

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



Trabajo Especial de Grado

**ESTIMAR LA REACTIVIDAD CATALÍTICA HACIA REACCIONES DE
HIDROTRATAMIENTO EMPLEANDO CATALIZADORES V-Ni-Mo / ALÚMINA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Andreina
Milagros Ron Gutiérrez, para
optar por el título de Licenciado
en Química.

Caracas, Octubre de 2010



Yo Profesor, Paulino Betancourt F., Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado: **ESTIMAR LA REACTIVIDAD CATALÍTICA HACIA REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO EMPLEANDO CATALIZADORES V-NI-MO / ALÚMINA** ha sido revisado por mí y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizo su presentación.

Prof. Paulino Betancourt Figueroa

(Director)



ALos abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurador examinador del seminario de investigación titulado: “**ESTIMAR LA REACTIVIDAD CATALITICA HACIA REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO DE CATALIZADORES V-Ni-Mo / ALÚMINA**” presentado por el Br. Andreina Milagros Ron Gutiérrez, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Paulino Betancourt Figueroa

(Director)

Prof. Miguel La Rosa

(Jurado)

Prof. María Carolina Corao

(Jurado)



RESUMEN

El mejoramiento de crudos pesados se ha vuelto una necesidad cada vez más imperiosa para la industria petrolera a nivel mundial. En este ámbito el hidrotratamiento ha figurado como uno de los procesos catalíticos más eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos sulfurados, nitrogenados y aromáticos de las corrientes dentro de las refinerías. La revalorización de la corriente de LCO, que es un subproducto que proviene de las unidades de craqueo catalítico y que posee un alto contenido de aromáticos y de azufre, es particularmente importante para ser incluido dentro del pool de diesel. El proceso de hidrotratamiento para lograr el mejoramiento del LCO se llevó a cabo sobre moléculas modelo, en un reactor operado en flujo continuo a alta presión, y temperatura constante ($T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$), donde se trataron soluciones de tiofeno (10%p/p), tolueno (30%p/p) y piridina (10%p/p) para ensayar las reacciones de HDS, HYD y HDN. A tal fin se sintetizó un catalizador bimetálico de Níquel-Molibdeno (3% y 11% respectivamente) y 4 catalizadores de Vanadio-NiMo, todos soportados sobre γ -alúmina, variando los porcentajes de vanadio (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0%) en el catalizador. Los mismos fueron presulfurados (CS_2) *in situ* antes de dar inicio a la reacción a $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica de hidrógeno. Los catalizadores fueron caracterizados por técnicas texturales y de superficie, área específica BET (AE-BET) y tamaño de poro, difracción de rayos X (DRX) y análisis elemental (ICP-AEE). Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases (GC-FID).

Los resultados de la caracterización de los catalizadores mostraron una buena dispersión de los metales sobre el soporte. La conversión máxima alcanzada durante la reacción de HDS de tiofeno fue de 100% lograda con el catalizador con 1,5% de vanadio. En las reacciones de hidrogenación de tolueno la conversión máxima obtenida fue de 43,1% con el catalizador con 1,0% de V. Mientras que para las reacciones de



HDN de piridina se obtuvo conversiones de 100% con todos los catalizadores ensayados.

La tendencia en la actividad de los catalizadores hacia las reacciones de hidrotratamiento mostró un aumento en las conversiones con el incremento del contenido de vanadio, y luego una disminución de las mismas para los catalizadores con mayor contenido del metal. Sin embargo los valores máximos alcanzados siempre fueron comparables e inclusive mayores que aquellos logrados con el catalizador comercial usado (TK-437), por lo que se puede indicar que los catalizadores estudiados en el proceso de hidrotratamiento catalítico podrían ser eficientes para el mejoramiento de la corriente de LCO.



AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Enilse Gutiérrez de Ron y Andrés Ron Ali quienes han sido mi inspiración, mi guía y mi apoyo incondicional durante toda mi vida y mi carrera universitaria.

A mi hermano, Andrés David Ron por estar a mi lado ayudándome en todo lo que ha estado a su alcance, por hacerme reír y también gritar, pero siempre con las mejores intenciones del mundo.

A mi hermana, Ayary Ron quien a pesar de no convivir conmigo todos los días siempre ha estado presente en mi vida, sirviéndome como ejemplo de fortaleza y de valentía.

