

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUAR LA ACTIVIDAD CATALÍTICA HACIA REACCIONES DE
HIDROTRATAMIENTO DE LCO EMPLEANDO CATALIZADORES SULFURADOS
DE Mo-V**

Trabajo Especial de
Grado presentado ante la
ilustre Universidad
Central de Venezuela por
el Br. Jhon Deiby Carrera
Díaz, para optar por el
título de Licenciado en
Química

Caracas, Octubre, 2010

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“EVALUAR LA ACTIVIDAD CATALÍTICA HACIA REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE LCO EMPLEANDO CATALIZADORES SULFURADOS DE Mo-V”**. Presentado por el Br. Jhon Deiby Carrera Díaz, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Prf. Paulino J. Betancourt Figueroa.

(Tutor)

Prfa. Olgioly Domínguez

(Jurado)

Prfa. María Carolina Corao

(Jurado)

RESUMEN.

El light cycle oil (LCO) es un producto de la unidad de craqueo catalítico de fluidos el cual es de interés en nuestra nación, por que a través de reacciones de hidrotratamiento se puede mejorar y obtener a partir de él un diesel de calidad comercializable en diferentes países.

En el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis de una serie de catalizadores no soportados, de molibdeno–vanadio, mediante el método de precipitación en medio homogéneo. Las relaciones atómicas nominales empleadas de molibdeno-vanadio (Mo/Mo+V) fueron 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo en presencia de nitrógeno y bajo agitación constante durante un tiempo de dos (2) horas. La caracterización de los catalizadores se realizó empleando difracción de rayos X (DRX), área específica (BET).

La caracterización por rayos X mostró la presencia del complejo Mo_2VS_4 en los catalizadores mixtos además de las fases de los metavanadatos V_6O_{13} y V_3O_5 . Por su parte el análisis textural por BET indicó que se obtuvieron áreas comprendidas entre 5 y $15 \text{ m}^2/\text{g}$ características de los catalizadores másicos.

Los catalizadores, se sometieron a hidrotratamiento catalítico, evaluando las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HYD) de LCO. Esta se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a una temperatura 375°C y a una presión de 30 atmosferas, el proceso de presulfuración se realizó *in situ* a presión atmosférica de hidrógeno y a una temperatura de 300°C por dos (2) horas. El catalizador que se mostró activo para las reacciones de HDS y HDN, fue el que poseía una relación de Mo/Mo+V igual a 0,5. Este catalizador alcanzó conversiones de 30% para las reacciones de HDN y HDS las cuales son de valor considerable para un catalizador másico. Por los resultados obtenidos, la fase mixta de MoV puede ser la responsable de la actividad observada en los catalizadores de V-NiMo/alúmina en el hidrotratamiento de LCO.

AGRADECIMIENTOS

Unos se esfuerzan en adquirir riquezas otros
quieren salud y vigor, otros anhelan fama y nombradía,
Pero los prudentes se aplican al conocimiento de la finalidad de su vida,
Y labran su destino antes de que sobrevenga la noche
MOISÉS MAIMONIDES

A esa Luz que habita en cada hombre, cuyo nombre común es Dios, a ti Amigo gracias por iluminar mi sendero y colocar en este a personas que sirvieron de ayuda y como un canal de tus Bendiciones para este tu hijo.

A la ilustre Universidad Central de Venezuela la casa que vence las sombras, en especial a la Escuela de Química por haberme permitido estar entre sus estudiantes.

A mis padres, Reinaldo y Ana por su incondicional apoyo, su eterno cariño y sus palabras de aliento en los momentos difíciles que tuve que vivir en el transcurso de mi carrera como estudiante (los amo).

A mis hermanos Jaen, Robert, Anmary por su apoyo, comentarios, su amistad y ayuda incondicional, a mis cuñadas Dayana y Liseth , a mis sobrinos Jesus David, Leonardo José y Paula Andrea por regalarme tantos momentos de alegrías. A mi madrina Jaqueline Carrera por que sin su ayuda mi carrera como estudiante universitario no hubiese tenido un comienzo. Al resto de mi familia, Abuela, tíos y primos (sobre todo a mi prima Barbara).

A Ana por ser mi amiga y compañera en el transcurso de mi carrera, gracias por todo tu apoyo y paciencia, a los panas del prociencias Cris, Julio, Sergio, Keily, Ghioconda y así como a Lucelia y a Rubén por todo lo compartido, a los muchachos del lab 129, Susana, Keila, Randolph y Andreina con los cuales tuve la oportunidad de compartir durante el desarrollo de mi tesis, gracias por todo.

A mi tutor Dr. Paulino Betancourt por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo, por sus asesorías, gracias por compartir sus conocimientos conmigo. A los jurados Prfa. Olgioy Domínguez y Pfra Carolina Corao por su disposición, y todas sus sugerencias.

Al profesor Santiago Marrero por su ayuda en momentos importantes durante el desarrollo de la parte experimental de mi proyecto. En general a todos aquellos con los que tuve la oportunidad de compartir durante mis años de estudios gracias por su aliento y buenos deseos.

Índice General

	Pág.
1 Introducción.....	11
2 Revisión Bibliográfica.....	13
2.1 Contaminantes emitidos hacia la atmosfera.....	13
2.2 Relación entre el combustible y la contaminación del aire.....	13
2.3 Normativas y regulaciones de emanaciones de compuestos de Azufre y Nitrógeno.....	15
2.4 Light Cycle Oil (LCO).....	17
2.5 Hidrotratamiento.....	19
2.6 Hidrogenación (HYD).....	20
2.7 Hidrodesnitrogenación (HDN).....	21
2.7.1 Mecanismo de reacción.....	22
2.8 Hidrodesulfuración (HDS).....	24
2.8.1 Mecanismo de reacción.....	25
2.9 Catalizador para Hidrotratamiento.....	27
3 Antecedentes.....	28
4 Objetivo General.....	31
5 Metodología Experimental.....	32
5.1 Reactivos.....	32
5.2 Síntesis de los Catalizadores.....	32
5.3 Caracterización.....	33
5.4 Sistema en Continuo de alta presión.....	34

6 Resultados y Discusión.....	37
6.1 Análisis de los catalizadores.....	37
6.1.1 Determinación del área específica volumen de poro (método BET).....	39
6.1.2 Determinación de la fase cristalina (Rayos X).....	41
6.2 Reacción de estudio.....	52
6.2.1 Actividad catalítica en HDS, HDN y gravedad API.....	52
6.2.2 Destilación simulada.....	56
7 Conclusión.....	62
8 Recomendaciones.....	63
9 Bibliografía.....	64
10 Apéndice.....	67

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Emanaciones de compuestos de Azufre y Nitrógeno permitidas en E.E.U.U.	16
Tabla 2. Emanaciones de compuestos de Azufre y Nitrógeno permitidas en U.E	16
Tabla 3 Densidad y gravedad especifica de diferentes crudos	
Tabla 4 Principales características del LCO	17
Tabla 5. Resultados de la mejora de LCO por hidrotratamiento	29
Tabla 6. Resultado del análisis químico elemental	37
Tabla 7. Área específica y porosidad de los catalizadores	39
Tabla 8. Quimisorción de NO en los catalizadores.	41
Tabla 9. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Mo-V	41
Tabla 10. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Mo-V después de la reactividad catalítica.	47
Tabla 11. Datos del % de conversión en la reacción de HDS de los catalizadores con LCO	52
Tabla 12. Datos del % conversión catalítica en HDN de los	

catalizadores con LCO 54

Tabla 13. Gravedad API del LCO antes y después de la actividad catalítica. 56

Tabla 14. Datos de la destilación simulada de los productos de la reacción catalítica del LCO con los diferentes catalizadores. 57

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. relación existente entre el contenido de azufre en los combustibles y las emanaciones de este al aire	14
Figura 2. relación existente entre el contenido de nitrógeno en los combustibles y las emanaciones de este al aire	15
Figura 3. . DFP equipo de Hidrogenación, HDN y HDS	36
Figura 4 Análisis químico elemental	38
Figura 5. Espectro del Catalizador Mo-V 0	45
Figura 6. Espectro del Catalizador Mo-V 0,25	45
Figura 7. Espectro del Catalizador Mo-V 0,5	46
Figura 8. Espectro del Catalizador Mo-V 0,75	46
Figura 9 Espectro del Catalizador Mo-V 1	47
Figura 10. Espectro del Catalizador Mo-V 0 (después de la reactividad)	49
Figura11 Espectro del Catalizador Mo-V 0,25 (después de la reactividad)	49
Figura 12 Espectro del Catalizador Mo-V 0,5 (después de la reactividad)	50
Figura 13 Espectro del Catalizador Mo-V 0,75 (después de la reactividad)	50

Figura 14 Espectro del Catalizador Mo-V 1 (después de la reactividad)	51
Figura 15 Conversión normalizada para HDS de los catalizadores Mo/Mo+V	53
Figura 16 Conversiones normalizadas para HDN de los catalizadores Mo/Mo+V	55
Figura 17 Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo/Mo+ V 0)	58
Figura 18 Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo/Mo+V 1)	58
Figura 19 Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo/Mo+V 0,25)	59
Figura 20 Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo/Mo+V 0,75)	59
Figura 21 Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo/Mo+V 0,5)	60
Figura 22 Destilación simulada del LCO (Catalizador NiMo)	61

1.- INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el desarrollo tecnológico ha permitido obtener una mejor calidad de vida y ha traído como consecuencia la incorporación al ambiente de diversos contaminantes, los cuales alteran el equilibrio físico y mental del ser humano

La contaminación atmosférica potencialmente daña y deteriora la salud pública, principalmente las vías respiratorias. En años recientes se ha encontrado que la contaminación causada por los vehículos está relacionada con el aumento de enfermedades del tipo respiratoria como el asma, que afecta principalmente a la población que está asentada en lugares en donde existe lo que se le denomina “aire de baja calidad”, que está constituido en su mayoría por óxidos de nitrógeno (NO_x) y azufre (SO_x) principalmente el SO_2 , que se producen por emisiones de gases debido a la combustión de los motores, asociadas a la quema de combustibles fósiles.

En consecuencia en las naciones con mayor índice de consumo de energía, como EE.UU. y la U.E., se han aprobado legislaciones que regulan las emanaciones de estos tipos de gases contaminantes [1, 4]. Exigiendo a las refinerías la obtención de productos derivados del petróleo con concentraciones bajas de compuestos de azufre y nitrógeno.

En los últimos años en nuestro país ha crecido el interés por el mejoramiento del LCO, este es un producto de la unidad de craqueo catalítico de fluidos, que en las refinerías es usado para el aumentar el rendimiento en la destilación del crudo pesado [5]. Para su eventual comercialización se necesita remover los abundantes compuestos de azufre y nitrógeno presente en este.

Generalmente para la remoción de azufre y nitrógeno en el LCO, se han usado catalizadores de cobalto molibdeno (CoMo) y níquel molibdeno (NiMo), los cuales se han visto limitados en el mejoramiento de este, por lo tanto es necesario desarrollar

nuevos catalizadores que posean una alta actividad y selectividad para la remoción de estos átomos.

En el presente trabajo de grado se estimará la reactividad en hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación e hidrogenación de LCO con el uso de catalizadores de sulfuros mixtos de Molibdeno–Vanadio (MoV). Para ello, se sintetizaron y caracterizaron los catalizadores básicos de Mo-V y se ensayaron las reacciones de Hidrotratamiento empleando dicho diesel.

2.- REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Contaminantes emitidos hacia la atmósfera.

Los gases de escape de los automóviles; por medio de los procesos de circulación del aire, son dispersados o suspendidos en capas atmosféricas próximas al suelo; situación en la que pueden ocasionar impactos sobre la salud humana, la biosfera y el deterioro de materiales [5].

Los contaminantes gaseosos más comunes generados por la actividad humana en las ciudades son los hidrocarburos, los óxidos de nitrógeno y los óxidos de azufre, diferentes fuentes producen estos compuestos químicos pero la principal fuente artificial es la quema de combustible fósil.

En distintas investigaciones se ha demostrado [6] el enlace entre la contaminación y los efectos en la salud, los aumentos en la contaminación del aire se han ligado a quebranto en la función pulmonar en los seres humanos, niveles altos de contaminación atmosférica; según el Índice de Calidad del Aire de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA); perjudican directamente a las personas que padecen asma y otros tipos de enfermedad pulmonar o cardíaca.

2.2 Relación entre el combustible y la contaminación del aire.

Los combustibles líquidos, y sobre todo el diesel, presentan una mezcla compleja de hidrocarburos que poseen pesos moleculares y puntos de ebullición diferentes, constituidos principalmente de parafina y aromáticos junto con moléculas orgánicas que contienen azufre y nitrógeno.

El azufre presente en estos combustibles es una fuente importante de contaminación del aire ya que durante la combustión en el motor, el oxígeno se combina con el azufre

generando los óxidos como el SO_2 , por otro lado los compuesto que contienen nitrógeno son oxidados produciendo óxidos de nitrógeno NO_x .

Estudios realizados por Platenga y Daniel [7,8] (figura 1) han mostrado la relación directa entre las emisiones de SO_x y la cantidad de azufre presente en el combustible, además de acuerdo con la EPA[1,4] aproximadamente el 2% del azufre presente en el diesel se convierte en emisiones directas de partículas de azufre, este resultado se muestra en la figura 1 donde parte del azufre presente en el combustible se transforma en óxidos de azufre y el resto es emitido como partículas finas de sulfato.

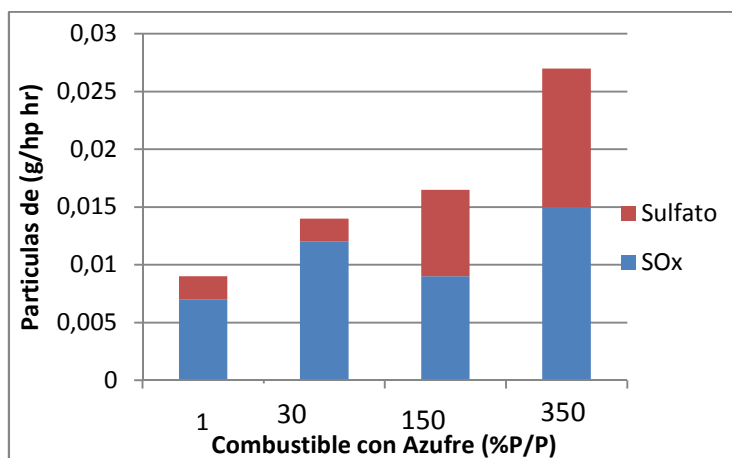


Figura 1. Relación existente entre el contenido de azufre en los combustibles y las emanaciones de este al aire [8]

En la figura 2. Se muestra los resultados de estudio realizado por Stanislaus [9] en el cual se muestra la relación directa entre el contenido de nitrógeno en el combustible y las emanaciones de partículas de NO_x ,

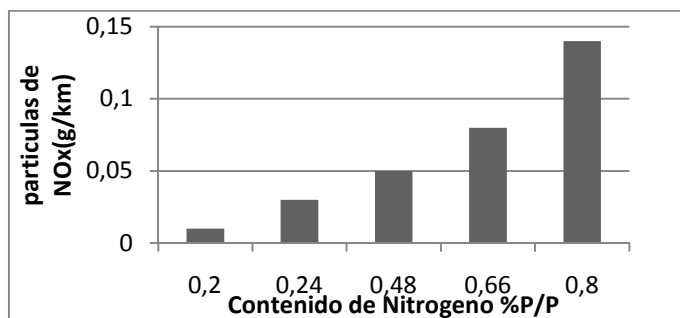


Figura 2 relación existente entre el contenido de nitrógeno en los combustibles y las emanaciones de este al aire [10]

2.3 Normativas y regulaciones a la emanación de compuestos de azufre y nitrógeno por la quema de combustible fósil.

La mayor parte de la población mundial está situada en zonas metropolitanas y suburbanas, esto genera que la composición del aire cambie debido a la contaminación provocada por el uso cada vez mayor de vehículos de motor en estas zonas.

