CORROSIVO DE LOS CRUDOS PESADOS SOBRE EL ACERO 5Cr-1/2Mo UTILIZADO EN LAS UNIDADES DE DESTILACIÓN, *Revista ION* (Vol. 23)
- [45] Clemente, J. S.; Fedorak, P. M. (2005). A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids, *Chemosphere*, Vol. 60, No. 5, 585-600. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.065
- [46] Gruber, L. D.; Damasceno, F.; Bastos Caramao, E.; Assis Jacques, R.; Geller, A. M.; Vaz de Campos, M. C. (2012). Acidos Naftenicos no Petroleo, *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 7, 1423-1433
- [47] Qian, K.; Edwards, K. E.; Dechert, G. J.; Jaffe, S. B.; Green, L. A.; Olmstead, W. N. (2008). Measurement of Total Acid Number (TAN) and TAN Boiling Point Distribution in Petroleum Products by Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, Vol. 80, No. 3, 849-855. doi:10.1021/ac701868v
- [48] Rodgers, R. P.; McKenna, A. M. (2011). Petroleum analysis, *Analytical Chemistry*, Vol. 83, No. 12, 4665-4687. doi:10.1021/ac201080e
- [49] Bota, G. M.; Qu, D.; Nestic, S.; Wolf, H. A. (n.d.). NAPHTHENIC ACID CORROSION OF MILD STEEL IN THE PRESENCE OF SULFIDE SCALES FORMED IN CRUDE OIL FRACTIONS AT HIGH TEMPERATURE
- [50] Slavcheva, E.; Shone, B.; Turnbull, A. (1999). Review of naphthenic acid corrosion in oilrefining, *British Corrosion Journal*, Vol. 34, No. 2, 125-131. doi:10.1179/000705999101500761
- [51] Kane, R. D.; Cayard, M. S. (2002). A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion, *Corrosion* 2002, No. 02555, 02555. doi:10.1021/jf050415+

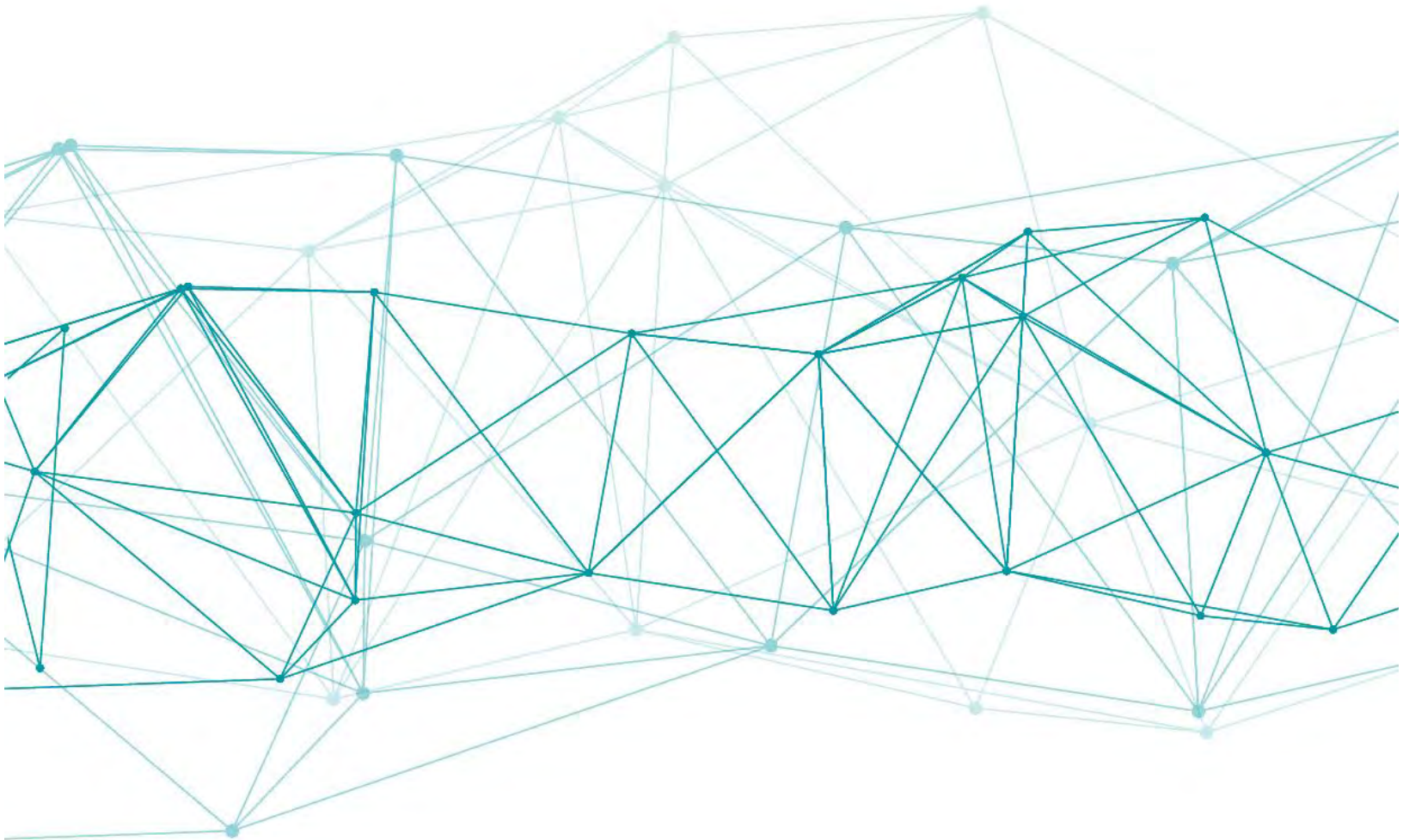
- [52] Huang, B. S.; Yin, W. F.; Sang, D. H.; Jiang, Z. Y. (2012). Applied Surface Science Synergy effect of naphthenic acid corrosion and sulfur corrosion in crude oil distillation unit, *Applied Surface Science*, Vol. 259, 664–670. doi:10.1016/j.apsusc.2012.07.094
- [53] Alvisi, P. P.; Lins, V. F. C. (2011). An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 18, No. 5, 1403–1406. doi:10.1016/j.engfailanal.2011.03.019



# CAPÍTULO II

---

## Introducción a los bio-líquidos



*En este capítulo se hará una introducción a la importancia del aprovechamiento de la biomasa para producir biocombustibles frente a la problemática ambiental actual.*

*Luego, se abordarán las distintas rutas de conversión de biomasa lignocelulósica para la obtención de bio-líquidos. Se dedicará una sección completa para conocer las características de los bio-líquidos y una revisión sobre los procesos que se llevan a cabo para mejorar las propiedades de este producto.*

ÍNDICE

CAPÍTULO II .....	38
II.1- Introducción.....	41
II.2-Aprovechamiento de la Biomasa.....	45
II.2.1- Biomasa lignocelulósica.....	46
II.2.2- Transformación de Biomasa lignocelulósica .....	48
II.3- Bio-Líquido .....	49
II.3.1- Características de los Bio-Líquido .....	50
II.3.2- Mejoramiento de las propiedades de bio-líquidos .....	54
II.3.2.1- Mitigación de acidez.....	56
II.4- Conclusión parcial y propuesta de trabajo .....	58
II.5- Referencias.....	59

## II.1- INTRODUCCIÓN

La biomasa ha sido la principal fuente de energía utilizada por el hombre con fines domésticos e industriales hasta la revolución industrial. A mediados del siglo XVIII, el carbón como material combustible y la introducción de la máquina a vapor comenzaron a reemplazar a la biomasa como otras fuentes energéticas de mayor rendimiento. Durante la segunda mitad del siglo XX, el uso de la biomasa continuó bajando hasta mínimos históricos debido a la disponibilidad y bajo costo de los recursos de origen fósil que dieron lugar a un auge en los combustibles derivados del petróleo [1]. Las industrias que producían resinas, madera, fibras y las que extraían fragancias y sabores de plantas han sido la excepción continuando con el uso de la biomasa [2].

A principios del 2000 las fuentes de energías provenientes de recursos renovables han sido impulsadas por la crisis energética emergente, que continúa en alza hasta la actualidad [2]. Hoy en día, la biomasa está recuperando su papel protagónico, convocando el interés tanto del sector industrial como científico. Ambos sectores, han puesto énfasis por desarrollar y aplicar nuevas formas de transformar y aprovechar la biomasa como combustible y promotor de productos de química fina de manera eficiente y con rendimientos competitivos con los derivados del petróleo. Por otro lado, su carácter renovable y no contaminante hace que la biomasa sea una fuente atractiva para el desarrollo de las sociedades actuales, dado que puede producir energía de manera amigable con el medio ambiente.

Los recursos fósiles no se consideran sostenibles y las reservas de petróleo van en disminución con lo cual los costos de extracción y exploración van en aumento y, como se informó en el capítulo anterior, la suba del precio del petróleo parece ser un marcador constante en el tiempo. Aunque el descubrimiento del shale oil (CE) abrió nuevos horizontes a este tipo de recursos no convencionales, la disponibilidad y viabilidad a largo plazo de los crudos convencionales sigue siendo cuestionable.

Además, datos mundiales reportados proyectan que la producción para los crudos no convencionales (los cuales fueron definidos en el capítulo I) y los biocombustibles crecerá hasta 18Mbbl/día en 2030 (Ver Figura II-1). Incluso considerando una suba lenta en el precio del petróleo, se espera que la producción de los no convencionales (incluidos los biocombustibles) crezca a más de 12Mbbl/día [3].

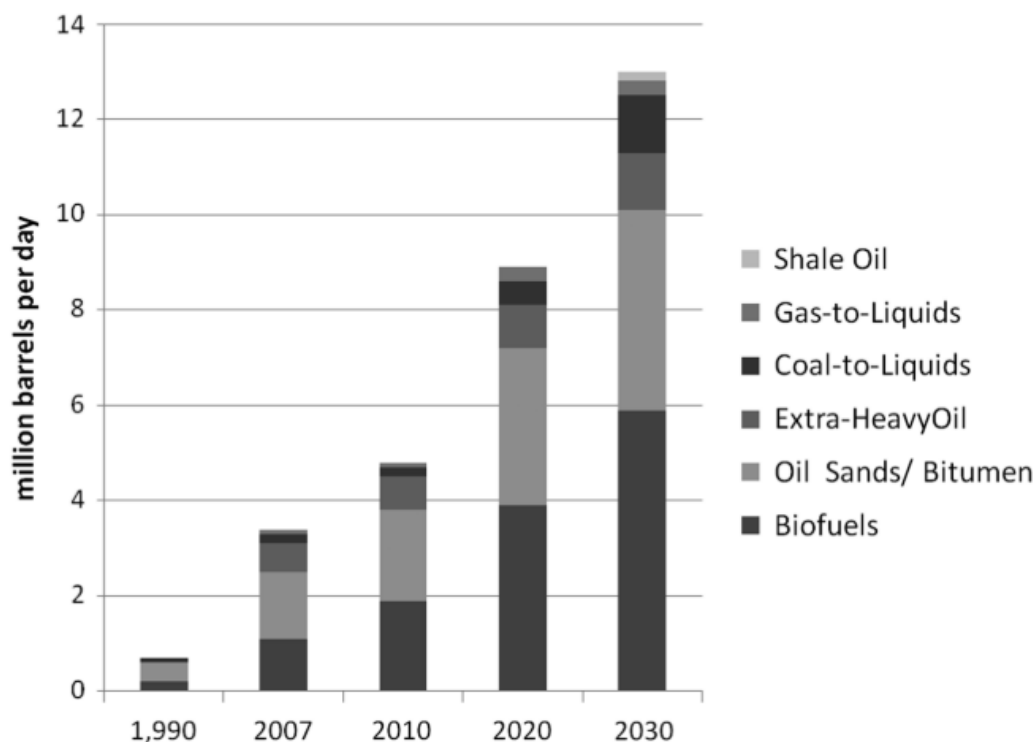


FIGURA II-1. PROYECCIONES PARA LOS CRUDOS NO CONVENCIONALES [3]

Desde el punto de vista ambiental, las fuentes más abundantes de origen fósil como el petróleo, carbón y gas natural producen gases tóxicos en su combustión que favorecen el calentamiento global, la contaminación del aire y acuíferos. Sin embargo, la biomasa como fuente de energía no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance neto de emisiones de CO<sub>2</sub> es nulo.

En 1997 la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático firma el protocolo de Kyoto. El protocolo es un acuerdo internacional con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero causantes del calentamiento global. Los gases involucrados son CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y tres gases fluorados (HFC, PFC y SF<sub>6</sub>). En el período 2008-2012, se debieron reducir al 5% las emisiones de estos gases y en 2009 los países ratificaron su compromiso. En el 2013 se realizó la última ratificación del protocolo hasta el 2020 sobre el cambio climático [4].

Este protocolo impulsó un gran interés en el desarrollo del aprovechamiento de la biomasa como energía limpia para reducir las emisiones de gases. Se potenciaron las negociaciones en el comercio de emisiones entre países desarrollados, que emitían el mayor porcentaje de gases contaminantes, y países subdesarrollados que no excedían el límite impuesto. Este mecanismo brinda a los gobiernos y empresas de los países industrializados la posibilidad de transferir tecnología o invertir en proyectos de energías renovables a países en desarrollo, obteniendo a cambio certificados equivalentes a la reducción de emisiones internas. El desarrollo de biocombustibles como energía alternativa renovable cobró protagonismo en las negociaciones internacionales durante las últimas décadas [5, 6].

Países en desarrollo como Argentina han implementado convenios internacionales y políticas internas que fomentan proyectos de energías renovables, dado que la matriz energética presenta una fuerte dependencia de los hidrocarburos. En la Figura II-2 se muestra la matriz energética de Argentina correspondiente al año 2016 [7]. La oferta interna total de energía estaba compuesta en un 89% por hidrocarburos, principalmente gas natural, y el resto por energías alternativas que ofrecían un pequeño aporte.

Sin embargo, un análisis de escenarios futuros (al año 2030) plantea una creciente participación para este sector. Este incremento está basado en el cumplimiento de regulaciones nacionales como la Ley 27.191 para energía eléctrica (2015) y la Ley 26.093 para biocombustibles (2006). Aunque se proyecta que la dependencia con los hidrocarburos sea de aproximadamente 80%, el pronóstico es favorable para las energías renovables pudiendo ocupar un 25% [8].

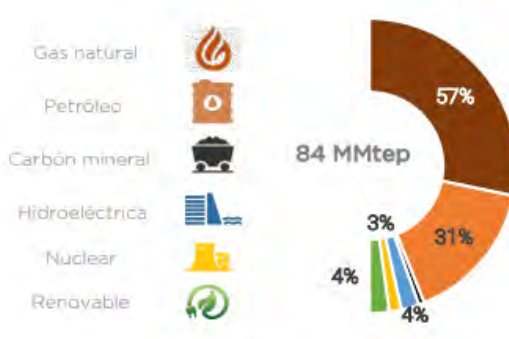


FIGURA II-2. MATRIZ ENERGÉTICA ARGENTINA. AÑO 2016

MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINERÍA. INFORME DICIEMBRE 2017 [7].

Como se muestra en la Figura II-3 el aporte de los biocombustibles mezclados (blending) con diesel (gas oil) y nafta (gasolina) alcanzaría un 20% del total para el 2030, apoyado por el marco regulatorio.

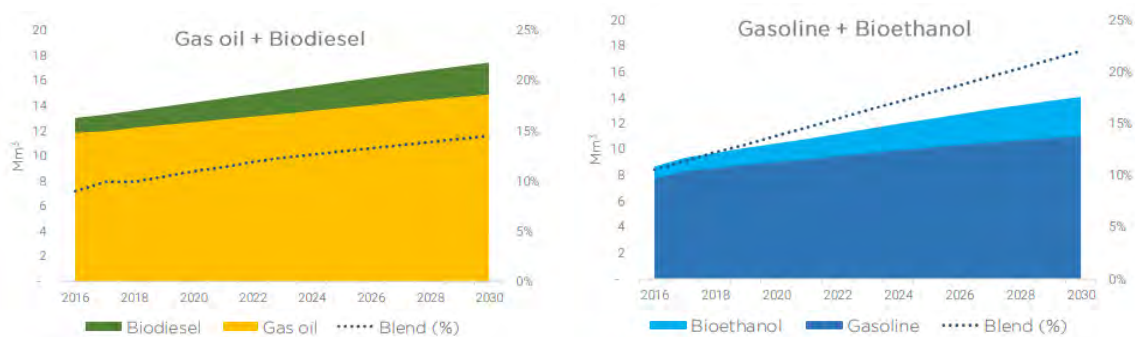


FIGURA II-3. PROYECCIONES AL 2030 DEL CONSUMO DE COMBUSTIBLES FÓSILES Y MEZCLAS CON BIOCOMBUSTIBLES.

MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINERÍA 2018 [8]

Con el fin de fomentar políticas para el desarrollo sostenible en el siglo XXI, se propone establecer soluciones donde se minimice el consumo de los recursos no renovables y se incentive la conversión de la biomasa en bioenergía, biocombustibles y productos de base biológica [9].

Entre los usos posibles de los biocombustibles, se encuentra que tienen gran aplicabilidad los bio-líquidos producidos mediante pirólisis de biomasa. Este bio-líquido una vez transformado en combustible, posee la ventaja de ser fácilmente transportable y almacenable como los combustibles derivados del petróleo. Se lo considera un potencial combustible que puede usarse para motores diesel [10], turbinas de gas y calderas [11]. Además, puede utilizarse como materia prima para obtener catalíticamente hidrocarburos, pertenecientes al corte de gasoil debido a su punto de ebullición [12]. Sin embargo, algunas de estas aplicaciones podrían verse afectadas por propiedades específicas, como alta acidez, alto porcentaje de agua o inestabilidad del almacenamiento [13]. Es necesario aplicar diferentes procesos para mejorar estas propiedades [14].

En vistas de lo expuesto, se propone en este trabajo de Tesis contribuir al mejoramiento de los bio-líquidos. Específicamente, se enfocará el estudio en el bio-líquido proveniente de la biomasa lignocelulósica y se centrará la investigación sobre el carácter ácido de estos bio-líquidos,

intentando minimizar su acidez a través de reacciones catalíticas. El objetivo último de esta investigación sería obtener un bio-líquido apto para integrarlo como corriente de co-alimentación en la configuración de las refinerías actuales.

## II.2-APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA

La biomasa se define como aquel material orgánico de origen renovable (vegetal o animal), susceptible de ser aprovechado energéticamente. Entre ellos, se encuentran: los cultivos energéticos y forestales, alimentos de naturaleza agrícola y sus desechos, residuos sólidos urbanos, desechos de animales, madera y residuos de la misma [9].

Como ya se mencionó en la introducción, desde el punto de vista del aprovechamiento energético la biomasa no aporta emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. Esto se debe a que el  $\text{CO}_2$  producido en la combustión de biomasa es reabsorbido por el proceso de fotosíntesis de las plantas que generan la misma [15]. Podría decirse que esta característica para producir biocombustibles resulta de gran ventaja frente a los combustibles fósiles. En la Figura II-4 se muestra el ciclo cerrado de  $\text{CO}_2$  en la producción y uso de biocombustibles.



FIGURA II-4. CICLO CERRADO DE  $\text{CO}_2$  EN LA PRODUCCIÓN Y USO DE BIOCOMBUSTIBLES [16].



Los biocombustibles se pueden clasificar dependiendo de la materia prima que se utilice y la forma en cómo se generan. En la mayoría de la bibliografía se encuentra una diferenciación respecto de la tecnología del proceso utilizada para su producción, y se los denomina biocombustibles de 1° generación (1G), si parte de biomasa que puede ser usada para alimentación de población humana o ganado, de 2° generación (2G) si provienen de biomasa procedente de residuos, cultivos energéticos, cultivos no comestibles entre otros. En los de 3° generación (3G) proviene de cultivos bioenergéticos y lo de 4° generación (4G) se basa en la conversión de aceite vegetal y biodiesel en biogasoil utilizando tecnología más avanzada. En la Tabla II-1 se describe cada una [17].

Los bio-líquidos se caracterizan como combustibles de 2G, dado que la materia prima que se utiliza para producirlos es biomasa lignocelulósica [2]. La biomasa lignocelulósica es la más barata y la más abundante, proviene de materiales agrícolas, de la madera y de residuos de la forestación. Además, no contempla la utilización de biomasa destinada a uso alimenticio, lo que le confiere gran ventaja a este tipo de biocombustible, siendo que pasiva tensiones y no compete con el sector alimenticio [18].

TABLA II-1. CLASIFICACIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.

BIOCOMBUSTIBLES	Alimentación	Ejemplo
<b>PRIMERA GENERACIÓN</b>	azúcar - aceite vegetal almidón - grasa animal	Bio-alcoholes, biodiesel Biogas, biosyngas
<b>SEGUNDA GENERACIÓN</b>	Cultivos no comestibles – madera Cultivos energéticos – maíz – Residuos sólidos – paja de trigo	Bio-alcoholes, bio-líquidos Bio-Fisher Tropsch diesel Biodrógeno
<b>TERCERA GENERACIÓN</b>	Algas (cultivos bioenergéticos)	Biodiesel, hidrógeno Aceite vegetal
<b>CUARTA GENERACIÓN</b>	biodiesel aceite vegetal	Biogasoil

### II.2.1- BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

La biomasa vegetal está constituida principalmente por los siguientes elementos: carbono (50%), oxígeno (43%), hidrógeno (6%) y en menor concentración nitrógeno, azufre y otros [19].

En particular, la biomasa lignocelulósica está compuesta por tres fracciones químicas envueltas en una compleja estructura: celulosa (40-60%), hemicelulosa (20-40%) y lignina (10-15%) [20, 21]. La celulosa es un polisacárido formado por unidades de glucosa insoluble en agua. La hemicelulosa recubre la celulosa y se entrelaza con la lignina, está compuesta por más de un tipo de azúcar y es un polímero amorfo. Finalmente, envolviendo la hemicelulosa se encuentra la lignina, posee una estructura de compuestos aromáticos y azúcares que aporta rigidez e hidrofobicidad a la estructura. En la Figura II-5 se muestra un esquema de la estructura de la lignocelulosa y sus componentes [22].

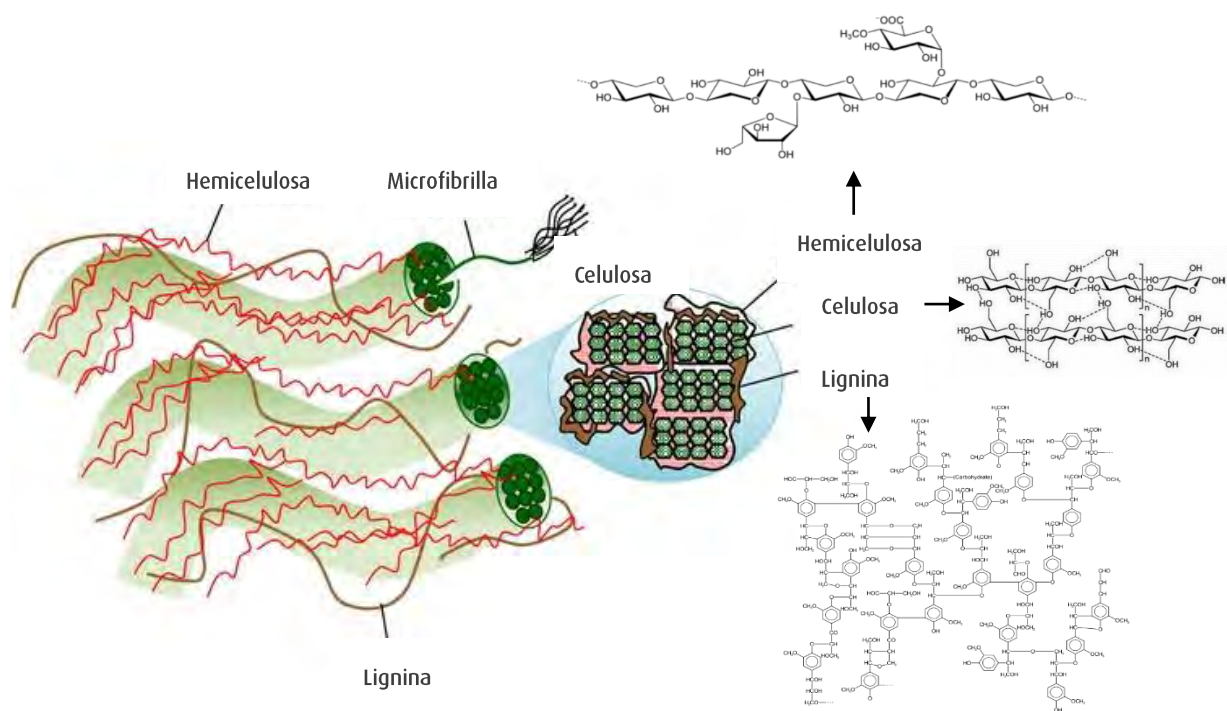


FIGURA II-5. ESTRUCTURA DE LA LIGNOCELULOSA Y SUS COMPONENTES [22].

El poder calorífico de la biomasa de residuos lignocelulósicos puede oscilar entre 3000-3500 kcal/kg, en cambio para residuos urbanos presenta un rango de 2000-2500 kcal/kg y para combustibles líquidos de cultivos energéticos se alcanzan los máximos valores en 10000 kcal/kg. Además, el bajo contenido de azufre de la biomasa, la posiciona de manera atractiva frente al aprovechamiento energético [1].

### **II.2.2- TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA**

En 1997 surge un nuevo concepto: las biorrefinerías, que se definen como sistemas complejos de tecnologías sostenibles, ecológicas y amigables con los recursos para el uso integral y energético del material [23]. En otras palabras, una biorrefinería es una instalación que integra procesos de conversión de biomasa para producir combustible, energía y productos químicos de valor agregado, respondiendo análogamente a las refinerías de petróleo [9]. Lo más interesante de las biorrefinerías es el balance nulo en la producción de CO<sub>2</sub> que, como se mencionó anteriormente, es una gran ventaja frente a la refinación del petróleo.

Existen distintos procesos para la producción de biocombustibles a partir de biomasa lignocelulósica. Se clasifican en rutas biológicas, rutas catalíticas y rutas térmicas [17, 19, 24, 25]:

- ▶ Rutas Biológicas: procesos donde intervienen microorganismos, como la fermentación alcohólica y la fermentación anaeróbica.
- ▶ Rutas Catalíticas: se producen a través de reacciones químicas en presencia de catalizadores, como son la transformación de ácidos grasos para producir combustibles líquidos y sólidos o la valorización catalítica de bio-líquidos.
- ▶ Rutas térmicas: comprenden procesos de combustión, pirólisis, gasificación y licuefacción. Estos procesos se llevan a cabo a elevadas temperaturas.

En la Figura II-6 se presenta un esquema de una visión general de los procesos de conversión de materiales lignocelulósicos a biocombustibles.

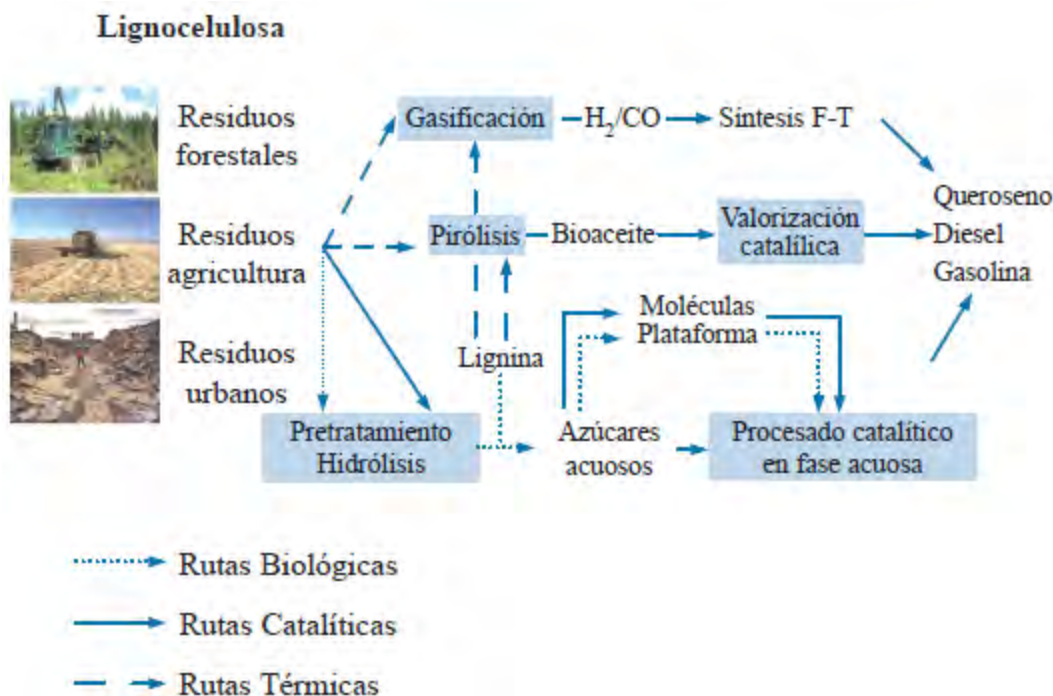


FIGURA II-6. ESQUEMA DE LOS DISTINTOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE LIGNOCELULOSA [24].  
 NOTA: BIOACEITE ES UNA DENOMINACIÓN ALTERNATIVA A BIO-LÍQUIDOS.

### II.3- BIO-LÍQUIDO

Los bio-líquidos son líquidos orgánicos de color negro petróleo, que contienen más de 300 tipos de compuestos altamente oxigenados [26]. Algunos sinónimos de bio-líquidos incluyen aceites de pirólisis, líquidos de pirólisis, bio-petróleo crudo, líquidos de madera, aceite de madera, destilados de madera y ácido piroligno [27].

Los principales procesos para obtener bio-líquidos son el proceso hidrotérmico o licuefacción a alta presión [25] y el proceso de pirólisis rápida [28].

El proceso de pirólisis rápida convierte la biomasa lignocelulosa en una fracción sólida (biochar) compuesta por productos carbonosos (15-20%p/p), una fracción líquida (60-75%p/p) y gases no condensables (10-20%p/p), dependiendo de la naturaleza de la materia prima utilizada [27, 29]. La fase líquida es una mezcla de compuestos oxigenados que se separa en una fracción insoluble en agua con alta viscosidad y densidad y en una fracción orgánica y homogénea soluble en agua, el denominado bio-líquido. En la Figura II-7 se muestra un esquema de pirólisis.

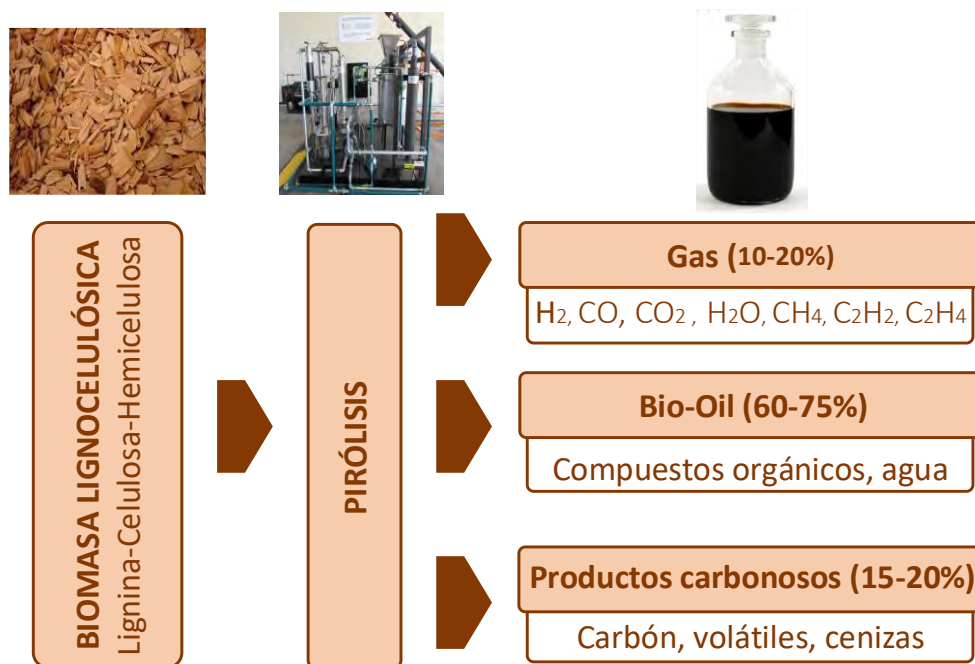


FIGURA II-7. PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA PARA DAR BIO-LÍQUIDO [30].

Los bio-líquidos de pirólisis se forman despolimerizando y fragmentando simultáneamente celulosa, hemicelulosa y lignina a altas temperaturas (425-600°C) en tiempos de residencia menores a 2 segundos. Luego, ocurre un enfriamiento rápido que "congela" los productos intermedios de la degradación de la lignocelulosa. Si se prolonga el tiempo de residencia a altas temperaturas, se favorecen reacciones secundarias no deseadas [19].

La distribución de la masa molecular de un bio-líquido depende de la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, el tamaño de las partículas, la temperatura y las especies de biomasa utilizadas en el proceso de pirólisis [27]. La gran ventaja de la pirólisis es que consiste en un proceso sencillo que utiliza un reactor y logra acumular hasta un 70% de la energía de la biomasa lignocelulósica sólida en un líquido de menor volumen y de fácil manipulación, el bio-líquido [24].

### II.3.1-CARACTERÍSTICAS DE LOS BIO-LÍQUIDO

Generalmente, el bio-líquido se caracteriza por ser una mezcla de numerosos compuestos de baja presión de vapor, alta solubilidad en agua y alta reactividad.

La composición química es una mezcla compleja que contiene compuestos como agua, guaiacoles, siringoles, azúcares, ácidos carboxílicos (ácido acético, ácido fórmico), alcoholes, cetonas, aldehídos de cadena corta, compuestos fenólicos y otros oxigenados. La naturaleza química exacta depende de la materia prima lignocelulósica elegida y las variables de proceso en la pirólisis [27, 31–33].

En la Figura II-8 se muestra un esquema de los distintos compuestos orgánicos que componen un bio-líquido proveniente de la pirólisis de lignocelulosa [34, 35] y en la Tabla II-2 se presentan resultados reportados en la bibliografía de la composición del bio-líquido en % en peso dependiendo de la biomasa lignocelulósica utilizada como materia prima [36–38].



FIGURA II-8. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE BIO-LÍQUIDO [34].

TABLA II-2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE UN BIO-LÍQUIDO OBTENIDO EN LA PIRÓLISIS A 500°C PARA DISTINTA BIOMASA LIGNOCELULOSA [36, 37]

COMPUESTOS	Aserrín de madera de pino (% en peso)	Mazorcas de maíz (% en peso)	Rastrojo de maíz (% en peso)	Pino (% en peso)	Madera blanda (% en peso)	Madera dura (% en peso)
Alcoholes	4,2	0	0	2	0-1	0-4
Ácidos	5,5	6	6	4	3-10	5-7
Furanos	5,8	2	1	3	0-2	0-1
Cetonas	6,8	11	7	4	2-4	7-8
Fenoles	10,6	4	2	15	2-3	2-3
Aldehídos	7,7	1	4	7	1-17	0-5
Sacáridos	4,6	5	12	34	3-7	3-4
Agua	32,0	25	9	24	29-32	20-21
No identificados	22,2	46	57	5	24-57	47-58

Los bio-líquidos no pueden ser utilizados directamente como combustibles dado que poseen un alto contenido de oxígeno que le confiere un bajo poder calorífico (15-22 MJ/Kg), una baja inestabilidad, es inmisible con los combustibles derivados del petróleo y una alta corrosividad por el elevado grado de acidez.

Es necesario realizar tratamientos de mejora de las propiedades de los bio-líquidos de pirólisis para que ofrezcan características adecuadas como combustible, con lo cual es necesario aumentar su capacidad calorífica transformando las moléculas oxigenadas [24, 34].

En la Tabla II-3 se muestra un cuadro comparativo de las propiedades del bio-líquido y un diesel.

TABLA II-3. CUADRO COMPARATIVO DE PROPIEDADES DEL BIO-LÍQUIDO Y DIESEL [30].

Propiedad Producto	Composición elemental (% p)	Contenido Humedad (% p)	Peso específico (Kg/L)	Viscosidad 40°C (cSt)	Poder calorífico (MJ/Kg)	Estabilidad	Emisión de gases de efecto invernadero
Bio-líquido	C: 56%; H:6% O:38%; N:<0,1%	20%	1,2	25-1000	17	Media	Baja
Diesel	C: 90%; H:9,6% O<0,3%; N:<0,1%	<0,1%	0,85	1,3-4,1	40	Alta	Alta

Dado que los compuestos orgánicos contenidos en el bio-líquido son muy disímiles entre sí, no existe aún una sola reacción catalítica que involucre la transformación de todos los compuestos. Sin embargo, hay numerosos estudios de mejoramiento catalítico de las distintas moléculas modelo aisladas.

La perspectiva de la mejora catalítica del bio-líquido debe tratarse no solo a escala laboratorio sino desde una visión industrial. En una revisión realizada por Mortensen et al. [37] se presenta el esquema de una ruta de producción general desde la biomasa hasta la obtención de bio-líquidos (Figura II-9) . La producción se divide en dos secciones: pirólisis instantánea y biorrefinación.

De esta manera, se logra minimizar los costos de transporte de la biomasa ubicando la planta de pirólisis en las cercanías y el bio-líquido puede ser enviado a la biorrefinería por medio de camiones y sigue siendo viable económicamente.



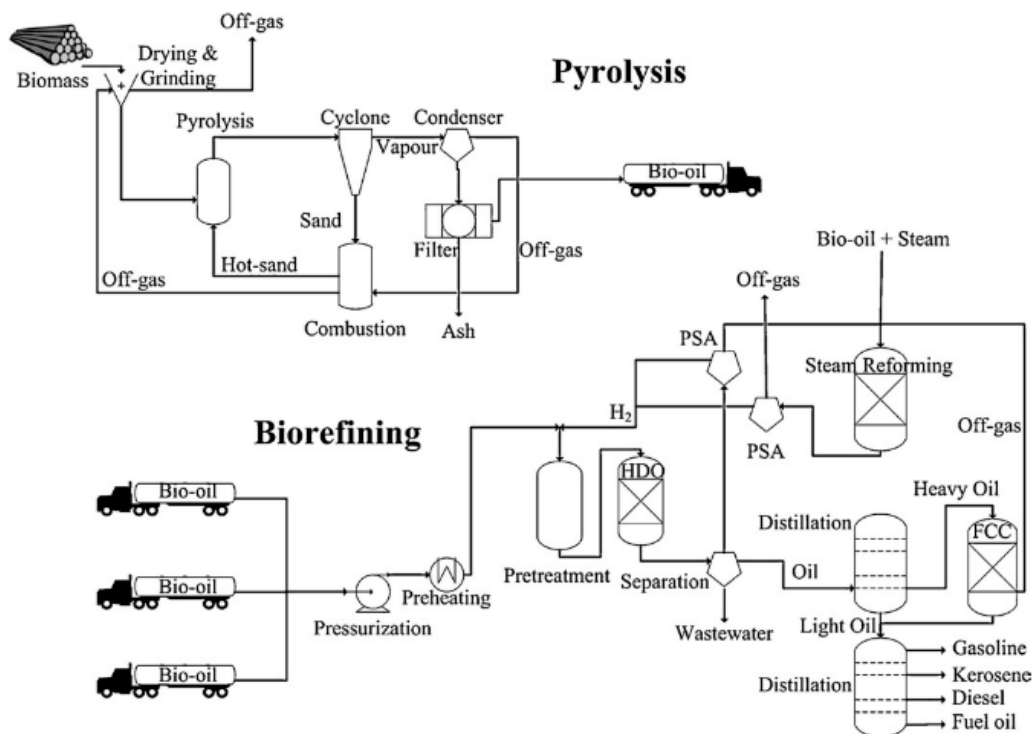


FIGURA II-9. DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES SOBRE LA BASE DE LA MEJORA CATALÍTICA DEL BIOCOMBUSTIBLE [37].

### II.3.2-MEJORAMIENTO DE LAS PROPIEDADES DE BIO-LÍQUIDOS

Como se mencionó en la sección anterior, tratamientos posteriores a la producción del bio-líquido permiten mejorar las propiedades fisicoquímicas para que pueda ser utilizado como corriente de co-alimentación en las refinерías. Es por eso que emerge la necesidad de investigar e implementar nuevas tecnologías de purificación del bio-líquido producido por pirólisis [39].

Pham et al [40] presentaron un trabajo sobre evaluación de mejora catalítica en fase líquida de bio-líquidos obtenidos por pirólisis. En esta publicación se propone una alternativa de mejora de bio-líquidos donde se podría implementar un proceso catalítico en cascada que incluya varios pasos consecutivos para diferentes fracciones de bio-líquido. Luego de la pirólisis en varias etapas de la lignocelulosa, el producto líquido obtenido se puede separar a distintas temperaturas y tiempos de reacción en tres fracciones: oxigenado liviano (corte 1), medio (corte 2) y pesado (corte 3). Una alternativa es realizar el fraccionamiento durante la condensación de los vapores. De esta manera, se puede tratar selectivamente cada fase líquida por diferentes reacciones

catalíticas del tipo cetonización [41, 42], condensación aldólica, alquilación, hidrodeseoxigenación (HDO) [43] y oxigenación.

En la Figura II-10 se esquematiza el proceso en cascada conectado a una pirólisis en varias etapas. De las tres fracciones de compuestos oxigenados se podría: a) eliminar parcialmente los grupos funcionales de oxígeno inestable, b) acoplar enlaces C-C para alargar la cadena de carbono y c) eliminar completamente la función de oxígeno restante.

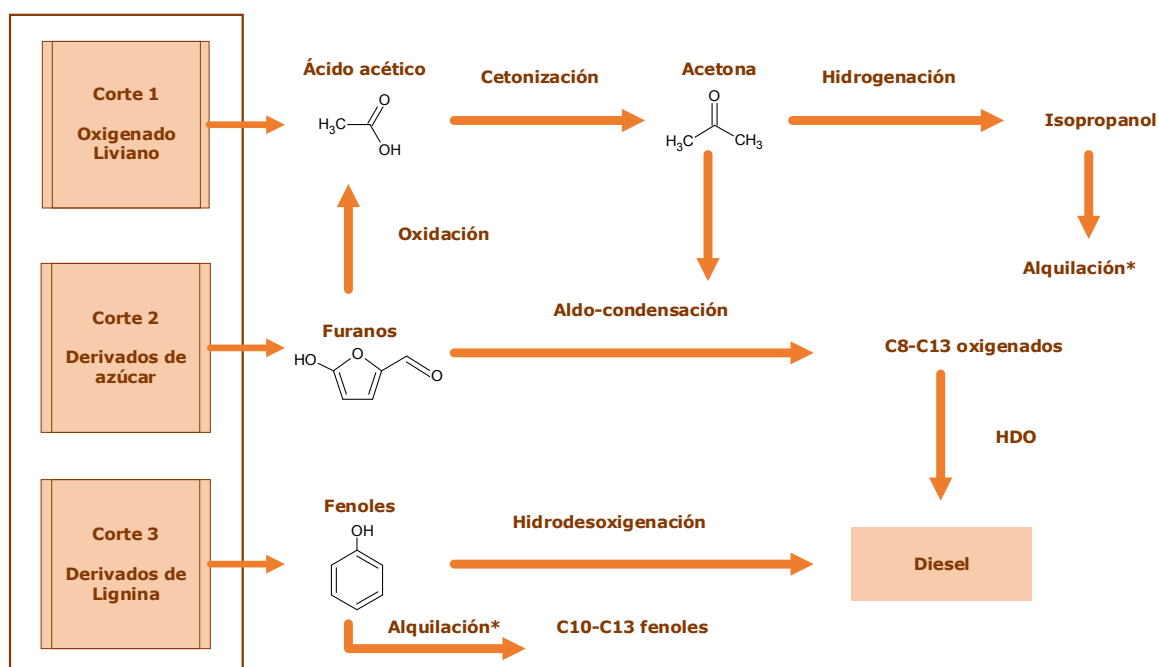


FIGURA II-10. ESQUEMA DE MEJORA DE BIO-LÍQUIDO: PROCESO EN CASCADA.

Los oxigenados ligeros, que consisten en compuestos solubles en agua (ácido acético, acetol, acetaldehído, etc.) pueden sufrir reacciones de condensación para reducir la acidez y eliminar parcialmente el oxígeno. Por ejemplo, la cetonización del ácido acético genera acetona. A través de la alquilación catalizada por ácido, las cetonas también se pueden hidrogenar a alcoholes, que a su vez pueden usarse como agentes alquilantes de compuestos fenólicos. Estos productos, con una cadena carbonada más larga (C8-C13), pueden sufrir hidrodeseoxigenación para producir hidrocarburos con una pérdida mínima en el rendimiento líquido.

Los compuestos derivados del azúcar pueden acoplarse con cetonas, o sufrir una oxidación para producir ácidos, que también se pueden cetonizar, como se mencionó en el párrafo anterior. Los compuestos fenólicos de la fracción de lignina de la biomasa (productos pesados) se pueden alquilar con alcoholes ligeros o pueden sufrir una hidroxilación directa.

Esta alternativa en cascada disminuye la complejidad del problema dado que segmenta el tratamiento de la mezcla compleja de compuestos oxigenados.

Considerando la posibilidad de co-procesar bio-líquidos en la refinería, la mitigación de la acidez es uno de los aspectos a potenciar. La fracción oxigenada liviana contiene ácidos como el ácido fórmico y el ácido acético que son los principales responsables de la acidez en el bio-líquido.

Esta Tesis se enfoca en las reacciones catalíticas que involucran la eliminación de acidez en bio-líquido. En la siguiente sección se realiza un breve estudio bibliográfico sobre las investigaciones realizadas en las reacciones de interés, como la cetonización y la condensación aldólica.

### **II.3.2.1-MITIGACIÓN DE ACIDEZ**

De acuerdo a la información bibliográfica, el ácido acético tiene la mayor concentración entre todos los ácidos en los bio-líquidos [31, 44-46]. En los bio-líquidos no se informa la presencia de ácidos fuertes como HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los compuestos fenólicos aportan acidez a la fracción lignina de la lignocelulosa [47].

La acidez del bio-líquido se determina por la medida del pH. También se ha aplicado el uso de determinaciones de TAN en bio-líquidos. El pH de los bio-líquidos de biomasa no tratada es típicamente 2,5-3, mientras que el TAN para bio-líquidos provenientes de la pirólisis de pasto puede ser tan elevado como 137 [47-49].

En bibliografía se encuentra que se han probado diversos procesos de eliminación de acidez. En cuanto a las operaciones físicas se ha diseñado un esquema por extracciones sistemáticas de ácido acético y fenoles con sales de sulfato de amonio [50].

Respecto de la catálisis se reportan varios trabajos. Hu et al. utilizó una resina Amberlyst 70 como catalizador ácido para la reacción de esterificación de ácidos carboxílicos presentes en un bio-líquido a 170°C [51]. Por otro lado, Luo et al. llevaron a cabo el reformado catalítico con

Ni/cenizas a 700°C obteniendo una elevada conversión de conversión de ácido acético (98,4%) y fenol (83,5%) [52] y G. Esteban-Díez et al. ensayaron el reformado de ácido acético y acetona como mezcla modelo de bio-líquido a 575°C y presión atmosférica con catalizadores de Pd/Ni-Co HT obteniendo una selectividad en H<sub>2</sub> del 99,7 [53].

El mecanismo de cetonización de ácidos carboxílicos es de gran interés en el estudio de la reacción de eliminación de ácido acético. Diferentes autores emplean distintos tipos de catalizadores como por ejemplo catalizadores de Fe<sub>m</sub>Ce<sub>n</sub>Al<sub>p</sub>O<sub>x</sub> [6], óxidos alcalinotérreos con soporte de sílice [54], catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub> [40], CeO<sub>2</sub> [55], monolitos de silica funcionalizada con titanio [56], entre otros.

Se menciona brevemente una de las rutas más importantes y en la que se hará hincapié en el Capítulo VII. Mekhemer et al. [42], proponen un mecanismo de reacción para la transformación de ácido acético en fase gaseosa sobre MgO. Este mecanismo involucra tanto fenómenos de adsorción como procesos catalíticos. Los resultados reportados proveen fuertes indicios sobre un mecanismo que comprende pirólisis y catálisis a temperaturas mayores a los 225°C. Para que estos fenómenos ocurran, primero debe producirse la adsorción de las moléculas de ácido acético y la formación de las especies acetato de magnesio másico, las cuales se producen fácil y cuantitativamente en 2h y a temperatura ambiente. Luego del primer paso de adsorción, se propone una pirólisis. Esta ruta pirolítica implica la formación y subsecuente descomposición de intermediarios másicos y/o especies carbonatos superficiales.

Como se muestra en la Figura II-11, la cetonización catalítica, se produce a temperaturas mayores a los 300°C, probablemente después del avance de la cetonización pirolítica y la consecuente generación de superficies libres de MgO. A medida que se incrementa la temperatura, la formación de acetona crece. Sin embargo, se observa que a temperaturas mayores a los 300°C incrementa el consumo de acetona. Esto se debe a una adsorción de la acetona generada sobre el MgO y otras reacciones superficiales. Es decir, la superficie de óxidos metálicos provee de sitios ácidos de Lewis, los cuales activan las moléculas de acetona hacia reacciones del tipo condensación aldólica.

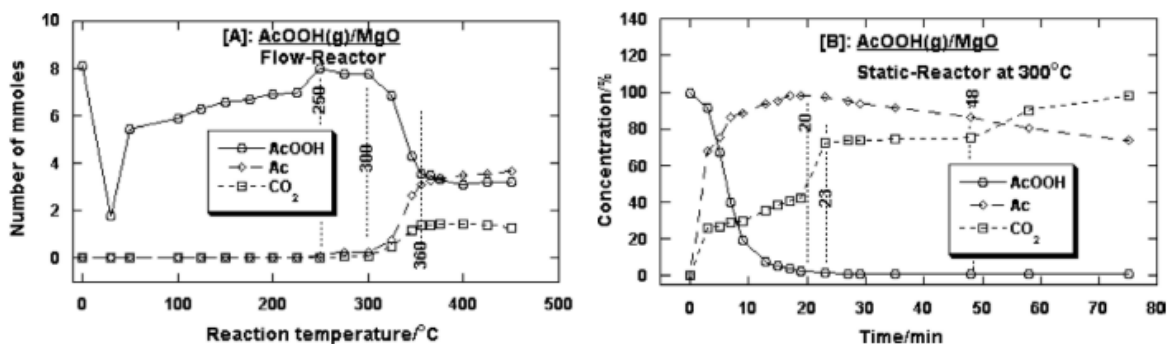


FIGURA II-11. COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE REACCIÓN DE CETONIZACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO (AcOOH) SOBRE MgO EN UN REACTOR DE FLUJO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA (A), Y EN UN REACTOR ESTÁTICO (A 300 ° C) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO (B) [42].

## II.4- CONCLUSIÓN PARCIAL Y PROPUESTA DE TRABAJO

Actualmente, no existe legislación para la incorporación de cortes de bio-líquido en los combustibles derivados del petróleo y esto se debe principalmente a que no cumplen con las especificaciones necesarias para ser un biocombustible compatible para procesar en las refinerías. Una de las grandes limitaciones de los bio-líquidos como potencial biocombustible es su elevado contenido de oxígeno, que perjudica su capacidad calorífica.

En este trabajo de tesis se propone contribuir a la mejora de las propiedades de los bio-líquidos mitigando su elevada acidez. Para ello se llevará a cabo la reacción catalítica de eliminación de acidez, en compuestos modelos de bio-líquido como el ácido acético.

En el marco de lo expuesto, se propone preparar catalizadores de óxidos metálicos tales como MgO y CaO con nanopartículas metálicas que sean activas, estables y selectivas hacia la reacción de eliminación de acidez. Además, se estudiará la influencia de variables tales como la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la masa de catalizador a emplear para garantizar una buena actividad catalítica en condiciones suaves de operación.

## II.5-REFERENCIAS

- [1] Secretaría de Energía. (2008). *Energía Biomasa* CABA. Argentina
- [2] Gallezot, P. (2008). Catalytic conversion of biomass: Challenges and issues, *ChemSusChem*, Vol. 1, Nos. 8–9, 734–737. doi:10.1002/cssc.200800091
- [3] Crocker, M.; Andrews, R. (2010). The Rationale for Biofuels, *Royal Society of Chemistry*, No. 1, 1–25. doi:10.1039/9781849732260-00001
- [4] Wikipedia. (n.d.). Protocolo de Kioto, from [https://es.wikipedia.org/wiki/Protocolo\\_de\\_Kioto](https://es.wikipedia.org/wiki/Protocolo_de_Kioto)
- [5] Luo, M.; Yuan, X.; Zheng, X. (1998). Catalyst characterization and activity of Ag ± Mn, Ag ± Co and Ag ± Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis*, Vol. 175
- [6] Jackson, M.; Cermak, S. (2013). METHOD FOR SYNTHESIS OF KETONES FROM PLANT OILS, *Wuhan University Journal (Natural Science Edition)*
- [7] Ministerio de Energía y Minería. (2017). *Escenarios Energéticos 2030*CABA. Argentina
- [8] Ministerio de Energía y Minería. (2018). *Energy scenarios 2030*
- [9] Kamm, B.; Gruber, P.; Kamm, M. (2006). *Biorefineries-Industrial Processes and Products* (Vol. 1), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. doi:10.1002/9783527619849.ch22
- [10] Chiamonti, D.; Bonini, M.; Fratini, E.; Tondi, G.; Gartner, K.; Bridgwater, A. V.; Grimm, H. P.; Soldaini, I.; Webster, A.; Baglioni, P. (2003). Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 25, No. 1, 85–99. doi:10.1016/S0961-9534(02)00183-6
- [11] Czernik, S.; Bridgwater, A. V. (2004). Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. doi:10.1021/ef034067u
- [12] Domine, M. E.; Van Veen, A. C.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C. (2008). Coprocessing of oxygenated biomass compounds and hydrocarbons for the production of sustainable fuel, *ChemSusChem*, Vol. 1, No. 3, 179–181. doi:10.1002/cssc.200700049
- [13] Zhu, L.; Li, K.; Ding, H.; Zhu, X. (2018). Studying on properties of bio-oil by adding blended additive during aging, *Fuel*, Vol. 211, No. September 2017, 704–711. doi:10.1016/j.fuel.2017.09.106
- [14] Elliott, D. C. (2007). Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, No. 7, 1792–1815
- [15] Yuan, X.; Ding, X.; Leng, L.; Li, H.; Shao, J.; Qian, Y.; Huang, H.; Chen, X.; Zeng, G. (2018). Applications of bio-oil-based emulsions in a DI diesel engine: The effects of bio-oil compositions on engine performance and emissions, *Energy*, Vol. 154, 110–118. doi:10.1016/J.ENERGY.2018.04.118
- [16] Zambrano Arcentales, M. A. (2017). FORMACIÓN DE UN COMPLEJO ENZIMÁTICO LIGNOCELULOLÍTICO A PARTIR DE HONGOS DE PUDRICIÓN DE LA MADERA PARA HIDROLIZAR PAJA DE TRIGO UNIVERSIDAD DE CHILE
- [17] Fatih Demirbas, M. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review, *Applied Energy*, Vol. 86, S151–S161. doi:10.1016/J.APENERGY.2009.04.043
- [18] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering, *Chemical Reviews*, Vol. 106, No. 9, 4044–4098. doi:10.1021/cr068360d
- [19] Querini, C.; Romanelli, G. (2017). Revalorización de Biomasa, Escuela Argentina de Catálisis, Córdoba-Argentina.
- [20] Han, X.; Guo, Y.; Liu, X.; Xia, Q.; Wang, Y. (2019). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into

- hydrocarbons: A mini review, *Catalysis Today*, Vol. 319, 2–13. doi:10.1016/J.CATTOD.2018.05.013
- [21] Dhyani, V.; Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*, Vol. 129, 695–716. doi:10.1016/J.RENENE.2017.04.035
- [22] Lee, H. V.; Hamid, S. B. A.; Zain, S. K. (2014). Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process, *The Scientific World Journal*, Vol. 852745443, 97–122. doi:10.1155/2014/631013
- [23] Soyez, K.; Kamm, B.; Kamm, M. (1998). The Green Biorefinery, *1st International Green Biorefinery Conference*, Berlin
- [24] Serrano-ruiz, J. C.; Luque, R. (2011). Biocombustibles líquidos: procesos y tecnologías, Vol. 107, 383–389
- [25] Yin, S.; Tan, Z. (2012). Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions, *Applied Energy*, Vol. 92, 234–239. doi:10.1016/j.apenergy.2011.10.041
- [26] Corma, A.; Huber, G. W.; Sauvanaud, L.; O'Connor, P. (2007). Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst, *Journal of Catalysis*, Vol. 247, No. 2, 307–327. doi:10.1016/J.JCAT.2007.01.023
- [27] Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels*, Vol. 20, No. 3, 848–889. doi:10.1021/ef0502397
- [28] Wang, H.; Male, J.; Wang, Y. (2013). Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds. doi:10.1021/cs400069z
- [29] Bertero, M.; De La Puente, G.; Sedran, U. (2012). Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning, *Fuel*, Vol. 95, 263–271. doi:10.1016/j.fuel.2011.08.041
- [30] Instituto IMDEA energía. (2014). APLICACIONES BIOTECNOLÓGICAS PARA EL SECTOR ENERGÉTICO
- [31] Bertero, M.; Gorostegui, H. A.; Orrabalís, C. J.; Guzmán, C. A.; Calandri, E. L.; Sedran, U. (2014). Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses, *Fuel*, Vol. 116, 409–414. doi:10.1016/j.fuel.2013.08.027
- [32] Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Garg, M. O.; Tripathi, D.; Singh, R. (2014). Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 105, 55–74. doi:10.1016/j.jaap.2013.10.004
- [33] Nieva, M. L.; Volpe, M. A.; Moyano, E. L. (2015). Catalytic and catalytic free process for cellulose conversion: fast pyrolysis and microwave induced pyrolysis studies, *Cellulose*, Vol. 22, No. 1, 215–228. doi:10.1007/s10570-014-0484-z
- [34] Serrano, D. (2015). Recent progress in the thermocatalytic processing of biomass into advanced biofuels, Valencia, España.
- [35] Diebold, J. P. (2000). *A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils*
- [36] Alvarez, J.; Amutio, M.; Lopez, G.; Santamaria, L.; Bilbao, J.; Olazar, M. (2019). Improving bio-oil properties through the fast co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and waste tyres, *Waste Management*, Vol. 85, 385–395. doi:10.1016/J.WASMAN.2019.01.003
- [37] Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J.-D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 407, Nos. 1–2, 1–19. doi:10.1016/J.APCATA.2011.08.046
- [38] Gómezgómez-Monedero, B.; Bimbela, F.; Jesús, ‡; Arauzo, J.; Faria, J.; Ruiz, M. P.; Esquillor, M. (2015).

- Pyrolysis of Red Eucalyptus, Camelina Straw, and Wheat Straw in an Ablative Reactor. doi:10.1021/ef5026054
- [39] Valle, B.; Gayubo, A. G.; Alonso, A.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J. (2010). Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 100, Nos. 1–2, 318–327. doi:10.1016/J.APCATB.2010.08.008
- [40] Pham, T. N.; Shi, D.; Resasco, D. E. (2014). Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 145, 10–23. doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.002
- [41] Hasan, M. A.; Zaki, M. I.; Pasupulety, L. (2003). Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: An FTIR spectroscopic investigation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 243, No. 1, 81–92. doi:10.1016/S0926-860X(02)00539-2
- [42] Mekhemer, G. A. H.; Halawy, S. A.; Mohamed, M. A.; Zaki, M. I. (2005). Ketonization of acetic acid vapour over polycrystalline magnesia: In situ Fourier transform infrared spectroscopy and kinetic studies, *Journal of Catalysis*, Vol. 230, No. 1, 109–122. doi:10.1016/j.jcat.2004.09.030
- [43] Chávez-Sifontes, M.; Domine, M. E. (n.d.). Catalizadores basados en Pd y Pt para la hidrodesoxigenación / hidrogenación en fase acuosa de compuestos fenólicos derivados de lignina, *CiCat XXV*
- [44] Aguado, R.; Olazar, M.; José, M.; José, S.; Aguirre, G.; Bilbao, J. (2000). Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted Bed Reactor. Yields and Product Composition. doi:10.1021/ie990309v
- [45] Pham, T. N.; Shi, D.; Resasco, D. E. (2014). Reaction kinetics and mechanism of ketonization of aliphatic carboxylic acids with different carbon chain lengths over Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Journal of Catalysis*, Vol. 314, 149–158. doi:10.1016/j.jcat.2014.04.008
- [46] Demirbas, A. (2007). The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, No. 6, 591–597. doi:10.1016/J.FUPROC.2007.01.010
- [47] Oasmaa, A.; Elliott, D. C.; Korhonen, J. (2010). Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils, *Energy and Fuels*, Vol. 24, No. 12, 6548–6554. doi:10.1021/ef100935r
- [48] Park, L. K.-E.; Liu, J.; Yiacoumi, S.; Borole, A. P.; Tsouris, C. (2017). Contribution of acidic components to the total acid number (TAN) of bio-oil, *Fuel*, Vol. 200, 171–181. doi:10.1016/J.FUEL.2017.03.022
- [49] Ren, S.; Ye, X. P.; Borole, A. P.; Kim, P.; Labbé, N. (2016). Analysis of switchgrass-derived bio-oil and associated aqueous phase generated in a semi-pilot scale auger pyrolyzer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 119, 97–103. doi:10.1016/J.JAAP.2016.03.013
- [50] Salleh, N. A. M.; Abdullah, B.; Kamil, R. N. M. (2013). Extraction of Phenol and Acetic Acid from Synthetic Bio-Oil by Ammonium Sulfate Solution, *Key Engineering Materials*, Vols 594–595, 286–290. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.594-595.286
- [51] Hu, X.; Mourant, D.; Wang, Y.; Wu, L.; Chaiwat, W.; Gunawan, R.; Gholizadeh, M.; Lievens, C.; Garcia-Perez, M.; Li, C. Z. (2013). Acid-catalysed treatment of the mallee leaf bio-oil with methanol: Effects of molecular structure of carboxylic acids and esters on their conversion, *Fuel Processing Technology*, Vol. 106, 569–576. doi:10.1016/j.fuproc.2012.09.028
- [52] Wang, S.; Guo, Z.; Cai, Q.; Guo, L. (2012). Catalytic conversion of carboxylic acids in bio-oil for liquid hydrocarbons production, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 45, 138–143. doi:10.1016/j.biombioe.2012.05.023
- [53] Esteban-Díez, G.; Gil, M. V.; Pevida, C.; Chen, D.; Rubiera, F. (2016). Effect of operating conditions on the sorption enhanced steam reforming of blends of acetic acid and acetone as bio-oil model compounds, *Applied Energy*, Vol. 177, 579–590. doi:10.1016/j.apenergy.2016.05.149
- [54] Sugiyama, S.; Sato, K.; Yamasaki, S.; Kawashiro, K.; Hayashi, H. (1992). Ketones from carboxylic acids over supported magnesium oxide and related catalysts, *Catalysis Letters*, Vol. 14, No. 1, 127–133.

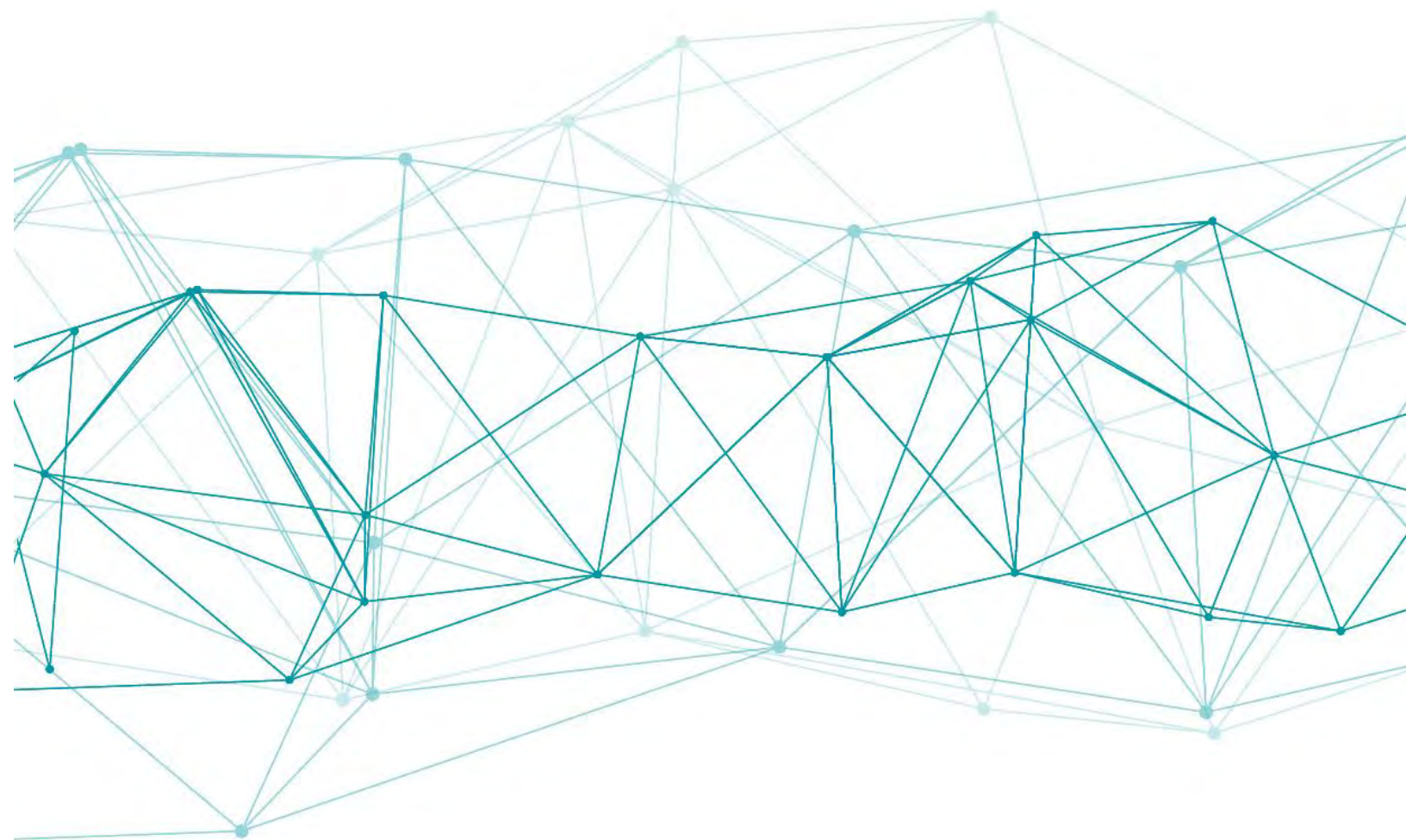


doi:10.1007/BF00764227

- [55] Nagashima, O.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. (2005). Ketonization of carboxylic acids over CeO 2-based composite oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 227, Nos. 1-2, 231-239. doi:10.1016/j.molcata.2004.10.042
- [56] Martinez, R.; Huff, M. C.; Barteau, M. A. (2004). Ketonization of acetic acid on titania-functionalized silica monoliths, *Journal of Catalysis*, Vol. 222, No. 2, 404-409. doi:10.1016/j.jcat.2003.12.002

# CAPÍTULO III

## Procedimiento Experimental



*En este capítulo se describe el procedimiento experimental para la preparación y caracterización de los distintos soportes y catalizadores que se han desarrollado a lo largo del estudio.*

*Además, se describe el protocolo experimental seguido para realizar los procesos de adsorción y las reacciones catalíticas. Asimismo, se detalla los distintos sistemas de reacción utilizados con sus respectivas condiciones de operación y los diagramas de flujo para cada uno de ellos.*

ÍNDICE

Capitulo III: Procedimiento Experimental .....	63
III.1-Preparación de los catalizadores.....	67
III.1.1- Fundamento teórico de las técnicas de preparación de catalizadores.....	67
III.1.1.1- Impregnación por humedad incipiente.....	67
III.1.1.2- Técnica de precipitación de carbonatos en medio alcalino .....	68
III.1.2- Reactivos y drogas .....	69
III.1.3- Soporte MgO comercial.....	71
III.1.4- Sistemas a base de Cu, Ni y Ag.....	72
III.1.5- Preparación de MgO.....	74
III.1.6- Soporte mixto MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
III.1.7- Catalizadores metálicos soportados sobre MgO/Al .....	76
III.1.7.1- Catalizador de plata: impregnación a volumen de poro.....	76
III.1.7.2- Catalizador de plata: método de Creighton.....	76
III.1.8- Preparación de CaO .....	77
III.1.9- Soporte mixto CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
III.1.10- Catalizadores metálicos de plata soportados sobre CaO-Al.....	79
III.2- Caracterización de los catalizadores.....	80
III.2.1- Superficie específica y distribución de tamaño de poros por adsorción física de N <sub>2</sub> .....	80
III.2.2- Difracción de rayos X.....	80
III.2.3- Reducción a Temperatura Programada .....	81
III.2.4- Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Químico por Sonda de Electrones. ..	83
III.2.5- Microscopía Electrónica de Transmisión .....	83
III.2.6- Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier .....	83
III.2.7- Análisis Termogravimétrico .....	84
III.3- Diseño de sistemas de reacción y adsorción.....	84

III.3.1-Reactivos y drogas .....	84
III.3.1.1- Elección del medio de reacción .....	84
III.3.1.2- Resina de Intercambio Iónico .....	88
III.3.1.3- Ácidos nafténicos: compuestos modelo .....	88
III.3.1.4- Cortes de petróleo y Crudo .....	92
III.3.2-Estudios de adsorción para la retención de moléculas de ácidos carboxílicos.....	93
III.3.3-Evaluación de la performance catalítica: sistemas de reacción.....	95
III.3.3.1-Micro-reactores batch.....	95
III.3.3.2-Reactor batch a presión .....	98
III.3.3.3-Reactor de lecho fijo .....	100
III.3.3.4-Métodos analíticos .....	102
III.3.3.5-Cálculos de conversión.....	103
III.4-Conclusiones parciales .....	104
III.5-Referencias.....	105

### **III.1-PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

A lo largo del desarrollo de esta Tesis, se prepararon distintas series de catalizadores. A continuación, se mencionan todos los materiales preparados:

- ▶ Soporte óxido de magnesio y óxido de calcio sintetizados en el laboratorio.
- ▶ Catalizadores de óxidos de metales de transición (Cobre, Níquel y Plata) soportados sobre óxido de magnesio comercial.
- ▶ Soporte mezcla de óxido de magnesio-alúmina y óxido de calcio-alúmina.
- ▶ Catalizadores metálicos de plata soportados sobre óxido de magnesio-alúmina y óxido de calcio-alúmina.

En las siguientes secciones se explica el fundamento teórico de los métodos de preparación y se detalla el procedimiento experimental en cada caso, así como también las cantidades necesarias de reactivos y la composición final de cada catalizador.

#### **III.1.1- FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

##### **III.1.1.1- IMPREGNACIÓN POR HUMEDAD INCIPIENTE**

La etapa de impregnación propiamente dicha consiste en poner en contacto el sólido con la solución que contiene el precursor de la fase activa por un determinado tiempo. La distribución macroscópica y microscópica de los componentes y la concentración final del metal depositado depende fundamentalmente de qué manera se lleve a cabo este paso.

Una de las posibles maneras es por impregnación a humedad incipiente donde el volumen de poro del soporte se satura con solvente ( $H_2O$ ) antes de la impregnación y luego el soluto (precursor) se transfiere hacia el interior de los poros por un fenómeno de difusión. Luego se procede al secado del soporte para remover el líquido remanente que permanece en el interior de los poros. Finalmente, se lleva a cabo la activación del catalizador por medio de calcinación, reducción u otro tratamiento térmico.

Este método se utiliza generalmente para preparar catalizadores metálicos cuyos agentes activos son muy costosos y donde resulta conveniente obtener una alta dispersión de los mismos en la superficie. En la Figura III-1 se presenta un esquema del método.

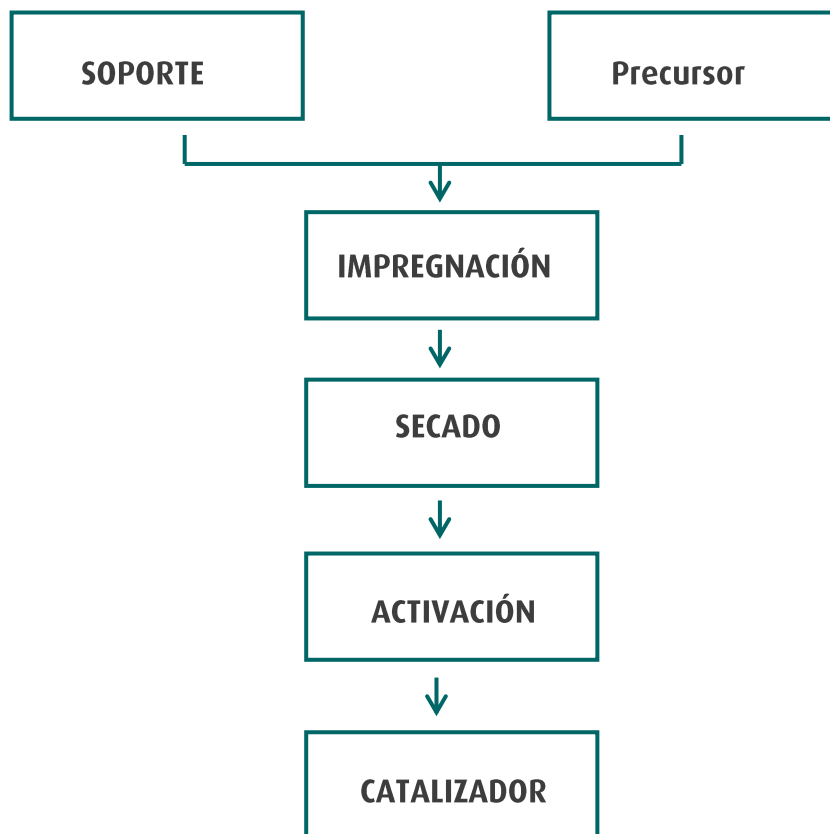


FIGURA III-1. ESQUEMA DE PROCESO DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN

### III.1.1.2- TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN DE CARBONATOS EN MEDIO ALCALINO

El fenómeno de precipitación es muy utilizado para la elaboración de catalizadores másicos de óxidos metálicos y para soportes mixtos. Se llama precipitación a la obtención de un sólido a partir de una solución líquida. Para que se forme la fase sólida debe alcanzarse un grado de sobresaturación de la solución líquida. El precipitado resultante es el denominado *precursor* del catalizador final o el soporte.

La precipitación de carbonatos en medio alcalino consiste en la preparación de una solución de sales de los iones metálicos de interés (nitratos) a la que se le agrega un agente precipitante ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Esta técnica depende fuertemente del pH, la temperatura, el tiempo de reacción, las concentraciones, la naturaleza y las proporciones relativas de las sales metálicas, la velocidad y el tipo de agitación. En la Figura III-2 se muestra un esquema de proceso típico.

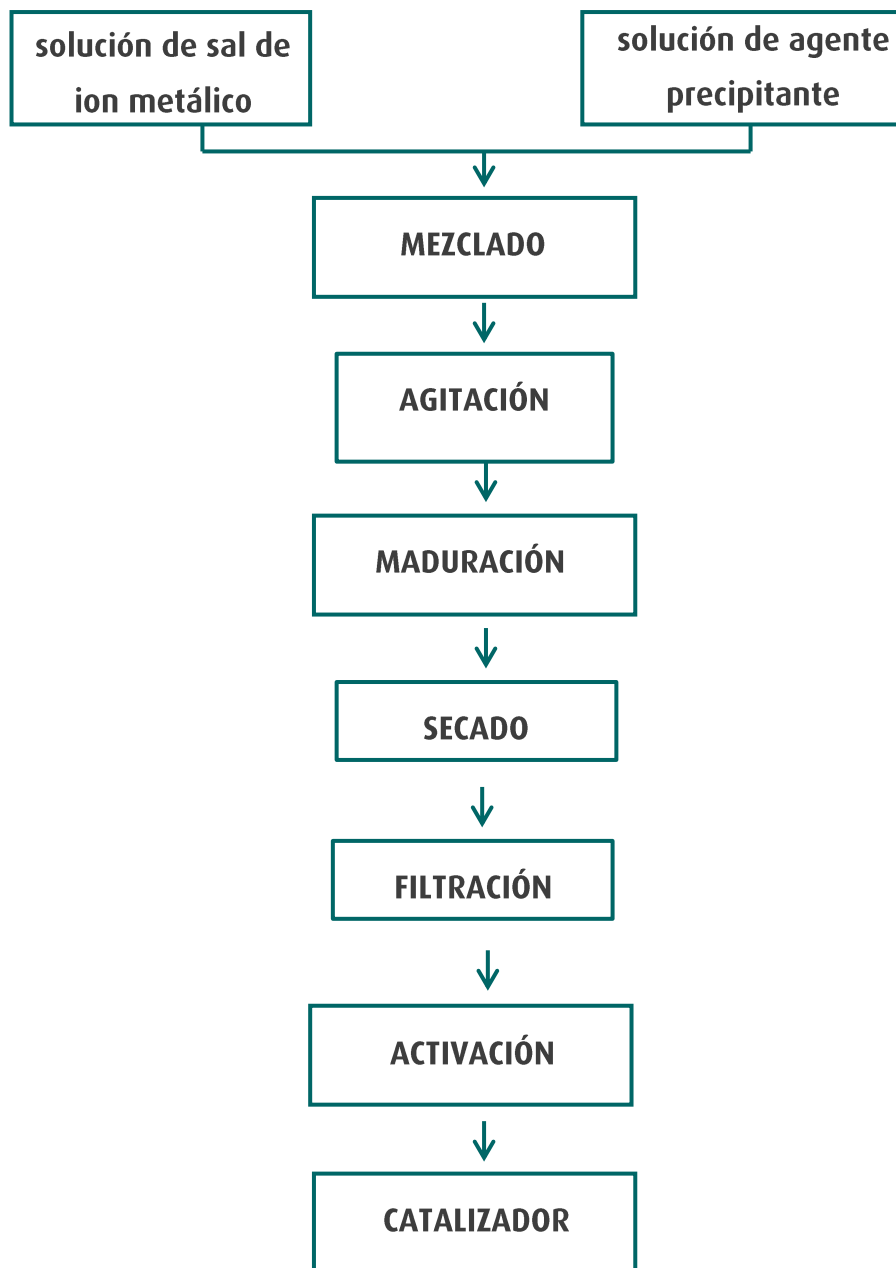


FIGURA III-2. ESQUEMA DE PROCESO DEL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN

### III.1.2- REACTIVOS Y DROGAS

En este ítem se listan los reactivos y drogas utilizados para la preparación y síntesis de los diversos catalizadores. En la Tabla III-1 se listan las especificaciones de cada reactivo.