A mis primas y primos especialmente a Yelitza Valera, a quien admiro mucho, quien más que una prima ha sido mi amiga incondicional desde que éramos niñas y me ha acompañado en mis mejores y mis peores momentos.

A mis tías y tíos quienes siempre han estado apoyándome en las buenas y en las malas, dándome palabras de aliento cuando más las he necesitado, a mi tía coro quien es casi una madre para mí.

A mis abuelitas, María y Teresa por sus ejemplos de moral y de lucha, y a mis abuelitos José y Fidel quienes a pesar de ya no estar conmigo han dejado una gran huella en mi vida y en mi corazón.

A mis amigos, Liliana, Adriana, Mariely, Sabina, Julio, Eivar quienes me han acompañado durante una larga etapa de mi vida, con los que fui niña y ahora mujer, por haberme apoyado y creer siempre en mí.



A Xavier Matute y Luis Castillo dos personitas que hicieron mi vida universitaria mucho más transitable, por darme aliento, por creer en mí y en mis habilidades, por ser incondicionales. A Chacha, Rafa, Manu, Angie, Chuchi y la Enanita, personas que encontré durante esta etapa de mi vida y quienes han sido muy especiales conmigo, personas que me han hecho reír y llorar pero que nunca se han ido de mi lado.

A mi novio, Marwill Eduardo, quien antes de novio es mi amigo, quien se preocupó por mí y me apoyó mucho antes de ser lo que ahora somos. Gracias por interesarte en mí aun cuando yo no te lo pedí.

A la Universidad Central de Venezuela, en especial la Escuela de Química, por haberme permitido estar entre sus estudiantes.

Al Dr. Paulino J. Betancourt F., por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y por tener tanta paciencia y comprensión.

A mis compañeros del laboratorio 129 y del galpón, Randolf, Susy, Key, Elvi, Ronald, Anita y Jhon, quienes con su compañía y sus consejos ayudaron a que mi estadía allí fuera mucho más amena, cuyas palabras de aliento me ayudaron cuando quería gritar y llorar por desesperación.

En general quisiera agradecer a todas las personas que me han acompañado durante esta etapa de mi vida, por hacer de mi una mejor persona, por brindarme su amistad y su apoyo.



ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	REVISION BIBLIOGRAFICA	
2.1	El Petróleo	3
2.1.1	Composición Química	3
2.1.2	Compuestos heteroatómicos presentes en el crudo	4
2.1.2.1	Compuestos de Azufre	4
2.1.2.2	Compuestos Oxigenados	5
2.1.2.3	Compuestos Nitrogenados	6
2.1.2.4	Compuestos Organometálicos	7
2.1.3	Clasificación	8
2.2	Petróleo Venezolano	10
2.3	Acta del Aire Limpio	14
2.4	Hidrotratamiento	17
2.5	Reacciones de Hidrotratamiento	19
2.5.1	Reacciones de Hidrodesulfuración	19
2.5.2	Reacciones de Hidrodesnitrogenación	22
2.5.3	Reacciones de Hidrogenación	24
2.5.4	Reacciones de Hidrodesoxigenación	25



2.6 Catalizadores	27
2.6.1 Catalizadores de Hidrotratamiento	27
III. ANTECEDENTES	30
IV. OBJETIVOS	32
V. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
5.1 Reactivos	33
5.2 Dopado con Zn y P del Soporte de Alúmina	34
5.3 Síntesis de los Catalizadores	34
5.4 Caracterización de los Catalizadores	35
5.5 Diagrama y funcionamiento de la unidad de hidrotratamiento	36
5.6 Presulfuración del Catalizador y Reacciones en estudio (HDS, HDN e Hidrogenación)	36
5.7 Análisis de los Productos de Reacción	37
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
6.1 Análisis de los Catalizadores	39
6.1.1 Análisis químico y Área Específica BET	39