Esto ha llevado que países como los Estados Unidos de Norteamérica, nuestro principal comprador de petróleo y sus derivados, se dictaminen leyes para disminuir el impacto contaminante de las actividades diarias del ser humano. El acta del Aire Limpio [1, 4] es una iniciativa del gobierno federal y regional para controlar la contaminación del aire, en ella se contempla la disminución de las emanaciones de gases de óxidos de azufre y nitrógeno [1, 4], se plantea la reducción paulatina de estos compuestos en el transcurso de los años

En la tabla 1 y 2 se resumen los niveles de contaminantes (azufre y nitrógeno) máximos permitidos por emanaciones debido al uso de automóviles en diferentes periodos de tiempos en EE.UU. y U.E.

Tabla 1 Emanaciones de compuestos de Azufre y Nitrógeno permitidas en E.E.U.U. [1,4]

AÑOS	Compuesto	Nivel(ppm)
2005-2006	Azufre	500
	Nitrógeno	650
2007-2010	Azufre	15
	Nitrógeno	35

Tabla 2 Emanaciones de compuestos de Azufre y Nitrógeno permitidas en U.E. [2, 3]

AÑOS	Compuesto	Nivel(ppm)
2005-2008	Azufre	50
	Nitrógeno	100
2008-2009	Azufre	15
	Nitrógeno	25
2009-en adelante	Azufre	<15
	Nitrógeno	<25

Comparando los límites de emanaciones de estos compuestos entre la unión Europea y EE.UU (tabla 1, 2) se aprecia que los niveles permitidos que se encuentran en la ley europea son más bajos, estos en plazos de tiempo cortos se proponen disminuir a niveles muy bajos las cantidades de azufres producido por la quema de combustible.

Esto nos afecta directamente ya que nuestra industria petrolera tiene que producir combustible que cumpla con estos requerimientos para que puedan ser comercializados.

2.4 Light Cycle Oil (LCO)

El petróleo y sus derivados son clasificados por diferentes parámetros, uno de los más usados es la gravedad API, que es una “medida de densidad”.

La gravedad API se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se busca determinar si el petróleo es más liviano o pesado que ésta última. La clasificación propuesta por el Instituto Americano de Petróleo indica que a una mayor gravedad API el petróleo será más liviano, como se puede ver en la tabla 3 [10].

Tabla 3 Densidad y gravedad específica de diferentes crudos

Petróleo	Densidad (g/m^3)	Gravedad API
Extrapesado	>1.0	10
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Superligero	<0.83	>39

El LCO es similar a un diesel ligero, dado que su gravedad API oscila entre 32 a 38, es obtenido como un destilado medio en la unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) [11], además posee un bajo rendimiento en el encendido del motor debido a la mala mezcla de componentes y a su alto contenido de azufre (ver tabla 4).

En nuestro país ha aumentado el interés por mejorar el LCO a través de reacciones de hidrotratamiento, dado que este proceso en nuestra nación es rentable y generaría un combustible de calidad comercializable como diesel en los EE.UU. esto cambiaría el uso improductivo de este en las refinerías, utilizado solamente para mejorar el transporte de crudo pesado y ayudar en el proceso de destilación [12].

Tabla 4 principales características del LCO [12]:

PARAMETRO	CARACTERISTICAS
Forma física	Líquido amarillo
Densidad (g.mL ⁻¹)	0.8629
Azufre (%p/p)	1.58
Nitrógeno (ppm)	125
Aromáticos (%p/p)	33
Numero de Cetanos	19.5
Temperaturas destilación (°C)	
Punto de ebullición inicial	202.0
5%	212.2
50%	316.6
95%	377.4
Punto de ebullición final	383.0

En distintos trabajos [13] se ha determinado que el hidrotratamiento de LCO, para reducir el contenido de azufre a un nivel muy bajo, ha requerido casi siempre de una operación a alta presión, sin embargo los resultados que se consiguen con el

tratamiento con hidrógeno son que compuestos aromáticos significativamente grandes logran ser hidrogenado, pero el contenido total de estos sigue siendo elevado [11, 13] además de la permanencia de compuestos de azufre.

El proceso de hidrotratamiento de LCO generalmente se lleva a cabo con un catalizador del tipo NiMo comúnmente usado en las refinerías, por ende es necesario el aumento de la presión para la obtención de resultados óptimos, lo que conlleva al uso de unidades más costosas que consumen grandes cantidades de hidrogeno.

En el procesamiento del LCO solo se han manipulado dos variables (presión y cantidad de hidrógeno), lo que ha traído como consecuencia la necesidad de explorar catalizadores sobre todo los de sulfuro de metales de transición (TMS) con mayor actividad y selectividad, como una alternativa para obtener mejores resultados en el procesamiento de dicho diesel.

2.5 Hidrotratamiento

Comprender la química involucrada en el refinamiento, nos permite dar una explicación de la forma en que productos como la gasolina y el diesel se pueden obtener a partir del crudo, siendo en general la descomposición térmica el proceso principal por el cual se obtienen estos productos. Han existido muchos esfuerzos para representar a la química que se desarrolla en la refinación, que bajo ciertas circunstancias resulta posible [14]. Las reacciones químicas que tienen lugar durante el procesamiento del petróleo pueden ser representadas de manera simple como las reacciones que implican la transferencia de hidrógeno.

En el caso del hidrógeno, la mayor parte de este es suministrado por una fuente externa, en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, este se consume con el resultado de la reducción en el peso molecular de la materia de partida.

Por lo general las energías de enlace ofrecen algunas orientaciones acerca de las reacciones que tienen lugar preferiblemente a altas temperaturas y, en su mayor parte, puede ser una guía adecuada para las reacciones de los componentes del petróleo. Así las diferentes reactividades de las moléculas que contienen azufre, nitrógeno, y oxígeno se pueden explicar por la fuerza relativa de los enlaces carbono-azufre, carbono-nitrógeno y carbono-oxígeno. Esto permite una interpretación de las diferencias en la reactividad hacia la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), pero no tiene en cuenta las diferencias de reactividad debido a la estereoquímica y las interacciones entre las diferentes especies moleculares presentes en matrices complejas como el petróleo. Por lo tanto, se necesita precaución al aplicar los datos arrojados de los estudios de moléculas modelo, al relacionarlos con el comportamiento del petróleo o sus derivados como el diesel.

2.6 Hidrogenación (HYD)

Se reconoce en general que a mayor contenido de hidrógeno de los productos de petróleo, especialmente el combustible, mayor es la calidad. Este conocimiento ha estimulado el uso de hidrógeno añadiendo este a los procesos en la refinería, así la hidrogenación no acompañada de craqueo se utiliza para saturar olefinas o para la conversión de compuestos aromáticos en naftenos. Bajo presión atmosférica, las olefinas pueden ser hidrogenados hasta 500 ° C (930 ° F), pero más allá de esta temperatura comienza la deshidrogenación. La Aplicación de alta presión y la presencia de catalizadores permiten en efecto, la hidrogenación completa de moléculas incluso a bajas temperaturas, las mismas influencias son útiles para reducir al mínimo la deshidrogenación a temperaturas más altas.

El propósito de hidrogenación de los componentes de petróleo es:

- (1) Mejorar los actuales productos derivados del petróleo o desarrollar nuevos productos con nuevos usos,
- (2) Convertir materiales de calidad inferior en productos de valor,

(3) Transformar más componentes de alto peso molecular en combustibles líquidos.

La característica distintiva de los procesos de hidrogenación es que aunque la composición de la materia prima es relativamente desconocida y una variedad de reacciones pueden ocurrir simultáneamente, el producto final realmente puede cumplir todas las especificaciones necesarias para su uso particular [15].

Los procesos de hidrogenación para la conversión de petróleo y productos derivados pueden ser clasificados como destructivos y no destructivos. El primero (hidrogenólisis o de hidrocrackeo) se caracteriza por la ruptura de enlaces carbono-carbono y está acompañado por la saturación de hidrógeno de los fragmentos para dar productos de bajo punto de ebullición. Este tratamiento requiere temperaturas más alta y alta presiones de hidrógeno, este último para minimizar la formación de coque, [16].

Por otra parte, los no destructivos se utilizan generalmente con el fin de mejorar la calidad del producto (o incluso como materia prima) sin alteración del punto de ebullición. En tales condiciones de tratamiento leve se refiere a menudo como hidrotratamiento y es esencialmente un medio de la eliminación de nitrógeno, oxígeno y azufre.

2.7 Hidrodesnitrógenación (HDN)

En general los estudios realizados para explicar las reacciones de hidrotratamiento como la hidrodesnitrógenación se han desarrollado con el uso de moléculas modelos como la piridina, lo cual nos permite conocer los mecanismos involucrados en dicha reacción, estos pueden ser relacionados con las reacciones que se estarían llevando a cabo en el proceso de hidrotratamiento de LCO, a pesar de que este último al ser un derivado de petróleo posee una gama de compuestos de nitrógeno que pueden diferir de los comunes usados como moléculas modelos.

La hidrodeshidrogenación se refiere a la ruptura del enlace carbono-nitrógeno que conlleva a la eliminación de nitrógeno, el cual en compuestos heterocíclicos generalmente ocurre después de la hidrogenación del anillo nitrogenado.

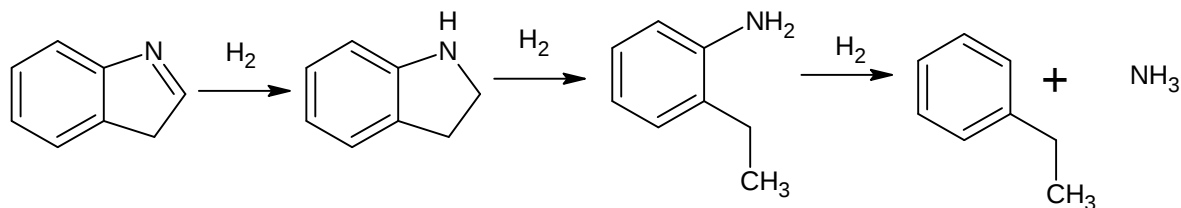
La hidrodeshidrogenación (HDN) es una reacción de hidrotratamiento de petróleo o sus derivados de primordial importancia ya que los compuestos de nitrógeno causan problemas graves en el procesamiento y almacenamiento además que los óxidos de nitrógenos; producidos por la quema de combustible en los automóviles, son contaminantes y sus emanaciones al aire se encuentran regularizadas por leyes de protección ambiental.

En condiciones de tratamiento con hidrógeno, HDN es mucho más difícil que la hidrodeshidrogenación. La hidrodeshidrogenación es un proceso gradual de participación de reacciones de hidrogenación y de hidrocrackeo, Satterfield [17] describe que es requerida la completa saturación de los carbonos alfa del anillo o del ciclo y dos carbonos beta que estén enlazado al nitrógeno antes de que ocurra la ruptura del enlace C-N esto para el desempeño óptimo de la HDN.

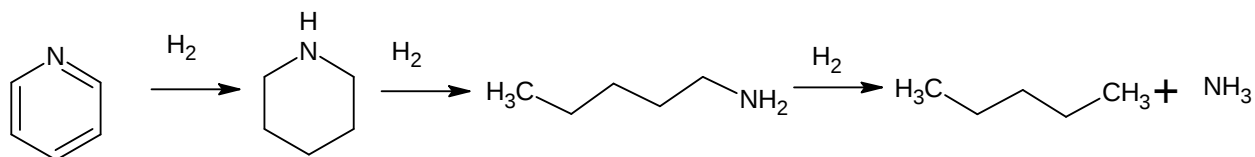
2.7.1 Mecanismo de Reacción

Muchos estudios afirman [18,19,20] la necesidad de hidrogenar previamente el anillo que contiene el átomo de nitrógeno antes que se produzca la ruptura del enlace carbono – nitrógeno, se postula dos pasos sucesivos primero la hidrogenación y posteriormente la hidrogenólisis o hidrocrackeo

Reacción para el indol:



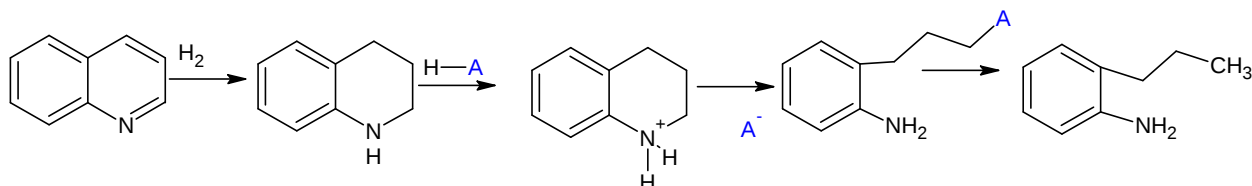
Reacción para la piridina:



Yang y Satterfield [18] expresaron que la presencia de H_2S incrementa la velocidad de eliminación de nitrógeno y aumenta la velocidad de reducción de anillos heterocíclicos aromáticos que contienen nitrógeno, Shih [19] reafirma lo expresado anteriormente que la presencia de H_2S derivado del catalizador presulfurado aumenta la velocidad de eliminación de nitrógeno además de mantener la actividad del catalizador por largos periodos de tiempo.

Laines [20] propone un mecanismo para la reacción de HDN, en donde en el heterociclo está involucrado con sitios catiónicos superficiales donde aparece un efecto promotor debido al H_2S , esto se explica por un ataque nucleofílico lo que forma un intermediario sulfurado superficial, el cual facilita la ruptura del enlace C-N

Por otro lado muchos de los mecanismos propuestos para la HDN se basan en el propuesto por Shih y col [19] que sugieren dos mecanismos para la ruptura del enlace C-N luego de la hidrogenación del heterociclo aromático, involucrando un par ácido base, mientras que Nelson y Levy [21] proponen igualmente dos mecanismos que involucra un par ácido base, es decir, sitios Brönsted.