TABLA III-1. FICHA TÉCNICA DE LOS REACTIVOS Y DROGAS

Reactivo	Fórmula	Calidad	Marca comercial
Óxido de Magnesio comercial	MgO	grado RA-110	Bloomberg
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	pro-análisis	MERK
Nitrato de Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	pro-análisis	MERK
Nitrato de Plata	$\text{AgNO}_3$	pro-análisis	Cicarelli
Nitrato de Magnesio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	pro-análisis	MERK
Nitrato de Calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	pro-análisis	MERK
Carbonato de Amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	pro-análisis	MERK
Hidroxido de Amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	pro-análisis	BioPack
Agua destilada	$\text{H}_2\text{O}_d$	pro-análisis	INHIBIT 697
Agua desionizada	$\text{H}_2\text{O}_{\text{Milli-Q}}$	18,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$	-
Gamma alúmina comercial	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Sg=216m <sup>2</sup> /g	Air Produccts
Borohidruro de sodio	$\text{NaBH}_4$	pro-análisis	Panreac

### III.1.3- SOPORTE MgO COMERCIAL

El óxido de magnesio, MgO, utilizado es un material comercial, grado RA-110, el cual fue suministrado por Bloomberg-Company Ltd. En la Tabla III-2 y Tabla III-3 se detallan las especificaciones del fabricante. En la Figura III-3 se muestran fotografías del MgO.

TABLA III-2. FICHA TÉCNICA DEL MgO RA-110. ANÁLISIS QUÍMICO

ANÁLISIS QUÍMICO	ESPECIFICACIÓN
Óxido de magnesio como MgO	98.0 - 100.0%
Calcio como CaO	0,45% max
Silicio como SiO <sup>2</sup>	0,04% max
Hierro como Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0,03% max
Aluminio como Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	0,015% max
Cloruro como Cl	0,25% max
Sulfato como SO <sup>4</sup>	0,25% max
Sodio como Na	0,10% max
Potasio como K	0,04% max
Pérdida por ignición	7,0% max

TABLA III-3. FICHA TÉCNICA DEL MgO RA-110. PROPIEDADES FÍSICAS

PROPIEDADES FÍSICAS	ESPECIFICACIÓN
Área superficial (BET)	130 - 170 m <sup>2</sup> /g
Densidad bulk	0,60 g/cm <sup>3</sup> max
Tamaño de partícula: 325mesh	99,0% min
Punto de fusión	2800°C
Punto de ebullición	3600°C
Densidad	3,65-3,75
Peso molecular	40,31
Insolubilidad	en alcohol
Muy soluble	en agua
Olor	inodoro

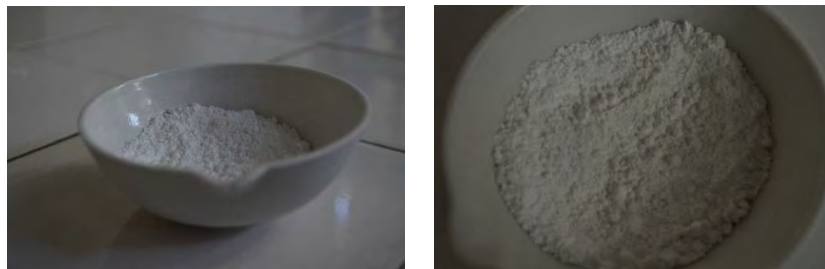


FIGURA III-3. FOTOGRAFÍA DEL SOPORTE COMERCIAL.

Antes de ser utilizado como soporte, el MgO se sometió a un pretratamiento térmico. Este pretratamiento se realizó con la finalidad de seleccionar la temperatura óptima de calcinación para que el soporte pueda ofrecer las propiedades texturales adecuadas. En particular, se buscó favorecer la dispersión de las fases metálicas soportadas. Para ello, se eligieron cuatro temperaturas de calcinación: 400°C, 500°C, 600°C y 800°C. El pretratamiento se llevó a cabo durante 2 h.

#### III.1.4- SISTEMAS A BASE DE Cu, Ni Y Ag

Se prepararon tres series de catalizadores metálicos, Cu/MgO, Ag/MgO y Ni/MgO y se seleccionaron tres niveles de concentración para cada serie: 1, 5 y 10%P/P (siendo %P/P, los g del metal sobre 100 g del soporte). Los catalizadores se designan como xMe/MgO, donde Me: [Cu, Ni, Ag] indica el tipo de metal y x: [1, 5, 10] indica la concentración del metal impregnado.

El método elegido para la preparación de los catalizadores que contienen fase metálica es el de impregnación por humedad incipiente. El soporte seleccionado para preparar los catalizadores fue el óxido de magnesio comercial grado RA-110 previamente calcinado a 500°C durante 2 h. Las soluciones utilizadas para realizar las impregnaciones se prepararon a partir de los correspondientes nitratos: nitrato de cobre, nitrato de níquel y nitrato de plata.

A continuación, se describe el procedimiento seguido en la preparación de las series de catalizadores.

Se preparó una solución del precursor de una concentración tal que diera en el catalizador final el contenido de metal buscado. Dado que el soporte MgO es un polvo muy fino, con el objeto de asegurar el mojado total del sólido y una buena manipulación en la preparación del catalizador

se utilizó un volumen de solución aproximadamente 5 veces el volumen de poros del soporte. Luego, se vertió dicha solución cuidadosamente sobre el MgO para que se formara una pasta homogénea. Se dejó descansar 24 h y finalmente, se llevó a 105°C en la estufa para que se evaporara toda el agua restante.

En la Tabla III-4 se presentan las cantidades pesadas necesarias para la formulación de los catalizadores preparados.

TABLA III-4. CANTIDADES NECESARIAS PARA LOS CATALIZADORES METÁLICOS

Catalizador %P/P	Cu/MgO		Ni/MgO		Ag/MgO	
	MgO (g)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	MgO (g)	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	MgO (g)	AgNO <sub>3</sub> (g)
1	10	0,38	10	0,495	10	0,1581
5	10	19	10	24,78	10	0,788
10	10	38	10	49,55	10	15,778

La etapa de activación térmica del catalizador fue una reducción para obtener la fase metálica Cu<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup> o Ag<sup>0</sup> según corresponda. En la Figura III-4 se muestra una foto para cada serie de catalizadores en sus tres niveles de concentración: 1, 5 y 10%p/p, donde se observa que a medida que aumenta el contenido metálico se intensifica el color de los materiales.



FIGURA III-4. CATALIZADORES METÁLICOS: A) Ag/MgO, B) Ni/MgO Y C) Cu/MgO

ARRIBA: 1%p/p, IZQUIERDA: 5%p/p Y DERECHA: 10%p/p

### III.1.5- PREPARACIÓN DE MgO

Para la síntesis del catalizador de óxido de magnesio másico se utilizó la técnica de precipitación de carbonatos en medio alcalino. Como precursor se utilizó una sal de nitrato de magnesio y como precipitante carbonato de amonio. Para regular el pH de las soluciones se adicionó hidróxido de amonio. Las reacciones involucradas en el proceso son las siguientes ec. III-1 y ec. III-2:



A continuación, se describe el procedimiento realizado. Se preparó una solución (A) disolviendo  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en 500mL de  $H_2O$  Milli-Q con agitación continua para favorecer la disolución de la sal. Se agregaron 2 mL de  $NH_4OH$  para ajustar la basicidad del medio a pH 10 [1].

Por otra parte, se preparó una solución (B) de  $(NH_4)_2CO_3$  de concentración 1M y se utilizó 1,5 veces el volumen inicial calculado para cerciorarse la precipitación del  $Mg(CO_3)_2$ . En la Tabla III-5 se encuentran las cantidades necesarias de reactivos en función de preparar 10 g del óxido.

TABLA III-5. CANTIDADES NECESARIA DE REACTIVOS

solución (A)		solución (B)	
$Mg(NO_3)_2$	$H_2O$	$(NH_4)_2CO_3$	$H_2O$
63,62g	500mL	24,819g	248-372 mL

Se agrega gota a gota la solución (B) a la (A) con una bureta y se vuelve a ajustar el pH a un valor de 10, consumiendo 10mL de  $NH_4OH$ . Se deja la solución resultante en agitación continua durante 2 h con un agitador magnético (Arcano, modelo 78HW-1).

Luego de tres días de envejecimiento, se filtra la solución en un sistema de filtración con embudo Büchner a través de filtros OSMONICS (Magna Nylon, Hydrophilic 0,45 Micron, 47mm, 100/PK) y se seca en estufa a 105°C durante 24 h. Finalmente, el soporte se somete a un tratamiento de calcinación a 500°C durante 2 h para obtener el MgO correspondiente.

### III.1.6- SOPORTE MIXTO MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para la preparación del soporte mixto óxido de magnesio-alúmina, que de ahora en adelante se llamará MgO-Al, se utilizó la técnica de precipitación de carbonatos en medio alcalino. Se calculó la cantidad necesaria de reactivos para preparar 10 g del soporte en dos niveles de concentración: 10 y 20%P/P de MgO. La nomenclatura asignada será 10MgO-Al y 20MgO-Al respectivamente.

Antes de realizar la precipitación del óxido de magnesio sobre la gamma alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comercial se eligió un tamaño adecuado de partícula de la misma. Para alcanzar el tamaño deseado de partícula, primero se le realizó una molienda gruesa a la alúmina en una prensa hidráulica y luego, una molienda fina en un mortero de vidrio. El material molido fue tamizado manualmente con tamices de acero inoxidable reteniendo la porción 60-100 mesh. La alúmina tamizada se calcinó a 500°C durante 2 h quedando a disposición para la síntesis.

Para llevar a cabo la síntesis, primero se preparó una solución (A) de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O en 500mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q con agitación continua para favorecer la disolución de la sal y se ajustó el valor de pH a 10 con 2 mL de NH<sub>4</sub>OH. Se vierte la solución (A) sobre la alúmina y se deja reposar unos minutos la suspensión acuosa. Luego, en agitación continua se añade 14mL de NH<sub>4</sub>OH hasta lograr un pH alcalino de 10. También, se preparó una solución (B) de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de concentración 1M y se utilizó 1,5 veces el volumen inicial calculado para cerciorarse la precipitación del Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En la Tabla III-6 se detallan las cantidades necesarias para la preparación de ambas soluciones.

TABLA III-6. CANTIDADES NECESARIA PARA LA PREPARACIÓN

MgO-Al	10%P/P	20%P/P
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	6,3634	12,7268
H <sub>2</sub> O (mL)	500	500
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	2,3819	4,7638
H <sub>2</sub> O (mL)	25-38	50-71

El procedimiento experimental continúa con el mismo protocolo descrito en la sección III.1.6 para la síntesis del MgO.

### III.1.7- CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS SOBRE MgO/Al

#### III.1.7.1- CATALIZADOR DE PLATA: IMPREGNACIÓN A VOLUMEN DE PORO

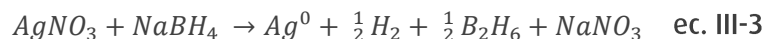
Para la preparación del catalizador metálico de plata soportado sobre 10MgO-Al se utilizó una técnica por impregnación a volumen de poro. La fase metálica se impregnó para obtener 1%P/P del metal, de ahora en más se denominará a este catalizador como 1Ag/10MgO-Al. La técnica utilizada se detalla a continuación.

Se preparó una solución de nitrato de plata como precursor. Para obtener una concentración de 1% P/P de plata, se pesaron 0,1581 g de la sal y el volumen de solución fue 5 veces el volumen de poro del 10MgO-Al. Luego, se vertió dicha solución sobre el 10MgO-Al y cuidadosamente se mezcló con una varilla de vidrio para que se formara una pasta homogénea. Se dejó descansar 24 h y luego se llevó a 105°C en la estufa para que se evaporara toda el agua restante.

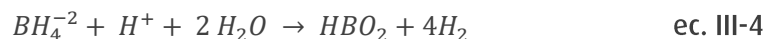
#### III.1.7.2- CATALIZADOR DE PLATA: MÉTODO DE CREIGTON

Con el fin de obtener un catalizador con fases nanométricas de plata soportadas y con una carga metálica de 1%P/P, se seleccionó como técnica de preparación el método de Creighton [2, 3].

Este método se basa en una reducción química que radica en usar borohidruro de sodio como agente reductor según la siguiente ecuación química:



La solución de NaBH<sub>4</sub> es preparada a una temperatura cercana a los 0°C antes de ser usada en la reacción para evitar la descomposición del borohidruro según la reacción siguiente:



Este catalizador se denominará: nano1Ag/MgO-Al, dado que con este método se obtienen nanopartículas con una buena homogeneidad y con un tamaño de partícula aproximadamente de 10nm.

Los cálculos sobre la cantidad necesaria de reactivos para preparar 3 g de catalizador con una concentración de 1%P/P de plata se muestran en la Tabla III-7. Como precursor se utilizó una sal de nitrato de plata 10mM y como reductor borohidruro de sodio 20mM, respetando la relación impuesta por el método.

TABLA III-7. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR NANO1Ag/MgO-Al

Ag/MgO-Al	MgO-Al (g)	AgNO <sub>3</sub> (mL)	NaBH <sub>4</sub> (g)
1%P/P	3	27,8	0,0631

Para preparar este catalizador, se pesaron 3 g de MgO-Al y se agregaron 100 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q en un vaso de precipitado de 200 mL, solución (A). El mismo se colocó sobre un cristalizador con hielo molido para mantener la temperatura a 0°C.

Luego, a la solución (A) se le agregó la masa necesaria de NaBH<sub>4</sub> para lograr una concentración 20 mM y se agitó manualmente hasta disolución. A continuación, desde bureta se agregó rápidamente el volumen de solución de nitrato de plata que contenía la cantidad de mmoles de plata deseados y se agitó manualmente con una varilla durante 10min.

La solución resultante se retiró del cristalizador con hielo molido y se dejó en agitación continua durante 2 h utilizando un agitador magnético (Arcano, modelo 78HW-1). Posteriormente, se dejó descansando la solución resultante por 2 h a temperatura ambiente. Finalmente, se procedió a realizar una filtración. El precipitado se mantuvo en una estufa durante 24 h a 30°C.

### III.1.8- PREPARACIÓN DE CaO

Además de preparar catalizadores basados en óxido de magnesio, se elaboraron catalizadores basados en óxido de calcio.



Para la síntesis del catalizador de óxido de calcio másico se utilizó la técnica de precipitación de carbonatos en medio alcalino. Previo a proceder con la preparación, se calculó la cantidad necesaria de reactivos para obtener 10 g de CaO. Como precursor se utilizó una sal de nitrato de calcio, como precipitante carbonato de amonio y para regular el pH de las soluciones se utilizó hidróxido de amonio.

A continuación, se presentan las reacciones involucradas en el proceso (ec. III-5 y ec. III-6):



El procedimiento experimental fue similar al seguido en III.1.5 con la salvedad de que el pH se mantuvo entre los valores 8 y 9 [4] dado que el calcio tiene mayor basicidad que el magnesio, por lo que no fue necesario llevar la solución hasta pH 10. La temperatura de calcinación fue de 750°C por 2 h [5]. En la Tabla III-8 se especifica la masa y el volumen necesarios para preparar las soluciones (A) y (B).

TABLA III-8. CANTIDADES NECESARIA PARA PREPARAR LAS SOLUCIONES (A) Y (B)

solución (A)		solución (B)	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
42,1712 g	500 mL	22,1464 g	179-260 mL

### III.1.9- SOPORTE MIXTO CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para la preparación del soporte mixto CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que de ahora en adelante se designará CaO-Al, se utilizó una técnica con precipitación de carbonatos en medio alcalino.

Se calculó la cantidad necesaria de reactivos con el objeto de preparar 10 g del soporte con una concentración de 20%P/P de óxido de calcio soportado. Se utilizó la misma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial que la utilizada para la síntesis de MgO-Al. Como precursor se utilizó una sal de nitrato

de calcio, como precipitante carbonato de amonio y para regular el pH de las soluciones se utilizó hidróxido de amonio.

El procedimiento llevado a cabo fue el mismo que se explicó en la sección II.1.6. En este caso la temperatura de calcinación para la activación térmica fue de 600°C durante 2 h[5]. La cantidad de sal y el volumen de agua necesarios para preparar las soluciones de la síntesis se especifican en la Tabla III-9.

TABLA III-9. CANTIDADES NECESARIA PARA PREPARAR LAS SOLUCIONES (A) Y (B)

solución (A)		solución (B)	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
16,8679 g	500 mL	2,2776 g	70-110 mL

### III.1.10- CATALIZADORES METÁLICOS DE PLATA SOPORTADOS SOBRE CaO-Al

Se prepararon tres catalizadores metálicos de plata soportados sobre CaO-Al con contenidos de plata de 1, 5 y 10%p/p mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, empleando AgNO<sub>3</sub> como precursor. Los catalizadores se designan como xAg/CaO-Al, donde x: [1, 5, 10] indica el contenido de plata.

El procedimiento seguido en la elaboración fue el mismo que en la sección III.1.8.1, ajustando las cantidades necesarias según la Tabla III-10. La etapa de activación térmica del catalizador fue una reducción a 500°C durante 2 h para obtener la fase metálica Ag°.

TABLA III-10. COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES METÁLICOS DE PLATA

Ag/MgO-Al	CaO-Al (g)	AgNO <sub>3</sub> (g)
1%p/P	10	0,1575
5%p/P	10	0,7874
10%p/P	10	1,5748

## III.2-CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En esta sección se detalla el equipamiento empleado para cada técnica de caracterización, las cantidades necesarias de catalizador y los parámetros operativos ajustados en el análisis de las muestras. En el ANEXO I se encuentra detallado el fundamento teórico de cada una de las técnicas aplicadas para el estudio de los catalizadores.

### III.2.1- SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS POR ADSORCIÓN FÍSICA DE N<sub>2</sub>

Para alcanzar una velocidad de reacción por unidad de volumen de lecho catalítico apreciable, es necesaria una alta concentración de sitios activos. En catálisis heterogénea esto se puede lograr con una alta superficie específica ( $S_g$ ) [6].

Por el método BET se analizaron las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C para los distintos grupos de soportes y catalizadores metálicos. Se calculó la superficie específica ( $S_g$ ), se halló el valor del volumen de poro y se graficó la distribución de tamaño de poros utilizando el método BJH [7]. Para analizar las isothermas de adsorción se utilizó la clasificación actualizada en 2015 por la IUPAC [8].

Los ensayos experimentales para obtener las isothermas de adsorción se realizaron en un equipo automático Micromeritics ASAP-2020 V4.00 (V4.00 H). Previamente las muestras fueron desgasificadas a una temperatura estándar de 100°C durante 700 min.

### III.2.2- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el fin de poder identificar las distintas fases cristalinas en los sólidos porosos se estudiaron los catalizadores por difracción de rayos X (DRX). Una vez obtenidos los difractogramas, se realizaron estudios cualitativos a partir de la ubicación de las líneas de difracción.

Para obtener los difractogramas de DRX, se utilizaron dos equipos. El primero fue un equipo Philips PW3732 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), voltaje de 40 KV, intensidad de corriente 20 mA. El segundo equipo utilizado fue un difractómetro Philips PW1710 de polvos con monocromador de grafito usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). En este caso el voltaje se fijó a 35 KV y la intensidad de corriente a 30mA. Con ambos equipos, el rango en  $2\theta$  cubierto fue de 5°

$\leq 2\theta \leq 70^\circ$ , con un intervalo de pasos de  $0,02^\circ$  y un tiempo de conteo de 1 seg, resultando una velocidad de barrido de  $72^\circ/h$ .

A partir de los difractogramas, también se calcularon los tamaños de cristalita por medio de la ecuación de Debye-Scherrer y se realizó un ajuste estadístico con funciones peso del tipo gaussiano y lorentziano.

$$D = \frac{0,9 \cdot 1,5406}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{ec. III-7}$$

dónde:

$D$ : tamaño aparente de la cristalita (Å)

$\theta$ : es el ángulo de difracción (grados)

$\beta$ : ancho del pico de referencia a la altura media (FWHM) (rad)

Para el tratamiento de los datos experimentales se utilizaron los programas Origin PRO 2015 y Match V 1.10. El primer programa permite graficar los difractogramas, tomar los parámetros de la ecuación de Debye-Scherrer (FWHM y  $\theta$ ) y calcular el tamaño de cristalita de cada muestra. Con el segundo programa se accede a la fuente de archivos en la que se encuentra la biblioteca actualizada de las tarjetas de los difractogramas de cada compuesto. Para identificar el tipo de fase hallada, se comparan las líneas de difracción obtenidas con las reportadas en la biblioteca.

### III.2.3- REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Se realizaron ensayos de Reducción a Temperatura Programada (TPR, por sus siglas en inglés) sobre todos los catalizadores. Estos experimentos se realizaron con el fin de conocer la interacción metal-soporte y obtener una temperatura óptima para realizar el tratamiento reductor. En cada caso se obtuvieron los diagramas correspondientes.

Los ensayos de TPR fueron realizados en un equipo montado en el laboratorio. El mismo fue construido con un micro reactor de lecho fijo de cuarzo, dispuesto en el interior de un horno calefaccionado eléctricamente (Estigia) y provisto con un controlador/programador de temperatura. Por el micro-reactor, donde se ubica la muestra en una zona de isoterma, circula la

corriente de gas reductor. Se ubicaron dos trampas de sílica gel, una antes y otra después del micro-reactor, con el objetivo de retener el agua generada en la reacción, ya que puede ser detectada por el detector, enmascarando la señal analítica. La señal fue convertida por un detector de conductividad térmica (TCD) que registra la variación de la conductividad de la mezcla gaseosa continuamente. En la Figura III-5 se muestra un diagrama del equipo utilizado.

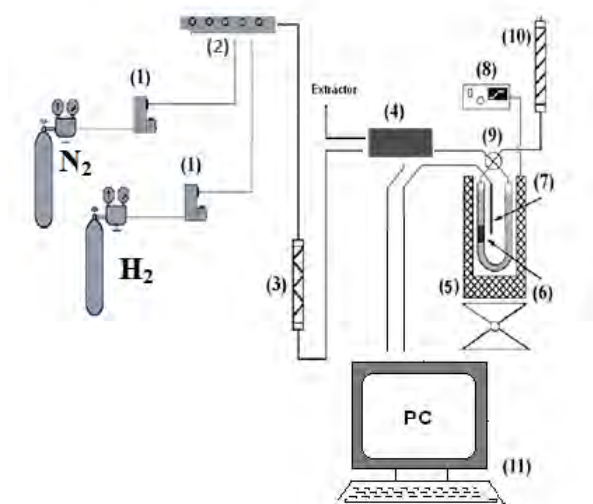


FIGURA III-5. DIAGRAMA DEL EQUIPO DE TPR

- (1) VÁLVULAS DE ENTRADA DE GAS, (2) FLUJÓMETRO MÁSICO, (3) MEZCLADOR, (4) TCD, (5) HORNO, (6) REACTOR, (7) TERMOCUPLA, (8) REGULADOR DE TEMPERATURA DEL HORNO, (9) VÁLVULA BYPASS, (10) TAMIZ MOLECULAR, (11) COMPUTADORA.

Se empleó una mezcla de alta pureza de 10% de hidrógeno en nitrógeno como gas reductor. La temperatura máxima operable del horno es de 850°C y se eligió un programa de calentamiento con una rampa lineal de 10°C/min. Las condiciones operativas de trabajo fueron: masa de catalizador  $m_{\text{cat}}=50$  mg, caudal de la mezcla reductora:  $Q=20\text{cm}^3/\text{min}$  y el rango de temperatura desde  $T_{\text{amb}}$  a  $T=800^\circ\text{C}$ .

#### **III.2.4- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS QUÍMICO POR SONDA DE ELECTRONES.**

Los estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y el microanálisis químico por sonda de electrones (EDS, por sus siglas en inglés) se realizaron en el servicio disponible en el CINDECA donde se desarrolló este trabajo de Tesis. Estos análisis se realizaron con el objetivo de estudiar la morfología de los catalizadores y realizar un análisis semicuantitativo de las muestras.

Las micrografías se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido marca Philips SEM 505, con capacidad analítica a través del Sistema de Microanálisis Apex 2 EDAX modelo Apollo X para análisis cualitativo/cuantitativo. Por el método de sputtering se realizaron depósitos delgados de Au para que las muestras tengan buena conductividad eléctrica y térmica con un metalizador Balzers modelo SCD 030. El montaje de las muestras se realiza sobre porta muestras con cinta adhesiva bifaz de carbono.

#### **III.2.5- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

Se adquirieron micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) de los catalizadores estudiados con el objeto de analizar su morfología y poder estimar una distribución del tamaño de partícula. Los materiales se observaron en un microscopio JEOL 100CX II (Japan, 1983) con un voltaje de aceleración de 100 kV y diferentes niveles de magnificación. Las imágenes se obtuvieron con una cámara Gatan, Model 785 ES1000W Erlangshen CCD Cámara y el análisis se realizó con el software Digital Micrograph.

Las muestras en polvo fueron cuidadosamente molidas en un mortero y dispersadas en etanol durante 10 min en ultrasonido. Luego, una gota de la dispersión se colocó sobre una grilla de cobre de malla 200 provista de un film de Formvar y se secó en atmosfera de aire y a temperatura ambiente durante 30 min. Los histogramas de la distribución del tamaño de partícula se construyeron contando entre 100 y 200 partículas.

#### **III.2.6-ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER**

Las bandas de adsorción para ciertos compuestos sólidos de productos de reacción se estudiaron mediante la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por

sus siglas en inglés). Los ensayos se realizaron en un equipo FTIR BRUKER 66. Los espectros se registraron en el rango de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente en el modo de transmisión.

Las muestras sólidas se molieron con bromuro de potasio en un mortero de ágata y se comprimieron de manera mecánica hasta formar una pastilla translúcida de concentración entre 1 y 2%.

### **III.2.7-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO**

Con el objetivo de vislumbrar los cambios de pérdida o ganancia de masa de los catalizadores se realizaron análisis de termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés).

Los estudios de termogravimetría fueron realizados con una termobalanza Shimadzu TA-50. La temperatura del horno se programó a una velocidad de calentamiento constante de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , desde temperatura ambiente hasta los  $500^{\circ}\text{C}$ . Los ensayos se realizaron bajo una atmósfera oxidante (flujo de aire de  $40\text{mL}/\text{min}$  + flujo de He  $40\text{mL}/\text{min}$ ). La cantidad de la sustancia utilizada en cada caso fue de 5 mg.

## **III.3- DISEÑO DE SISTEMAS DE REACCIÓN Y ADSORCIÓN.**

En esta sección se presentan los procedimientos experimentales que se llevaron a cabo para realizar las adsorciones y las reacciones catalíticas en los distintos sistemas de reacción. Además, se describe la selección de los reactivos y drogas que se utilizaron.

### **III.3.1-REACTIVOS Y DROGAS**

#### **III.3.1.1- ELECCIÓN DEL MEDIO DE REACCIÓN**

Para las reacciones de eliminación ácida con moléculas modelo se seleccionó un medio de reacción que simule el comportamiento de un crudo. Por lo tanto, se utilizó un medio orgánico, no polar y no acuoso. Para la elección del solvente se tuvo en cuenta el comportamiento del mismo a la presión y a la temperatura de trabajo, para mantener una operación segura.

Para la limpieza de los sistemas de reacción se utilizó n-hexano de baja calidad cuando se realizaron las reacciones con crudo y acetona en el caso de los compuestos modelo.

Los solventes analizados fueron: heptano, octano, nonano, decano y dodecano. En las Tabla III-11 y Tabla III-12 se especifica la ficha técnica y las propiedades para cada uno.

TABLA III-11. FICHA TÉCNICA DE LOS SOLVENTES

Solvente	Fórmula	Calidad	Marca comercial
acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Puro	Especialidades Químicas
n-hexano	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Puro	Especialidades Químicas
n-heptano	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	Pro-análisis	Dorwil
n-decano	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Pro-análisis	MERCK

TABLA III-12. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS SOLVENTES

Solvente	acetona	n-hexano	n-heptano	n-decano
Punto de ebullición Pb (°C)	56,5	69	98	174,2
Punto de fusión Pf (°C)	-94	-94,3	-90	-29,7
Punto de Inflamación Pi (°C)	-18	-22	-1	46
Densidad Relativa d (g/mL)	0,79	0,66	0,68	0,73
Viscosidad a 20°C r (cP)	0,32	0,294	0,408	0,92
Solubilidad en agua	Miscible	0,0095g/L a 20°C	Ninguna	Ninguna



En primera instancia se evaluó la presión de vapor de las sustancias puras en función de la temperatura. Por medio de la ecuación de Antoine (ec. III-8) se calculó la presión de vapor de cada compuesto en un rango de temperatura de 200°C a 400°C. En la Tabla III-13, se informan las constantes A, B y C para cada sustancia pura [9].

$$\log_{10} P_{vap}(\text{bar}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C})+C} \quad \text{ec. III-8}$$

donde:

*A, B y C*: son constantes específicas de cada sustancia

*T*: Temperatura (°C)

*P<sub>vap</sub>*: Presión de vapor (bar)

TABLA III-13. CONSTANTES DE ANTOINE

Compuesto	Constantes		
	A	B	C
HEPTANO: n-C <sub>7</sub>	4,02023	1263,909	216,432
OCTANO: n-C <sub>8</sub>	4,05075	1356,36	209,635
NONANO: n-C <sub>9</sub>	4,07356	1438,03	202,694
DECANO: n-C <sub>10</sub>	4,06853	1495,17	193,858
DODECANO: n-C <sub>12</sub>	4,12285	1639,27	181,84

En la Figura III-6 se muestran las curvas de presión de vapor (*P<sub>vap</sub>*) en función de la temperatura (*T*) para todas las sustancias puras y en la Tabla III-14 se detallan los valores de las *P<sub>vap</sub>* a distintas temperatura para cada solvente. Se observa que a medida que disminuye el número de carbonos, la *P<sub>vap</sub>* sufre un aumento considerable para *T* constante, efecto se acentúa a mayores valores de *T*.

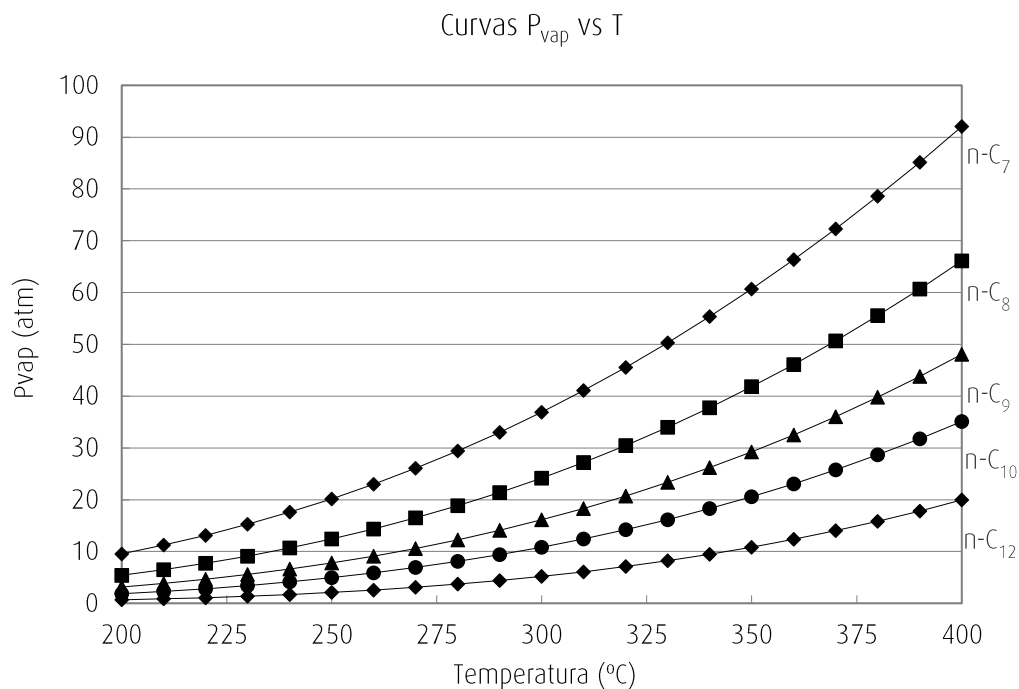


FIGURA III-6. PRESIÓN DE VAPOR PARA SUSTANCIAS PURAS.

TABLA III-14. PRESIÓN DE VAPOR PARA SUSTANCIAS PURAS

TEMPERATURA (°C)	$P_{vap}$ (atm)				
	Heptano	Octano	Nonano	Decano	Dodecano
200	9,5	5,4	3,1	1,8	0,7
250	20,2	12,4	7,8	4,9	2,1
300	36,9	24,2	16,1	10,8	5,2
350	60,7	41,8	29,2	20,6	10,8
400	92,1	66,1	48,1	35,1	19,9

En bibliografía se encuentra que varios autores utilizan para las reacciones de eliminación de ácidos nafténicos (NA) una solución modelo en dodecano y para el caso de ensayos con crudo en reactor de flujo es frecuente encontrar el decano como fluido en la bomba del sistema. Las  $P_{vap}$  para cualquiera de estos dos solventes son aceptables en el rango de temperatura de trabajo que se propone utilizar (200°C-300°C), por lo cual se descartan los demás compuestos como medios de reacción.

Con el fin de unificar el medio de reacción se definirá un solo tipo de solvente de reacción. Se podría elegir el dodecano que ofrece la menor  $P_{vap}$ , pero por cuestiones de solubilidad con los ácidos (que se justifica en la sección III.3.1.3) y por costos se descarta del estudio. Por lo tanto, se usará el n-decano como solvente dado que la  $P_{vap}$  a la temperatura de trabajo adquiere valores razonables.

Cabe aclarar, que en algún caso particular también se usó n-heptano como medio de reacción alternativo para descartar hipótesis planteadas. Sin embargo, al utilizar n-heptano sólo se trabajó a la menor temperatura de reacción debido a que la  $P_{vap}$  aumenta drásticamente con la temperatura y no se lo consideró adecuado para evaluar toda la performance catalítica.

### III.3.1.2- RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Para los estudios de adsorción de los NA, se utilizó una resina comercial Amberlyst A-26 provista por YPF Tecnología (Y-TEC). En la Tabla III-15 se presentan las especificaciones de la resina.

Se trata de una resina macrorreticular fuertemente básica (tipo I) con funcionalidad de amonio cuaternario utilizada para catalizar la condensación aldólica. También, es útil en medios acuosos y no acuosos para eliminar complejos de metales de transición aniónicos, mercaptanos y ácidos de hidrocarburos y otros disolventes no polares y desacidificar soluciones de fenol-acetona. Su estructura porosa lo convierte en un buen catalizador polimérico en medios no acuosos y acuosos; no tiene limitaciones de pH.

TABLA III-15. ESPECIFICACIONES DE LA RESINA AMBERLYST A-26

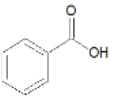
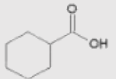
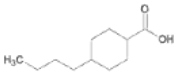
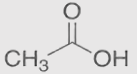
Max Operativo Temperatura (°C)	Capacidad II (meq/mL; meq/g)	Humedad A superficial (%)	Porosidad (m <sup>2</sup> /g)	Porosidad (%)
60(OH) 75(Cl)	1,0;4,4	61	28	27

### III.3.1.3- ÁCIDOS NAFTÉNICOS: COMPUESTOS MODELO

Para la evaluación de los catalizadores en la reacción de eliminación de acidez, se eligieron como compuestos modelos de ácidos nafténicos los siguientes: ácido benzoico (AB), ácido

ciclohexano carboxílico (ACHC), ácido trans-pentilciclohexano carboxílico (APCHC) para simular los NA del crudo. Se seleccionó ácido acético (AcOOH) para el estudio de la eliminación de acidez de bio-oil. En la Tabla III-16 se informan las propiedades fisicoquímicas de cada ácido modelo.

TABLA III-16. PROPIEDADES DE LOS ÁCIDOS MODELO

Ácidos Nafténicos	Estructura	PM	P <sub>f</sub> (°C)	P <sub>b</sub> (°C)	Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	Aspecto	Solubilidad	Marca
Ácido benzoico		122,12	122,4	249,2	1,3	sólido cristalino color blanco	éter, alcohol, cloroformo, benceno, Cl <sub>4</sub> C en agua, g/100mL a 20°C: 0,29	BIOPACK pro-análisis
Ácido ciclohexano carboxílico		128,7	31,5	232,5	1,033	sólido cristalino color blanco olor desagradable	poco soluble en agua	Sigma Aldrich pro-análisis
Ácido trans- pentilciclohexano carboxílico		198,31	51-53	295,6	0,959	sólido cristalino color blanco	poco soluble en agua	Sigma Aldrich pro-análisis
Ácido acético		60,05	16,6	117,9	1,05	Líquido incoloro olor acre	miscible en agua	Cicarelli pro-análisis

Se realizó el cálculo de la P<sub>vap</sub> en función de la temperatura para el ácido acético y el ácido benzoico, dado que para los demás ácidos no se ha encontrado en bibliografía datos que permitieran realizar dicho cálculo. Se utilizó la ecuación de Antoine de la misma manera que para los solventes. En la Tabla III-17 se muestran las constantes de Antoine y en la Tabla III-18 los valores de P<sub>vap</sub> para AB y AcOOH. En la Figura III-7 se muestran las curvas de P<sub>vap</sub> en función de la temperatura.

TABLA III-17. CONSTANTES DE ANTOINE PARA AB Y AcOOH

Compuesto	Constantes		
	A	B	C
AB	7,454	1820	147,96
AcOOH	7,2996	1479,02	216,82

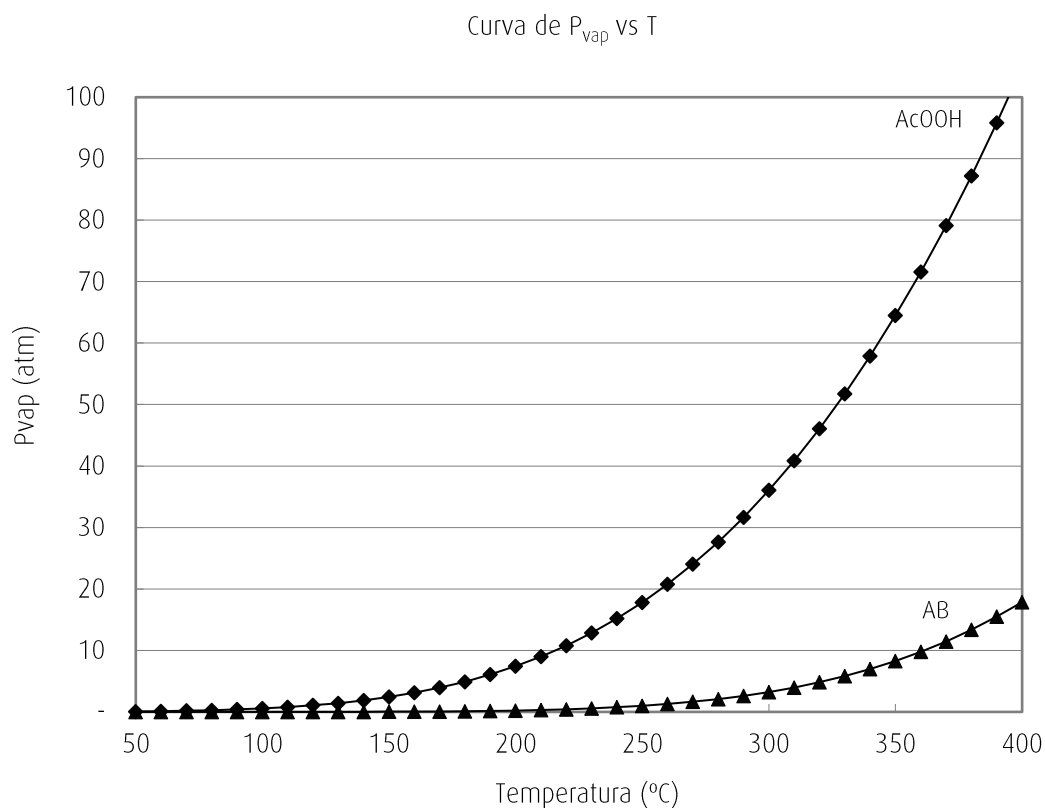


FIGURA III-7. PRESIÓN DE VAPOR PARA AB Y AcOOH PUROS.

TABLA III-18. PRESIÓN DE VAPOR PARA AB Y AcOOH PUROS.

TEMPERATURA (°C)	$P_{vap}$ (atm)	
	AcOOH	AB
50	0,075	2,40E-05
100	0,563	1,71E-03
150	2,437	2,92E-02
200	7,421	2,20E-01
250	17,803	1,00E+00
300	36,059	3,24E+00
350	64,485	8,29E+00
400	104,947	1,79E+01

Con el fin de evaluar el comportamiento de las mezclas binarias AcOOH- $nC_{10}$  (MB-1) y AB- $nC_{10}$  (MB-2) se realizó una simulación con el simulador de procesos UniSim Desing Suite .

Para ambos casos se especificó la composición final de la mezcla de 1%p/v y la temperatura de 200°C para AcOOH y 150°C para AB. La presión obtenida fue de 2,08bar para la mezcla MB-1 y de 0,5bar para la mezcla MB-2, lo que no representaría una condición severa de trabajo.

Luego, se construyen dos estudios de caso con el fin de evaluar la presión de vapor de la mezcla a la temperatura especificada en función de la composición molar del ácido en cuestión. En la Figura III-8 se muestra el estudio de caso a) que se refiere al análisis con AcOOH y el b) para AB.

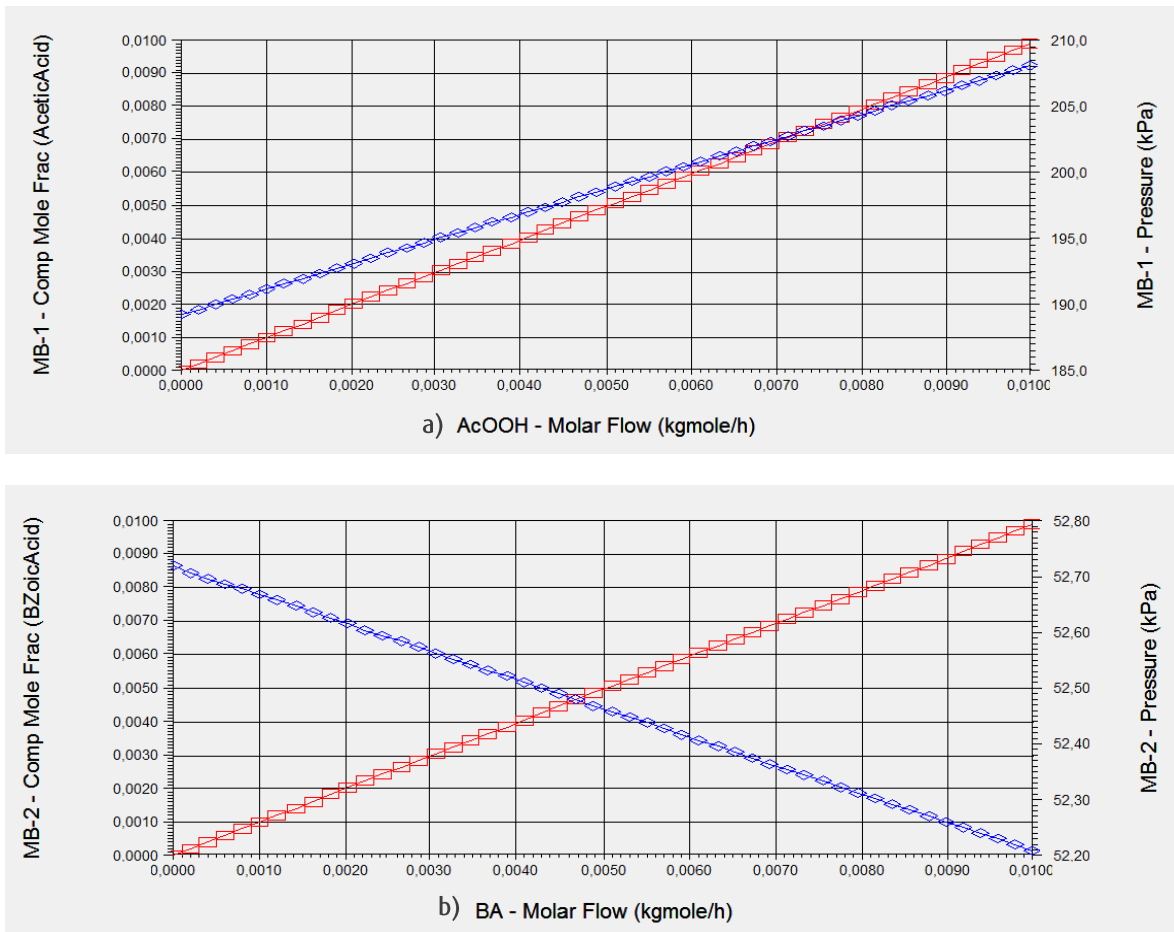


FIGURA III-8. ESTUDIO DE CASO: A) ACOOH-NC<sub>10</sub> Y B) AB-NC<sub>10</sub>

Además, se realizaron ensayos de solubilidad de los ácidos carboxílicos en los solventes seleccionados. Los resultados hallados se plasmaron en la Tabla III-19 donde se observa que para el AB no se logró la solubilidad en dodecano a temperatura ambiente. En cambio, en decano todos los ácidos tuvieron buena solubilidad a 40°C, por lo que se propone mantener la solución inicial en un baño termostático a temperatura controlada.

TABLA III-19. SOLUBILIDAD ÁCIDOS CARBOXÍlicos EN LOS DIFERENTES SOLVENTES ANALIZADOS.

Solvente/Ácidos	AB	ACHC	APCHC	AcOOH
Heptano	√	√	√	√
Nonano	√/T=40°C	√	√	√
Decano	√/T=40°C	√	√	√
Dodecano	×	√	√	√

Con lo expuesto anteriormente, se concluye que el decano es un solvente compatible con los ácidos carboxílicos seleccionados como moléculas modelo, dado que cumple las condiciones deseadas para las experiencias catalíticas.

Por lo tanto, la solución modelo se preparó utilizando como solvente n-decano, con una concentración de partida de 1%p/v en cada uno de los ácidos. Llamaremos a esta solución de concentración inicial como solución madre.

#### III.3.1.4- CORTES DE PETRÓLEO Y CRUDO

Para las evaluaciones catalíticas con petróleo se utilizó un crudo ácido provisto por Y-TEC con un TAN (total acid number, por sus siglas en inglés) de 5,748. También, se realizaron ensayos con cortes de petróleo correspondientes a distintos rangos de temperatura de destilación. En la Tabla III-20 y la Tabla III-21 se especifica el perfil químico del crudo ácido y de los distintos cortes de petróleo suministrados por Y-TEC.

TABLA III-20. PROPIEDADES DE CRUDO ÁCIDO

\* NOTA: AÑO EN EL QUE FUE EXTRAÍDO EL DATO DE LA MUESTRA

Propiedad	Norma	Unidad	PTA-2006-1*	PTA-2007-1*	PTA-2008-9*
Densidad a 15°C	ASTM D-5002	g/mL	0,9397	0,9463	0,9412
Viscosidad a 20°C	ASTM D-445	cSt	1986,23	1800,97	-
Viscosidad a 40°C	ASTM D-445	cSt	370,02	350,64	288,77
Viscosidad a 60°C	ASTM D-445	cSt	-	-	89,95

TABLA III-21. TAN Y %S PARA EL CRUDO Y LOS CORTES DE PETRÓLEO.

ID	TAN	%S
CRUDO	4,624	-
Corte 200-250°C	0,615	0,086
Corte 250-310°C	2,396	0,190
Corte 310-370°C	5,199	0,498
Corte 370-450°C	4,813	0,612
Corte 450-550°C	4,937	0,741



FIGURA III-9. CORTES DE PETRÓLEO Y CRUDO ÁCIDO

### III.3.2-ESTUDIOS DE ADSORCIÓN PARA LA RETENCIÓN DE MOLÉCULAS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Con el fin de evaluar la retención de ácidos nafténicos por un proceso de adsorción, se realizaron ensayos para las distintas soluciones de los compuestos ácidos modelo, para los cortes de petróleo y para el crudo. Se empleó una resina de intercambio iónico Amberlyst A-26. Con fines comparativos se utilizó una arcilla comercial denominada tierra de Fuller. Además, se evaluó la capacidad de adsorción del MgO comercial calcinado a 500°C durante 2 h.



*Condiciones operativas:*

La solución de partida de la mezcla para cada ácido modelo se preparó con una concentración de 1%p/v. La masa de resina que se utilizó para cada experimento fue el doble de la calculada según su capacidad de intercambio informada por el fabricante, para asegurar un exceso de sitios activos. En el caso de las adsorciones con MgO comercial se realizó la misma consideración y se utilizó el doble de la masa de catalizador calculada. En la siguiente Tabla III-22 se presentan los valores de la masa de los distintos adsorbentes empleados. La masa de resina calculada se refiere a masa de resina seca.

TABLA III-22. CANTIDAD NECESARIA DE ADSORBENTE.

Muestra	Volumen (mL)	Masa (g)		
		A-26	MgO	Tierra de Fuller
AB	6	0,22	0,03	0,03
ACHC	6	0,212	0,03	0,03
CRUDO	20	1	1	1
Corte de petróleo	20	1	1	1

*Procedimiento:*

En primera instancia se evaluó el grado de hinchamiento de la resina con el solvente n-decano. Se pesaron 200 mg de resina A-26 y se dejaron en contacto con 10mL de solvente. Luego, se realizaron las adsorciones con las soluciones madre de cada ácido modelo y por otro lado con los cortes de petróleo y el crudo. Cada experimento se ejecutó por duplicado para verificar la reproducibilidad y se siguió la metodología expuesta a continuación:

- 1- Se coloca la masa de resina calculada en un tubo de ensayo o en un recipiente de vidrio y se pone en contacto con el solvente.
- 2- Se vierte el volumen necesario de la muestra.
- 3- Se deja un cierto tiempo en contacto con agitación continua para que se produzca el intercambio.
- 4- Se toma una muestra del sobrenadante y se procede a su análisis.
- 5- Para las muestras de crudo y cortes de petróleo se analiza la acidez por medio de la medida de TAN y para los compuestos modelo por cromatografía gaseosa.

### III.3.3-EVALUACIÓN DE LA PERFORMANCE CATALÍTICA: SISTEMAS DE REACCIÓN.

#### III.3.3.1-MICRO-REACTORES BATCH

Se propone un sistema de reacción para trabajar en condiciones batch con dos capacidades: 1,5 mL y 6 mL (Figura III-10). La configuración propuesta pretende realizar varias experiencias en simultáneo con las mismas condiciones operativas para obtener reproducibilidad en los datos experimentales, así como permitir correr en un mismo lote de reacción varios catalizadores y evitar variabilidad de los parámetros a controlar entre cada ensayo. Este sistema de reacción permite realizar un estudio preliminar de las condiciones de reacción accediendo a la evaluación de la fase líquida y la fase sólida. De ahora en adelante a este sistema lo denominaremos "micro-reactores" [10, 11].

Se armaron dos series de 8 tubos de acero inoxidable (SS-316) de  $\frac{1}{4}$ " y  $\frac{1}{2}$ " de diámetro. Se adaptó un horno-mufla con un sistema de agitación mecánica y dos bandejas en su interior de manera de poder colocar en cada una, 4 micro-reactores de igual tamaño, equilibrando el peso de cada bandeja para evitar que se interrumpa la agitación mecánica. En la Figura III-11 se muestran fotos del sistema construido. En la Figura III-12 se observan las bandejas internas donde se ubican los micro-reactores.



FIGURA III-10. MICRO-REACTORES:  $\frac{1}{4}$ " Y  $\frac{1}{2}$ " DE ACERO INOXIDABLE (SS-316)



FIGURA III-11. SISTEMA HORNO-MUFLA CON AGITACIÓN MECÁNICA



FIGURA III-12. INTERIOR DEL HORNO-MUFLA: BANDEJAS.

La temperatura de operación se controló con de un controlador on-off de marca Instrelec conectado en línea al horno-mufla. Se cargaron en el controlador varios programas con distintas temperaturas de reacción en el rango entre los 150-350°C.

Para el procedimiento de carga, descarga y lavado de los micro-reactores se siguió el siguiente protocolo.

*Carga de micro-reactores:*

- 1- Se coloca la masa de catalizador pesado con un embudo dentro del micro-reactor.
- 2- El agregado de la solución del ácido modelo se realiza con una jeringa volumétrica y para las muestras de crudo se realiza por diferencia de pesada dado que la viscosidad dificulta su medida.
- 3- Se lava con un gas inerte argón (Ar) para desplazar todo el volumen de oxígeno. Se cierra el micro-reactor.

*Descarga de micro-reactores:*

- 1- Se corta la agitación y se retiran las bandejas del horno mufla.
- 2- En el caso de las soluciones de ácidos modelo, el vaciado se realiza a temperatura ambiente para evitar la evaporación de productos, en cambio para el crudo se realiza a una temperatura tal que la viscosidad del fluido permita el vaciado del mismo. Finalmente, se coloca la muestra de salida en un frasco de vidrio.

*Lavado de reactores:*

En el caso de las reacciones con soluciones de ácidos modelo, los micro-reactores se lavan con agua y detergente y se enjuagan tres veces con agua destilada y luego con acetona para arrastrar cualquier gota de solvente de las paredes. Cuando se trabaja con crudo, se utiliza hexano como solvente de lavado dado que el crudo es insoluble en agua. En ambos casos, los micro-reactores se secan con aire comprimido.

*Procedimiento operativo:*

El procedimiento para realizar un ensayo típico de reacción en micro-reactores batch consta de los siguientes pasos:

- 1- Ingresar en el controlador el programa de temperatura deseado.
- 2- Cargar los micro-reactores según protocolo.
- 3- Colocar los micro-reactores en las bandejas y cerrar el horno-mufla.
- 4- Encender la agitación mecánica y esperar el tiempo de reacción deseado.
- 5- Descargar los micro-reactores.
- 6- Lavar los micro-reactores.
- 7- Filtrar la fase líquida y analizar la muestra por CG-FID. La fase sólida se analiza por FTIR.

### III.3.3.2-REACTOR BATCH A PRESIÓN

Con el fin de evaluar el comportamiento del sistema, analizando tanto la fase gaseosa como la fase líquida, se utilizó un reactor batch a presión. Para ello, se ensayó la performance catalítica en un reactor marca BERGHOF, BR-100/200 en acero inoxidable 1.4571 (SS 316TI), con revestimiento de PTFE (Politetrafluoroetileno-Teflon). En la Tabla III-23 se listan las especificaciones técnicas brindadas por el fabricante:

TABLA III-23. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

BR-100/200
Volúmen útil (190mL)
Presión máx (200bar)
Tmáx sello PTFE y viton (230°C)
Agitador con varilla magnética y placa de agitación
Placa de calentamiento de laboratorio
Puntos de muestreo de líquidos y gases
Válvulas de seguridad de presión

El sello del reactor se establece utilizando un cierre de brida cónico y un sello de junta tórica de PTFE (o-ring). Las piezas de inserción que se adaptaron fueron: un tubo de inmersión para sonda de temperatura, un accesorio para una válvula de muestreo de líquido y disco de ruptura de metal para una limitación segura de la presión máxima.

La temperatura es controlada por un sensor de temperatura, que detecta la temperatura interna del reactor en un tubo de inmersión. Este sensor está conectado en línea con un controlador PID (Derivativo Integral Proporcional) marca BTC-3000. Además, cuenta con un segundo sensor de temperatura como protección de sobre temperatura independiente en la placa de calentamiento.

En la Figura III-13 se muestran dos imágenes del reactor y en la Figura III-14 se presenta el diagrama de flujo del sistema de reacción batch. A continuación, se detalla el procedimiento operativo por el cual se evaluó la performance catalítica de los compuestos ácidos modelos seleccionados.

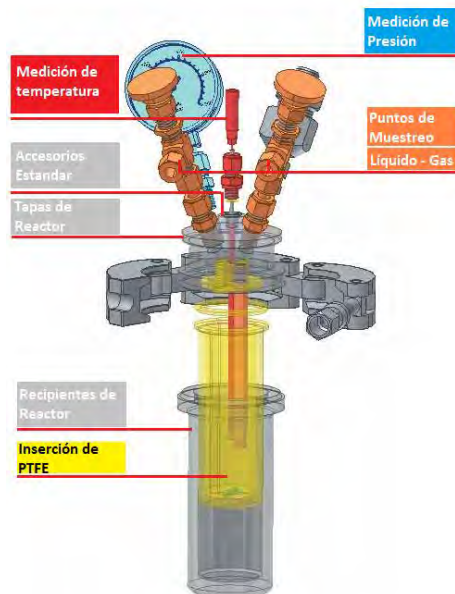


FIGURA III-13. REACTOR A PRESIÓN BERGHOF MODELO Y ESQUEMA DEL MISMO.

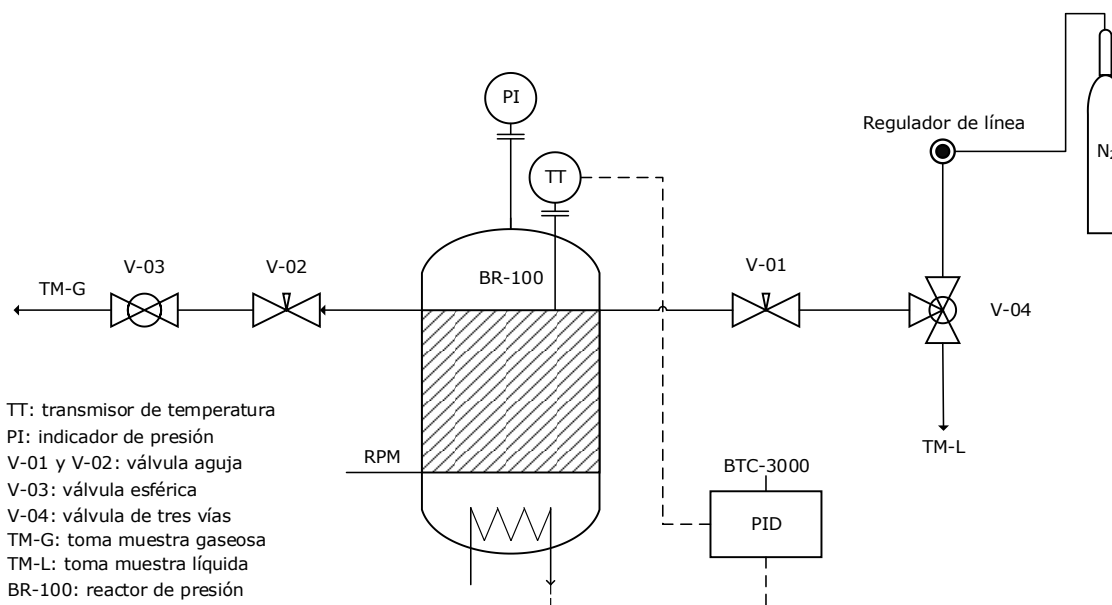


FIGURA III-14. DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA BATCH

*Procedimiento operativo:*

- 1- Se coloca el buzo magnético, se carga la masa de catalizador y el volumen de solución madre dentro del reactor.
- 2- Se colocan los O-ring y se cierra el BR-100 manualmente y se aplica una presión definida con una llave de ajuste.
- 3- Se purga 3 veces con nitrógeno para desplazar todo el volumen de aire y asegurarse una operación en atmosfera inerte.
- 4- Se presuriza con la corriente de nitrógeno a la presión inicial de trabajo.
- 5- Se enciende el controlador BTC-3000 y se programa la rampa de calentamiento.
- 6- Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se toma una muestra gaseosa para chequear la composición de la mezcla a la temperatura inicial de reacción.
- 7- Finalizada la reacción, se toma una muestra de la fase gaseosa y se la inyecta en un CG-TCD.
- 8- Se deja enfriar el sistema y se procede a la descarga del reactor.
- 9- Se despresuriza y se abre el reactor. Se descarga la muestra líquida en un frasco de vidrio.
- 10- Se filtra la muestra líquida y se analiza por CG-FID.

### III.3.3.3-REACTOR DE LECHO FIJO

Una configuración más compleja consistió en un sistema de reacción en flujo, construido a partir de una bomba de alta presión, que se utilizó para transferir los reactivos a un caudal constante hacia un reactor de acero inoxidable. El catalizador molido a una granulometría apropiada se ubica en el lecho soportado por tres mallas metálicas (mesh 60, mesh 250, mesh 60), que aportan rigidez al lecho y evitan que el catalizador se fluidice en el transcurso de los ensayos. Las muestras líquidas fueron tomadas a la salida de la línea a intervalos de tiempo variables.

En la Figura III-15 se muestra el diagrama de flujo para el sistema de reacción en operación continua con recirculación para aumentar la conversión. La bomba P-01 modelo YL9100 HPLC System, está compuesta por la bomba propiamente dicha, un desgasificador y un controlador de caudal y presión. Posee disponibilidad para cuatro corrientes de alimentación en línea con cuatro canales que se visualizan en el controlador indicando el porcentaje de suministro de cada línea. En el diagrama de flujo se representa con línea punteada desde la V-02 hasta el F-02 para demostrar que se utilizará la corriente de cada reservorio según se desee en cada ensayo, la P-01 permite operar desde una sola línea hasta las cuatro en simultaneo. En nuestro caso hemos asignado una línea para cada sustrato de interés y una para limpieza de la bomba:

- TK-01: Hexano o isopropanol para limpieza del equipo
- TK-02: solución madre: ácido ciclohexano carboxílico en n-C<sub>10</sub>
- TK-03: solución madre: ácido acético en n-C<sub>10</sub>
- TK-04: reservorio para crudo y cortes de petróleo

El reactor de lecho fijo (RLF) posee un volumen total de 25 mL, con un volumen efectivo de 18,5 mL. Un horno Estigia suministra calor al reactor en línea con un controlador Instrelec de temperatura. La temperatura del lecho fue visualizada por un sensor de temperatura a través de una vaina inmersa en el RLF.

En cada ensayo se respetó el siguiente protocolo para el procedimiento experimental.

*Procedimiento operativo:*

*Encendido de la bomba P-01:*

- 1- Se encienden las dos cajas: desgasificador y bomba
- 2- Se enciende el controlador y se espera hasta que se conecte con la bomba
- 3- En caso de cambio de línea se procede a purgar la bomba con la válvula de purga abierta y circulando un caudal de 5mL/min.

TT: transmisor de temperatura  
 P-01: bomba YL9100  
 V-01, V-02 y V-03: válvula aguja  
 V-04: válvula esférica  
 V-05: válvula de cuatro vías  
 F-01 y F-02: filtro  
 TK-01 a TK-04: reservorio de almacenamiento

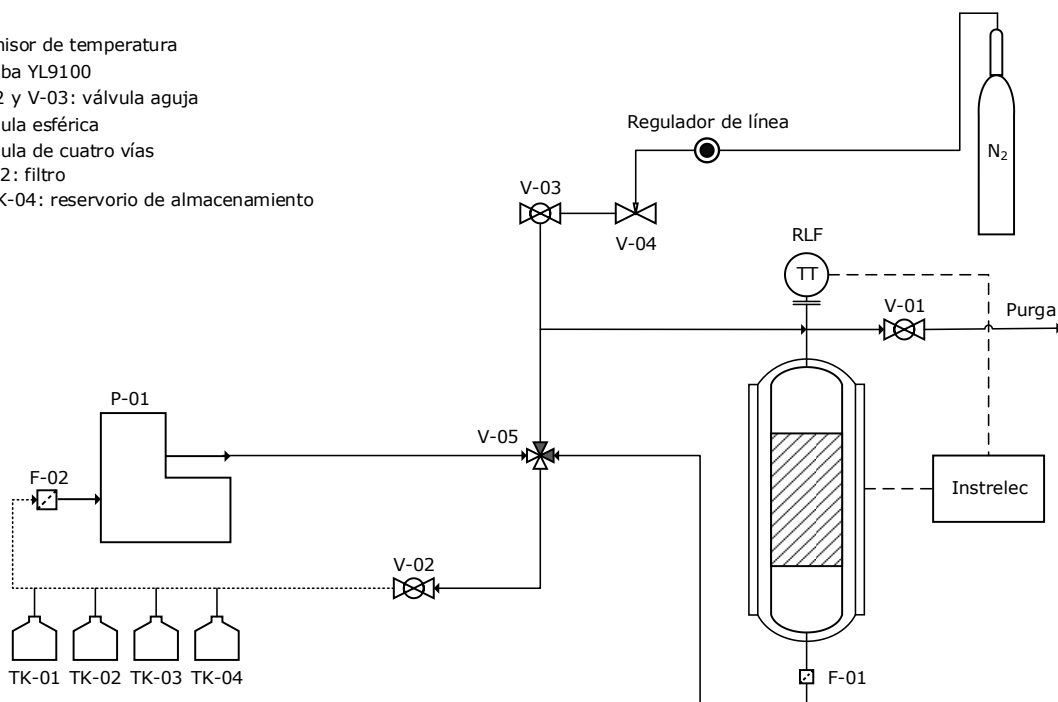


FIGURA III-15. DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA DE REACCIÓN CONTINUO



*Carga del reactor RLF:*

- 1- Se carga el catalizador en el RLF y se cierra el reactor.
- 2- Se purga con argón o nitrógeno para eliminar el flujo de aire residual de la carga del catalizador para que no se produzca combustión durante la operación.
- 3- Se coloca el volumen de la solución madre a utilizar, generalmente 40 mL. Se setea el controlador de la bomba con el canal que represente a la línea que se desea utilizar para la corrida.
- 4- Se cierra el by-pass con la V-05 para anular el paso del fluido hacia el reactor y llenar las líneas aguas arriba con un caudal  $Q=3$  mL/min.
- 5- Se procede al llenado del reactor con un  $Q=3$  mL/min, abriendo el by-pass con V-05 y cerrando la V-02 para presurizar el reactor y abriendo la V-01 para purgar el gas contenido en el reactor. Este paso se repite tres veces o más hasta que por la cañería de la purga se observa líquido. De esta manera se asegura el llenado del reactor.

*Operación en línea:*

- 1- Se abre el by-pass con la V-05 y se deja estabilizar el flujo por unos minutos.
- 2- Se carga el programa de calentamiento en el controlador Instrelec. Se enciende la termocupla y el horno.
- 3- Una vez alcanzada la temperatura de reacción se opera el sistema el tiempo fijado para el ensayo a un caudal fijo según especificación.
- 4- Se apaga el horno y se colecta la muestra líquida en un recipiente.
- 5- Finalmente, se analiza la muestra por CG-FID para moléculas modelo o se realiza la determinación de TAN para cortes y crudo de petróleo.

#### **III.3.3.4-MÉTODOS ANALÍTICOS**

Para los distintos sistemas de reacción, una vez finalizada la reacción, se separaron los productos líquidos del sólido por filtración. Se analizaron las distintas muestras líquidas por medio de ensayos cromatográficos en un cromatógrafo gaseoso SHIMADZU GC-2014 con un detector de ionización en llama (FID) y en un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado SHIMADZU CG-MS QP2010 SE. Ambos cromatógrafos utilizan una columna capilar SUPELCO SPB TM-5 Fused Silica Capillary Column de 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m film thickness y el septum utilizado (Brown (221-48398-91)) soporta 300°C o más.

Además, en algunos casos especiales, se utilizó como método analítico alternativo la espectroscopía Uv-visible de las soluciones de ácidos modelo para determinar la concentración final por medio de la Ley de Beer-Lambert. El espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda

35 utiliza una radiación electromagnética desde 200-800 nm de longitud de onda. Como sustancia de referencia se utilizó el decano.

Por otra parte, se tomó una muestra de la fase gaseosa obtenida del reactor a presión para cada experimento, con el objeto de analizar la formación de productos de reacción en la fase gas. La muestra gaseosa fue cuantificada mediante cromatografía gaseosa. Los compuestos de la muestra fueron previamente separados en una columna empacada de Porapak Q (3m de longitud, 1/8" de diámetro), utilizando hidrógeno como gas portador, y luego se metaniza en un reactor convencional de flujo, conteniendo 1 g de catalizador de 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a los 400°C.

En el caso de las muestras de cortes de petróleo y crudo se utilizó la medida de TAN. Estos ensayos se realizaron en el servicio del área de analítica de Y-TEC, según la norma ASTM D664.

En el ANEXO II se encuentran los fundamentos de cada técnica analítica. En el caso de la cromatografía gaseosa se explica el análisis sobre la factibilidad de separar cromatográficamente los distintos ácidos de los solventes propuestos, las curvas de calibración y los tiempos de retención para cada compuesto.

### III.3.3.5-CÁLCULOS DE CONVERSIÓN

En el caso del estudio de las moléculas modelo la conversión se calcula como porcentaje de ácidos eliminados según la siguiente ecuación ec. III-9:

$$\% \text{ eliminación ácida} = \frac{C_{ai} - C_{af}}{C_{ai}} \times 100 \quad \text{ec. III-9}$$

*C<sub>ai</sub>*: concentración inicial de ácido

*C<sub>af</sub>*: concentración final de ácido

Para las muestras de cortes de petróleo y crudo se toma el valor obtenido de TAN al final de la reacción. Para los ensayos de adsorción, se calcula un % de retención ácida según la ecuación III-10:

$$\% \text{ retención ácida} = \frac{TANi - TANf}{TANi} \times 100 \quad \text{ec. III-10}$$

$TANi$ : TAN inicial de la muestra

$TANf$ : TAN final de la muestra

### III.4-CONCLUSIONES PARCIALES

Se prepararon los distintos sistemas de catalizadores necesarios para utilizarlos en evaluación de la actividad catalítica en la eliminación de acidez nafténica. Se definieron las técnicas de preparación de los óxidos metálicos para los soportes y la fase activa para los catalizadores metálicos.

Se seleccionaron las técnicas de caracterización para cada sistema catalítico. También, se definieron todos los parámetros del equipamiento utilizado y las condiciones experimentales para cada técnica.

Se seleccionaron los ácidos modelo y el solvente de reacción comprobando la factibilidad operativa al simular las mezclas binarias y corroborar sus correspondientes presiones de vapor, tanto de las sustancias puras como se las soluciones modelo.

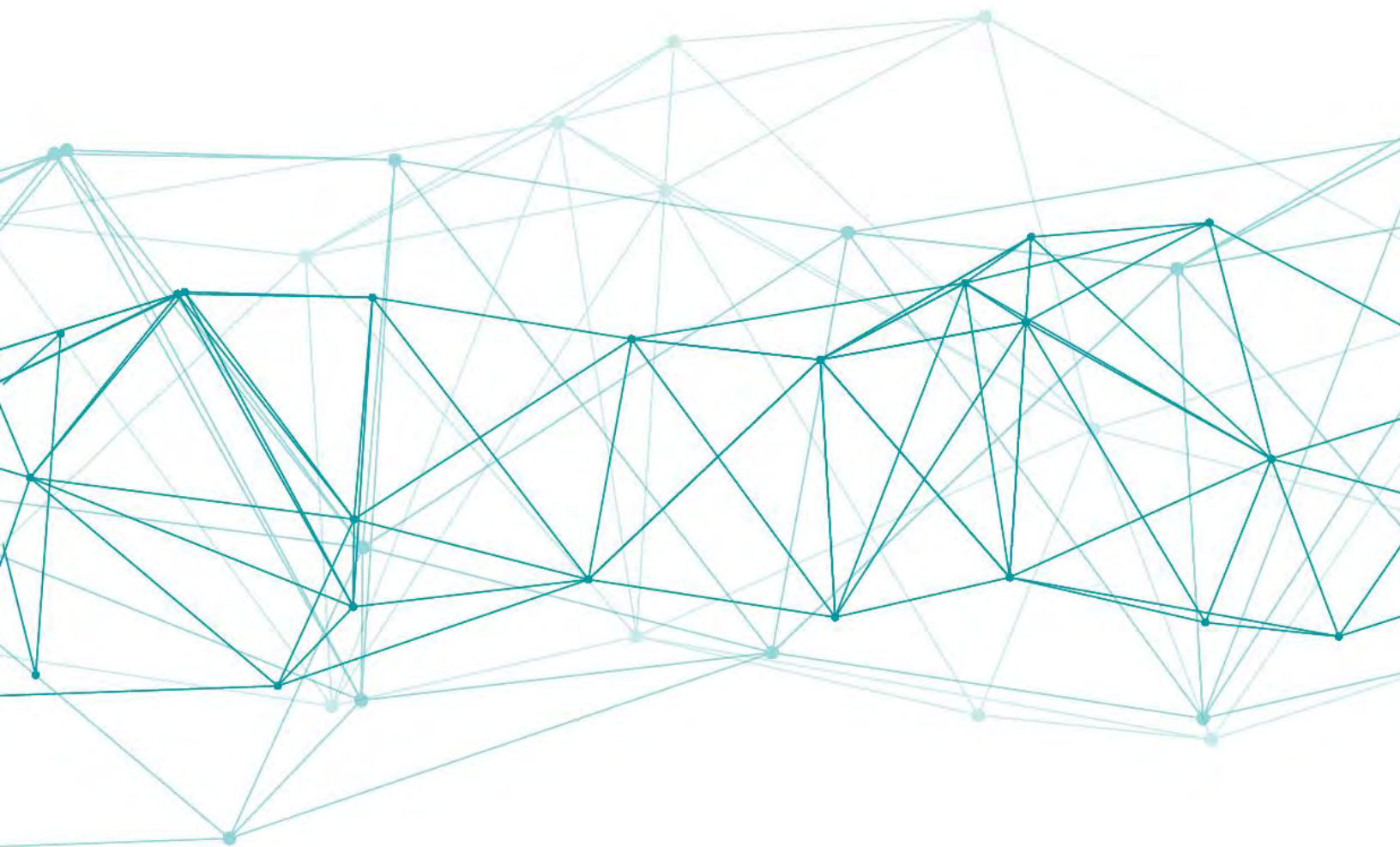
Además, se logró diseñar los sistemas de reacción para las distintas configuraciones propuestas. Se pusieron a punto las condiciones operativas y se realizaron los protocolos de procedimiento experimental.

### III.5-REFERENCIAS

- [1] Navas, M. B.; Lick, I. D.; Bolla, P. A.; Casella, M. L.; Ruggera, J. F. (2018). Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel, *Chemical Engineering Science*, Vol. 187, 444-454. doi:10.1016/j.ces.2018.04.068
- [2] Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G. (1978). Plasma Resonance Enhancement of Raman-Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, Vol. 75, 790-798. doi:10.1039/F29797500790
- [3] Thomazeau, C.; Bisson, L.; Aguilhon, J.; Boissière, C.; Durupthy, O.; Sanchez, C. (2010). Diseño de nuevos catalizadores metálicos: nanopartículas metálicas soportadas en alúmina con caras cristalográficas bien definidas. Preparación, caracterización y propiedades catalíticas., *XXII CICAT Congreso Iberoamericano de Catálisis*
- [4] Ngamcharussrivichai, C.; Totarat, P.; Bunyakiat, K. (2008). Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 341, Nos. 1-2, 77-85. doi:10.1016/J.APCATA.2008.02.020
- [5] Teo, S. H.; Taufiq-Yap, Y. H.; Ng, F. L. (2014). Alumina supported/unsupported mixed oxides of Ca and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification of *Nannochloropsis* sp. microalga's oil, *Energy Conversion and Management*, Vol. 88, 1193-1199. doi:10.1016/j.enconman.2014.04.049
- [6] Apesteguía, C. R. (1987). Escuela Argentina de Catálisis
- [7] Sapag, K.; Villareal, J. (2014). Caracterización Textural de sólidos Porosos mediante Adsorción de gases, La Plata, Buenos Aires
- [8] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 87, Nos. 9-10, 1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
- [9] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York
- [10] Zhang, A.; Ma, Q.; Wang, K.; Tang (co-Pi), Y.; Goddard, W. A. (2005). Improved Processes to Remove Naphthenic Acids, *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, 1-96
- [11] Zhang, A.; Ma, Q.; Goddard, W. A.; Tang (co-Pi), Y. (2002). *Improved Processes to Remove Naphthenic Acids Annual Technical Progress Report*

# CAPÍTULO IV

## Resultados y Discusión sobre las técnicas de caracterización de catalizadores



*En este capítulo se presentan los resultados y la discusión de las caracterizaciones de los diferentes soportes y catalizadores metálicos preparados.*

*Se dedicará una sección por cada técnica: BET, DRX, RTP, SEM, TEM y TGA, y en cada una de ellas se enunciará el análisis de los catalizadores a base de MgO y CaO.*

*Finalmente, en la última sección se exponen las conclusiones halladas.*

ÍNDICE

CAPÍTULO IV: Resultados y discusión de caracterización de catalizadores.....	106
IV.1- Propiedades Texturales.....	109
IV.1.1-Catalizadores a base de MgO.....	109
IV.1.2-Catalizadores a base de CaO.....	116
IV.2- Difracción de rayos X (DRX).....	118
IV.2.1-Catalizadores a base de MgO.....	119
IV.2.2- Catalizadores a base de CaO.....	126
IV.3- Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	128
IV.3.1-Catalizadores a base de MgO.....	128
IV.3.2- Catalizadores a base de CaO.....	132
IV.4-Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis Químico por Sondas de Electrones(EDS) .....	133
IV.4.1-Catalizadores a base de MgO.....	133
IV.4.1.1- Serie de catalizadores de Cobre.....	135
IV.4.1.2- Serie de catalizadores Níquel.....	138
IV.4.1.3- Serie de catalizadores de Plata.....	141
IV.4.1.4- Serie de catalizadores de MgO-Al.....	144
IV.4.2- Catalizadores a base de CaO.....	146
IV.5- Microscopía Electrónica de transmisión (TEM).....	148
IV.5.1-Catalizadores a base de MgO-Al.....	148
IV.5.2- Catalizadores a base de CaO-Al.....	149
IV.6-Conclusiones.....	150
IV.7-Referencias.....	152

## IV.1- PROPIEDADES TEXTURALES

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de las propiedades texturales para todos los catalizadores estudiados. Se informan la superficie específica ( $S_g$  ( $m^2/g$ )), el volumen de poro ( $V_{tp}$  ( $cm^3/g$ )) y la distribución de tamaño de poros, determinados mediante la técnica de adsorción física de  $N_2$ .

### IV.1.1-CATALIZADORES A BASE DE MgO

El soporte *MgO comercial* (RA-110) fue sometido a un proceso de calcinación a cuatro temperaturas: 400°C, 500°C, 600°C y 800°C durante 2 h. En la Figura IV-1 se grafican las isotermas de adsorción para el soporte MgO comercial a cada temperatura de calcinación.