6.2 Reacciones de Hidrotratamiento	44
6.2.1 Hidrodesulfuración de Tiofeno	44
6.2.2 Hidrogenación de Tolueno	47
6.2.3 Hidrodesnitrogenación de Piridina	49
VII. CONCLUSIONES	53
VIII. RECOMENDACIONES	54
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los crudos de acuerdo a su densidad específica	8
Tabla 2. Propiedades de algunos crudos pesados venezolanos	11
Tabla 3. Propiedades de diversos crudos	12
Tabla 4. Balance de refinación por PDVSA (MB/D)	13
Tabla 5. Especificaciones de Azufre en Gasolina (ppm)	16
Tabla 6. Reactivos utilizados en la síntesis y ensayo de los catalizadores	33
Tabla 7. Condiciones de trabajo para las reacciones ensayadas	37
Tabla 8. Resultados de la caracterización de los catalizadores	39



INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Tipos de compuestos organosulfurados en el petróleo	20
Figura 2. Posibles vías de reacción para la HDS del tiofeno	22
Figura 3. Vías de reacción para la HDN de piridina y pirrol	24
Figura 4. DFP de la unidad de hidrotratamiento donde se llevaron a cabo las reacciones de HDS, HDN e HYD sobre moléculas modelo.	38
Figura 5. Cromatógrafo de gases empleado para el seguimiento de las reacciones de HDS, HDN e hidrogenación	38
Figura 6. Unidad de Hidrotratamiento utilizado para el ensayo de las reacciones de HDS, HDS e hidrogenación	38
Figura 7. Difractograma del catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	43
Figura 8. Difractograma del catalizador NiMo-V(2,0)/Al ₂ O ₃	44
Figura 9. Promedio de conversiones para los catalizadores en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno.	45
Figura 10. Esquema propuesto para la hidrogenólisis de la molécula de tiofeno	47
Figura 11. Promedio de Conversiones para los catalizadores en la reacción de Hidrogenación de Tolueno	48



Figura 12. Promedio de conversiones para los catalizadores en la **50**
reacción de hidrodeshidrogenación de piridina

Figura 13. Porcentaje de conversión de piridina en función de la **51**
temperatura para presiones de 1.14, 3.55 y 7.0 Mpa

Figura 14. Distribución de productos para la reacción de piridina a una **52**
presión total de 3.55 MPa (Pa = n-pentilamina)



INTRODUCCIÓN

En los últimos años las fuentes mundiales y nacionales de crudos ligeros han comenzado a agotarse y en consecuencia la calidad de las cargas petroleras que deben procesarse ha disminuido, presentando baja gravedad promedio y alto contenido de azufre. Por esta razón se ha visto la necesidad de comenzar a explotar y refinar los crudos pesados y extra pesados, para poder así suplir las necesidades energéticas mundiales. Aunado a este panorama está el deber de cumplir con las legislaciones ambientales, que se han vuelto cada vez más restrictivas, limitando el uso de crudos o combustibles fósiles a bajos contenidos de azufre, nitrógeno y metales.

La actividad petrolera constituye el pilar de la economía venezolana, y su importancia se evidencia al considerar que ésta aporta casi el 50% del total de los ingresos del estado, representando más del 80% de las exportaciones y el 14,43% del producto interno bruto [*]. Venezuela posee reservas probadas de 221 mil millones de barriles de petróleo, de los cuales solo 76 mil millones son de crudo convencional, el resto corresponde a crudos pesados y extrapesados, los cuales se encuentran en su mayoría en la faja petrolífera del Orinoco. El procesamiento de estos crudos se ve dificultado por las características que estos presentan, debido a su alta viscosidad el transporte dentro de la refinería se hace una tarea difícil, además, la presencia de heteroátomos, en su mayoría azufre, y compuestos metálicos causan el deterioro de ciertas unidades de procesamiento, así como el envenenamiento de catalizadores.

Se han visualizado y creado las vías potenciales para el tratamiento de cargas pesadas, así como también los objetivos generales, es decir, el incremento de la relación H/C, una reducción del peso molecular promedio y la remoción de

[*] Informe Financiero y Operacional PDVSA (2006)



heteroátomos. El hidrotratamiento ha figurado como un proceso clave en la conversión de residuos y crudos pesados para la generación de productos más ligeros, dado que presenta mayores ventajas en cuanto al cumplimiento de los objetivos anteriormente mencionados. En los procesos de hidrotratamiento se utilizan altas temperaturas y presiones de hidrogeno, empleando un catalizador adecuado. La acción del catalizador dentro de estos procesos juega un papel fundamental en el rendimiento y calidad de los productos obtenidos, y es por ello que el desarrollo y estudio de los sistemas catalíticos es una tarea a la cual muchos investigadores se han avocado.