En otro estudio Saraceno y col [22] demostraron la eliminación β del mecanismo Hofman es operativa, en el carbono β al nitrógeno, los hidrógenos enlazados a este participan en la reacción donde en los hidrocarburos insaturados son intermediarios involucrados en este mecanismo. Siendo el producto de reacción principal en las aminas cíclicas es la alquilamina.

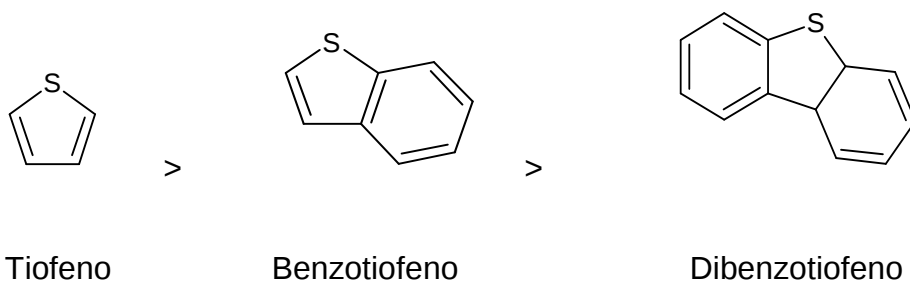
2.8 Hidrodesulfuración (HDS)

Los estudios realizados para explicar los mecanismos de las reacciones de hidrotratamiento como la hidrodesulfuración, se han desarrollado con el uso de moléculas modelos como el tiofeno, por lo tanto los mecanismos que se presentan a continuación podrían ser lo que estarían ocurriendo en el LCO en dicha reacción, a pesar de que este ultimo al ser un derivado de petróleo posee una gama de compuestos de azufre que pueden diferir de los comunes usados como moléculas modelos.

Por la presencia de un alto contenido de azufre y otras especies contaminantes en el petróleo y en algunos de sus derivados, es necesario la debida eliminación de estos compuestos por medio de la hidrodesulfuración (HDS), que es el proceso mediante el cual un compuesto orgánico azufrado pierde este heteroatomo en forma de sulfuro de hidrogeno.

Unos de los aspectos más estudiado de esta reacción ha sido la influencia de la estructura de la molécula orgánica y su reactividad frente la HDS, observándose que la

reactividad depende del tamaño de la molécula y su estructura [23], reconociéndose el siguiente orden de reactividad

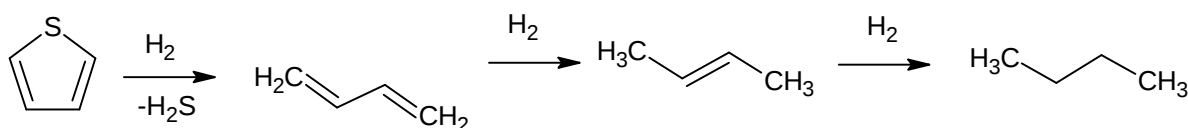


En los trabajos de Houalla [24] usando muestras reales encontró que las moléculas de dibenzotiofeno con grupos metil en los carbonos 4,6 permanecían intactas hasta finalizada la reacciones de HDS, por el orden de reactividad, a grupos sustituyentes cercanos al heteroátomo, generan dificultad en la reacción que conlleva a la disminución en la velocidad o la no ejecución de esta, mientras si se encuentran en posiciones en el anillo más alejada del azufre, como posiciones 8 y 2, la velocidad de esta reacción se incrementa, en el caso del dibenzotiofeno que posee grupos metil en posiciones 4 y 6 los hace menos reactivos que los compuestos sin grupo metil [24].

2.8.1 Mecanismo de Reacción

En diferentes estudios se ha sugerido 2 rutas para la reacción de HDS, según McCarthy y Schader [25] proponen que la ruta principal es a través del butadieno.

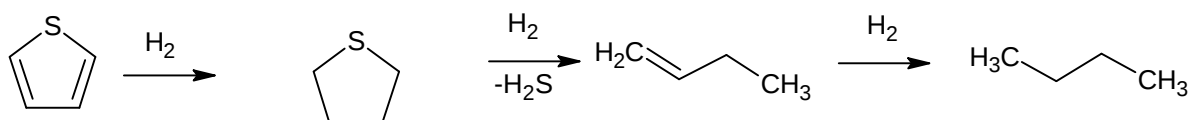
Esq. 1



El primer paso en la reacción es la ruptura del enlace C-S conllevando a la salida del átomo de azufre de la molécula en forma de sulfuro de hidrogeno. Ruette y Ludeña,

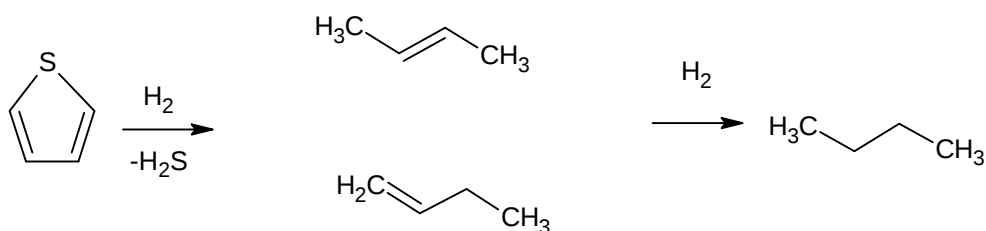
proponen una segunda ruta en la que se involucra una hidrogenación parcial como primer paso antes de la ruptura del enlace C-S [26].

Esq. 2



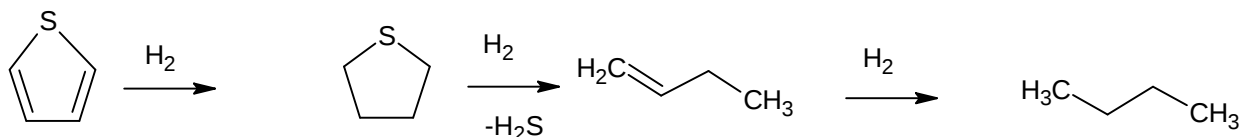
En otros estudios realizados a presiones elevadas con tiofeno, se reveló que se presentaron hidrogenaciones intermedias lo que puede sugerir mecanismos paralelos [27].

Esq.3



En el caso de Schulz [28] concluyó que el tetrahidrotiofeno es el intermediario principal en la HDS de tiofeno a altas presiones.

Esq.4



Todos estos resultados hacen suponer que el camino de la reacción depende de las condiciones de las cuales se lleve a cabo la reacción de HDS, así como la presión usada.

2.9 Catalizadores para Hidrotratamiento.

En general las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo con el uso de catalizadores, estos pueden definirse como una mezcla de metales de transición dispersa a través de la superficie de un soporte. Tienen como finalidad la eliminación de heteroátomos de una manera más eficiente y con un consumo de menor energía.

Los catalizadores de hidrotratamiento requieren la evaluación y optimización de tres factores para poder ser aplicados industrialmente, éstos son:

- La actividad: Se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo por gramo de catalizador.
- La selectividad: Está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador proporciona nuevos caminos de reacción con una menor energía de activación, lo que provoca una mayor cantidad de producto.
- La estabilidad: Es una variable que se debe optimizar en la aplicación industrial y se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, que debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir, amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. [29]

En la industria petrolera los catalizadores usados para el hidrotratamiento son los del tipo soportado, en el caso de este trabajo de grado se estudia catalizadores no soportados (másicos) dado que a través de estos se puede conocer si los metales que

componen dicho catalizador son de utilidad para un eventual uso como catalizadores soportados

3. ANTECEDENTES

Los estudios iniciales de catalizadores de sulfuros de metales de transición aparecen con los trabajos de Brorson, Carlsson y Töpsöe que se conoce como la teoría de la fase CoMoS [30] (sulfuro mixto cobalto molibdeno), muestran que en los catalizadores soportados en alúmina el Mo está presente como cristales de MoS_2 dispersos en la superficie. Se sabe que los catalizadores de MoS_2 y de WS_2 no poseen alta actividad catalítica, un aumento muy significativo de la actividad se puede lograr mediante la adición de un átomo promotor como cobalto o níquel [30].

A fin de obtener una mayor comprensión sobre los sitios activos Brorson, Carlson y Topsoe [30] estudiaron la morfología detallada de las capas S-Mo-S con metales promotores. La mayor actividad observada se demostró que está vinculada a la formación de una fase del tipo Co-Mo-S. Estas estructuras y las análogas de Ni-Mo-S pueden ser consideradas como estructuras MoS_2 con los átomos de promotor situado en algún lugar en las aristas de las láminas de sulfuro de molibdeno.

La adición de átomos promotores modifica la morfología del cristal, cuando el níquel o el cobalto está presente en las muestras de MoS_2 , se observa que la morfología triangular en mayor medida se trunca, lo que resulta en cambios en la morfología de los cristales que los lleva a ser más hexagonales[30].

Estos resultados [30] muestran que se extendieron los bordes hecho que puede ser la característica estable de la estructuras de los catalizadores con átomos promotores. Es interesante que el alto índice de truncamientos que llevan a la forma hexagonal del catalizador pueda ser una característica común de la fase Co-Mo-S y por ende de una mayor actividad.

Hubaut [31] quien estudio catalizadores a los cuales se le han adherido átomos promotores de vanadio, demostró que existen cambios en la actividad en hidrotratamiento debido al vanadio depositado en catalizadores de molibdeno en estado sulfurado soportados en alúmina. Además propone que estos sulfuros de vanadio poseen una alta capacidad de hidrogenación probablemente relacionado con una alta donación de electrones que lleva como resultado a una reducción formal del átomo de molibdeno

Lacroix [32] al estudiar catalizadores de sulfuro de molibdeno con vanadio, considera que la sinergia en los catalizadores de molibdeno con vanadio se debe a los sitios coordinativamente insaturados (CUS) donde esto está relacionado con el tipo de cristal que se forma y el número de vacancias aniónicas y de la densidad electrónica en el nivel de Fermi.

Los trabajos de Betancourt y colaboradores [13] se enfocan en el hidrotratamiento de LCO con catalizadores de NiMo dopados con vanadio, los resultados arrojados mostraron que las actividades de estos catalizadores para las reacciones de HDN y HDS son mejores que en el caso del catalizador NiMo

Tabla 5 Resultados de la mejora de LCO por hidrotratamiento

	NiMo	NiMo-V (0. 5%)	NiMo-V (1%)	NiMo-V (2%)
HYD, (%)	45.5	36.0	33.0	33.3
HDS, (%)	46.1	74.5	83.1	72.0
HDN, (%)	87.0	91.2	95.0	92.2

Como se muestra en la tabla 5, la conversión en las reacciones de HDS y HDN es mayor para un contenido de 1% de vanadio, aunque la conversión en la hidrogenación disminuye, Betancourt propone que la conversión es inferior por causa de la disminución de las vacantes debido al azufre que se deposita en el catalizador por la desulfuración [13].

El catalizador de V-NiMo posee una fase activa que es la responsable de la alta actividad para la reacción de HDS en comparación con los catalizadores NiMo. Por lo tanto se necesita conocer si esta se debe a la interacción del níquel-vanadio o al molibdeno-vanadio, de allí el enfoque de este trabajo para conocer la actividad del catalizador de molibdeno-vanadio hacia el hidrotratamiento de LCO

4. OBJETIVO GENERAL

Estimar la actividad catalítica hacia el hidrotratamiento, HDS, HDN e hidrogenación de LCO empleando catalizadores de sulfuros mixtos de V-Mo en estado másico.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos.

A continuación se muestra en la tabla 9 los reactivos utilizados para la síntesis de catalizadores así como los empleados en la reacción de HDS, HDN, HDY del LCO.

Sustancia	Pureza (%)	Casa fabricante
LCO	—	PDVSA
NH_4VO_3	99,99	Strem Chemical
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99,00	Riedel-Dehaën seelzer_Hannover
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	20.00	Merck
CS_2	15.00	BDH Chemical LTD
H_2	99.99	AGA gases
N_2	99.99	AGA gases

5.2 Síntesis de catalizadores

Los sulfuros mixtos de vanadio-molibdeno fueron preparados por el método de precipitación en medio homogéneo (HSP) a partir de soluciones acuosas que contenían heptamolibdato de amonio y vanadato de amonio en presencia de sulfuro de amonio bajo atmósfera de nitrógeno. La solución acuosa de heptamolibdato de

amonio fue agregada gota a gota a la solución vanadato de amonio y sulfuro de amonio ((NH₄)₂S). La mezcla fue vigorosamente agitada bajo atmósfera de nitrógeno. Las cantidades de las dos soluciones fueron manejadas de manera de obtener las siguientes proporciones Mo/(Mo+V)= 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1 donde el catalizador Mo/(Mo+V) 0 tiene un solo constituyente metálico que es el vanadio, y en el caso del Mo/(Mo+V) 1 tiene un solo constituyente metálico que es molibdeno. Después de agitación por 2 horas, las soluciones fueron filtradas y los sólidos obtenidos secados a temperatura ambiente y conservados en una caja seca. Para efectos de la caracterización los sólidos fueron sulfurados a 300°C por 2 horas empleando CS₂.

5.3 Caracterización

Composición Química

La composición química de las muestras se determino por espectroscopia de absorción atómica empleando un Perkin-Elmer, modelo AAS 1100B (INTEVEP).

Área Específica

Las propiedades texturales de los catalizadores se determinaron en un equipo ASAP 2010 C de la casa Micromeritics por medio de adsorción y desorción de nitrógeno y argón a 78 K empleando los métodos BET y BJH (INTEVEP).

Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de rayos X, se obtuvieron en un difractómetro marca Bruker modelo D-8 Advance (Siemens 5000) equipado con:

Un ánodo de cobalto sin filtrar ($\lambda=1790$ nm).

Con una velocidad de barrido de 1 °/min.

Un voltaje 35 kV.

Los análisis se realizaron entre 2 y 90 grados 2θ .

El equipo estuvo acoplado a una PC para la adquisición de la data empleando el software Diffract/AT(ICT).

5.4 Sistema en continuo a alta presión.

El equipo experimental fue diseñado en acero 316 para operar en flujo continuo a alta presión. Un reactor de lecho fijo (acero inoxidable y D.I. 16 mm) fue relleno con 0.3 g de catalizador, carburundum (Jansen, 100 μm) y esferas de cerámica. El catalizador fue pre-sulfurado empleando una mezcla de H_2S en H_2 al 2 % a una temperatura de 300 °C por 2 h. Después de pre-sulfurar, el reactor fue llevado a la temperatura deseada y seguidamente fue presurizado con hidrógeno. La carga de LCO fue luego introducida al reactor por medio de una bomba de líquido a alta presión (Metricpump). Las reacciones de hidrotratamiento se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: temperatura 375°C; presión, 3.0 MPa; WHSV 28 h⁻¹; flujo de líquido 32 mL.h; flujo de H_2 25 L.h⁻¹; presión parcial de H_2S , 0–0.3 * 10⁵ Pa.