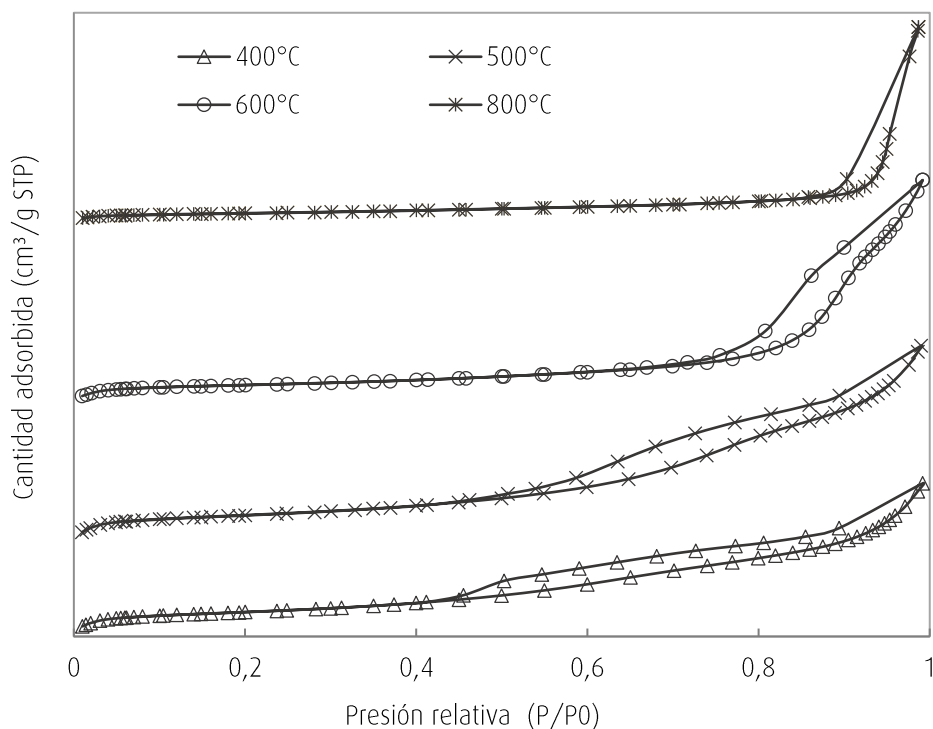


Figura IV-1. Isotermas de adsorción y desorción para el MgO comercial.



Todas las isothermas se pueden clasificar como del tipo IVa por la presencia de histéresis, característica de materiales mesoporosos. La histéresis puede clasificarse como del tipo H3, donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Representan materiales formados por aglomerados de partículas similares a placas paralelas, donde sus poros tienen forma de rendijas.

Los resultados de área superficial, volumen y diámetro de poros se muestran en la Tabla IV-1. Se observa que el soporte sin calcinar ofrece un valor de área superficial muy bajo, al someter el MgO a un proceso de calcinación el valor de  $S_g$  se incrementa en todos los casos. Este fenómeno se debe fundamentalmente a la remoción de agua y a la liberación de gases fisisorbidos [1].

La temperatura de calcinación intermedia de 500°C permite el mayor valor de área superficial, llegando a un valor de 65m<sup>2</sup>/g. Un aumento posterior de la temperatura en el tratamiento de calcinación arroja un área menor. A temperaturas de calcinación mayores a los 500°C se produce la sinterización superficial del material, poros de pequeño diámetro se fusionan formando poros de mayor tamaño similar a un fenómeno de coalescencia. Respecto al volumen de poro no sufre modificaciones significativas al variar la temperatura de calcinación entre 500 y 800°C [2].

TABLA IV-1. PROPIEDADES TEXTURALES PARA MgO.

SOPORTES	T calcinación (°C)	$S_g$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{tp}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_p$ medio (Å)
MgO com	Sin calcinar	9	0,05	308
MgO com	400	57	0,14	93
MgO com	500	65	0,19	102
MgO com	600	41	0,21	200
MgO com	800	23	0,19	383
MgO sint	500	16	0,05	190

Por lo tanto, se selecciona la temperatura de calcinación de 500°C para el soporte MgO comercial. Esta condición es de gran importancia a fin de poder dispersar adecuadamente la fase metálica y poder obtener así partículas soportadas. El soporte MgO comercial calcinado a 500°C se utilizará para impregnar las distintas fases metálicas y preparar los catalizadores metálicos correspondientes.

En el caso del MgO sintetizado en el laboratorio y calcinado a una temperatura de 500°C el valor de  $S_g$  (16 m<sup>2</sup>/g) fue menor que el correspondiente al MgO comercial en las mismas condiciones de calcinación. Por otro lado, su  $V_{tp}$  (0,05cm<sup>3</sup>/g) arrojó un valor similar al soporte comercial sin calcinar, casi cuatro veces menor al MgO comercial calcinado a 500°C. Esta disminución en el área superficial se puede atribuir al método de preparación de dicho sólido.

A continuación, en las Figura IV-2 a Figura IV-4 se muestran las isotermas de adsorción y desorción para las tres series de catalizadores metálicos Ag/MgO, Ni/MgO y Cu/MgO, respectivamente. En la Tabla IV-2 se presentan las propiedades texturales para cada uno de dichos catalizadores.

En todos los casos las isotermas se clasifican del tipo IV por la presencia de histéresis, típica de materiales mesoporosos. En todos los casos el bucle es del tipo H3, que se originan típicamente en nanoestructuras que se componen de agregados que desarrollan poros con forma de placas, partículas con bordes hexagonales y morfologías en forma piramidal. Los bucles de histéresis en el rango de  $P/P_0=0,7-0,9$  observados para los catalizadores de Ni/MgO y para el 5Ag/MgO y 10Ag/MgO indican la formación de poros más grandes en forma de hendidura [3].

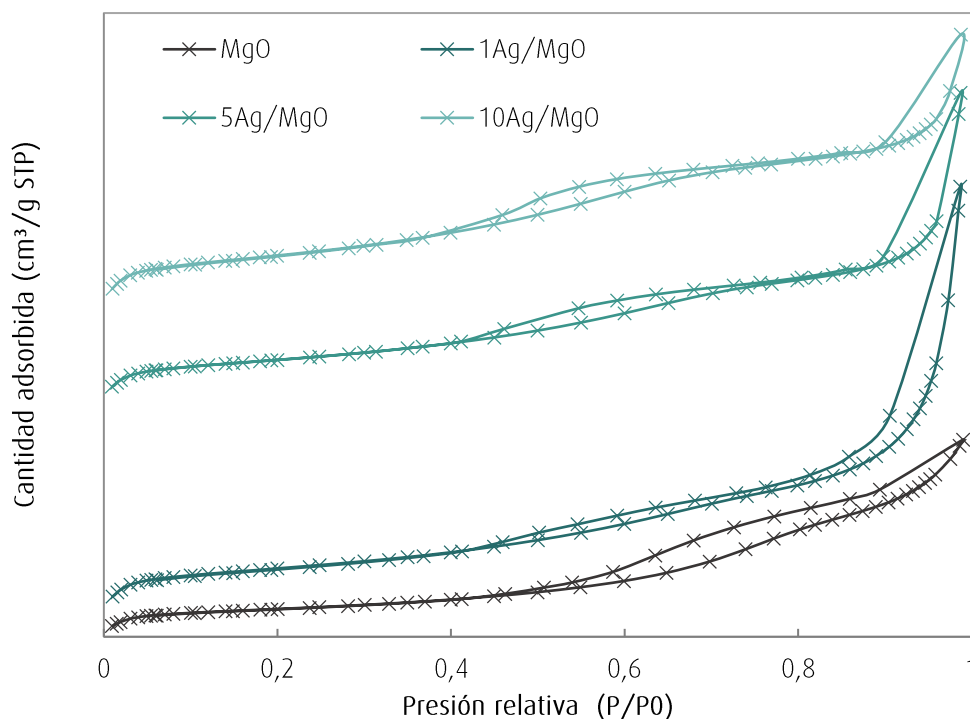


FIGURA IV-2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN PARA EL SISTEMA DE PLATA

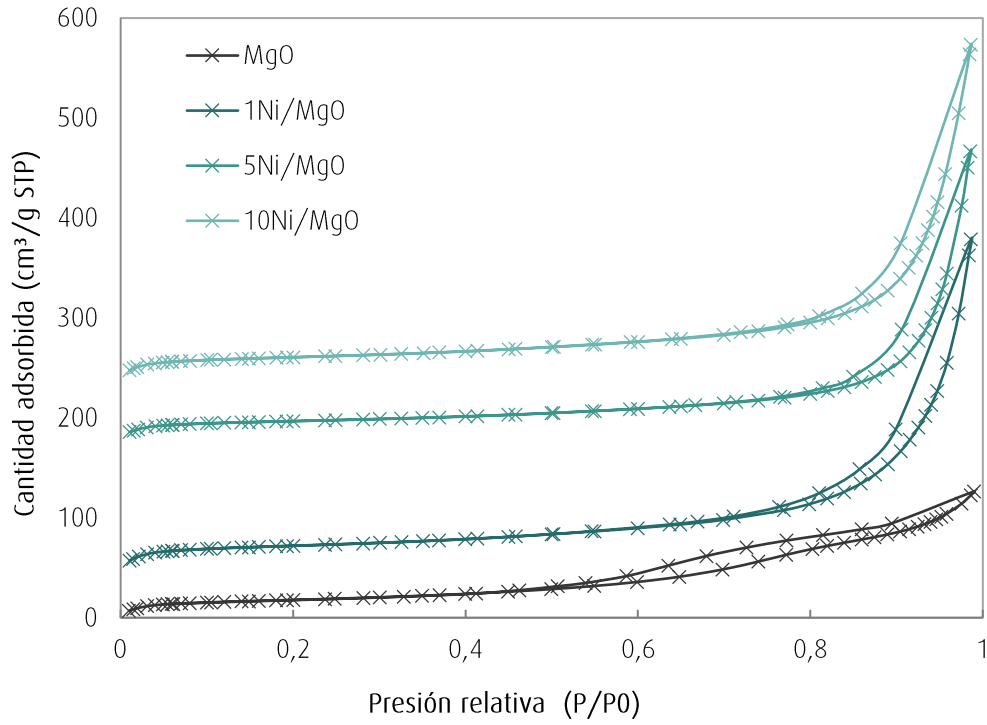


FIGURA IV-3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN PARA EL SISTEMA DE NÍQUEL

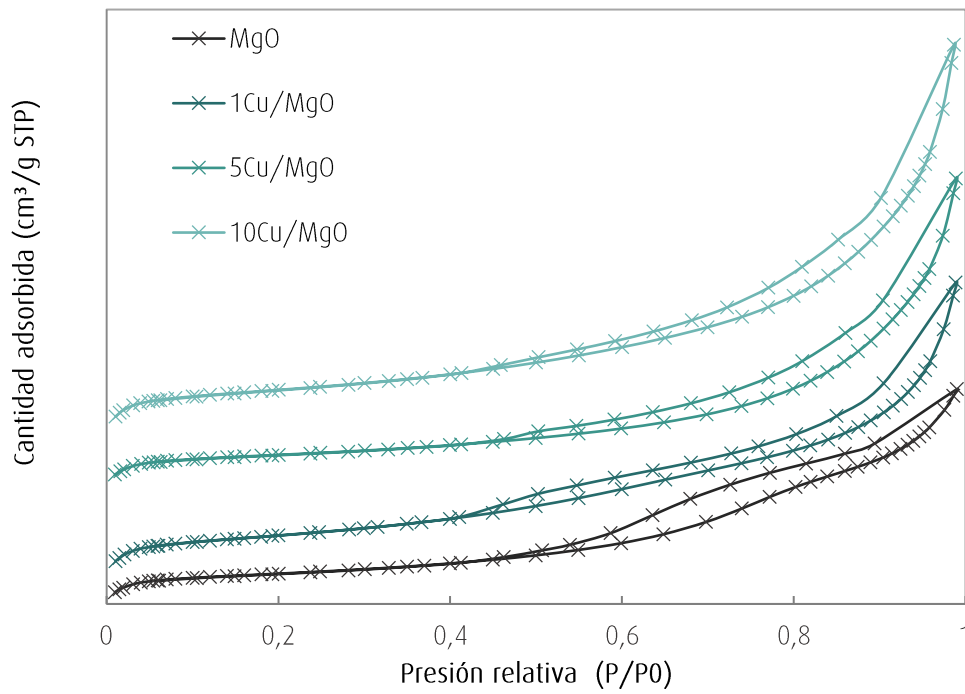


FIGURA IV-4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN PARA EL SISTEMA DE COBRE

TABLA IV-2. PROPIEDADES TEXTURALES PARA LOS CATALIZADORES METÁLICOS DE MgO

CATALIZADOR	$S_g$ ( $m^2/g$ )	$V_{tp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_p$ medio ( $\text{Å}$ )
MgO	65	0,19	93
1Ag/MgO	105	0,40	153
5Ag/MgO	100	0,29	113
10Ag/MgO	126	0,25	77
1Ni/MgO	82	0,48	239
5Ni/MgO	65	0,42	295
10Ni/MgO	75	0,50	271
1Cu/MgO	92	0,26	105
5Cu/MgO	65	0,27	160
10Cu/MgO	95	0,34	137

Todos los catalizadores metálicos presentaron áreas superficiales mayores a las del soporte comercial. Este comportamiento general se debe a que la adición de la fase metálica influye favorablemente en la superficie del catalizador final. El orden creciente de área superficial según el tipo de metal impregnado es el siguiente: Ni/MgO < Cu/MgO < Ag/MgO. Cabe destacar que para los tres sistemas se observa una conducta similar: el contenido metálico del 5%P/P presenta la menor área superficial de cada terna. Este peculiar comportamiento puede atribuirse a la técnica de preparación del catalizador.

La serie de catalizadores de plata fue la que arrojó los mayores valores para  $S_g$ , siendo el máximo valor obtenido  $126m^2/g$  correspondiente al catalizador 10Ag/MgO. Sin embargo, para este catalizador se obtuvo el menor volumen de poro.

En el caso de la serie de cobre el valor más bajo para el área superficial fue para el contenido de 5%P/P, el de 10% tiene un área levemente mayor que el del contenido metálico de 1%. En esta serie el volumen de poro aumenta con el contenido del metal impregnado.

Para la serie de níquel se observó que el mayor valor para  $S_g$  es para el contenido metálico del 10%.

A continuación, se analizarán los soportes mixtos MgO-Al y su respectivo catalizador metálico 1Ag/10MgO-Al. En la Figura IV-5 se muestran las isothermas para estos sistemas de

catalizadores. Los soportes presentan isothermas que corresponden al tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC, distintiva de sólidos mesoporosos. Presenta ciclo de histéresis H2(b) asociada al bloqueo de poros dado que los efectos de red son significativos. Respecto del soporte MgO, la rama de desorción cierra a presiones relativas menores y es notorio que el MgO-Al presenta mayor cantidad de poros con su consecuente percolación, generando una forma de poro de cuello de botella [4].

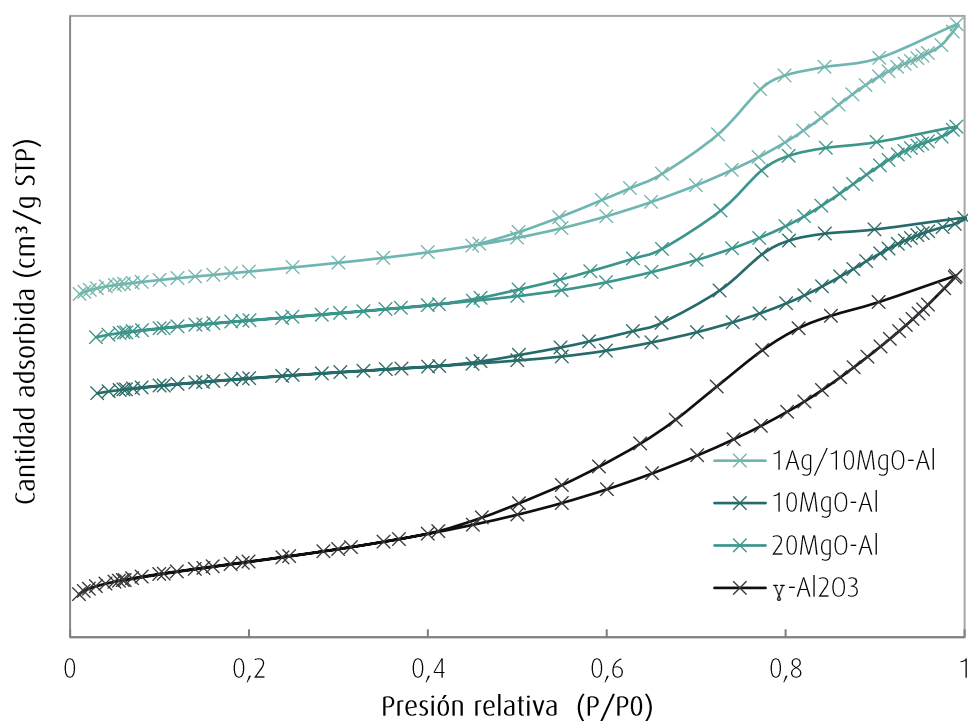


FIGURA IV-5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN PARA MgO-Al

En la Tabla IV-3 se muestran los distintos parámetros de las propiedades texturales para la alúmina comercial calcinada a 500°C durante 2 h, ambos soportes mixtos y el catalizador metálico.

TABLA IV-3. PROPIEDADES TEXTURALES PARA MgO-Al Y EL CATALIZADOR 1Ag/MgO-Al.

CATALIZADOR	$S_g$ ( $m^2/g$ )	$V_{tp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_p$ medio ( $\text{Å}$ )
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	216	0,45	75
10MgO-Al	138	0,25	76
20MgO-Al	162	0,31	76
1Ag/10MgO-Al	157	0,37	84
Nano 1Ag/MgO-Al	182	0,30	56

De los resultados obtenidos se analiza que, al soportar el MgO sobre la alúmina, el material final ofrece un área menor que la alúmina pura con la cual se preparó. Sin embargo, si se compara el valor del área superficial del catalizador másico MgO comercial con el arrojado para el 20MgO-Al, es notable un incremento en más del doble de su valor. Esto se atribuye a la interacción entre el óxido de magnesio y la alúmina, como se demuestra también en la forma que adquieren las isotermas de adsorción. Si bien el volumen de poro también aumenta no se ve reflejado con el mismo impacto.

Realizando un cálculo teórico, considerando el porcentaje de óxido metálico y el de alúmina contenido en la preparación del material, se espera una superficie específica teórica según lo que indica las expresiones ec IV-1 a IV-3. En las ec. IV-4 a IV-6 se calcula de la misma manera la superficie específica teórica para el 10MgO-Al:

$$S_{g\ 20MgO-Al(t)} = 0,8 * S_{g\ Al_2O_3} + 0,2 * S_{g\ MgO} \quad \text{ec. IV-1}$$

$$S_{g\ 20MgO-Al(t)} = 0,8 * 216\ m^2/g + 0,2 * 65\ m^2/g \quad \text{ec. IV-2}$$

$$S_{g\ 20MgO-Al(t)} = 185,8\ m^2/g \quad \text{ec. IV-3}$$

$$S_{g\ 10MgO-Al(t)} = 0,9 * S_{g\ Al_2O_3} + 0,1 * S_{g\ MgO} \quad \text{ec. IV-4}$$

$$S_{g\ 10MgO-Al(t)} = 0,9 * 216\ m^2/g + 0,1 * 65\ m^2/g \quad \text{ec. IV-5}$$

$$S_{g\ 10MgO-Al(t)} = 200,9\ m^2/g \quad \text{ec. IV-6}$$

Experimentalmente, en ambos casos se logra una superficie específica menor a la teórica. Para el 20MgO-Al, el área superficial obtenida experimentalmente es de alrededor de 20 m<sup>2</sup>/g menor a la calculada y para el soporte 10MgO-Al es de 60 m<sup>2</sup>/g menor. Esta diferencia apoya la existencia de interacciones entre el MgO y la alúmina, las cuales son más fuertes para el menor contenido de MgO. El volumen de poro sigue la misma tendencia.

El catalizador metálico soportado 1Ag/10MgO-Al acrecentó la superficie respecto del soporte 10MgO-Al al igual que el volumen de poro, lo cual podría ser beneficioso para la reacción de eliminación de acidez en estudio ya que aumenta la superficie catalítica. Esta respuesta del comportamiento del agregado de la fase metálica plata fue similar al observado para la serie Ag/MgO.

#### **IV.1.2-CATALIZADORES A BASE DE CaO**

En esta sección, se analizarán las propiedades texturales de los catalizadores preparados a base de calcio. En la Figura IV-6 se exhiben las isotermas de adsorción para el catalizador másico CaO, la gamma alúmina y el soporte mixto CaO-Al. En general, y dada la similitud en las propiedades de los metales Ca y Mg, el comportamiento hallado respondió a la misma tendencia que los sistemas en base de MgO.

El catalizador másico CaO responde a una isoterma del tipo IV con ciclo de histéresis del tipo H3, este comportamiento se asemeja al presentado por el soporte MgO. Las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles [5, 6].

Para el soporte mixto la isoterma corresponde a una del tipo IVa, característica de sólidos mesoporosos, donde el comportamiento de la adsorción está determinado por las interacciones entre el CaO y la alúmina. El ciclo de histéresis se clasifica como del tipo H2(b) que está asociado a un bloqueo de poros, con una distribución del tamaño de cuello de poro demasiado ancha al igual que para el MgO-Al. Las isotermas de adsorción de los catalizadores metálicos con diferentes contenidos de plata se presentan en la Figura IV-7. En esta figura, se muestra una forma de la isoterma de adsorción similar a la del soporte mixto CaO-Al y por ende se la clasifica dentro del mismo tipo.

Los valores de área superficial y volumen de poro de las distintas muestras obtenidas por fisisorción de N<sub>2</sub> se detallan en la Tabla IV-4.

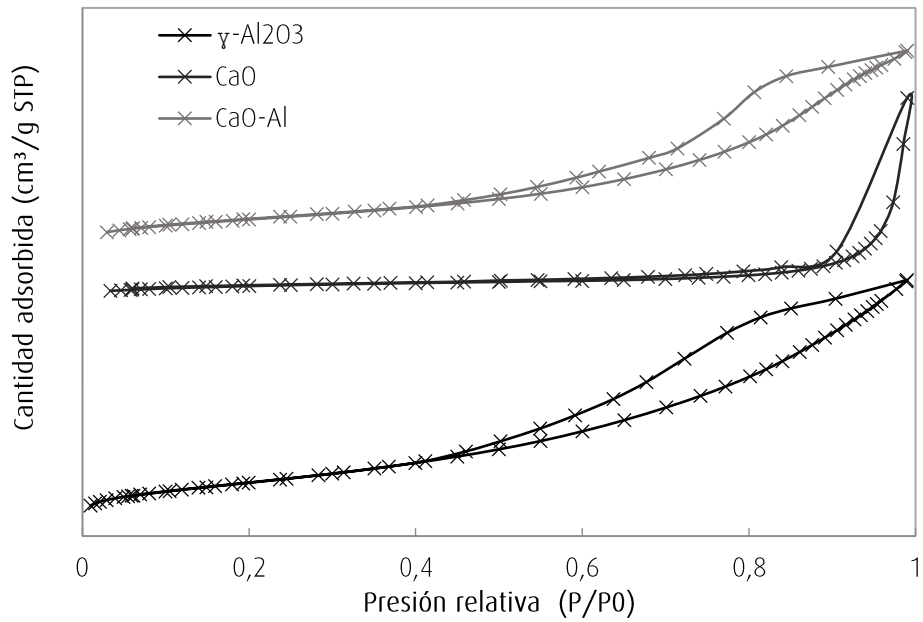


FIGURA IV-6. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN PARA CATALIZADORES A BASE DE CaO-Al  
 NOTA: LA CANTIDAD ADSORBIDA CORRESPONDIENTE A LA CURVA DEL CaO SE ENCUENTRA MULTIPLICADA POR 20.

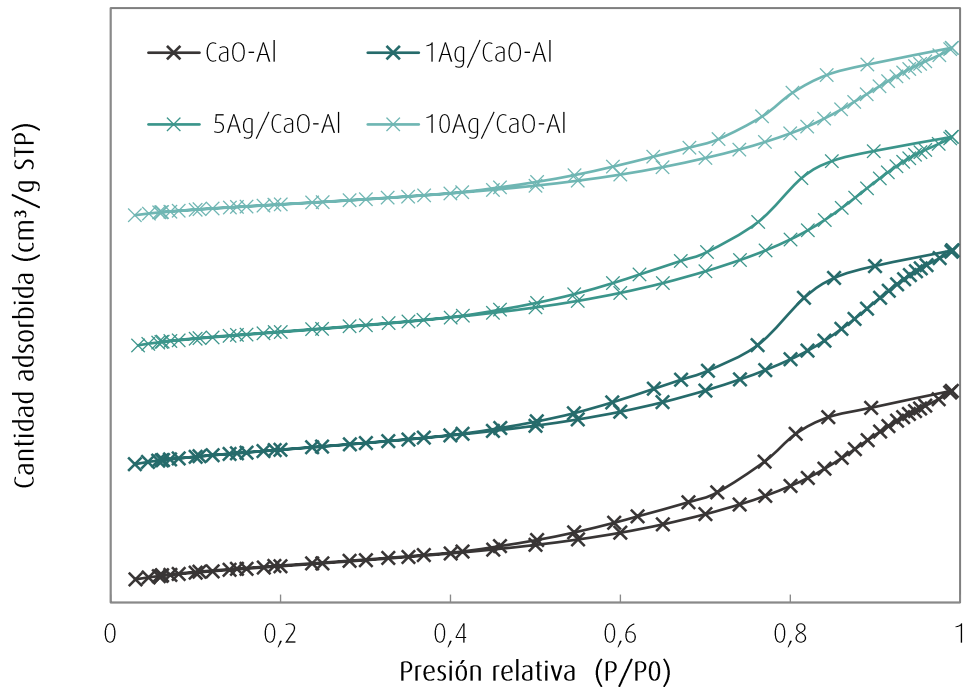


FIGURA IV-7. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN PARA CATALIZADORES METÁLICOS A BASE DE CaO-Al



TABLA IV-4. RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES PARA LOS CATALIZADORES DE CaO

CATALIZADOR	$S_g$ ( $m^2/g$ )	$V_{tp}$ ( $cm^3/g$ )	$d_p$ medio ( $\text{Å}$ )
CaO	3	0,014	327
CaO-Al	145	0,35	81
1Ag/CaO-Al	170	0,41	82
5Ag/CaO-Al	165	0,40	80
10Ag/CaO-Al	127	0,32	83

El catalizador másico CaO presenta un valor bajo de  $S_g$  de solamente  $3 m^2/g$  [5], la cual se incrementa notablemente cuando el óxido se soporta sobre la alúmina, ofreciendo un área de  $145 m^2/g$  debido a las interacciones entre el CaO y la alúmina. El volumen de poro permanece casi constante entre la alúmina calcinada y el catalizador. De igual manera que se realizó para el soporte MgO-Al, se calcula el área superficial teórica según ec. IV-7 y el resultado es el esperado:  $S_g(t) > S_g(exp)$ , ratificando interacciones metal-soporte.

$$S_{g\ 20CaO-Al(t)} = 0,8 * S_{g\ Al_2O_3} + 0,2 * S_{g\ CaO} \quad \text{ec. IV-7}$$

$$S_{g\ 20CaO-Al(t)} = 0,8 * 216 m^2/g + 0,2 * 3 m^2/g \quad \text{ec. IV-8}$$

$$S_{g\ 20CaO-Al(t)} = 173,4 m^2/g \quad \text{ec. IV-9}$$

La adición de Ag al catalizador influye en el área superficial, disminuyendo su valor con el aumento del contenido metálico.

## IV.2- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Con el fin de poder identificar las distintas fases cristalinas en los sólidos porosos se estudiaron los catalizadores por difracción de rayos X. Una vez obtenidos los difractogramas, se analizaron las líneas de difracción con el propósito de identificar las fases cristalinas presentes. Además, sobre la señal de mayor intensidad se aplica un ajuste estadístico con una función peso del tipo lorentziano y se calcula el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Debye-Scherrer.

### IV.2.1-CATALIZADORES A BASE DE MgO

A partir de los espectros de DRX que se muestran en la Figura IV-8, se deduce que el MgO comercial sin calcinar presenta una fase cristalina llamada brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), caracterizada por picos a  $38^\circ$  y  $58,6^\circ$ . Esto indica que el material de partida no presenta una fase oxidica cristalina. Cuando el MgO se somete a un tratamiento térmico, como es la calcinación en atmósfera de aire estanco en mufla, comienzan a identificarse los picos a  $36,9^\circ$ ,  $42,9^\circ$  y  $62,3^\circ$  de la fase cristalina periclusa (tarjeta JCPDS 43-1022). Esta fase aparece como consecuencia de la deshidratación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Para una temperatura de calcinación de  $400^\circ\text{C}$  desaparece por completo la fase brucita y, a medida que evoluciona la calcinación, aumenta la intensidad de las líneas de difracción y el pico de la fase periclusa que se encuentra más agudo y definido [7].

De lo expuesto, se selecciona como temperatura de calcinación  $500^\circ\text{C}$  debido a que en estas condiciones se encuentra presente mayoritariamente la fase cristalina periclusa y el tratamiento térmico al que se somete el soporte no es tan severo, conduciendo a un material con un buen valor de área superficial ( $S_g = 65 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

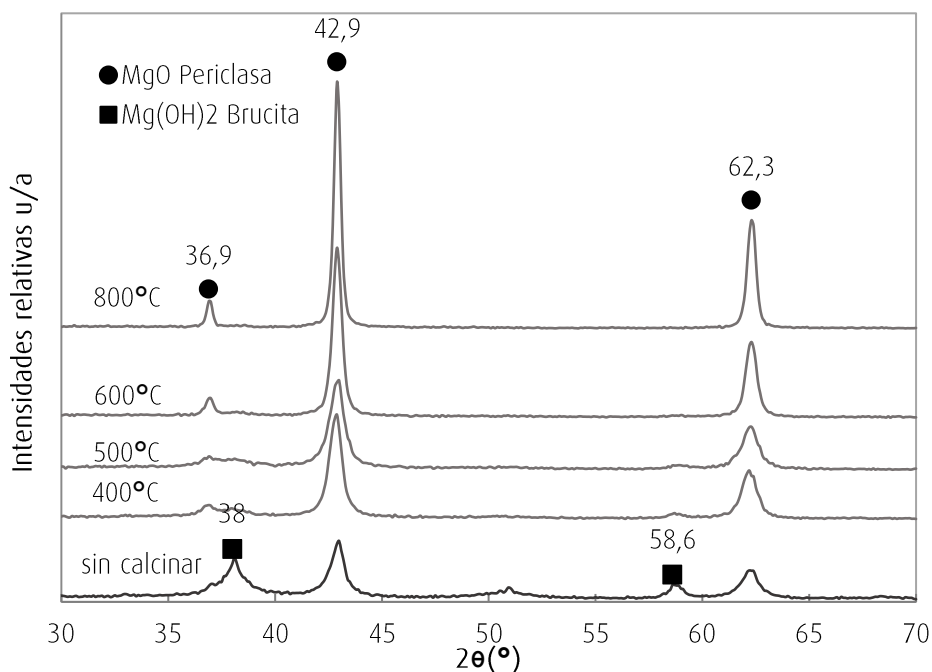


FIGURA IV-8. ESPECTROS DRX PARA MgO A DISTINTAS TEMPERATURAS DE CALCINACIÓN

En la Tabla IV-5 se presentan los cálculos para el tamaño de cristal de MgO periclasa que es la fase de interés. Tomando la señal de mayor intensidad ubicada a  $42,9^\circ$  se calcula el diámetro del cristal por la ecuación de Debye-Scherrer. Se observa que el tamaño de cristal permanece similar entre los  $400^\circ\text{C}$  y los  $500^\circ\text{C}$  con un valor aproximado de 11 nm. Luego, a medida que aumenta la temperatura de calcinación el tamaño de cristal aumenta considerablemente. Este hecho también soporta la elección de las condiciones de calcinación realizada.

TABLA IV-5. CALCULO DEL TAMAÑO DEL CRISTAL PARA EL SOPORTE MgO COMERCIAL.

Temperatura Calcinación	Tamaño de cristalita MgO (nm)
Sin calcinar	11,74
400°C	12,88
500°C	11,12
600°C	17,98
800°C	24,97

En la Figura IV-9 se comparan los difractogramas para el MgO comercial y el MgO sintetizado en el laboratorio. Ambos sólidos fueron calcinados a  $500^\circ\text{C}$  antes de realizar el análisis de DRX. En el óxido preparado en el laboratorio se detectan las tres líneas de difracción de la fase cristalina periclasa de manera más definida y con picos más agudos que los observados en el óxido comercial. Sin embargo, los resultados de área superficial no han sido promisorios para el óxido sintetizado, con lo cual se continua el estudio de los catalizadores metálicos impregnados sobre el soporte comercial.

A continuación, se mostrarán los resultados del análisis de DRX para las tres series de catalizadores metálicos: Cu/MgO, Ni/MgO y Ag/MgO.

En la Figura IV-10 se visualizan los difractogramas para la serie Cu/MgO. En los catalizadores 5Cu/MgO y 10Cu/MgO se evidencian las difracciones correspondientes a la fase  $\text{Cu}^\circ$  ( $2\theta = 43,29^\circ$  (100),  $50,43^\circ$  y  $74,1^\circ$  Tarjeta JCPDS N° 04-0836). Debe mencionarse que sólo es posible hacer esta identificación a través del pico a  $2\theta = 50,43$ , ya que las otras señales debidas al  $\text{Cu}^\circ$  se solapan con las del soporte. Para el catalizador 1Cu/MgO no se evidencian estas señales, infiriéndose que la fase metálica está bien dispersa sobre el MgO [8].

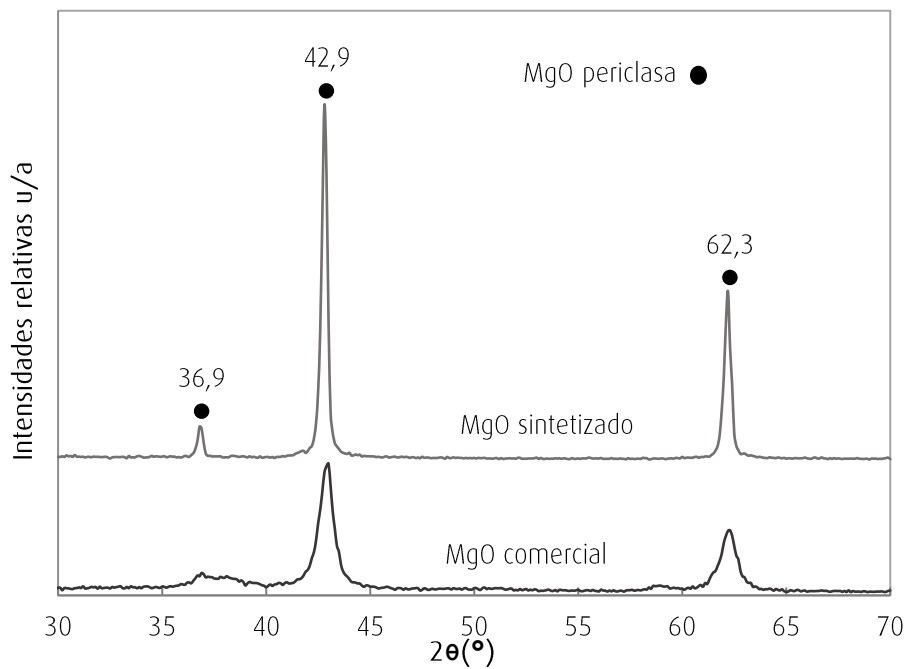


FIGURA IV-9. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA MgO SINTETIZADO Y COMERCIAL

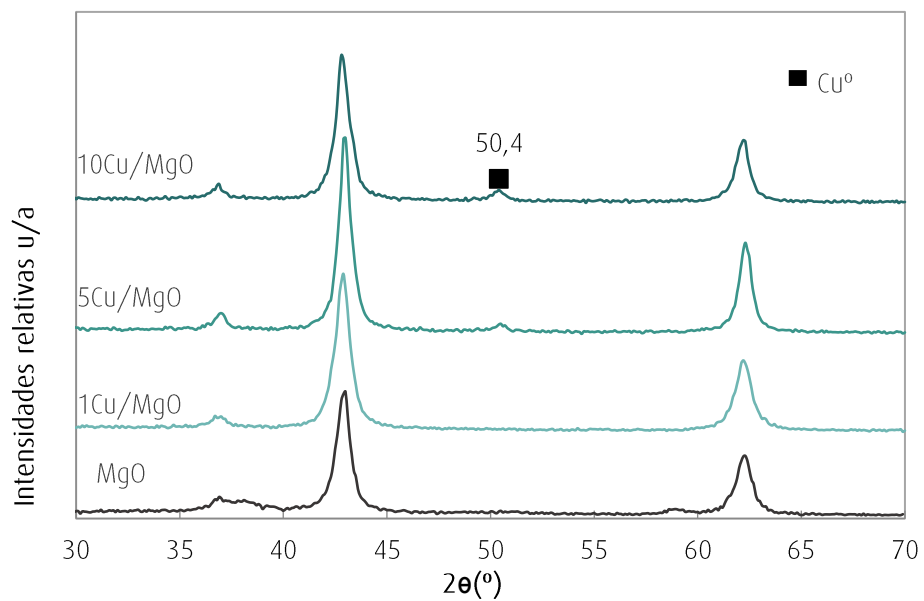


FIGURA IV-10. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA SERIE DE COBRE

En la Tabla IV-6 se muestran los valores para el cálculo del tamaño de cristal de MgO y Cu<sup>o</sup>. El tamaño de cristal para MgO es de alrededor de 11 nm, muy similar al hallado para el soporte solo. El tamaño de crista para el Cu<sup>o</sup> solo pudo ser calculado en el catalizador de 10Cu/MgO arrojando un valor de 12,7 nm. La similitud en los tamaños de la cristalita para 10Cu/MgO podría ser la causa del incremento en el área superficial, respecto de MgO.

TABLA IV-6. CALCULO DEL TAMAÑO DEL CRISTAL PARA LA SERIE DE COBRE.

Catalizador	Tamaño de cristalita	
	MgO (nm)	Cu (nm)
1Cu/MgO	10,26	-
5Cu/MgO	12,75	-
10Cu/MgO	10,85	12,74

En el caso de los catalizadores que contienen níquel no se observan las líneas de difracción correspondientes a la fase níquel metálico (Ni<sup>o</sup>) que deberían aparecer a  $2\theta=44,5^\circ$ ,  $51,84^\circ$  y  $76,4^\circ$  [9], incluso en los catalizadores de mayor contenido de Ni. Esto indicaría que las partículas formadas son efectivamente muy pequeñas y no pueden ser determinadas por los límites de detección del equipo de DRX (ver Figura IV-11).

En la siguiente Tabla IV-7 se muestran los tamaños de cristal para el MgO de la serie de catalizadores de Ni/MgO. El catalizador de mayor contenido de Ni es el que presenta el menor tamaño de cristalita. Es notable el aumento en el tamaño de cristal del MgO que se produce al impregnar este soporte con níquel.

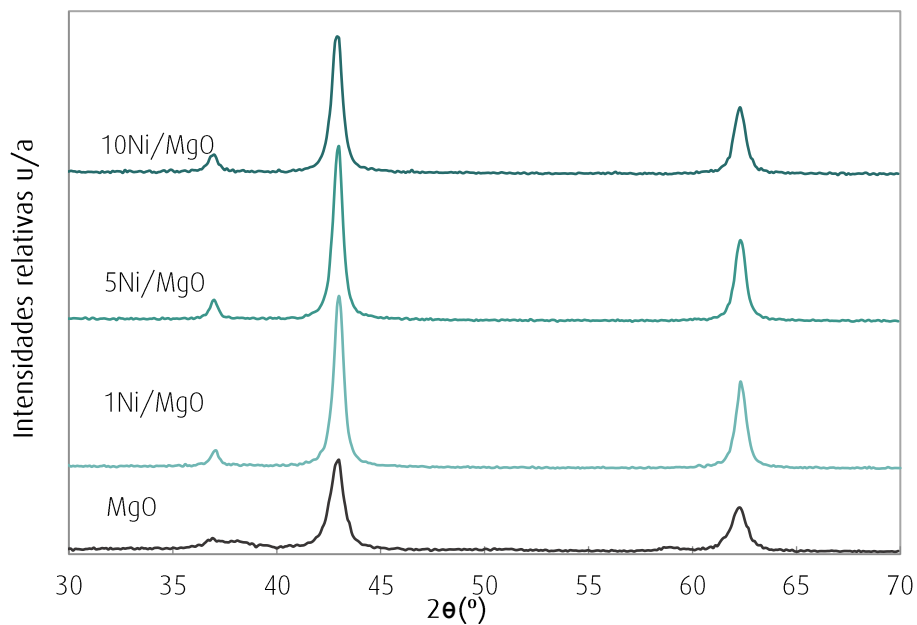


FIGURA IV-11. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA SERIE DE NÍQUEL

TABLA IV-7. CALCULO DEL TAMAÑO DEL CRISTAL MgO PARA LA SERIE DE Ni.

Catalizador	Tamaño de cristalita
	MgO (nm)
1Ni/MgO	16,04
5Ni/MgO	16,22
10Ni/MgO	14,73

En la Figura IV-12 se muestran los diagramas de DRX para los catalizadores de Ag/MgO. En el catalizador 1Ag/MgO ya comienzan a observarse las difracciones correspondientes a la fase plata metálica. En los catalizadores 5Ag/MgO y 10 Ag/MgO se observa claramente la formación de partículas de Ag<sup>0</sup> (difracciones a  $2\theta=38,11^\circ$  (100),  $44,27^\circ$  (40) y  $64,42^\circ$  (25)) [10, 11].

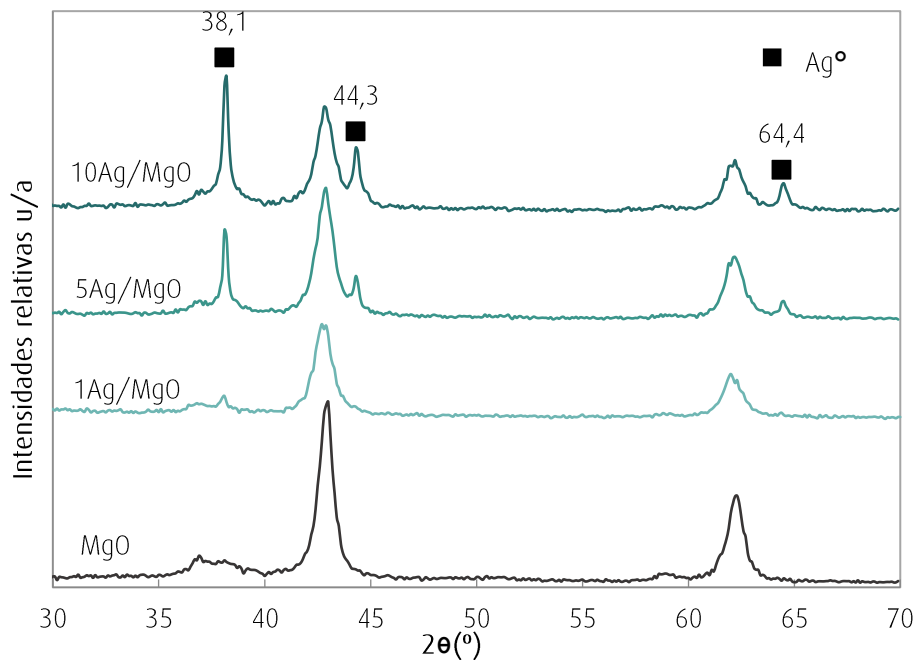


FIGURA IV-12. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LA SERIE DE PLATA

En la Tabla IV-8 pueden verse los tamaños de cristal del MgO y Ag°. El tamaño de cristallita de MgO fue para todos los casos alrededor de 10 nm, en cambio para la Ag° es mayor a 20 nm. Del mismo modo que ocurre con el cobre, esta podría ser una causa del incremento de la superficie específica de estos catalizadores.

TABLA IV-8. CALCULO DEL TAMAÑO DEL CRISTAL PARA LA SERIE DE Ag.

Catalizador	Tamaño de cristallita	
	MgO (nm)	Ag (nm)
1Ag/MgO	8,71	22,80
5Ag/MgO	10,31	33,15
10Ag/MgO	10,94	26,36

En todos los catalizadores metálicos se identifica la fase cristallina periclase de MgO característica del soporte. Para la serie de cobre y plata, la cristallita de MgO presenta diámetros

de alrededor de 10-11 nm, mientras que para la serie de níquel el tamaño es mayor. Mei et al. reportaron resultados similares para el catalizador de NiO /MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde el tamaño de cristal de MgO fue de 15,3nm [12].

No se ha podido identificar en los catalizadores de níquel la fase metálica Ni<sup>0</sup>. En la serie de cobre, la fase metálica ha sido observada en los catalizadores 5Cu/MgO y 10Cu/MgO. Finalmente, para la serie de plata, la fase Ag<sup>0</sup> fue identificada en todos los catalizadores, con un valor de tamaño de cristal mayor a 20 nm. Esta tendencia se condice con la mayor estabilidad de la plata.

Los espectros de DRX de los soportes mixtos MgO-Al, se presentan en la Figura IV-13. En todos los casos aparecen las anchas señales de difracción, típicas de las alúminas de transición, a 66,8° (Tarjeta JCPDS N° 29-1480). También se identifica la fase periclasa de MgO (2θ=42,9°(100) y con menor intensidad para el valor de 62,3°) para el catalizador 20MgO-Al, en el que el MgO posee un tamaño de cristallita de 13 nm. Para el sistema 10MgO/Al no se detecta dicha fase, por lo cual se estima que las partículas son de menor tamaño al que permite distinguir la técnica (~5nm) [13].

La pequeña intensidad de la fase periclasa puede atribuirse a un efecto de dilución del MgO sobre la alúmina [4], lo que estaría indicando que el MgO está uniformemente distribuido sobre la superficie. Esta evidencia concuerda con el comportamiento observado en los estudios texturales.

En los catalizadores metálicos de plata, no se identifica la fase periclasa de MgO, así como tampoco se identifica la fase cristalina de la Ag<sup>0</sup> (2θ=38,11° (100), 44,27° (40) y 64,42° (25) [10]). Estos espectros de DRX sugieren la presencia de partículas de tamaño pequeño las cuales no alcanzan los límites de detección de la técnica.



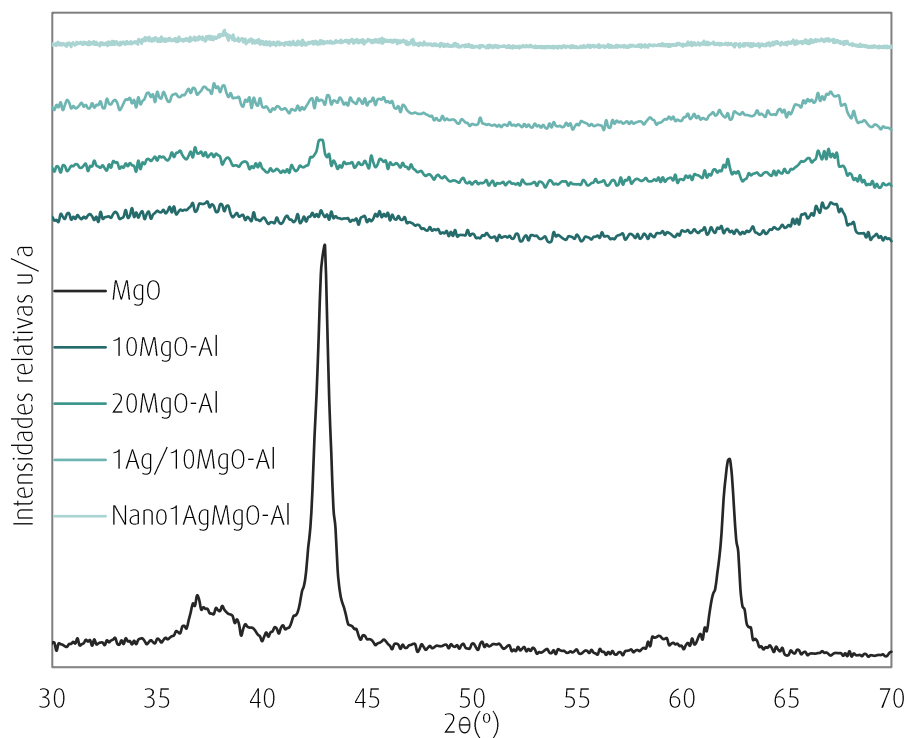


FIGURA IV-13. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA CATALIZADORES MgO-Al

### IV.2.2- CATALIZADORES A BASE DE CaO

En esta sección, se analizarán los resultados de los análisis de DRX para los catalizadores a base de CaO, cuyos diagramas se muestran en la Figura IV-14 y la Figura IV-15. En todos los catalizadores de CaO-Al, se identifican las anchas señales de difracción de la alúmina amorfa a 66,8° y 45,8° (Tarjeta JCPDS N° 29-1480).

En el catalizador CaO másico las líneas de difracción de la fase CaO aparecen a  $2\theta = 37,3^\circ(100)$  y  $53,8^\circ(40)$  (Tarjeta JCPDS N° 43-1001) [14]. En el caso del difractograma para el CaO-Al, las líneas de difracción del CaO aparecen con muy baja intensidad. El CaO tiene un tamaño de cristal de 22,45 nm y está muy disperso sobre la alúmina. Este efecto se verifica ya que el tamaño de cristal del CaO del catalizador CaO-Al es casi la mitad del tamaño en el catalizador másico.

En los catalizadores 5Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al aparecen claramente las líneas de difracción de la fase Ag° a  $38,1^\circ(100)$ ;  $44,3^\circ(40)$  y  $64,4^\circ(25)$  [10]. La intensidad de los picos concuerda con el aumento del contenido de Ag.

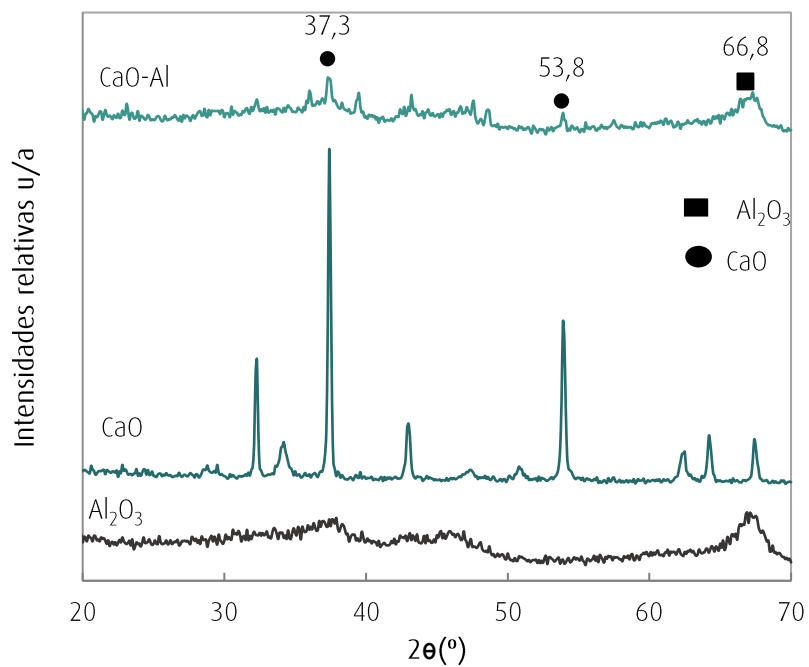


FIGURA IV-14. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA CATALIZADORES DE CaO

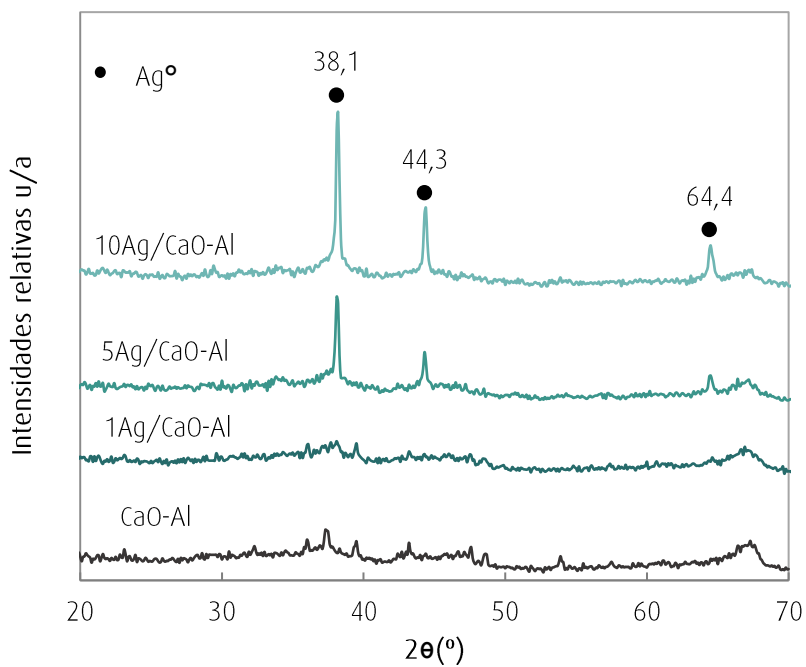


FIGURA IV-15. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA CATALIZADORES CaO-Al METÁLICOS

Se calcularon los tamaños de cristal de Ag<sup>0</sup> y los resultados se presentan en la Tabla IV-9. Ambos catalizadores presentan un tamaño similar y posiblemente se deban a aglomerados de partículas de plata.

TABLA IV-9. TAMAÑO DE CRISTAL DE PARA LOS CATALIZADORES A BASE DE CaO

Catalizador	Tamaño de cristalita Ag (nm)
1Ag/CaO-Al	-
5Ag/CaO-Al	36,09
10Ag/CaO-Al	34,03

### IV.3- REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) permite estudiar las interacciones metal-soporte, para luego seleccionar una temperatura óptima para el pre-tratamiento de reducción de los catalizadores metálicos antes de evaluar su actividad catalítica. Se realizaron los experimentos y se obtuvieron diagramas de consumo de hidrógeno en función de la temperatura para todos los precursores de los materiales preparados.

#### IV.3.1-CATALIZADORES A BASE DE MgO

En la Figura IV-16 se muestran los diagramas de reducción para los tres catalizadores de la serie de Cu/MgO. Todos los catalizadores mostraron una señal de reducción en el intervalo de 390-450°C, que se atribuye a la reducción de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [15]. Con el aumento de la carga de Cu del 1% al 10%, se observa una disminución en la temperatura del máximo. La temperatura de reducción más alta a cargas más bajas puede atribuirse a una mayor interacción del metal con el soporte.

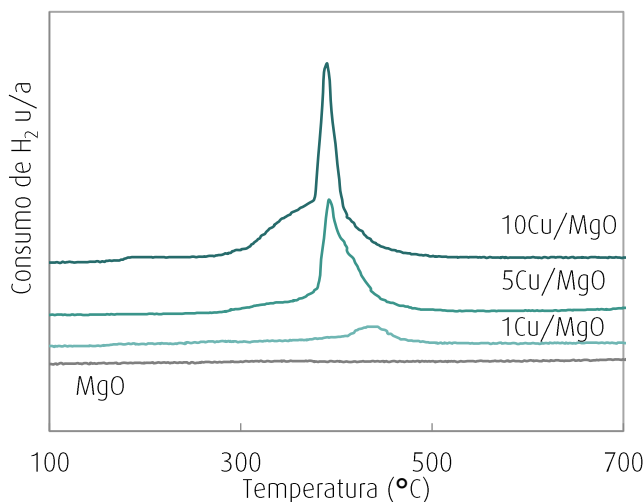


FIGURA IV-16. DIAGRAMA DE TPR PARA LA SERIE Cu/MgO

Observando la Figura IV-17 se encuentran los diagramas de TPR para la serie de Ni/MgO. La señal se asigna a la reducción de iones  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en la superficie del MgO. Todos los catalizadores presentan un pico de reducción entre los 310-450 °C, en bibliografía se reporta la reducción de  $\text{Ni}^{+2}$  a  $\text{Ni}^0$  a una temperatura de 340 °C [16–19]. Siendo la temperatura más alta de reducción a la carga más baja de metal, al igual que lo observado en la serie de cobre, la interacción metal soporte es más fuerte. Esto estaría indicando que se trata de un sistema formado por pequeñas partículas simples de níquel sobre la superficie del soporte, de acuerdo a lo obtenido previamente por DRX.

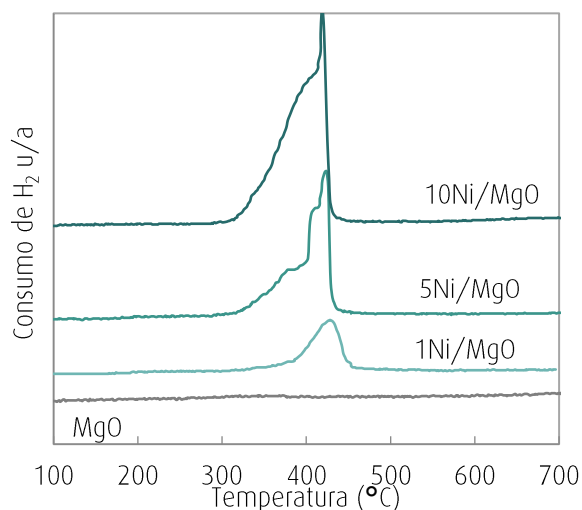


FIGURA IV-17. DIAGRAMA TPR PARA LA SERIE DE Ni/MgO

Por último, para la serie de Ag/MgO, la Figura IV-18 muestra los perfiles de reducción de los catalizadores estudiados. En consistencia con los DRX, se observa un pico principal para el 5Ag/MgO y 10Ag/MgO, centrado alrededor de los 225°C característico de la reducción del precursor para dar plata metálica [20, 21].

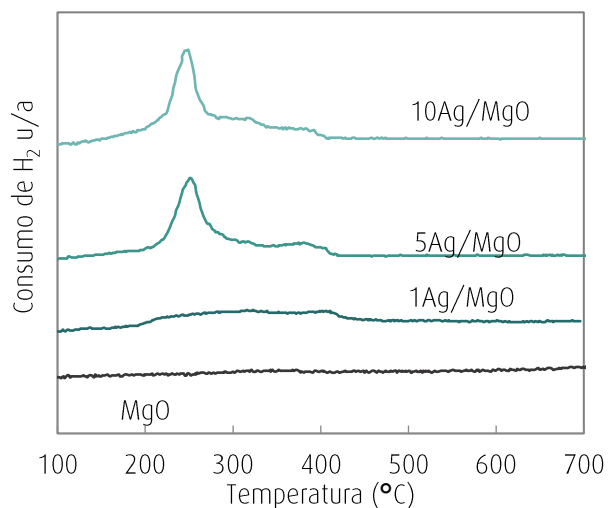


FIGURA IV-18. DIAGRAMA TPR PARA LA SERIE DE Ag/MgO

Dado que el precursor de los catalizadores metálicos fue preparado a partir de una sal de nitrato de plata, se asocia la reducción del nitrato de plata, donde las especies iónicas de plata se reducen a plata metálica y los nitratos generan óxidos de nitrógeno y amoníaco entre 153 y 183°C. Como se muestra en la Figura IV-19, la reducción del nitrato de plata puro presenta un máximo de reducción a los 332°C [22].

Con el fin de seleccionar la temperatura de reducción de los catalizadores Me/MgO, se unificó dicho valor en 500°C y el tiempo de tratamiento reductor en 2 h. Esta temperatura asegura la reducción completa del metal en todos los sistemas estudiados.

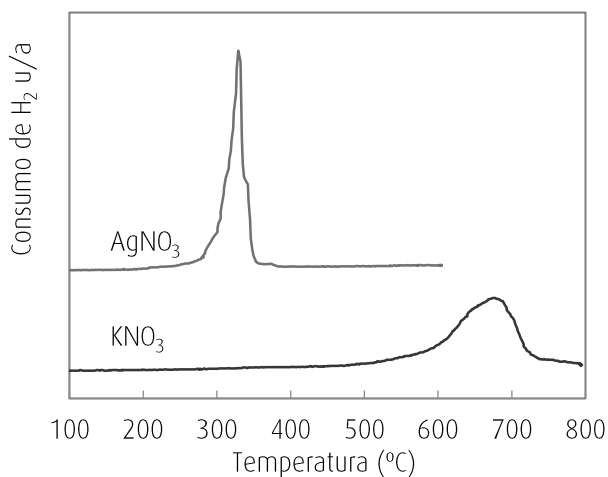


FIGURA IV-19. DIAGRAMA TPR NITRATO DE PLATA Y NITRATO DE POTASIO.

Por último, se presentan en la Figura IV-20 los diagramas de TPR correspondientes a la serie MgO-Al y sus respectivos catalizadores metálicos de plata. En el TPR del catalizador MgO-Al se observa una señal del consumo de H<sub>2</sub> entre los 340-500°C que puede asignarse a impurezas del método de preparación como por ejemplo algún carbonato de amonio. Esta señal también se vislumbra levemente en los catalizadores de plata. En ningún caso se detecta la señal característica de la reducción de la plata metálica.

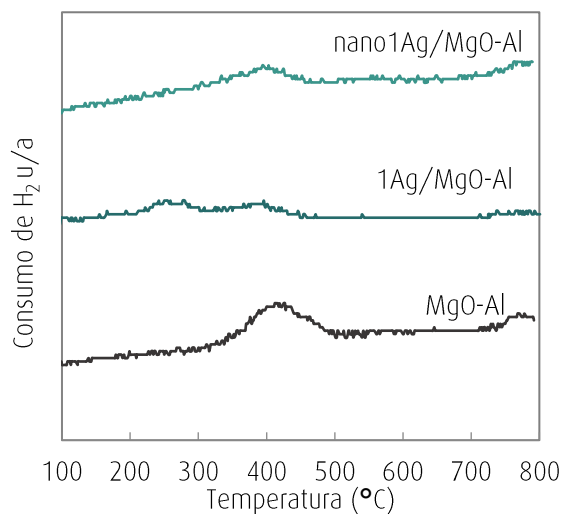


FIGURA IV-20. DIAGRAMA TPR PARA LA SERIE DE MgO -Al

### IV.3.2- CATALIZADORES A BASE DE CAO

En todas las muestras de catalizadores a base de CaO, aparece un pico de consumo de H<sub>2</sub> a partir de los 650°C, correspondiente a la alúmina (Figura IV-21).

Los catalizadores xAg/CaO-Al presentan señales de reducción entre los 100 y los 350°C, que al estar ausentes en los perfiles de reducción del soporte pueden ser asociadas a la reducción de las especies precursoras de plata. En el diagrama de reducción del catalizador 10Ag/CaO-Al se observan tres picos, el primero a 158°C, el segundo presenta el máximo consumo de H<sub>2</sub> en 225°C y un tercer pico, montado sobre el segundo, a los 258°C. En el caso del catalizador del 5Ag/CaO-Al se observa que las señales se han corrido a temperaturas menores y con menor intensidad. Para el catalizador de 1Ag/CaO-Al la intensidad de las señales disminuye considerablemente debido al menor contenido de plata.

Según lo reportado en la bibliografía, para el análisis del TPR del catalizador 10Ag/CaO-Al se puede asignar el primer y el tercer pico (158 y 258°C) de consumo de hidrógeno a la reducción de la sal de nitrato de plata a plata metálica, resultando evidente que un agregado alto de AgNO<sub>3</sub> al soporte genera una segregación de la sal que reduce a mayor temperatura. El pico que presenta un máximo a 225°C puede ser asociado a la reducción de las especies iónica de Ag<sup>+1</sup> a Ag<sup>0</sup>, las cuales se pueden encontrar en distintos ambientes químicos, o bien presentan diferente interacción con el soporte [21–25].

En base al TPR de la sal de nitrato de potasio puro presentado en la Figura IV-19, el pico a altas temperaturas (650°C) se asigna a las especies nitrato iónicas alejadas de la plata.

Con los resultados obtenidos se seleccionó la temperatura de reducción a 500°C para favorecer la reducción completa de la plata metálica. Los precursores fueron pre-reducidos durante 2 h antes de ser evaluados catalíticamente.

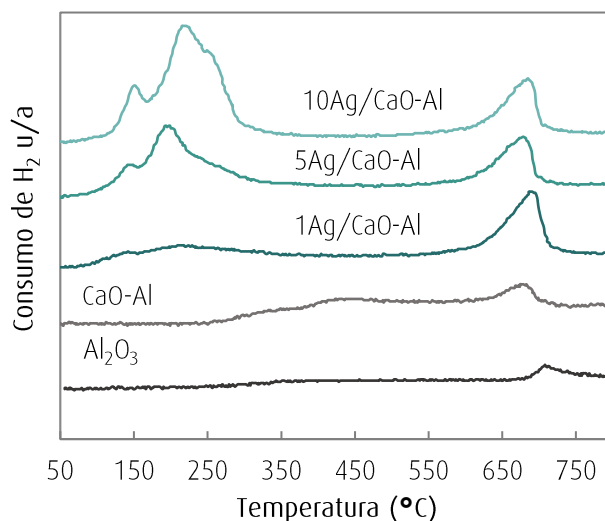


FIGURA IV-21. DIAGRAMA TPR PARA LA SERIE DE Ag/CaO-Al

#### IV.4-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS QUÍMICO POR SONDAS DE ELECTRONES(EDS)

Los sistemas catalíticos fueron analizados por SEM/EDS con la finalidad de obtener información de la morfología de los sistemas estudiados. A continuación, se presentan micrografías para cada serie de catalizadores estudiados junto con los espectros EDS y los mapeos elaborados. También, se realizó un análisis elemental semicuantitativo puntual y general de cada muestra para los distintos elementos que la componen con el objetivo de obtener información relacionada a la homogeneidad de las especies soportadas sobre la superficie.

##### IV.4.1-CATALIZADORES A BASE DE MgO

En la Figura IV-22 se muestra la morfología para el MgO comercial calcinado a distintas temperaturas. En general, se observó la presencia de aglomerados consistentes en partículas en forma de esferas y otras partículas similares a hojuelas, que se fueron transformando en estructuras irregulares más grandes al aumentar la temperatura. Con el aumento del tamaño también se aumenta el diámetro de poro, tal como se ha mencionado anteriormente (Tabla IV-1). En las muestras calcinadas a alta temperatura existen conglomerados formados por partículas similares entre sí que pueden asociarse con la aparición de fases cristalinas, tal como se observaron por DRX.



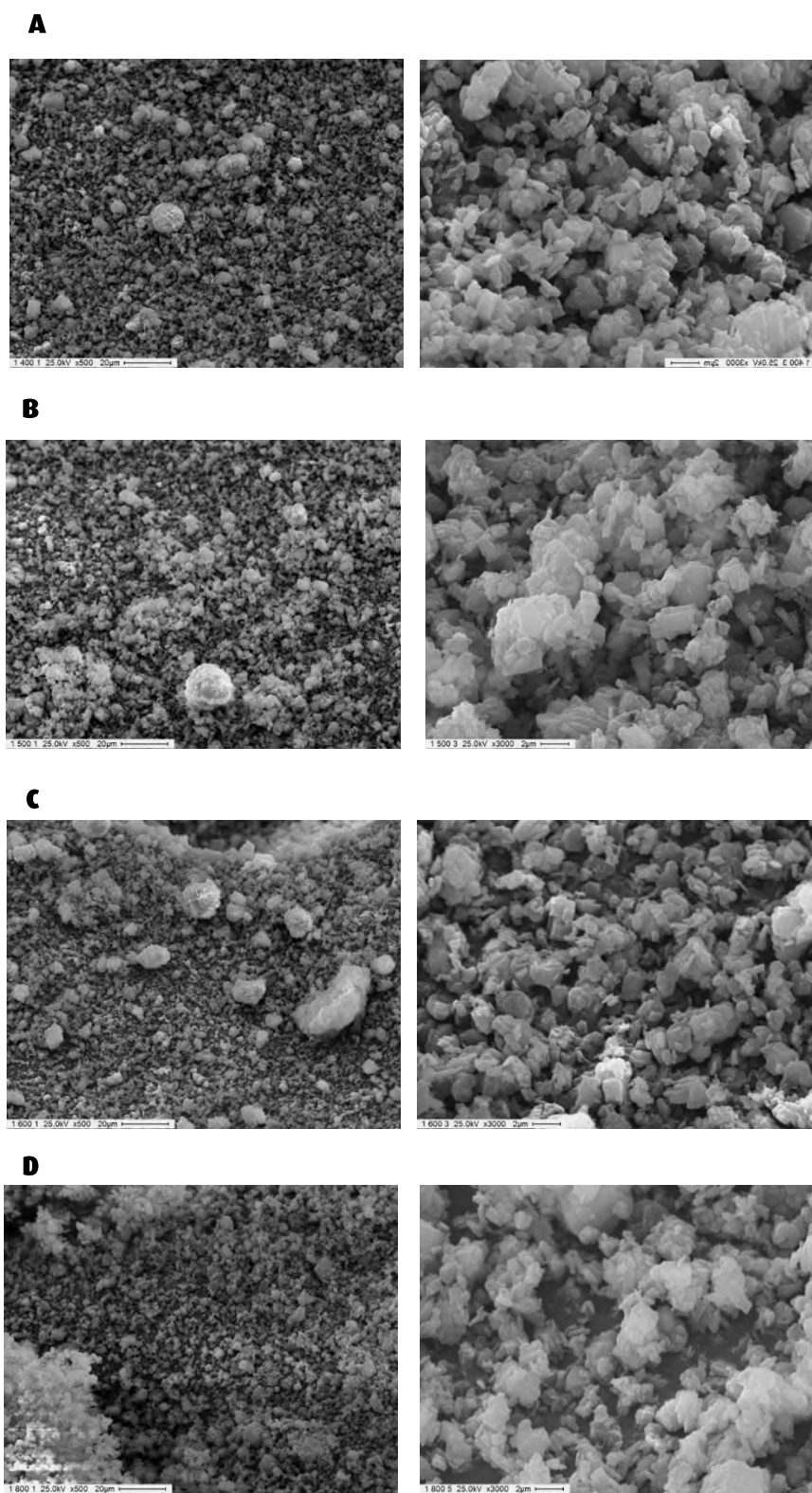


FIGURA IV-22. MICROGRAFÍAS SEM PARA MgO CALCINADO. MAGNIFICACIÓN DE IZQ A DER X500 X3000  
A) 400°C, B) 500°C, C) 600°C, D) 800°C

En la Figura IV-23 se muestran dos micrografías para el soporte MgO sintetizado en el laboratorio luego de someterse a una calcinación a 500°C. Como puede observarse las partículas presentan forma esférica y son de menor tamaño respecto al MgO comercial ya que se debió utilizar una magnificación mayor para examinarlas con claridad.

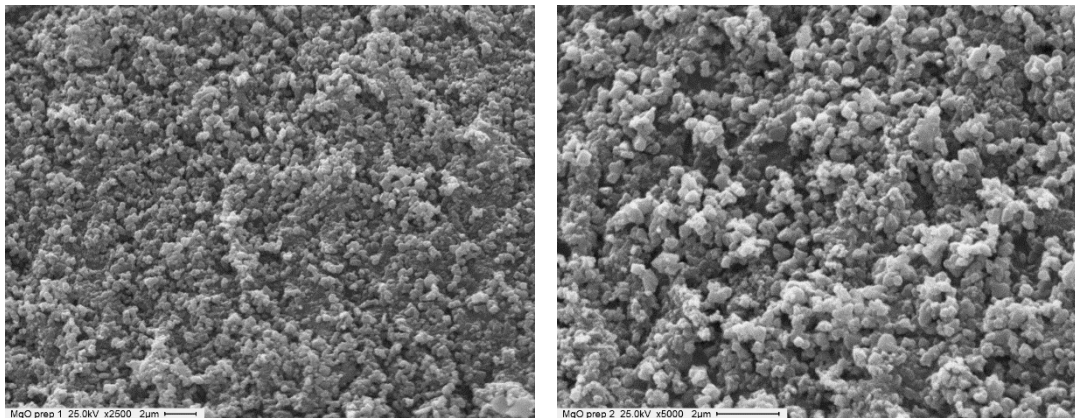


FIGURA IV-23. MICROGRAFÍAS MgO SINTETIZADO. CALCINADO A 500°C. MAGNIFICACIÓN DE IZQ A DER: X2500, X5000

A continuación, se muestran las imágenes correspondientes a los sistemas catalíticos a base de cobre, níquel y plata. En general, se identifican formas de bastones que son características del MgO.

#### IV.4.1.1- SERIE DE CATALIZADORES DE COBRE

En las siguientes imágenes (Figura IV-24) se presenta la morfología de los catalizadores de 1Cu/MgO, 5Cu/MgO y 10Cu/MgO. En ellas, puede observarse la presencia de agregados, probablemente depósitos de cobre, sobre las esferas irregulares de MgO. Este fenómeno es más favorecido por el mayor contenido de cobre impregnado, ya que se realizó con una magnificación mayor. En la Figura IV-25 se muestran los espectros EDS para los catalizadores 1Cu/MgO y 10Cu/MgO y en la Tabla IV-10 se comparan las relaciones atómicas porcentuales Cu/Mg obtenidas de los espectros con la relación atómica porcentual nominal de cada catalizador. La relación atómica Cu/Mg obtenida para los catalizadores presenta un valor mayor al nominal, evidenciando una superficie enriquecida en cobre.

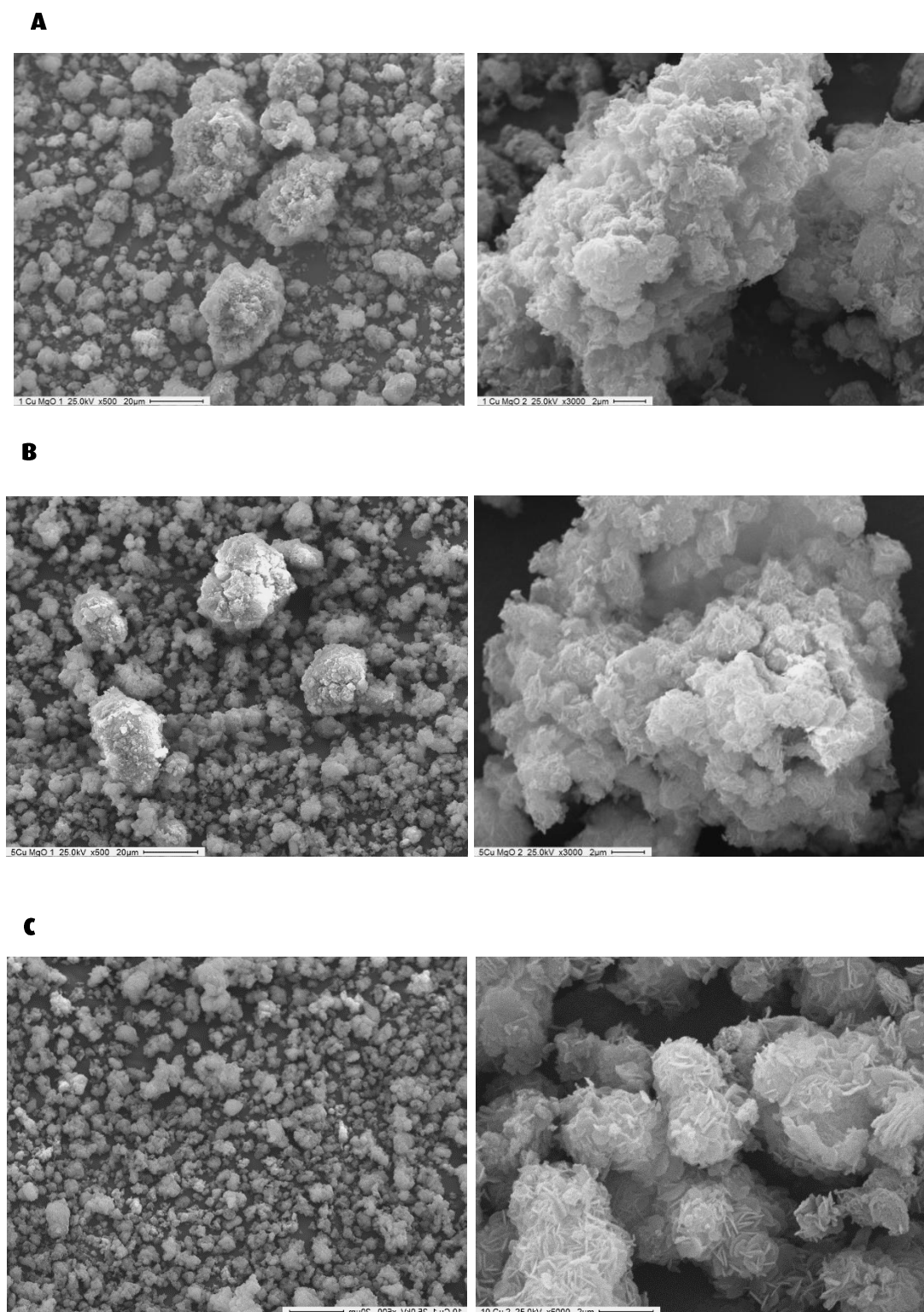


FIGURA IV-24. MICROGRAFÍAS SEM: A) 1Cu/MgO, B) 5Cu/MgO y c) 10Cu/MgO.

DE IZQ A DER: MAGNIFICACIÓN x500; x3000. PARA EL 10Cu/MgO: x500; x5000

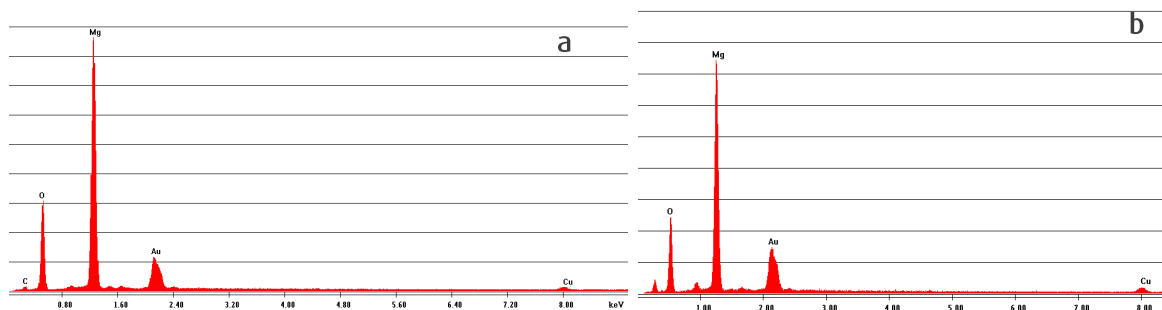


FIGURA IV-25. ESPECTROS PARA LOS CATALIZADORES: A) 1Cu/MgO Y B) 10Cu/MgO

TABLA IV-10. RELACIÓN ATÓMICA PORCENTUAL OBTENIDA POR EDS Y NOMINAL DE CATALIZADORES DE Cu/MgO

Catalizador	Cu/Mg	
	% atómico EDS	% atómico nominal
1Cu/MgO	0,02	0,006
5Cu/MgO	0,04	0,032
10Cu/MgO	0,03	0,063

En la Figura IV-26 se exponen los mapeos con las líneas CuK (verde) y MgK (rojo). Para el catalizador de 1Cu/MgO se observa una zona más brillante perteneciente a la línea de cobre metálico CuK, probablemente donde se han concentrado todas las partículas de cobre.