El enfoque principal de este trabajo está dirigido a la revalorización de las corrientes LCO (light cycle oil), el cual es un subproducto proveniente de las unidades de craqueo catalítico (FCC) existentes en una refinería petrolera. El LCO posee un alto contenido de azufre (~3 %p) y una cantidad mayor en aromáticos (50-80 %p). El mejoramiento por hidrotratamiento de estas corrientes es particularmente importante como parte del pool del diesel, sin embargo, requiere de un amplio proceso de hidrotratamiento para satisfacer el número de cetanos, así como las especificaciones ambientales.

Por lo antes mencionado, esta investigación se basará en explorar y estimar la actividad de un catalizador no convencional en reacciones de hidrotratamiento sobre moléculas modelo presentes dentro de las corrientes de LCO.



2.1 PETROLEO

Es una mezcla compleja no homogénea, de composición variable de hidrocarburos de diferentes puntos de ebullición, y otros compuestos orgánicos que contienen azufre, oxígeno, nitrógeno y metales. La naturaleza y proporción de estos compuestos dependen del origen y evolución del crudo y, de la fracción considerada. [1]

2.1.1 Composición Química

La composición del crudo es muy amplia, pudiéndose clasificar los grupos de sus componentes de la siguiente manera:

- Hidrocarburos saturados o parafinas. De formula general C_nH_{2n+2}
- Hidrocarburos etilénicos u olefinas. (C_nH_{2n})
- Hidrocarburos acetilénicos. (C_nH_{2n-2})
- Hidrocarburos cíclicos. Naftenos
- Hidrocarburos bencénicos o aromáticos. (C_nH_{2n-6})
- Compuestos oxigenados (derivados de hidrocarburos etilénicos, por oxidación y polimerización)
- Compuestos sulfurados (tiofenicos y benzo y di-benzo tiofenicos.)
- Compuestos nitrogenados cíclicos (piridinicos y pirrolicos) [1].
- Trazas de compuestos metálicos, tales como el sodio (Na), hierro (Fe), níquel (Ni), [vanadio](#) (V), [plomo](#) (Pb), etc. Esencialmente Ni y V.

La presencia de estos últimos compuestos nombrados, (sulfurados, nitrogenados, y metales) dentro del crudo está distribuida en fracciones de destilados con un amplio



rango de puntos de ebullición, pero generalmente la concentración de los mismos aumenta en las fracciones de punto de ebullición más elevado y en los residuos no volátiles. [1]

2.1.2 Compuestos Heteroatómicos presentes en el crudo

2.1.2.1 Compuestos de Azufre

El azufre es el heteroátomo más abundante dentro de las fracciones del crudo, variando significativamente de acuerdo a su origen. Su concentración puede variar entre el 0,1 y más del 8% en peso; este contenido está relacionado con la densidad del crudo y por consiguiente con su calidad (ligero o pesado).

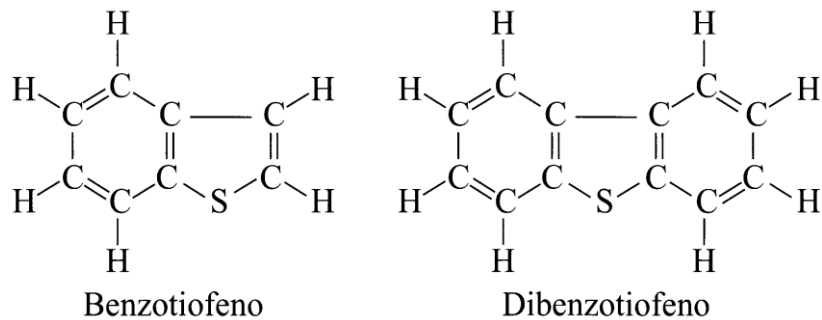
El azufre puede estar presente en forma inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico H_2S , sulfuro de carbonilo COS, o formando parte de moléculas orgánicas tales como:

- Los sulfuros intercalándose en una cadena saturada
 $CH_2 - CH_2 - CH_2 - S - (CH_2)_4 - CH_3$ (Propil pentil sulfuro)
O como sulfuros cíclicos teniendo 4 o 5 átomos de carbono en el ciclo
- Los disulfuros, de fórmula general R-S-S-R', presentes sobre todo en las fracciones ligeras.
- Los tioles o mercaptanos, $C_nH_{2n-1}SH$ (se encuentran en las fracciones de bajo punto de ebullición), en los que el hidrogeno ligado al azufre tiene carácter ácido.