Después de alcanzado el estado estacionario (aprox. 2 h), se captaron tres muestras líquidas cada 30 min.

5.5 Análisis de los productos de Hidrotratamiento

Las muestras líquidas captadas fueron analizadas en un analizador de S, N y se realizó una destilación simulada.

Para el tratamiento de la data se emplea un análisis estadístico multivariado por medio de las técnicas de análisis de componente principal y análisis de cluster [13].

Descripción y funcionamiento de la unidad

En la figura 3, se muestra el diagrama de flujo de proceso de la unidad de hidrotratamiento operado a alta presión, en donde el LCO entran al sistema por la corriente 1, la cual es recirculada mediante una bomba de pistón a alta presión hasta obtener el flujo másico adecuado, al abrir la válvula V-4 se le da paso a esta solución hacia el reactor, La corriente 2 permite el ingreso de hidrogeno a la unidad, mediante las válvulas V-3, el cual es sometido a un control de presión hasta aproximadamente 30 atmosferas, este hidrogeno se une al LCO al abrir las válvulas V-4. El reactor R-1 contiene en su lecho el catalizador, en este punto es donde se ejerce control de temperatura, el reactor a su vez esta dentro de un horno H-1. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4 ingresa a un condensador luego se divide en dos, una es enviada a un separador de gases por la corriente 6, por el fondo del separador V-3 se captan las muestras liquidas, la corriente 5 transporta los gases, esta se divide en dos, una es dirigida a un medidor (burbujómetro) y la otra a la trampa de KOH la cual se encarga de neutralizar las especies sulfuradas (H_2S).

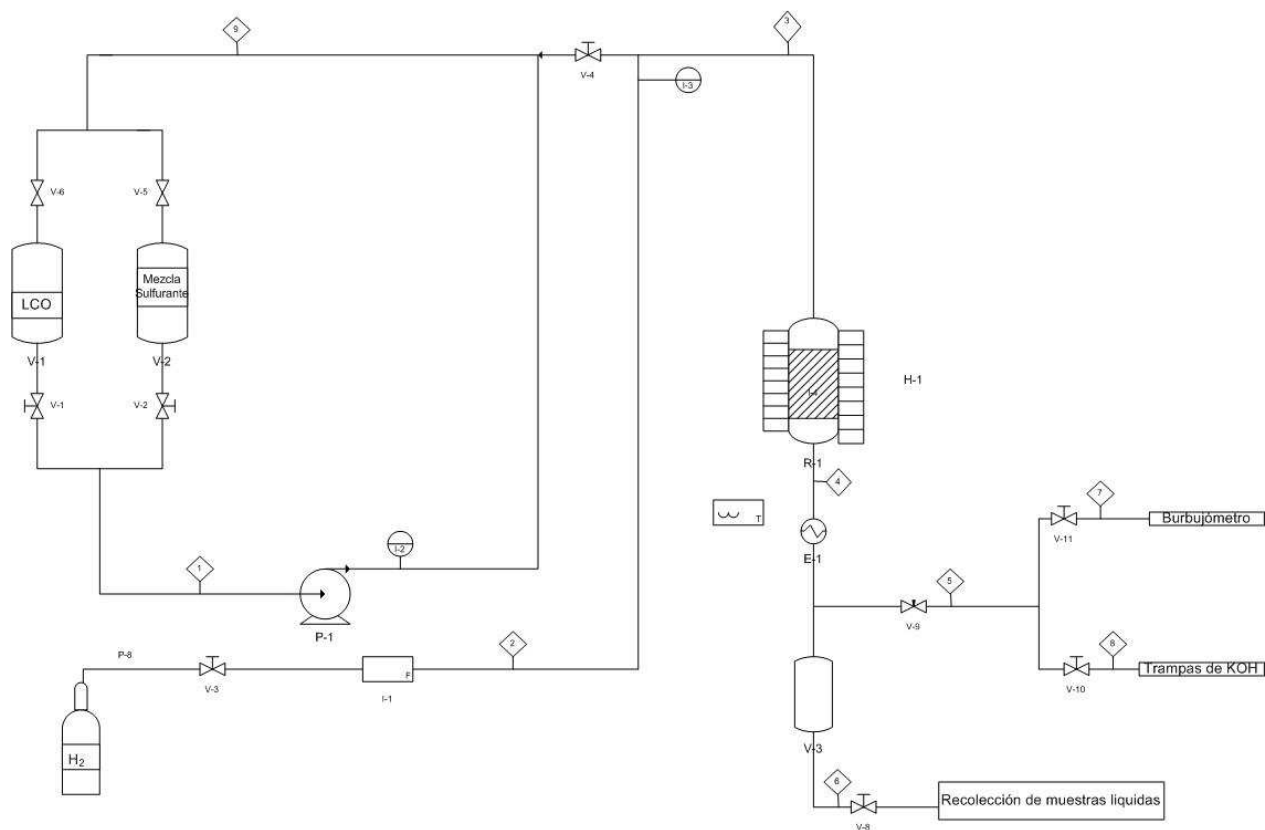


Figura 3. DFP equipo de Hidrogenación, HDN y HDS

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Análisis de los Catalizadores.

La caracterización de los catalizadores arrojó datos sobre composición química, el área específica, el volumen de poro y la fase cristalina.

Las composiciones químicas de los catalizadores sintetizados se muestran en la tabla 6. El análisis elemental muestra que las relaciones atómicas de Mo/ (Mo+V) en los materiales preparados por el método de precipitación en medio homogéneo son cercano a los valores nominales, la relación Mo/ (Mo+V) obtenida en la muestra Mo-V 0,75 es ligeramente menor, con déficit de 23% indicando que en este caso no todo el molibdeno se incorporó al catalizador másico, probablemente debido a las condiciones del método de síntesis.

Tabla 6. Resultado del análisis químico elemental

Catalizador	Análisis químico		Relación Mo/(Mo+V)	% Azufre	%Oxígeno
	%Mo	%V			
MoV 0	-	28,19	0	53,50	25,84
Mo V 0,25	16,23	54,56	0,23	22,10	27,11
MoV 0,5	27,95	29,70	0,48	19,05	23,11
MoV 0,75	36,77	26,11	0,58	16,72	20,24
MoV 1	75,45	-	1	12,86	9,43

De igual forma en estos resultado se muestra la incorporación de oxígeno en los catalizadores, a pesar de que estos materiales se querían preparar, en un principio, sin presencia de este, su obtención pudo deberse a la formación de ciertos óxidos de vanadio en el proceso de síntesis, que conllevan a la disminución en el contenido de azufre en los catalizadores ya que se necesitan temperaturas cercanas a 900 °C para sulfurar estos óxidos [33].

En el caso de porcentaje de azufre se observa que para el catalizador de relación Mo/ (Mo+V) 0; el cual está constituido únicamente por vanadio, solo el 53% de la especie forma sulfuro o especies que contienen azufre y solo el 25% forma óxidos, este porcentaje mayor en la obtención de compuestos de azufre se debió a las condiciones de síntesis, ya que se manejaron de tal forma de disminuir la presencia de oxígeno y así favorecer solo la formación de sulfuros. De igual manera se observa que a medida que aumenta el contenido de Mo, el porcentaje de sulfuración disminuye hasta un mínimo de 12.86 % con el catalizador Mo/ (Mo+V) 1 el cual está constituido solo por molibdeno, esto se debe al uso de sales de óxidos como el heptamolibdato de amonio que incremento la presencia de oxígeno en la síntesis en detrimento del azufre (figura 17).

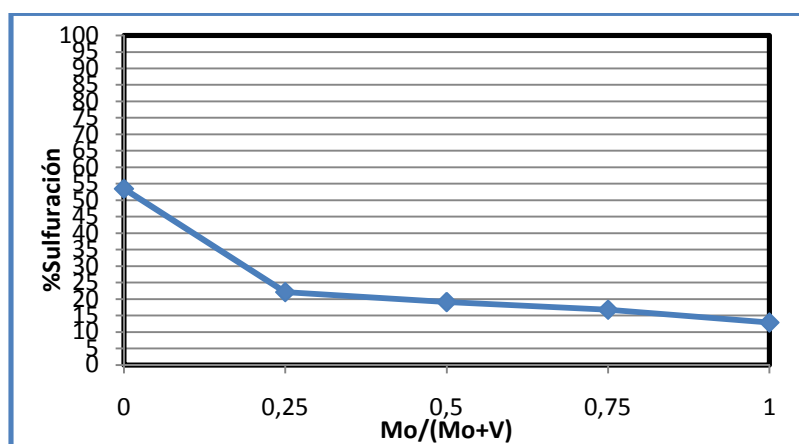


Figura 4. Porcentaje de sulfuración con respecto a la relación Mo/ (Mo+V)

6.1.1 Determinación del área específica, volumen de poro (método BET) para los diferentes catalizadores sintetizados.

Los valores determinados a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y argón para los sólidos V-Mo son mostrados en la Tabla 7. En las muestras se observaron histéresis típicas de adsorción-desorción para todas las muestras. La distribución de poros, calculadas a partir de las ramas de las isothermas, muestra una ancha distribución de mesoporos. Todos los materiales sintetizados en el presente trabajo, poseen combinaciones de micro- y mesoporosidad (tabla 7).

Tabla 7 Área específica por el método BET y volumen de poro por adsorción de N₂ y Ar

catalizador	Adsorción de N ₂		Adsorción de Ar	
	ASE (m ² .g ⁻¹)	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	ASE _μ (m ² .g ⁻¹)	V _μ (cm ³ .g ⁻¹)
MoV 1	4	0,40	2	0,0008
MoV 0,75	5	0,38	3	0,0035
MoV 0,5	5	0,41	3	0,0035
MoV 0,25	9	0,59	4	0,0005
MoV 0	7	0,51	5	0,0030

En estos resultados puede observarse que los valores de área específica obtenidos por la adsorción de nitrógeno para las relaciones de Mo-V [Mo/ (Mo+V)] de 0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1 son valores menores a 10 por el hecho de ser catalizadores no soportados.

Según la bibliografía el valor de área específica para catalizadores de molibdeno no soportados se encuentra entre 5 a 15 m².g⁻¹ como los reportados por Chianelli y col [34] y como vemos el área de estos catalizadores entran en este rango, al comparar las

áreas obtenidas por la adsorción de nitrógeno y de argón, las de estas últimas son menores, esto quiere decir que se favoreció la formación de mesoporos.

De igual forma al comparar los resultados (tabla 7) de la adsorción de N_2 , el cual nos proporciona volúmenes de mesoporos, con los de la adsorción de Ar que nos da los volúmenes de microporos, se observan pequeñas proporciones en los microporos. Esto se debió a el tiempo empleado para la precipitación ya que en el caso de la muestra Mo-V 0,25 se dejó alrededor de ocho (8) horas después de la síntesis para procurar una mayor precipitación de este; lo que trajo como consecuencia la disminución en los volúmenes de microporos y un aumento en el volumen de los mesoporos, en el caso de esta muestra (0,25) alcanzó un volumen de poro de $0,59 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, este valor es cercano al de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$); que posee volúmenes de poro entre $0.53\text{-}0.65 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ [35], usada en catalizadores soportados como los Co-Mo/ Al_2O_3 y Ni-Mo/ Al_2O_3 , el resto de los catalizadores presentan volúmenes menores a este (Mo-V 0,25) debido a que en las otras muestras los tiempos esperados para la precipitación máxima fue menor a ocho (8) horas.

Estos volúmenes de poro obtenidos en los catalizadores permitirían la incorporación de más de una molécula en los sitios coordinativamente insaturados (CUS) en los cuales se lleva a cabo las reacciones de hidrotratamiento

Además se determinaron el número de sitios superficiales accesibles en los catalizadores sulfurados, estos se hallaron por medio de la quimisorción de NO. Tal como se muestra en la tabla 8, se observa que no hay cambios considerables en cuanto a la quimisorción, se obtiene un valor máximo para el catalizador con una relación de Mo/ (Mo+V) de 0,25, el aumento en los sitios activos es poco pronunciado, por lo tanto al agregar vanadio a los catalizadores másicos incrementa la dispersión de las especies sulfuradas pero no de manera drástica.

Tabla 8 Quimisorción de NO en los catalizadores.

catalizador	Quimisorción de NO ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Mo-V 1	2,9
Mo-V 0,75	4,4
Mo-V 0,5	5,9
Mo-V 0,25	7,3
Mo-V 0	5,8

6.1.2 Determinación de la fase cristalina en los catalizadores Rayos X

Los patrones de DRX de los sólidos preparados por precipitación en medio homogéneo, indicaron que los compuestos no son fases puras de complejo vanadio-molibdeno-azufre para los catalizadores de 0,25; 0,5 y 0,75, sulfuro de vanadio (V_3S_4) para el catalizador Mo-V 0 y sulfuro de molibdeno (MoS_2) para el catalizador Mo-V 1. A continuación se presenta en la tabla un resumen con las diferentes fases observadas para cada relación de Mo/Mo+V

Tabla 9. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Mo-V

Relación de Mo/Mo+V	Fase observada.
0	$\text{S}_8/\text{V}_6\text{O}_{13}$
0,25	$\text{V}_3\text{O}_5/\text{Mo}_2\text{VS}_4/\text{S}_8/\text{NH}_4\text{VO}_3$
0,50	$\text{V}_3\text{O}_5/\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{Mo}_2\text{VS}_4$
0,75	$\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{V}_3\text{O}_5/\text{Mo}_2\text{VS}_4/\text{S}_8$
1	$\text{MoO}_3/\text{S}_8/\text{Mo}_3\text{S}_4^{+4}$

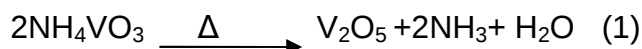
En la tabla 9, se puede observar que para todas las relaciones que contienen Mo-V (0,25, 0,50, 0,75), está presente la fase V_3O_5 (JCPDF N° 75-2323), además del complejo Mo_2VS_4 (JCPDF N° 84-0868). Con relación a las otras fases, en los catalizadores de 0,5 y 0,75 aparece la V_6O_{13} (JCPDF N° 78-0983), la señal de esta se hace mayor a medida que la cantidad de vanadio aumenta. En el catalizador de proporción 0,25 aparece la fase S_8 (JCPDF N° 85-0799) y la de NH_4VO_3 (JCPDF N° 77-0123) que quedo sin reaccionar, el catalizador de 0,5 es el que presenta una mayor cantidad de fases presentes

El Catalizador Mo-V 1 se encuentra presentes las fases $Mo_3S_4^{+4}$ (JCPDF N° 27-0319) a demás de oxido de molibdeno MoO_3 (JCPDF N° 76-1003), en este catalizador no se encuentra presente vanadio como reactante inicial.