Cuando la concentración de cobre aumenta a un 5% se observan más puntos brillantes respecto del material anterior. Esta tendencia continúa para el catalizador de 10Cu/MgO donde la existencia de zonas brillantes es aún mayor, aunque no con la misma intensidad que para el 1CuMgO.

Esto indicaría que, a medida que aumenta la concentración de cobre en el catalizador, la fase metálica se encuentra más segregada sobre el soporte.

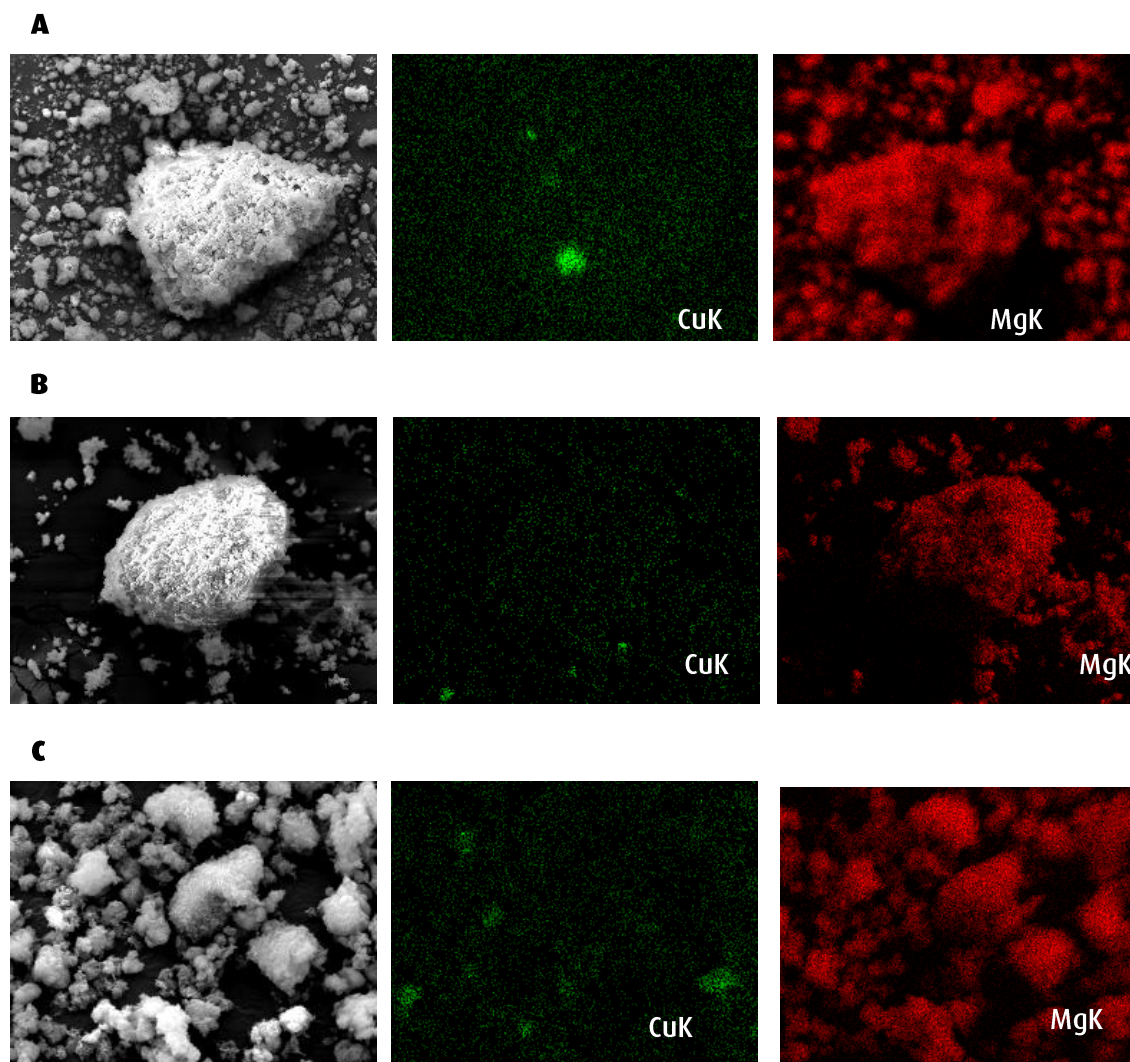


FIGURA IV-26. MAPEO PARA LOS CATALIZADORES: A) 1Cu/MgO, B) 5Cu/MgO Y C) 10Cu/MgO

#### IV.4.1.2- SERIE DE CATALIZADORES NÍQUEL

En las siguientes imágenes de la Figura IV-27 se presenta la morfología para la serie de catalizadores de níquel. La morfología es similar a la de los catalizadores de cobre, con partículas de forma cilíndrica o de bastones típica del MgO. El catalizador 10Ni/MgO, no ofrece una forma nítida [3].

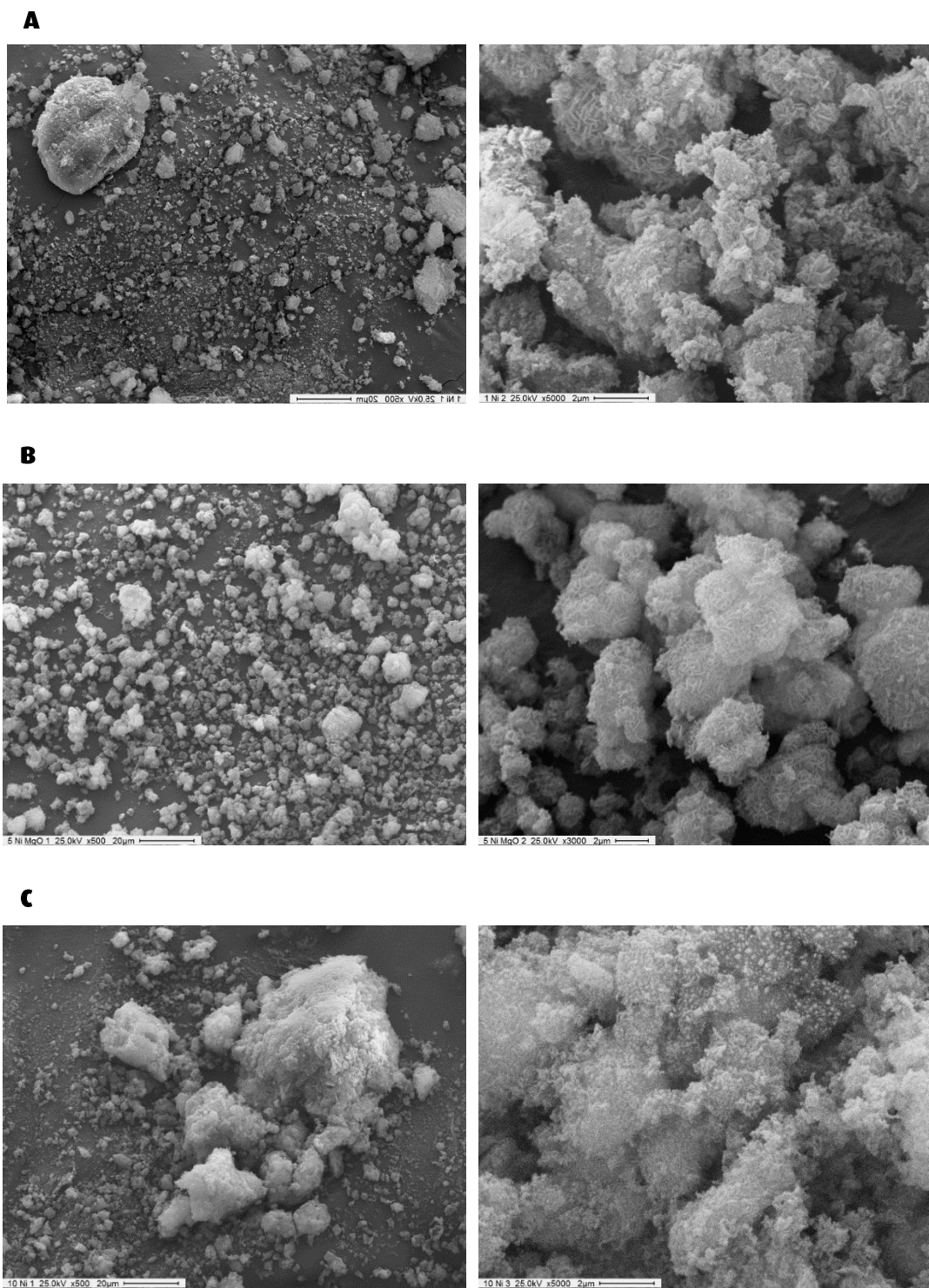


FIGURA IV-27. MICROGRAFÍAS SEM: A) 1Ni/MgO, B) 5Ni/MgO y C) 10Ni/MgO.

DE IZQ A DER: MAGNIFICACIÓN x500; x5000. PARA EL 5Ni/MgO: x500; x3000

En la Figura IV-28 se muestran los espectros para los catalizadores 1Ni/MgO, 5Ni/MgO y 10Ni/MgO con las líneas para el magnesio y el níquel.

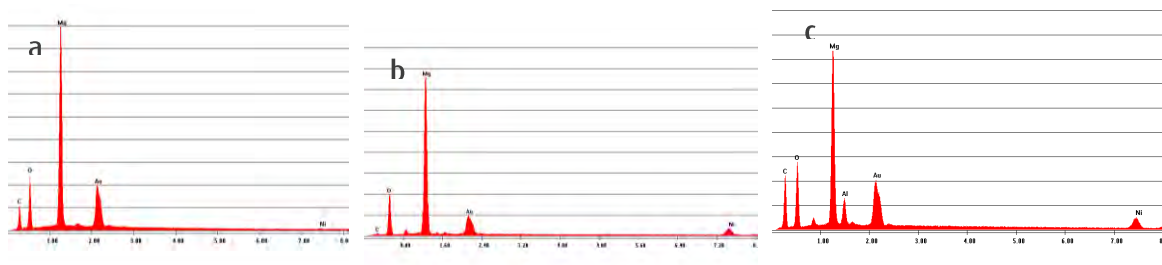


FIGURA IV-28. ESPECTROS PARA LOS CATALIZADORES: A) 1Ni/MgO, B) 5Ni/MgO y C) 10Ni/MgO

En la Tabla IV-11 se observa la relación atómica porcentual experimental para cada material. En el catalizador 1Ni/MgO la relación Ni/Mg es levemente mayor que la nominal. A medida que aumenta el contenido metálico se asemeja al calculado. Se puede aproximar que la cantidad de átomos expuestos en superficie es la esperada.

TABLA IV-11. RELACIÓN ATÓMICA PORCENTUAL OBTENIDA POR EDS Y NOMINAL DE CATALIZADORES DE Ni/MgO

Catalizador	Ni/Mg	
	% atómico EDS	% atómico nominal
1Ni/MgO	0,01	0,007
5Ni/MgO	0,05	0,034
10Ni/MgO	0,06	0,069

En la Figura IV-29 se encuentran los mapeos realizados con sus respectivas líneas: NiK y MgK. Para el catalizador de 1Ni/MgO y 5Ni/MgO no se manifiestan puntos brillantes sobre la línea de NiK, solo para el catalizador de 10Ni/MgO se identifican dos zonas luminosas.

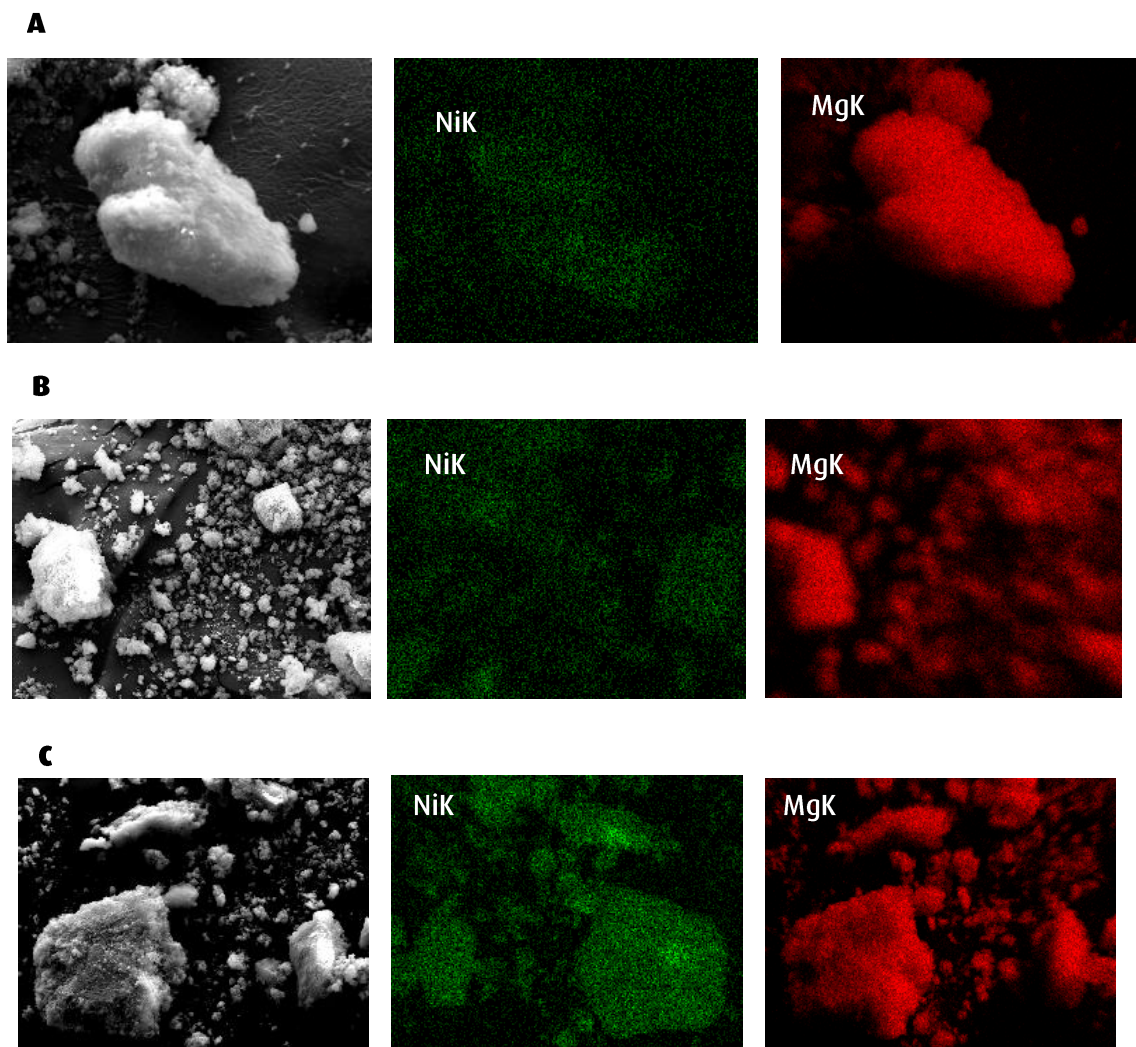


FIGURA IV-29. MAPEO PARA LOS CATALIZADORES: A) 1Ni/MgO, B) 5Ni/MgO Y C) 10Ni/MgO.

#### IV.4.1.3- SERIE DE CATALIZADORES DE PLATA

En las siguientes imágenes SEM (Figura IV-30) se muestra la morfología de los catalizadores de Ag/MgO. En ellas, se observa que a medida que aumenta la concentración de plata impregnada comienzan a aparecer una mezcla de bastones y hojuelas sobre la superficie. Este resultado podría deberse a que el catalizador de mayor contenido metálico forma aglomerados de partículas de plata, consistente con el aumento en el área superficial.



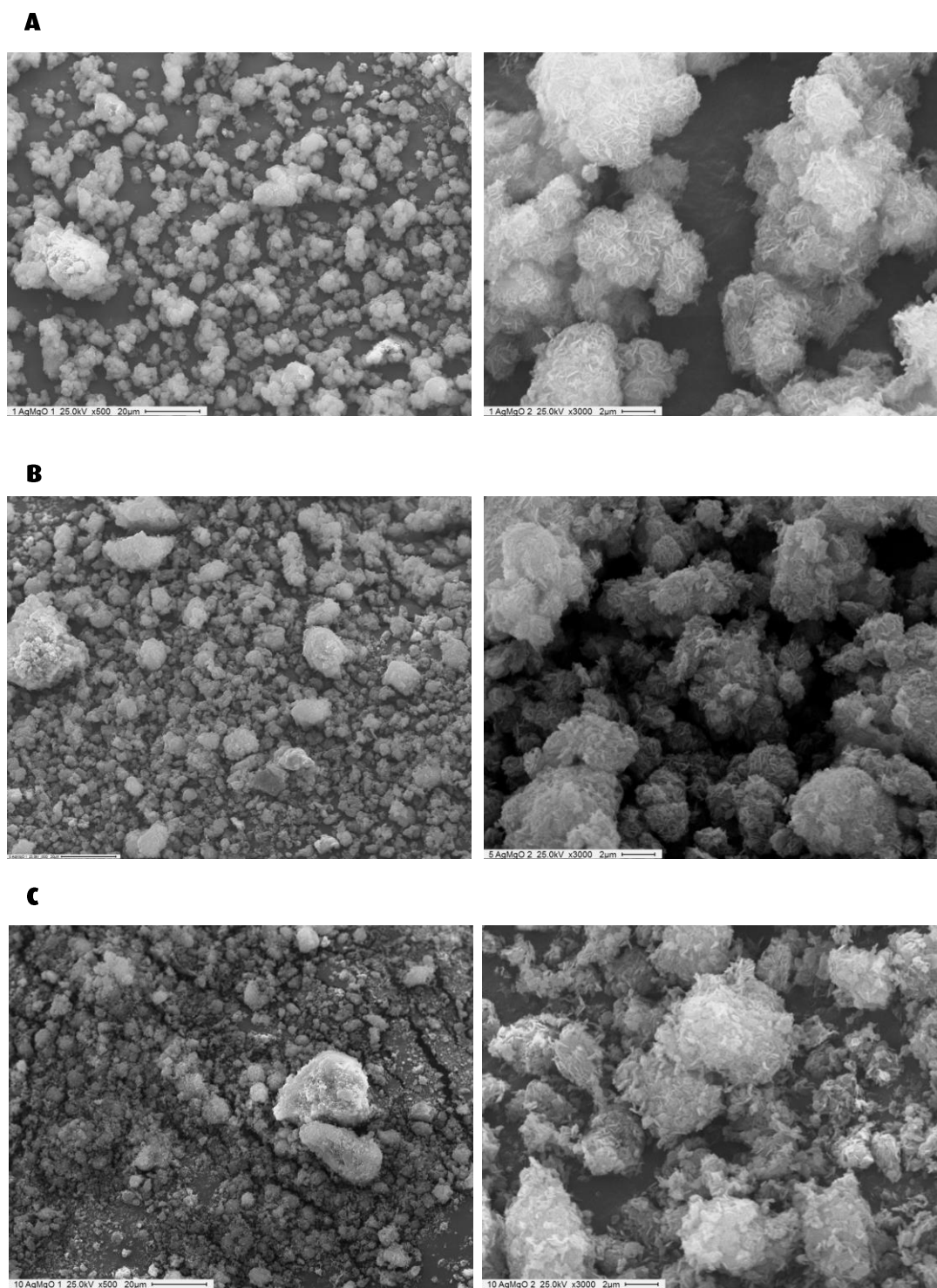


FIGURA IV-30. MICROGRAFÍAS SEM: A) 1Ag/MgO B) 5Ag/MgO Y c) 10Ag/MgO.

DE IZQ A DER: MAGNIFICACIÓN x500; x3000.

En la Figura IV-31 se muestran los espectros para todos los catalizadores de Ag/MgO. Estos materiales responden de igual manera que los anteriores, a una mayor concentración del metal, mayor es el área del mismo.

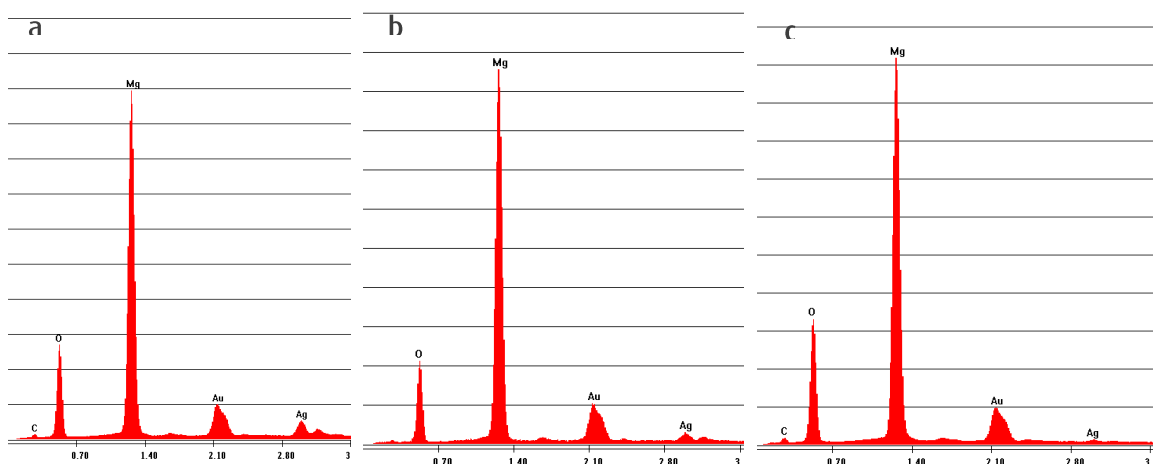


FIGURA IV-31. ESPECTROS PARA LOS CATALIZADORES: A) 1Ag/MgO, B) 5Ag/MgO, c) 10Ag/MgO

En la Tabla IV-12 se presentan los valores del análisis semicuantitativo. Para todos los catalizadores la relación atómica porcentual Ag/Mg es semejante al esperado, dado que se obtuvo una buena impregnación del metal en toda la superficie.

TABLA IV-12. RELACIÓN ATÓMICA PORCENTUAL OBTENIDA POR EDS Y NOMINAL DE CATALIZADORES DE Ag/MgO

Catalizador	Ag/Mg	
	% atómico EDS	% atómico nominal
1Ag/MgO	0,002	0,004
5Ag/MgO	0,02	0,019
10Ag/MgO	0,04	0,037

Finalmente, en la Figura IV-32 se exhiben los mapeos realizados sobre estos catalizadores donde se observa que para el catalizador de 1Ag/MgO se manifiestan varios puntos pequeños y brillantes sobre la línea AgK. Para el resto de los catalizadores se identifican “zonas” levemente más luminosas que toda la superficie, estimando que las partículas de plata se han aglomerado.

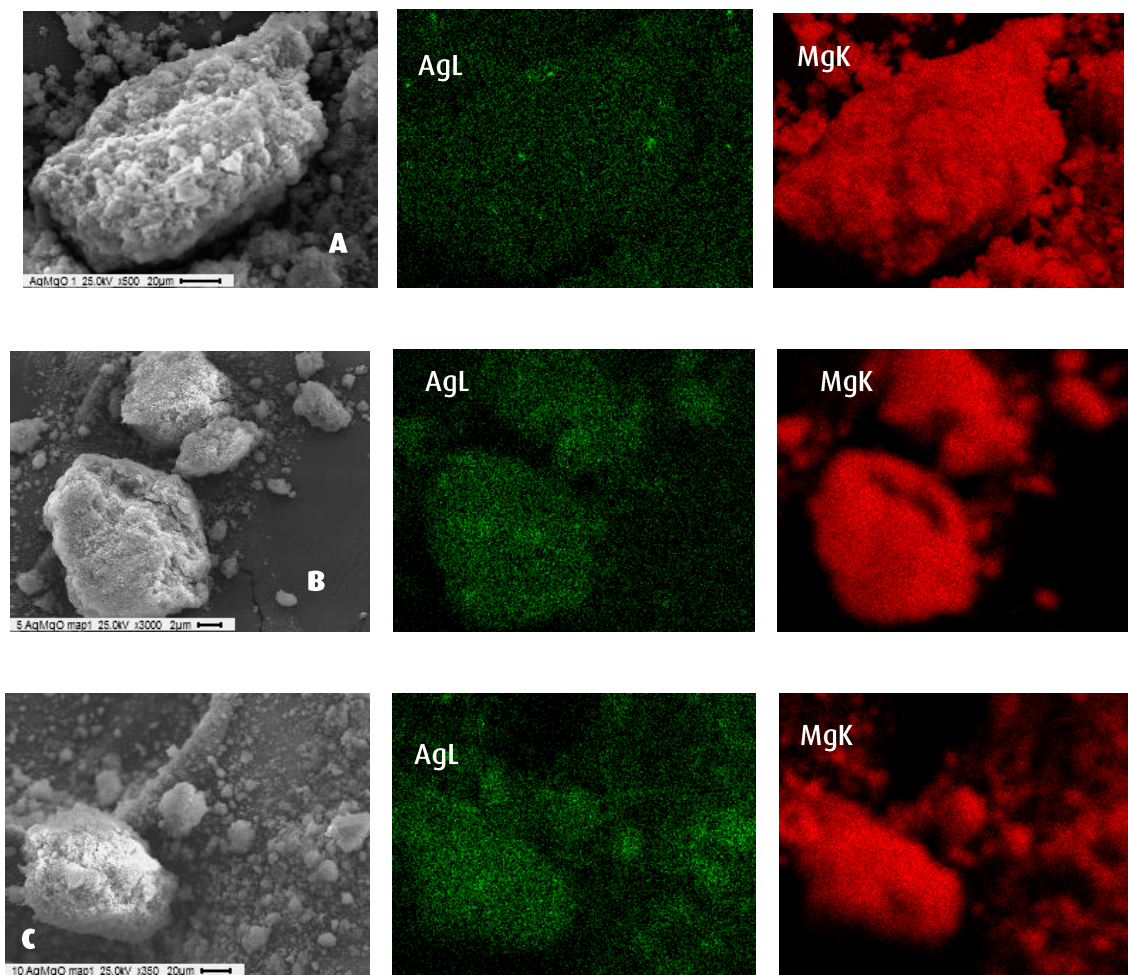


FIGURA IV-32. MAPEO PARA EL CATALIZADORES: A) 1Ag/MgO, B) 5Ag/MgO y c)10Ag/MgO

#### IV.4.1.4- SERIE DE CATALIZADORES DE MgO-Al.

En la Figura IV-33 a) se muestra la morfología del catalizador de 10MgO-Al, que presenta formas cilíndricas definidas propias del MgO, precipitadas la superficie de la alúmina. Para el catalizador 20MgO-Al (Figura IV-33 b), también se lograron detectar los bastones del MgO entremezclados con formas de láminas sobre la superficie, aunque con menor resolución. En cambio, para el catalizador metálico 1Ag/10MgO-Al (Figura IV-33 c), las imágenes presentan partículas un tanto irregulares que pueden asemejarse a pellets sobre el soporte.

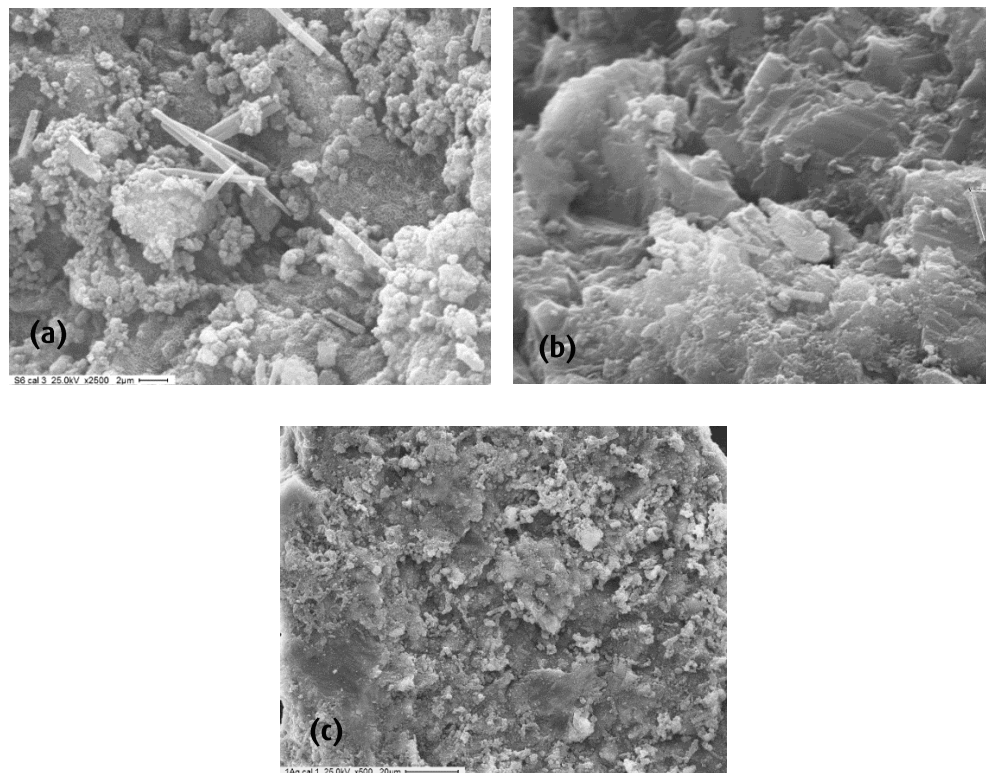


FIGURA IV-33. MICROGRAFÍAS SEM: A) 10MgO-Al x2500, B) 20MgO-Al, c) 1Ag/10MgO-Al x500

En la Figura IV-34 se muestra el mapeo para el catalizador 1Ag/10MgO-Al. A pesar del ruido producido por el equipo debido al bajo contenido de plata, se revela en varios puntos brillantes la presencia del elemento Ag sobre la superficie.

Finalmente, se calcula la relación atómica porcentual nominal y se lo compara con el arrojado por EDS (Tabla IV-13). Los catalizadores de MgO-Al poseen una relación atómica Mg/Al muy aproximada al nominal, sin embargo, para el catalizador metálico el % atómico EDS es mayor que el nominal. Estos resultados sugieren que existen más átomos expuestos a la superficie.

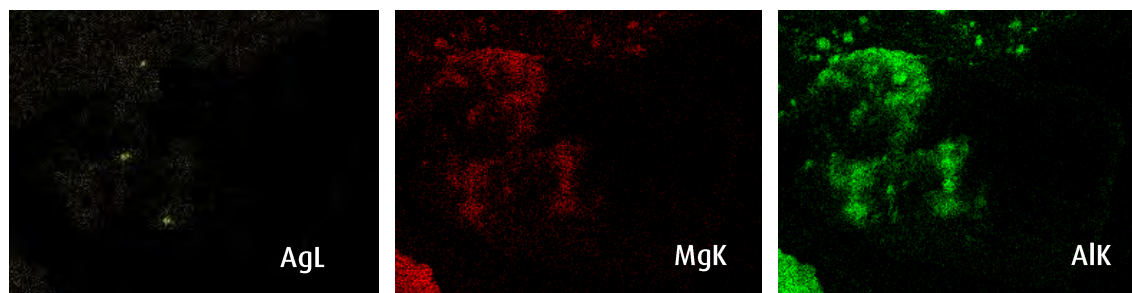


FIGURA IV-34. MAPEO PARA EL CATALIZADOR 1Ag/10MgO-Al

TABLA IV-13. RELACIÓN ATÓMICA PORCENTUAL OBTENIDA POR EDS Y NOMINAL DE CATALIZADORES DE MgO-Al

Catalizador	%atómico EDS		%atómico nominal	
	Ag/Al	Mg/Al	Ag/Al	Mg/Al
10MgO-Al	-	14,5	-	14,05
20MgO-Al	-	30,6	-	31,62
1Ag/10MgO-Al	0,9	23,5	0,525	14,05

#### IV.4.2- CATALIZADORES A BASE DE CaO

En la Figura IV-35 se muestran imágenes de las micrografías SEM para cada catalizador estudiado. En el catalizador másico CaO se manifiesta la forma de bastones característica de este tipo de óxido (Figura IV-35 a y b). En la Figura IV-35 (c) para CaO-Al se observa una superficie rugosa e irregular [26]. Entre las muestras que contienen Ag (Figura IV-35 d-f), se observa la presencia de partículas sobre la superficie, las cuales aumentan de tamaño a medida que se incrementa el porcentaje de plata. Asimismo, la imagen muestra una superficie más irregular.

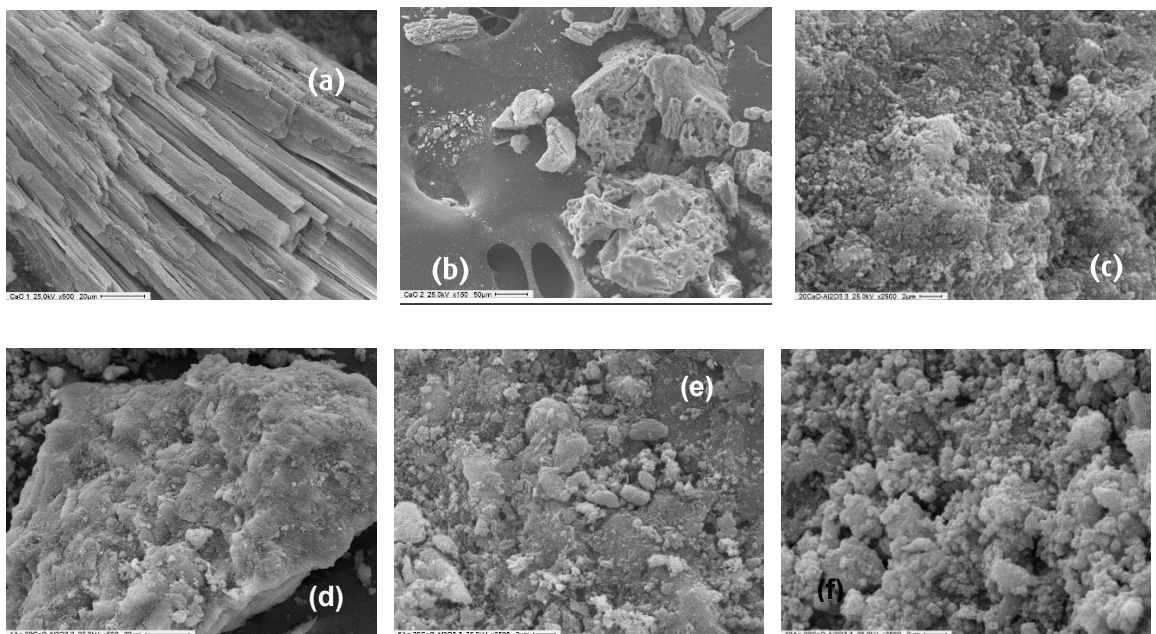


FIGURA IV-35. MICROGRAFÍAS SEM PARA: A) CaO x500, B) CaO x150, C) CaO-Al x2500  
 D) 1Ag/CaO-Al x500, E) 5Ag/CaO-Al x2500 Y F) 10Ag/CaO-Al x2500

En la Figura IV-36 se exponen las imágenes SEM de los mapeos realizados para los catalizadores impregnados con plata. Para el 1Ag/CaO-Al se observan pequeños puntos brillantes indicando la presencia de Ag. En cambio, para el 10Ag/CaO-Al se pueden identificar dos zonas, una sobre la superficie del soporte con pequeños puntos brillantes y otra sobre el contorno externo donde aparecen los aglomerados de partículas de plata. En el catalizador de 5Ag/CaO-Al, se manifiesta los puntos brillantes sobre el contorno externo, como en una de las zonas para el catalizador del 10Ag/CaO-Al.

En la Tabla IV-14 se presentan los porcentajes atómicos nominales de los elementos Al, Ca y Ag y los obtenidos de los análisis semicuantitativos EDS. Los resultados obtenidos indican que con el incremento de la concentración de plata de 1% al 10% el porcentaje de átomos de plata se incrementa, siendo los valores obtenidos mayores a los nominales. La microsonda que aporta los resultados de EDS puede penetrar aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  en las partículas. Algunas de las partículas presentadas en la Figura IV-36 tienen tamaños mayores de 50  $\mu\text{m}$ , por lo tanto los mayores valores de contenido de Ag podrían asociarse a un enriquecimiento superficial. La relación atómica Ca/Al también presenta desviaciones respecto a la nominal.

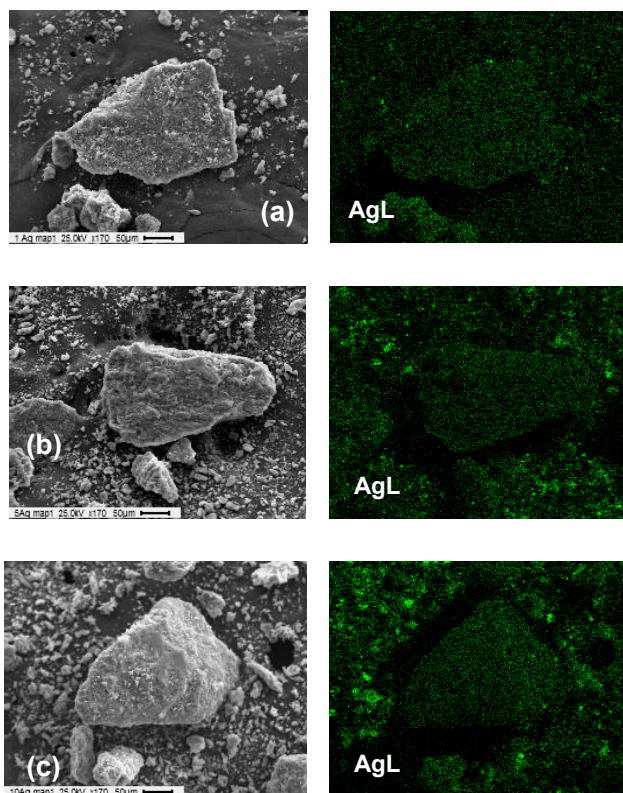


FIGURA IV-36. MAPEO DE LOS CATALIZADORES: A) 1Ag/CaO-Al, B) 5Ag/CaO-Al y C) 10Ag/CaO-Al

TABLA IV-14. RELACIÓN ATÓMICA PORCENTUAL OBTENIDA POR EDS Y NOMINAL DE CATALIZADORES DE CaO-Al

Catalizador	%atómico EDS		%atómico nominal	
	Ag/Al	Ca/Al	Ag/Al	Ca/Al
CaO-Al	-	12,70	-	22,60
1Ag/CaO-Al	1,20	11,30	0,59	22,73
5Ag/CaO-Al	3,50	8,1	2,96	22,73
10Ag/CaO-Al	10,3	25,00	5,91	22,73

## IV.5- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

### IV.5.1-CATALIZADORES A BASE DE MgO-Al

En la Figura IV-37 se muestran las micrografías TEM de los catalizadores metálicos 1Ag/MgO-Al y nano1Ag/MgO-Al. Ambos catalizadores revelan pequeñas esferas que representan las nanopartículas de plata. Además, en la Figura IV-37 b) se registran con claridad los bastones característicos del óxido de magnesio del soporte.

Se construyeron los histogramas de la distribución de los tamaños de partículas de plata y se calculó el diámetro medio de las partículas ( $D_{va}$ ) resultando de 12,4 nm para las partículas soportadas en el catalizador 1Ag/MgO-Al y de 11,8 nm para aquellas soportadas en el catalizador nano1Ag/MgO-Al. El método Creighton predice un tamaño de partícula de alrededor de 10nm [27], similar al obtenido con el nano1Ag/MgO-Al. En el caso del catalizador 1Ag/MgO-Al, con un procedimiento más robusto, como es la simple técnica de impregnación a humedad incipiente, se logró un tamaño de partícula muy similar. Estos resultados son alentadores en vistas de la aplicación del catalizador en el proceso a escala industrial.

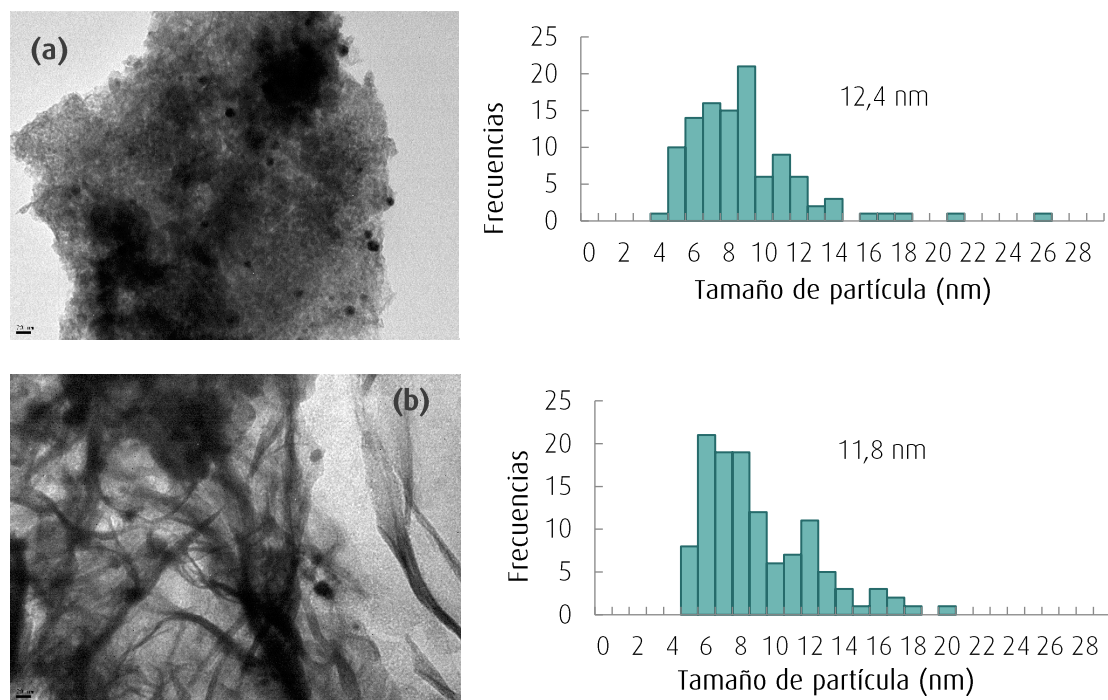


FIGURA IV-37. MICROGRAFÍAS TEM E HISTOGRAMAS: A) 1Ag/MgO-Al, B) NANO1Ag/MgO-Al

#### IV.5.2- CATALIZADORES A BASE DE CaO-Al

En la Figura IV-38 se muestran las micrografías TEM para los catalizadores metálicos 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al. Se pueden reconocer los bastones característicos del óxido de calcio del soporte. También, se evidencian pequeñas esferas que representan las nanopartículas de plata. Estas esferas se observan en las micrografías de los catalizadores de 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al. Por otro lado, en las micrografías del catalizador 10Ag/CaO-Al se observan aglomerados de partículas de mayor tamaño (>30nm) que no se han considerado para el análisis del histograma. Estos resultados se condicen con aquellos obtenidos por DRX para el catalizador de 10Ag/CaO-Al arrojando un valor de tamaños de cristal de Ag° de 34nm calculado por la ecuación de Debye-Scherrer.

Se grafican los histogramas de la distribución de los tamaños de partículas de plata y se calcula el diámetro medio de las partículas ( $D_{va}$ ) resultando de 2,9 nm para 1Ag/CaO-Al y 4,1 nm para 10Ag/CaO-Al. Estos resultados constatan la obtención de catalizadores nanodispersos. Sobre el catalizador que contiene 1% de Ag las nanopartículas se encuentran más dispersas y tienen un



tamaño promedio menor que las soportadas en el catalizador de 10% de Ag. Tal como se ha observado por las otras técnicas para el mayor contenido metálico de plata, se forman aglomerados de partículas de menor tamaño [28-30].

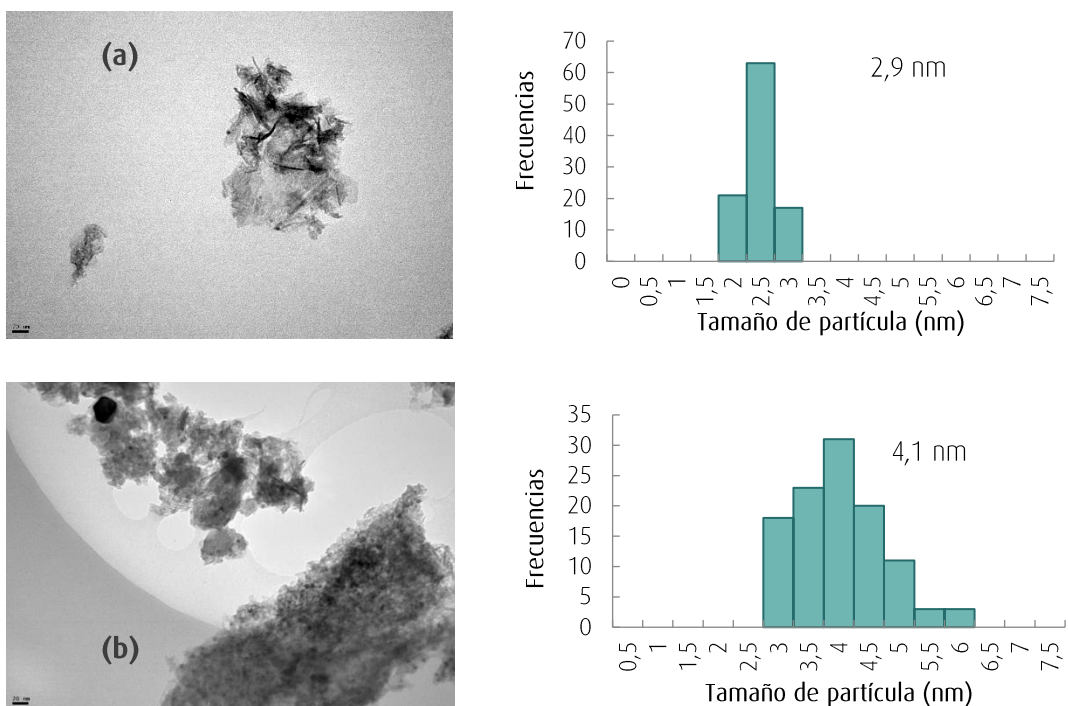


FIGURA IV-38. MICROGRAFÍAS TEM E HISTOGRAMAS: A) 1Ag/CaO-Al, B) 10Ag/CaO-Al

## IV.6-CONCLUSIONES

Tal como muestran los resultados presentado en este capítulo, se logró caracterizar exitosamente a los catalizadores preparados para esta tesis.

En particular, se seleccionó la temperatura de calcinación del soporte comercial MgO (500°C) tomando en cuenta los resultados obtenidos en diversas técnicas de caracterización. El soporte calcinado a 500°C ofreció la mayor superficie específica 65m<sup>2</sup>/g y presentaba la estructura cristalina de la fase periclase. Se utilizó este soporte para la preparación de sus respectivos catalizadores metálicos a base de Cu, Ni y Ag.

Todos los sistemas de los catalizadores metálicos, Ag/MgO, Cu/MgO y Ni/MgO, se clasificaron del tipo mesoporoso y presentaron áreas superficiales mayores a las del óxido puro indicando una interacción entre el metal y el óxido. No obstante, los catalizadores preparados con plata obtuvieron los valores más altos de área superficial ( $126\text{m}^2/\text{g}$ ). En cuanto a los catalizadores MgO-Al y CaO-Al, se destaca el mismo comportamiento. Los materiales poseen un área menor que la alúmina pura, pero mayor que el óxido puro. El agregado de plata genera un incremento del área superficial del sólido para los catalizadores a base de MgO, sin embargo, para los catalizadores de CaO-Al, el efecto de la plata depende del contenido impregnado.

Por DRX se identificó la fase periclusa característica del MgO en todos los catalizadores a base de este óxido. En cuanto a la fase metálica, se pudo identificar la presencia de la fase cristalina Ag<sup>0</sup> con éxito en los sólidos Ag/MgO y Ag/CaO-Al. Para los catalizadores Ni/MgO no se logró observar la fase Ni<sup>0</sup> y para la serie de cobre solamente en el de 10Cu/MgO.

Al estudiar los catalizadores de MgO-Al, se encuentra que a mayor concentración del óxido de magnesio aparecen señales de difracción asociadas a la fase de MgO cristalina.

Con los resultados obtenidos por TPR se seleccionó una única temperatura de reducción a 500°C para favorecer la reducción completa de las fases metálicas de todos los materiales preparados. Los precursores fueron pre-reducidos durante 2 h antes de ser evaluados catalíticamente.

Por micrografías SEM se logró observar las formas de bastones y hojuelas características de los óxidos y en los mapeos realizados para los catalizadores con plata se distinguen puntos brillantes definidos y dispersos sobre la superficie.

Por micrografías TEM se confirma la obtención de nanopartículas de plata soportadas, con lo cual se cumplió un objetivo específico planteado para esta tesis. Las partículas de plata soportadas presentes en el catalizador de Ag/CaO-Al presentan menor tamaño de partícula que las presentes en el catalizador Ag/MgO-Al.

Todas las técnicas estudiadas convergen en que para el catalizador de 10Ag/CaO-Al coexisten dos tamaños de partículas, uno formados por aglomerados de aproximadamente 30nm y otro tamaño de partículas mucho menores de 4nm. En cambio, para el catalizador de 1Ag/CaO-Al se encuentran partículas muy dispersas de tamaños de 2,9nm.

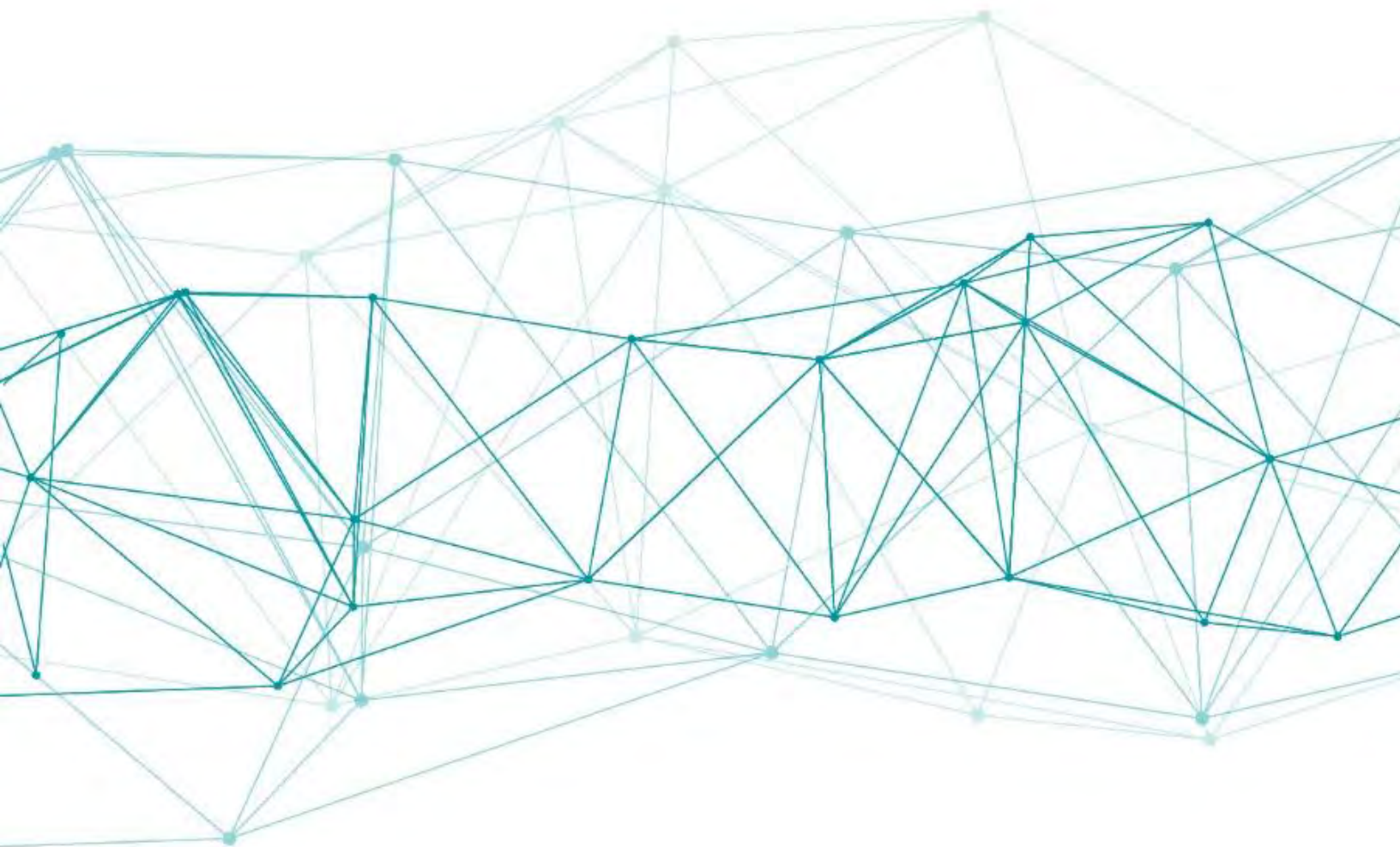
## IV.7-REFERENCIAS

- [1] Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. (1989). *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*, Kodansha
- [2] Ferretti, C. (n.d.). *MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de FAME: evaluación de su desempeño catalítico*
- [3] Mohamed, R. M.; Shawky, A.; Mkhaliid, I. A. (2017). Facile synthesis of MgO and Ni-MgO nanostructures with enhanced adsorption of methyl blue dye, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 101, 50–57. doi:10.1016/J.JPCS.2016.10.009
- [4] Escobar-Alarcón, L.; Klimova, T.; Escobar-Aguilar, J.; Romero, S.; Morales-Ramírez, C.; Solís-Casados, D. A. (2013). Preparation and characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO catalytic supports modified with lithium, *Fuel*, Vol. 110, 278–285. doi:10.1016/j.fuel.2012.10.013
- [5] Harsha Hebbar, H. R.; Math, M. C.; Yatish, K. V. (2018). Optimization and kinetic study of CaO nano-particles catalyzed biodiesel production from Bombax ceiba oil, *Energy*, Vol. 143, 25–34. doi:10.1016/j.energy.2017.10.118
- [6] Azmi, N.; Yusup, S.; Sabil, K. M. (2017). Effect of water onto porous CaO for CO<sub>2</sub> adsorption: Experimental and extended isotherm model, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 168, 973–982. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2017.08.225
- [7] Oh, H.-Y.; Park, J.-H.; Rhee, Y.-W.; Kim, J.-N. (2011). Decarboxylation of naphthenic acid using alkaline earth metal oxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 17, 788–793. doi:10.1016/j.jiec.2011.05.024
- [8] Yin, H.; Zhang, C.; Yin, H.; Gao, D.; Shen, L.; Wang, A. (2016). Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO<sub>2</sub> and reaction kinetics, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 288, 332–343. doi:10.1016/j.cej.2015.12.010
- [9] Wang, S.; Zhang, F.; Cai, Q.; Li, X.; Zhu, L.; Wang, Q.; Luo, Z. (2014). Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 5, 2018–2025. doi:10.1016/J.IJHYDENE.2013.11.129
- [10] Rekha, T. N.; Umadevi, M.; Rajkumar, B. J. M. (2015). Structural and spectroscopic study of adsorption of naphthalene on silver, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1079, 155–162. doi:10.1016/j.molstruc.2014.09.022
- [11] Cai, Y.; Wu, D.; Zhu, X.; Wang, W.; Tan, F.; Chen, J.; Qiao, X.; Qiu, X. (2017). Sol-gel preparation of Ag-doped MgO nanoparticles with high efficiency for bacterial inactivation, *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, 1066–1072. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.041
- [12] Mei, H.; Hu, M.; Ma, H.; Yao, H.; Shen, J. (2007). Preparation and characterization of NiO/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CoPcS catalyst and its application to mercaptan oxidation, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, No. 4, 343–348. doi:10.1016/j.fuproc.2005.03.005
- [13] Latifi, S. M.; Bakhshi Azghandi, J.; Salehirad, A.; Parvini, M. (2017). A comparative study on H<sub>2</sub>S removal using Mg–Al spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, No. 9, 1329–1334. doi:10.1016/J.CJCHE.2016.12.002
- [14] Adam, F.; Wong, M. S. (2011). The synthesis of organic carbonates over nanocrystalline CaO prepared via microemulsion technique, *Catalysis Communications*, Vol. 13, No. 1, 87–90. doi:10.1016/j.catcom.2011.06.023
- [15] Shen, J.; Rao, C.; Fu, Z.; Feng, X.; Liu, J.; Fan, X.; Peng, H.; Xu, X.; Tan, C.; Wang, X. (2018). The influence on the structural and redox property of CuO by using different precursors and precipitants for catalytic soot combustion, *Applied Surface Science*, Vol. 453, No. February, 204–213. doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.087

- [16] Stievano, L.; Kemache, N.; Chakroune, N.; Lambert, J. F. (2005). Synthesis and characterisation of highly dispersed Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by gas-phase impregnation/decomposition (GPI/D) of a Ni(II) β-diketonate precursor complex, *Catalysis Letters*, Vol. 100, Nos. 3-4, 169-176. doi:10.1007/s10562-004-3450-9
- [17] Rastegarpanah, A.; Rezaei, M.; Meshkani, F.; Zhang, K.; Zhao, X.; Pei, W.; Liu, Y.; Deng, J.; Arandiyan, H.; Dai, H. (2019). Influence of group VIB metals on activity of the Ni/MgO catalysts for methane decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*. doi:10.1016/j.apcatb.2019.01.067
- [18] Daza, C. E.; Moreno, S.; Molina, R. (2011). Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 6, 3886-3894. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.082
- [19] Lucrédio, A. F.; Assaf, J. M.; Assaf, E. M. (2011). Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 400, Nos. 1-2, 156-165. doi:10.1016/j.apcata.2011.04.035
- [20] Mondloch, J. E.; Bayram, E.; Finke, R. G. (2012). A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 355, 1-38. doi:10.1016/j.molcata.2011.11.011
- [21] Ausavasukhi, A.; Suwannaran, S.; Limtrakul, J.; Sooknoi, T. (2008). Reversible interconversion behavior of Ag species in AgHZSM-5: XRD, <sup>1</sup>H MAS NMR, TPR, TPHE, and catalytic studies, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 345, No. 1, 89-96. doi:10.1016/j.apcata.2008.04.026
- [22] Kolobova, E.; Pestryakov, A.; Mamontov, G.; Kotolevich, Y.; Bogdanchikova, N.; Farias, M.; Vosmerikov, A.; Vosmerikova, L.; Cortes Corberan, V. (2017). Low-temperature CO oxidation on Ag/ZSM-5 catalysts: Influence of Si/Al ratio and redox pretreatments on formation of silver active sites, *Fuel*, Vol. 188, 121-131. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.037
- [23] Dutov, V. V.; Mamontov, G. V.; Zaikovskii, V. I.; Liotta, L. F.; Vodyankina, O. V. (2018). Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of OH/Ag ratio, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 221, No. September 2017, 598-609. doi:10.1016/j.apcatb.2017.09.051
- [24] Luo, M.; Yuan, X.; Zheng, X. (1998). Catalyst characterization and activity of Ag ± Mn, Ag ± Co and Ag ± Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis*, Vol. 175
- [25] Xu, G.; Ma, J.; Wang, L.; Xie, W.; Liu, J.; Yu, Y.; He, H. (2019). Insight into the origin of sulfur tolerance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR of NO<sub>x</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 244, 909-918. doi:10.1016/j.apcatb.2018.11.050
- [26] Navas, M. B.; Lick, I. D.; Bolla, P. A.; Casella, M. L.; Ruggera, J. F. (2018). Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel, *Chemical Engineering Science*, Vol. 187, 444-454. doi:10.1016/j.ces.2018.04.068
- [27] Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas, *Investigación Química*, No. August, 33-41. doi:ISSN 1575-3417
- [28] Montaña, M.; Bideberripe, H. P.; Siri, G.; Casella, M.; Lick, I. D. (2017). Preparación y caracterización de catalizadores nanodispersos de Ag y CaO soportados sobre alúmina, XX CAC 2017 (Ed.),
- [29] Montaña, M.; Leguizamón Aparicio, M. S.; Ocsachoque, M. A.; Casella, M. L.; Lick, I. D. (2018). NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS SOBRE ZIRCONIA PARA LA ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE CONTAMINANTES PROVENIENTES DE FUENTES MÓVILES, XXVI CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE
- [30] Montaña, M.; Leguizamón Aparicio, M.; Ocsachoque, M.; Navas, M.; de C. L. Barros, I.; Rodríguez-Castellón, E.; Casella, M.; Lick, I. (2019). Zirconia-Supported Silver Nanoparticles for the Catalytic Combustion of Pollutants Originating from Mobile Sources, *Catalysts*, Vol. 9, No. 3, 297. doi:10.3390/catal9030297

# CAPÍTULO V

Eliminación de acidez nafténica  
en sistemas de moléculas modelo



*En este capítulo se presenta una introducción sobre el estado del arte de los procesos de eliminación de acidez nafténica. Particularmente, se profundiza la revisión en las reacciones catalíticas aplicadas para dicho proceso.*

*Luego, se presentan los resultados de actividad catalítica obtenidos para los catalizadores a base de MgO en la reacción de eliminación de acidez nafténica en sistemas de moléculas modelos.*

*Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción entre los catalizadores y los ácidos modelos se realizaron adsorciones a temperatura ambiente con una resina modelo Amberlyst A-26.*

*Además, se evalúa la actividad catalítica en los sistemas de reacción para todos los catalizadores preparados. Se presentan estudios sobre la influencia de la temperatura, la masa del catalizador, la reproducibilidad entre otros. Finalmente, se selecciona el mejor catalizador y las condiciones de operación para los ensayos con muestras de crudo.*

ÍNDICE

CAPÍTULO V: Eliminación de acidez nafténica en sistemas de moléculas modelo.....	154
V.1-Introducción: Eliminación de ácidos nafténicos .....	158
V.1.1- Blending .....	158
V.1.2- Metalurgia .....	158
V.1.3- Inhibidores de corrosión .....	159
V.1.4- Adsorción.....	160
V.1.5- Extracción.....	161
V.1.6- Destrucción por temperatura.....	163
V.1.7- Reacciones catalíticas.....	163
V.1.7.1- Neutralización.....	163
V.1.7.2- Esterificación.....	164
V.1.7.3- Descarboxilación.....	165
V.2-Adsorción.....	169
V.3-Sistemas de reacción modelo.....	170
V.3.1-Ácido benzoico.....	171
V.3.1.2-Efecto de la temperatura .....	171
V.3.1.2-Efecto de la masa de ácido .....	175
V.3.1.3-Análisis de la fase líquida por CG-EM.....	176
V.3.1.4-Reproducibilidad de datos .....	179
V.3.1.5-Efecto del estado de oxidación del metal.....	181
V.3.1.5-Actividad del catalizador soportado sobre alúmina.....	182
V.3.2-Ácido ciclohexano carboxílico .....	183
V.3.2.1-Efecto de la temperatura .....	183
V.3.2.2-Reproducibilidad de los resultados en reactor batch.....	185
V.3.2.3-Actividad catalítica obtenida en reactor de flujo.....	186

V.3.3-Ácido 4-pentilciclohexano carboxílico .....	188
V.3.4-Actividad catalítica para catalizadores a base de CaO-Al para la eliminación de ambas moléculas modelo.....	188
V.4-Conclusiones parciales .....	189
V.5-Referencias.....	191



## **V.1-INTRODUCCIÓN: ELIMINACIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS**

Actualmente las compañías petroleras toman medidas paliativas para tratar la corrosión nafténica. En las refinerías se realizan mezclas (blending), modificaciones en la metalurgia y se inyectan inhibidores de corrosión, pero no hay puesta en marcha una solución real al problema. Se han hecho grandes inversiones en sistemas de automatización de monitoreo en las áreas de mayor riesgo de corrosión dado que reciben con frecuencia cargas de crudos ácidos.

Una solución satisfactoria al problema de la corrosión nafténica es lograr una eliminación total de los ácidos nafténicos del crudo (NA, por sus siglas en inglés). Los antecedentes informan varios procesos por métodos físicos y químicos, como adsorción, extracción, destrucción por temperatura y procesos catalíticos.

A continuación, se realiza una revisión bibliográfica sobre las metodologías actuales empleadas y las que están en etapa de investigación para prevenir y evitar este fenómeno.

### **V.1.1- BLENDING**

La gran mayoría de las refinerías reciben diferentes variedades de crudos con valores de TAN altos y bajos. Antes de ingresarlos a la alimentación se realizan diluciones para compensar la acidez y obtener un crudo final con un valor promedio de TAN <1. Mediante este proceso no se eliminan los NA, sólo se reduce su concentración a niveles aceptables en el crudo final [1].

La capacidad de procesamiento y la configuración de cada refinería le da identidad a la composición final de los blending, siendo necesario combinar dos o más tipos de crudos. En general, las refinerías nacionales cuentan con poca experiencia en el procesamiento de crudos de oportunidad, como ya se explicó en el Capítulo I. Si bien realizar blending en principio brinda una solución sencilla, los factores negativos tienen gran peso y atentan contra la rentabilidad de las refinerías [2].

### **V.1.2- METALURGIA**

Desde el punto de vista de la metalurgia se han realizado modificaciones en los materiales con los cuales se construyen las refinerías, en especial aquellas unidades con zonas críticas a la corrosión.

Entre algunos de los materiales más resistentes a la corrosión se pueden mencionar [3, 4]:

- ▶ Aleaciones con Cromo y Molibdeno: 5Cr-0,5Mo.
- ▶ Aceros inoxidable con más del %2,5Mo.
- ▶ Aceros inoxidable Austeníticos: SS316-SS316L-SS317-SS317L.
- ▶ Aceros inoxidable Duplex tipo 2205-2304-2507.

Bota et al. [5] investigaron la corrosión del acero en fracciones de petróleo crudo. Primero mediante sulfuración formaron una capa protectora en un entorno de TAN bajo, luego con crudo de alto y bajo TAN verificaron las propiedades de la capa protectora de sulfuro de hierro. La mayoría de las fracciones de petróleo crudo generaron una buena capa protectora para un TAN bajo de 3,5 y solo algunas de ellas mantuvieron esa protección para crudos de alto TAN de 6,5. En general, se formó una capa pasivante de sulfuro de hierro más protectora en el acero 5Cr que con el acero al carbono. Se demuestra que es difícil brindar una correlación entre el espesor y la morfología de la capa protectora y la protección efectiva para mitigar la corrosión del ácido nafténico.

Kane et al. [3] realizaron pruebas en un oil con bajo contenido de azufre (Tufflo 1200) con adiciones de ácido nafténico de grado reactivo (KODAX). El comportamiento a la corrosión del ácido nafténico del acero 5Cr y el del acero 9Cr fue similar en naturaleza a los límites de velocidad de flujo y TAN. Ambos mostraron el inicio del ataque por impacto a valores de TAN de 1,5 o superior, dependiendo de la velocidad del flujo. Los resultados para el acero inoxidable 12Cr indicaron que este material era sustancialmente más resistente al ataque por impacto del ácido nafténico que los aceros 5Cr o 9 Cr. Los estudios también mostraron que la corrosión del ácido nafténico se podía inhibir con éxito en ambos materiales por la presencia de niveles moderados de H<sub>2</sub>S. Sin embargo, este fenómeno estuvo limitado por la resistencia del material a la corrosión sulfhídrica acelerada en niveles más altos de H<sub>2</sub>S. La inhibición exitosa de la corrosión del ácido nafténico solo se logró para niveles intermedios de H<sub>2</sub>S.

### **V.1.3- INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

Grandes compañías como Nalco y Baker ofrecen programas de mitigación de acidez usando inhibidores de corrosión. Suele ser la opción más económica para la corrosión de acidez

nafténica [1]. Se realiza una inyección continua de inhibidores químicos, que forman una capa pasiva y persistente sobre la superficie.

Los pasivantes químicos más usados comercialmente son ésteres fosfórico o tiofosfóricos. Esta solución genera un compromiso entre la corrosión nafténica y un posible envenenamiento de los catalizadores de hidrotratamiento (CoMo y NiMo) por el contenido de fósforo. Por lo general, estos productos químicos se aplican en las partes superiores de las columnas de destilación [6]. Nalco provee tres tipos de inhibidores a base de fósforo, azufre y una combinación de ambos elementos [7].

Además, en bibliografía se reportan otros inhibidores de corrosión como los productos de reacción solubles en aceite de un diol de alquino y una poliamina [8] o mediante el tratamiento de un hidrocarburo líquido con una solución alcalina acuosa diluida de como NaOH o KOH [9].

#### **V.1.4- ADSORCIÓN**

El proceso de adsorción con adsorbentes como arcillas o resinas de intercambio iónico, se aplica en general para muestras de crudos livianos y fracciones de destilación ligera [1].

El fenómeno de adsorción de sustancias ácidas ha sido publicado en varias patentes. En una patente de la UOP (1995) [10], la adsorción se produce sobre un óxido de níquel en una corriente de kerosene, aunque no se informa nada sobre la regeneración del adsorbente. Existen otras patentes de Exxon Mobil EE.UU. (2001), en una de las cuales se describe la adsorción de grupos ácidos presentes en lubricantes usando una resina de intercambio iónico con grupos intercambiadores básicos fuertes, con lo cual se obtuvo una eliminación de NA del 50% aproximadamente [11]. Otras dos patentes describen procesos donde utilizan aminas alcoxiladas para la remoción de ácidos nafténicos [12, 13].

Gaikar y Maiti (1996) [14] estudiaron la adsorción de NA en cortes de petróleo utilizando resinas comerciales de intercambio aniónico fuertes y débiles. La capacidad de intercambio y la constante de equilibrio de adsorción en estas resinas se compara con las obtenidas con zeolitas, bentonita y polivinil piridina. Las resinas macroporosas de intercambio aniónico débiles con un grupo amino terciario tienen una buena capacidad de adsorción para la eliminación de ácidos nafténicos en cortes de petróleo en comparación con las resinas de intercambio aniónico fuertes. Los ácidos pueden recuperarse con solventes orgánicos.

También, se ha estudiado el uso de arcillas activadas con hidróxido de sodio concentrado en petróleo sudanés con alto valores de TAN. El crudo de Fula con TAN 8,51 y la mezcla de Nilo con TAN 1,06, pueden reducirse a 6,27 y 1,05, respectivamente [15].

### V.1.5- EXTRACCIÓN

La remoción de ácidos nafténicos por extracción líquido-líquido es uno de los métodos físicos más usados, sin embargo, genera cantidades elevadas de aguas residuales. Por ende, existen varias propuestas para este proceso utilizando diferentes sistemas de solventes. Por ejemplo, Danzik (1987) patentó un sistema de solventes que comprende alcoholes líquidos, agua y amoníaco, lo que facilita la extracción selectiva de ácidos nafténicos y una separación fácil del solvente y el corte de petróleo extraídos [16–19].

Uno de los métodos más convencionales es el lavado con soda cáustica para neutralizar los ácidos orgánicos. Las sales formadas (naftenatos de sodio) son bastantes solubles en el crudo y perjudican la operación en planta. Además, se forma una emulsión que es difícil de romper o de quitar. Este método se suele usar para eliminar las cadenas de alquil-cicloparafinas de la fracción de gas oil [1, 20].

La extracción con un solvente polar como metanol fue patentada por BP (WO 2000). El proceso requiere 5 etapas de extracción para obtener un TAN < 1 partiendo de un crudo de TAN 2,77. La relación metanol/crudo generalmente usada es 1.0 [1].

También, han probado extracciones con líquidos iónicos básicos de alquilcarbonato o carbonato ácido que logran reducir los niveles a TAN<0,1 en el crudo. La relación crudo/líquido iónico es de aproximadamente 80. La regeneración de los líquidos iónicos fue efectiva con ácido carbónico [21].

Anderson et al. [22] utilizaron líquidos iónicos basados en aminoácidos de tetraalquilamonio y tetraalquilfosfonio para la extracción reactiva de ácidos nafténicos de petróleo crudo (TAN ~ 4) y cortes de petróleo crudo. Los estudios espectrales muestran que el mecanismo por el cual ocurre la eliminación es a través de la formación de un complejo zwitteriónico, donde el anión del aminoácido es el responsable de la formación de este complejo con el ácido carboxílico. Lograron disminuir el TAN hasta valores <0,3. Las especies zwitteriónicas reaccionaron

con ácido carbónico para regenerar el líquido iónico en un proceso en múltiples etapas del líquido. En la Figura V-1 se presenta un esquema del proceso.

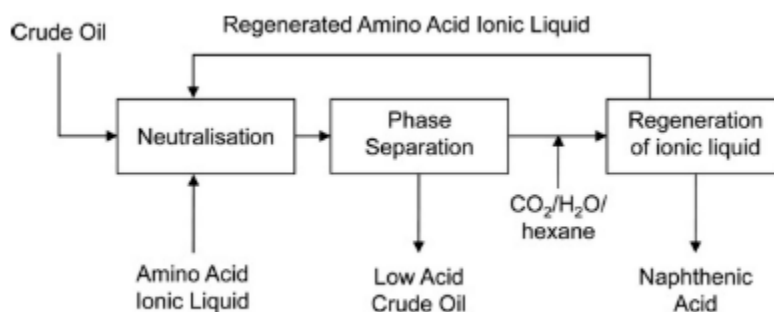


FIGURA V-1. ESQUEMA DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS [22]

Mohamad Azmi Bustam et al. (2016) [23] aplicaron líquidos iónicos de N-alquil imidazolio con aniones de fenolato altamente alcalinos para la eliminación de NA presentes en un aceite ácido modelo en dodecano. Estos autores evaluaron el efecto de la longitud de la cadena y encontraron que el aumento en la longitud de la cadena de alquilo incrementa el porcentaje de eliminación de NA. Reportan que una cantidad extremadamente baja de líquidos iónicos es suficiente para la desacidificación completa del aceite modelo con alto TAN (1,44). También, informan que todos los líquidos iónicos pueden ser reutilizados más de tres veces para la extracción sin afectar su rendimiento de extracción.

Sun et al. [24] investigaron la eliminación de NA de aceites ácidos con líquidos iónicos básicos del anión imidazol, 1-alquil-3-metilimidazolio imidazolida. Realizaron varios ensayos por lotes de desacidificación para evaluar el contenido final de NA. Los resultados mostraron que los líquidos iónicos con propiedades alcalinas altas tenían un excelente rendimiento en la desacidificación, incluso para un alto índice de acidez total procesado, con una relación baja de masa de reactivo/aceite. También, se reporta que cuanto más larga es la longitud de la cadena de alquilo, mayor es la conversión de NA. Concluyen que el proceso ahorra tiempo, consume menos energía y produce menos contaminación al medio ambiente con respecto a otros procesos.

### V.1.6- DESTRUCCIÓN POR TEMPERATURA

La destrucción de los NA se ha reportado tanto en procesos catalíticos como no catalíticos.

En el caso de procesos térmicos, una patente de Exxon (1998) consigue remover entre el 55 y el 88% de NA por calentamiento a 400°C durante 1h. No obstante, el uso de un gas de barrido es crítico dado que el agua en la alimentación y el agua de reacción deben eliminarse [1]. Otra patente de Unipure Process (1999 US) expone un proceso de mezclado de la materia prima que contiene los ácidos con cal (CaO) a 260°C y luego separa la cal reaccionada [25].

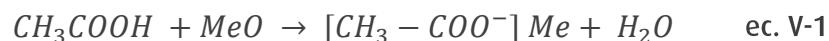
También, hay trabajos publicados con el objetivo de reducir el TAN de una manera ambientalmente benigna, suprimiendo la deposición sólida usando agua supercrítica (SCW). La reacción se llevó a cabo en un reactor a 500°C y 50 MPa. La capacidad de SCW para reducir el TAN se exploró a temperaturas de 400 a 490°C y presiones parciales de agua (WPP) de 0 a 45 MPa. Los resultados experimentales revelaron que la eliminación de TAN fue del 83% a una temperatura de 490°C, WPP de 45 MPa y el tiempo de reacción de 90 min. Estos resultados sugieren que SCW es capaz de reducir la acidez nafténica sin usar catalizadores ni aditivos [26].

### V.1.7- REACCIONES CATALÍTICAS

En la revisión bibliográfica realizada, se encontraron tres tipos de reacciones para la eliminación catalítica de NA: neutralización, esterificación y descarboxilación.

#### V.1.7.1- NEUTRALIZACIÓN

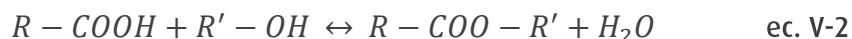
La reacción de neutralización de ácidos genera sales (acetatos del metal) y agua como se representa en la ec.V-1 para el caso del ácido acético, y es comúnmente utilizada para disminuir la concentración de ácidos.



Abdul Majid y colaboradores [27] informaron en 2015 la desacidificación catalítica para reducir la concentración NA de crudos ácidos de origen Coreano que presentaban un valor de TAN de 8,32. Usaron un producto químico básico con una dosificación de solución de amoníaco al 4% en polietilenglicol como agente de eliminación de ácido y testearon catalizadores a base de óxido de cerio, óxido de zinc y óxido de estaño soportados sobre alúmina para promover la reacción de desacidificación. Los resultados reportados revelaron una reducción del 93,3% de acidez para el petróleo crudo coreano usando Cu/Ce (10:90)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 1000°C.

#### V.1.7.2- ESTERIFICACIÓN

Se han realizado estudios sobre la reducción de la acidez por esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol. La reacción típica se muestra en la siguiente ecuación ec. V-2:



En bibliografía se reportan varios trabajos, algunos de los cuales se mencionan a continuación.

Jong-Nam Kim et al. (2018) [28], publicaron un trabajo de eliminación de NA por esterificación con bajo consumo de metanol usando un catalizador ácido sólido. El catalizador usado fue el ácido 12-tungstosfórico (TPA) soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un reactor de flujo ascendente. Los resultados revelaron que el catalizador eliminó eficazmente los NA a través de la esterificación en crudos con alto TAN. El TAN disminuyó con el aumento de la relación de masa de metanol/crudo y con la temperatura de reacción, y aumentó con el incremento de la velocidad espacial (LHSV). En experimentos de larga duración (hasta 100 h) a 250°C y LHSV de 3h<sup>-1</sup> usando 2% en peso de metanol en crudo ácido, el TAN se redujo de 2,0 mg de KOH/g a un valor inferior a 0,5 mg de KOH/g, que es un valor TAN aceptable del petróleo crudo para procesar en las refinerías.

Wu Yan et al. (2011) utilizó carbonato de potasio soportado en hidrotalcita como catalizador y reportó una disminución de la acidez del crudo Suizhong desde un valor de TAN de 3,72 a 0,08, trabajando a 200°C durante 2h [29].