- Los tiofenos y sus derivados, presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de 250°C, constituyen un grupo importante de compuestos sulfurados. En éstos el azufre se inserta en ciclos aromáticos.

Ejemplo:



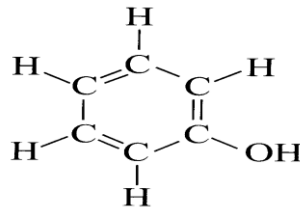
El conocimiento de estos compuestos y sus estructuras son fundamentales en el tratamiento de los crudos, ya que éstos son nocivos en diferentes aspectos: olor desagradable, liberación al medio ambiente para formar lluvia ácida (compuestos SO_x), envenenamiento de catalizadores. La meta común de los diferentes procesos de refino es la eliminación de las moléculas sulfuradas [2].

2.1.2.2 Compuestos Oxigenados

Generalmente los crudos contienen menos oxígeno que azufre, más sin embargo los compuestos oxigenados juegan un papel importante en la contaminación generada durante los procesos de refino de petróleo. En particular el oxígeno es el responsable de la acidez de los crudos. El oxígeno se encuentra en los siguientes compuestos:

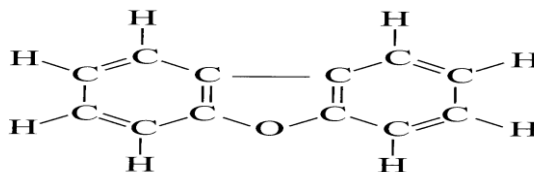


- Los Fenoles, formados por la sustitución de un hidrógeno de un anillo aromático por un hidroxilo (OH).



- Los Furanos y Benzofuranos: en los que un anillo oxigenado está condensado con uno o varios anillos aromáticos.

Ejemplo: dibenzofurano



- Los Ácidos Carboxílicos: R-COOH

En estos compuestos, R puede ser un radical alquilo, un anillo aromático o un anillo saturado. En este último caso se trata de ácidos nafténicos, es los que el grupo carboxilo está unido a un grupo ciclopentano o ciclohexano. Los ácidos nafténicos, abundantes en ciertos crudos, dan lugar a problemas de corrosión.

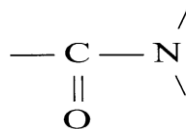
- Los Esteres: R-COO-R'
(R y R' son radicales alquilos o aromáticos). [2]

2.1.2.3 Compuestos Nitrogenados

En los crudos de petróleo, el nitrógeno se encuentra principalmente en las fracciones de punto de ebullición superior a 250°C, estando especialmente concentrado en las resinas y asfáltenos. El nitrógeno se encuentra bajo las siguientes formas:



- Amidas, tanto saturadas como aromáticas.

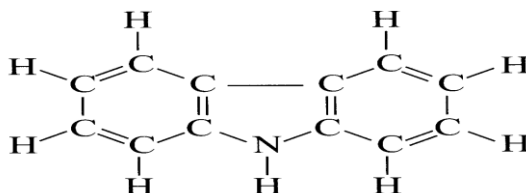


- Aminas:



- Carbazoles, en los que un anillo nitrogenado está condensado a uno o varios aromáticos (estos compuestos son neutros)

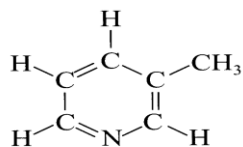
Ejemplo: dibenzopirrol



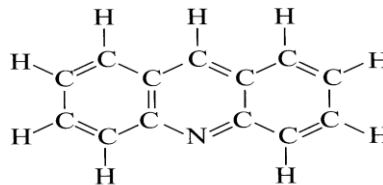
- Piridinas (nitrógeno básico)

El nitrógeno está incorporado en un anillo hexagonal con tres dobles enlaces. Los compuestos de esta familia son los que pueden dar un carácter básico a los productos petrolíferos siendo un veneno para los catalizadores ácidos [2].