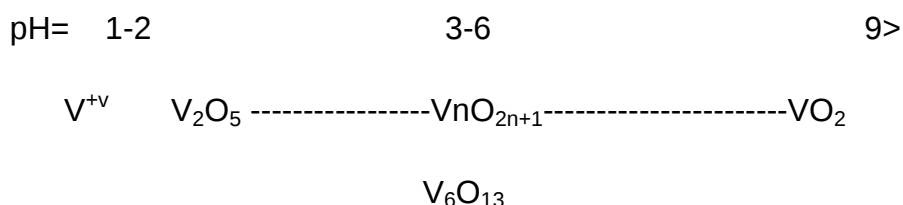
El catalizador de Mo-V 0 se encuentran la fase de azufre S_8 (JCPDF N° 85-0799) y V_6O_{13} (JCPDF N° 78-0983) en este catalizador no se utilizó Molibdeno como reactante de partida.

Desde la figura 5 hasta la figura 9 se muestran los patrones de difracción obtenidos para los diferentes catalizadores sintetizados. Al aumentar la relación de Mo-V se observa una disminución de la intensidad para las señales de V_3O_5 así como la desaparición del NH_4VO_3 y por el contrario un aumento en la intensidad de la señal del complejo Mo_2VS_4

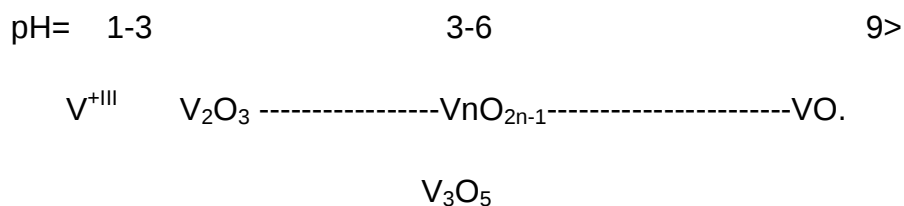
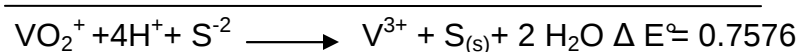
Con respecto a la formación de estos metavanadatos; presentes en las muestras de relación Mo-V 0; 0,25; 0,5; 0,75, como el V_6O_{13} , este se obtienen por la descomposición parcial de vanadato de amonio en temperatura cercana a 80°C por la siguiente reacción [36]:



El producto de la reacción (1) es el V_2O_5 , el cual es un óxido de vanadio V^{+5} este a un pH = 3-6 forma la especie de metavanadato V_6O_{13} el cual es una polimerización producida por la hidrólisis del V^{+v} [36], según el siguiente esquema:



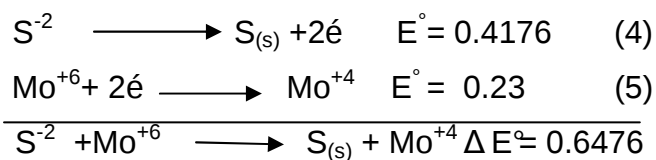
En el caso del compuesto V_3O_5 este se formó a partir de una reacción de óxido reducción ocurrida entre el V^{+5} (que en solución ácida se encuentra como VO_2^+) y el sulfuro, esta reacción produjo V^{+3} y azufre sólido que polimeriza en S_8 (reacción 2 y 3), el ion V^{+3} en una solución con pH ácido precipitó como el vanadato V_3O_5 [37].



.

Con respecto a la figura 9 donde se presenta el difractograma del catalizador MoV 1 se observa la formación de la fase de sulfuro de molibdeno como: $Mo_3S_4^{+4}$.

El $\text{Mo}_3\text{S}_4^{+4}$ este es un cluster de tres centros metálicos de Mo^{+4} , que se cree se encuentra coordinado con sulfuro como contra ion, es un intermediario en la obtención de MoS_2 [38] y se produce por la reacción óxido-reducción del Mo (VI) con sulfuros lo cual produjo azufre solido (S_8).



Por último el trióxido de Molibdeno se forma por la interacción del Molibdeno VI con oxígeno en presencia de amoníaco, este ultimo formado por la hidrólisis de amonio presente en el medio de reacción aportado por la solución de sulfuro de amonio.

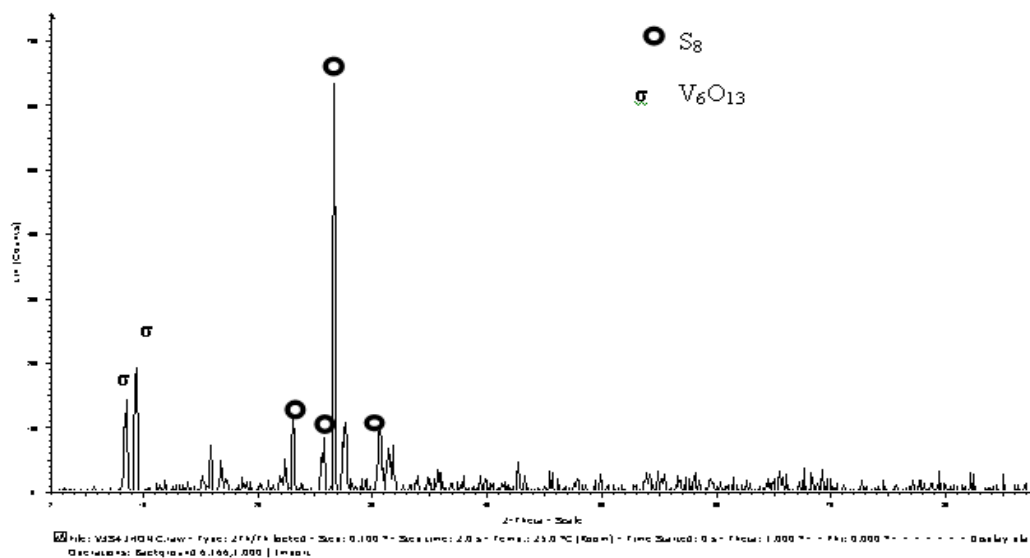


Figura 5: Espectro del Catalizador Mo-V 0

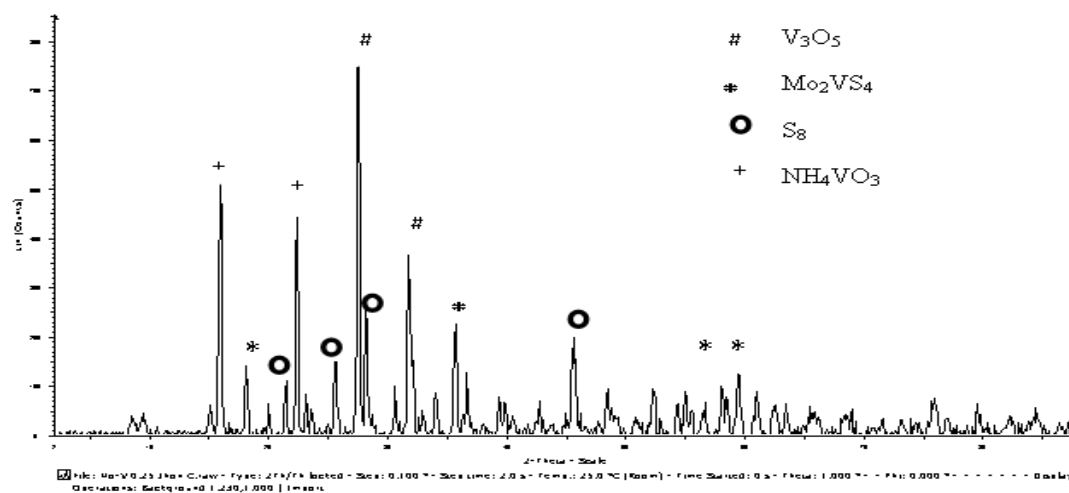


Figura 6: Espectro del Catalizador Mo-V 0,25

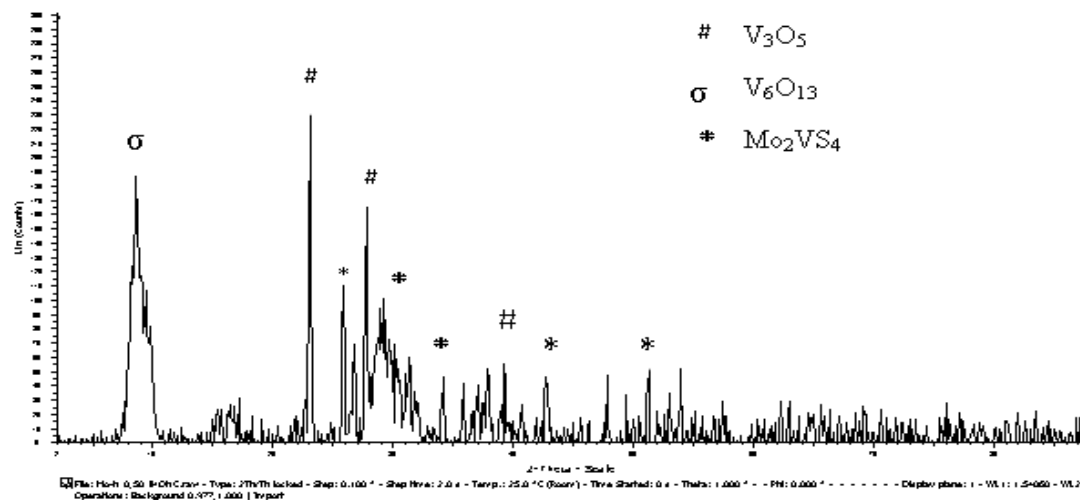


Figura 7: Espectro del Catalizador Mo-V 0,5

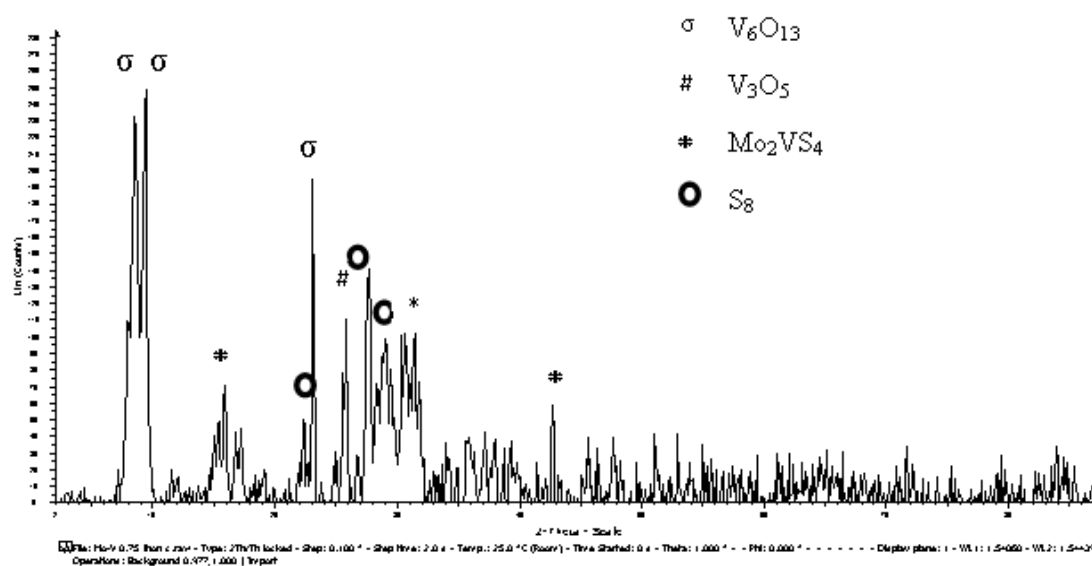


Figura 8: Espectro del Catalizador Mo-V 0,75

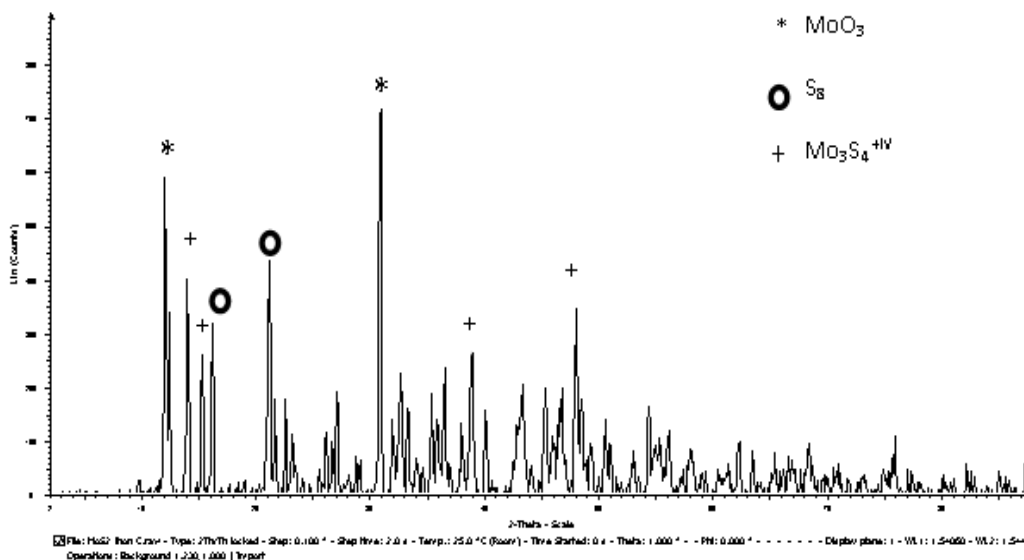


Figura 9: Espectro del Catalizador Mo-V 1

Tabla 10. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Mo-V después de la reactividad catalítica.

Relación de Mo/Mo+V	Fase observada.
0	V_6O_{13}/V_3S_4
0,25	V_3O_5/Mo_2VS_4
0,50	$V_3O_5/V_6O_{13}/Mo_2VS_4$
0,75	$V_6O_{13}/V_3O_5/Mo_2VS_4$
1	MoO_3

En los catalizadores mixtos después de la reactividad con el LCO a 375°C y 30 atmosferas se encuentran las fases V_3O_5 (JCPDF N° 75-2323) y Mo_2VS_4 (JCPDF N° 84-0868), mientras que los de relación 0,5 y 0,75 se suma la fase del V_6O_{13} (JCPDF N° 78-

0983) es de destacar que en estos difractogramas no se detectan los picos relacionados con el S_8 y NH_4VO_3 que estaban presentes en los catalizadores una vez sintetizados, esto se debe a que los cristales de estos compuestos no eran lo suficientemente grande como para producir una señal visible y posiblemente fueron enmascaradas por las señales de las otras fases cristalinas presentes.