Además, Wang et al. (2007-2008) probaron SnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como sistema catalítico en corrientes livianas de destilado, obteniendo un TAN de 0,1 desde un TAN de 1,7 de partida. La esterificación fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo con una relación metanol/crudo de 0,01 a 280°C. En 2008 realizaron otro estudio cinético de la reacción de esterificación de ácidos nafténicos en un combustible diesel usando un catalizador de SnO. Se demostró que los parámetros cinéticos para la esterificación deben determinarse para cada tipo de crudo. El uso de SnO puede disminuir la energía de activación de la reacción y acelerar la reacción. [30–32].

### V.1.7.3- DESCARBOXILACIÓN

La reacción de descarboxilación se ha propuesto como mecanismo de reacción para la eliminación de NA por varios expertos en mitigación de acidez. Se ha encontrado que resulta una técnica promisoriosa y se ha aplicado tanto a compuestos modelos de NA como a muestras de petróleo crudo.

Romão et al. (2015) [33], realizaron la descarboxilación catalítica de NA usando como catalizador un subproducto de la industria siderúrgica, la escoria de acero, en el cual encontraron como principales fases cristalinas detectadas por DRX calcita (CaCO<sub>3</sub>), sílice (SiO<sub>2</sub>) y magnesia (MgO). Un crudo ácido de TAN= 4,79 fue sometido a un proceso termocatalítico a 300 y 350°C durante 2, 4 y 6 h. Sus productos de degradación fueron monitoreados por ESI, FT-ICR MS (por sus siglas en inglés, Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry), TAN y azufre total. De acuerdo a estos autores, el MgO contribuye efectivamente a promover la descarboxilación, reduciendo en un 43,5% el valor de TAN.

Norshahidatul Akmar et al. (2012-2013), usaron catalizadores de Cu/Mg (10:90) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Mg (10:90) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La temperatura de calcinación de ambos catalizadores fue de 1000°C. Para el crudo pesado el TAN se redujo en un 84,8% con el catalizador de Cu/MgO y para un crudo liviano, el TAN disminuyó en un 66,7% con el catalizador de Ni/Mg [34]. En otro trabajo publicado, estos mismos autores demostraron que un catalizador de Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado a 1100°C permitió reducir el TAN a valores menores que 1 [35].

Por otra parte, H-Y. Oh et al. (2011) estudiaron la descarboxilación catalítica para una mezcla de ácidos carboxílicos (ácido ciclopentil carboxílico, ácido ciclohexil carboxílico, ácido ciclopropil carboxílico y ácido benzoico, entre otros), utilizando catalizadores comerciales de MgO, CaO, SrO y BaO calcinados a distintas temperaturas (400, 600 y 800°C). La composición de la



mezcla modelo fue de 0,5%p/p de cada ácido y un contenido de 2,5%p/p de ácidos totales. Se varió la relación catalizador/NA, usando las siguientes relaciones: 1; 4; 7; 10; 20; 30 y 40 p/p%. El orden creciente de actividad para los catalizadores evaluados fue  $MgO > CaO > BaO \approx SrO$  como se muestra en la Figura V-2. Además, la actividad del MgO aumenta al aumentar la temperatura de calcinación [36].

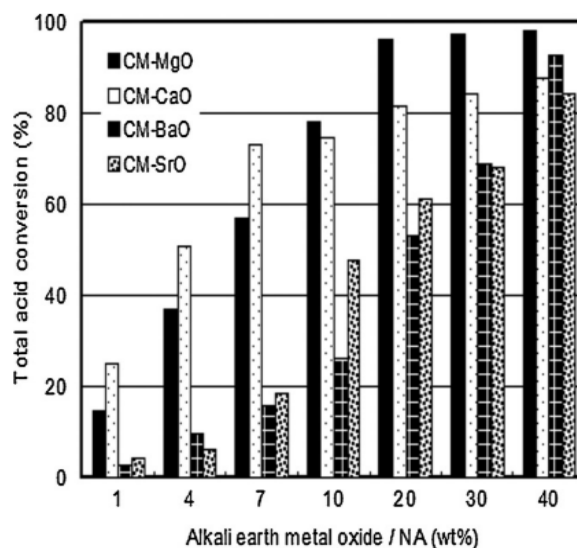


FIGURA V-2. DESCARBOXILACIÓN CATALÍTICA DE NA EN DODECANO CON ÓXIDOS METÁLICOS. REACCIÓN BATCH A 250°C [36]

Otros autores, como Ding et. al (2009) utilizaron varios óxidos de metales alcalino-térreos como MgO, CaO y BaO y ZnO como catalizadores para remover la acidez nafténica de un gas oil de alto vacío (HVG0) desde un valor de TAN inicial 4,1 a un valor final de 2,2. La relación másica de HVG0/catalizador fue de 10/100. En cuanto a los mecanismos de reacción, se presentaron diferencias entre cada material. Los óxidos de MgO y ZnO benefician principalmente la descarboxilación, en cambio cuando se ensayó el CaO, se favorecieron además los mecanismos de neutralización y cracking térmico. Por último, con el BaO se favorece la neutralización [37].

Zhang et al. (2006) investigaron la descarboxilación catalítica utilizando como sustrato una mezcla de compuestos modelos de NA y crudo ácido provisto por Chevron Texaco con catalizadores de MgO. Para la mezcla modelo se obtuvo más del 90% de conversión a 200°C en 4 h (Figura V-4) y para el crudo, en condiciones más severas, se alcanzó un 64,5% de reducción de TAN a 300°C en 3 h. Sobre el mecanismo de reacción, se concluye que podría ser complejo, implicando una serie

de reacciones, como neutralización, descarboxilación oxidativa y cetonización de ácidos carboxílicos [38].

En la actualidad se encuentran publicadas varias patentes estadounidenses para la mejora de crudos ácidos por procesos catalíticos:

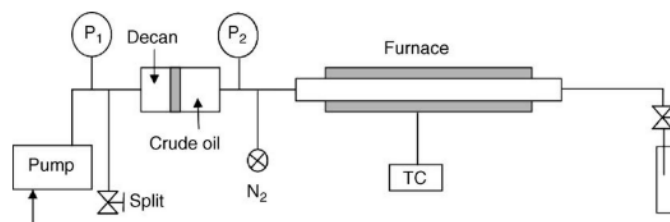


FIGURA V-3. ESQUEMA DEL SISTEMA DE REACCIÓN DE FLUJO DE LECHO FIJO FIJO [38]

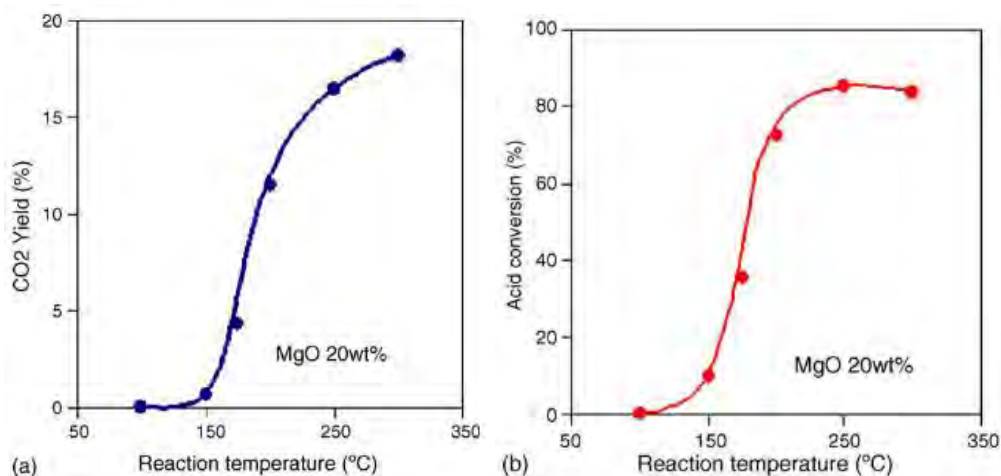


FIGURA V-4. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN SOBRE LA CONVERSIÓN DE ÁCIDO NAFTÓICO Y LA FORMACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN PRESENCIA DE MgO[38]

-US. Patente. N° 2018/0086988 A1. *Improved Method for the reduction in acidity in crude oils with a high naphthenic acid content by means of catalytic hydrogenation* [39].

Se describe un proceso de hidrogenación catalítica que permite la eliminación selectiva de ácidos nafténicos de crudos pesados y extra-pesados con una baja producción de sulfuro de hidrógeno.

El catalizador está formado por un soporte de tipo espinela de aluminio y/o magnesio-aluminio que tiene fases activas de Fe-Mo. El proceso de hidrogenación que usa catalizadores de Fe y/o Mo permite que se alcance un TAN de valor 1 en los crudos con TAN mayor que 4, reduciendo las reacciones no deseadas y prolongando la vida del catalizador.

-US. Patente. 2016 N° 9.295.957 B2. *Process to Reduce Acidity of Crude Oil*. Choi, Ki-Hyouk; Al-Shareef AlNasira-Qatif, A [40].

Esta invención relata el proceso para reducir la acidez de crudos de alta acidez por un tratamiento con agua supercrítica en presencia de un catalizador de óxido metálico hasta valores de TAN de al menos 0,3.

-US. Patente. N° 2006/0016723 A1. *Process to upgrade oil using metal*. Yongchun Tang; Aihua Zhang [41].

Describe las composiciones y métodos para el uso de óxidos metálicos para mejorar la calidad del crudo eliminando los ácidos nafténicos. En algunos casos, la conversión ocurre por una descarboxilación del ácido carboxílico para producir CO<sub>2</sub> y un segundo mecanismo se rige por el craqueo de hidrocarburos. Las reacciones fueron llevadas a cabo en el rango de temperatura desde 200 a 400°C por 4 h.

-US. Patente 2003. No. 6.547.957. *Process for upgrading a hydrocarbon oil*. Chakka Sudhakar, Katy; Mark Timothy Caspary, Glenham; Stephen Jude DeCanio, Katy [42].

Se publica un proceso de mejora por catálisis para tratar una alimentación de hidrocarburo para reducir el TAN y aumentar la gravedad API. Emplea catalizadores Co-Mo y Ni-Mo soportados en alúmina. El proceso incluye mezclar el catalizador de hidroprocesamiento con la alimentación de hidrocarburo para formar una suspensión espesa que luego se trata con hidrógeno a temperatura y presión moderadas en un reactor tubular. La formación de depósitos se minimiza o se evita.

-US Patente 1992. N° 5.164.497. *Decarboxilation processes using mixed metal oxide catalysts*. Stephen W. King, Scott Depot; Kurt D. Olson, Cross Lanes; Bernard C. Ream, Charleston, all of W. Va [43].

Esta invención se refiere a un proceso de descarboxilación que comprende poner en contacto un compuesto que contiene hidrógeno activo con un sintonizador de CO<sub>2</sub> en presencia de un catalizador de óxido metálico (Mg/Al 3/1) en condiciones efectivas para la descarboxilación.

Luego de la revisión bibliográfica sobre la eliminación de acidez en moléculas modelo y petróleo crudo se presentarán los resultados obtenidos durante la ejecución de esta Tesis Doctoral para la actividad catalítica en ácidos nafténicos representativos de los crudos de alta acidez.

## V.2-ADSORCIÓN

Dada la complejidad del sistema y de las posibilidades de reacciones que pueden ocurrir entre un sólido y los ácidos nafténicos, en principio se realizaron ensayos de adsorción a temperatura ambiente para determinar si los materiales estudiados en esta tesis son capaces de adsorber a los sustratos elegidos. Para ello, se realizaron adsorciones por duplicado para evaluar el comportamiento de los compuestos modelo: ácido benzoico (AB) y ácido ciclohexano carboxílico (ACHC). Como adsorbente, se utilizó la resina comercial básica, Amberlyst A-26 y el soporte MgO comercial calcinado a 500°C.

Los ensayos se llevaron a cabo según el procedimiento explicado en el Capítulo IV. Luego de separar el líquido sobrenadante del adsorbente, se cuantificaron los compuestos modelo mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (CG-FID). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V-1 y se expresan en porcentaje de ácido retenido en el adsorbente. Cabe mencionar que previo a los ensayos de adsorción también se analizó cromatográficamente el contenido de los ácidos en la solución inicial.

TABLA V-1. RESULTADOS DE ADSORCIONES PARA COMPUESTOS MODELO

Adsorbente	Reactivo	% Retención
A-26	AB	68,87
MgO	AB	27,90
A-26	ACHC	68,75
MgO	ACHC	69,81

En el caso del AB se puede observar que el porcentaje de retención ácida es mayor en el caso de la resina A-26 que para el MgO. En cambio, para el AHC la adsorción en A-26 y MgO presentó valores similares. El porcentaje de moléculas ácidas adsorbidas es considerable, demostrando que los materiales ensayados son capaces de retener a las moléculas modelo elegidas. Al utilizar la resina A-26, el porcentaje de retención de ambos ácidos resultó similar, indicando que la extensión del intercambio iónico solamente depende de la capacidad de la resina utilizada. En el caso del MgO la geometría de adsorción de las moléculas también influye en su grado de adsorción. La adsorción de la molécula saturada sobre la superficie oxidica fue más fuerte que para el anillo aromático, tal como se reportó en bibliografía [44, 45]. Sin embargo, los valores de eliminación ácida por catálisis que se presentarán a continuación son mayores.

### V.3-SISTEMAS DE REACCIÓN MODELO

En esta sección se muestran los resultados de las reacciones catalíticas que se llevaron a cabo con compuestos modelo a fin de seleccionar el catalizador más activo, así como los parámetros óptimos de reacción. Dicha condición operativa puede ser elegida como punto de partida en los estudios de eliminación ácida con muestras de cortes de petróleo y crudo de alta acidez que se informarán en el capítulo siguiente.

Teniendo en cuenta el análisis realizado en el Capítulo III, se seleccionaron como ácidos nafténicos modelos para este estudio los mismos que fueron utilizados para los ensayos de adsorción: ácido benzoico y ácido ciclohexano carboxílico.

En todos los casos considerados en esta sección, una vez finalizada la reacción, se separaron los productos líquidos del sólido por filtración. La fase líquida se analizó por medio de ensayos cromatográficos en un cromatógrafo gaseoso SHIMADZU GC-2014 con un detector de ionización en llama (FID) y en un cromatógrafo de gases/espectrómetro de masas SHIMADZU CG-MS QP2010 SE. Ambos cromatógrafos utilizan una columna capilar SUPELCO SPBTM-5 Fused Silica Capillary Column de 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m de espesor de película y el septum utilizado (Brown (221-48398-91)) soporta 300°C o más, cuyo uso fue necesario dado que la selección de la temperatura de los inyectores se realizó tomando en cuenta el alto punto de ebullición de los ácidos carboxílicos modelos. El método analítico desarrollado para una buena separación de los reactivos y productos se especifica en el ANEXO II.

El seguimiento cuantitativo de las reacciones se evaluó a través del porcentaje de ácido del compuesto modelo eliminado (% ácido eliminado) en la fase líquida analizada por cromatografía. El cálculo se realizó mediante la siguiente fórmula ec. V-3:

$$\% \text{ ácido eliminado} = \frac{C_{ai} - C_{af}}{C_{ai}} \times 100 \quad \text{ec. V-3}$$

donde,

$C_{ai}$  : concentración inicial de ácido

$C_{af}$ : concentración final de ácido

El estudio de la actividad catalítica se realizó para cada ácido carboxílico por separado, en primera instancia se estudió el ácido benzoico y se seleccionó el más activo de todos los catalizadores preparados. Luego, se realizaron los ensayos con el ácido ciclohexano carboxílico, donde se obtuvieron los primeros resultados para el sistema de flujo en operación continua.

### V.3.1-ÁCIDO BENZOICO

Los ensayos catalíticos para analizar la eliminación de acidez del AB, como una molécula modelo simple y aromática de ácido carboxílico, se realizaron en los micro-reactores batch descritos en el capítulo III.3.3.1. Los reactores se dispusieron en un horno-mufla, con agitación continua, siguiendo el procedimiento operativo descrito en dicha sección.

Se estudiaron diferentes variables operativas tales como: el efecto de la temperatura en un rango de 100 a 350°C, la reproducibilidad de los datos experimentales, el efecto del estado de oxidación de los catalizadores y se varió la relación ácido/catalizador.

#### V.3.1.2-EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para evaluar la actividad de los sistemas catalíticos se eligió el rango de temperatura entre los 100°C y los 350°C. Para cada temperatura los ensayos se realizaron por triplicado para analizar la reproducibilidad de los resultados. Antes de realizar las experiencias catalíticas la solución inicial de AB debió ser termostatzada a 40°C dada su baja solubilidad a temperatura ambiente.

En primera instancia se ensayaron los catalizadores: el MgO comercial y sus respectivas series de catalizadores metálicos (Ag/MgO, Ni/MgO y Cu/MgO) en sus tres concentraciones (1, 5 y 10%p/p).

Las temperaturas seleccionadas para el estudio fueron: 100°C, 150°C, 250°C, 300°C y 350°C. Las restantes condiciones operativas se mantuvieron constantes (Tabla V-2).

TABLA V-2. CONDICIONES OPERATIVAS DE REACCIÓN. SIENDO ME: Cu, Ni, Ag

Catalizador	$m_{cat}$	Solución inicial	Concentración	Volumen	tr
Me/MgO	4 mg	AB-nC <sub>10</sub>	1%P/V	1,5 mL	2 h
Me/MgO-Al	20 mg	AB-nC <sub>10</sub>	1%P/V	1,5 mL	2 h

En estas mismas condiciones se realizó un blanco de reacción, en ausencia de catalizador, para analizar la descarboxilación térmica. En la siguiente Tabla V-3 se muestran los resultados obtenidos y se puede notar que las conversiones alcanzadas son muy bajas para todo el rango de temperatura, llegando a un máximo a los 300°C. La caída en la conversión a 350°C se asocia con el craqueo del solvente y la consecuente concentración del ácido. En el mismo sentido, Zhang y colaboradores [44] reportan valores bajos para la conversión del ácido naftoico en dodecano en ausencia de catalizador, 3,6% y 5,9% para las temperaturas de 250°C y 300°C, respectivamente.

TABLA V-3. RESULTADOS PARA EL BLANCO DE REACCIÓN

Temperatura (°C)	100	150	250	300	350
%ácido eliminado	5,5	6,2	9,1	12,3	8,4

En la Figura V-5.a) se muestran los resultados catalíticos obtenidos con el MgO comercial previamente calcinado a 500°C durante 2 h. Estos resultados indican que a medida que aumenta la temperatura de reacción, el consumo de ácido benzoico es mayor y por ende se incrementa su conversión. Los análisis cromatográficos indican una disminución significativa del AB en la fase líquida luego de la reacción respecto de la solución inicial. Es considerable el incremento de eliminación ácida que se produce entre los 150°C y los 200°C, debido a que la conversión pasa de un 52,8% a 84,6%. Estos resultados muestran un comportamiento muy similar a la reportada por Zhang (2006) [38], que indican que la reacción principal ocurre en este intervalo. Sin embargo,

estos autores reportan un valor de conversión menor al 20% para el MgO y en esta tesis se logró más del 50% de ácido eliminado a 150°C. Luego, a altas temperaturas la conversión alcanza su máximo y permanece prácticamente constante, indicando que se ha llegado al equilibrio.

En la Figura V-5 b), c) y d) se muestran los resultados catalíticos para los sistemas metálicos Me/MgO con Me=Cu, Ni y Ag en sus tres niveles de concentración 1, 5 y 10%P/P. Las figuras representan las curvas de conversión catalítica de AB en función de la temperatura.

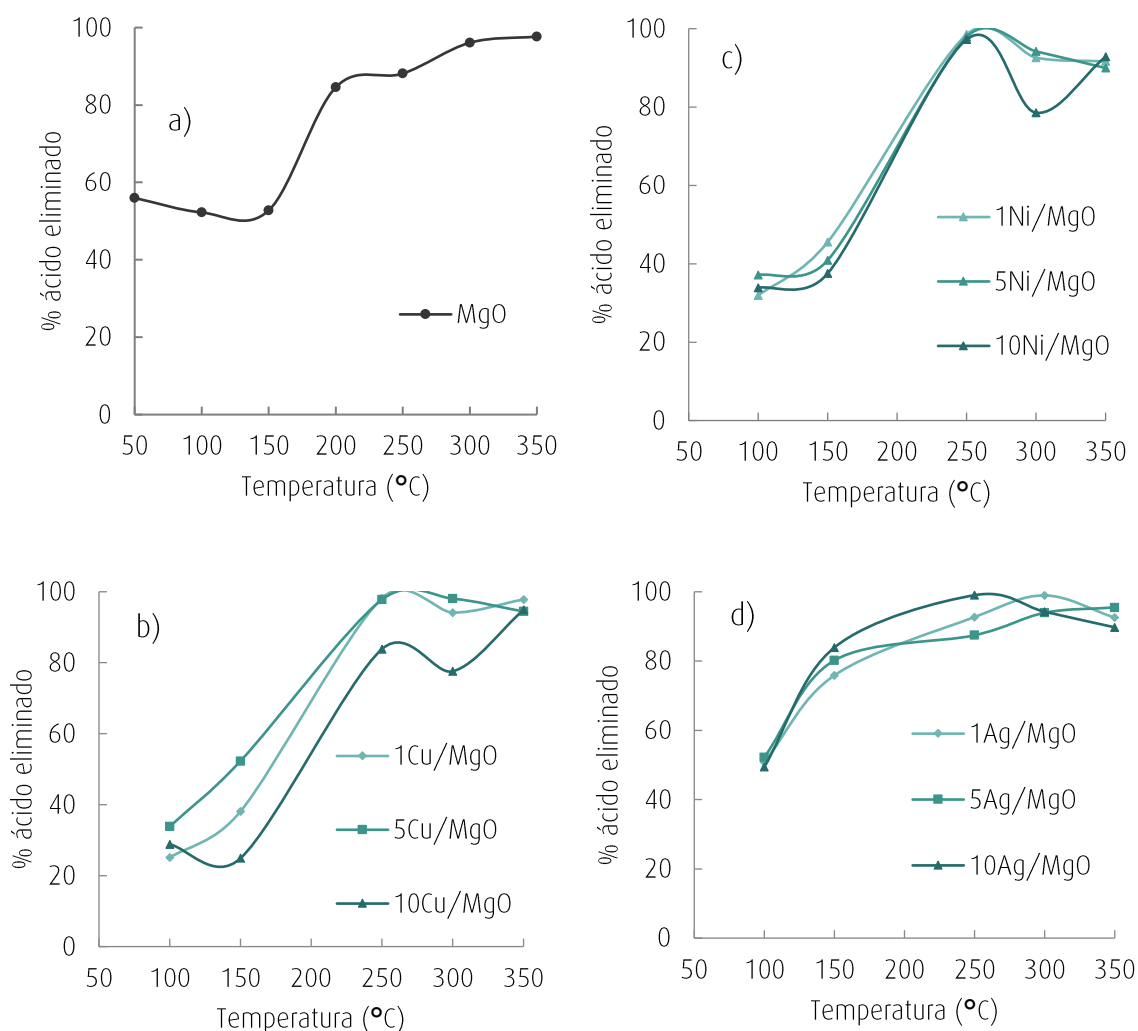


FIGURA V-5. ACTIVIDAD CATALÍTICA A DISTINTAS TEMPERATURAS PARA:  
A) MgO, B) SERIE Cu/MgO, C) SERIE Ni/MgO Y D) SERIE Ag/MgO



De los resultados se puede analizar lo siguiente:

- ▶ Dado que el blanco de reacción presenta valores bajos de conversión respecto a la actividad de los catalizadores, las conversiones se asocian a procesos catalíticos.
- ▶ El MgO presenta una buena actividad en el rango de temperaturas estudiado. En particular, para 150°C (temperatura finalmente seleccionada para los ensayos catalíticos) la conversión fue del 52,8%.
- ▶ Los tres sistemas de catalizadores que contienen fases metálicas presentan muy buena actividad, alcanzando conversiones cercanas al 100%.
- ▶ A la temperatura de 150°C, el sistema que presenta la mayor actividad es el de Ag/MgO. Estos catalizadores fueron los que presentaron la mayor área superficial, lo cual se favorecería la reacción en condiciones experimentales suaves.
- ▶ Los sistemas de Ni/MgO y Cu/MgO presentan un aumento importante de la conversión, de alrededor del 40%, entre los 150 y los 200°C, un incremento mayor que lo observado en el MgO que fue del 32%.

Teniendo en cuenta lo expuesto, se propone el rango entre 150 y 200°C como temperatura de trabajo, debido a que desde el punto de vista de la conversión de AB para este intervalo de temperatura se produce el incremento más alto en el grado de avance de la reacción.

En la Tabla V-4 se resumen los resultados de actividad obtenidos para las series de catalizadores de Ag/MgO, Cu/MgO y Ni/MgO a 150°C.

TABLA V-4. ACTIVIDAD CATALÍTICA A 150°C PARA MgO, Cu/MgO, Ni/MgO Y Ag/MgO

Catalizador	1%p/p	5%p/p	10%p/p
Ag/MgO	75,90	80,10	83,90
Cu/MgO	38,10	52,30	24,90
Ni/MgO	45,60	40,90	37,50

En vista de estos resultados, se selecciona la serie Ag/MgO para continuar con los estudios. Si bien el catalizador de 10Ag/MgO fue el más activo, la diferencia de conversión respecto al 1Ag/MgO no fue muy marcada, motivo por el cual se seleccionó este último catalizador para continuar con los estudios.

Finalmente, y teniendo presente que la etapa de laboratorio en la que se focalizó el desarrollo de esta Tesis Doctoral debe proveer condiciones favorables para el escalado industrial, es de gran interés proponer un catalizador sencillo con el menor contenido de metal, pero con buena actividad. Desde este punto de vista, el catalizador de 1Ag/MgO reúne las condiciones requeridas.

### V.3.1.2-EFECTO DE LA MASA DE ÁCIDO

Con el objeto de examinar la influencia de la masa del ácido AB sobre la performance del catalizador MgO comercial, se diseñaron ensayos variando la relación ácido/catalizador. Para ello, se llevaron a cabo una serie de reacciones manteniendo fija la carga de catalizador y aumentando la concentración de AB en la solución inicial (concentración inicial).

Se emplearon las siguientes concentraciones iniciales de AB: 1, 2, 4 y 8% p/v en una solución de n-C<sub>10</sub>, lo que equivale a una relación mg AB/mg catalizador de 4, 8, 16 y 32, respectivamente. Estas relaciones se seleccionaron a partir del estudio bibliográfico [38]. En un ensayo típico, se cargaron 7,4 mg de catalizador en cada micro-reactor y un volumen de 3 mL de solución inicial. La temperatura de operación fue de 250°C, dado que en este punto se llega al máximo de conversión. El tiempo de reacción fue de 2 h.

Una vez finalizada la reacción, se extrajo por filtración la fase líquida y se agregó el volumen necesario de solvente (n-C<sub>10</sub>) hasta obtener una concentración adecuada para solubilizar el AB y poder analizarlo por cromatografía gaseosa CG-FID.

En la Tabla V-5 se presentan los resultados obtenidos. Se concluye que para una relación masa de AB/masa de catalizador de 8 se alcanza la eliminación prácticamente completa del AB, con lo que se infiere que todos los sitios activos del MgO han sido ocupados por el ácido. Teniendo en cuenta este fenómeno, se selecciona la menor concentración de la solución inicial de ácido para evaluar el proceso catalítico sin saturar los sitios del catalizador por el propio proceso de adsorción.

TABLA V-5. RESULTADOS PARA EL SOPORTE MgO COMERCIAL A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE AB.

%P/V de AB	mg AB/mg catalizador	%X <sub>AB</sub> en MgO
1%	4	88
2%	8	94
4%	16	83
8%	32	16

### V.3.1.3-ANÁLISIS DE LA FASE LÍQUIDA POR CG-EM

Con el objetivo de identificar posibles productos de reacción y brindar algún indicio sobre los mecanismos de reacción, se realizaron ensayos cuali-cuantitativos de la fase líquida luego de ser sometida a tratamientos térmicos y catalíticos. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo gaseoso provisto con un detector de espectrometría de masa (CG-EM). Estos análisis fueron llevados a cabo en el laboratorio de analítica de YPF- Tecnología (Y-TEC).

En términos generales para todos los catalizadores, de los cromatogramas observados se extrae lo siguiente:

- ▶ No se observó la aparición de benceno como producto de reacción en ninguno de los catalizadores ensayados, con excepción del catalizador 10Cu/MgO donde se encontraron trazas del compuesto para las reacciones realizadas a altas temperatura.
- ▶ En los cromatogramas no existen evidencias de señales cromatográficas cuyas áreas sean lo suficientemente grandes como para que puedan vincularse con un único producto de reacción mayoritario, y a su vez, se relacione con la desaparición del pico del AB.
- ▶ Existen trazas que evidencian la existencia de productos de reacción tales como: tolueno, undecano, dodecano y otros hidrocarburos saturados ramificados (2-etiloctano, por ejemplo).
- ▶ A temperaturas  $\geq 300^{\circ}\text{C}$  aparecen numerosos productos de reacción que pueden asociarse a procesos de craqueo.

Dada la complejidad de los cromatogramas, se define como producto de interés a un conjunto de compuestos con las mismas características en sus grupos funcionales. En la Tabla V-6 se listan los conjuntos de compuestos encontrados. Cabe destacar que este análisis está confeccionado sobre una cantidad de trazas de productos, dado que la mayor cantidad de producto se encuentra en fase sólida.

TABLA V-6. GRUPOS DE COMPUESTOS HALLADOS COMO PRODUCTOS POR CG-EM.

Grupo de compuestos
Hidrocarburos Saturados lineales (HSL)
Hidrocarburos Saturados Ramificados (HSR)
Alquenos
Cicloalcanos
Hidrocarburos Aromáticos
Tolueno
Cetonas
Ácidos Carboxílicos
Aldehídos
Alcoholes
Otros Compuestos Oxigenados

A continuación, se realiza un análisis minucioso sobre cada catalizador para todo el rango de temperatura de reacción ensayado. Se calcula un parámetro porcentual relativo sobre la formación de productos teniendo en cuenta los grupos de compuestos definidos en la tabla anterior, como el porcentaje de producto de interés en relación al total de producto identificado en los cromatogramas como se formula en la siguiente expresión ec. V-4:

$$\% \text{ Relativo de productos} = \frac{\text{área de producto } X}{\text{área total de productos}} \quad \text{ec. V-4}$$

dónde,

-área de producto X: representa el área cromatográfica del producto de interés

-área total de productos: representa la sumatoria de todas las áreas de los productos

En la Figura V-6 se representa el porcentaje relativo de productos para el catalizador 1Cu/MgO a los 150, 250 y 300°C. Se observa que a altas temperaturas comienza la formación de cetonas. En cambio, a temperaturas menores se evidencia la formación de hidrocarburos saturados lineales (HSL) y ramificados (HSR).

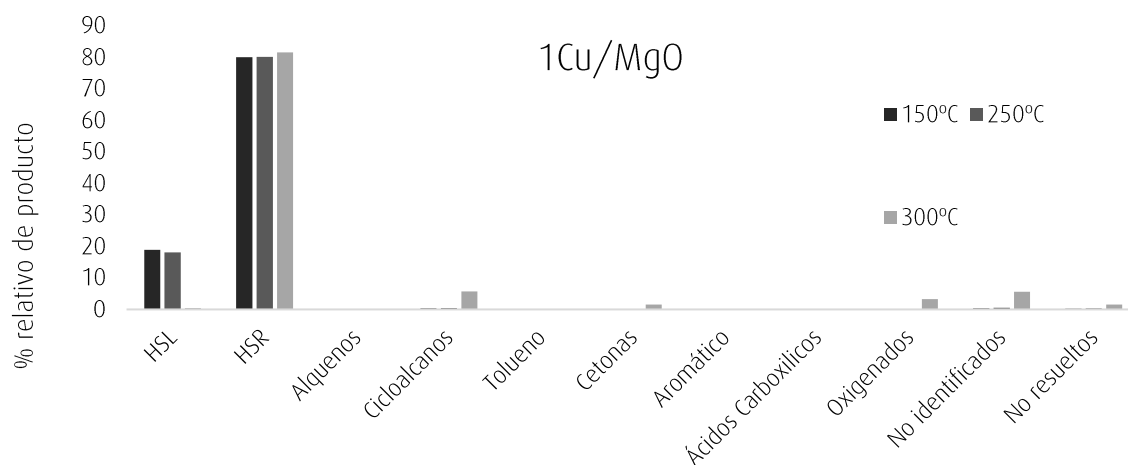


FIGURA V-6. ANÁLISIS CG-MS: 1Cu/MgO.

En la Figura V-7 se muestra el porcentaje relativo de productos para el catalizador 1Ag/MgO. A temperaturas de 100 y 150°C no se evidencia formación de cetonas, sino que recién a los 250°C comienza a aparecer el pico característico. Además, a 350°C se observan en los cromatogramas varios picos de pares que representan el alcano y su alqueno correspondiente de C6 a C9 (no mostrados).

En la Figura V-8 para el catalizador 1Ni/MgO se identifica en los cromatogramas que a los 250°C comienza la formación de cetonas de cadenas de C10, que logran definirse a altas temperaturas. De manera similar a los casos anteriores, a 350°C es evidente la generación de alcanos y su respectivo alqueno de cadenas de C7 a C10.

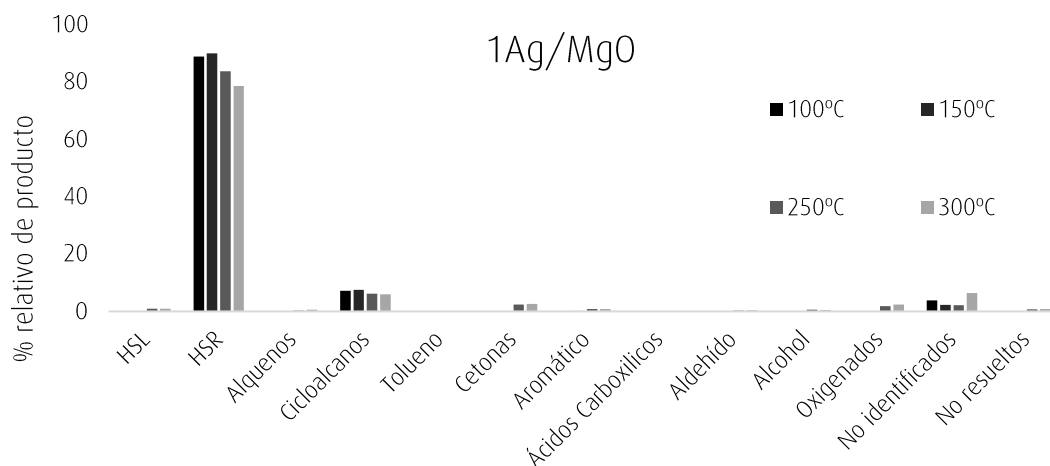


FIGURA V-7. ANÁLISIS CG-MS: 1Ag/MgO.

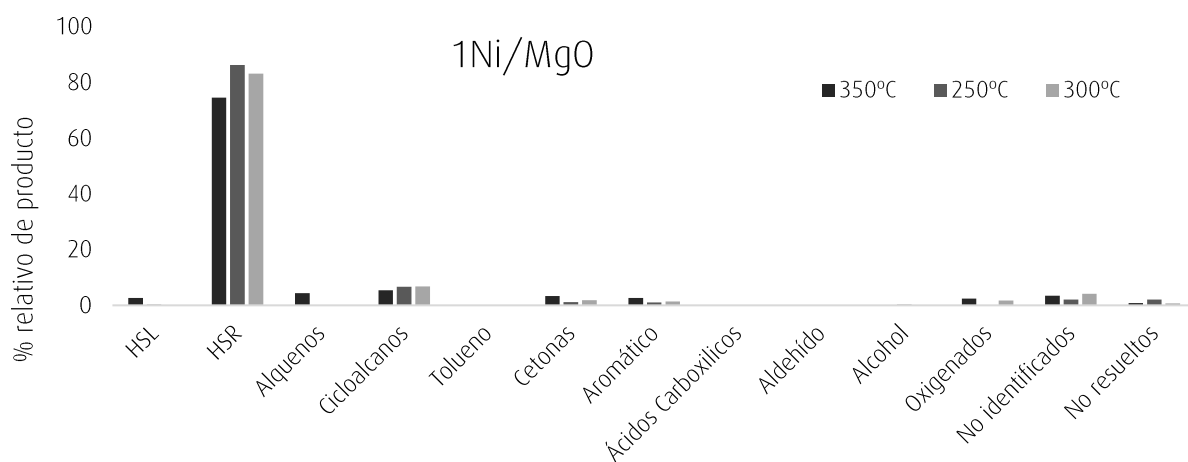


FIGURA V-8. ANÁLISIS DE CG-MS 1Ni/MgO.

### V.3.1.4-REPRODUCIBILIDAD DE DATOS

En esta sección se informa la confiabilidad en la repetitividad de los resultados informados a lo largo de este trabajo. Para ello, se evalúa la respuesta del sistema de reacción cuando se llevan a cabo simultáneamente una serie de experimentos en idénticas condiciones. Teniendo en cuenta los resultados logrados en la sección 3.2.1 y 3.2.2 se eligieron las condiciones de reacción y el tipo de material a utilizar.

Se realizaron reacciones por triplicado en los micro-reactores batch dado que esta configuración brinda la posibilidad de colocar varias muestras en cada ensayo térmico. Para cada

experimento se cargó una solución de AB al 1%p/v en n-decano utilizando como catalizador 1Ag/MgO. También se midió la actividad para el soporte MgO comercial.

Para todos los casos se eligió 150°C como temperatura de reacción, un tiempo de reacción de 2 h y un volumen de 1,5 mL de solución de AB. Manteniendo la relación ácido/catalizador constante, se cargó 4 mg de masa de catalizador.

Las muestras de salida de reacción se filtraron y la fase líquida se analizó por cromatografía gaseosa con detector de ionización en llama según ANEXO II. Se calculó la conversión para cada ensayo realizado.

En la Tabla V-7 se informan las conversiones obtenidas en función del porcentaje de ácido eliminado y el promedio calculado para los tres ensayos realizados. También, se informa el error relativo ( $\Delta\epsilon$ ) calculado como se muestra en la ec. V-5:

$$\Delta\epsilon = \frac{(\%X_{ABID} - \%X_{ABpromedio})}{\%X_{ABpromedio}} * 100 \quad \text{ec. V-5}$$

TABLA V-7. REPRODUCIBILIDAD DE DATOS PARA EL ÁCIDO BENZOICO.  
T=150°C y tr=2h. ID: número de ensayo

Catalizador	ID	%X <sub>AB</sub>	$\Delta\epsilon$
MgO comercial	A-160	49,0	3,9%
	A-161	54,0	5,9%
	A-162	50,0	2,0%
	Promedio	51,0	
1Ag/MgO	A-121	83,3	0,5%
	A-122	84,6	1,1%
	A-123	83,1	0,7%
	Promedio	83,7	

### V.3.1.5-EFECTO DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL METAL

Con el propósito de analizar la influencia del estado de oxidación del metal soportado, se realizó un proceso de oxidación de los precursores de los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción.

Los catalizadores seleccionados para este estudio fueron: Ag/MgO, Cu/MgO y Ni/MgO en dos niveles de concentración (5 y 10%p/p). El pre-tratamiento para obtener las especies metálicas oxidadas consistió en una calcinación de los precursores en mufla a 500°C durante 2h.

Luego, se realizaron reacciones por duplicado para cada material en los micro-reactores batch con soluciones al 1%p/v de AB en n-C<sub>10</sub>, utilizando un volumen de 1,5 mL y 4 mg de masa de catalizador durante 2 h de reacción. Los ensayos se realizaron para las temperaturas pre-seleccionadas entre 150°C y 250°C.

En la Tabla V-8 se muestran los resultados de las conversiones obtenidas del análisis de la fase líquida por cromatografía CG-FID para las temperaturas de 150°C y 250°C. De los resultados de las conversiones calculadas a la temperatura de 150°C se observa que la actividad de los catalizadores de plata y níquel oxidados es menor respecto de la actividad que presenta el soporte comercial (Figura V-5 a). Por otro lado, para el catalizador de cobre la actividad es similar.

Teniendo en cuenta los resultados de actividad para los catalizadores reducidos se observa que, para la serie de catalizadores de plata, se mejora significativamente la performance catalítica cuando se somete al catalizador a un tratamiento de reducción, observándose un aumento en la conversión de AB desde 29,2 (oxidado) hasta 83,9 (reducido) para el catalizador 10Ag/MgO a 150°C. En el caso de la serie de cobre, analizando el catalizador 10Cu/MgO se ve que la oxidación de la fase activa promueve la conversión del AB y, finalmente para la serie de níquel, la conversión no varía sensiblemente con el estado de oxidación del níquel.

TABLA V-8. RESULTADOS DE LAS CONVERSIONES OBTENIDAS PARA LOS CATALIZADORES OXIDADOS Y REDUCIDOS.

Catalizador	%X <sub>AB</sub>		Catalizador	%X <sub>AB</sub>	
	150°C	250°C		Reducidos	150°C
5Ag/MgO	37,9	99	5Ag/MgO	80,2	87,5
10Ag/MgO	29,2	96	10Ag/MgO	83,9	99
5Cu/MgO	52,8	99	5Cu/MgO	52,3	97,8
10Cu/MgO	67,1	96,2	10Cu/MgO	24,9	83,8
5Ni/MgO	45	98,1	5Ni/MgO	40,9	97,9
10Ni/MgO	32,8	93,2	10Ni/MgO	37,5	97,2



En el caso de una mayor temperatura de reacción (250°C) se observa que el efecto del estado de oxidación no tiene influencia debido a que a esa temperatura se alcanza una conversión de prácticamente 100%, independientemente del estado de oxidación del metal.

### V.3.1.5-ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR SOPORTADO SOBRE ALÚMINA

Dado que los resultados obtenidos para los sistemas analizados previamente fueron promisorios, se prepararon sistemas utilizando alúmina como soporte. Se realizaron las reacciones catalíticas con dos óxidos MgO-Alúmina en dos niveles de concentración de MgO: 10 y 20% p/p de MgO. Los ensayos se realizaron por triplicado a la temperatura de reacción de 150°C. En la Tabla V-9 se muestran los resultados de la conversión ácida alcanzada luego de 2 h de reacción y con una carga de catalizador de 20 mg para mantener la relación mg AB/mg catalizador igual a 4.

TABLA V-9. RESULTADOS CATALÍTICOS PARA LOS CATALIZADORES 10MgO-Al, 20MgO-Al y 1Ag/MgO-Al (T=150°C, tr=2 h)

Catalizador	Conversión ácida
10MgO-Al	54,3
20MgO-Al	65,6
1Ag/10MgO-Al	50,6

Como era de esperar, a medida que aumenta el contenido de MgO se incrementa la actividad del catalizador. Mientras que el catalizador másico MgO alcanzó una conversión de AB del 52,8%, para el catalizador 20MgO-Al se alcanzó un valor de 65,6% de conversión. Vale mencionar que en ambos casos la masa de MgO presente en las muestras fue la misma (4 mg). La dispersión de la fase MgO sobre alúmina condujo a la obtención de un catalizador más activo. El agregado de plata no genera una mejora adicional al sistema, como lo hizo para los catalizadores de Ag/MgO.

Resumiendo, se ha logrado un material sólido que ofrece muy buena actividad a una temperatura de reacción moderada (150°C) y con un gran potencial en la aplicación en las reacciones con muestras de crudo. Además, desde el punto de vista operativo, este catalizador

mixto debería generar una menor pérdida de carga en el sistema de flujo continuo debido a que su granulometría es de malla 100-60, lo que evitaría que se formara un tapón en el lecho.

### **V.3.2-ÁCIDO CICLOHEXANO CARBOXÍLICO**

Una vez obtenidos los resultados de actividad catalítica para el AB se procedió a estudiar la reacción de eliminación de acidez con un ácido cíclico saturado, como es el ácido ciclohexanocarboxílico (ACHC).

Se realizaron los ensayos catalíticos para el ACHC en el sistema de reacción consistente en micro-reactores batch en un horno-mufla, con agitación continua, siguiendo el procedimiento operativo descrito en el capítulo III. En esta configuración se estudió el efecto de la temperatura en un rango de 100 a 250°C y la reproducibilidad de los datos experimentales.

Además, con una solución de esta molécula modelo se puso a punto el sistema de reacción en flujo para poder aplicarlo con muestras de cortes y crudo de petróleo como se analizará en el capítulo VI.

#### **V.3.2.1-EFECTO DE LA TEMPERATURA**

Para el estudio de la influencia de la temperatura sobre la conversión del ácido ciclohexano carboxílico se seleccionaron las temperaturas de 100, 150 y 250°C. No se realizaron ensayos a temperaturas mayores dado que fueron tenidos en cuenta los resultados obtenidos para el ácido benzoico, donde a partir de los 250°C la eliminación ácida alcanzaba un máximo y a mayores temperaturas comenzaban a ocurrir las reacciones de craqueo del solvente.

Las reacciones fueron llevadas a cabo por triplicado en micro-reactores batch. Para cada ensayo se colocó 1,5mL de una solución 1%p/v de ACHC, se cargó 4 mg de masa de catalizador para los soportes de MgO y la serie metálica Ag/MgO y 20mg para los catalizadores mixtos de MgO-Al. En esta sección se emplearán los catalizadores soportados sobre el óxido mixto 10MgO-Al, dado que como fue presentado en la sección V.3.1.5 al duplicar el porcentaje soportado de MgO sólo se incrementa aproximadamente un 10% la actividad.

En las Figura V-9. a) y b), se muestra la actividad catalítica obtenida luego de calcular el % de ácido eliminado en la fase líquida. De las curvas observamos que:

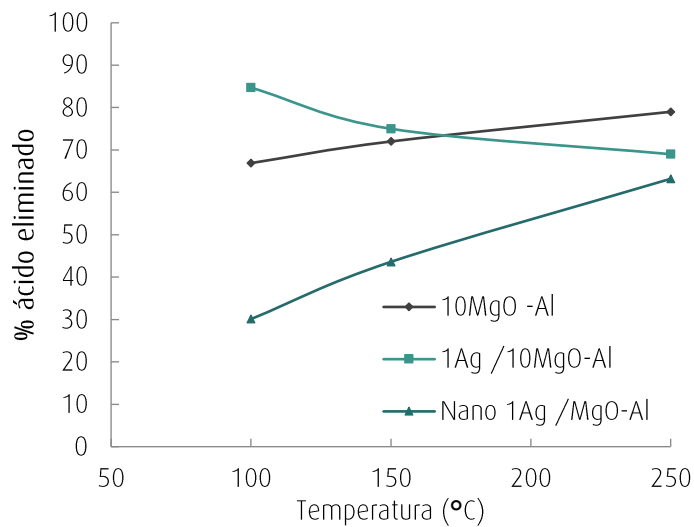
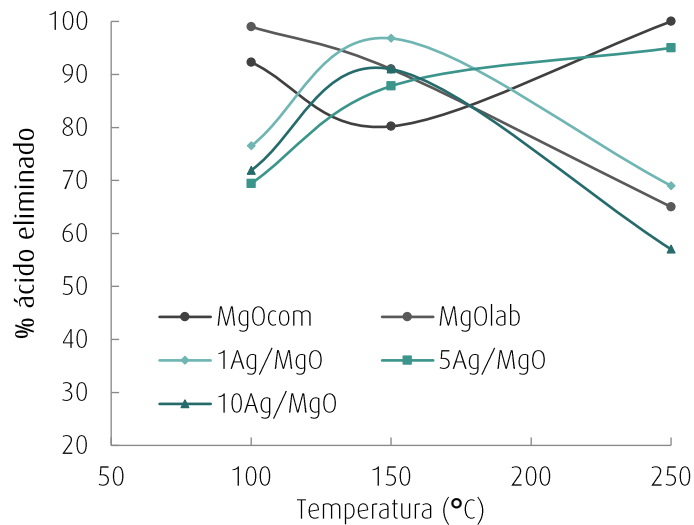


FIGURA V-9. ACTIVIDAD CATALÍTICA A DISTINTAS TEMPERATURAS PARA:

A) CATALIZADORES A BASE DE MgO, B) CATALIZADORES A BASE DE 10MgO-Al

- ▶ A baja temperatura (100°C) las conversiones más altas se obtienen para los soportes MgO comercial y sintetizado, alcanzando valores de 92 y 99%, respectivamente. La actividad para el MgO-Al disminuye en casi un 30% respecto del MgO comercial. Al ser el ACHC una molécula saturada, su centro de interacción más fuerte con la superficie del catalizador es el grupo ácido. Evidentemente, la acidez de la alúmina genera una cierta repulsión, provocando una menor conversión del ácido, aún tratándose de un catalizador con el doble de área superficial (138 m<sup>2</sup>/g para el 10MgO-Al vs. 65 m<sup>2</sup>/g para el MgO).
- ▶ Para los catalizadores metálicos 1, 5 y 10Ag/MgO la conversión ácida se incrementa entre los 100 y 150°C. Un posterior aumento de la temperatura genera una caída de actividad para los catalizadores 1Ag/MgO y 10Ag/MgO. Es de destacar la alta actividad (96,8%) que presenta el catalizador de baja carga metálica, el 1Ag/MgO a 150°C.
- ▶ El catalizador MgO-Al presenta alta actividad (72%) a 150°C, ligeramente menor a la obtenida con el MgO comercial (80%). Esto indica que a esta la actividad se favorece cuando el MgO se encuentra dispersado sobre la alúmina.
- ▶ El catalizador metálico nano1Ag/MgO-Al presenta una baja actividad (43,6%) a 150°C, en cambio el catalizador 1Ag/MgO-Al arroja un valor de 75%, similar al obtenido con el MgO-Al solo.

#### V.3.2.2-REPRODUCIBILIDAD DE LOS RESULTADOS EN REACTOR BATCH

De la misma manera que se demostró la reproducibilidad de datos para la molécula modelo AB en la sección V.3.1.3, se efectuó el análisis para el ácido ciclohexanocarboxílico (ACHC).

Se realizaron reacciones por triplicado en los micro-reactores batch cargando 1,5mL de una solución de concentración inicial 1%p/v de ACHC en n-C<sub>10</sub>. Se usó una masa de catalizador de 4mg a una temperatura de 150°C durante 2 h. Los catalizadores testeados en este caso fueron el soporte MgO comercial y el MgO sintetizado, además del catalizador metálico 1Ag/MgO.

En las siguiente Tabla V-10 se muestran los resultados obtenidos del análisis por cromatografía gaseosa CG-FID.

TABLA V-10. REPRODUCIBILIDAD DE DATOS PARA EL ACHC.  
(T=150°C y tr=2 h). ID: número de ensayo

Catalizador	ID	%X <sub>ACHC</sub>	Δε
MgO comercial	A-163	72	8,28%
	A-164	78	0,64%
	A-165	85,5	8,92%
	Promedio	78,5	
MgO sintetizado	A-177	84	8,70%
	A-178	97	5,43%
	A-179	95	3,26%
	Promedio	92	
1Ag/MgO	A-124	99,1	2,34%
	A-125	99,4	2,65%
	A-126	92	4,99%
	Promedio	96,8	

Del mismo modo que en el caso del AB, la repetitividad de los resultados arroja errores dentro de los límites cromatográficos aceptados, entre 5-7%.

### V.3.2.3-ACTIVIDAD CATALÍTICA OBTENIDA EN REACTOR DE FLUJO

Se realizaron reacciones en el sistema de flujo continuo, construido con un reactor de lecho fijo (RLF) como se explica en el capítulo III. El objetivo de estos ensayos es evaluar la operación del sistema con y sin recirculación para la molécula modelo ACHC y el catalizador 10MgO-Al.

El catalizador 10MgO-Al fue seleccionado teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los micro-reactores batch y considerando que su tamaño de partícula de malla 100-60 evitaría una alta pérdida de carga en el RLF y un posible taponamiento de flujo.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo las reacciones fueron para una temperatura de reacción de 150°C, una masa de catalizador de 500 mg, el volumen de la solución modelo inicial fue de 40 mL y la concentración de 1%p/v de ACHC en n-C<sub>10</sub>. El reactor continuo se operó con una recirculación del 100% para aumentar el contacto entre el catalizador y la muestra, para

lo que se calcula para cada reacción la cantidad de ciclos con la ec.V-6, cada ciclo representa el paso de la totalidad del fluido por el lecho catalítico.

$$n_{ciclos} = \frac{Q \cdot tr}{Vi} \quad \text{ec. V-6}$$

donde,

$Q$ : caudal (mL/min)

$tr$ : tiempo de residencia (h)

$Vi$ : volumen inicial (mL)

En la Tabla V-11 se listan los resultados de actividad catalítica para cada catalizador, con y sin recirculación del flujo.

TABLA V-11. CONVERSIÓN DE ACHC EN REACTOR DE LECHO FIJO. T=150°C.

CASO 1: SIN RECIRCULACIÓN

Catalizador	Q (mL/min)	tr (h)	%X <sub>ACHC</sub>
MgO-Al	0,5	5	8
MgO-Al	0,5	5	11

CASO 2: CON RECIRCULACIÓN

Catalizador	Q (mL/min)	tr (h)	n <sub>ciclos</sub>	%X <sub>ACHC</sub>
MgO-Al	1	1	1,5	11
MgO-Al	1	3	4,5	33
MgO-Al	1	5	7,5	38

De los resultados se halla que el sistema sin recirculación con un caudal de 0,5 mL/min elimina un porcentaje muy bajo del ácido a tratar (8 y 11%) a un tiempo de residencia de 5 h. Luego, al cambiar la operación a recirculación del 100%, es decir flujo semi-continuo se logra aumentar la conversión de ACHC a 38% en 5 h de reacción. Además, se observa que al disminuir el tiempo de residencia también disminuye la conversión ácida, dado que el número de ciclos disminuye y la solución se pone en contacto con el lecho una menor cantidad de veces.

### V.3.3-ÁCIDO 4-PENTILCICLOHEXANO CARBOXÍLICO

En el caso del compuesto modelo ácido 4-pentilciclohexano carboxílico (APCHC), se realizaron reacciones siguiendo las condiciones operativas anteriormente ensayadas tales como: una solución de concentración inicial 1%p/v de APCHC en n-C<sub>10</sub>, una temperatura de 150°C y 2 h de tiempo de reacción. Se emplearon los catalizadores 1Ag/MgO y MgO comercial

En Tabla V-12 se presentan las conversiones calculadas en base a los resultados conseguidos y analizados por cromatografía gaseosa CG-FID.

TABLA V-12. CONVERSIONES PARA APCHC. T=150°C, tr=2h

Catalizador	%X <sub>ACHC</sub>
MgO com	39
1Ag/MgO	80

Al igual que en el caso del ACHC, el agregado de Ag condujo a un aumento de la conversión, que en el caso del APCHC resultó ser mucho más importante.

### V.3.4-ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA CATALIZADORES A BASE DE CaO-Al PARA LA ELIMINACIÓN DE AMBAS MOLÉCULAS MODELO

Se ensayaron catalizadores soportados en CaO-Al para evaluar el efecto del cambio de metal alcalino-térreo en la conversión de los ácidos carboxílicos modelos (AB y ACHC)

Se realizaron reacciones en los microreactores batch para los catalizadores de CaO-Al y 1Ag/CaO-Al en las mismas condiciones que fueron llevadas a cabo para la serie MgO-Al. Las condiciones de operación fueron: 150°C de temperatura, un tiempo de reacción de 2 h y un volumen de solución modelo de AB y ACHC de 1,5mL.

La actividad que presentaron estos catalizadores para la eliminación de ambas moléculas modelo fue menor a la obtenida con el MgO-Al (según los resultados presentados en la sección V.3.1 y V.3.2). Estos resultados coinciden con los reportados por H-Y. Oh et al. quienes encontraron que el MgO fue más activo que el CaO para la eliminación de ácidos nafténicos [36].

El catalizador CaO-Al presenta una conversión mayor para la eliminación de la molécula de AB respecto a ACHC, esto puede deberse a la naturaleza aromática del compuesto. Marcando una diferencia al comportamiento observado con el sistema MgO-Al.

Por otro lado, el catalizador 1Ag/CaO-Al resultó más activo que el CaO-Al, indicando la influencia de la fase metálica.

TABLA V-13. ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA CaO-Al Y 1Ag/CaO-Al. T=150°C, tr=2h.

Catalizador	%X <sub>ACHC</sub>	%X <sub>AB</sub>
-	5	6
CaO-Al	22	36
1Ag/CaO-Al	39	39

#### V.4-CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se han presentado los resultados de la actividad catalítica para las moléculas modelo. De estos ensayos se definen las condiciones operativas óptimas para la reacción en batch: temperatura de reacción 150°C, tiempo de reacción 2h y relación ácido/catalizador: 4. Estos parámetros serán considerados como puntos de partida para las reacciones con las muestras de cortes y crudo de petróleo cuyos resultados se muestran en el siguiente capítulo.

Además, en el estudio llevado a cabo con moléculas modelo, se ha logrado determinar algunos productos de reacción (al nivel de trazas en fase líquida) agrupándolos por grupos funcionales. Con ello, se calculó un porcentaje relativo de la cantidad total de productos formados.

En cuanto al sistema de flujo continuo, se realizaron reacciones en el reactor de lecho fijo, determinándose que era necesaria la recirculación de un 100%. En el siguiente capítulo se profundizará sobre este sistema de reacción.

Todos los catalizadores fueron activos en la reacción de eliminación de ácidos modelos. Se observó que la fase activa metálica plata promueve favorablemente la eliminación de estos ácidos.



Los catalizadores máscicos MgO y Ag/MgO han presentado una conversión levemente mayor respecto a los catalizadores soportados de MgO-Al. Sin embargo, la desventaja operativa que presentan por su estructura demasiado fina hace que la operación sea más dificultosa y para los siguientes estudios con muestras de crudo de alta viscosidad puede presentar elevadas pérdidas de carga en el reactor de lecho fijo.

Por ello, se seleccionan los catalizadores 1Ag/MgO-Al y el MgO-Al para continuar los ensayos de las muestras de corte de petróleo y crudo dado que ofrecieron buena performance catalítica, con valores de actividad altos a una temperatura de reacción baja.

A modo de resumen, en la Figura V-10 se presentan los principales resultados obtenidos para las moléculas modelo AB y ACHC en la reacción de eliminación de acidez en los micro-reactores batch a 150°C durante 2h.

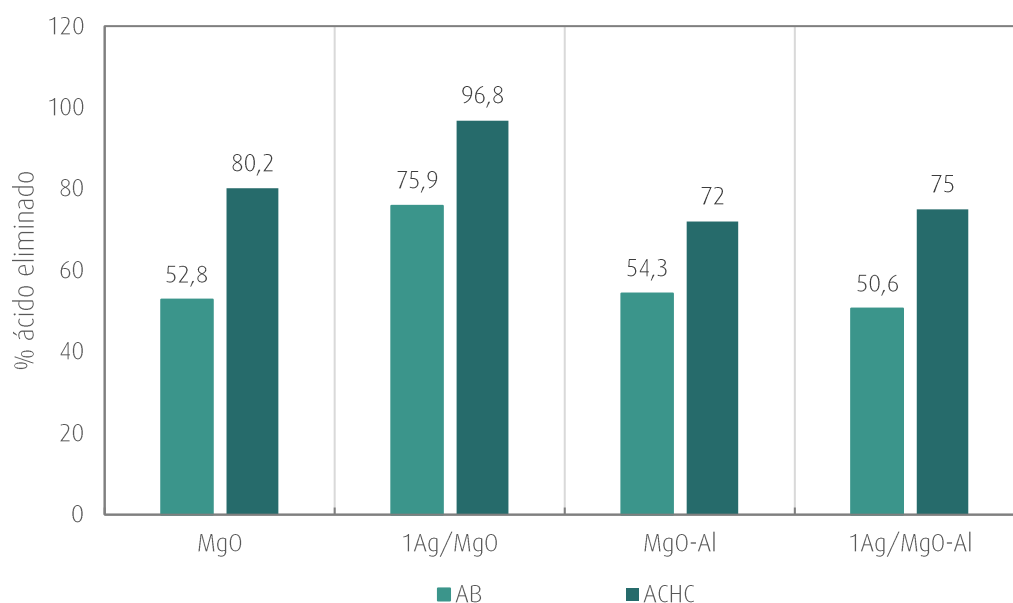


FIGURA V-10. ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA AB Y ACHC. T=150°C, tr=2h.

## V.5-REFERENCIAS

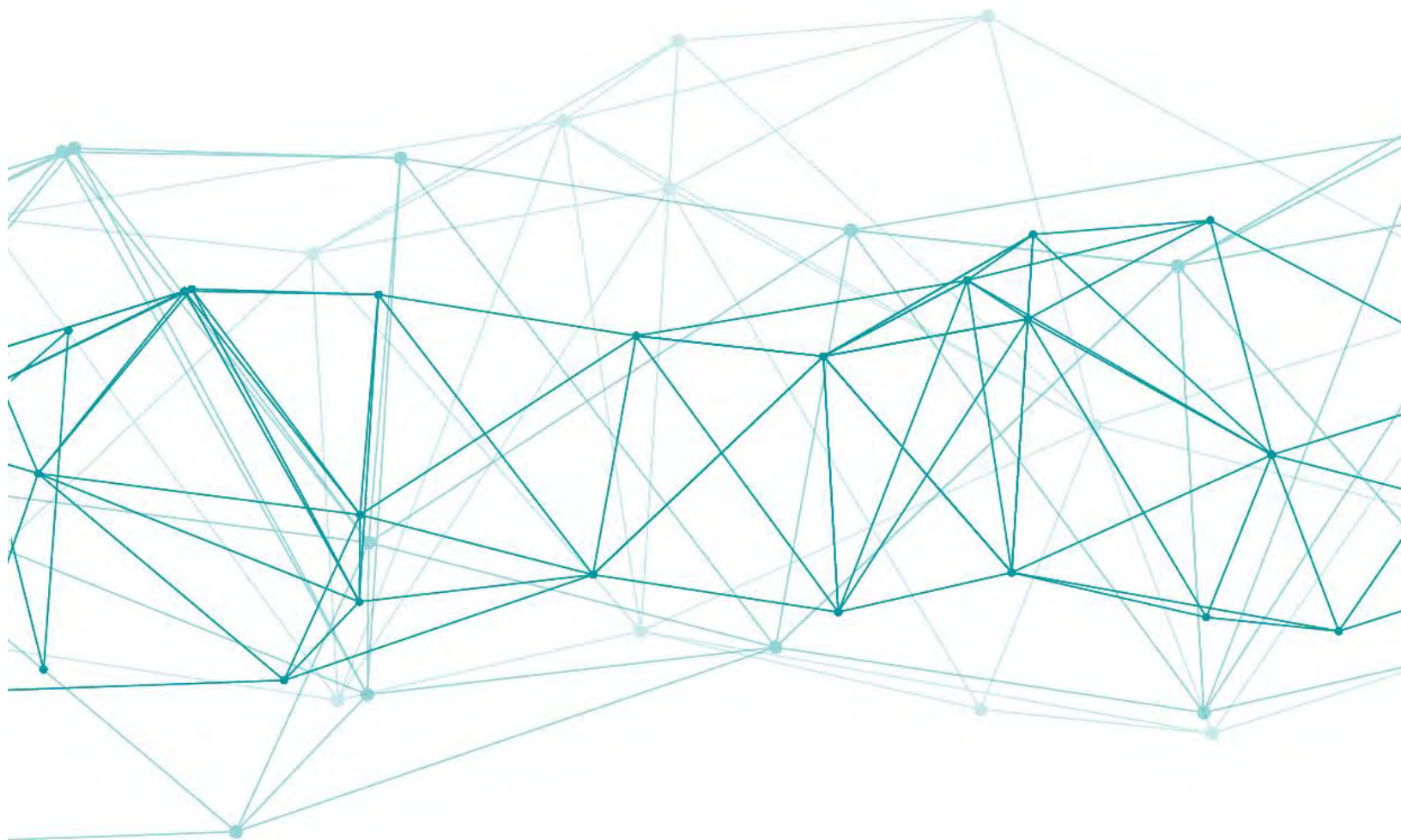
- [1] Speight, J. G. (2014). *High Acid Crudes, High Acid Crudes*. doi:10.1016/C2013-0-18868-X
- [2] Carugo, M.; Olsen, T. (2016). *Emerson Process Management*
- [3] Kane, R. D.; Cayard, M. S. (2002). A Comprehensive Study on Naphthenic Acid Corrosion, *Corrosion* 2002, No. 02555, 02555. doi:10.1021/jf050415+
- [4] Alcántara Reina, H. (2014). *Estudio del ataque de ácidos nafténicos en las unidades de crudo y vacío de la refinería CEPESA Gibraltar-San Roque*. ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALGECIRAS
- [5] Bota, G. M.; Qu, D.; Nestic, S.; Wolf, H. A. (n.d.). *NAPHTHENIC ACID CORROSION OF MILD STEEL IN THE PRESENCE OF SULFIDE SCALES FORMED IN CRUDE OIL FRACTIONS AT HIGH TEMPERATURE*
- [6] Troncoso, E. (2009). Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Luján de Cuyo, *Petrotecnia*, 42–55
- [7] Lu, T. (2012). Challenges in Opportunity Crude Processing, 1–17
- [8] Edmondson, J. G. (n.d.). *METHOD OF INHIBITING PROPIONIC ACID CORROSION IN DISTILLATION UNITS*
- [9] Verachtert, T. A. (1980). Trace acid removal in the pretreatment of petroleum distillate.
- [10] Gillespie, R. D.; Arena, B. J. (1995). *NAPHTHENIC ACID REMOVAL AS AN ADJUNCT TO LIQUID HYDROCARBON SWEETENING*
- [11] Sartori, G.; Savage, W. D.; Olmstead, W. N.; Robbins, W. K.; Dalrymple, D. C.; Ballinger, B. H. (2001). *PROCESS FOR TREATMENT OF PETROLEUM ACIDS WITH AMMONIA*
- [12] Varadaraj, R.; Savage, D. W.; Wales, W. E. (1999). *REMOVAL OF NAPHTHENIC ACIDS IN CRUDE OILS AND DISTILLATES*. doi:10.1007/s00253-005-1916-3
- [13] Varadaraj, R.; Pugel, T. M.; Savage, D. W. (2000). *REMOVAL OF NAPHTHENIC ACIDS IN CRUDE OILS AND DISTILLATES*
- [14] Gaikar, V. G.; Maiti, D. (1996). Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins, *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 31, No. 2, 155–164. doi:10.1016/1381-5148(96)00054-5
- [15] Saad, O. M.; Gasmelseed, G. A.; Hamid, A. H. M. (2014). Separation of Naphthenic Acid from Sudanese Crude Oil Using Local Activated Clays, *Applied & Industrial Sciences*, Vol. 2, No. 1, 14–18
- [16] Sartori, G.; Savage, W. D.; Gorbaty, M. L.; Ballinger, B. H. (1997). *PROCESS FOR NEUTRALIZATION OF PETROLEUM ACIDS USING ALKALI METAL TRALKYLSULFONATES*
- [17] Danzik, M. (1987). *PROCESS FOR REMOVING NAPHTHENIC ACIDS FROM PETROLEUM DISTILLATES*
- [18] Greaney, M. A. (2003). *METHOD FOR REDUCING THE NAPHTHENIC ACID CONTENT OF CRUDE OIL AND FRACTIONS*
- [19] Gorbaty, M. L.; Martella, D. J.; Savage, W. D.; Ballinger, B. H.; Blum, S. C.; Ramanarayanan, T. A. (2000). *PROCESS FOR NEUTRALIZATION OF PETROLEUM ACIDS USING OVERBASED DETERGENTS*
- [20] Stine, L. O.; Bricker, J. C.; Thompson, G. J.; Verachtert, T. A. (1991). *ELIMINATION OF CAUSTIC PREWASH IN THE FIXED BED SWEETENING OF HIGH NAPHTHENIC ACIDS HYDROCARBONS*
- [21] Hardacre, C.; Goodrich, P.; Hussain, A.; Rooney, D. (2018). *PROCESS FOR REMOVING NAPHTHENIC ACIDS FROM CRUDE OIL AND CRUDE OIL DISTILLATES*. doi:10.1038/incomms1464
- [22] Anderson, K.; Goodrich, P.; Hardacre, C.; Hussain, A.; Rooney, D. W.; Wassell, D. (2013). *Removal of*

- naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids, *Fuel*, Vol. 108, 715–722. doi:10.1016/j.fuel.2013.02.030
- [23] Nasir Shah, S.; Kallidanthiyil Chellappan, L.; Gonfa, G.; Mutalib, M. I. A.; Pilus, R. B. M.; Bustam, M. A. (2016). Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using phenolate based ionic liquids, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, 487–493. doi:10.1016/j.CEJ.2015.09.017
- [24] Duan, J.; Sun, Y.; Shi, L. (2013). Three different types of heterocycle of nitrogen-containing alkaline ionic liquids treatment of acid oil to remove naphthenic acids, *Catalysis Today*, Vol. 212, 180–185. doi:10.1016/j.cattod.2012.07.023
- [25] Ohsol, E. O.; Gillespie, T. E.; Pinkerton, J. W. (1999). Process to upgrade crude oils by destruction of naphthenic acids, removal of sulfur and removal of salts
- [26] Mandal, P. C.; Wahyudiono; Sasaki, M.; Goto, M. (2012). Reduction of total acid number (TAN) of naphthenic acid (NA) using supercritical water for reducing corrosion problems of oil refineries, *Fuel*, Vol. 94, 620–623. doi:10.1016/j.fuel.2011.11.008
- [27] Shukri, N. M.; Wan Abu Bakar, W. A.; Jaafar, J.; Majid, Z. A. (2015). Removal of naphthenic acids from high acidity Korean crude oil utilizing catalytic deacidification method, Vol. 28, 110–116. doi:10.1016/j.jjec.2015.02.005
- [28] Rana, B. S.; Cho, D.-W.; Cho, K.; Kim, J.-N. (2018). Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor, *Fuel*, Vol. 231, 271–280. doi:10.1016/j.FUEL.2018.05.074
- [29] Yan, W.; Hao, W.; ZHONG, T.; ZHAO, W.; ZHAI, Y. (2011). Preparation of hydrotalcite-supported potassium carbonate catalyst by microwave for removing acids from crude oil by esterification, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 39, No. 11, 831–837. doi:10.1016/S1872-5813(11)60048-0
- [30] Wang, Y. Z.; Liu, Y. P.; Liu, C. G. (2008). Removal of naphthenic acids of a second vacuum fraction by catalytic esterification, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 26, No. 12, 1424–1432. doi:10.1080/10916460701272229
- [31] Wang, Y. Z.; Sun, X. Y.; Liu, Y. P.; Liu, C. G. (2007). Removal of Naphthenic Acids from a Diesel Fuel by Esterification. doi:10.1021/ef060501r
- [32] Wang, Y.-Z.; Liu, Y.-P.; Liu, C.-G. (n.d.). Kinetics of the Esterification of Low-Concentration Naphthenic Acids and Methanol in Oils with or without SnO as a Catalyst. doi:10.1021/ef800138h
- [33] Dias, H. P.; Gonçalves, G. R.; Freitas, C. C.; Gomes, A. O.; De Castro, E. V. R.; Vaz, B. G.; Aquije, G. M. F. V.; Romão, W. (2015). Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils, *FUEL*, Vol. 158, 113–121. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.016
- [34] Akmar, N.; Shohaimi, M.; Azelee, W.; Abu, W.; Jaafar, J.; Shukri, N. M. (2013). Treatment of Acidic Petroleum Crude Oil Utilizing Catalytic Neutralization Technique of Magnesium Oxide Catalyst, *Modern Chemistry & Applications*, Vol. 1, No. 3, 1–5. doi:10.4172/mca.1000103
- [35] Akmar, N.; Shohaimi, M.; Jaafar, J.; Azelee, W.; Bakar, W. A. (2012). A Chemical Technique for Total Acid Number Reduction in Crude Oil Petroleum Crude Oil View project A Chemical Technique for Total Acid Number Reduction in Crude Oil
- [36] Oh, H.-Y.; Park, J.-H.; Rhee, Y.-W.; Kim, J.-N. (2011). Decarboxylation of naphthenic acid using alkaline earth metal oxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 17, 788–793. doi:10.1016/j.jjec.2011.05.024
- [37] Ding, L.; Rahimi, P.; Hawkins, R.; Bhatt, S.; Shi, Y. (2009). Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 371, Nos. 1–2, 121–130. doi:10.1016/j.apcata.2009.09.040

- [38] Zhang, A.; Ma, Q.; Wang, K.; Liu, X.; Shuler, P.; Tang, Y. (2006). Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 303, No. 1, 103–109. doi:10.1016/j.apcata.2006.01.038
- [39] Quiroga, H.; Garzón, L.; Almanza Rubio, L. O.; Hoyos Marin, L. J. (2018). Improved Method for the reduction in acity in crude oils with a high naphthenic acid content by means of catalytic hydrogenation
- [40] Choi, K.-H.; Al-Shareef AlNasira-Qatif, A. (2016). Process to Reduce Acidity of Crude Oil
- [41] Tang, Y.; Zhang, A. (2006). PROCESS TO UPGRADE OIL USING METAL OXIDES, *US Patent Application Publication*, 1–14. doi:US 2010/0311130 A1
- [42] Chakka Sudhakar, K.; Caspary, M. T.; DeCanio, S. J. (2003). PROCESS FOR UPGRADING A HYDROCARBON OIL
- [43] King, S. W.; Olson, K. D.; Ream, B. C. (1992). DECARBOXILATION PROCESSES USING MIXED METAL OXIDE CATALYSTS
- [44] Zhang, A.; Ma, Q.; Wang, K.; Tang (co-Pi), Y.; Goddard, W. A. (2005). Improved Processes to Remove Naphthenic Acids, *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, 1–96
- [45] Riahi, S.; Pourhossein, P.; Ganjali, M. R. (2010). Removal of Naphthenic Acids from Liquid Petroleum: Theoretical Study, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 28, No. 1, 68–78. doi:10.1080/10916460802706448

# CAPÍTULO VI

## Eliminación de acidez nafténica en cortes de petróleo y petróleo crudo



*El capítulo VI comprende la etapa final de este trabajo, aquí se informan los resultados catalíticos hallados para la eliminación de acidez nafténica en cortes de petróleo y petróleo crudo.*

*En la primera sección se informarán las adsorciones para las muestras con una resina comercial Amberlyst A-26 y con el soporte MgO comercial.*

*Luego, en la segunda sección de este capítulo se exponen los resultados de la performance catalítica para los reactores batch y el reactor de lecho fijo. En el primer sistema de reacción se determina la influencia del contenido de MgO en el catalizador, la reproducibilidad de datos y por último se valora la reutilización del catalizador agotado. En el segundo sistema de reacción, se realizaron experiencias variando la carga de catalizador y la influencia que producen modificaciones en el tiempo de residencia. Finalmente, se exponen las conclusiones obtenidas.*

ÍNDICE

CAPÍTULO VI: Eliminación de acidez nafténica en cortes de petróleo y petróleo crudo .....	194
VI.1-Introducción.....	197
VI.2-Adsorción.....	198
VI.3- Evaluación de la actividad catalítica.....	201
VI.3.1-Reactor batch.....	201
VI.3.1.1-Influencia de la masa de catalizador .....	201
VI.3.1.2-Influencia del contenido de MgO .....	206
VI.3.1.3-Reuso de catalizador en reactor batch.....	207
VI.3.2-Reactor de flujo .....	210
VI.3.2.1-Influencia de la masa de catalizador .....	211
VI.3.3-Espectroscopía Infraroja.....	213
VI.4-Conclusiones.....	218
VI.5-Referencias.....	220

## VI.1-INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se introdujo sobre los procesos de eliminación de acidez en cortes de petróleo y petróleo crudo que se han investigado y patentado y los que se emplean actualmente en las refinerías.

Además, se expusieron resultados catalíticos para la reacción de eliminación ácida de moléculas modelo de ácidos nafténicos que indicaron que los materiales preparados en este estudio presentan actividad. En términos generales, se halló que el MgO comercial y el catalizador conformado MgO-Al presentaron conversiones elevadas de la molécula de ácido elegida independientemente de que el grupo carboxílico estuviera asociado a un anillo aromático o un ciclo saturado. La presencia de la fase metálica plata promueve la actividad de los catalizadores. Por otro lado, condiciones de reacción suaves: baja temperatura (150°C) y tiempos de reacción de 2 h permitieron obtener altos niveles de disminución de acidez para los sistemas de reacción experimentales.

En el presente capítulo, se adoptan los principales resultados hallados con las moléculas ácidas modelo para aplicarlas a las reacciones de eliminación de acidez de muestras de crudos de alta acidez y cortes de petróleo provistas por YPF.

El crudo de alta acidez fue extraído de la cuenca neuquina, de un pozo operado por Pluspetrol y en la plata piloto de Y-TEC se realizó una destilación para fraccionar los cortes de petróleo de interés. En la Tabla VI-1 se muestran los valores de acidez total (TAN) para cada muestra.

TABLA VI-1. TAN PARA EL CRUDO Y LOS CORTES DE PETRÓLEO

Muestra	TAN
Crudo	4,624
Corte 200-250°C	0,615
Corte 250-310°C	2,396
Corte 310-370°C	5,199
Corte 370-450°C	4,813
Corte 450-550°C	4,937



## VI.2-ADSORCIÓN

Con el objeto de evaluar la capacidad de adsorción de los grupos ácidos sobre distintos adsorbentes, las muestras de corte de petróleo y crudo fueron sometidas a ensayos de adsorción. Como adsorbentes se utilizaron una resina de intercambio iónico básica comercial Amberlyst A-26 provista por Y-TEC y el soporte óxido de magnesio MgO comercial calcinado a 500°C durante 2h.

Se realizaron adsorciones con ambos adsorbentes, cuyas características se detallaron en el capítulo III. Con el objetivo de adsorber los compuestos ácidos presentes en los cortes de petróleo (destilados entre 200-500°C) y en la muestra de crudo, se utilizó la resina A-26. El tiempo de contacto para cada ensayo fue de 4 h, se empleó una masa de resina seca de 1 g y el volumen de muestra ensayado fue de 20 mL. Las medidas del contenido de acidez total de las muestras originales y de las muestras tratadas se realizaron con un volumen adecuado que permitió la medida de TAN en los laboratorios de Y-TEC.

Finalizado el proceso de adsorción, la fase líquida se separó de la fase sólida sometiendo la muestra a una centrifugación a 3500 rpm durante 30 min. Luego, se analizó el contenido de ácidos remanentes en el sobrenadante mediante una microtitulación potenciométrica, que expresa el resultado en valores de TAN según la norma ASTM D664. El mismo procedimiento se aplicó para las adsorciones sobre el MgO.