Ejemplos:



2 Metil Piridina



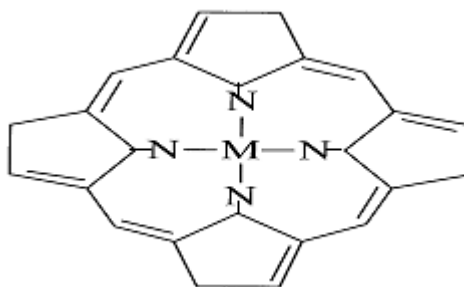
Acridina

2.1.2.4 Compuestos Organometálicos

En las fracciones más pesadas, tales como resinas y asfaltenos, se encuentran átomos metálicos como el Níquel y el Vanadio. Forman parte de moléculas de la familia de las porfirinas, cuya base está constituida por un



conjunto de cuatro anillos pirrólicos, con el metal en el centro bajo la forma de Ni^{2+} o VO^+ . Existen otros metales dentro del crudo, pero en mucha menor proporción como lo son el hierro y sodio. La presencia de estos metales está asociado con el envenenamiento de los catalizadores. Muchos de los procesos de hidrotratamiento están avocados hacia la eliminación de estos elementos. [2]



2.1.3 Clasificación

Los crudos se pueden clasificar en base a su composición o en base a propiedades físicas como la densidad y la viscosidad. La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad específica API, (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo) de la siguiente manera:

Tabla 1. Clasificación de los crudos de acuerdo a su densidad específica [3]

Tipo de Crudo	°API (15,6°C)
Crudo Liviano	≥ 30
Mediano	22-29,9
Pesado	10-21,9



Otra forma de identificación de crudos se basa en la familia de hidrocarburos predominante en el mismo, bajo este concepto se les identifican como:

Crudos de base parafínica:

Poseen gran cantidad de aceites lubricantes, ceras y pequeñas cantidades de naftenos y asfaltos. Estos crudos tienen bajo contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno, y se encuentran predominantemente en Pennsylvania, Virginia y la parte central de Estados Unidos.

Crudos de base nafténica:

Contienen una proporción relativamente grande de fracciones volátiles y producen buenos combustibles para motores; se encuentran en Perú y Estados Unidos.

Crudos de base asfáltica:

Tienen un alto contenido de alquitrán, asfalto y fuel-oil, con alto contenido de N, S, O y elementos como V y Ni. Se encuentran en México, Venezuela y California.

Crudos de base aromática:

Poseen grandes cantidades de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y naftenos.

Crudos de base mixta:

Tienen una composición intermedia entre los de base parafínica y asfáltica. [4]

Esta caracterización es basada en un factor desarrollado por Universal Oil Products (UOP), conocido como factor UOP (identificado como k), que para los crudos



de base parafínica fluctúan entre 12.15 y 12.9, mientras que los intermedios se sitúan entre 11.5 y 12.1. Finalmente los nafténicos presentan un rango entre 10.5 y 11.5. [5]

Generalmente se considera que los crudos livianos son de base parafínica, los medianos de base mixta y los pesados de base asfáltica.

2.2 PETROLEO VENEZOLANO

El valor del crudo viene dado por la cantidad de productos útiles que puedan derivarse a partir del mismo, depende de cuan atractivos son los mismos y de su precio final en el mercado. Cada crudo es útil, y puede ser procesado de alguna u otra manera, sin embargo presentan características diferentes que están estrechamente ligadas a su lugar de origen. La tipificación de un crudo se realiza de acuerdo a diferentes parámetros, pero su identidad es definida por aquel componente que se encuentra en mayor proporción dentro del mismo y que constituirá la esencia de su calidad como materia prima.

Los crudos venezolanos dan una extensa serie de derivados: gasolinas, naftas, querosén, combustibles pesados, combustibles diesel y gasóleo, lubricantes, asfaltos, turbo fuel, parafinas, gas de refinería, coque, azufre y ciertos metales, como níquel y vanadio que se encuentran en los crudos pesados y extrapesados [6]. Una gran cantidad de productos útiles a la industria petrolera venezolana, que constituye el principal eje motor de la economía del país.

En la actualidad, en el territorio venezolano se cuenta con unas reservas probadas de hidrocarburos totales del orden de 370mil millones de barriles, de los cuales sólo 76mil millones son de crudo convencional [7]. De aquí la afirmación que en promedio el



crudo venezolano se caracterice por ser pesado, conteniendo una baja gravedad específica (API) y un alto contenido de azufre. En general se sabe que el crudo nacional es de base asfáltica.