Para el caso del catalizador Mo-V 1 (Mo-S) se encuentra la fase cristalina del MoO_3 , este difractograma concuerda con los reportados por Ding y col [39], además no se encuentran los picos relacionados con el $Mo_3S_4^{+4}$ posiblemente a que la señal producida por este cluster pudo ser enmascarada por la señal de otras fases cristalina presente en el catalizador.

Para el caso del Mo-V 0 (V-S) se consiguen las fases cristalinas V_6O_{13} presente en el catalizador una vez sintetizado y V_3S_4 , mientras que los picos relacionados con el azufre no se encuentran en este difractograma.

Desde el grafico 10 al 14 se muestran los difractogramas comparativos de los Catalizadores antes y después de la reactividad catalítica.

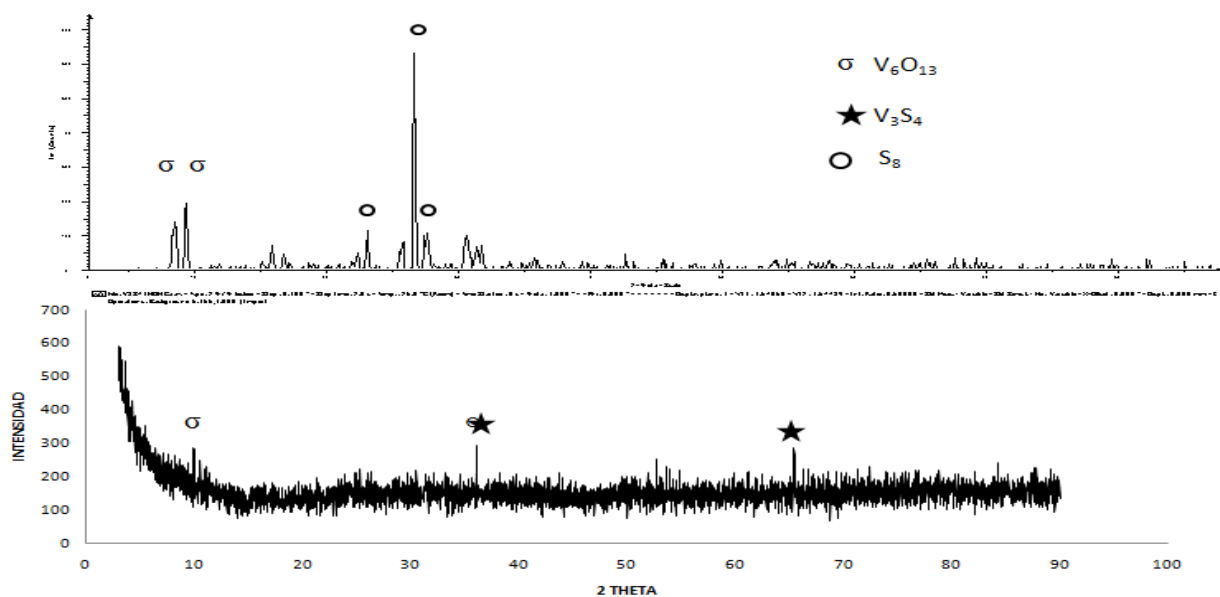


Figura 10: Espectro del Catalizador Mo-V 0

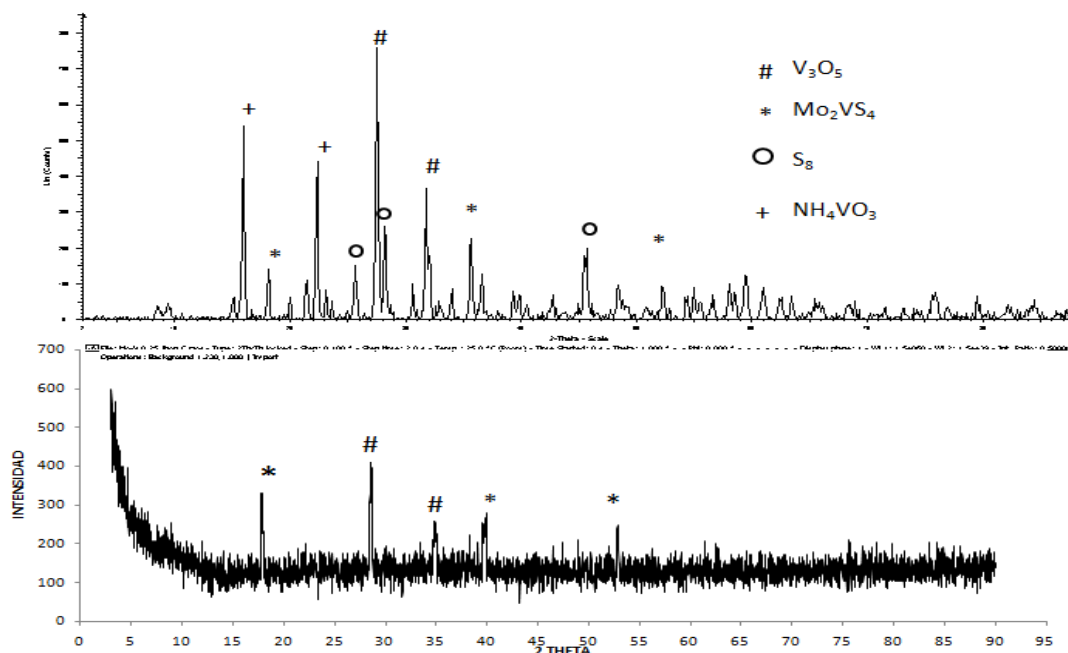


Figura 11: Espectro del Catalizador Mo-V 0,25

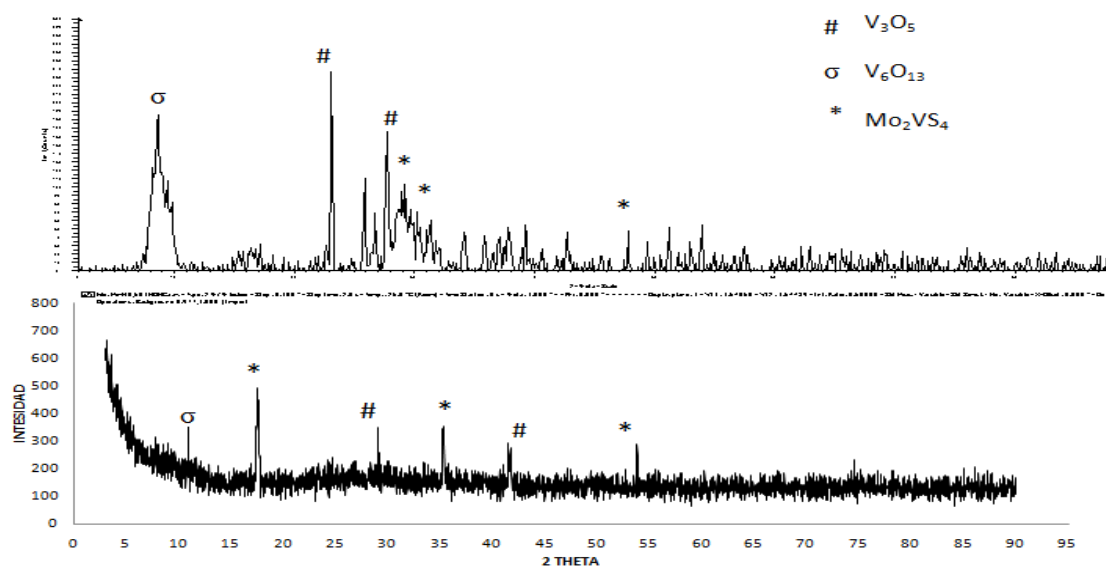


Figura 12: Espectro del Catalizador Mo-V 0,5

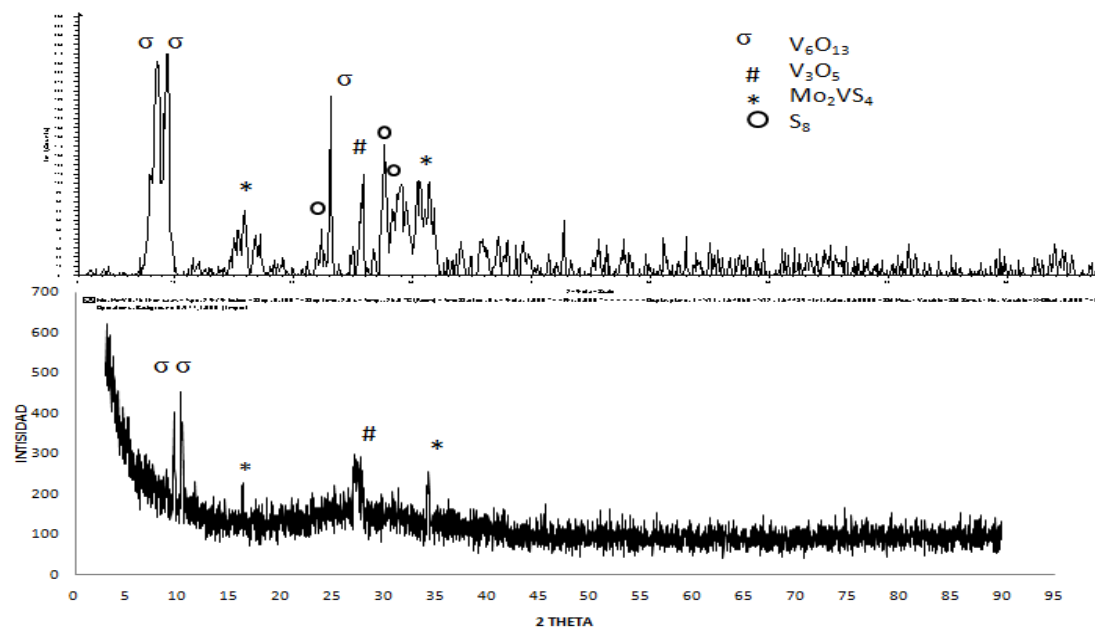


Figura 13: Espectro del Catalizador Mo-V 0,75

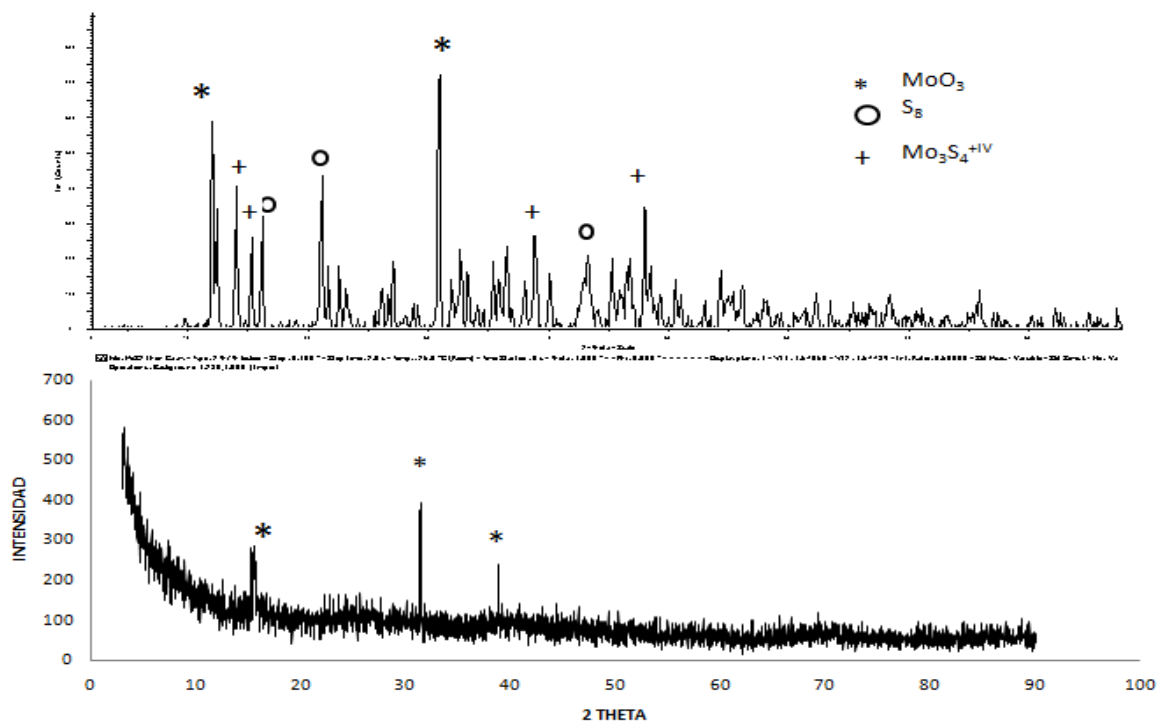


Figura14 Espectro del Catalizador Mo-V 1

6.2 Reacción en estudio.

6.2.1 Actividad catalítica en HDS y HDN y gravedad API.

Los cálculos de conversión obtenidos a partir de los datos arrojados del análisis de las muestras; captadas cada 30 minutos, de los productos de la reacción de hidrodesulfuración del LCO con los catalizadores se muestran la tabla 11. Bajo las condiciones experimentales utilizada se consigue que la mayor conversión se obtiene con el catalizador de relación Mo (Mo+V) 0,5. Se observa el hecho que hay cambios significativos en la conversión en el transcurso de la reacción al modificar el contenido de molibdeno

Tabla 11. Datos del % de conversión en la reacción de HDS de los catalizadores con LCO

Catalizador	Conversión		
	30 min	60 min	90 min
MoV 0	17,08	13,92	15,18
MoV 0,25	6,96	5,06	5,69
MoV 0,5	25,94	27,21	30,37
MoV 0,75	9,49	11,39	12,65
MoV 1	11,39	9,49	11,39
NiMo	63,92	63,29	64,55

Como se observa (tabla 11) por las conversiones del catalizador comercial NiMo; las cuales son muy parecidas, nos dan evidencia de que se alcanzó el estado estacionario.

De todas las conversiones de los catalizadores másicos se destaca el de relación Mo-V 0,5 posee conversiones cercanas a la mitad del catalizador comercial, este es un resultado a destacar ya que a medida que transcurre el tiempo de reacción las mismas van en aumento, lo que quiere decir que solamente con la presencia de la fase activa, sin el uso de un soporte como la alúmina y considerando que las reacciones se llevan a

cabo en la superficie del sólido con poca dispersión metálica, se lograron conversiones que oscilan entre 25 y 30%.

Con los resultados de análisis químico (tabla 6) que nos proporciona el porcentaje de sulfuración y los resultados de quimisorción de NO (tabla 8) se calcularon los sitios activos de sulfuro, para posteriormente dividir la conversión por este valor, y así se obtuvo un valor normalizado en base a las vacancias de azufre lo que nos permitió comparar las conversiones de los catalizadores másicos (figura15).