En la Tabla VI-2 se muestran los resultados obtenidos para la resina A-26 y el MgO comercial. El porcentaje de ácido retenido se calcula según la siguiente expresión ec.VI-1:

$$\% RET = \frac{TAN_{inicial} - TAN_{final}}{TAN_{inicial}} * 100 \quad \text{ec. VI-1}$$

Comparando los resultados expuestos en la tabla anterior se deduce que el MgO comercial tiene una capacidad de retención de ácidos mayor que la resina A-26 cuando el sustrato fue el crudo y el corte más liviano (200-250°C).

Cuando el sustrato elegido fue el corte 200-250°C, el cual es un corte de baja viscosidad, tanto la resina A-26 como el MgO lograron retener una alta cantidad de ácidos. En cambio, cuando los cortes son más pesados la capacidad de adsorción decrece tanto para el MgO como para la resina A-26. La viscosidad de los cortes aumenta con el rango de temperatura de la destilación y,

por ende, no se puede descartar que la disminución de la capacidad de adsorción sea influida por esta propiedad física de las muestras. Si se toma como parámetro la capacidad de adsorción utilizando como sustrato el crudo el MgO presenta mejor performance.

TABLA VI-2: RESULTADOS DE ADSORCIONES PRACTICADAS A CRUDO Y CORTES CON LA RESINA A-26

ID	TAN inicial	A-26		MgO com	
		TAN final	% RET	TAN final	% RET
CRUDO	4,624	4,251	8,1	3,712	19,72
CORTE 200-250	0,615	0,084	86,34	0,039	93,66
CORTE 250-310	2,396	1,056	55,93	1,586	33,81
CORTE 310-370	5,199	2,963	43,01	4,12	20,75
CORTE 370-450	4,813	3,66	23,96	4,094	14,94
CORTE 450-550	4,937	4,547	7,9	4,126	16,43

Con el propósito de incrementar la retención se variaron las condiciones operativas del tratamiento de adsorción: el tiempo, la masa de adsorbente y la temperatura de calcinación del MgO, utilizando MgO comercial como adsorbente calcinado a 500°C durante 2 h como material de base.

En todos los ensayos se mantuvo constante el volumen de crudo en 20 mL. Las condiciones experimentales se definieron de tal manera de variar la masa de adsorbente en el rango de 0,5 g a 1 g para un tiempo de contacto fijo de 4 h. Luego, se redujo el tiempo de contacto a 1 h para una masa fija de adsorbente de 1 g. Finalmente, se utilizó como adsorbente un MgO calcinado a 130°C, dejando constante el tiempo de contacto en 4 h y la masa de adsorbente en 1 g.

Las muestras colectadas se separaron por filtración y se analizó el TAN del sobrenadante. En la Tabla VI-3 se muestran los resultados del valor porcentual de ácido retenido (%RET), calculados a partir de las medidas de TAN.

Con un tiempo de contacto de 4 h, los resultados presentados en Tabla VI-3 indican que al variar la masa de adsorbente no se observan grandes variaciones en el % de ácido retenido, en cambio cuando el tiempo de contacto disminuye cuatro veces también disminuye la cantidad de ácidos retenidos en el MgO. De acuerdo a lo esperado, la temperatura de calcinación del MgO fue

el parámetro que más influyó en el %RET, debido a que a 500°C se obtiene una fase cristalina de MgO de mayor área superficial.

TABLA VI-3: RESULTADOS DE ADSORCIONES PARA CRUDO UTILIZANDO MgO COMERCIAL.

masa de MgO (g)	t contacto (h)	T calcinación (°C)	%RET
0,5	4	500	21
1	4	500	20
2	4	500	18
1	4	130	4
1	1	500	16

En la Figura VI-1 se muestran los valores de TAN para el crudo y la muestra de crudo luego del proceso de adsorción con 1 g de MgO comercial calcinado a 500°C y con un tiempo de contacto de 4 h. Se observa que el valor de TAN de 3,712 sigue siendo alto según las especificaciones requeridas por la refinería (TAN<0,5).

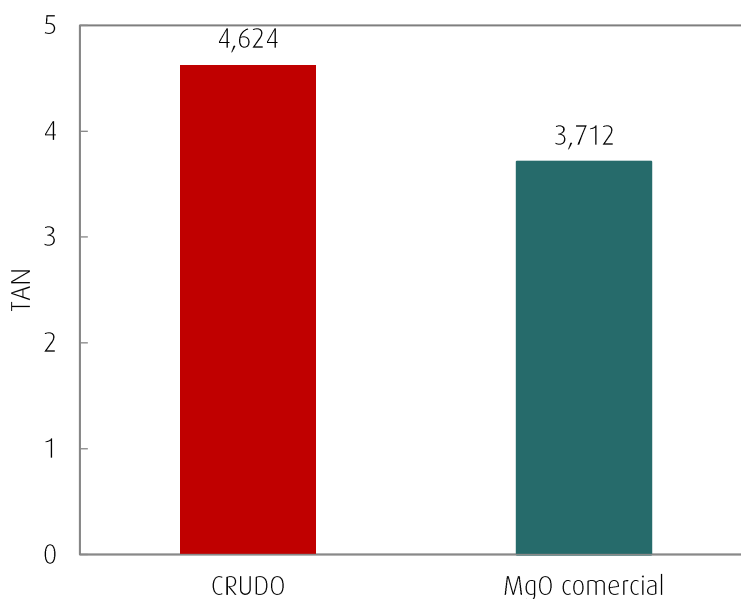


FIGURA VI-1. ADSORCIÓN DE MgO COMERCIAL EN CRUDO ÁCIDO.

La finalidad de este estudio es desarrollar un proceso que permita eliminar la acidez antes de que la carga de crudo entre a la torre de destilación primaria, por ser una de las unidades del proceso más afectada en la refinería. En principio, al realizar el estudio de adsorción con muestras de crudo a temperatura ambiente y utilizando como material adsorbente el MgO comercial, se encuentra que el mismo tiene cierta capacidad de disminuir la acidez, pero la misma no alcanza para lograr los estándares de calidad requeridos. Por lo tanto, se propone seguir el estudio con reacciones catalíticas.

### **VI.3- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA**

En esta sección se muestran todos los resultados de la actividad catalítica que se obtuvieron en la reacción de eliminación de acidez nafténica para cortes de petróleo y crudo. Tomando como punto de partida las condiciones de reacción que se determinaron en el capítulo anterior, se evaluará la actividad catalítica en dos sistemas de reacción: en reactor batch y en un reactor de flujo.

Nuevamente, las muestras fueron analizadas mediante la determinación del TAN por los laboratorios de Y-TEC para evaluar la disminución de acidez luego de realizado el ensayo catalítico. Para cada serie de ensayos se analizó una muestra del crudo inicial, como muestra de crudo testigo en cada lote de reacción. Esto se llevó a cabo teniendo en consideración la variabilidad de las medidas de TAN.

#### **VI.3.1-REACTOR BATCH**

En primer lugar, la reacción fue ensayada en micro-reactores batch de 6 mL de volumen, donde se analizó la influencia de la masa de catalizador y el contenido de MgO en el catalizador, la repetitividad de los puntos experimentales y el reuso del catalizador.

##### **VI.3.1.1-INFLUENCIA DE LA MASA DE CATALIZADOR**

Se realizaron ensayos en los micro-reactores batch con muestras de crudo y de corte de petróleo de 250-310°C. Este corte representa la fracción de GOL (gas oil liviano) y fue seleccionado

porque tiene un valor de TAN de menos de la mitad del crudo y su viscosidad también es mucho menor. Las temperaturas de reacción empleadas fueron 150°C y 200°C, seleccionadas según los resultados obtenidos en el capítulo V. El volumen de muestra fue de 6 mL.

Se utilizaron los catalizadores MgO comercial, 1Ag/MgO y 5Ag/MgO, debido a que presentaron la mayor actividad catalítica en los ensayos con las moléculas modelo. Además, se emplearon los catalizadores soportados de MgO-Al y 1Ag/MgO-Al.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de la performance catalítica obtenida para cada grupo de catalizadores. La actividad está expresada como porcentaje de eliminación de ácidos, calculados a partir del valor obtenido de TAN.

Para el catalizador de MgO-Al se realizaron dos ensayos a distinta relación corte 250-310°C/catalizador donde se varió la masa de catalizador utilizando 200 mg y 1 g. En la Tabla VI-4 se resumen los resultados para la reducción de acidez del corte de petróleo 250-310°C. El valor de TAN inicial para el corte 250-310°C es de 2,396.

TABLA VI-4. RESULTADOS DE REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ DE UN CORTE 250-310°C EN BATCH.

CATALIZADORES: MgO, 1Ag/MgO, 5Ag/MgO, MgO-Al Y 1Ag/MgO-Al.

Catalizador	masa de cat	Temperatura (°C)	TAN	%eliminación ácida
MgO comercial	200mg	150	1,246	48
1Ag/MgO	200mg	150	0,898	62,5
5Ag/MgO	200mg	150	0,937	60,9
MgO-Al	200mg	150	0,513	79
MgO-Al	1gr	150	0,007	100
1Ag/MgO-Al	1gr	150	0,047	98
1Ag/MgO	200mg	200	0,764	68,1
MgO-Al	1gr	200	0,087	96,4

De los resultados obtenidos se observa lo siguiente:

- ▶ Comparando los resultados de los catalizadores MgO comercial y 1Ag/MgO, los catalizadores metálicos de plata son alrededor de un 12% más de activos que el MgO comercial. Este comportamiento sigue la tendencia observada para los ensayos de las moléculas modelo.

- ▶ En cuanto a los catalizadores MgO-Al, se logró un 100% de conversión para una carga de catalizador de 1g. El catalizador metálico 1Ag/MgO-Al, arrojó un 98% de eliminación.
- ▶ En la performance catalítica del 1Ag/MgO, la actividad fue similar para 150°C y 200°C, al igual que para el catalizador de MgO-Al.

En la Tabla VI-5 se resumen los resultados para la reducción de acidez para las muestras de crudo. El valor de TAN inicial determinado para esta muestra fue de 4,848.

TABLA VI-5. RESULTADOS DE REDUCCIÓN DE LA ACIDEZ DE CRUDO EN BATCH.

CATALIZADORES: MgO, 1Ag/MgO, 5Ag/MgO, MgO-Al Y 1Ag/MgO-Al.

Catalizador	masa de cat	Temperatura (°C)	TAN	%eliminación ácida
MgO comercial	200mg	150	3,744	22,8
1Ag/MgO	200mg	150	3,723	23,2
5Ag/MgO	200mg	150	3,647	24,8
MgO-Al	200mg	150	3,571	26,3
MgO-Al	600mg	150	2,248	54
MgO-Al	800mg	150	1,225	75
MgO-Al	1g	150	0,97	80
1Ag/MgO-Al	200mg	150	3,345	31
1Ag/MgO-Al	1g	150	1,161	76
1Ag/MgO	200mg	200	3,485	28,1
MgO-Al	1g	200	0,866	82,1

Los resultados de las reacciones realizadas en batch con crudo presentaron en líneas generales menor porcentaje de eliminación ácida que para los ensayos con el corte 250-310°C, lo cual es esperable dado que el TAN y la viscosidad del crudo es mayor. Sin embargo, los resultados son auspiciosos y se resumen a continuación:

- ▶ Los catalizadores de MgO y Ag/MgO ofrecieron una actividad pobre de alrededor del 20% a 150°C. Dias et. al demostraron que el MgO contribuye a la disminución de acidez en crudo a temperaturas altas de reacción, de 350°C [1]. La baja actividad de los catalizadores metálicos de plata en crudo comparada con la obtenida para las moléculas ácidas modelo

se puede asignar a un posible envenenamiento con azufre dado que las muestras de crudo real es una mezcla diversa de compuestos [3].

- ▶ Para el sistema MgO-Al, se obtuvo el máximo porcentaje de disminución ácida del 80% cuando se cargó 1g del catalizador. Este resultado resalta el muy buen comportamiento de las nanopartículas de MgO dispersadas sobre una alúmina de elevada área superficial. Cabe resaltar que el contenido de MgO en el soporte mixto es del 20%. Esta tendencia concuerda con lo reportado por otros autores [2, 3].
- ▶ El catalizador metálico 1Ag/MgO-Al refleja en su performance una reducción de TAN similar al catalizador de MgO-Al. El valor final de TAN es cercano a 1, cumpliendo con los requerimientos de Y-TEC.
- ▶ La temperatura de operación elegida es de 150°C, dado que el aumento a 200°C solamente significó un incremento de 2 puntos porcentuales en la disminución del TAN. Es de remarcar que la corriente de crudo se precalienta a 225°C antes de ingresar a la torre de destilación primaria y que la unidad del desalador trabaja a 120-140°C normalmente [4]. Por lo tanto, el proceso de eliminación de acidez a la temperatura de 150°C se podría integrar de manera adecuada a la configuración actual de la refinería dado que se ubicaría después de la unidad del desalador y previo al horno de pre-calentamiento de la carga de crudo.

En la Figura VI-2 se resumen resultados de la actividad catalítica del soporte y de los catalizadores metálicos para la reacción batch a 150°C durante 2 h para una carga inicial de crudo de 6 g.

A continuación, se presenta la Figura VI-3 con los resultados obtenidos para la evaluación de la influencia de la masa del catalizador MgO-Al empleada. Las reacciones batch se llevaron a cabo a 150°C durante 2 h con una carga inicial de crudo de 6 g. La masa de catalizador se varió desde 200 mg hasta 1 g. Los resultados evidencian que a medida que se incrementa la masa de catalizador, disminuye el TAN en las muestras de crudo. Así, para una carga de 6 g de crudo, empleando 1 g de catalizador MgO-Al se logra un TAN de 0,97, es decir, se elimina el 80% de la acidez total.

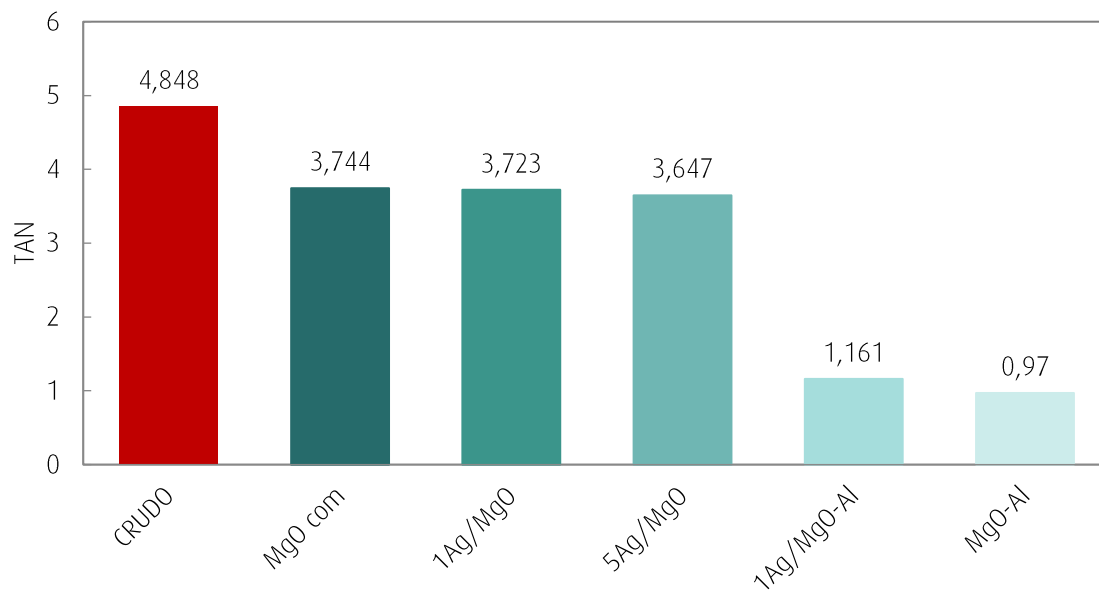


FIGURA VI-2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA REACCIONES BATCH EN CRUDO. T=150°C, tr=2 h

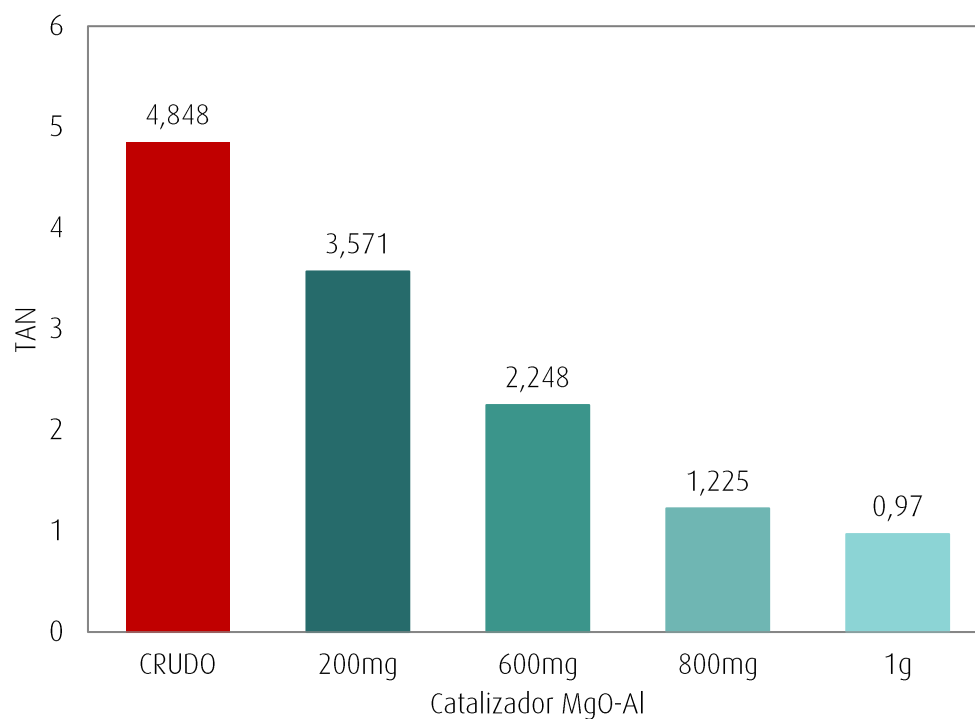


FIGURA VI-3. VARIACIÓN DE LA MASA DE SOPORTE MgO-Al.  
REACCIONES BATCH EN CRUDO: T=150°C, tr=2 h



Un crudo con un TAN mayor a 0,5 se considera dentro del grupo de crudos ácidos [5]. En la siguiente sección se evaluará la influencia del contenido de MgO en el catalizador MgO-Al con la intención de reducir aún más el TAN del crudo ácido hasta valores menores que 0,5. Sin embargo, para la operación en planta, los refinadores toleran crudos de hasta 1-1,5 de TAN.

### VI.3.1.2-INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE MgO

Con el objetivo de reducir el TAN del crudo a valores iguales o inferiores a 0,5, se evaluó el contenido de MgO en el catalizador soportado MgO-Al. Para ello, se prepararon dos catalizadores de MgO-Al con contenido de MgO de 10 y al 20% p/p.

El estudio se llevó a cabo en los micro-reactores batch de 1/8" con las condiciones operativas elegidas en la sección 3.1.1: temperatura de reacción de 150°C, tiempo de reacción 2 h, carga de crudo 6 g y masa de catalizador 1 g.

En la Figura VI-4, se muestran los resultados de las reacciones realizadas, donde se observa que para el catalizador de 10MgO-Al se disminuye el TAN a un valor de 0,855 y con el catalizador de 20MgO-Al a un valor de 0,97. De estos resultados se concluye que el contenido de MgO de 10 a 20 % en masa, no influye de manera considerable en la disminución del TAN.

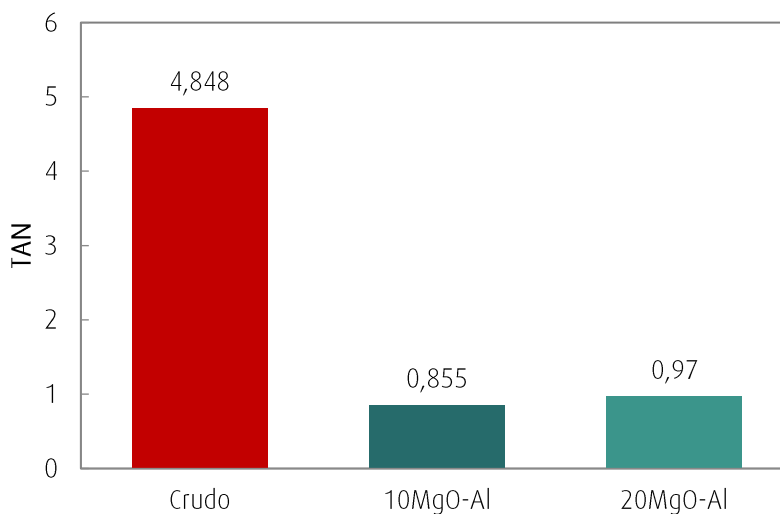


FIGURA VI-4. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE MgO. REACCIONES BATCH. T=150°C, tr=2 h

### VI.3.1.3-REUSO DE CATALIZADOR EN REACTOR BATCH

Para evaluar la reutilización del catalizador 20MgO-Al se realizaron reacciones en los micro-reactores batch en las condiciones seleccionadas de operación. Todas las reacciones de eliminación de acidez fueron llevadas a cabo a 150°C durante 2 h en un horno-mufla con agitación continua para 1 g de catalizador y 6 g de crudo.

Luego de la reacción, la muestra fue centrifugada para separar el catalizador sólido del crudo. Se colecta el catalizador sólido y se procede a un lavado con hexano para quitar restos de crudo.

Se realizan dos reacciones para el segundo ciclo del catalizador, una de ellas sin someter el catalizador a un tratamiento térmico y la otra luego de un proceso térmico que permitiría regenerar los sitios activos del mismo.

Con el fin de analizar la potencial eliminación de residuos acumulados sobre la superficie catalítica se realizaron experiencias de quemado de los mismos haciendo uso de métodos de análisis térmicos. Particularmente, se utilizó la técnica de termogravimetría utilizando una Termobalanza Shimadzu TA-50. El termograma presentado en la Figura VI-5 muestra la pérdida de masa obtenida al tratar en una atmósfera oxidante (10% oxígeno en inerte) una muestra del catalizador MgO-Al utilizado en una experiencia catalítica a 150°C.

El termograma fue obtenido en condiciones dinámicas, es decir variando la temperatura desde temperatura ambiente hasta los 700°C con una rampa de temperatura de 10°C/min. Los resultados obtenidos muestran una continua pérdida de masa hasta aproximadamente los 530°C, donde la máxima velocidad de quemado ocurre a temperaturas cercanas a los 400°C. La pérdida de masa total fue de un 22,8%. En la Figura VI-6 se observa que la masa total perdida en el transcurso del análisis isotérmico a 400°C durante 2 h fue de 22,6%, con lo cual se asegura la eliminación de todos los residuos carbonosos. Este análisis permitió definir la temperatura de calcinación a los a 400°C y la misma se llevó a cabo durante 2h en atmósfera de aire estanco.

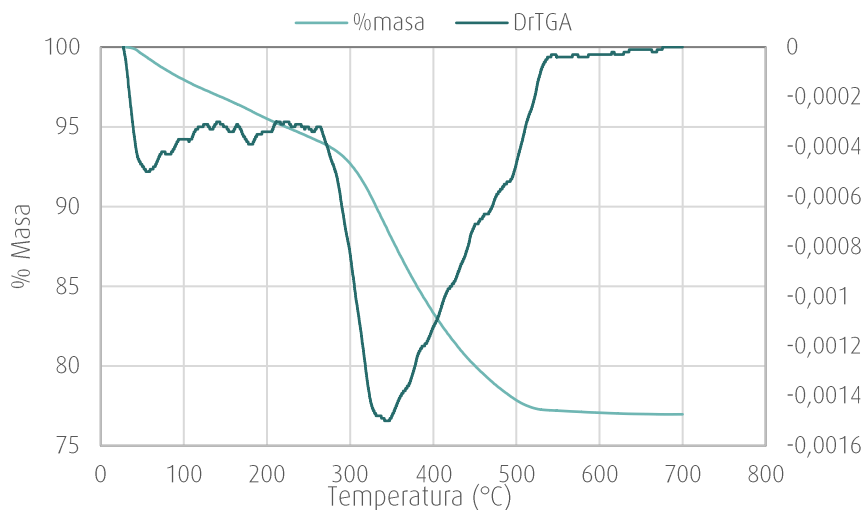


FIGURA VI-5. TGA CATALIZADOR USADO

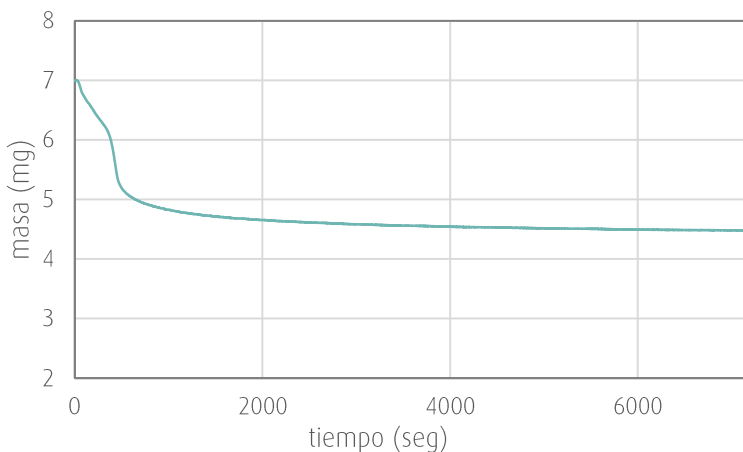


FIGURA VI-6. TGA ISOTÉRMICO A 400°C. CATALIZADOR USADO

Además, se realizó un análisis por microscopía SEM-EDS del catalizador regenerado luego del proceso de calcinación a 400°C y 2 h. En las micrografías de la Figura VI-7 se observa que la superficie está cubierta por una fina capa de tipo fibrosa o de filamentos características del MgO. Aunque el valor de la relación porcentual atómica Mg/Al fue de 17,2 un tanto inferior a la del catalizador fresco (Mg/Al=30,6), este proceso permitió regenerar la superficie para un segundo ciclo de reacción.

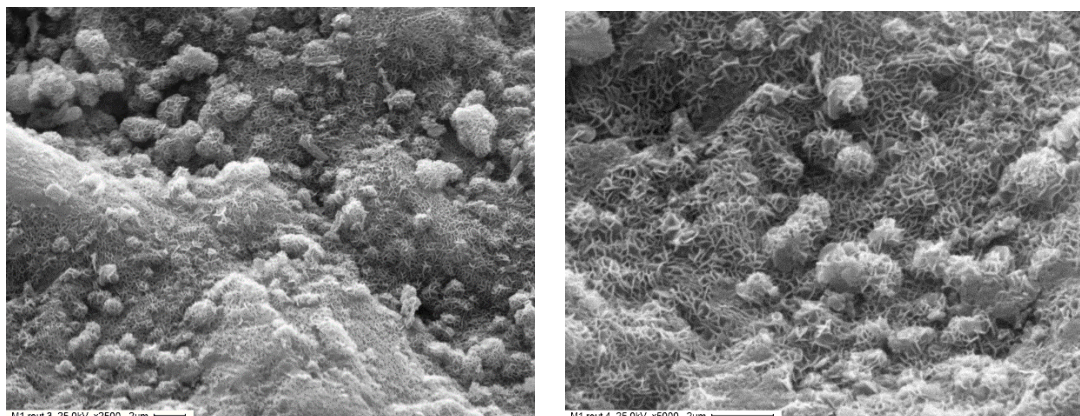


FIGURA VI-7. MICROGRAFÍAS SEM CATALIZADOR REGENERADO A 400°C, 2 h. Izq x2500, DER x5000

En la Figura VI-8 se muestran los resultados de TAN obtenidos para la reutilización del catalizador MgO-Al en un segundo ciclo de reacción con y sin regeneración térmica.

De los resultados conseguidos se observa que el proceso de regeneración por calcinación resultó más eficiente en cuanto a la eliminación de acidez que la simple reutilización luego de un lavado con solvente. Los valores de TAN obtenidos fueron de 1,29 al regenerar el catalizador versus 4,01 cuando se lo reutilizó luego de lavarlo con hexano.

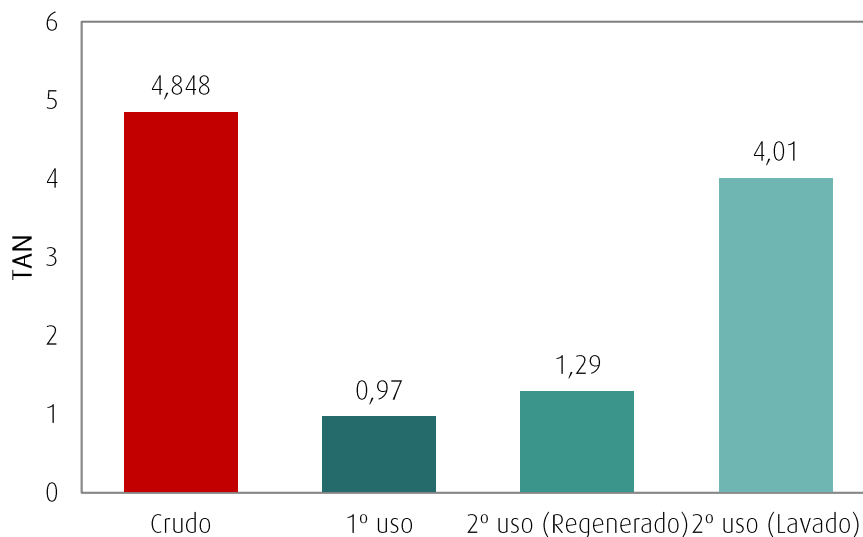


FIGURA VI-8. REUSO DEL CATALIZADOR 20MgO-Al. T=150°C

### VI.3.2-REACTOR DE FLUJO

Considerando que los resultados obtenidos en los micro-reactores batch resultaron auspiciosos, se realizaron ensayos en un reactor de lecho fijo (RLF) alimentado con una corriente de flujo compuesta por crudo en operación semi-continua. Se realizó un estudio sobre la influencia de la carga de catalizador.

Las pruebas en el reactor de flujo se realizaron utilizando muestras del corte 250-310°C para la puesta a punto del sistema, dado que tiene una viscosidad menor que el crudo, y luego se empleó una corriente con crudo ácido. Dado que los catalizadores MgO-Al y 1Ag/MgO-Al fueron de los más activos en las reacciones en batch, se seleccionaron para continuar en esta etapa. Además, estos catalizadores tienen una granulometría adecuada (malla 100-60) que evitar una gran pérdida de carga y un posible taponamiento de flujo en el RLF.

El catalizador se cargó en la región media del RLF y la masa de catalizador usada fue de 500mg, la temperatura de reacción se mantuvo constante en 150°C. La muestra de crudo inicial fue diluida al 50% en decano para facilitar su fluidez en la operación.

El sistema de flujo se operó con una recirculación del 100% para aumentar el contacto entre el catalizador y la muestra. Del mismo modo que en el capítulo V se calcula en cada reacción la cantidad de ciclos (ec. VI-1). Cada ciclo representa el paso de la totalidad del fluido por el lecho catalítico. En la Tabla VI-6 se presentan los resultados obtenidos.

$$n_{ciclos} = \frac{Q*tr}{Vi} \quad \text{ec. VI-1}$$

dónde,

$Q$ : caudal (ml/min)

$tr$ : tiempo de residencia (h)

$Vi$ : volumen inicial (ml)

TABLA VI-6. RESULTADOS OBTENIDOS EN REACTOR DE LECHO FIJO.

Muestra	TAN inicial	Catalizador	Caudal (mL/min)	n <sub>ciclos</sub>	tr (h)	TAN	%eliminación ácida
CORTE 250-310°C	2,396	MgO-Al	0,4	3	5	1,999	16,6
		1Ag/MgO-Al	1	7,5	5	1,701	29
CRUDO 50%	2,153	MgO-Al	0,25	3	8	1,892	12
		MgO-Al	2	12	5	1,79	22
		1Ag/MgO-Al	2	12	5	1,467	26

Todos los catalizadores ofrecieron actividad para la reacción de eliminación de acidez en flujo. Como era de esperar la performance que se obtuvo para el Corte 250-310°C fue levemente mayor que para las reacciones con crudo. Los valores obtenidos son similares a aquellos reportados en bibliografía para sistema en flujo, pero cabe aclarar que los reportados fueron hallados en condiciones más severas de reacción (250°C) [6]. Sin embargo, estos resultados son promisorios dado que las muestras de crudo han sido diluidas en un 50%. También, se observa que al aumentar el caudal de operación para la reacción con el catalizador de MgO-Al en 2mL/min se logra aumentar un 10% la eliminación ácida en crudo ácido.

El catalizador 1Ag/MgO-Al presenta un 4% más de conversión que la presentada por el catalizador MgO-Al. El aporte de la fase metálica plata podría considerarse no ser significativo frente a los costes y la problemática de trabajar con un catalizador metálico en operación continua en la escala industrial. Por lo tanto, se continuará el estudio con el catalizador MgO-Al. Además, se debe mencionar que estos catalizadores pueden ser regenerados exitosamente tal como se demostró en la sección VI.3.1.3- lo que podría generar una ventaja.

### VI.3.2.1-INFLUENCIA DE LA MASA DE CATALIZADOR

Se realizaron ensayos para evaluar la carga del catalizador MgO-Al. Para llevar a cabo las reacciones la masa de catalizador se varió entre 500 y 1000mg y se fijaron las condiciones operativas para una temperatura de reacción de 150°C, un tiempo de residencia de 5 h y un caudal operativo de 2mL/min. El sistema se operó en flujo continuo con una recirculación del 100% del volumen inicial de 50mL, con lo cual el número de ciclos calculados por la ec. VI-1 arroja un valor de 12.

En la Tabla VI-7 se muestran los resultados del porcentaje de eliminación ácida y en la Figura VI-9 se resumen los valores de TAN obtenidos en cada caso. Cabe aclarar que para cada reacción se midió un valor de TAN de la muestra de crudo diluido inicial.

TABLA VI-7. INFLUENCIA DE LA MASA DE CATALIZADOR MgO-Al. REACTOR DE LECHO FIJO. CRUDO DILUÍDO AL 50% TAN INICIAL=2,25. T=150°C, tr=5h, Q=2mL/min,  $n_{\text{ciclos}}=12$

Catalizador	masa catalizador	TAN	%eliminación ácida
MgO-Al	500mg	1,79	22
MgO-Al	700mg	1,668	25
MgO-Al	1000mg	1,508	35
1Ag/MgO-Al	500mg	1,775	21
1Ag/MgO-Al	700mg	1,49	32

Los resultados obtenidos son coherentes con los expuestos para el reactor batch donde la disminución de TAN se acentúa a medida que aumenta la masa de catalizador empleada. Por lo tanto, la masa de catalizador seleccionada es de 1 g. Además, se observa que para los catalizadores de 1Ag/MgO-Al la fase metálica plata promueve la eliminación de acidez.

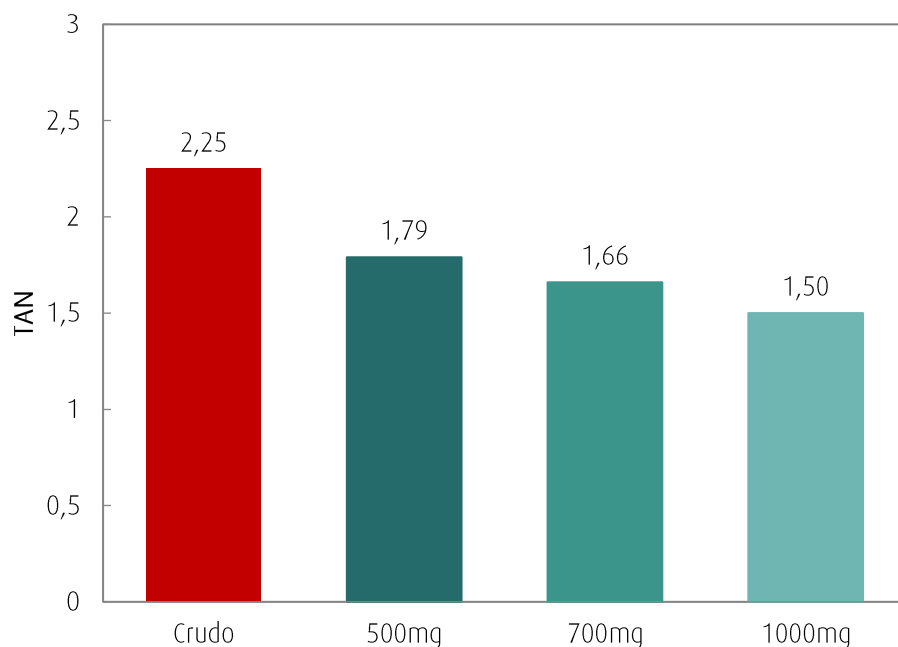


FIGURA VI-9. INFLUENCIA DE LA MASA DE CATALIZADOR MgO-Al. REACTOR DE LECHO FIJO. CRUDO DILUÍDO AL 50%. T=150°C, tr=5h, Q=2mL/min,  $n_{\text{ciclos}}=12$

### VI.3.3-ESPECTROCOPIA INFRAROJA

En adición y como técnica complementaria, se realizaron análisis por espectroscopía infrarroja FTIR de la fase líquida obtenida luego de efectuar reacciones. En principio se realizaron ensayos cualitativos, en el modo de transmitancia con muestras líquidas de un corte y de un crudo soportadas en KBr. Estos análisis se realizaron en los laboratorios del CINDECA.

En la Figura VI-10 i) se muestran los espectros IR para el corte de petróleo 250-310°C original y una muestra tratada por adsorción. Se observa que la zona donde se produce un cambio luego del proceso de adsorción es en la zona entre 1700-1600 $\text{cm}^{-1}$ . En esta región aparecen las bandas de adsorción de compuestos ácidos [3, 6]. En la Figura VI-11 ii) se muestra la zona de interés ampliada, y se identifica que la banda ubicada a 1708 $\text{cm}^{-1}$  desaparece en el espectro de la muestra tratada. Cabe destacar que la banda tiene una intensidad muy pequeña, dado que se trata de una muestra de corte de petróleo con un valor de TAN de 2,396. Estos resultados indicarían que la técnica de FTIR resulta útil para el análisis de avance de reacciones, por lo tanto, se aplicó en un sistema más complejo. Y a continuación, se muestran los espectros de una muestra de crudo sin tratar y de la muestra de crudo de salida de reacción batch para el catalizador 1Ag/MgO a los 150°C y 2 h.

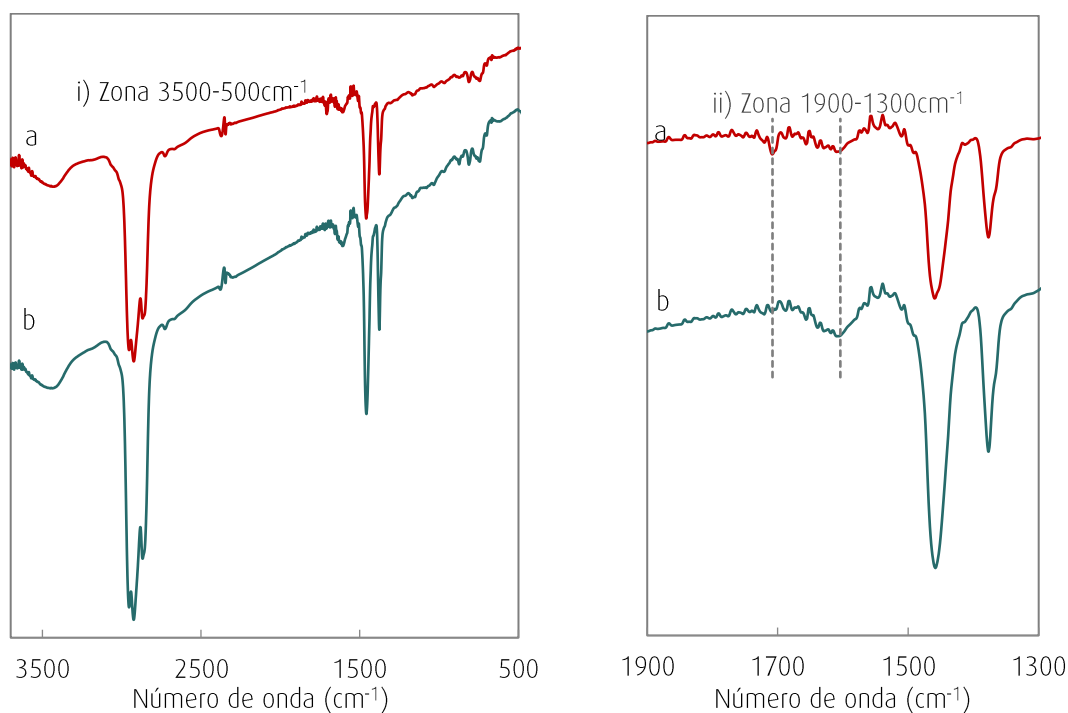


FIGURA VI-10. ESPECTROS IR: i) ZONA 3500-500 $\text{cm}^{-1}$ ; ii) ZONA 1900-1300 $\text{cm}^{-1}$   
A) CORTE 250-310°C; B) ADSORCIÓN DE CORTE 250-310°C EN MgO



En la Figura VI-11 i) y ii) se presentan espectros donde, se identifica la banda de adsorción asociada a los grupos ácidos ubicada a  $1708\text{cm}^{-1}$  para la muestra de crudo. En cambio, en la muestra sometida a un proceso catalítico esta banda desaparece.

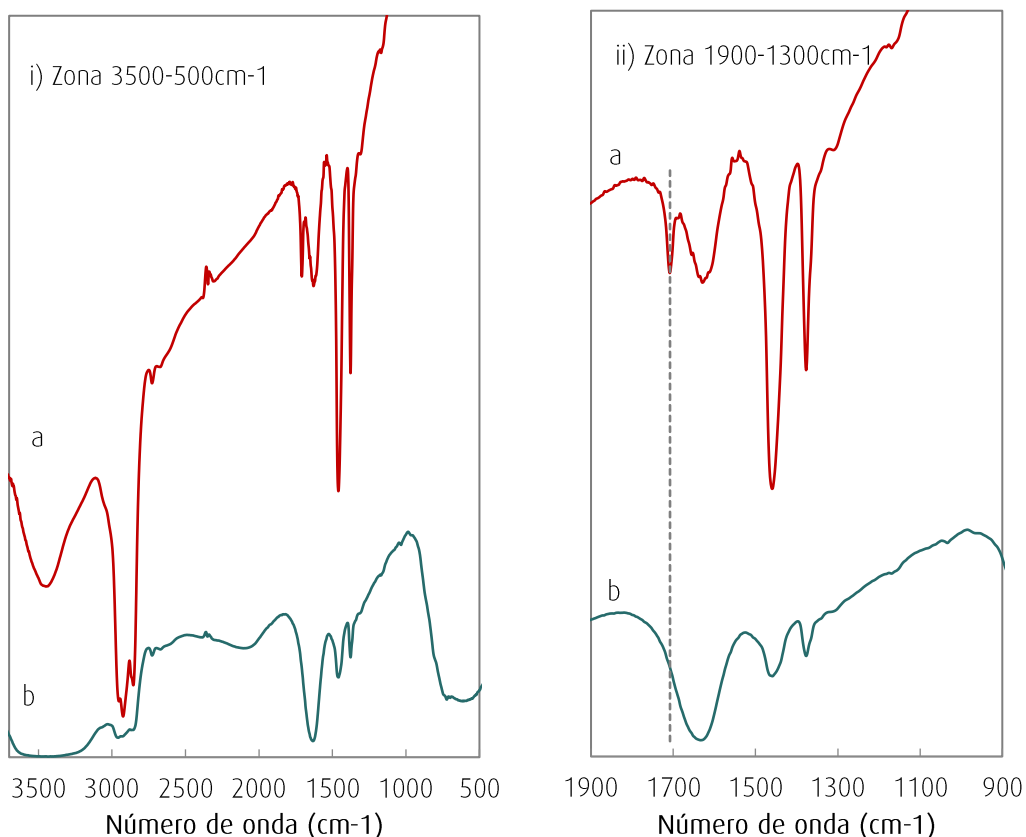


FIGURA VI-11. ESPECTROS IR: i) ZONA  $3500\text{-}500\text{cm}^{-1}$ ; ii) ZONA  $1900\text{-}1300\text{cm}^{-1}$   
A) CRUDO; B) REACCIÓN BATCH DE CRUDO EN  $1\text{Ag}/\text{MgO}$

Dado que la técnica demostró ser útil se realizaron ensayos más sofisticados de FTIR en celdas de líquidos, los cuales fueron realizados por el servicio de espectroscopía vibracional de Y-TEC. A continuación, se presentan los resultados más destacados obtenidos por FTIR utilizando los catalizadores  $\text{MgO-Al}$  y  $1\text{Ag}/\text{MgO-Al}$ . En la Tabla VI-8 se listan las muestras analizadas, que corresponden a las muestras de crudo de salida de reacción en flujo con distintos catalizadores.

Los ensayos de FTIR se realizaron en una celda de líquidos de  $0,5\text{mm}$ , para tener una buena definición de los picos. En la Figura VI-12 se exhiben los espectros obtenidos superpuestos para todas las muestras a fin de visualizar las variaciones según el catalizador utilizado en la

reacción. Aquí, se resalta en todos los espectros la evidencia de dos bandas de absorción: una a  $1708\text{cm}^{-1}$  que se asocia a la presencia de ácidos nafténicos y la segunda a los  $1604\text{cm}^{-1}$  característica de compuestos aromáticos propios del crudo.

TABLA VI-8. LISTADO DE MUESTRAS ANALIZADAS POR FTIR

ID	Muestra	Descripción
M1	Crudo testigo	crudo de alta acidez puro
M2	Crudo testigo 50%	crudo de alta acidez diluído 50% en n-C <sub>10</sub>
M3	MgO-Al (700mg)	Reacción en RLF: T=150°C, tr=5h, Q=2mL/min
M4	MgO-Al (1gr)	Reacción en RLF: T=150°C, tr=5h, Q=2mL/min
M5	Crudo testigo 50%	crudo de alta acidez diluído 50% en n-C <sub>10</sub>
M6	1Ag/MgO-Al (700mg)	Reacción en RLF: T=150°C, tr=5h, Q=2mL/min

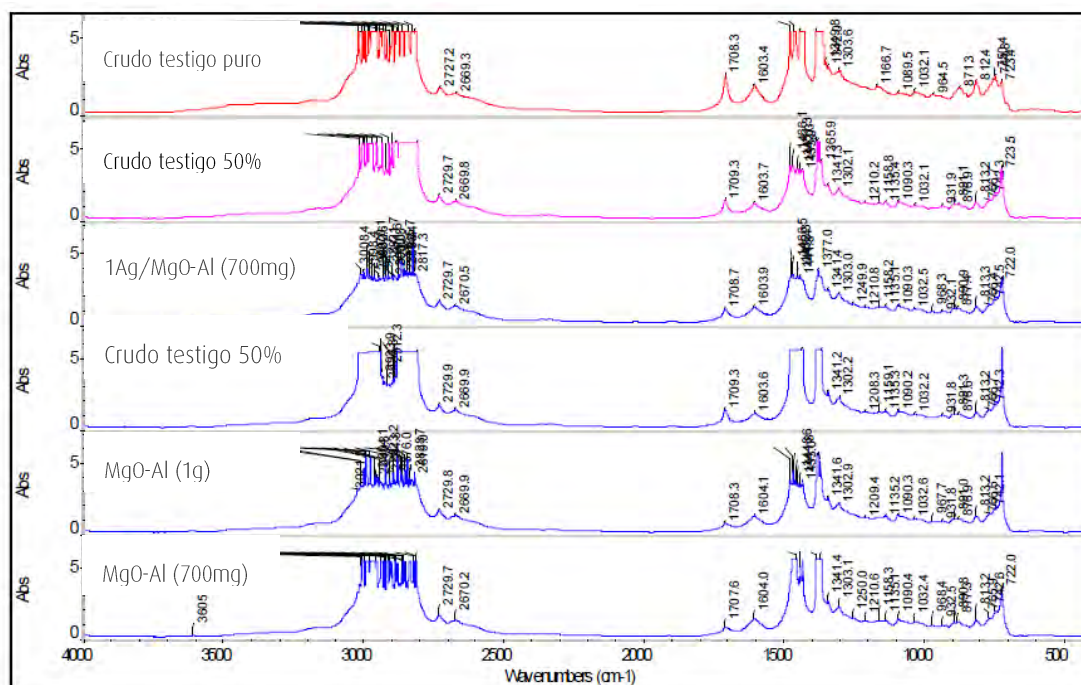


FIGURA VI-12. ESPECTROS IR SUPERPUESTOS PARA TODAS LAS MUESTRAS M1 A M6.

En la Figura VI-13 y Figura VI-14 se muestra la zona de interés para este estudio (bandas de absorción entre  $500$  y  $2000\text{cm}^{-1}$ ), para cada catalizador ensayado se muestra el espectro del crudo diluido al 50% tratado y su respectivo crudo diluido testigo (sin tratar).

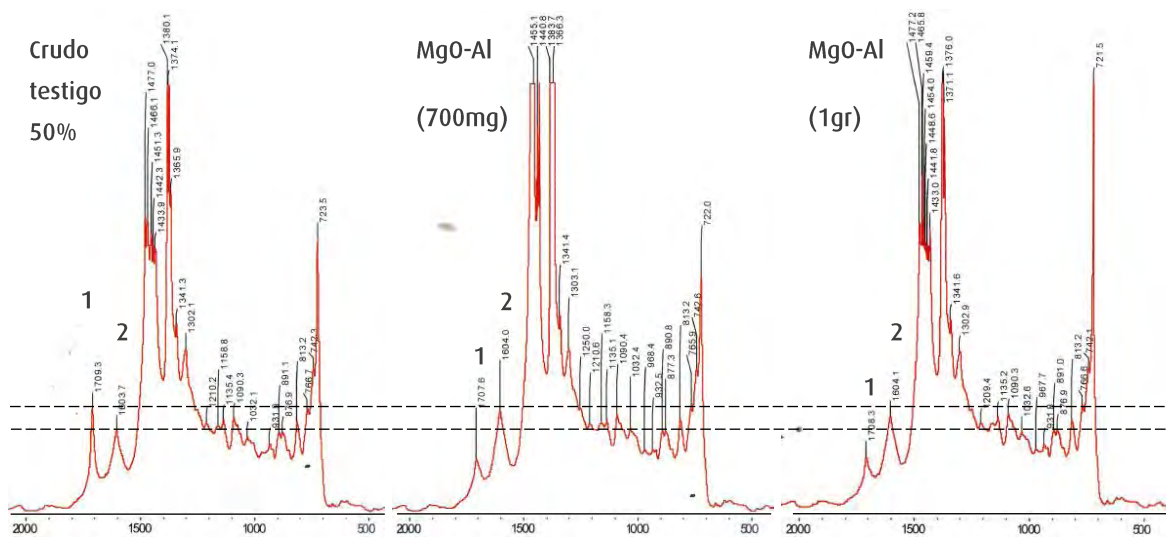


FIGURA VI-13. ESPECTROS IR PARA LOS CATALIZADORES DE MgO-Al.

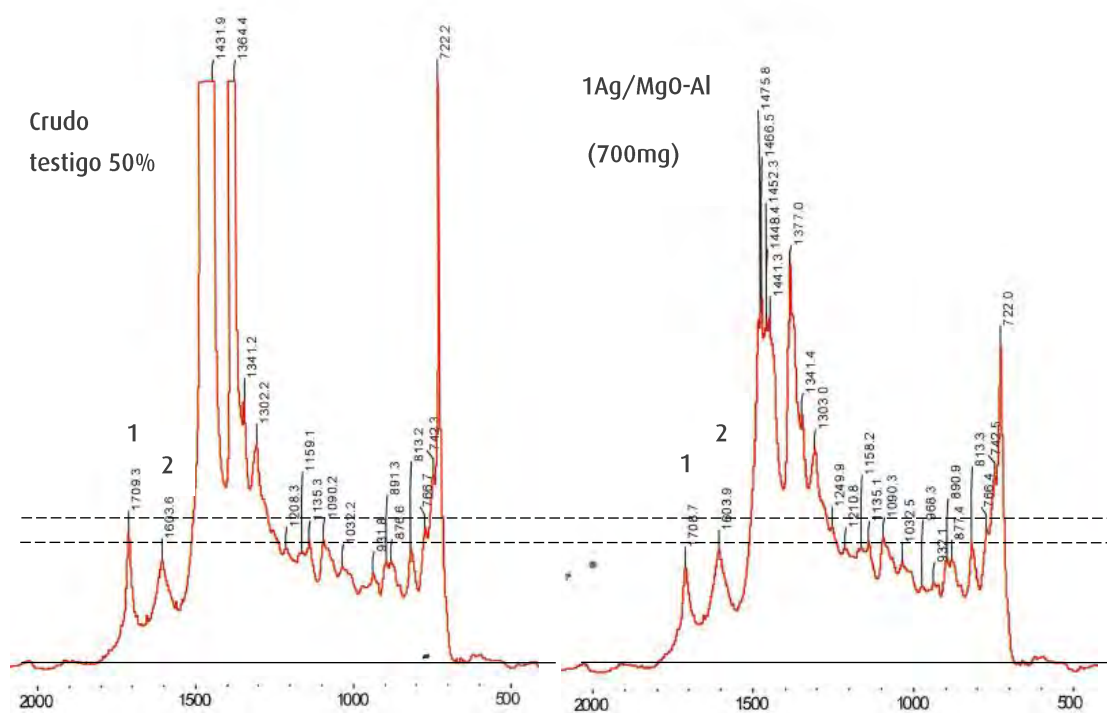


FIGURA VI-14. ESPECTROS IR PARA LOS CATALIZADORES DE 1Ag/MgO-Al.

Además, se marca con una línea punteada la altura de los picos ubicados a  $1708\text{cm}^{-1}$  (pico 1) y a  $1604\text{cm}^{-1}$  (pico 2), para evidenciar la disminución de la intensidad de estas señales características de los ácidos nafténicos. Una vez identificado el pico correspondiente a la banda de ácidos nafténicos, se miden las alturas del pico en todos los espectros para calcular una intensidad relativa en cada caso.

En la Tabla VI-9 se dan a conocer los valores de las mediciones de la altura y sobre la intensidad relativa porcentual. Esta última se calculó para cada catalizador refiriéndola a su crudo testigo.

TABLA VI-9. ALTURA DEL PICO DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS PARA CADA MUESTRA

ID	Muestra	Altura pico $1708\text{cm}^{-1}$	Intensidad Relativa
M1	Crudo testigo puro	5,05	-
M2	Crudo testigo 50%	1,09	100,00%
M3	MgO-Al (700mg)	0,41	37,61%
M4	MgO-Al (1gr)	0,4	36,70%
M5	Crudo testigo 50%	1,03	100,00%
M6	1Ag/MgO-Al (700mg)	0,72	69,90%

El estudio de FTIR apoya los resultados obtenidos catalíticamente sobre la disminución del TAN, en especial, para la muestra con el catalizador MgO-Al (1gr) dado que la altura del pico  $1708\text{cm}^{-1}$  disminuye un 65% respecto de la muestra de crudo inicial. Esto conduce a la efectiva respuesta del proceso catalítico en las condiciones de operación seleccionadas para la eliminación de acidez en crudos ácidos.

Otra cuestión a tener en cuenta es que la medida del TAN nos provee información sobre la acidez total en una muestra, es decir, la acidez aportada por los compuestos ácidos nafténicos y los compuestos ácidos de azufre [7]. Es de gran interés remarcar que, generalmente, el MgO no se considera reactivo con los compuestos de azufre (S), por lo tanto el problema de envenenamiento por S que normalmente afecta a los catalizadores basados en metales de transición no sería una preocupación importante [6].

En cambio, los espectros permitieron discriminar entre los ácidos totales contenidos, el grado eliminación de ácidos nafténicos ya que los cálculos se realizaron en base al aporte de estos. Estos resultados adquieren un importante valor, dado que la eliminación de acidez lograda proviene preferentemente de los ácidos nafténicos. Además, no se identifica formación de compuestos indeseables.

Los espectros IR nos proporcionan información discriminada sobre los ácidos nafténicos, justificando la validez de que la disminución de la acidez lograda catalíticamente en las muestras de crudo se atribuye a los ácidos nafténicos.

#### **VI.4-CONCLUSIONES**

Luego del análisis de los resultados se concluye lo siguiente:

- ▶ Los sistemas catalíticos ensayados presentaron actividad con muestras reales de crudo.
- ▶ A baja temperatura, 150°C, el catalizador MgO-Al resulta el más promisorio dado que para la reacción batch presenta una disminución de acidez en crudo superior al 80%. En el caso de los catalizadores metálicos de plata, el aporte de las nanopartículas de Ag no fue significativo.
- ▶ Las conversiones se asocian a procesos catalíticos, debido a que los ensayos de adsorción con resinas de intercambio iónico disminuyeron la acidez en el orden del 20%, en contraposición a un 80% informado en la performance de los catalizadores. Por lo tanto, se descarta que el fenómeno se deba exclusivamente a una adsorción, pudiendo ser el primer paso de un mecanismo seguido por la catálisis heterogénea.
- ▶ El proceso de regeneración del catalizador MgO-Al, con un pretratamiento térmico a 400°C, resultó eficiente para una etapa de reuso del mismo, no así con el lavado de solvente únicamente.
- ▶ Se logró la operación en un reactor de flujo con recirculación para muestras de crudo diluído obteniéndose un 35% de disminución de TAN para el catalizador de MgO-Al. Este

resultado es alentador y el estudio de un sistema de flujo continuo en escala banco podría ser factible.

- ▶ Los resultados analíticos por espectroscopía IR sostienen los resultados obtenidos mediante técnicas potenciométricas (medidas de TAN). Soportando fuertemente, que los sistemas catalíticos presentados en esta tesis son eficientes para la eliminación de ácidos nafténicos presentes en crudos ácidos.
- ▶ Finalmente, se propone que el sistema de disminución de TAN se integre en la configuración de la refinería actual entre la unidad del desalador y la destilación primaria. Dado que se logrará disminuir la acidez en condiciones de reacción muy suaves ( $150^{\circ}\text{C}$ ). En la Figura VI-15 se presenta un esquema con la unidad de eliminación de acidez propuesta integrada.

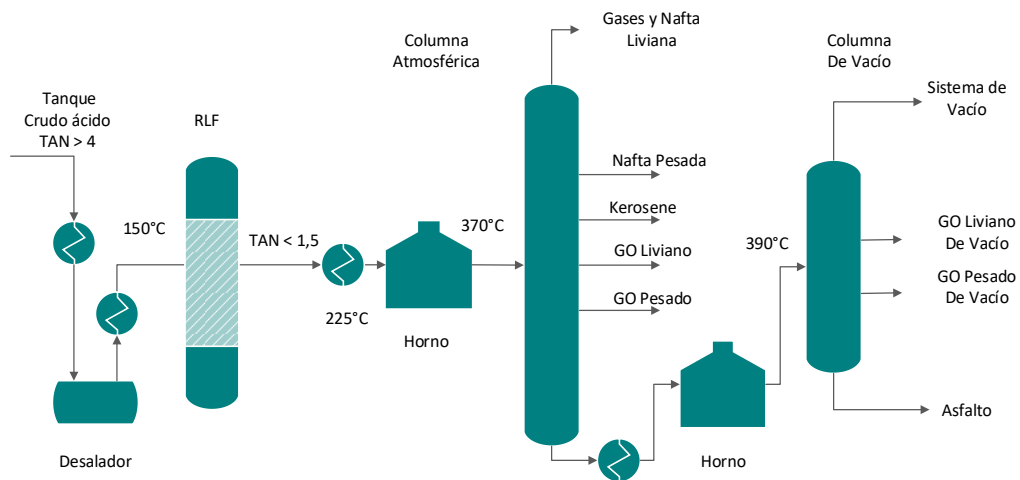


FIGURA VI-15. ESQUEMA PROPUESTO EN PLANTA

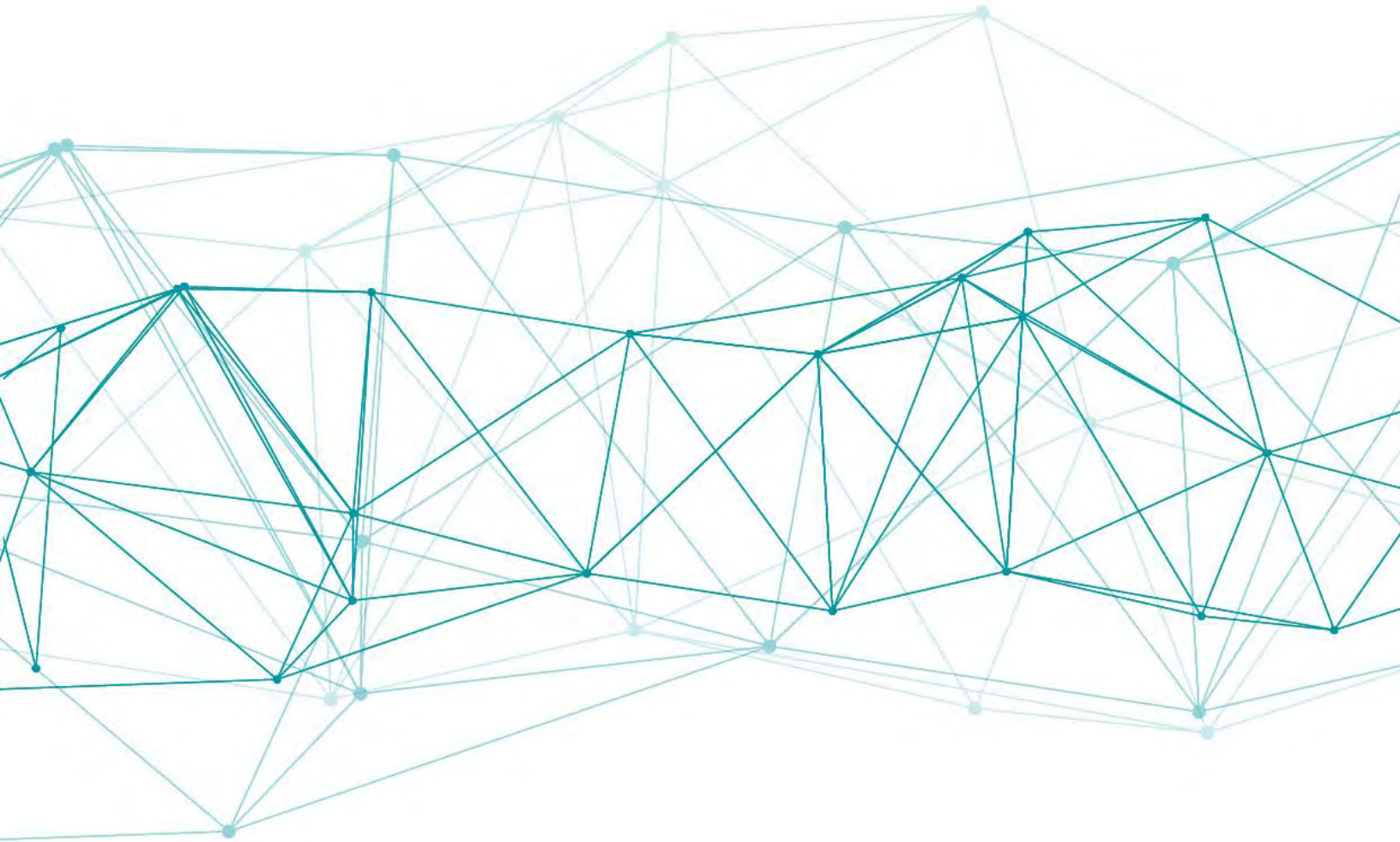
## VI.5-REFERENCIAS

- [1] Dias, H. P.; Gonçalves, G. R.; Freitas, C. C.; Gomes, A. O.; De Castro, E. V. R.; Vaz, B. G.; Aquije, G. M. F. V.; Romão, W. (2015). Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils, *FUEL*, Vol. 158, 113-121. doi:10.1016/j.fuel.2015.05.016
- [2] Zhang, A.; Ma, Q.; Wang, K.; Tang (co-Pi), Y.; Goddard, W. A. (2005). Improved Processes to Remove Naphthenic Acids, *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, 1-96
- [3] Yan-zhen, W.; Du-le, Z.; Hong-ling, D.; Chun-min, S.; Xiao-tong, H.; Xiang-rong, M. (2014). Removal of naphthenic acids from crude oils by catalytic decomposition using Mg-Al hydrotalcite/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst. doi:10.1016/j.fuel.2014.06.026
- [4] YPF. (2016). Industrialización de hidrocarburos, La Plata, Buenos Aires
- [5] Speight, J. G. (2014). *High acid crudes, High Acid Crudes*. doi:10.1016/C2013-0-18868-X
- [6] Zhang, A.; Ma, Q.; Wang, K.; Liu, X.; Shuler, P.; Tang, Y. (2006). Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 303, N.º 1, 103-109. doi:10.1016/j.apcata.2006.01.038
- [7] Ramirez-Corredores, M. M. (2017). *Acidity in Crude Oils, The Science and Technology of Unconventional Oils*. doi:10.1016/B978-0-12-801225-3.00004-8

# CAPÍTULO VII

---

## Mitigación de acidez en bio-liquidos





ÍNDICE

CAPÍTULO VII: Mitigación de acidez de Bio-líquidos.....	221
VII.1-Introducción.....	223
VII.2-Sistemas de reacción con molécula modelo: ácido acético.....	231
VII.2.1-Efecto de la temperatura.....	231
VII.2.2-Efecto del tiempo de reacción.....	234
VII.2.3-Efecto del soporte.....	236
VII.2.4-Efecto de la Presión.....	237
VII.2.5-Reuso del catalizador en reactor batch.....	239
VII.2.6-Reactor flujo continuo.....	240
VII.3-Resultados fase líquida: CG-MS.....	242
VII.3.1-Espectrometría de masas (CG-MS).....	242
VII.4-Resultados caracterización del sólido de reacción: FTIR, DRX, TGA y SEM/EDS.....	243
VII.4.1- Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	243
VII.4.2- Difracción de rayos X (DRX).....	251
VII.4.3- Análisis termogravimétrico (TGA).....	252
VII.4.4-Microscopía de barrido electrónico (SEM/EDX).....	254
VII.5-Mecanismos propuestos.....	255
VII.6-Conclusiones parciales.....	258
VII.7- Referencias.....	260

## VII.1-INTRODUCCIÓN

En este capítulo se exponen los resultados de la evaluación de catalizadores para reacciones de mitigación de acidez de bio-líquidos.

El ácido acético es una molécula simple de cadena corta sin ramificaciones, de tamaño pequeño y muy volátil. En bibliografía se encuentra que entre los ácidos que contienen los bio-líquidos, el ácido acético es el que se encuentra en mayor proporción (entre un 8 y un 10% en peso de su composición total) [1-5] y por ende es el principal responsable del carácter ácido del bio-líquido final.

El propósito de este capítulo es realizar experiencias catalíticas de eliminación de ácido acético como molécula modelo. De ahora en adelante, para el ácido acético se destinará la siguiente abreviatura: AcOOH.

Las experiencias se realizaron en diferentes sistemas de reacción, de diversa complejidad. En una primera etapa se efectuaron ensayos preliminares en micro-reactores batch, con el fin de obtener la temperatura y el tiempo óptimo de reacción. Una vez hallados estos dos parámetros, se tomaron como punto de partida y se ensayó la reacción en un reactor batch a presión y, finalmente, para los catalizadores que presentaron la mejor actividad se testearon en un reactor de lecho fijo alimentado con flujo continuo. Para todos los sistemas se siguió el protocolo descrito en el capítulo III.

Los catalizadores utilizados en esta sección son en base a CaO másico, CaO soportado en gamma-alúmina y los catalizadores metálicos de plata. Además, para la temperatura de reacción elegida se analizó la actividad para los materiales a base de MgO con intención de evaluar la influencia del soporte.

Por otra parte, al estudiar los catalizadores en los micro-reactores batch se llevaron a cabo varios ensayos de repetitividad de datos para asegurar confiabilidad en los valores reportados de actividad catalítica.

Para completar los estudios sobre los sistemas catalíticos se evaluó el reuso de los catalizadores agotados sometiéndolos a un tratamiento térmico y un segundo ciclo de reacción.

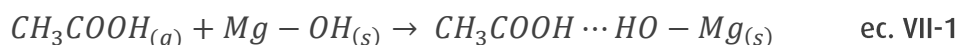
Luego de obtener los resultados catalíticos para los distintos sistemas de reacción, se dirigieron estudios para dilucidar el mecanismo de la reacción de eliminación de ácido acético. Los productos de la reacción estudiada se encuentran en tres estados de agregación: sólidos, líquidos

y gaseosos, siendo el rendimiento a fase sólida el predominante. Para tener indicio del mecanismo de reacción se ensayaron diversas técnicas de análisis y caracterización. La fase sólida, que incluye producto y catalizador, fue estudiada por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). Las fases líquida y gaseosa se estudiaron por cromatografía gaseosa y por cromatografía gaseosa con detector de espectroscopía de masas (CG-MS).

En bibliografía se han reportado numerosos trabajos que proponen diferentes mecanismos de reacción de eliminación de ácido acético. En líneas generales se proponen rutas térmicas o pirolíticas y rutas catalíticas. A continuación, se hará una breve mención de cada uno ellos.

Antes de comenzar con los mecanismos propiamente dichos, es importante mencionar la fuerte capacidad de adsorber el AcOOH que presentan los óxidos alcalinos, especialmente el MgO y CaO, debido a su baja energía reticular y alta basicidad. En este sentido, Mekhemer et al. [6] analizaron la adsorción de AcOOH (en fase gas) sobre el MgO (sólido), desde temperatura ambiente (TA) hasta los 400°C. El análisis se siguió mediante Espectroscopía IR in situ. Los resultados indican que las adsorciones de AcOOH sobre MgO pueden ocurrir en dos modos diferentes:

- i) Adsorción no disociativa: la cual implica la formación de moléculas de AcOOH las cuales se enlazan con el adsorbente por enlaces tipo puente hidrógeno (...H del grupo -OH). Se requiere la disponibilidad superficial de sitios dadores de H o aceptores de O<sub>2</sub><sup>-</sup>.



- ii) Adsorción disociativa: es la adsorción que involucra la formación de grupos acetato superficiales por la disponibilidad en la superficie de sitios ácidos (Mg<sup>2+</sup>) y básicos (O<sup>2-</sup>) de Lewis (ec. VII-2). Además, se propone un proceso bimolecular que conduce a la formación de acetatos máxicos (ec.VII-3). Este paso es favorecido por la temperatura.



La capacidad de adsorber AcOOH también fue estudiada sobre otros materiales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> por Hasan et al. [7]. Estos autores encontraron por espectroscopía IR, que la alúmina adsorbía el ácido irreversiblemente por ambos mecanismos (i y ii) en todo el intervalo de temperatura estudiado (TA-400°C). Sin embargo, en la fase gaseosa no se observaba cambio químico. En el caso de la Titania, la fase gaseosa permanecía inalterada hasta los 300°C, mientras que a los 400°C el AcOOH se convertía gran parte en acetona, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y en productos secundarios como isobuteno y metano. Finalmente, la ceria generó cambios similares a la Titania en la fase gaseosa, pero la producción de acetona comenzó a menor temperatura (300°C).

Resulta evidente que sobre algunos sistemas oxidicos el producto final conduce a la formación de cetonas. En este sentido, la conversión del ácido acético hacia acetona ha sido estudiada ampliamente como una importante vía de reacción dado que se pueden producir compuestos que contienen mayor número de carbono que los ácidos originales. Con estas reacciones se produce un alargamiento de la cadena de carbono, lo cual es deseado si se busca como producto final un combustible líquido.

Se propone que la cetonización del ácido acético es una reacción bimolecular. En este sentido, existen diversos mecanismos reportados sobre la manera en qué ocurre la cetonización. Una revisión de Pham et al. [8] comienza marcando una importante distinción entre la cetonización másica (bulk) y la cetonización superficial, para explicar luego, los fundamentos de cada mecanismo.

La *cetonización másica* se produce por la descomposición de las sales de carboxilato. En este aspecto, los óxidos alcalinos y alcalinotérreos como el MgO, CaO, BaO, SrO y CdO, interactúan fuertemente con el ácido acético formando sus sales de carboxilato másico, que por tratamiento térmico producen acetona, agua y CO<sub>2</sub>. Estos óxidos favorecen los procesos de cetonización másica dado que, como se mencionó anteriormente, poseen bajas energías reticulares y basicidad muy alta.

La *cetonización superficial* en cambio es catalizada por superficies sólidas de óxidos con altas energías reticulares como son el TiO<sub>2</sub>, el CeO<sub>2</sub>, el ZrO<sub>2</sub> y el SnO<sub>2</sub>, convirtiéndolos en superficies catalíticamente activas. Este tipo de reacciones comprende la participación de un hidrógeno ácido proveniente de la molécula de ácido acético, denominado  $\alpha$ -hidrógeno, y de varios intermediarios superficiales de reacción como son el ceteno,  $\beta$ -cetoácidos, carboxilatos adsorbidos, iones de acilo carbonilo y anhídridos ácidos.

A continuación, se describe brevemente el rol del  $\alpha$ -hidrógeno:

- Rol de  $\alpha$ -hidrógeno: se define como  $\alpha$ -hidrógeno al hidrógeno que está unido a un átomo de carbono en la posición  $\alpha$  con respecto a un grupo carbonilo. Este átomo presenta una mayor acidez en comparación con la presentada por otros hidrógenos alquílicos. El proceso, propuesto en 1939 por Neunhoffer y Paschke [9], comienza con la abstracción del  $\alpha$ -hidrógeno por un sitio básico de la superficie del catalizador formando un centro nucleofílico que ataca a otro ácido carboxílico para producir una cetona como se esquematiza en la Figura VII-1. Luego, Ponec et al. [10] demostraron que la presencia de un  $\alpha$ -hidrógeno aumenta la tendencia hacia la producción de cetonas.

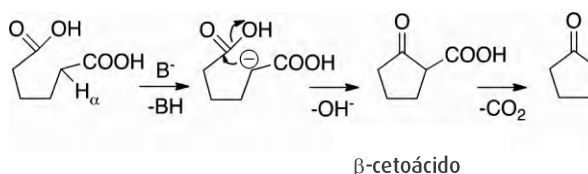


FIGURA VII-1. MECANISMO DE CETONIZACIÓN PROPUESTO POR NEUNHOFFER Y PASCHKE [9]

Este concepto del hidrógeno alfa fue utilizado como paso inicial en la propuesta de diversos mecanismos que implican un intermediario de reacción como son el ceteno, el  $\beta$ -cetoácidos y los carboxilatos adsorbidos, los cuales se resumen a continuación [8]:

-Mecanismo basado en ceteno: su formación se debe a la deshidratación de un ácido carboxílico que posee un  $\alpha$ -hidrógeno. Este intermediario adsorbido en la superficie se acopla con el grupo alquilo de los carboxilatos adsorbidos para dar la cetona. Como se muestra en la Figura VII-2 en este mecanismo el grupo acilo de la cetona resultante proviene del ceteno y no del carboxilato [11, 12].

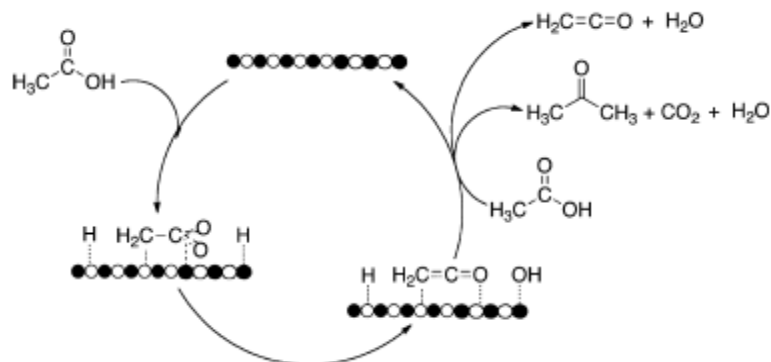


FIGURA VII-2. MECANISMO A BASE DE CETENO PARA LA CETONIZACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO [8]

Sin embargo, Pham et al. [8] indican que algunos autores demuestran que el ceteno es un producto de una reacción secundaria y no participa como intermediario de la cetonización secuencial.

-Mecanismo basado en  $\beta$ -cetoácidos: se propone que el  $\beta$ -cetoácido se forma por el acoplamiento de un enolato y un carboxilato (grupo acilo), donde en el segundo carbono de la función carboxílica (posición  $\beta$ ) contiene el grupo cetona. Estos compuestos se descarboxilan fácilmente a cetona y  $\text{CO}_2$  a partir de una redistribución cíclica de  $6e^-$  se produce un enol que se tautomeriza rápidamente a la cetona como se muestra en la siguiente Figura VII-3.

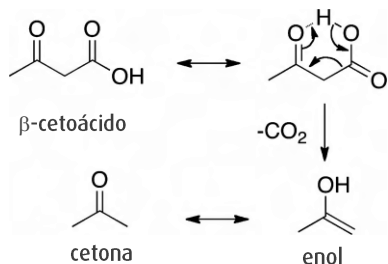


FIGURA VII-3. MECANISMO DE DESCARBOXILACIÓN DEL  $\beta$ -CETOÁCIDO[8]

Varios autores [9, 13–17] proponen la cetonización de compuestos carboxílicos a través de mecanismos que involucran el intermediario  $\beta$ -cetoácido, aunque por su rápida descomposición no se ha logrado observarlo. En la Figura VII-4 se expone un ejemplo de cetonización de ácido acético sobre un catalizador de  $ZrO_2$  propuesto por Pulido et al. [13]. El mecanismo comienza con la desprontación del ácido y la abstracción superficial del  $\alpha$ -H para formar el enolato, que se acopla con el grupo acilo proveniente de la segunda molécula de ácido acético para formar el intermediario  $\beta$ -cetoácido. Finalmente, por descarboxilación se produce la cetona y el  $CO_2$ .