Las características que presentan los crudos pesados y extrapesados venezolanos son las siguientes: 1) gran viscosidad, lo cual dificulta su transporte, 2) baja gravedad API asociada a una baja relación H/C, que implica bajos factores de recuperación de productos livianos, 3) alto contenido en metales y compuestos sulfurados, nitrogenados y oxigenados que producen una alta contaminación ambiental. En la tabla 2 se muestran algunas de las características de varios crudos de diferentes regiones del país.

Tabla 2. Propiedades de algunos crudos pesados venezolanos [8]

CRUDO	API	μ 80°C (CsT)	Carbón conradson (%p/p)	Vanadio PPM	Azufre (%)	Nitrógeno (%)	Asfalto (%)
CERRO NEGRO	8,1	5000	17,22	367,4	3,70	0,76	11,5
MORICHAL	9,0	5400	11,8	390	3,92	0,52	8,6
BACHAQUER O	12,4	280	8,8	470	2,94	0,38	8,8
BOSCÁN	10,1	1832	15,0	1200	5,20	0,70	15,2
TIA JUANA	11,1	925	12,3	397	2,53	0,30	7,5

Como se mencionó anteriormente, el crudo liviano o convencional es el más demandado a nivel mundial, siendo sus derivados mucho más lucrativos. Al poseer bajos niveles de azufre, nitrógeno y demás compuestos heteroatómicos, sus productos cumplen con las legislaciones ambientales y durante su procesamiento no se derivan problemas por envenenamiento de catalizadores debido a la presencia de metales



como Ni y V. Observando este panorama se puede decir que el crudo venezolano se encuentra en desventaja respecto a otros crudos presentes en el mercado mundial. En la tabla 3 se presentan algunas características de varios crudos a nivel mundial con fines comparativos.

Tabla 3. Propiedades de diversos crudos [9]

Crude Oil	Gravedad (°API)	Ni + V (ppm)	S (%p/p)	C-residuo (%p/p)
Alaska, North Slope	14,9	71	1,8	9,2
Árabe, Safaniya	13,0	125	4,3	12,8
Canadá, Athabasca	5,8	374	5,4	15,3
Canadá, Cold Lake	6,8	333	5,0	15,1
California, Hondo	7,5	489	5,8	12,0
Iraní	-	197	2,6	9,9
Kuwait, Export	15,0	75	4,1	11,0
México, Maya	7,9	620	4,7	15,3
North Sea, Ekofisk	20,9	6	0,4	4,3
Venezuela, Bachaquero	12,4	509	3,0	14,1

A continuación se muestra una tabla con los datos de los tipos de crudos refinados en Venezuela desde el año 1999 al año 2002 con el fin de contrastar, cómo el uso de



crudos livianos ha ido disminuyendo y va siendo sustituido por los crudos pesados, dando un promedio general de producción de crudos medianos.

Tabla 4. Balance de refinación por PDVSA (MB/D) [10]

CONCEPTO	1998	1999	2000	2001	2002
Insumos	1.056,10	1.048,64	1.079,41	1.060,05	1.002,28
Crudos					
Livianos	428,1	309,6	288,11	235,31	249,13
Medianos	462	578,99	573,3	600,77	540,23
Pesados	166	160,29	218	223,97	212,92
Gravedad Promedio °API	26,4	25,84	25,32	24,61	25,07
Otros Insumos	117,7	115,51	124,48	119,86	252,65
TOTAL INSUMOS	1.173,80	1.164,15	1.203,89	1.179,91	1.254,93

El descubrimiento de nuevas reservas de crudos pesados y extrapesados tanto a nivel nacional como mundial, acompañada del descenso y agotamiento de los crudos convencionales han hecho necesario el desarrollo de nuevas tecnologías encaminadas a formular nuevos métodos para el tratamiento adecuado de los mismos. Al mismo tiempo se han implementado nuevas legislaciones ambientales que restringen la comercialización de los crudos a contenidos específicos de elementos contaminantes



como azufre, nitrógeno y metales, principalmente, que abundan en el petróleo pesado y extrapesado.

Estas nuevas especificaciones ambientales implementadas por los países de mayor consumo de petróleo, también incrementan las restricciones en cuanto a las emisiones de partículas en la refinería y para los combustibles usados en el transporte y para el calentamiento.