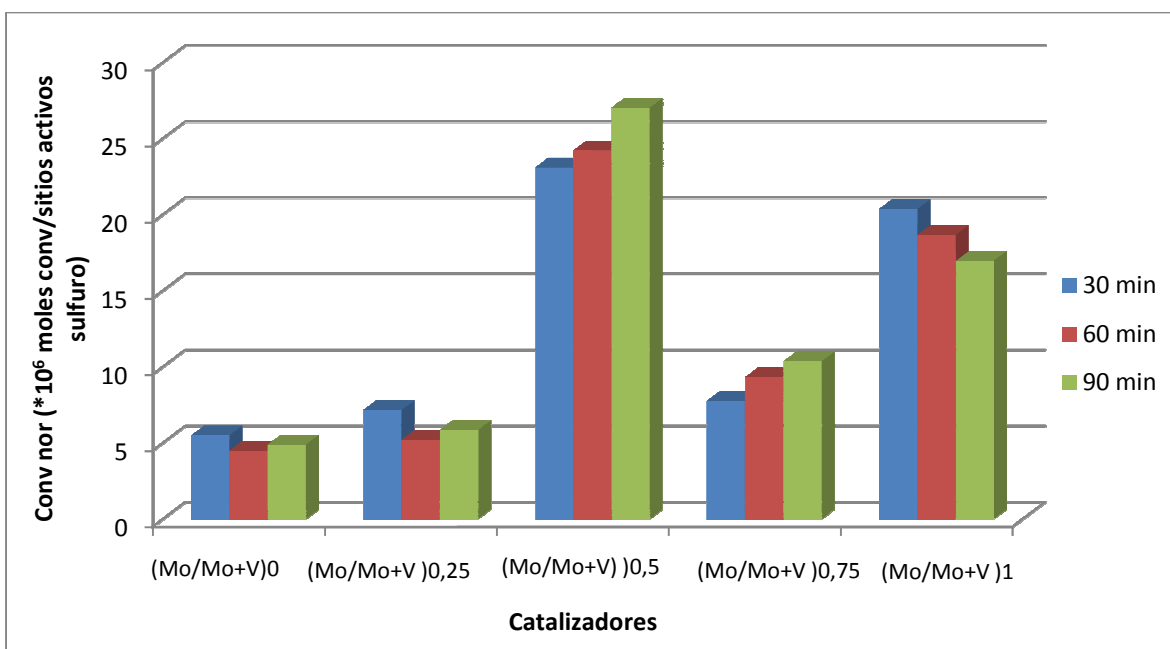


Figura 15: Conversión normalizada para HDS de los catalizadores Mo/Mo+V

Como se observa en la figura 15 el catalizador con una relación Mo/Mo+V 0,5 es el que posee la mayores conversiones normalizadas en comparación con los otros catalizadores mixtos (0,25; 0,5: 0,75), mientras que la muestra con una relación Mo/Mo+V 1 tiene una conversión normalizada mayor que el catalizador con relación Mo/Mo+V 0, el catalizador de Mo/Mo+V 0,5 durante el tiempo de reacción (un total de 90 min) no presenta signos de desactivación, lo que lo destaca por encima de los otros

cuatro(4) catalizadores con los mayores valores de conversión hacia la reacción de HDS

En la tabla 12 se muestran los valores de conversión obtenidos a partir de los datos arrojados del análisis de las muestras líquidas; captadas cada 30 minutos, de los productos de la reacción de Hidrodesnitrogenación de LCO con catalizadores Mo/Mo+V, en las condiciones experimentales utilizadas, se consigue que la mayor conversión se obtiene con el catalizador Mo/Mo+V 0,5; en el caso del catalizador Mo/Mo+v 0,25 se obtuvieron valores de conversión a 30 y 60 minutos que estaban fuera de rango los cuales fueron excluidos.

Tabla 12. Datos del % conversión catalítica en HDN de los catalizadores con LCO

Catalizadores	Conversión		
	30 min	60 min	90 min
MoV 0	15,84	10,88	6,88
MoV 0,25	-	-	24,32
MoV 0,5	20,48	22,4	26,40
MoV 0,75	14,24	8,00	4,32
MoV 1	14,00	5,20	5,68
NiMo	60,64	65,76	66,16

De igual forma que en la reacción de HDS se calcularon las conversiones normalizadas con respecto a las vacancias de azufre en los catalizadores representadas en la figura 16, donde el catalizador de relación Mo/Mo+V 0,5 tiene la mayor conversión todas y esta se incrementa con el paso del tiempo

Esto resultados para HDS y HDN para el catalizador con una relación Mo/Mo+V 0,5 coincide con los de Hubaut [31] donde para catalizadores Molibdeno vanadio con una relación $[Mo/ (Mo+V)]$ entre 0,3 a 0,5 presentan una alta actividad para estas reacciones.

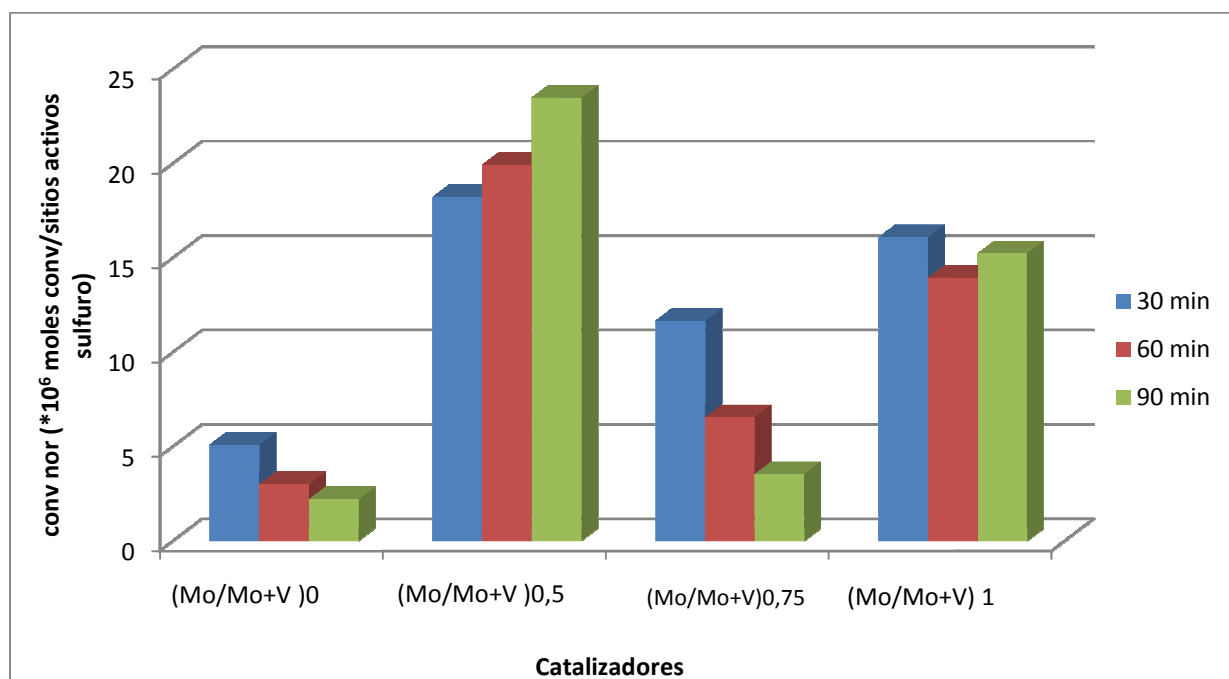


Figura 16: Conversiones normalizadas para HDN de los catalizadores Mo/Mo+V

Posteriormente a las muestras líquidas obtenidas en el proceso de reactividad catalítica; con el uso de los catalizadores mixtos Mo-V, se les determinó la gravedad API (tabla 13) destacándose el resultado del catalizador Mo-V 0,5 que con su uso produce un LCO con una gravedad API de 34, siendo esta gravedad mayor a la relacionada al LCO antes de la reactividad catalítica (API 32), esto nos demuestra la capacidad de mejoramiento de este catalizador. Lo que significa que el LCO continúa manteniendo su carácter de diesel ligero como se aprecia en la tabla 13, mientras que con el uso de el catalizador comercial NiMo la gravedad API del LCO disminuye lo que resulta en el desmejoramiento de este y lo lleva de un diesel ligero a mediano, este resultado es también obtenido en el trabajo de Ding y col [39] en el cual al usar catalizadores NiMo soportados en arcillas consigue que la densidad del LCO es cercana a 1 lo que implica que la gravedad API es equivalente a la de un diesel mediano (22.3-31,1).

Tabla 13. Gravedad API del LCO antes y después de la actividad catalítica.

LCO (Blanco)	API		
	30min	60 min	90 min
	32,50	32,06	32,86

Catalizador	API			API referencia
	30 min	60 min	90 min	
MoV 0	32,84	33,360	32,99	(ligero) 31,1 - 39
MoV 0,25	31,46	32,92	31,66	
MoV 0,5	34,93	34,71	34,21	
MoV 0,75	31,44	33,39	33,28	
MoV 1	31,72	33,24	31,46	
NiMo	26,67	24,37	27,00	(Medio) 22,3 - 31,1

6.2.2 Destilación Simulada

Una vez realizada la reacción con los catalizadores Mo/Mo+V y el LCO, a las muestras líquidas se le realizó una destilación simulada a través del método ASTM D976 para conocer si se produjeron cortes livianos debido a la hidrogenación de anillos aromáticos e instauraciones (ver tabla 14) ya que esta destilación nos da los puntos de ebullición de los compuestos presentes en el LCO en relación al porcentaje en peso de los destilados que van desde un punto inicial pasando por 5, 10, 30, 50, 70, 90 y 100 % de destilado.

Tabla 14. Datos de la destilación simulada de los productos de la reacción catalítica del LCO con los diferentes catalizadores.

Destilación															
%p/p	LCO			NiMo/Alúmina											
inicial	202.0			115			121			108					
5	212.2			148			165			150					
10	235.6			171			187			180					
30	275.4			220			229			228					
50	316.0			253			257			257					
70	348.8			296			297			298					
90	377.1			364			357			357					
Final	383.5			526			512			506					

Destilación															
% p/p	Mo/Mo+V 0			Mo/Mo+V 0,25			Mo/Mo+V 0,5			Mo/Mo+V 0,75			Mo/Mo+V 1		
inicial	186	192	182	201	208	197	177	171	162	196	203	192	180	186	181
5	218	224	2144	233	240	229	222	215	204	228	235	224	212	218	213
10	244	250	2404	259	266	255	244	237	225	254	261	250	238	245	239
30	305	310	3004	320	327	316	307	298	283	315	321	311	298	305	299
50	326	332	3224	342	348	337	310	301	286	336	343	332	320	327	321
70	354	360	3494	369	376	364	343	336	324	364	370	360	347	354	348
90	430	436	426	445	452	441	407	406	386	440	447	436	423	430	424
Final	500	506	496	515	522	511	418	461	438	510	517	506	494	500	495

(ASTM D976)

Los datos presentados en la tabla 14 se graficaron y se presentan a continuación. En las figuras 17 y 18 se muestran las curvas de destilación simulada del LCO antes y después de la reactividad con los catalizadores Mo/Mo+V 0 y Mo/Mo+V 1, se muestran tres curvas que se refieren a las tres muestras tomadas cada 30 min, en ambas figuras las tres curvas permanecen superpuestas, lo que demuestra que no existe ni aumento ni disminución en la obtención de productos livianos en la medida en que transcurrió el tiempo, de igual forma las curvas después de la actividad catalítica permanecen muy cerca a la del LCO sin reaccionar esto nos permite explicar que no existe la formación de compuestos livianos productos de la hidrogenación, y esto se relaciona con que la

gravedad API del LCO tratado con estos catalizadores permanece casi constante en relación a la del LCO sin procesar.

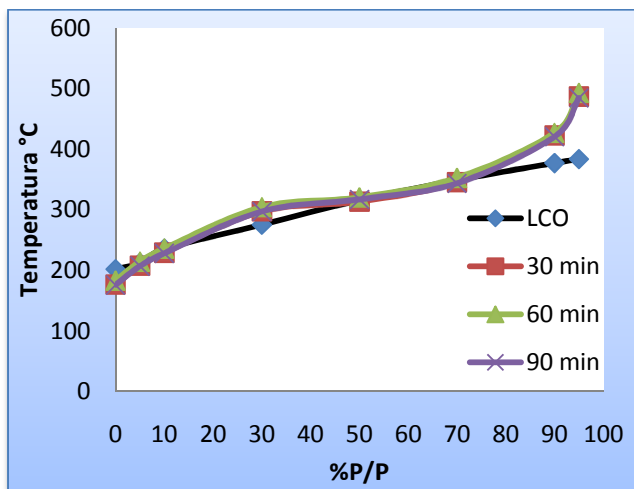


Figura 17: Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo-V 1)

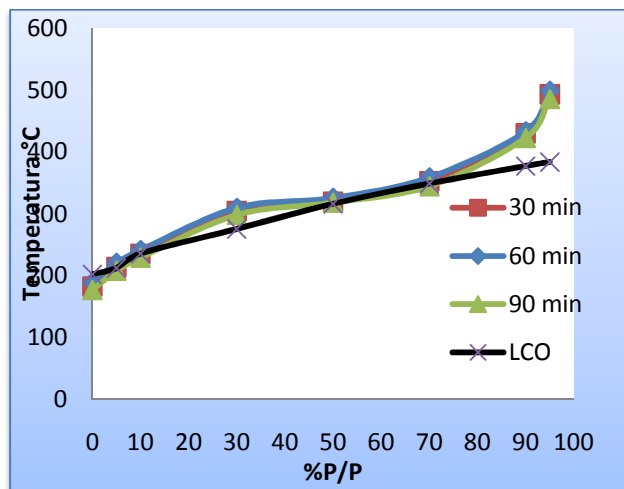


Figura 18: Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo-V 0)

Para las muestras de los catalizadores Mo/Mo+V 0,25 y 0,75 (fig. 19 y 20) se consigue que las curvas de destilación del LCO, procesado con estos, permanecen muy cercana a las del LCO sin procesar, lo que nos permite de igual manera decir que no se forman compuestos livianos debido a la hidrogenación al igual que para cada figura las tres curvas correspondiente a las tres muestras liquidas tomada cada 30 minutos permanecen superpuestas demostrándose que no existe variación en la formación de compuestos livianos o pesados debido al paso del tiempo.