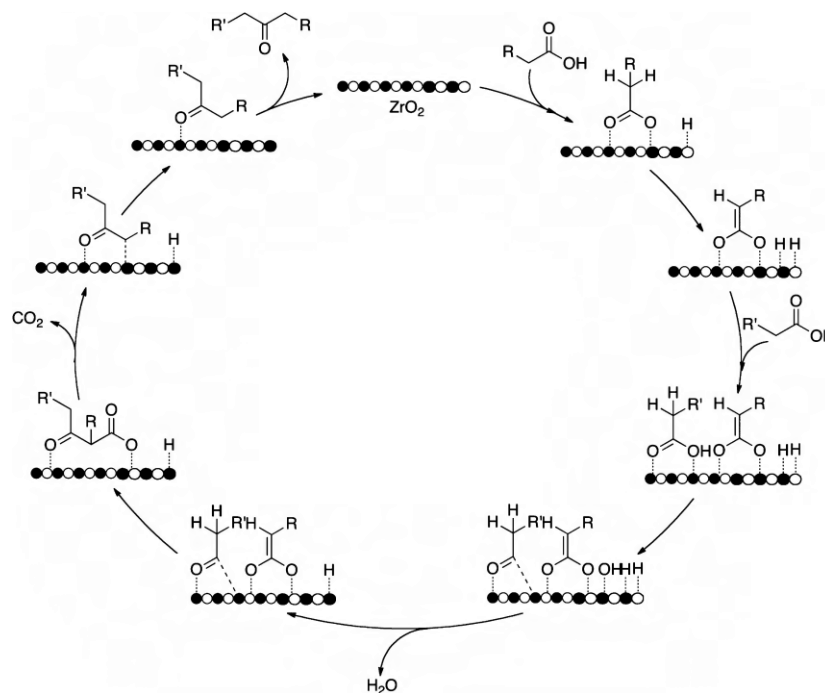
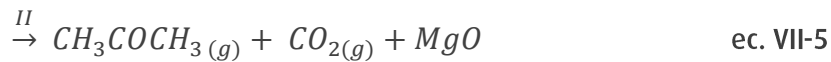
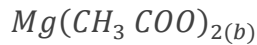


FIGURA VII-4. MECANISMO DE CETONIZACIÓN PROPUESTO POR PULIDO ET AL [13].

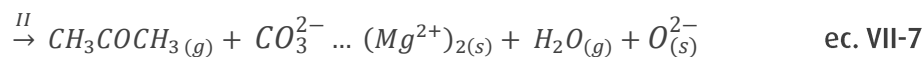
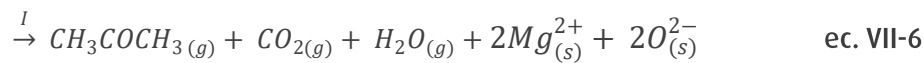
Por otro lado, Mekhemer et al. [6], proponen un mecanismo de reacción para la transformación de ácido acético en fase gaseosa sobre  $MgO$ , que involucra tanto fenómenos de adsorción como procesos catalíticos. Los resultados reportados sustentan un mecanismo que comprende pirólisis y catálisis a temperaturas mayores a los  $225^{\circ}C$ . Para que estos fenómenos ocurran primero debe producirse la absorción de las moléculas de  $AcOOH$  y la formación de las especies acetato de magnesio másico, las cuales se generan fácil y cuantitativamente en 2h y a temperatura ambiente. Luego del primer paso de adsorción, se propone una pirólisis. Esta ruta

pirolítica implica la formación y la subsecuente descomposición de intermediarios másicos y/o especies carbonatos superficiales, tal como se representa en las ecuaciones (ec. VII-4 y VII-5):



La fuerte tendencia del MgO hacia la adsorción de AcOOH está motivada principalmente por la fuerte basicidad del óxido y por la conocida actividad de deshidratación del MgO. Siendo la ruta de la cetonización que tiene como intermediario el carbonato (ec. VII-4) la más aceptada.

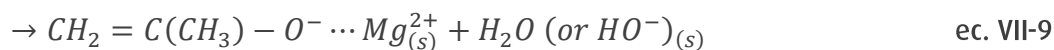
Con respecto a la cetonización catalítica se plantea que se produce de manera detectable a temperaturas mayores a los 300°C, probablemente después del avance de la cetonización pirolítica y la consecuente generación de superficies libres de MgO. La ruta de cetonización catalítica postula los siguientes caminos de reacción siguiendo las ec. VII-6 y ec. VII-7



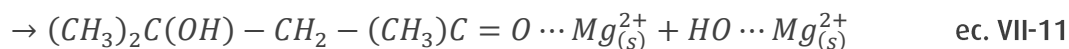
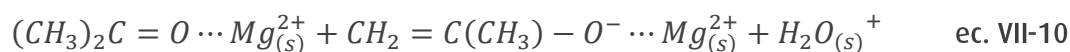
A medida que se incrementa la temperatura, la formación de producto acetona crece. Sin embargo, a temperaturas mayores a los 300°C se observa un consumo de acetona. Esto se debe a una adsorción de la acetona generada sobre MgO y otros fenómenos superficiales. Es decir, la superficie de óxidos metálicos provee de sitios ácidos de Lewis, los cuales activan las moléculas



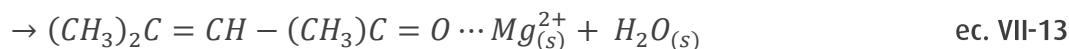
de acetona hacia reacciones del tipo condensación aldólica. Por lo tanto, los autores proponen las siguientes vías de reacción para explicar los productos superficiales de aldo-condensación:



Enolato



Alcohol diacetona (DAA)



Óxido de Mesetilo

Cabe destacar que ninguno de los productos de condensación, tanto el óxido de mesetilo o el alcohol diacetona, se liberan a la fase gaseosa. Por el contrario, a altas temperaturas, se estabilizan en la superficie y se oxidan generando especies oxidadas superficiales, como por ejemplo acetatos y carbonatos.

En el caso de catalizadores como el  $TiO_2$ , el  $CeO_2$ , entre otros, se ha observado por FTIR una banda a  $(1575\text{cm}^{-1})$  correspondiente a un hombro intenso que sugiere la aparición del óxido de mesetilo, producto de la condensación de acetona [7].

Por lo tanto, para que se favorezca la condensación aldólica se requiere un material que presente el par ácido-base de Lewis. Los sitios de base fuerte son necesarios para la formación del enolato, mientras que los sitios de ácido de Lewis fuertes son esenciales para estabilizar los intermediarios de reacción hacia productos oxidados superficiales.

## VII.2-SISTEMAS DE REACCIÓN CON MOLÉCULA MODELO: ÁCIDO ACÉTICO

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos de la actividad catalítica en la reacción de eliminación de ácido acético.

En todos los casos se utilizó una solución modelo de concentración 1%p/v de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) disuelto en n-decano ( $n\text{-C}_{10}$ ). La relación de ácido/catalizador se mantuvo constante para todos los ensayos y fue de 2:1.

Una vez finalizada la reacción, se separaron los productos líquidos del sólido por filtración. La fase líquida se analizó por medio de ensayos cromatográficos en un cromatógrafo gaseoso SHIMADZU GC-2014 con un detector de ionización en llama (FID) y en un cromatógrafo de gases y espectrómetro de masas SHIMADZU CG-MS QP2010 SE. En el ANEXO II se presenta el método analítico utilizado y la curva de calibración obtenida. La fase sólida se estudió por FTIR y DRX. La fase gaseosa sólo fue analizada para experimentos llevados a cabo en el reactor a presión mediante cromatografía gaseosa.

En las secciones que se presentan a continuación se muestran los resultados catalíticos obtenidos. El seguimiento cuantitativo de las reacciones se evaluó a través del porcentaje de ácido acético eliminado (%  $\text{AcOOH}$  eliminado) en la fase líquida. El cálculo se realizó mediante la fórmula (ec. VII-14):

$$\% \text{AcOOH eliminado} = \frac{C_{ai} - C_{af}}{C_{ai}} * 100 \quad \text{ec.VII-14}$$

$C_{ai}$ : Concentración inicial de ácido acético

$C_{af}$ : Concentración final de ácido acético

### VII.2.1-EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para evaluar el efecto de la temperatura se realizaron ensayos por triplicado en el sistema de reacción de micro-reactores batch de  $\frac{1}{4}$ ". La temperatura de reacción se varió entre 150°C y 300°C.

Para cada uno de los ensayos realizados con catalizador másico CaO y con el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se utilizó una masa de 4mg. Para el catalizador soportado CaO-Al y su serie de catalizadores metálicos xAg/CaO-Al en los tres niveles de concentración (1-5 y 10%) la masa usada fue de 20mg (de esta manera se mantiene constante la relación ácido/CaO, 2:1). El volumen de solución de ácido acético fue de 1,5ml y el tiempo de reacción se fijó en 2 h.

En la Tabla VII-1 se presentan los resultados de actividad para la eliminación de ácido acético de los catalizadores, que surgen del análisis de la fase líquida. Estos resultados, se expresan en función del porcentaje de AcOOH eliminado según la ec. VII-14. Además, se realizaron experimentos para el blanco de reacción, el soporte gamma-alúmina, el catalizador másico CaO y el catalizador soportado CaO-Al.

TABLA VII-1. RESULTADOS EN PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE AcOOH.

Catalizadores	Temperatura de reacción			
	150°C	200°C	250°C	300°C
Sin catalizador	9,9	23,6	9,0	45,4
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,1	42,4	21,3	26,3
CaO	89,3	76,1	63,1	67,9
CaO-Al	69,0	58,00	48,7	48,2

De acuerdo con los resultados presentados, se puede mencionar que los materiales preparados son capaces de generar una disminución del contenido de ácido acético y, además, el porcentaje eliminado depende fuertemente de la temperatura. A continuación, se detallará el comportamiento para cada formulación en particular.

En el caso del soporte alúmina calcinado a 500°C, a medida que aumenta la temperatura disminuye la cantidad de ácido eliminado. Como se reportó en la introducción de este capítulo, en presencia de alúmina el ácido se podrá adsorber disociativa y no disociativamente en el intervalo de temperatura estudiado (TA-400°C), sin embargo, en la fase gaseosa no se observa cambio químico [7, 18]. Los resultados experimentales obtenidos en esta Tesis marcan un 46% y un 26% de conversión para 150°C y 250°C respectivamente, siguiendo la misma tendencia que los publicados y con una marcada disminución de la retención del ácido acético al aumentar la temperatura. Esto indica que el fenómeno de adsorción se desfavorece con el incremento de la temperatura. La conversión cae un 54% entre los 150°C y 250°C.

Al utilizar el catalizador CaO másico, el cual presentó una superficie específica extremadamente baja de  $3\text{m}^2/\text{g}$ , se logra disminuir la acidez considerablemente y, si bien el porcentaje eliminado es alto, se observa una disminución de la conversión al aumentar la temperatura. Realizando la misma comparación efectuada en el párrafo anterior, se observa una pérdida relativa menor (30%) entre 150 y  $250^\circ\text{C}$ , dado que la conversión de ácido acético baja desde 89% a 63%. La alta conversión a  $150^\circ\text{C}$  podría deberse a que el óxido tiene una alta capacidad de adsorción dado que tiene una baja energía reticular.

Por otro lado, el catalizador soportado CaO-Al presenta una conversión apreciable, la cual disminuye al incrementar la temperatura. En valores relativos, entre  $150^\circ$  y  $250^\circ\text{C}$  la eliminación decrece el mismo porcentaje observado con el CaO (30%). La actividad es menor a la hallada con el CaO másico, aún cuando la superficie específica de este catalizador es de  $145\text{m}^2/\text{g}$ . Los resultados con el catalizador CaO-Al son promisorios dado que al estar la fase activa soportada sobre alúmina permitiría un posterior desarrollo de un catalizador conformado y disminuiría la posibilidad de lixiviarse y aumentar la cantidad de sólidos totales en el bio-líquido.

En la Figura VII-5 se muestra la influencia del agregado de plata metálica en la actividad del catalizador CaO-Al. A  $150^\circ\text{C}$  el agregado de plata no promueve la actividad, probablemente a esta temperatura sólo ocurra la adsorción del ácido acético sobre la alúmina y el CaO. A medida que aumenta la temperatura la adsorción se desfavorece. Con los tres catalizadores de plata se logra un máximo de eliminación ácida a los  $200^\circ\text{C}$ , luego la conversión decae a  $250^\circ\text{C}$  y a  $300^\circ\text{C}$  se observa, nuevamente un incremento de la conversión. La presencia de este máximo podría indicar la existencia de más de una reacción superficial. A bajas temperaturas el gran consumo de AcOOH puede asociarse a la adsorción por la superficie oxidica, este proceso también podría ocurrir, aunque en menor medida, a temperaturas mayores: entre los  $200^\circ\text{C}$  y los  $250^\circ\text{C}$ . Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos no se puede explicar la menor actividad de los catalizadores que contienen plata teniendo en cuenta inicialmente la adsorción, dado que al aumentar la concentración de plata (menor basicidad superficial) la conversión aumenta. Por lo tanto, es evidente que la plata cumple un rol en la reacción catalítica, incluso a baja temperatura. Finalmente, a los  $300^\circ\text{C}$  aumenta la eliminación de AcOOH, se puede proponer que este resultado es debido a que a altas temperaturas comienzan las reacciones asociadas a la cetonzación catalítica [6]. Además, a medida que aumenta la concentración de plata impregnada en los catalizadores, se incrementa la conversión del ácido acético. La fase activa plata podría promover la eliminación catalítica del AcOOH mediante cetonzación.

Independientemente del comportamiento del sistema con la temperatura, los catalizadores 1Ag/CaO-Al, 5Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al presentan conversiones del 73,3%; 74,5% y 75,7% a la temperatura de 200°C. A esta temperatura el incremento del contenido de plata no genera un aumento apreciable de la actividad. Si se tiene en cuenta todo el rango de temperatura ensayado, se evalúa que el catalizador de 10Ag/CaO-Al fue el más activo. A temperaturas mayores, la conversión tiene dependencia con el contenido de plata: a mayor contenido, mayor actividad.

En relación con el análisis expuesto en los párrafos anteriores, se selecciona 200°C como temperatura óptima de reacción.

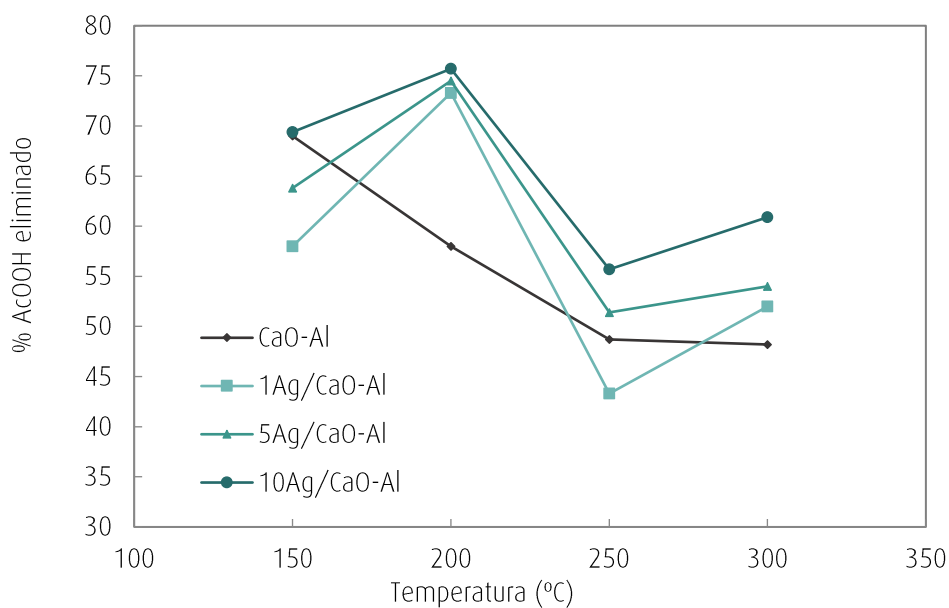


FIGURA VII-5. PERFORMANCE CATALÍTICA: TEMPERATURA VS %ELIMINACIÓN ACIDEZ.  $t_r=2$  h  
CATALIZADORES: CaO-Al, 1Ag/CaO-Al, 5Ag/CaO-Al Y 10Ag/CaO-Al.

### VII.2.2-EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN

Una vez definida la temperatura óptima de reacción (200°C) se estudia la influencia del tiempo de reacción y se optimiza esta variable. Para ello, se llevaron a cabo ensayos catalíticos en los micro-reactores batch de 1/4" variando el tiempo de reacción desde los 30min a los 120min.

En la Figura VII-6 se presentan los resultados catalíticos en función del tiempo de reacción (30, 60 y 120min). Del análisis de estos surge lo siguiente:

- ▶ A los 30min de reacción los catalizadores no han alcanzado su máxima performance en la conversión de ácido. Por otro lado, los catalizadores metálicos son más activos que el CaO-Al.
- ▶ A los 60min las conversiones, en general, aumentan salvo para el catalizador 5Ag/CaO-Al. Se destaca el catalizador 10Ag/CaO-Al con el cual se alcanzó un 89,7% de conversión.
- ▶ Un posterior aumento en el tiempo de reacción hasta 120min, produce un incremento de la conversión para los materiales CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 5Ag/CaO-Al, en cambio para el catalizador 10Ag/CaO-Al disminuye la actividad.

Se elige como tiempo de reacción óptimo 2 h, dado todos los sistemas presentan una performance catalítica aceptable durante este tiempo.

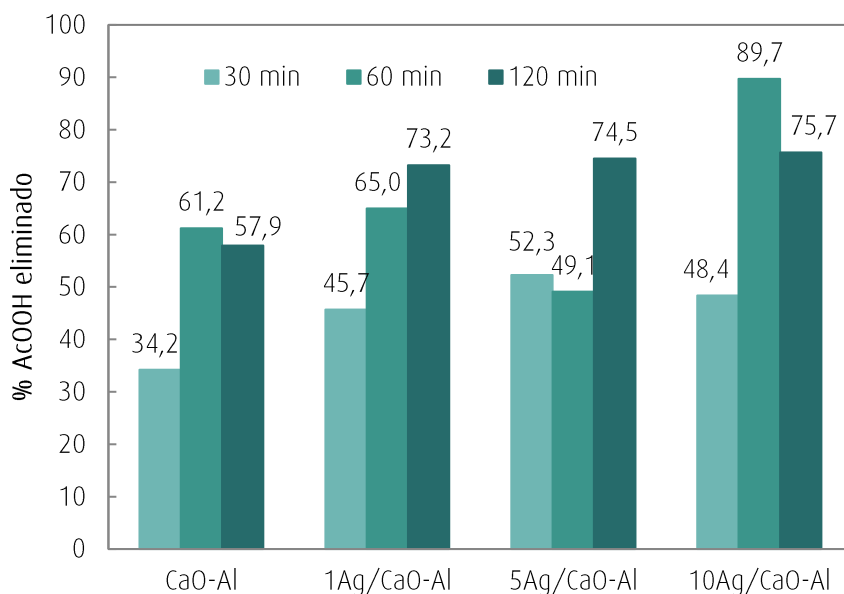


FIGURA VII-6. PERFORMANCE CATALÍTICA: TIEMPO VS %ELIMINACIÓN ACIDEZ. T=200°C. CATALIZADORES: CaO-Al, 1Ag/CaO-Al, 5Ag/CaO-Al Y 10Ag/CaO-Al

### VII.2.3-EFECTO DEL SOPORTE

Además, se ensayaron los catalizadores a base de MgO para la eliminación de ácido acético a los 200°C en los micro-reactores batch.

Los resultados de actividad obtenidos se muestran en la Tabla VII-2. Puede observarse que los catalizadores MgO comercial y MgO sintetizado ofrecen una conversión de 73,3 % y 87,2%, respectivamente. Estos valores son similares a los hallados para el CaO (76,1%). Con los sistemas MgO-Al y CaO-Al, se alcanzan conversiones de 82,7% y 58% respectivamente. Sin embargo, cuando se comparan los catalizadores metálicos 1Ag/CaO-Al y 1Ag/MgO-Al, se observa que el catalizador 1Ag/CaO-Al presenta mayor conversión. Con la intención de mejorar estos resultados se ensayó el catalizador nano1Ag/MgO-Al que fue preparado con una técnica más sofisticada para la obtención de nanopartículas de plata que la simple impregnación húmeda. Se logró un 10% más de actividad respecto del catalizador 1Ag/MgO-Al, pero no superó el valor máximo de eliminación ácida de los catalizadores metálicos a base de CaO.

TABLA VII-2. RESULTADOS DE CONVERSIÓN DE AcOOH PARA LOS CATALIZADORES A BASE DE MgO. T=200°C.

Catalizadores	%X <sub>AcOOH</sub>
MgO comercial	73,3
MgO sintetizado	87,2
MgO-Al	82,7
1Ag/MgO-Al	59,8
nano1Ag/MgO-Al	69,7

Luego de este barrido experimental para la serie de catalizadores basados en MgO, y dado que en el caso de la molécula AcOOH la serie de catalizadores en base a CaO ofrece mejor actividad, se continuarán los estudios con éstos últimos.

El CaO es un óxido de basicidad más fuerte que el MgO, esto podría ser la razón por la que el catalizador másico CaO es más activo que los que contienen MgO en la reacción de eliminación de ácido acético. Al soportarlo sobre alúmina resulta evidente que las interacciones pueden variar por la presencia de los sitios ácidos de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, el catalizador 1Ag/CaO-Al presenta mayor área superficial (170m<sup>2</sup>/g) que el 1Ag/MgO-Al (157m<sup>2</sup>/g) y en los catalizadores de CaO-Al las partículas de Ag tienen un tamaño mucho menor (2,9nm) que en Ag/MgO-Al (12,4nm). Esto permite un catalizador con mejores condiciones superficiales para favorecer la reacción.

#### VII.2.4-EFECTO DE LA PRESIÓN

Con el objetivo de analizar la generación de productos en fase gaseosa, se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores CaO-Al y xAg/CaO-Al (x=1, 5 y 10%) a dos presiones manométrica distintas:  $P_1=2,8\text{bar}$  y  $P_2=4\text{bar}$ , dado que en el mecanismo propuesto por la cetonización pirolítica se pueden generar moléculas de  $\text{CO}_2$ .

Los ensayos se realizaron en un reactor batch a presión (Berghof modelo BR 100) de  $190\text{ cm}^3$  con agitación magnética a 750rpm, empleando un volumen de solución de ácido acético (1%p/v en n-C<sub>10</sub>) de 30mL. En cada ensayo se cargaron 370mg de catalizador, la temperatura se ajustó a 200°C y el tiempo de reacción fue de 2 h.

En la Figura VII-7 se detallan los resultados catalíticos alcanzados. Cabe recalcar que si bien las conversiones no son idénticas a las alcanzadas con los micro-reactores batch son similares y cercanas al 70-75% de eliminación ácida para la presión de 4bar.

En el caso del blanco de reacción, en ausencia de catalizador, se obtuvo un 35% de eliminación de ácido acético para ambas presiones que se adjudica a la reacción térmica. Además, para la menor presión de 2,8bar se realizó un blanco de reacción utilizando una solución al 1%p/v de AcOOH preparada con n-heptano como solvente y se consigue un valor del 34% de eliminación ácida, con lo cual se logra una independencia de la conversión respecto del solvente a utilizar.

Luego, para el catalizador CaO-Al se observa que la conversión ha permanecido casi constante para las dos presiones de trabajo ensayadas, alcanzando valores de aproximadamente 77%. Lo cual podría indicar la ausencia de productos gaseosos.

Considerando los resultados obtenidos con los catalizadores metálicos, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al, es notable el efecto de la fase activa. Estos catalizadores presentan altas conversiones cuando la presión del sistema fue fijada en 2,8bar. En cambio, cuando se incrementa la presión la conversión disminuye. Estos resultados indican que, la conversión depende de la presión, a medida que aumenta la presión la conversión disminuye. Esto puede explicarse por el principio de Le chatelier, un incremento de la presión desplaza un sistema con productos gaseosos hacia la situación donde se genere la menor cantidad de moles. Aumentando la presión la reacción se dirige hacia los reactivos disminuyendo la conversión, indicando que en algún paso de la reacción se generan productos gaseosos.



En el caso específico del 5Ag/CaO-Al (no mostrado), se produce un fenómeno particular. La fase metálica plata no influye favorablemente en la eliminación del ácido acético para cualquier condición de presión, alcanzando una conversión del 70% similar al CaO-Al. A partir de estos resultados se decide descartar dicho catalizador para estudios de evaluación de reuso y operación en flujo continuo ya que no ofreció ningún tipo de ventaja catalítica frente al catalizador CaO-Al.

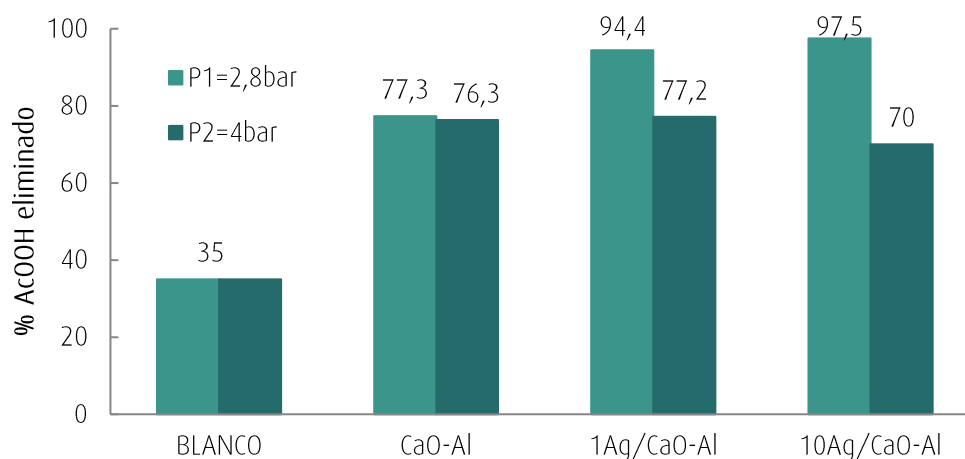


FIGURA VII-7. PERFORMANCE CATALÍTICA EN REACTOR A PRESIÓN.

CATALIZADORES: CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al

Se colectaron muestras de la fase gaseosa a las dos horas de reacción con el objeto de analizar la composición. La toma de muestras se realizó antes de despresurizar el reactor, a través de un toma-muestra que posee el sistema e inyectándola manualmente en un cromatógrafo gaseoso. Luego, a temperatura ambiente, se despresuriza el sistema y se colecta la muestra líquida en un recipiente, donde se observa un fuerte desprendimiento de burbujas de la misma.

Teniendo en cuenta que la reacción puede seguir una descarboxilación o una cetonzación del ácido acético, se calcularon los moles de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  estequiométricos para la concentración inicial de  $\text{AcOOH}$  (Tabla VII-3) para poder realizar una comparación con los resultados obtenidos.

Los resultados del análisis de la fase gaseosa aportaron evidencias de trazas de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  para todos los catalizadores estudiados. En la reacción en ausencia de catalizador se mantuvo la relación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  igual a uno como era de esperar según la descarboxilación. Cuando se

realizaron las experiencias catalíticas no se observa una apreciable formación de productos gaseosos. En la Tabla VII-4 se presentan los resultados de los mmoles de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> obtenidos durante la eliminación ácida. La selectividad hacia la formación de CO<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub> es muy baja. Esto indica que el producto de reacción puede ser líquido o sólido.

TABLA VII-3. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS EN REACCIONES DE AcOOH.

Reacción	moles AcOOH inicial	moles CH <sub>4</sub>	moles CO <sub>2</sub>	moles H <sub>2</sub> O	moles acetona
Descarboxilación $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	0,0005	0,0005	0,0005	-	-
Cetonización $2 CH_3COOH \rightarrow [CH_3 - CO - CH_3] + CO_2 + H_2O$	0,0005	-	0,00025	0,00025	0,00025

TABLA VII-4. ANÁLISIS DE LA FASE GASEOSA. T=200°C, tr=2 h, P=2,8bar

Catalizador	moles final CO <sub>2</sub>	moles final CH <sub>4</sub>	Selectividad CO <sub>2</sub>	Selectividad CH <sub>4</sub>	mol CO <sub>2</sub> /mol CH <sub>4</sub>
Sin catalizador	6,52218E-07	6,1417E-07	0,037%	0,035%	1,06
CaO-Al	5,69933E-07	3,2893E-08	0,015%	0,001%	17,33
1Ag/CaO-Al	2,70363E-06	2,2756E-07	0,056%	0,005%	11,88
10Ag/CaO-Al	5,06996E-07	6,7204E-06	0,011%	0,142%	0,08

### VII.2.5-REUSO DEL CATALIZADOR EN REACTOR BATCH

Los ensayos para evaluar la estabilidad de los catalizadores se realizaron en los micro-reactores batch de ½". Los materiales ensayados fueron los catalizadores CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al. Se realizaron reacciones por triplicado para obtener suficiente masa del catalizador agotado y someterlo a nuevos ciclos de reacción. En cada ensayo se cargaron 20mg de masa de catalizador, la temperatura de reacción fue de 200°C, el tiempo de reacción de 2 h y el volumen de solución modelo de 6mL.

Luego del primer test catalítico, se recuperó la masa total de cada catalizador y se evaluó en un segundo ciclo catalítico. Para realizar el segundo ciclo se siguieron dos metodologías. Una consistió en emplear los catalizadores usados sin someterlos a tratamiento de regeneración y la

segunda implicó el uso de tratamientos térmicos de regeneración. Para regenerar el catalizador CaO-Al, se lo sometió a una calcinación a 500°C por 2 h. En el caso de los catalizadores metálicos de plata el proceso térmico se realizó con una corriente reductora de H<sub>2</sub> a 500°C por 2 h.

En la Tabla VII-5 se muestra la influencia del uso de un proceso de regeneración en la actividad de los materiales en cada ciclo de reacción. Se observa que, los catalizadores que no fueron sometidos a tratamiento de regeneración al ser usados en un segundo ciclo de reacción no mostraban buena actividad en la eliminación de acidez. Esto se debe a que los centros activos podrían estar cubiertos por los productos superficiales generados en el primer ciclo de reacción, sobre todo del tipo carbonosos. En cambio, al someter el catalizador agotado a un tratamiento térmico de regeneración, el porcentaje de recuperación es ligeramente mayor cuando se ha regenerado el sistema 1Ag/CaO-Al, el cual presenta fases de Ag más dispersas. La conversión en un segundo uso es alta. Probablemente, se liberan sitios activos que quedan disponibles nuevamente para la reacción. Aunque no se alcanzó el máximo arrojado en el primer ciclo de reacción la conversión alcanzada con ambos catalizadores es considerable.

Por otro lado, el catalizador CaO-Al, luego de la calcinación, recupera la conversión máxima alcanzada con el primer ciclo (no mostrado en tabla). En este caso el proceso de calcinación elimina los productos carbonosos por combustión.

TABLA VII-5. REUSO DE LOS CATALIZADORES

Catalizador	Reacción	%AcOOH eliminado	%Recuperación
1Ag/CaO-Al	1º ciclo	60,2	-
	2º ciclo: s/tratar	8,6	14,3
	2º ciclo: reducido	56,8	94,4
10/AgCaO-Al	1º ciclo	64,3	-
	2º ciclo: s/tratar	30,2	47
	2º ciclo: reducido	54,1	84,1

### VII.2.6-REACTOR FLUJO CONTINUO

Puesto que se hallaron buenos resultados catalíticos en el sistema batch, se realizaron ensayos en el reactor de flujo para el catalizador metálico de menor contenido de plata, 1Ag/CaO-Al y con el catalizador CaO-Al. Estos catalizadores fueron seleccionados ya que el 1Ag/MgO-Al

presentó una muy buena actividad y el CaO-Al se ensayó a modo de comparar los efectos catalíticos aportados por la fase metálica. Previamente, se realizó un blanco de reacción en ausencia de catalizador para evaluar la reacción térmica.

Considerando los resultados obtenidos en el capítulo VI sobre las experiencias realizadas con muestras de crudo, se toman las condiciones operativas óptimas como punto de partida. Por lo tanto, en cada ensayo se cargaron 500mg de masa de catalizador en el reactor de lecho fijo y 40mL de solución modelo en el recipiente de alimentación (TK-03). El sistema se operó a un caudal constante de 1mL/min y en recirculación para aumentar el tiempo de contacto entre el catalizador y el ácido acético. La temperatura de reacción se mantuvo constante en un valor de 180°C y el tiempo de residencia fue de 8 h. Además, se calcula la cantidad de ciclos con la ec. VII-15, donde cada ciclo representa el paso de la totalidad del fluido por el lecho catalítico.

$$n_{ciclos} = \frac{Q \cdot tr}{V_i} \quad \text{ec. VII-15}$$

dónde,

$Q$ : caudal (mL/min)

$tr$ : tiempo de residencia (h)

$V_i$ : volumen inicial (mL)

Reemplazando por los valores de cada variable se obtienen 12 ciclos.

$$n_{ciclos} = \frac{1\text{mL}/\text{min} * 8\text{h} * 60 \text{ min}/\text{h}}{40\text{mL}} = 12$$

En la Tabla VII-6 se muestran los resultados catalíticos en porcentaje de ácido acético eliminado. La eliminación de ácido acético en el reactor de flujo sigue la misma tendencia que ya se ha observado en los anteriores sistemas de reacción, donde el catalizador metálico mejora notablemente la performance dado que la plata metálica promueve favorablemente la actividad.

TABLA VII-6. PERFORMANCE CATALÍTICA: %AcOOH ELIMINADO

Catalizador	%AcOOH eliminado
Sin Catalizador	22
CaO-Al	57
1Ag/CaO-Al	78

Los resultados obtenidos en el reactor de flujo arrojaron conversiones similares a las obtenidas en los micro-reactores batch. Aunque para realizar una completa comparación entre los sistemas de reacción sería necesario hacer estudios cinéticos para evaluar el comportamiento de cada parámetro, a priori se puede inferir que los resultados en el sistema de flujo son promisorios.

### VII.3-RESULTADOS FASE LÍQUIDA: CG-MS

#### VII.3.1-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG-MS)

Con el fin de obtener información cualitativa de los productos de reacción, se analizaron por espectrometría de masas CG-MS las muestras de salida de la fase líquida obtenida en los experimentos catalíticos. Los picos detectados representan trazas indicando que el producto mayoritario no está presente en la fase líquida.

Con el fin de evaluar el comportamiento de la solución modelo se analizó el blanco de reacción a 200°C, donde se identifica formación de heptano y octano, lo cual indica que a esa temperatura el solvente decano comienza un proceso de craqueo. Para las reacciones con el catalizador CaO-Al y los catalizadores metálicos en la fase líquida se evidencia la formación de cetonas de cadena larga de entre 7 y 10 carbonos [11], la cuales pueden haberse formado con los productos del craqueo del solvente anteriormente mencionado a través de una condensación aldólica con las moléculas de ácido [19]. Por último, en las muestras líquidas obtenidas en las reacciones efectuadas en presencia de los catalizadores 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al se identificaron trazas de acetona, indicando el inicio de la cetonización catalítica promovida por la fase activa plata.

Además, se analizaron las muestras de salida de reacción a 300°C para el catalizador CaO-Al y los catalizadores metálicos 1 y 10Ag/CaO-Al. De los espectros de masa se puede evidenciar

ketonas tales como: acetona, 2-pentanona, y 2-hexanona. Como es reportado en bibliografía la cetonización catalítica inicia a los 300°C [6], lo que soporta los resultados obtenidos. Además, los espectros presentaron evidencias de productos de condensación aldólica como óxido de mesitilo. Nuevamente se comprueba que en la superficie catalítica existen sitios activos que reaccionan con la acetona por aldo-condensación para formar dicho óxido. Por último, se identifican alcanos lineales de C7 y C8. En la Figura VII-8 se muestra un ejemplo del cromatograma obtenido del catalizador CaO-Al (reacción a 300°C), donde se evidencian las ketonas: pico 1 referente al compuesto acetona y el pico 2 a 4-metil,3-pentanona (óxido de mesitilo).

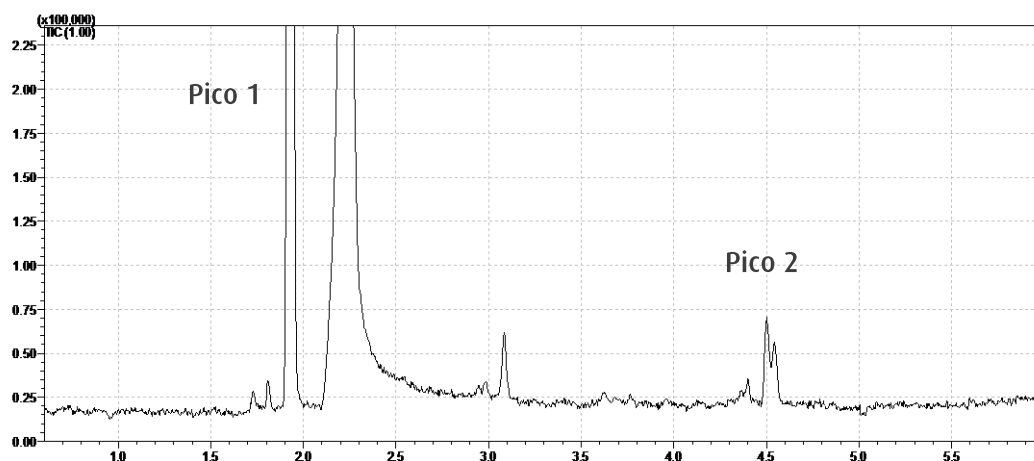


FIGURA VII-8. CROMATOGRAMA PARA EL CATALIZADOR CaO-Al PARA LA REACCIÓN A 300°C.

## VII.4-RESULTADOS CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO DE REACCIÓN: FTIR, DRX, TGA Y SEM/EDS

Para obtener mayor información acerca del comportamiento de los distintos sistemas de catalizadores, se realiza el análisis de la fase sólida por medio de FTIR, DRX, TGA y SEM/EDS.

### VII.4.1- ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (FTIR)

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales de los productos sólidos formados en la reacción se analizaron las muestras sólidas colectadas después de la reacción mediante

espectroscopía infrarroja. Las muestras que se evaluaron provienen de los ensayos catalíticos realizados en los micro-reactores batch y en el reactor a presión.

A modo de facilitar la comprensión y el análisis de los resultados que se obtuvieron, se presenta la Tabla VII-7. En ella se muestran los números de onda en las frecuencias a las que aparecen las bandas de absorción de energía en la zona del espectro IR de los compuestos que pueden estar involucrados en este estudio, así sea como reactivos o como productos de interés. Cabe aclarar que la asignación de estas bandas se ha adoptado de acuerdo a los resultados reportados por Mekhemer et al. (2005) y Hasan et al. (2003) en sus estudios mecanísticos [6, 7].

TABLA VII-7. NÚMERO DE ONDA DE LOS PRINCIPALES GRUPOS FUNCIONALES PARA DETECCIÓN EN IR

Compuesto	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Nota	Origen
ácido acético	1752-1717, 1682-1671	señal intensa	estiramiento del carbonilo C=O
	1292	señal ancha	estiramiento del OH
acetona	1765-1636-1540	señal intensa	estiramiento del carbonilo C=O
	1100-1300	señales pequeñas en alifáticos más intensas y finas en aromáticos	torción del carbonilo
especie acetato	3400		vibración OH
superficial	1585-1470-1349	señales fuertes	vibración simétrica/asimétrica COO <sup>-</sup>
especie acetato másico	1420	señal fuerte	vibración de metilo: CH <sub>3</sub>
	1330-1049-1026	tres señales débiles	vibración de metilo: CH <sub>3</sub>
especie óxido de mesetilo superficial	1635-1630		vibración del carbonilo: C=O
	1616-1572		unido a sitios ácidos de Lewis débiles o grupos OH
	1604-1590		vibraciones C=C
	1450-1320		vibraciones C-H
	1220-1180		Vibraciones C-C
carbonato másico y superficial	1688-1646		carbonato bidentado/bicarbonato
	1558-1449-1352-1274		carbonato monodentado
CaO	400		Ca-O
	3700		Me-OH

En la Figura VII-9 y la Figura VII-10 se muestran los espectros IR para los catalizadores CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al a los tres tiempos de reacción estudiados, respectivamente.

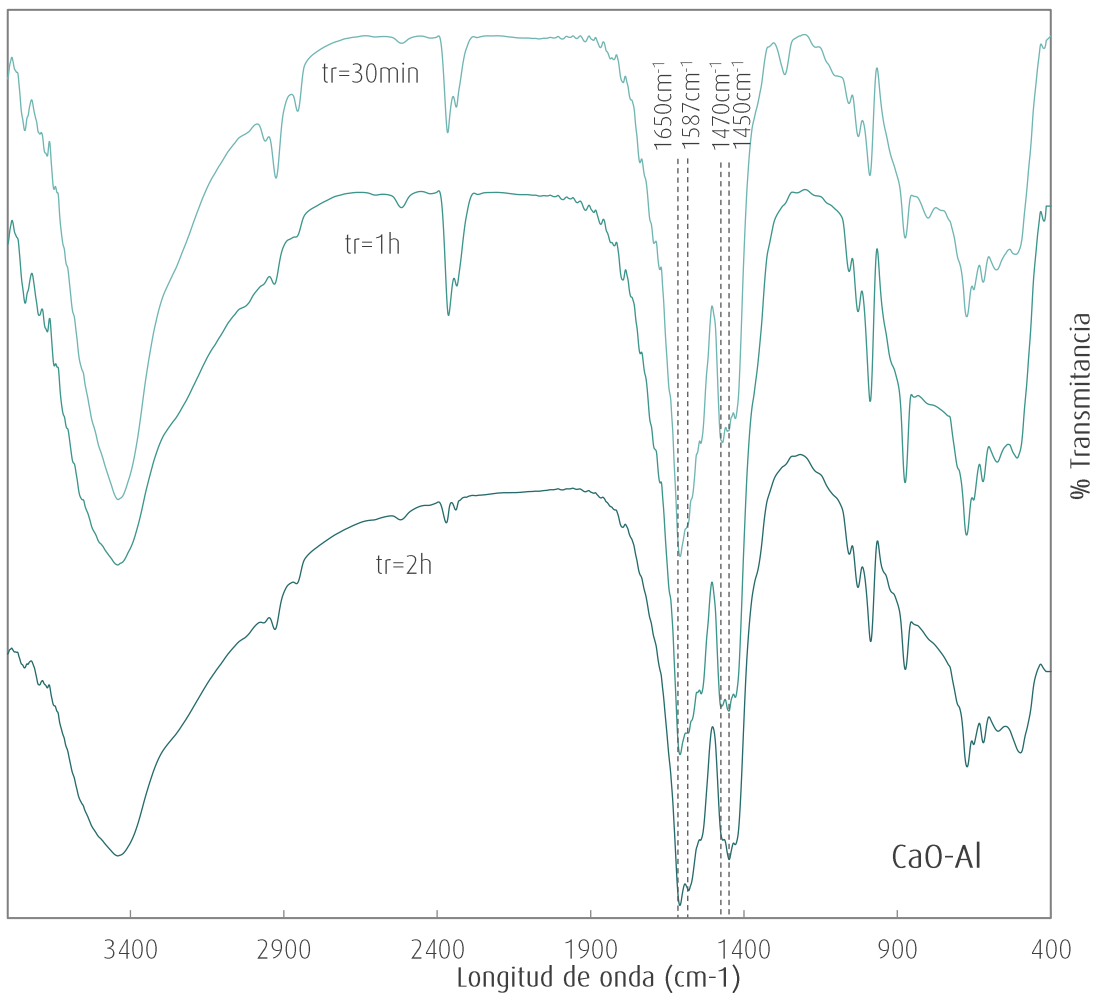


FIGURA VII-9. ESPECTRO PARA EL CATALIZADOR: CaO-Al, ZONA: 2400-400cm<sup>-1</sup>



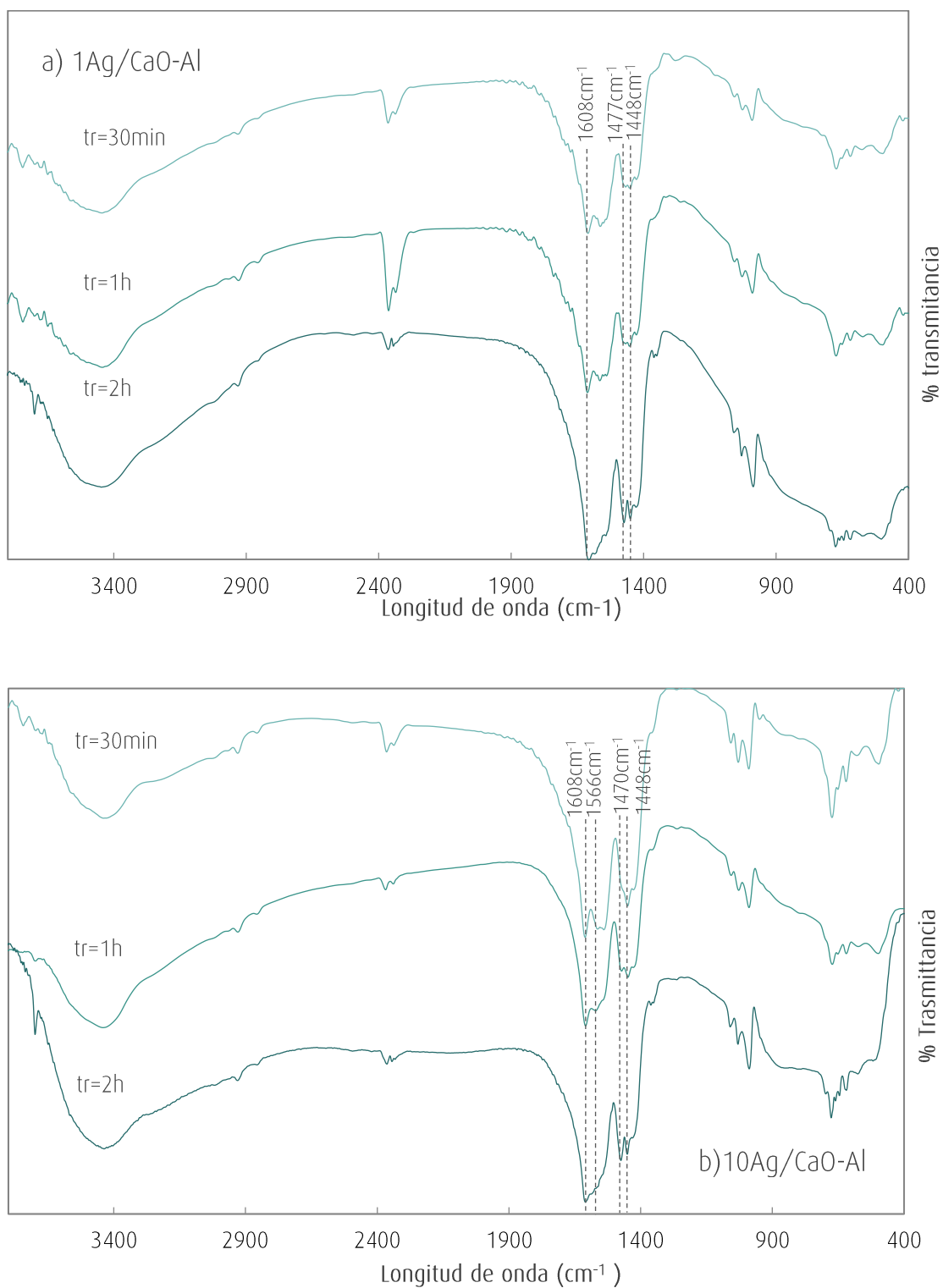


FIGURA VII-10. ESPECTRO PARA EL CATALIZADOR: A) 1Ag/CaO-Al y B) 10Ag/CaO-Al. ZONA: 2400-400cm<sup>-1</sup>

Para todos los catalizadores se observa en el espectro una banda ancha a  $3400\text{cm}^{-1}$  correspondiente a moléculas de agua debido a que las experiencias de FTIR se llevaron a cabo ex-situ y la presencia de humedad en el ambiente provoca esta señal. Además, como los ácidos carboxílicos pueden formar dímeros a través de puentes hidrógeno entre los grupos carbonilo y los grupos hidroxilos la banda de estiramiento -OH aparece en la zona de  $3400\text{-}2400\text{cm}^{-1}$ , en forma de una banda ancha e intensa [7].

En ningún espectro se evidencian señales en la zona del ácido acético a  $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento del carbonilo ni la ancha señal a  $1292\text{cm}^{-1}$  característica del grupo OH. Por lo tanto, se puede proponer que no se registran evidencias de ácido acético adsorbido en la superficie del catalizador.

Con respecto a las demás señales esperadas, en la Tabla VII-8 se vuelca el análisis de las distintas señales observadas para los sistemas de catalizadores luego de la reacción.

TABLA VII-8. SEÑALES DE FTIR POR GRUPO DE COMPUESTO PARA CADA CATALIZADOR.

INTENSIDAD: √ DÉBIL, √√ MEDIA, √√√ FUERTE.

Grupo	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	CaO-Al			1Ag/CaO-Al			10Ag/CaO-Al		
		30min	1 h	2 h	30min	1 h	2 h	30min	1 h	2 h
acetatos másicos	1058-1024	√	√	√	√	√	√	√	√	√
acetato superficial	1470	√√	√	√	√	√	√√√	√	√	√√√
óxido de mesitilo	1448	-	-	-	√	√	√√√	√	√	√
carbonatos superficiales	1450	√	√√	√√√	-	-	-	-	-	-
acetato superficial	1566-1583	√	√√	√√√	√√	√	√	√√	√	√
óxido de mesitilo	1612-1606	-	-	-	√	√√	√√	-	√	√
carbonatos superficiales	1650	√√	√√	√√	-	-	-	√	-	-
AcOOH	1750-1700	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O/-OH	3400-2400	√	√	√	√	√	√	√	√	√

El catalizador CaO-Al presenta evidencias de carbonatos másicos y superficiales cuya principal señal se ubica a  $1650\text{cm}^{-1}$  y se incrementa con el tiempo de reacción. Además, presenta las señales de la especie acetato másico bien definida en comparación con la asociada a la presencia del acetato superficial, que no se presenta bien resuelto.

En los espectros del catalizador 10Ag/CaO-Al solo se revelan bandas de especies carbonatos al menor tiempo de reacción. Las bandas de las especies acetato másico y superficial cobran definición respecto a CaO-Al y, además, se observan picos no resueltos de productos de condensación aldólica como óxido de mesetilo.

Por otro lado, en los espectros del catalizador de 1Ag/CaO-Al no se muestran evidencias de especies carbonatos. En cambio, presenta las señales de las bandas para los compuestos de productos de condensación aldólica y los acetatos superficiales, las cuales cobran mayor definición para los espectros tomados a las 2 h de reacción.

Con el fin de profundizar el estudio, las muestras sólidas colectadas después de la reacción en las experiencias con el reactor a presión también fueron analizadas mediante FTIR. En la Figura VII-11 se muestran los espectros IR para todos los catalizadores evaluados: CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al.

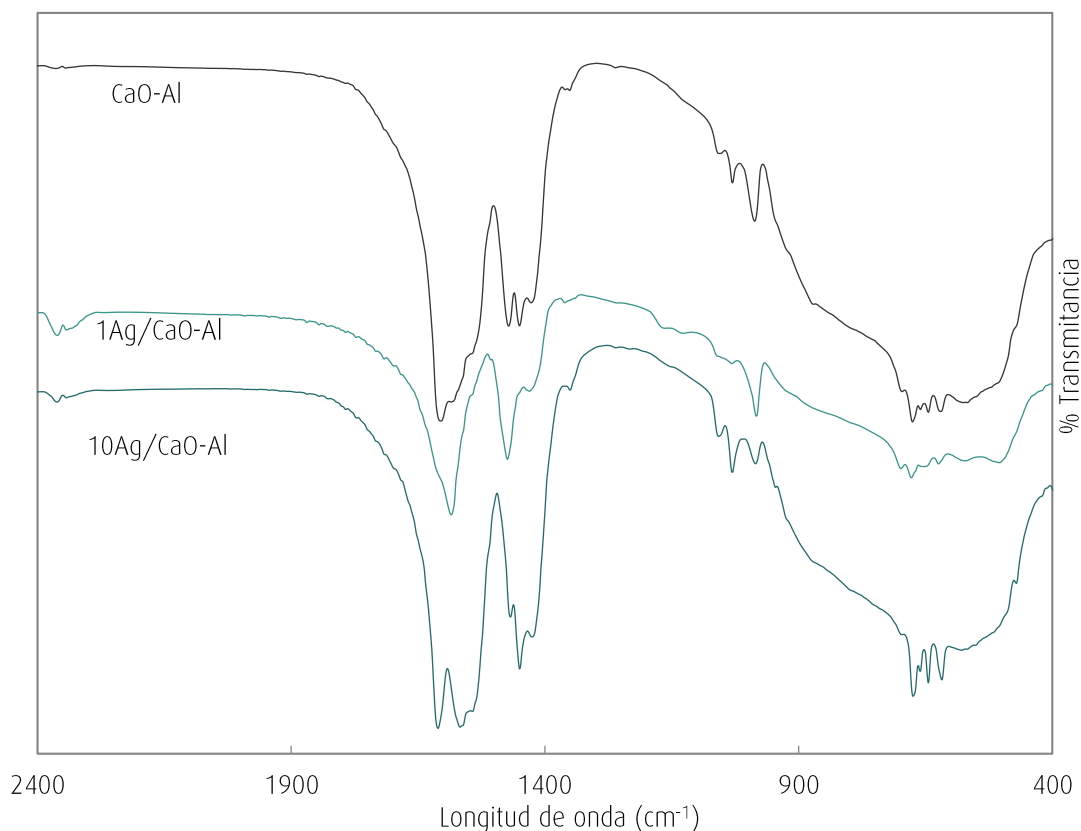


FIGURA VII-11. ESPECTRO PARA TODOS LOS CATALIZADORES USADOS. ZONA:2400-400cm<sup>-1</sup>.  
REACTOR A PRESIÓN: T=200°C, 2 h, P=2,8BAR.

Se observa una tendencia similar que la hallada para el análisis de los espectros de las muestras en los micro-reactores batch a 2 h de reacción. Es decir, los espectros de los catalizadores CaO-Al y 10Ag/CaO-Al presentan en la zona de bajas longitud de onda ( $1029\text{cm}^{-1}$ ,  $1054\text{cm}^{-1}$  y  $1350\text{cm}^{-1}$ ), las tres señales débiles asociadas al acetato másico. En el espectro del catalizador 1Ag/CaO-Al en dicha zona no aparecen señales fuertes.

Las especies acetato superficiales también se evidencian como señales agudas para todos los catalizadores ensayados en la zona de  $1590\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ , aunque se puede estimar que estas señales en el caso del 1Ag/CaO-Al son más agudas respecto a las presentadas por los sistemas CaO-Al y 10Ag/CaO-Al debido al aporte de la condensación aldólica. Las bandas asignables a productos de condensación aldólica ubicadas a  $1448\text{cm}^{-1}$  solo se evidencia para 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al así como la señal ubicada a  $1610\text{cm}^{-1}$ .

Por último, en la Figura VII-12 a VII-14 se presentan los espectros a modo de comparación de los catalizadores frescos y los catalizadores usados luego de los ensayos en el reactor a presión ( $P=2,8\text{bar}$ ,  $T=200^\circ\text{C}$ ,  $t_r=2\text{ h}$ ). En ningún espectro de los catalizadores frescos se encuentran las señales correspondientes a los acetatos ni los carbonatos, las cuales se identifican claramente en los espectros de los catalizadores usados.

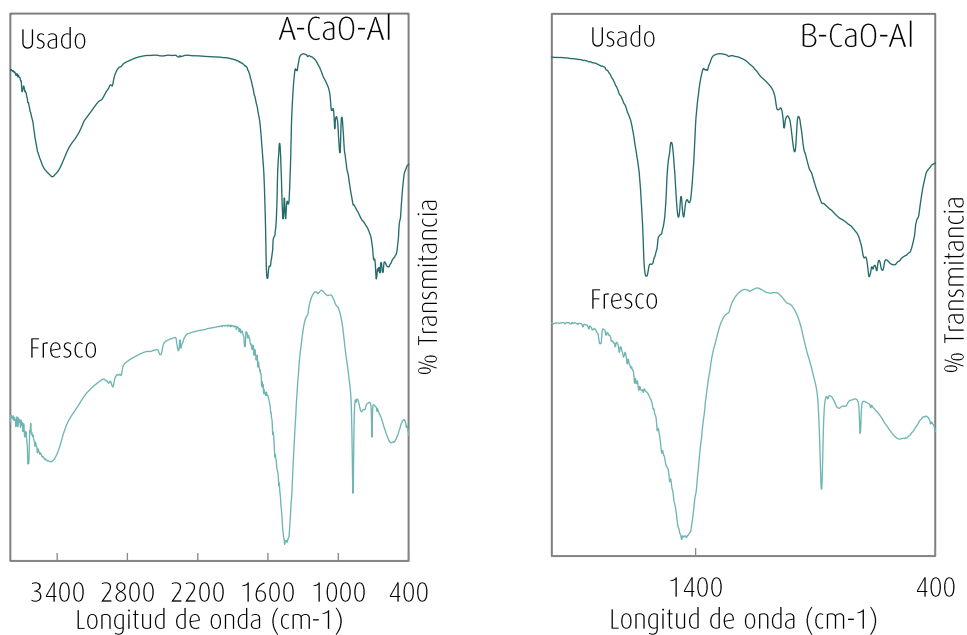


FIGURA VII-12. COMPARACIÓN ESPECTROS IR DEL CaO-Al FRESCO Y USADO.  
A- ZONA:  $3800\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ; B- ZONA:  $2000\text{-}400\text{cm}^{-1}$

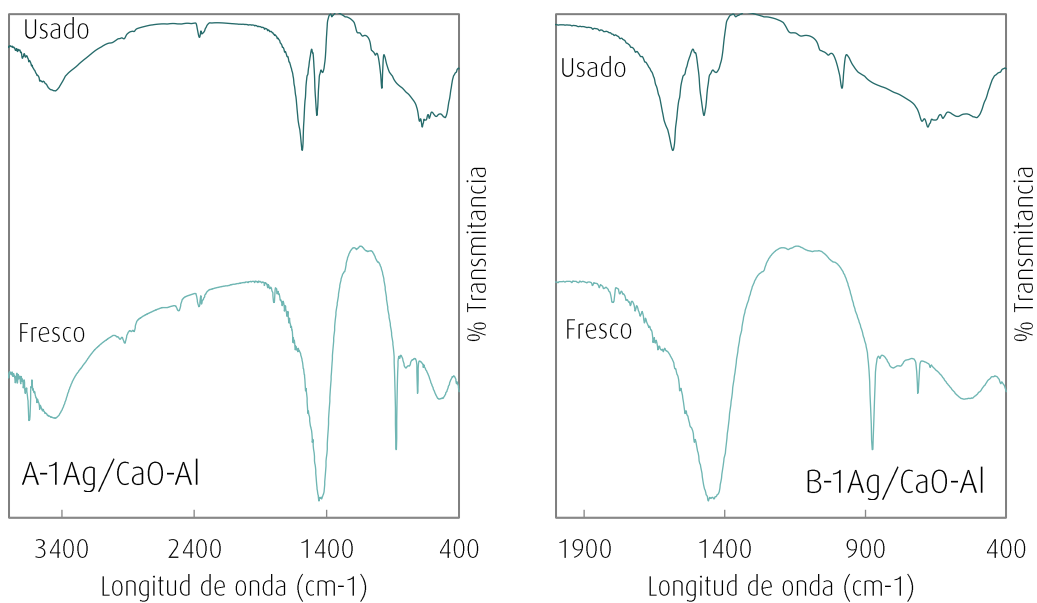


FIGURA VII-13. COMPARACIÓN ESPECTROS IR DEL 1Ag/CaO-Al FRESCO Y USADO.

A- ZONA: 3800-400cm<sup>-1</sup>; B- ZONA:2000-400cm<sup>-1</sup>

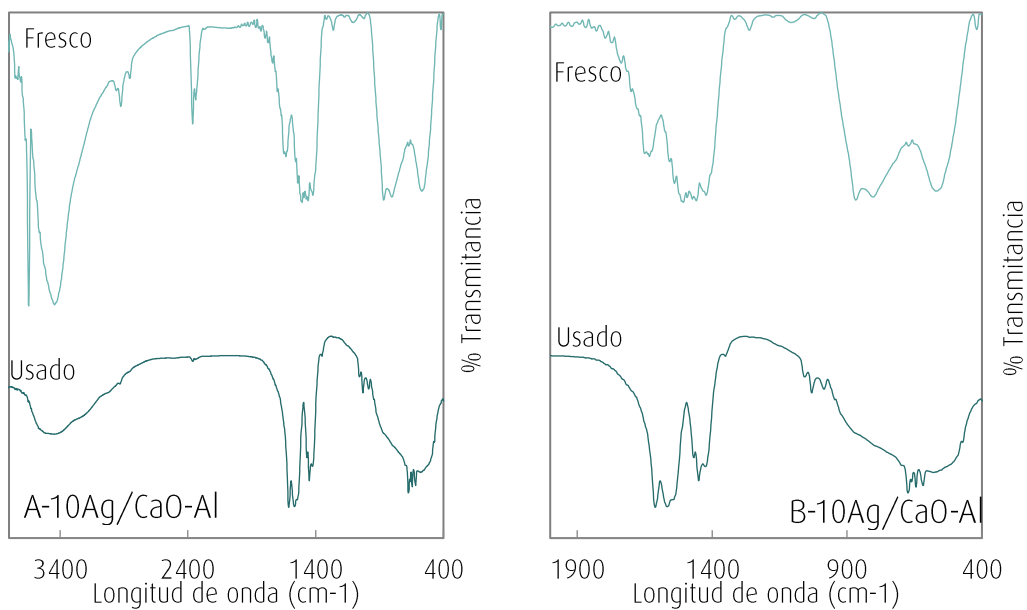


FIGURA VII-14. COMPARACIÓN ESPECTROS IR DEL 10Ag/CaO-Al FRESCO Y USADO.

A- ZONA: 3800-400cm<sup>-1</sup>; B- ZONA:2000-400cm<sup>-1</sup>

#### VII.4.2- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la Figura VII-15 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores de CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al usados. Al igual que en los difractogramas de los catalizadores frescos presentados en el capítulo III, se observan las líneas de óxido de calcio a  $37,3^\circ$  y para el catalizador 10Ag/CaO-Al las líneas de difracción de la plata metálica Ag<sup>0</sup> a  $38,37^\circ$ ,  $44,54^\circ$  y  $64,69^\circ$ .

Los diagramas de DRX de los catalizadores usados CaO-Al y 10Ag/CaO-Al, revelan la presencia de acetato de calcio hidratado, por las líneas de difracción a  $7,62^\circ$ ,  $10,39^\circ$ ,  $11,98^\circ$ ,  $25,41^\circ$  y  $27,21^\circ$  como se detalla por líneas puntuadas en la Figura VII-16. En el caso del catalizador 1Ag/CaO-Al, los picos que identifican el acetato de calcio no están bien definidos como para los otros catalizadores.

Los resultados obtenidos por DRX confirman el análisis realizado por FTIR, donde los catalizadores de CaO-Al y 10Ag/CaO-Al presentan claras evidencias de formación de acetato de calcio másico. En cambio para el catalizador de 1Ag/CaO-Al existen señales débiles y no tan definidas de este compuesto.

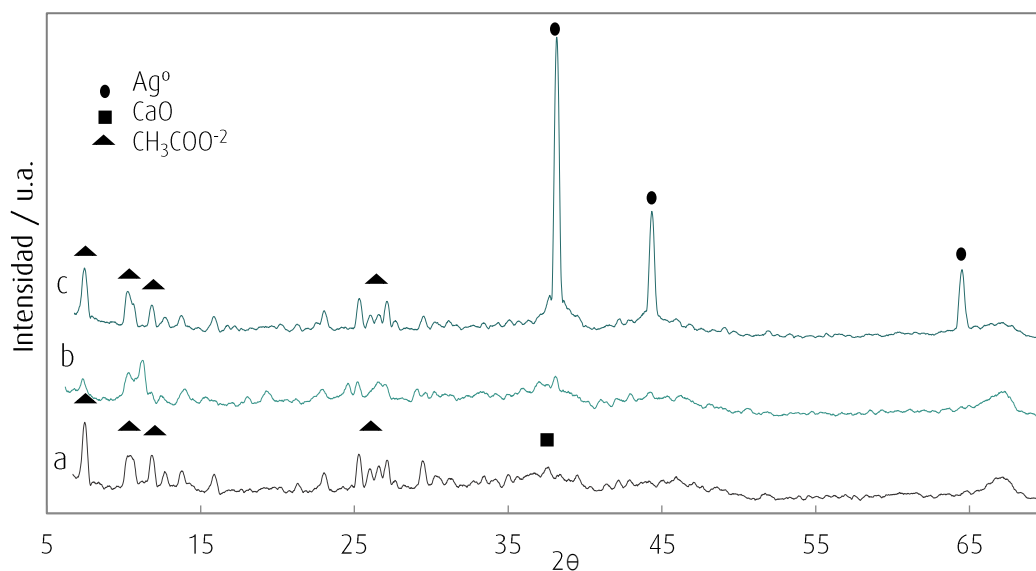


FIGURA VII-15. DIFRACTOGRAMAS PARA LOS CATALIZADORES USADOS: A)CaO-Al, B)1Ag/CaO-Al Y C)10Ag/CaO-Al

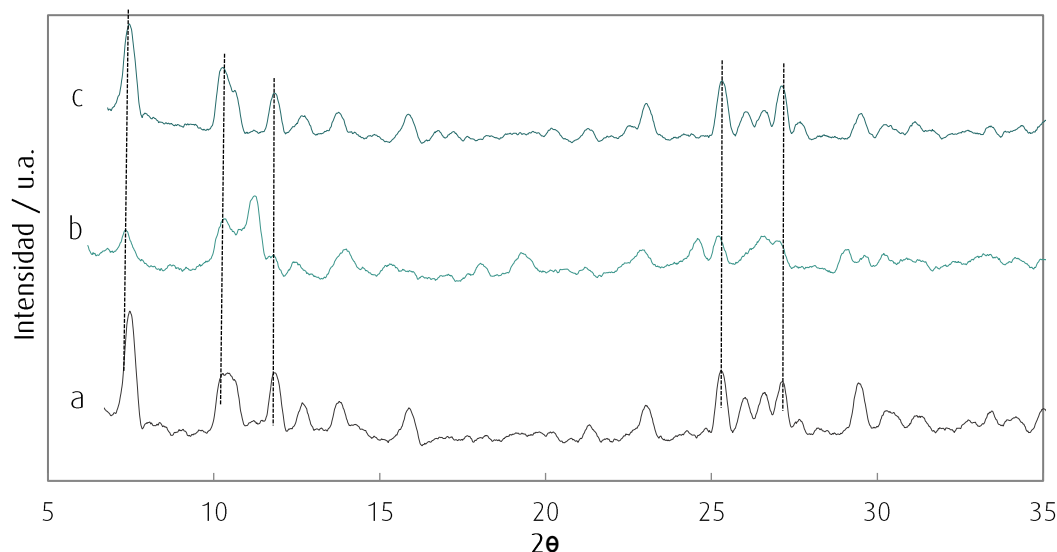


FIGURA VII-16. DIFRACTOGRAMAS PARA LOS CATALIZADORES USADOS. ZONA DE ACETATO MÁSSICO  
A)CaO-Al, B)1Ag/CaO-Al y C)10Ag/CaO-Al

#### VII.4.3- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para continuar con la caracterización del sólido se realizaron análisis termogravimétricos, los cuales se muestran en la figura VII-17. En los tres termogramas se observa la eliminación de moléculas de agua a baja temperatura (50-140°C), esto puede deberse al proceso de deshidratación ya que la muestra estuvo en contacto con humedad antes de ser analizada[20].

En el caso del catalizador CaO-Al, se evidencian dos procesos térmicos a 254°C y 415°C, que pueden asociarse a la descomposición de carbonatos y acetatos [6, 20].

En el termograma del catalizador de 1Ag/CaO-Al, se observan dos procesos de pérdida de masa. El primero ubicado a los 279°C y el segundo a los 380°C que puede ser asociado a la descomposición del acetato de calcio [20]. Este primer pico podría ser asociado a la pérdida de especies superficiales generadas en la superficie. En cambio, para el catalizador de 10Ag/CaO-Al sólo se presenta la etapa de descomposición a los 358°C, característica del acetato mássico [21].

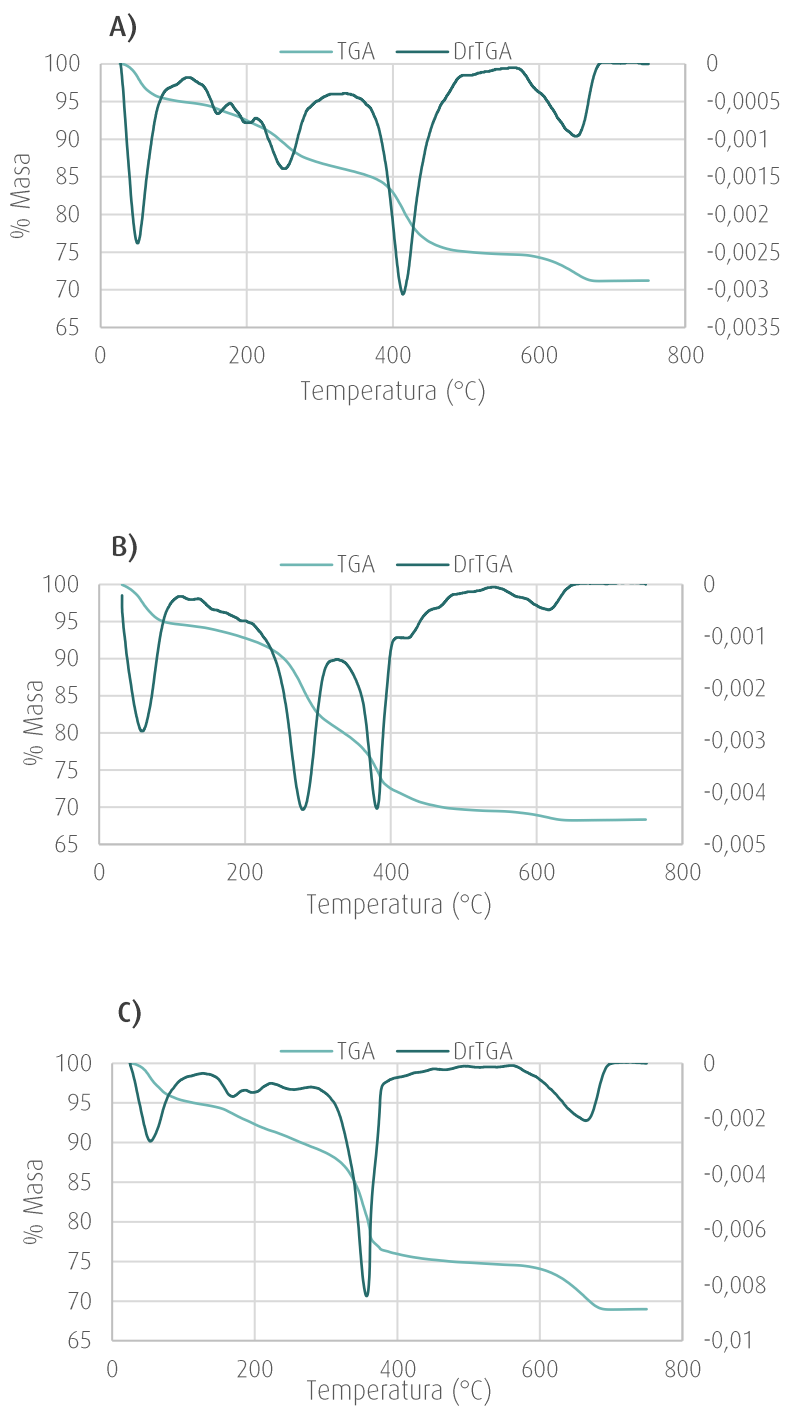


FIGURA VII-17. TERMOGRAMA PARA LOS CATALIZADORES USADOS

A)CaO-Al, B)1Ag/CaO-Al y c)10Ag/CaO-Al



#### VII.4.4-MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM/EDX)

Con el fin de observar la morfología de la superficie de los catalizadores usados en la Figura VII-18 se presentan las micrografías SEM correspondientes. Se observa que la morfología de los catalizadores usados modificó la forma irregular y esférica de los catalizadores frescos, dado que aparecen algunas formas cilíndricas muy finitas sobre la superficie.

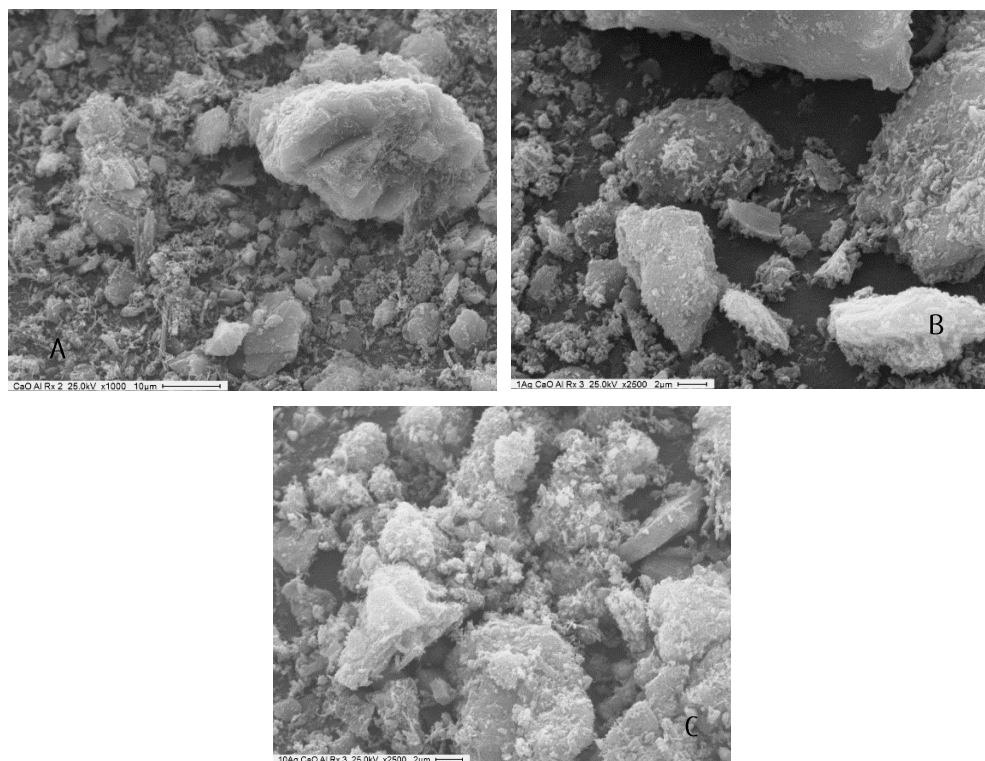


FIGURA VII-18. MICROGRAFÍAS SEM PARA LOS CATALIZADORES USADOS

A)CaO-Al, B)1Ag/CaO-Al y C)10Ag/CaO-Al

Además, se realizaron análisis semi-cuantitativos para evaluar la cantidad de átomos expuestos en la superficie de los catalizadores 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al luego de la reacción de eliminación de ácido acético. Estos resultados se comparan con aquellos obtenidos para los catalizadores frescos, expuestos en el capítulo IV. Se calculó la relación atómica porcentual: Ag/Al y Ca/Al y los resultados se presentan en la Tabla VII-9 para los catalizadores frescos y usados.

En los catalizadores CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al usados la relación Ca/Al disminuyó con respecto a los catalizadores frescos. Esto puede deberse a que la superficie del catalizador se han formado productos que involucran compuestos con Ca, que tal como se ha visto por FTIR y DRX pueden ser compuestos de acetato de calcio másico. También, este resultado condice con la actividad obtenida en la evaluación del reuso de los catalizadores, dado que los segundos ciclos de reacción sin tratamientos térmicos de regeneración del mismo generan una notable disminución de la conversión. En el caso del 1Ag/CaO-Al, la relación Ag/Al se mantuvo constante.

TABLA VII-9. PORCENTAJE ATÓMICO DE CATALIZADORES FRESCOS Y USADOS

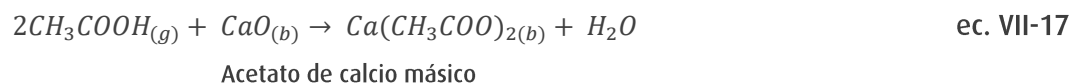
Catalizador	Fresco		Usado	
	Ag/Al	Ca/Al	Ag/Al	Ca/Al
CaO-Al	-	22,6	-	10,7
1Ag/CaO-Al	1,2	11,3	1,2	6,6
10Ag/CaO-Al	10,3	25	6,6	13,2

## VII.5-MECANISMOS PROPUESTOS

Luego del análisis exhaustivo que se desarrolló durante este capítulo sobre la fase líquida, gaseosa y sobre el sólido colectado a la salida de las reacciones de eliminación de ácido acético, se realizará una propuesta de mecanismos de reacción para los sistemas catalíticos: CaO-Al, 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al para una relación ácido/catalizador 2:1, a la temperatura óptima de reacción de 200°C y un tiempo de reacción de 2 h. Siempre teniendo en cuenta la complejidad del sistema y la coexistencia de reacciones.

Para todos los sistemas evaluados se propone un primer paso del mecanismo regido por adsorciones. Para la adsorción disociativa, como se explicó en la introducción [6], la superficie catalítica CaO-Al podría aportar sitios disponibles ácidos ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y básicos ( $\text{O}^{2-}$ ) de Lewis que se coordinarían con el ion carboxilato proveniente de la pérdida de un protón del ácido acético, además, algunas moléculas de AcOOH se podrían adsorber sobre el óxido de calcio formando acetato de calcio másico, como se muestra en las siguientes ecuaciones ec. VII-16 y VII-17:

Primer paso:



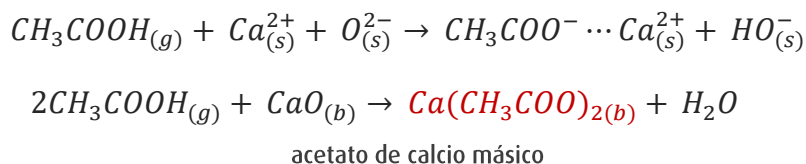
El segundo paso del mecanismo propuesto ofrece ciertas diferencias dependiendo del material ensayado, es decir, si la superficie catalítica está compuesta por el catalizador soportado CaO-Al se favorecería la cetonización pirolítica. En cambio, para los catalizadores metálicos, la plata promovería la cetonización catalítica, la cual prevalece ante la cetonización pirolítica cuanto menor es el contenido de plata impregnado en el catalizador. Además, la plata metálica desencadena una reacción secundaria, la reacción de aldo-condensación visibilizada por el consumo de acetona hacia la formación de productos como óxidos de mesetilo, los cuales se identifican para el catalizador de 1Ag/CaO-Al. Esto puede explicarse dado que la fase metálica plata está más dispersa sobre la superficie cuanto menor es el contenido impregnado, como se demostró en el análisis del capítulo IV.

Esta reacción secundaria de condensación aldólica ha sido reportada a temperaturas mayores a 300°C para superficies catalíticas como MgO, sin embargo, con el aporte de la fase activa plata se ha logrado disminuir la temperatura a 200°C ya que la plata participa en la ruptura de los enlaces carbonilo y, en conjunto con los sitios ácidos de Lewis que quedan disponibles en la superficie, se pueden activar las moléculas adsorbidas de acetona hacia la condensación aldólica.