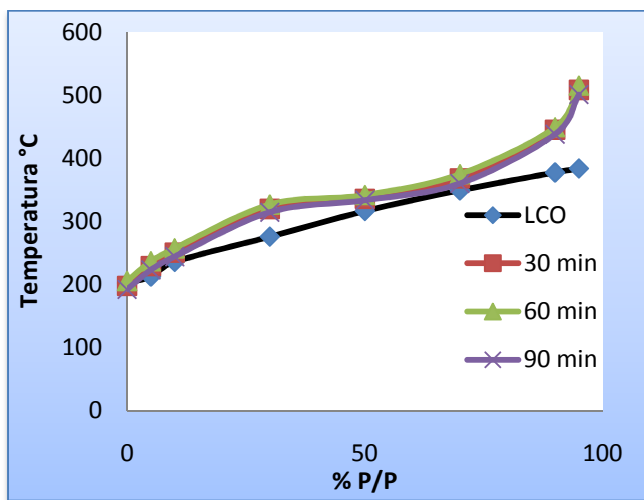


Figura 19: Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo-V 0,25)

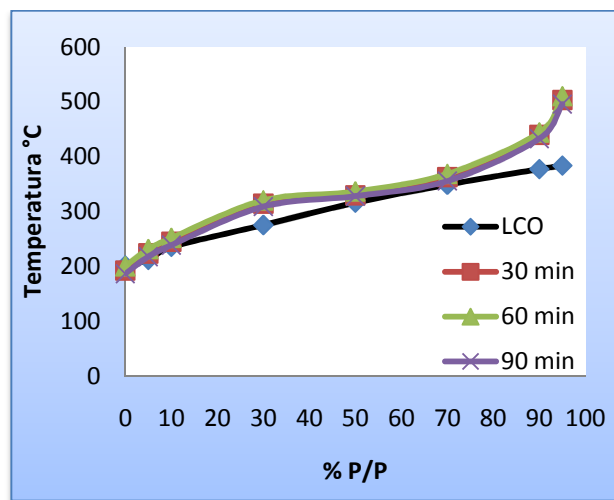


Figura 20: Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo-V 0,75)

En la figura 21 en donde se presentan las curvas de destilación simulada del LCO procesado con el catalizador Mo/Mo+V 0,5, se consigue que este es el único de los catalizadores másico con el cual se obtienen compuestos livianos. Esto se evidencia en la tabla 14, donde los puntos de ebullición para el rango de concentración 40% p/p a 80% p/p son menores que el del LCO sin procesar, por lo tanto en la grafica 21 estas curvas se encuentran desplazadas por debajo de la curva del LCO sin procesar y a medida que transcurre el tiempo de reacción la curva siguiente se ubican por debajo de su predecesora, es decir que a los 90 minutos se obtienen compuestos mas livianos que a los 30 minutos de reacción, lo que implica que no se observa la desactivación de este catalizador por lo menos en los 90 minutos de reacción. Esto nos da evidencia de que el catalizador con una relación Mo/Mo+V 0,5 tiene la capacidad de hidrogenar y así generar compuestos livianos, lo que resulta en un LCO con una gravedad API de 34 que lo ubica por encima del nivel que posee este originalmente. Este resultado coincide con los de Hubaut [31] donde para catalizadores molibdeno vanadio con una relación [Mo/(Mo+V)] entre 0,3 a 0,5 presentan una alta actividad hacia las reacciones de hidrogenación,.

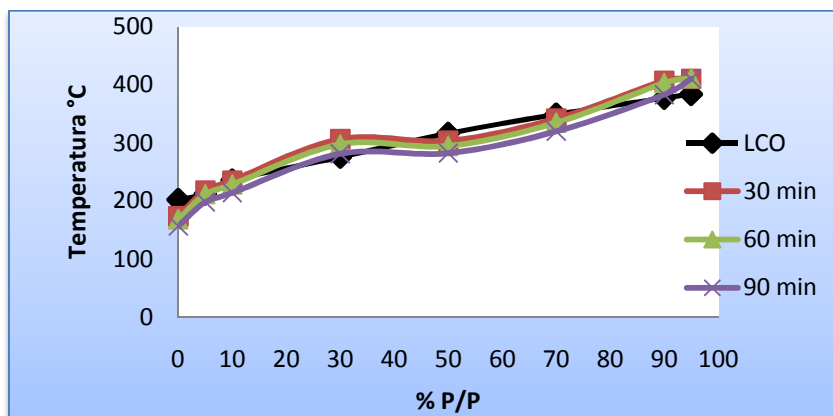


Figura 21 Destilación simulada del LCO (Catalizador Mo-V NiMo)

Para el caso del catalizador industrial, este produce compuestos con puntos de ebullición que están por debajo del LCO sin procesar, estos van desde el inicio hasta 85% p/p (ver tabla 14), esto se debe a la formación de productos livianos debido a la hidrogenación. Pero desde 85% p/p en adelante se obtuvieron compuestos con puntos de ebullición mayores a 500°C, estos productos clasificados como de fondo de barril se generan por el craqueo catalítico.

Al graficar estos datos (ver grafica22) se observa que las curvas de los productos de la reactividad catalítica; con el uso del catalizador comercial, están por debajo de la del LCO hasta aproximadamente 80% p/p, después de allí pasa por encima de la curva del LCO hasta un máximo de aproximadamente de 530 °C, este punto de ebullición corresponde a los productos de craqueo catalítico, que provocaron el cambio en la composición del diesel lo que generó una gravedad API menor a la original del LCO, es decir que se desmejora este diesel llevándolo de una clasificación de liviano a mediano, resultados similares obtuvo Ding y col[39] en su trabajo para mejorar LCO con el uso de catalizadores NiMo

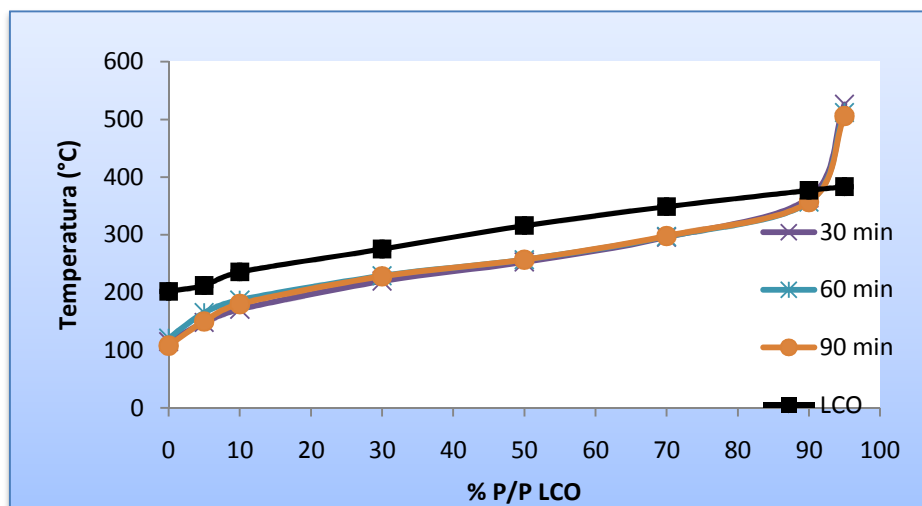


Figura 22 Destilación simulada del LCO (Catalizador NiMo)

7. CONCLUSIÓN

Los catalizadores en estado másico basados en Mo-V que se sintetizaron en este estudio y que fueron empleados en reacciones de hidrotratamiento son activos debido a las conversiones que presentaron en las reacciones de HDS y HDN para un corte de LCO y al número de vacancias aniónicas conocidas por los estudios de quimisorción de NO, los resultados de los rayos X de los catalizadores indica que se logro obtener el complejo Mo_2VS_4 además de las fases de los metavanadatos V_6O_{13} y V_3O_5 . EL catalizador de relación Mo/Mo+V 0,5 es el de mayor conversión dentro de la serie, donde estas son cerca de la mitad que la del catalizador industrial Ni/Mo alúmina.

8. RECOMENDACIONES

- Se lograría solo la obtención de compuestos sulfurados con el uso de sales como tiovanadatos o heptatiomolibdato en la síntesis de los catalizadores.
- Se lograría un estudio mas completo sobre el hidrotratamiento de LCO si se incluye el análisis de cetanaje y de conteo de aromaticos

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] www.epa.gov/air/caa/ Mayo2010
- [2] www.europa.eu/legislation_summaries/enviromental/air_pollution/index_es.htm mayo 2010 Junio 2010
- [3] <http://www.dieselnet.com/standards/eu/nonroad.php> Junio2010
- [4] <http://www.dieselnet.com/news/1997/05epa.php> junio 2010
- [5] Sanchez L., Univ. Sao Paulo (1995) 303.
- [6] Diaz Y., Martinez E., Univ. Castilla (2004)13.
- [7] Plantenga F.L., Leliveld R.G. Appl. Catal. 248 (2003) 1.
- [8] Daniel F., PTQ Autumn, 5 (2002)53.
- [9] Stanislaus A., Marafi A., Rana M., Catal. T. 153(2010)1.
- [10] Arcaya I., Petrol. Chem. 35 (2000)2.
- [11] Depauw G.A., Froment G.F., PTQ Autumn.761(1997) 232.
- [12] Betancourt P., Pfaff C., Marrero S., Catal T. (2007)1-20.
- [13] Vasant P. Thakkar, Suheil F. Abdo, Visnja A. Gembicki, James F., Appl. Catal. 680 (1999) 44
- [14] Speigh J.G., J Catal. 25 (2006) 7.
- [15] Furimsky E., Erdol Kohle, Appl. Catal. 36 (1983) 518.
- [16] Dolbear G.E., J Catal 66 (1987) 267.
- [17] Satterfield C., Modell D., Wilkens J Catal19 (1980) 154-160.
- [18] Yang S.H., Satterfield C., J. Catal., 168 (1983) 8-81.

- [19] Shih S., Katzer JR., Kwarth A., Chem. Prep., 22 (1977) 919.
- [20] Laines R., Catal rev, 25 (1983) 469.
- [21] Nelson N., Levy P.B., J. Catal., 85 (1979) 459.
- [22] Saraceno A., Farade D., Cosseshall N., Chem. Prep., 33(1961) 500.
- [23] Nay N. K., Broderick D. H., Gates B. J. Catal. 57 (1979)201.
- [24] Houlla M., Broderick D., de Beer V.H., Gates B.C. y Kwart H., Am. Che. Petrol. chem. 22 (1997) 941.
- [25] Mccarthy K. F., Schrader G.L., J. catal, 103 (1987) 261.
- [26] Ruette F., Ludeña E.V., J catal, 67 (1981) 266.
- [27] Daly F. P., J. catal, 51 (1978) 221.
- [28] Schulz H., Soc. chem. belg., 93 (1984) 645.
- [29] K. Pérez, TEG UCV. (2009).14
- [30] Brorson M., Carlsson A., Topsoe H., Catal T. 123 (2007) 31.
- [31] Hubaut R., Appli Catal. 322 (2007) 121.
- [32] Lacroix M., Marrakchi H., Calais C., Breysse M., Forquy C., Sci. Catal, 59 (1991) 923.
- [33]Topsoe N., Topsoe H. J. Catal. 84, (1983) 386.
- [34]Chianelli R., Ho T.C., Jacobson A.J. Appl. Catal 114 (1994) 127.
- [35]Wells A.F., Edit Reverte (1978) 485.
- [36] Bielanski A., Haber J., Edit Marcel Decker Inc. (1991) 43.

- [37] Brewer L., Lamoreaux B.H. J. Phase Equi. 2 (1986) 93-95.
- [38] Herbert D., Linz A. Edit Interscience Publishers, (1952) 258.
- [39] Ding L , Zheng Y., Yang H., Parviz R. Appl.Catal. 353 (2009) 17.

10. APÉNDICE

APÉNDICE 1 Modelo de Cálculo

HDS

$$\%conversion = \frac{\text{Conc inicial} - \text{Conc final}}{\text{Conc Inicial}} \times 100$$

$$\% \text{ conv} = \frac{1,58 - 1,46}{1,58} \times 100 = 7,59 \text{ mol convertidos}$$

$$\begin{aligned} \text{Sitios de sulfuro} &= \frac{\% \text{sulfuración} \times \text{mol de NO}}{100} \\ &= \frac{12,86 \times 2,9 \times 10^{-6}}{100} = 3,72 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\text{Conv normalizada} = \frac{\% \text{Conversión}}{\text{Sitio de sulfuro}}$$

$$\text{conv nor} = \frac{7,59}{3,72 \times 10^{-7}} = 20,40 \times 10^6 \text{ (mol convertidos/min} \times \text{mol NO)}$$

$$\text{Gravedad API} = (141,5/0,8669) - 131,5$$

$$\text{API} = (141,5/0,8669) - 131,5 = 31,72$$

APÉNDICE 2 Datos de los productos de hidroprocesamiento de LCO

Tabla 15 LCO original y tratado con catalizador Industrial NiMo

	LCO	Blanco			NiMo/alúmina		
		1	2	3	1	2	3
ρ (g/cm ³)	0.8623	0.8628	0.8651	0.8609	0.8951	0.9103	0.8942
N (ppm)	125	128	122	121	51.2	45.8	46.3
S(%, ppm)	1,58	1.55	1.57	1.49	0.60	0.59	0.57
H ₂ S (%)		0.32	0.13	0.0	0.05	0.0	0.0

Tabla 16 LCO tratado con los catalizadores MoV

	MoV-1			MoV-0.25			MoV-0.5			MoV-0.75			MoV-0		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ρ (g/cm ³)	0.8674	0.8614	0.8698	0.8688	0.8631	0.8687	0.8507	0.8538	0.8554	0.8689	0.8606	0.8602	0.8615	0.8608	0.8617
N (ppm)	109.5	125.5	121.9	-	-	98.6	101.4	100.0	96.0	111.2	118.0	121.6	109.4	113.2	119.4
S(%)	1.43	1.44	1.41	1.50	1.51	1.50	1.20	1.16	1.11	1.46	1.40	1.39	1.34	1.37	1.35

APÉNDICE 4 Características del catalizador comercial NiMo

Los catalizadores comerciales fueron suministrados por PDVSA / Complejo Refinador Paraguaná (CRP).

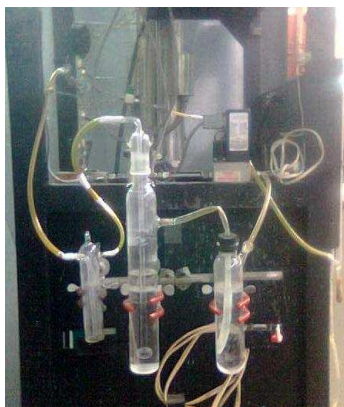
Catalizador TK – 431 NiMo/alúmina:

Catalizador	TK – 431
Forma	Trilobado
Tipo	NiMo en alúmina
Densidad, Kg/l	0.7 – 0.8
Área Superficial	180-200 m ² /g
Volumen de poro	0.60 cm ³ /g
Pérdida por roce, %p	<1
Resistencia a la atricción, lbs/mm Kg/mm	 >2.0 >0.9
Tamaño	1/8", 1/16" o 1/20"
Envasado, litro (gal)	Bolsa grande 1000 L (264) o bidón 200 L (53)
Azufre estequiométrico, %p/p	8.0
Quimisorción de NO	182-187 μmol

APÉNDICE 5. Fotografías de la Unidad de Hidrotratamiento a Alta Presión



Vista frontal



Vistas laterales