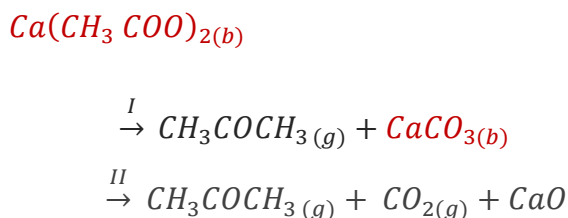
En los siguientes diagramas se muestran los mecanismos propuestos para el catalizador de CaO-Al y el 1Ag/CaO-Al basados en los reportados por Mekhemer et al. [6] y Hasan et al. [7]. En el caso del catalizador metálico 10Ag/CaO-Al para el segundo paso de reacción se podría estimar una coexistencia de cetonización pirolítica y catalítica con su consecuente condensación aldólica, dado que por FTIR y DRX se evidencian tanto señales de carbonatos como productos de óxido de mesetilo.

Mecanismo propuesto para el catalizador: CaO-Al

Primer paso: adsorción disociativa

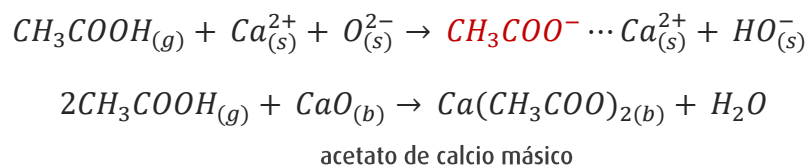


Segundo paso: cetonización pirolítica

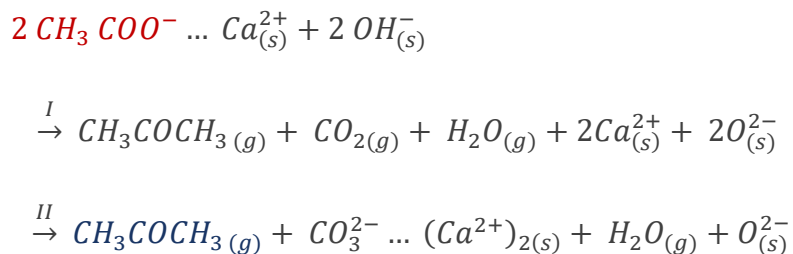


Mecanismo propuesto para el catalizador: 1Ag/CaO-Al

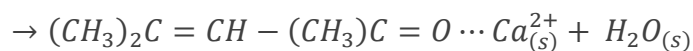
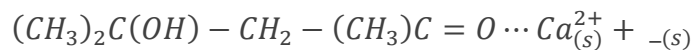
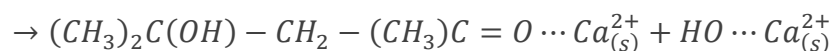
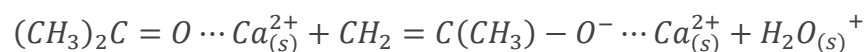
Primer paso: adsorción disociativa



Segundo paso: cetonización catalítica



Tercer paso: condensación aldólica



Óxido de mesetilo

## VII.6-CONCLUSIONES PARCIALES

Se logró evaluar la reacción de eliminación de ácido acético para todos los sistemas de catalizadores preparados a base de CaO, obteniendo las siguientes conclusiones:

- ▶ Se definieron las condiciones operativas para los micro-reactores batch siendo la temperatura de reacción de 200°C, tiempo de reacción 2 h y relación ácido/catalizador [2:1]. La conversión máxima se obtiene para los catalizadores metálicos de plata.
- ▶ En el sistema de reacción a presión se logró definir la presión en 2,8bar que arroja una conversión cercana al 97% para los catalizadores de plata.
- ▶ Se logró regenerar los catalizadores luego de un pre-tratamiento de calcinación para el CaO-Al y uno de reducción para 1Ag/CaO-Al y 10Ag/CaO-Al.

- ▶ En el sistema de flujo, el catalizador de 1Ag/CaO-Al ofreció buena actividad alcanzando un valor del 78% de eliminación ácida a 200°C.
- ▶ Se analizó la fase sólida y se obtuvo información muy útil sobre los productos de reacción. Esta información fue utilizada para describir y proponer mecanismos de reacción. Las evidencias demuestran que todos los catalizadores inicialmente aportan sitios para un proceso de adsorción disociativa, donde el AcOOH se adsorbe en la superficie catalítica. Luego, el catalizador CaO-Al promueve la cetonización pirolítica. En cambio, el catalizador de 1Ag/CaO-Al favorece la cetonización catalítica dando como reacción secundaria productos de condensación aldólica. En el caso del catalizador de 10Ag/CaO-Al se produce una situación intermedia donde coexisten los procesos de cetonización pirolítica y la catalítica.
- ▶ La fase metálica plata promueve la actividad y en concentraciones al 1%p/p orienta la reacción hacia productos de condensación aldólica debido a que la fase metálica está más dispersa sobre la superficie.
- ▶ También se podría concluir desde el punto de vista operativo y pensando en la siguiente escala piloto, se ha obtenido como producto un sólido precipitado el cual resulta sencillo de separar del bio-líquido, dado que podría proponerse un sistema de decantación/sedimentación o la utilización de un filtro.

**VII.7- REFERENCIAS**

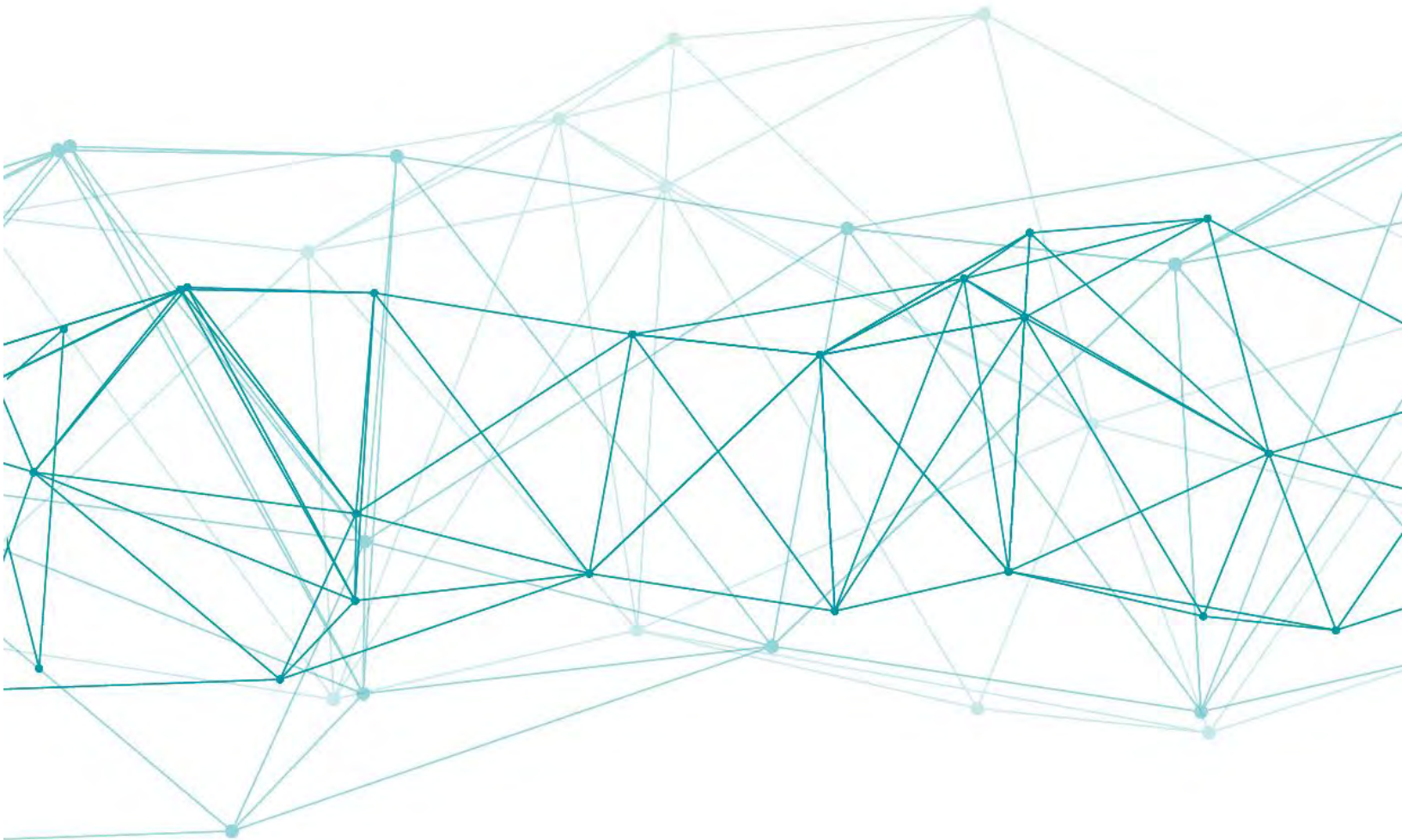
- [1] Oasmaa, A.; Elliott, D. C.; Korhonen, J. (2010). Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils, *Energy and Fuels*, Vol. 24, No. 12, 6548–6554. doi:10.1021/ef100935r
- [2] Oh, S. J.; Choi, G. G.; Kim, J. S. (2017). Production of acetic acid-rich bio-oils from the fast pyrolysis of biomass and synthesis of calcium magnesium acetate deicer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 124, 122–129. doi:10.1016/j.jaap.2017.01.032
- [3] Oh, S. J.; Choi, G. G.; Kim, J. S. (2018). Preparation of Calcium Magnesium Acetate Deicer Using Raw Acetic Acid-Rich Bio-oil Obtained from Continuous Two-Stage Pyrolysis of Corncob, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Vol. 6, No. 3, 4362–4369. doi:10.1021/acssuschemeng.8b00013
- [4] Pham, T. N.; Shi, D.; Resasco, D. E. (2014). Evaluating strategies for catalytic upgrading of pyrolysis oil in liquid phase, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 145, 10–23. doi:10.1016/j.apcatb.2013.01.002
- [5] Park, L. K. E.; Liu, J.; Yiaccoumi, S.; Borole, A. P.; Tsouris, C. (2017). Contribution of acidic components to the total acid number (TAN) of bio-oil, *Fuel*, Vol. 200, 171–181. doi:10.1016/j.fuel.2017.03.022
- [6] Mekhemer, G. A. H.; Halawy, S. A.; Mohamed, M. A.; Zaki, M. I. (2005). Ketonization of acetic acid vapour over polycrystalline magnesia: In situ Fourier transform infrared spectroscopy and kinetic studies, *Journal of Catalysis*, Vol. 230, No. 1, 109–122. doi:10.1016/j.jcat.2004.09.030
- [7] Hasan, M. A.; Zaki, M. I.; Pasupulety, L. (2003). Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: An FTIR spectroscopic investigation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 243, No. 1, 81–92. doi:10.1016/S0926-860X(02)00539-2
- [8] Pham, T. N.; Sooknoi, T.; Crossley, S. P.; Resasco, D. E. (2013). Ketonization of carboxylic acids: Mechanisms, catalysts, and implications for biomass conversion, *ACS Catalysis*, Vol. 3, No. 11, 2456–2473. doi:10.1021/cs400501h
- [9] Neunhoeffer, O.; Paschke, P. (1939). Über den Mechanismus der Ketonbildung aus Carbonsäuren, *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, Vol. 72, No. 4, 919–929. doi:10.1002/cber.19390720442
- [10] Pestman, R.; van Duijne, A.; Pieterse, J. A. Z.; Ponc, V. (1995). The formation of ketones and aldehydes from carboxylic acids, structure-activity relationship for two competitive reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 103, No. 3, 175–180. doi:10.1016/1381-1169(95)00138-7
- [11] Dooley, K. M.; Bhat, A. K.; Plaisance, C. P.; Roy, A. D. (2007). Ketones from acid condensation using supported CeO<sub>2</sub> catalysts: Effect of additives, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 320, 122–133. doi:10.1016/j.apcata.2007.01.021
- [12] Gonzalez, F.; Munuera, G.; Prieto, J. (1978). Mechanism of Ketonization of Acetic-Acid on Anatase TiO<sub>2</sub> Surfaces, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, Vol. 74, 1517–1529. doi:10.1039/f19787401517
- [13] Pulido, A.; Oliver-Tomas, B.; Renz, M.; Boronat, M.; Corma, A. (2013). Ketonic decarboxylation reaction mechanism: A combined experimental and DFT study, *ChemSusChem*, Vol. 6, No. 1, 141–151. doi:10.1002/cssc.201200419
- [14] Nagashima, O.; Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T. (2005). Ketonization of carboxylic acids over CeO<sub>2</sub>-based composite oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 227, Nos. 1–2, 231–239. doi:10.1016/j.molcata.2004.10.042
- [15] Pham, T. N.; Shi, D.; Sooknoi, T.; Resasco, D. E. (2012). Aqueous-phase ketonization of acetic acid over Ru/TiO<sub>2</sub>/carbon catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol. 295, 169–178. doi:10.1016/j.jcat.2012.08.012

- [16] Kuriacose, J. C.; Jewur, S. S. (1977). Studies on the surface interaction of acetic acid on iron oxide, *Journal of Catalysis*, Vol. 50, No. 2, 330–341
- [17] Ignatchenko, A. V.; Kozliak, E. I. (2012). Distinguishing enolic and carbonyl components in the mechanism of carboxylic acid ketonization on monoclinic zirconia, *ACS Catalysis*, Vol. 2, No. 8, 1555–1562. doi:10.1021/cs3002989
- [18] Yakerson, V. I. (1963). MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF SALTS OF CARBOXYLIC ACIDS, *N. D Zehnskn Institute of Orgame Chemistry, Academy of Sciences USSR*, Vol. 6, 1003–1011. doi:10.1016/B978-0-12-391421-7.15002-X
- [19] Zhang, A.; Ma, Q.; Wang, K.; Tang (co-Pi), Y.; Goddard, W. A. (2005). Improved Processes to Remove Naphthenic Acids, *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, 1–96
- [20] Sugiyama, S.; Sato, K.; Yamasaki, S.; Kawashiro, K.; Hayashi, H. (1992). Ketones from carboxylic acids over supported magnesium oxide and related catalysts, *Catalysis Letters*, Vol. 14, No. 1, 127–133. doi:10.1007/BF00764227
- [21] Snell, R. W.; Shanks, B. H. (2013). Ceria calcination temperature influence on acetic acid ketonization: Mechanistic insights, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 451, 86–93. doi:10.1016/j.apcata.2012.08.043



# CAPÍTULO VIII

## Conclusiones y perspectiva



ÍNDICE

CAPÍTULO VIII: Conclusiones y perspectivas .....	262
VIII.1-Conclusiones parciales .....	264
VIII.2-Conclusion general.....	267
VIII.3-Perspectivas de trabajo .....	267

### VIII.1-CONCLUSIONES PARCIALES

Se enumeran las conclusiones parciales obtenidas:

- ▶ En general, se lograron caracterizar todos los materiales exitosamente y se obtuvieron resultados auspiciosos en cuanto a sus propiedades texturales y estructurales. Se seleccionó la temperatura de calcinación del soporte comercial MgO a los 500°C, ya que en esas condiciones ofreció la mayor superficie específica 65m<sup>2</sup>/g. Se utilizó este soporte para la preparación de sus respectivos catalizadores metálicos a base de Cu, Ni y Ag.
- ▶ Los catalizadores metálicos de las tres series, Ag/MgO, Cu/MgO y Ni/MgO, se clasificaron del tipo mesoporoso y presentaron áreas superficiales mayores a las del óxido puro indicando una interacción entre el metal y el óxido. No obstante, los catalizadores preparados con plata obtuvieron los valores más altos de área superficial (126m<sup>2</sup>/g).
- ▶ Se lograron sintetizar catalizadores mixtos (MgO-Al y CaO-Al) e impregnar fases metálicas con muy buena dispersión. Se logró caracterizar los sistemas con diversas técnicas. Los catalizadores 10MgO-Al ( $S_g=138\text{m}^2/\text{g}$ ) y CaO-Al ( $S_g=145\text{m}^2/\text{g}$ ) presentaron comportamiento similares, poseen una superficie específica menor que la alúmina pero mayor que su óxido puro. El agregado de la plata genera un incremento en el área superficial del sólido para los catalizadores a base de 10MgO-Al.
- ▶ Uno de los resultados más prometedores de este trabajo es la obtención de partículas de plata de tamaño nanométrico. Por micrografías TEM se confirma la obtención de catalizadores nanodispersos, las partículas de plata presentes en los catalizadores de Ag/CaO-Al tienen menor tamaño que las halladas en los catalizadores de Ag/MgO-Al.
- ▶ Todas las técnicas estudiadas convergen en que para el catalizador de 10Ag/CaO-Al coexisten partículas de tamaño nanométricas (menores de 4nm) con aglomerados de plata de aproximadamente 30nm. En cambio, para el catalizador de 1Ag/CaO-Al se encuentran únicamente partículas de plata muy dispersas de tamaños muy pequeños (2,9nm). Cabe destacar que la técnica de preparación de estos catalizadores fue una

técnica simple por impregnación a humedad incipiente, lo que le confiere una gran ventaja a su aplicación industrial frente a otras técnicas más complejas, que requieren más etapas en la metodología experimental así como la adición de reactivos.

- ▶ Finalmente, se obtuvieron catalizadores que presentan alta actividad para la reacción de eliminación de moléculas de ácidos modelo, así como son capaces de eliminar la acidez en muestras de petróleo crudo.
- ▶ Por otro lado, se lograron diseñar sistemas de reacción para las distintas configuraciones propuestas. Se pusieron a punto las condiciones operativas para la reacción de eliminación de acidez. En el caso de las moléculas modelo AB y ACHC y de las muestras de crudo, se definió una temperatura de reacción de 150°C y un tiempo de residencia relativamente bajo de 2 h. Esto permitió bajar las condiciones operativas halladas en bibliografía obteniendo altas conversiones, con lo cual se cumple uno de los principales objetivos en el estudio de los ácidos modelos.
- ▶ Para las moléculas modelo de AB y ACHC los catalizadores de 1Ag/MgO fueron los más activos alcanzando valores del 75,9% y 96,8%, respectivamente. Aunque, los catalizadores conformados MgO-Al y 1Ag/MgO-Al fueron levemente menos activos en la reacción con ACHC (72% y 75% respectivamente), ofrecieron mejores propiedades para operación en la reacción de eliminación de acidez nafténica en petróleo crudo.
- ▶ Si bien no se realizó un estudio exhaustivo para obtener los parámetros cinéticos ni mecanísticos de la reacción de eliminación de acidez en moléculas modelo como AB y ACHC, basándonos en un trabajo publicado en bibliografía (Zhang, 2005) se sugiere una coexistencia de reacciones como la descaboxilación y la cetonización catalítica. Sin embargo, Zhang et al. reportan que la eliminación de acidez ocurre a temperaturas entre los 200-300°C. En esta Tesis se seleccionó una temperatura menor (150°C), la eliminación de acidez a esta temperatura fue muy alta. Los análisis realizados por CG-MS revelan la aparición de compuestos como cetonas, por lo que se podría inferir que la eliminación de los ácidos carboxílicos podría ocurrir por ambos mecanismos como descarboxilación y un principio de cetonización.

- ▶ Los resultados más promisorios con muestras de crudos ácidos reales, se obtuvieron al disminuir el TAN de un crudo ácido desde 4,848 hasta 0,855 con el catalizador de 10MgO-Al y hasta 0,97 para 20MgO-Al a 150°C durante 2 h para el sistema de micro-reactores batch. Además, se logró regenerar el catalizador con una calcinación a 400°C durante 2 h.
- ▶ Además, se logró operar satisfactoriamente en un reactor de flujo con recirculación total con muestras de crudo diluido obteniéndose un 35% de disminución de TAN con el catalizador de MgO-Al.
- ▶ De los estudios de FTIR en las muestras de crudo se logró dilucidar que la disminución del TAN estaba originada por la disminución del pico a  $1708\text{cm}^{-1}$  característico de los ácidos nafténicos. Esto permitió apoyar los resultados obtenidos mediante otras técnicas.
- ▶ De los resultados catalíticos para la mitigación de acidez de los bio-líquidos se concluye que se logró eliminar alrededor del 95% del ácido acético a partir de catalizadores metálicos a base de CaO a una temperatura de 200°C y 2 h. Se propone un mecanismo de reacción dirigido por un primer paso de adsorción entre el sólido y el ácido, dado la fuerte capacidad de adsorción que presenta el CaO y luego comienza un proceso de cetonización pirolítica. Para los catalizadores con fases metálicas, se propone un primer paso de adsorción, un segundo paso de cetonización catalítica. En el caso particular del catalizador 1Ag/CaO-Al, luego de la cetonización catalítica se promueve la condensación aldólica.
- ▶ Dado la similitud entre los óxidos metálicos alcalino térreo CaO y MgO se puede relacionar los resultados mecanísticos obtenidos con el ácido acético con aquellos obtenidos para las moléculas de AB y ACHC. Si bien, el AcOOH es una molécula simple de cadena corta ha proporcionado fuertes evidencias de la coexistencia de varias reacciones que pueden ser catalizadas por los óxidos metálicos básicos. Por lo tanto, estos resultados podrían ser extrapolados y permitirían concluir que efectivamente los óxidos MgO y CaO catalizan la eliminación de los ácidos carboxílicos (AcOOH, AB y ACHC), donde un primer paso de reacción ocurre por un proceso de adsorción en la superficie, seguido por una cetonización incipiente.

## VIII.2-CONCLUSION GENERAL

A lo largo de este trabajo de investigación se obtuvieron materiales catalíticos con buenas propiedades estructurales y sensibles a la reacción, dando altos valores de eliminación de acidez. Estos resultados cumplen el principal objetivo planteado para esta Tesis: erradicar los ácidos del crudo de alta acidez y bio-líquidos, para poder brindar una solución a la problemática de la corrosión nafténica en el caso de crudo y la mejora de las propiedades en los bio-líquidos, que fue planteada como punto de partida en este estudio.

## VIII.3-PERSPECTIVAS DE TRABAJO

Una vez concluida la primera etapa de estudio se prevee continuar con investigaciones que complementen los resultados logrados y avanzar en las etapas de escalado de los procesos estudiados. Las principales perspectivas de trabajo son las siguientes:

- ▶ En cuanto a los catalizadores preparados, se pretende caracterizar los mismos con técnicas más sofisticadas como XPS y tomografía TEM. Así como también estudios teóricos de modelado molecular de la superficie de los materiales catalíticos.
- ▶ En cuanto a los estudios de mitigación de bio-líquidos, se plantea estudiar la adsorción y las reacciones de cetonización y condensación aldólica de ácido acético sobre la superficie de los catalizadores a base de CaO por FTIR-DRIFT operando. Por otro lado, el grupo de investigación está poniendo a punto un reactor de pirólisis con el cual se obtendrán muestras de bio-líquido provenientes de distintas biomásas lignocelulósica, con lo cual se pretende utilizar los catalizadores de Ag/CaO-Al en el mejoramiento de dicho bio-líquido.
- ▶ Respecto de la eliminación de acidez nafténica en crudos de alta acidez, se propone profundizar los estudios en el reactor de flujo continuo con moléculas de ácidos carboxílicos modelo para poder obtener los parámetros cinéticos requeridos y de esta manera poder confirmar las sospechas mecanísticas en cuanto a la descarboxilación cetónica catalizada por el MgO.

- ▶ Además, se plantea la necesidad de pasar a una etapa de escalado del proceso catalítico propuesto, utilizando el catalizador de MgO-Al a una temperatura de reacción de 150°C. Un posible esquema general es el presentado a continuación en la Figura VIII-1. Tomando como partida este esquema se podrían proponer distintas configuraciones para el esquema de reacción, por ejemplo, diseñar una batería de tres lechos en serie para aumentar el tiempo de residencia y con ellos la conversión hacia la eliminación de acidez. Cualquier propuesta de los esquemas de reacción queda sujeto a un estudio más profundo de la ingeniería básica en conjunto con los costos implicados en la construcción y operación del proceso.

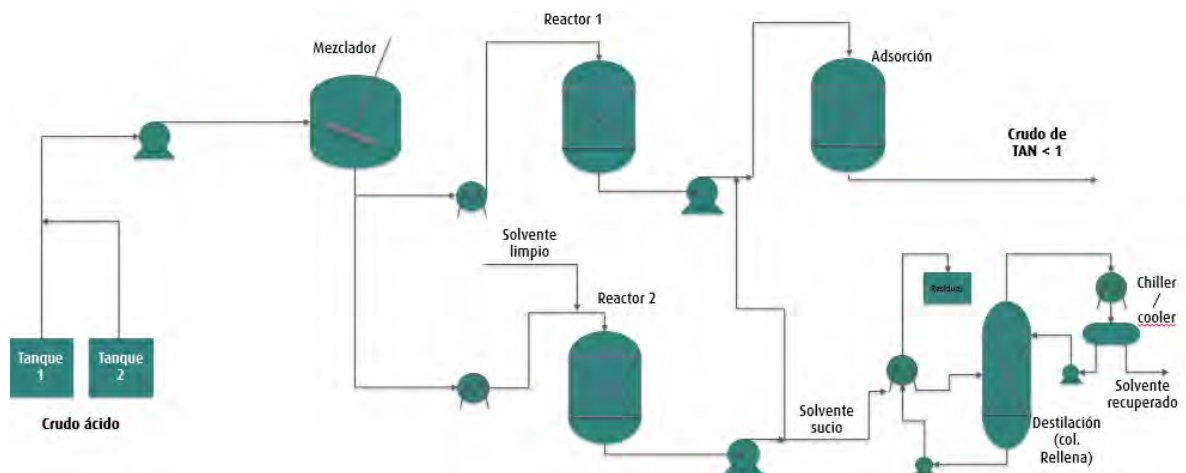


FIGURA VIII- 1. ESQUEMA GENERAL: ESCALA BANCO

En este primer anexo se explica el fundamento teórico de cada una de las técnicas de caracterización aplicadas en el desarrollo de esta Tesis doctoral.

### **SUPERFICIE ESPECÍFICA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS POR ADSORCIÓN FÍSICA DE N<sub>2</sub>**

#### **FUNDAMENTO TEÓRICO Y APLICACIÓN**

Una de las técnicas más populares en la caracterización textural de sólidos porosos es la determinación de una isoterma de adsorción de nitrógeno, desde presiones subatmosféricas hasta la presión atmosférica de nitrógeno líquido (temperatura de ebullición 77K). Esta técnica sirve para determinar la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaños de poros de sólidos porosos, como el caso de los catalizadores aquí empleados.

De la isoterma de adsorción se puede extraer toda la información superficial necesaria que provee cada muestra y se la considera una medida estándar.

Dentro de un catalizador se pueden hallar uno o más grupos de poros, que se pueden clasificar según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) a partir de su tamaño y volumen de poro [1]:

- ▶ Microporos: tamaño < 2nm
- ▶ Mesoporos: 2nm < tamaño < 50nm
- ▶ Macroporos: tamaño > 50nm

En un mismo material se encuentran distintos tamaños de poros. Los cuales pueden tener formas regulares o irregulares que se asemejan a formas geométricas como cilindros, láminas y esferas sólidas conectadas con huecos.

El método BET (Brunauer, Emmet y Teller) [2] es una ampliación de la teoría de Lagmuir que contempla la adsorción en multicapa. Es comúnmente utilizado para determinar la superficie específica (S<sub>g</sub>). Se asumen las siguientes suposiciones:

- a) el calor de adsorción e la primera monocapa es constante, la superficie es uniforme
- b) se desprecia la interacción lateral de moléculas adsorbidas



- c) las moléculas adsorbidas pueden actuar como una superficie de adsorción nueva y el proceso puede repetirse por sí solo
- d) el calor de adsorción de todas las monocapas, menos la primera, es igual al calor de condensación.

El valor de  $S_g$  se calcula conociendo el volumen de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa sobre la superficie del sólido. Se utiliza la forma de la isoterma de BET linealizada, representada por la siguiente ecuación AI-1:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left( \frac{C-1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{ec. AI-1}$$

donde:

$V$ : Volumen de gas adsorbido a una presión parcial  $P$  del adsorbato, expresado en condiciones estándar de temperatura y presión (0°C y 101,2 KPa) [mL STP].

$P_0$ : presión de saturación del  $N_2$  a 77 K [kPa].

$V_M$ : volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de temperatura y presión [mLSTP adsorbato/g adsorbente].

$\frac{P}{P_0}$ : presión relativa del adsorbato.

$C$ : constante relacionada con la energía de adsorción neta. Siendo la expresión para esta energía:

$$C = \left( \frac{E_1 - E_L}{R \cdot T} \right) \quad \text{ec. AI-2}$$

dónde:

$E_1$ : calor de adsorción de la primera capa de moléculas adsorbidas.

$E_L$ : calor de adsorción de la segunda capa de moléculas y de las capas superiores, que es igual al calor de licuefacción.

$R$ : constante de los gases.

$T$ : temperatura absoluta.

La constante  $C$  está relacionada con la energía de adsorción de la primera capa adsorbida, su valor es un índice de la magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbato.

Una vez obtenido el parámetro  $V_M$  la superficie específica se calcula con la ecuación AI-3:

$$S_g = \frac{V_M \cdot N_a \cdot A_m}{M_v} \quad \text{ec. AI-3}$$

donde:

$S_g$ : es la superficie específica [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]

$N_a$ : número de Avogadro [moléculas/mol]

$A_m$ : área ocupada por una molécula [ $\text{m}^2/\text{molécula}$ ]

$M_v$ : es el volumen ocupado por 1 mol de la molécula de adsorbato [mL]

Este modelo se aplica en un rango limitado de presiones reducidas donde los datos experimentales se ajustan bien a la ecuación AI-1 y la linealidad se mantiene entre  $0.05 < P/P_0 < 0.3$ . El modelo deja de ser válido por fuera de estos límites, donde a valores inferiores tiene lugar el llenado de microporos y por encima se produce la condensación capilar.

El conocimiento de los parámetros texturales de los catalizadores permite manipular su configuración en cada preparación y ajustarlos hasta conseguir los valores deseados. Debido a que las reacciones catalíticas ocurren sobre la superficie del catalizador, es de gran interés analizar el  $S_g$  para evaluar el comportamiento del catalizador en una cinética de reacción. Por último, tener información sobre la porosidad es una gran herramienta en el análisis del fenómeno de la desactivación de un catalizador ya que se ve fuertemente afectado por el tamaño de poro.

### *Clasificación de las isotermas*

Se considera la propuesta de clasificación actualizada de las isotermas de fisisorción y ciclos de histéresis asociados por la IUPAC como se muestran en la Figura AI-1 [3].

Las *isotermas reversibles del tipo I* son características de los sólidos microporosos que tienen relativamente pequeñas superficies externas (por ejemplo, algunos carbones activados y ciertos óxidos porosos).

Las *isotermas reversibles de tipo II* están dadas por la fisisorción de la mayoría de los gases en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma es el resultado de la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones hasta altas relaciones  $p/p_0$ . Si el punto B es fuerte, entonces

el principio de la isoterma es casi lineal y por lo general corresponde a la finalización de la cobertura de la monocapa. Una curvatura más gradual (es decir, un punto B menos distintivo) es una indicación de una cantidad significativa de solapamiento de cubrimiento de monocapa y la aparición de adsorción de múltiples capas.

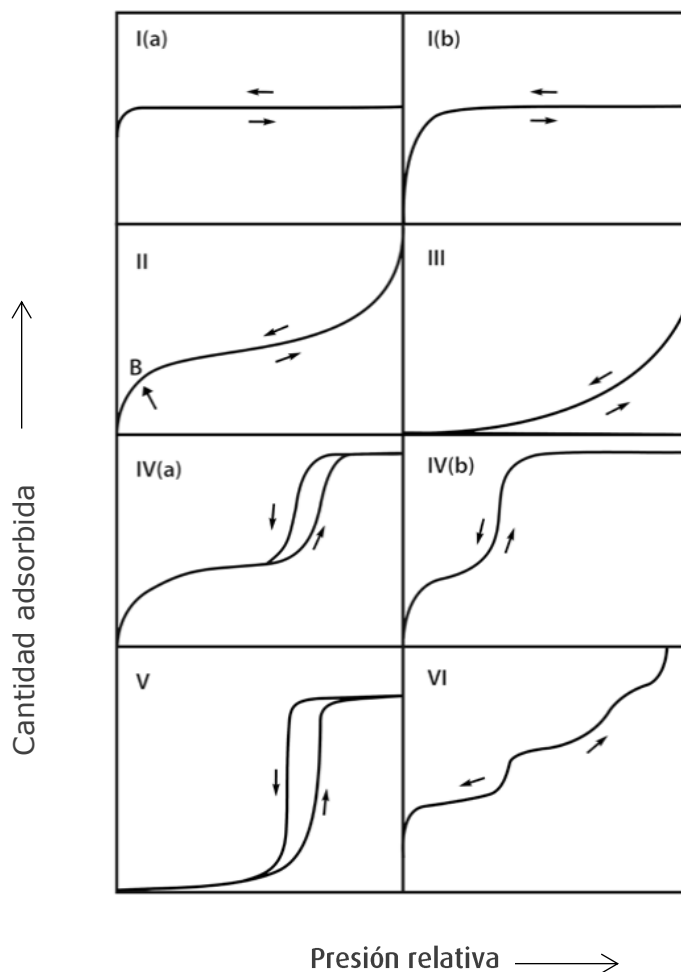


FIGURA AI-1. CLASIFICACIÓN DE ISOTERMAS

En el caso de una isoterma de tipo III, no hay punto B y por lo tanto no hay formación de monocapa identificable; las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporoso. En contraste con las isotermas de tipo II, la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación (es decir, a  $p/p_0 = 1$ ).

Las *isotermas del tipo IV* son características de sólidos mesoporosos. El comportamiento de adsorción está determinado por las interacciones adsorbato-adsorbente y también por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En este caso, la adsorción monocapa-multicapa inicial en las paredes del mesoporo, que toma la misma forma de la parte correspondiente de una isoterma de Tipo II, se sigue por condensación en los poros. La condensación en los poros es el fenómeno por el cual un gas se condensa a una fase similar a un líquido en un poro a una presión  $p$  menor que la presión de saturación  $p_0$  del líquido a granel. Una característica típica de las isotermas de Tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un punto de inflexión).

En el caso de una *isoterma tipo IVa*, la condensación capilar se acompaña de histéresis. Esto ocurre cuando la anchura de poro excede una cierta anchura crítica, que depende del sistema de adsorción y de la temperatura. Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor anchura, se observan *isotermas de tipo IVb* totalmente reversibles. En principio, las isotermas de tipo IVb también se dan por mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.

En el rango bajo de la relación  $p/p_0$ , la forma de la *isoterma del Tipo V* es muy similar a la del Tipo III y esto se puede atribuir a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles.

La *isoterma reversible de tipo VI* es representativa de la adsorción capa por capa en una superficie no porosa altamente uniforme. La altura de cada capa representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que lo agudo de la capa depende del sistema y de la temperatura.

Los bucles de histéresis que están situados en el intervalo de múltiples capas de isotermas de fisiorción, se asocian generalmente con la condensación capilar. Esta forma de histéresis puede atribuirse a la metaestabilidad de la adsorción y/o efectos de red. Los principales ciclos de histéresis se muestran en la Figura AI-2 y sus características están estrechamente relacionadas con particularidades de la estructura de poro y el mecanismo de adsorción subyacente.

La *histéresis de tipo H1* se encuentra en materiales que exhiben una estrecha gama de mesoporos uniformes, como por ejemplo carbones mesoporosos. Se identifica para aglomerados de esferas o poros cilíndricos.

Los bucles de *histéresis de tipo H2* se dan por estructuras de poros más complejas en las que los efectos de red son importantes. La rama de desorción muy pronunciada, que es una característica de los ciclos H2 (a), puede atribuirse ya sea al bloqueo o percolación de poros en un estrecho rango de cuellos de poros o a la evaporación inducida por cavitación. Por ejemplo, materiales mesoporosos ordenados. El bucle Tipo H2 (b) también está asociado con bloqueo de

poros, pero la distribución de tamaño de anchos de cuello es ahora mucho mayor. Los poros tienen la forma de cuellos de botella

Hay dos rasgos distintivos de *histéresis Tipo H3*: (i) la rama de adsorción se asemeja a una isoterma de Tipo II, (ii) el límite inferior de la rama de desorción se encuentra normalmente en la relación  $p/p_0$  inducido por cavitación. Ejemplos de este tipo son materiales formados por partículas similares a placas (arcillas) y la distribución del tamaño de poros es uniformes.

El *ciclo Tipo H4* se encuentra a menudo en zeolitas mesoporosas y carbones micro-mesoporosos. Los poros tienen forma de placas paralelas no uniformes.

La característica común de los ciclos de histéresis H3 y H4 es la disminución pronunciada de la rama de desorción. Generalmente, esto se encuentra en un estrecho rango de la relación  $p/p_0$  para el adsorbente y la temperatura ( $p/p_0 \sim 0,4-0,5$  para nitrógeno a temperaturas de 77 K).

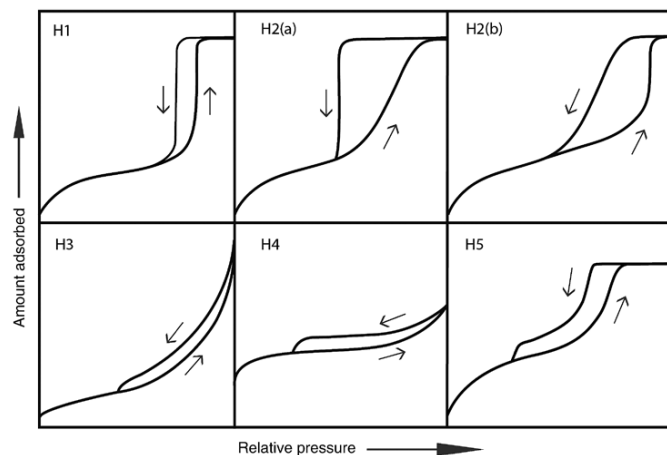


FIGURA AI-2. CLASIFICACIÓN DE CICLOS DE HISTÉRESIS

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X

### FUNDAMENTO TEÓRICO Y APLICACIÓN

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material. Es decir, se utiliza como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. Se aplica para identificar las fases

crystalinas y calcular el tamaño de cristal de los catalizadores frescos y usados luego de la reacción química en estudio. Cabe destacar que es una técnica de caracterización no destructiva y las muestras no requieren pre-tratamiento para su análisis.

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos. Los cristales poseen una distribución regular de sus átomos, iones o moléculas constituyentes en las tres direcciones del espacio. Existe una repetición periódica en el espacio entre dos átomos vecinos en una red cristalina que actúa como pequeños agujeros por los que la luz pasa y produce difracción. Cada grupo de planos con la misma orientación espacial es capaz de generar una señal de difracción si se cumple la Ley de Bragg [4] según la ecuación AI-4:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad \text{ec. AI-4}$$

dónde:

$n$ : es el orden de difracción

$\lambda$ : es la longitud de onda de la radiación incidente

$d_{hkl}$ : es la distancia interplanar expresada por los índices de Miller (h, k, l)

$\theta$ : es el ángulo de incidencia

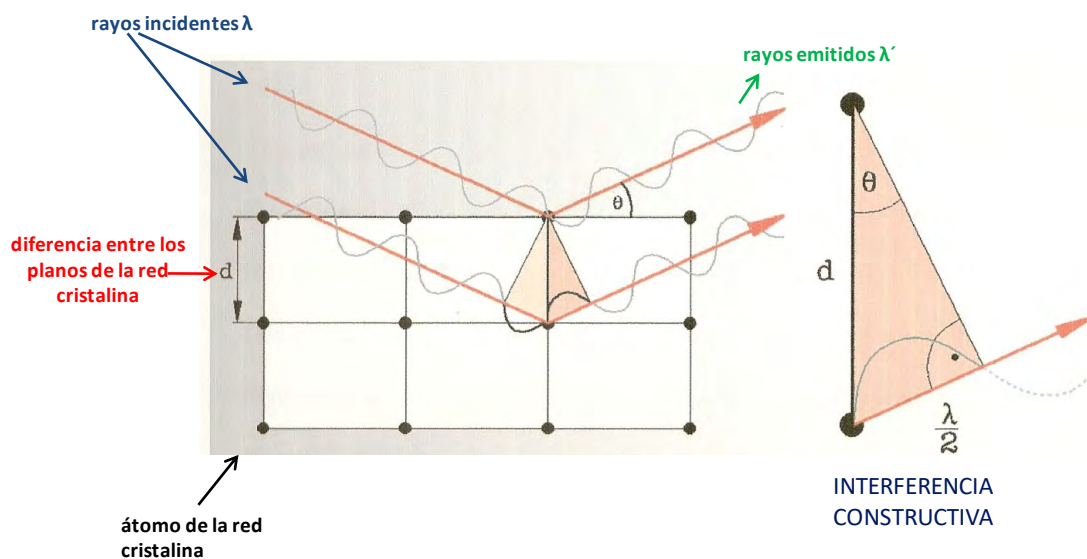


FIGURA AI-1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL FENÓMENO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas se producen cuando se hace incidir un haz de rayos X a una longitud de onda fija aumentando progresivamente el ángulo de incidencia  $\theta$ , sobre la muestra. Cada difractograma provee la información necesaria para determinar las distancias interplanares típicas del sólido analizado y los parámetros característicos para calcular el tamaño de cristal según la ecuación AI-5 de Debye-Scherrer [6,7]:

$$D = \frac{K_S \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{ec. AI-5}$$

dónde:

$D$ : tamaño aparente del cristal (Å)

$\lambda$ : es la longitud de onda de la radiación incidente (Å)

$K_S$ : constante de Scherrer que depende de la forma del cristal. Es un valor adimensional cercano a la unidad (valor típico 0,9)

$\theta$ : es el ángulo de difracción (grados)

$\beta$ : ancho del pico de referencia a la altura media (FWHM) (rad)

La variación del tamaño del cristal provoca cambios en la actividad intrínseca del metal. En resumen, al disminuir el tamaño del cristal aumenta la dispersión metálica y esto puede ocurrir porque[8]: aumenta la relación átomos superficiales /átomos totales y disminuye el número de coordinación promedio de los átomos en superficie y existen cambios en las propiedades electrónicas respecto al sólido cristalino. El efecto del soporte aumenta al disminuir el tamaño medio de cristal. En la Figura AI-2 se muestra un esquema del equipo experimental.

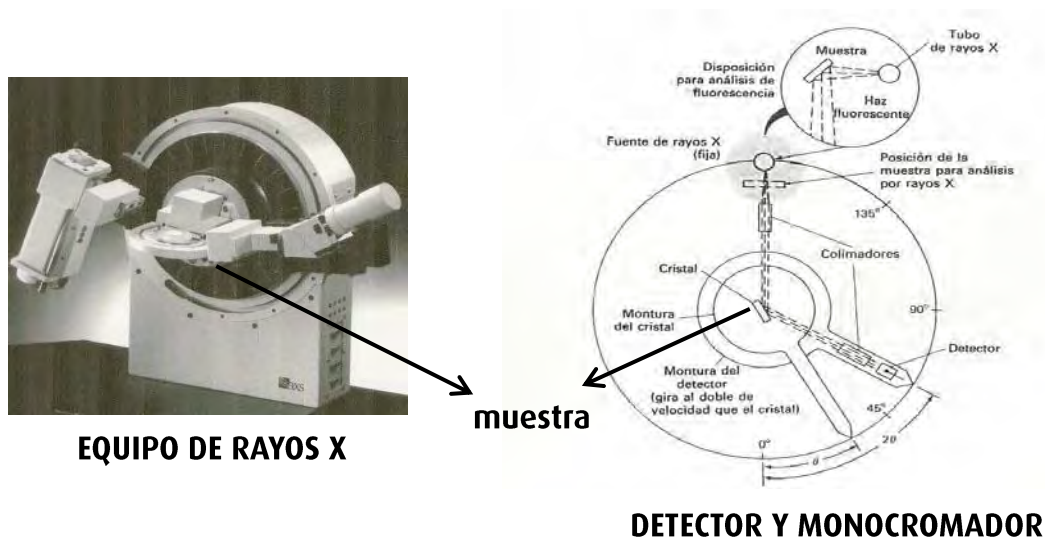


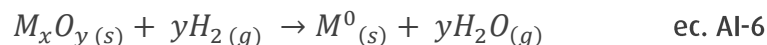
FIGURA AI-2. DIFRACTOMETRO DE RAYOS X CON SUS PARTES PRINCIPALES (IZQUIERDA) Y DETECTOR Y MONOCROMADOR (DERECHA).

## REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

### FUNDAMENTO TEÓRICO Y APLICACIÓN

La Reducción a Temperatura Programada es una técnica altamente sensible que estudia el proceso de reducción de un sólido a través del consumo de hidrógeno. Brinda información sobre la reducibilidad del precursor catalítico, la naturaleza química y el entorno químico de las especies.

Esta técnica se basa en la reducción de un óxido metálico a través de una corriente gaseosa ( $H_2-N_2$ ) mientras que la temperatura del sistema varía de manera predeterminada. Este proceso se puede describir por la siguiente reacción:



Los resultados obtenidos se representan como perfiles de la señal del detector en función de la temperatura, expresados en una serie de picos de forma y tamaño variable según la especie química puesta en juego. El área bajo la curva refleja la concentración de cada fase. A partir del conocimiento de los picos de reducción, se ponen en evidencia distintos fenómenos en los



catalizadores, como la interacción metal-soporte, efecto de la presencia de un metal sobre la reducción de otro, entre otros.

### **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS QUÍMICO POR SONDAS DE ELECTRONES**

#### **FUNDAMENTO TEÓRICO Y APLICACIÓN**

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas de caracterización morfológica que permite observar la superficie de los catalizadores. A través de los análisis de microanálisis químico por sondas de electrones se obtienen espectros y se extrae información semicuantitativa sobre el contenido puntual y general de cada metal contenido en las capas superficiales de la muestra sólida. Estas sondas llegan hasta una profundidad de 10 capas cercanas a la superficie.

Mediante esta técnica se obtienen imágenes de alta resolución en formato digital de muestras sólidas, secas o húmedas. Es una técnica ampliamente empleada ya que posee una alta resolución (~10nm) y la muestra se prepara rápidamente, requiriendo en algunos casos solo el recubrimiento de una película de material conductor como el oro.

Este método permite examinar pequeños clusters atómicos. Un fino rayo de electrones es barrido sobre la muestra y la interacción entre los electrones y el sólido genera una gran variedad de señales, las que luego de ser colectadas en un detector, forman una imagen. La energía del rayo es variable, estando en el rango de 5-50eV. Con este método la superficie de una muestra es visible porque el campo de electrones secundarios depende del ángulo de la superficie con respecto al rayo incidente y al sistema colector de electrones.

En la Figura AI-3 se presenta un modelo de microscopio, el haz de electrones, enfocado por las lentes electromagnéticas a través de una columna con alto vacío, se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios de la muestra.

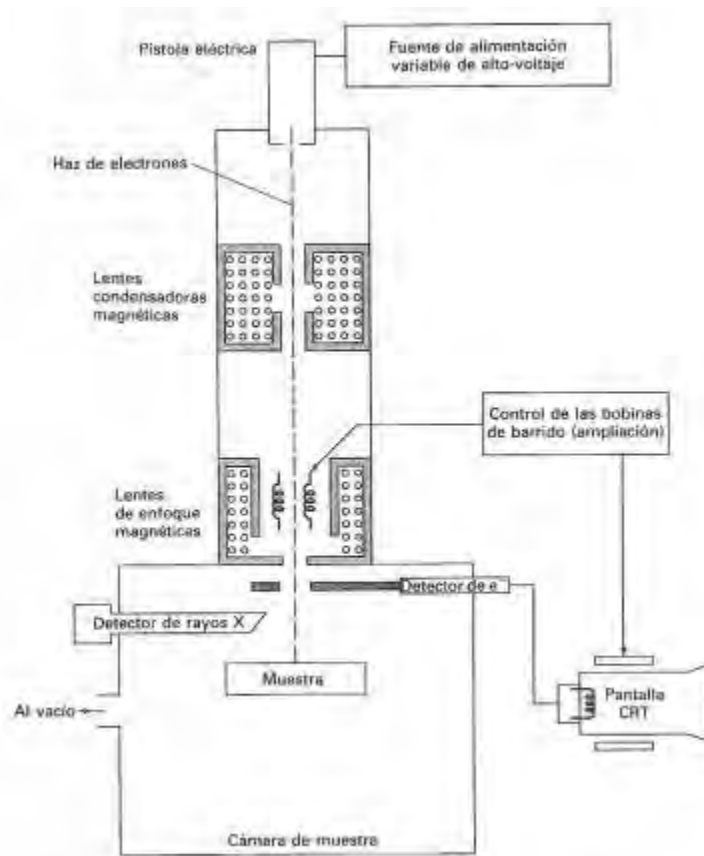


FIGURA AI-3. ESQUEMA DE UN MICROSCOPIO SEM

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

### FUNDAMENTO TEÓRICO Y APLICACIÓN

Este tipo de microscopía se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con metales pesados y pueden darse dos situaciones: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su trayectoria. De esta manera se obtiene información estructural específica de la muestra de los diferentes electrones del haz.

El conjunto de electrones que atraviesa la muestra es proyectado sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica. Este equipo permite

evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando unos 120000 aumentos sobre la muestra.

Se obtuvieron imágenes estructurales con resolución a nivel de las distancias interatómicas e histogramas de la distribución del tamaño de partícula de cada material contando un mínimo de 200 partículas. El diámetro medio de las partículas se calcula con el denominado diámetro volumen-área, debido a que se relaciona directamente con las medidas de quimisorción. Las partículas fueron consideradas esféricas y el diámetro volumen-área fue calculado usando la ecuación AI-7. Considerando los errores provenientes de la precisión de la lectura y de la calibración de la amplificación del microscopio, el error estimado en los cálculos es del 7%.

$$D_{va} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad \text{ec. AI-7}$$

dónde,

$d_i$  : d(TEM)/ac.u.; siendo d(TEM) el tamaño de las partículas obtenidos por TEM y ac.u. la arista de la celda unidad (cúbica centrada en las caras) para el metal estudiado

$n_i$ : representa el número de partículas que tienen un diámetro  $d_i$ .

## ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

### FUNDAMENTO TEÓRICO Y APLICACIÓN

La espectroscopia de absorción infrarroja trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Se fundamenta en la absorción por las moléculas en vibración de radiación IR. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión [11-12]. En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación en el análisis cualitativo. Se puede obtener información acerca de las moléculas que componen una sustancia analizando a que longitudes de onda absorbe dicha sustancia en la zona del infrarrojo. Se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre dos átomos de la molécula en la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. La asignación de las bandas de absorción a las vibraciones moleculares es más difícil de realizar en la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  (infrarrojo lejano), debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Esta es la zona denominada “huella dactilar” y pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

### ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

#### FUNDAMENTO TEÓRICO Y APLICACIÓN

Esta técnica puede ser utilizada para la caracterización de fenómenos físicos, químicos y fisicoquímicos que involucren variación en la masa cuando la muestra es sometida a un incremento programado de temperatura. Se registra el cambio de peso de la muestra en forma continua y de este modo se pueden observar los cambios ocurridos en función de la temperatura. El análisis se realiza en una termobalanza que consiste en una balanza que se ubica dentro de un horno que se calienta con un programa de temperatura. Este sistema permite ingresar flujos de distintos gases a la muestra, permitiendo el control del ambiente gaseoso donde la muestra gana o pierde peso. En la Figura AI-4 se muestra una imagen de la termobalanza.

Los casos más usuales de pérdida de peso en función de la temperatura en distintas atmósferas donde se controla la composición y la presión son:

- ▶ Evaporación, sublimación, descomposición.
- ▶ Cambios estructurales o químicos con o sin pérdida estequiométrica de uno o más de los elementos constituyentes.
- ▶ Corrosión con formación de compuestos volátiles.

Los casos más comunes donde la muestra gana peso son los siguientes:

- ▶ Oxidación, adsorción de distintas especies en la superficie del material, formación de compuestos.

En este tipo de técnica es importante la temperatura y la atmósfera en la cual está inmersa la muestra.



FIGURA AI-4. TERMOBALANZA SHIMADZU MODELO TGA 50

### REFERENCIAS

- [1] Terence A: Particle Size Measurement: Volumen 2: Surface Area and Pore Size Determination. 1997
- [2] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, pág. 309 (1938).
- [3] Matthias Thommes\*, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051-1069.
- [4] L.V. Azároff - "Elements of X-Ray Crystallography", Mc Graw Hill, New York (1968)
- [5] Schlögl R., Adv. Catal 52 (2009) 273-338.
- [6] A.L. Patterson, Phys. Rev. 56 (1939) 978-982
- [8] Apesteguía, C. R. (1987). Escuela Argentina de Catálisis
- [9] Siesler H. W., Ozaki Y., Kawata S. and Heise H. M.: Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications (2008).
- [10] Stuart B. H.: Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications (2004).

En este anexo se expone el desarrollo experimental de los métodos de análisis que se ha utilizado para el seguimiento de la reacción de eliminación de acidez.

Para el caso de compuestos ácidos modelos se empleó como metodología analítica cuali-cuantitativa la cromatografía gaseosa y en algunos casos particulares la espectroscopía Uv-visible. En cambio, para las muestras de crudo y cortes de petróleo el seguimiento se realizó a través de la medida estandarizada TAN, según la norma ASTM D466.

### CROMATOGRAFÍA GASEOSA

#### EQUIPO UTILIZADO

Se empleó un cromatógrafo gaseoso (CG) SHIMADZU GC-2014 equipado con un detector de ionización en llama (FID). La columna utilizada fue una columna capilar SUPELCO SPBTM-5 Fused Silica Capillary Column de 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m film thickness. El septum empleado (Brown (221-48398-91)) soporta 300°C o más. En la Figura AII-1 se muestra el cromatógrafo instalado en el laboratorio.



FIGURA AII-1. CROMATÓGRAFO INSTALADO EN EL LABORATORIO.

## IDENTIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS MODELO

Con la finalidad de analizar la factibilidad de separar cromatográficamente los ácidos modelos de cada uno de los solventes propuestos, se realizaron una serie de ensayos cromatográficos. Cabe destacar que cada medida se realizó por triplicado y en todos los casos se obtuvo un error de medición menor al 3%, valor aceptable cuando se utiliza un cromatógrafo en modo manual.

En primera instancia, se prepararon tres soluciones al 1% P/V de ácido benzoico (AB) en decano (n-C<sub>10</sub>), dodecano (n-C<sub>12</sub>), e isopropanol (ISO) y se inyectaron en el CG-FID con el objeto de analizar los tiempos de retención ( $t_R$ ) del AB y los distintos solventes (Ver Tabla AII-1).

TABLA AII-1. COMPOSICIÓN DE LAS MEZCLAS UTILIZADAS PARA DETERMINAR  $t_R$ .

ID	Solución
1	n-C10
2	AB/n-C10
3	n-C12
4	AB/n-C12
5	ISO
6	AB/ISO

Las características del método operativo del cromatógrafo fueron:

- ▶ Isoterma a 50°C durante 1 minuto y luego rampa de calentamiento de 50°C a 210°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min
- ▶ Temperatura del inyector=230°C
- ▶ Temperatura del detector=260°C
- ▶ Relación de split=60

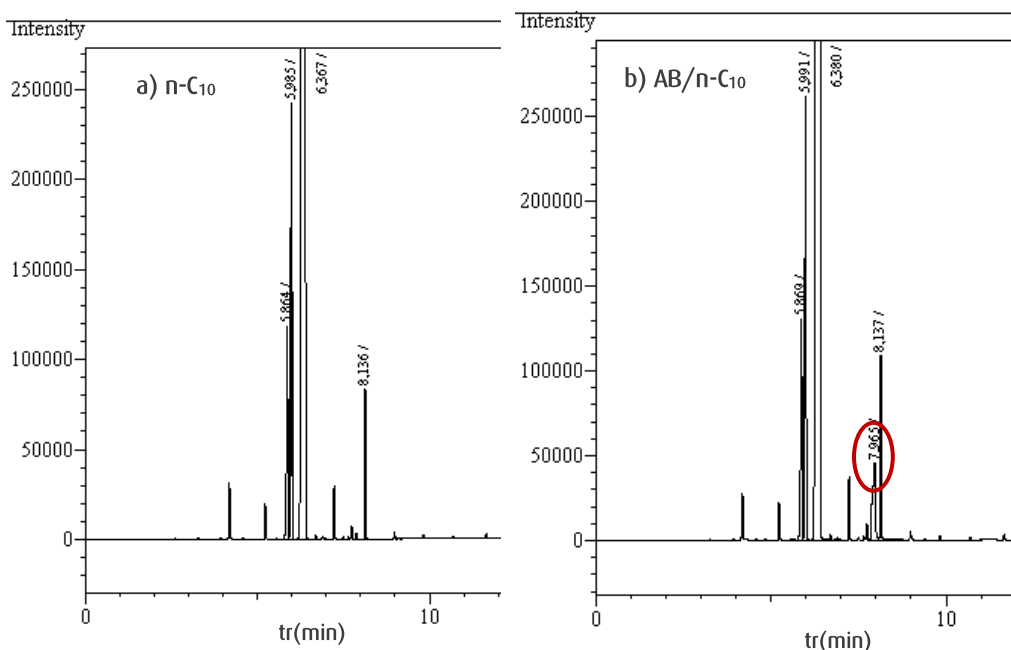
En la Tabla AII-2 se muestran los tiempos de retención y el área para cada compuesto analizado. De los resultados, se observa que el AB tiene un mayor tiempo de retención que los hidrocarburos lineales.



TABLA AII-2. RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS DE LAS SOLUCIONES DE AB.

ID	MUESTRA	t <sub>R</sub> (min)	ÁREA	VOL(μL)
1	n-C <sub>10</sub>	6,367	26578673,3	0,2
2	n-C <sub>10</sub>	6,38	32781514,4	0,2
	AB	7,965	264831,6	0,2
3	n-C <sub>12</sub>	8,241	17850820,5	0,2
4	n-C <sub>12</sub>	8,27	19970228,7	0,2
	AB	7,922	167735,1	0,2
5	ISO	2,261	18237343,5	0,2
6	ISO	2,172	9272932,5	0,1
	AB	7,929	82968,6	0,1

En la Figura AII-2 y la Figura AII-3 se presentan los cromatogramas donde se logra divisar la separación entre el AB (remarcada en rojo) y cada uno de los solventes. No obstante, en la mezcla AB/n-C<sub>12</sub> los compuestos salen con pocos segundos de diferencia entre uno y otro, esto podría ocasionar algún problema de separación de picos en las corridas de salida de reacción. Por lo tanto, se selecciona el decano como el mejor solvente de reacción.

FIGURA AII-2. CROMATOGRAMAS PARA LAS SOLUCIONES ANALIZADAS DE AB: A) n-C<sub>10</sub>, B) AB/n-C<sub>10</sub>,

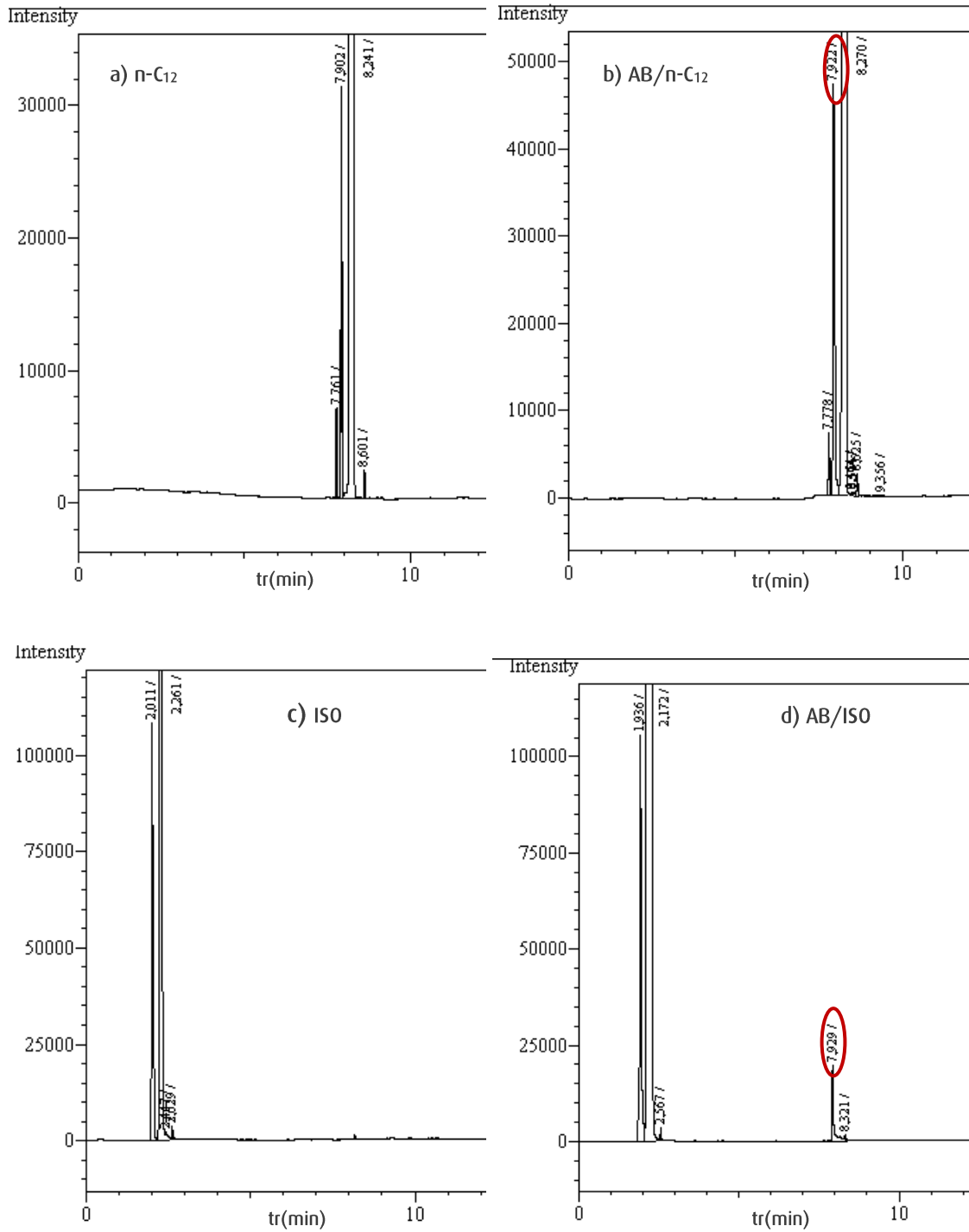


FIGURA AII-3. CROMATOGRAMAS PARA LAS SOLUCIONES ANALIZADAS DE AB.

A) n-C<sub>12</sub>, B) AB/n-C<sub>12</sub>, C) ISO, D) AB/ISO

En segunda instancia, se prepararon tres soluciones al 1%p/v de ácido ciclohexano carboxílico (ACHC), ácido ter-pentil ciclohexano carboxílico (APCHC) y ácido acético (AcOOH) todas disueltas en decano. En la Tabla AII-3 se encuentran los tiempos de retención y las áreas para cada uno de los ácidos modelos a utilizar.

TABLA AII-3. RESULTADOS CROMATOGRÁFICOS PARA ACHC, APCHC Y AcOOH.

MUESTRA	$t_r$ (min)	ÁREA
n-C10	6,367	26578673,3
ACHC	7,519	260582,9
APCHC	11,588	214401
AcOOH	2,592	66210,9

En la Figura AII-4 se muestran los cromatogramas correspondientes a cada una de las soluciones modelo analizadas y se remarca en rojo el pico correspondiente al ácido. El resultado de una buena separación entre el ácido y el decano sustenta la elección de este solvente como medio de reacción para todos los ácidos seleccionados.

### CURVA DE CALIBRACIÓN

A continuación, se realizaron las curvas de calibración tanto para el AB como para el n-C<sub>10</sub> con el objeto de determinar la linealidad de la respuesta cromatográfica en el rango de concentraciones a utilizar.

Se preparó una solución patrón de 1%p/v AB/n-C<sub>10</sub> y se calibró para distintos volúmenes de inyección: 0,1µL; 0,2µL; 0,3µL y 0,4µL. Las condiciones de operación del CG fueron:

- ▶ Isoterma a 50°C durante 1 minuto y luego rampa de calentamiento de 50°C a 210°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min
- ▶ Temperatura del inyector=230°C
- ▶ Temperatura del detector=260°C
- ▶ Relación de split=60

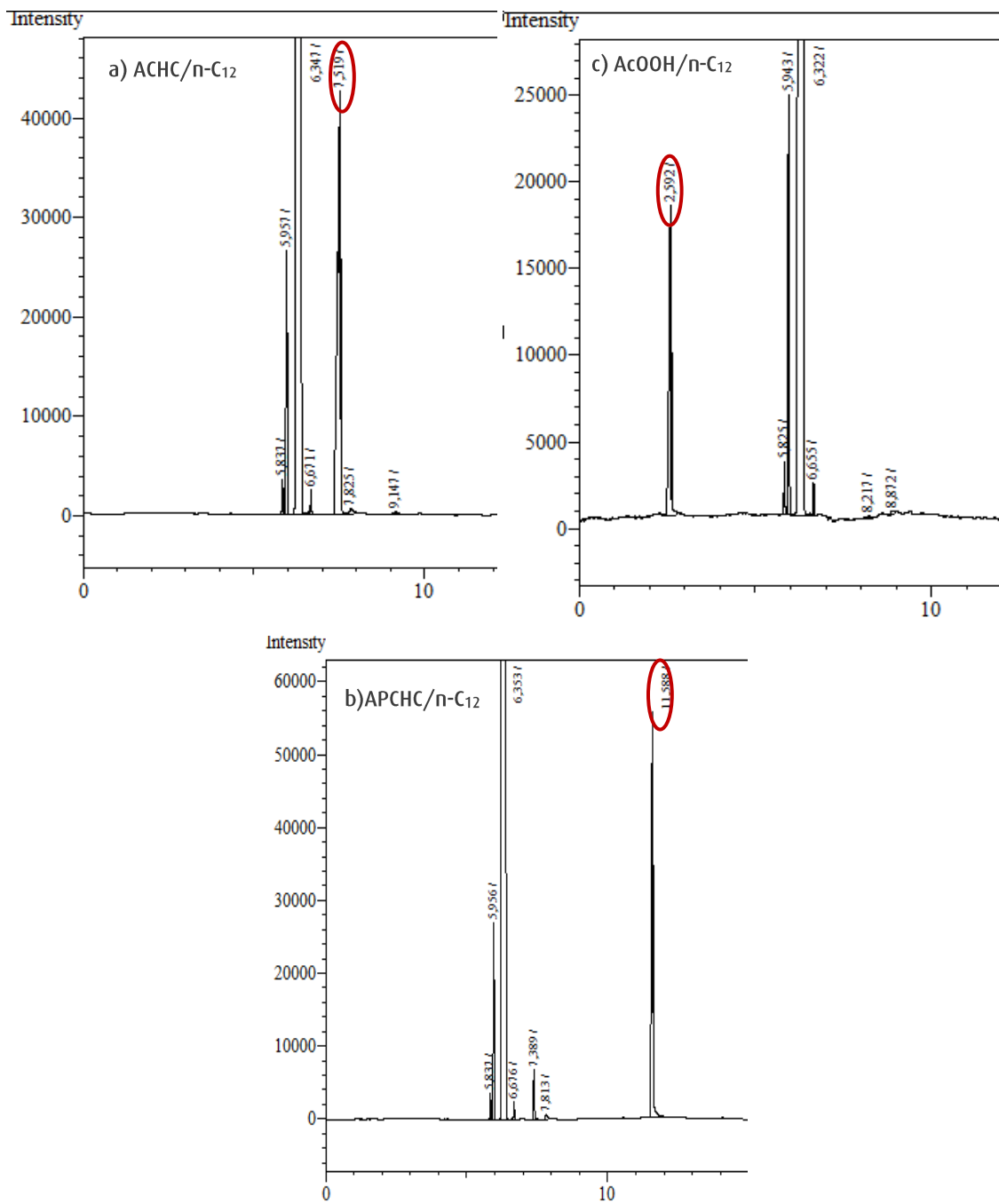


FIGURA AII-4. CROMATOGRAMAS PARA LAS SOLUCIONES ANALIZADAS.

A) ACHC/N-C<sub>10</sub>, B) APCHC/N-C<sub>10</sub>, C) ACOOH/N-C<sub>12</sub>

Para cada volumen de inyección se realizaron 10 medidas, luego se calculó el promedio de área arrojado en cada caso. Finalmente, se construyeron las gráficas de área en función del volumen inyectado para el AB y para el n-C<sub>10</sub>, como se muestran en la Figura AII-5. En ambos casos, la linealidad devolvió un factor r<sup>2</sup> de 0,9708 aceptable para el caso en estudio.

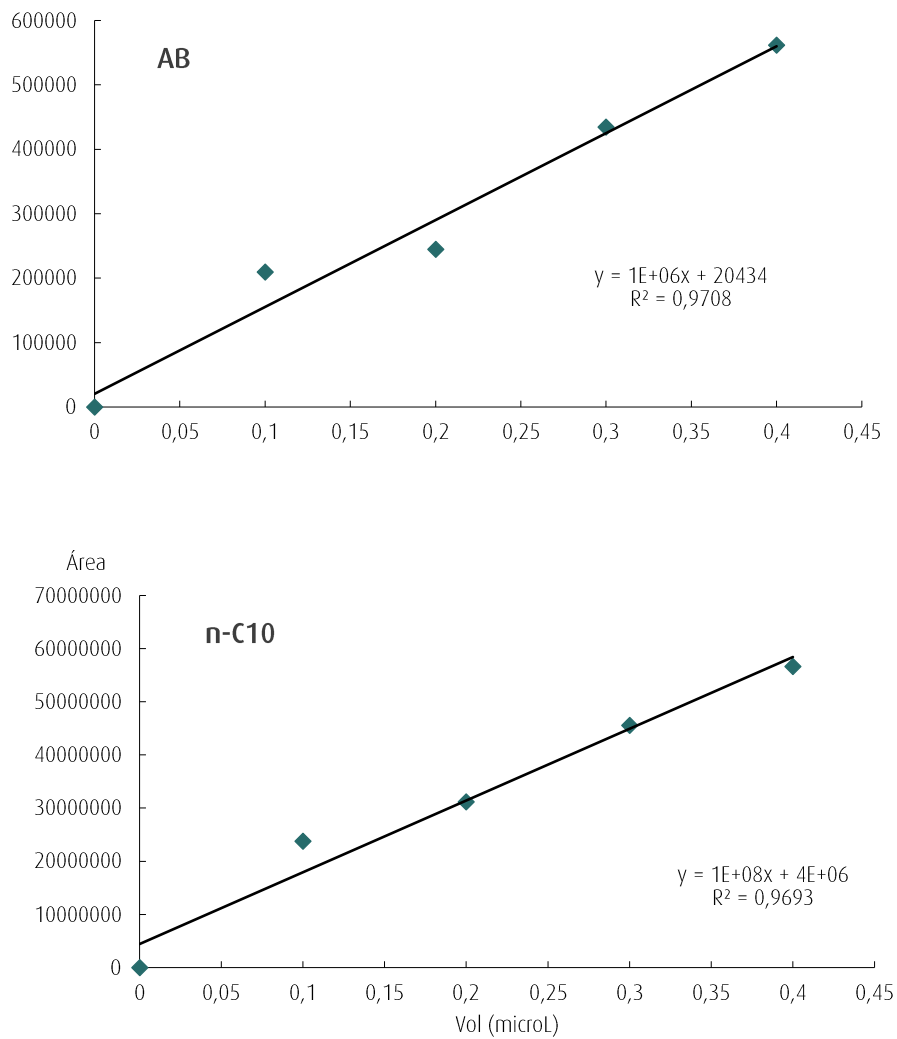


FIGURA AII-5. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA AB Y n-C<sub>10</sub>

## ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE

En algunos casos particulares de reacciones llevadas a cabo con ACHC, se empleó como método de análisis alternativo la espectroscopía Uv-visible.

### *Equipo utilizado*

El análisis se realizó en un espectrofotómetro Ultra Violeta-Visible Varian Super Scan 3 digital con registrador automático incorporado, con celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico. Este equipo utiliza una radiación electromagnética desde 200-800nm de longitud de onda. Como sustancia de referencia se utilizó el decano.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

La absorbancia de una muestra está relacionada con su concentración a través de la Ley de Lambert-Beer [1, 2] según la ec. AII-1:

$$A = \varepsilon * b * C \quad \text{ec. AII-1}$$

donde,

$A$  : absorbancia

$C$  : concentración de la muestra (mol/L)

$b$  : longitud del camino óptico (cm)

$\varepsilon$  : absortividad molar (mol/L). Propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada por unidad de concentración.

Con el objeto de definir la longitud de onda máxima para el ACHC, se preparó una solución patrón de concentración 1%p/V del ácido en decano. Luego, se preparó una dilución de concentración menor a 0,02M donde la Ley de Lambert-Beer se cumple. Para ello se tomaron 300 $\mu$ L de la solución patrón y se lo llevo hasta un volumen final de 3mL en decano. El espectro de absorción se muestra en la Figura AII-6 y de aquí se obtiene la longitud de onda máxima característica para el ACHC en 211nm.

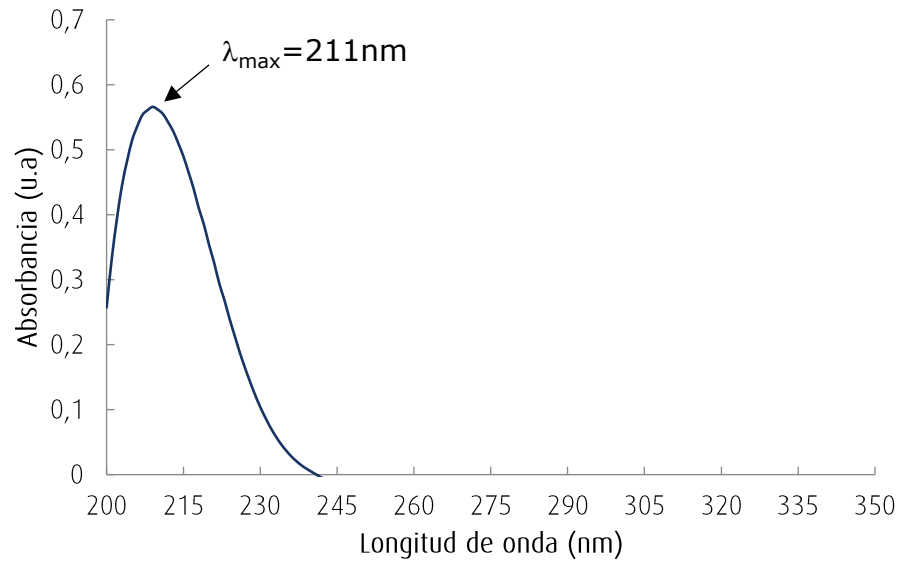


FIGURA AII-6. ESPECTRO DE ABSORCIÓN PARA EL ÁCIDO ACHC.

Luego, se realizó la construcción de la recta de calibración como se muestra en la Figura AII-7. El valor del coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) a 211nm fue de 70,278 mol/(L cm).

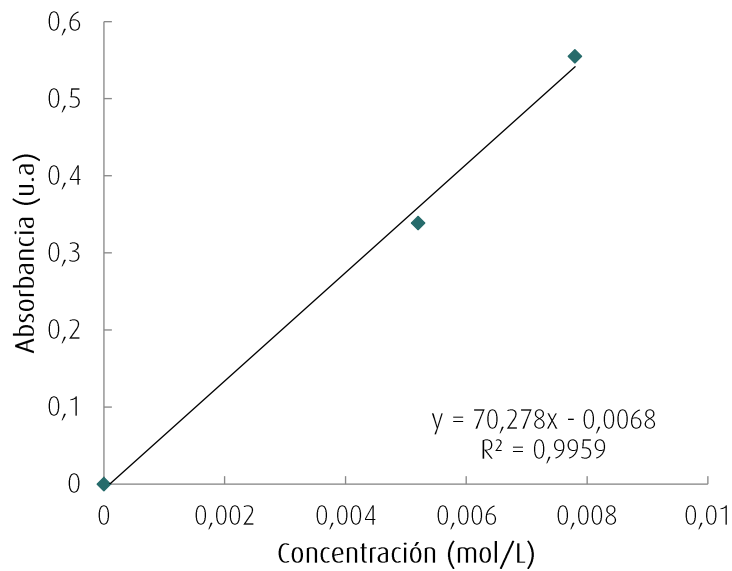


FIGURA AII-7. RECTA DE CALIBRACIÓN PARA EL ÁCIDO ACHC.

De esta manera se obtienen todos los parámetros necesarios para poder determinar la concentración de ácido al terminar la reacción de eliminación de acidez por medio de la Ley de Beer-Lambert y finalmente, calcular la conversión en cada caso.

## NÚMERO DE ACIDEZ TOTAL

Por último, describiremos la técnica empleada para la determinación del número total de ácidos (TAN, por sus siglas en inglés) para muestras de crudo y cortes de petróleo.

El TAN es una medida estándar comúnmente usada en la industria del petróleo. A lo largo de este trabajo los ensayos de TAN se realizaron en los laboratorios de analítica de Y-TEC, siguiendo la norma ASTM D 664 [3].

La norma ASTM D 664 implica una titulación potenciométrica ácido-base. La muestra es disuelta en una mezcla de solvente específica que incluye tolueno 50%, isopropanol 49,5% y agua 0,5%. Luego, se somete la mezcla a la titulación potenciométrica con una solución de hidróxido de potasio alcohólico, KOH disuelto en 2-propanol [4]. El número de TAN se calcula con la ec. AII-2:

$$TAN = \frac{(A-B) * M * 56,1}{w} \quad \text{ec. AII-2}$$

donde,

*A* : Volumen de KOH utilizado en el blanco (mL)

*B* : Volumen de KOH utilizado para neutralizar la muestra ácida (mL)

*M* : Concentración real de KOH (mol/L)

56,1 : peso molecular de KOH (g/gmol)

*w* : peso de la muestra (g)

De esta manera se determina el TAN de las muestras de crudo antes y después del proceso catalítico y se obtiene un valor directo de la disminución total de acidez. Además, se calcula el porcentaje de eliminación de acidez como se menciona en el capítulo III.



### REFERENCIAS:

- [1] Hernández-Hernández, L. González-Pérez, C. (2002). *Introducción al análisis instrumental*, (Ariel Ciencia, Ed.)
- [2] Harris, D. C. (1992). *Unidades de Medida y Concentraciones*
- [3] Titration, P. A. (2004). Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric, *Current*, Vol. 05, N.º December, 1-7. doi:10.1520/D0664-11A.This
- [4] Zhang, A.; Ma, Q.; Wang, K.; Tang (co-Pi), Y.; Goddard, W. A. (2005). Improved Processes to Remove Naphthenic Acids, *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, 1-96