2.3 ACTA DEL AIRE LIMPIO

Mejor conocida como la “Clean Air Act” fue aprobada a principios de los setentas por el congreso estadounidense, siendo esta ley aplicada por la agencia de protección ambiental EPA, que representa los fundamentos del control de la contaminación atmosférica en Estados Unidos de Norteamérica [11].

El acta del Aire Limpio propone normas para cuatro contaminantes primarios (partículas, dióxido de azufre, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno) y para el contaminante secundario ozono. Hacia 1990 se realizaron enmiendas al acta que añadieron disposiciones para hacer frente a la lluvia ácida, el agotamiento del ozono en la atmósfera y la contaminación tóxica del aire [12].

El inciso específico del acta del aire limpio referido a la Prevención de la Contaminación y Control de Emisiones establece lo siguiente:

El administrador procederá a realizar una investigación básica en ingeniería y un programa de tecnología para desarrollar, evaluar y demostrar estrategias regulatorias y tecnologías para la prevención de la contaminación del aire. Dichas estrategias y tecnologías se desarrollarán dando prioridad a los contaminantes que representan un importante riesgo para la salud humana y el medio ambiente, y con oportunidades para la participación de la industria, grupos de interés público, los científicos, y otras



personas interesadas en el desarrollo de tales estrategias y tecnologías. Dicho programa deberá incluir los siguientes elementos:

- (1) **Mejoras en las estrategias regulatorias y las tecnologías para prevenir o reducir los contaminantes del aire, incluyendo óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, metales pesados, PM-10 (partículas), monóxido de carbono y dióxido de carbono, procedentes de fuentes fijas, incluidas las centrales de combustibles fósiles.**

Dichas estrategias y tecnologías incluyen las mejoras en la relación costo-eficiencia y las consecuencias a largo plazo de la reducción de contaminantes del aire, diferentes estrategias de control y no regulatorias tales como la conservación de energía, incluida la eficiencia del uso final, y el cambio de combustible a combustibles más limpios [13].

Otro punto importante que abarca esta ley es el referente a la Investigación relacionada con Vehículos y Combustibles, que establece lo siguiente:

El Administrador dará especial énfasis a la investigación y desarrollo de métodos nuevos y mejorados, que tengan aplicación en toda la industria, para la prevención y el control de la contaminación del aire resultante de la combustión de los combustibles. En cumplimiento de tal investigación y desarrollo él deberá:

- (1) Conducir y acelerar los programas de investigación dirigidos hacia el desarrollo de la mejora de las técnicas de costo-eficiencia para:
 - (A) El control de los subproductos de la combustión de los combustibles
 - (B) La eliminación de los contaminantes atmosféricos potencial de los combustibles antes de la combustión**
 - (C) Control de las emisiones procedentes de la evaporación de los combustibles,
 - (D) Mejorar la eficiencia de la combustión de combustibles a fin de disminuir las emisiones atmosféricas, y



- (E) La producción de nuevos combustibles o combustibles sintéticos que cuando sean usados, el resultado sea una disminución de las emisiones atmosféricas [13]

En la tabla 5, se muestra las especificaciones de azufre en gasolina de acuerdo a la ley de aire limpio y otras legislaciones ambientales en varios países que deben cumplirse en una línea de tiempo desde el año 2004 al año actual.

Tabla 5. Especificaciones de Azufre en Gasolina (ppm)

PAIS	2004	2005/2006	2010
EE.UU	120	30	30
U.E	150	50 (10)	10
Brasil	1000	400	80
Argentina	350	50	N/A
Corea del Sur	130	50	N/A

Fuente: Hart International Fuel Quality Center

Países como Venezuela con importantes reservas de crudos pesados y extrapesados, se han visto en la necesidad de profundizar el tratamiento para el procesamiento de sus reservas, con el fin de garantizar el abastecimiento de los productos demandados a nivel mundial y, además, asegurarse de que estos cumplan con cada una de las legislaciones ambientales impuestas por los grandes países



consumidores de petróleo. Para así poder fortalecer su economía que depende netamente de la actividad petrolera.

Muchas tecnologías se han desarrollado en estos ámbitos tanto catalíticos como no catalíticos, estas últimas no han tenido tanto auge debido a su poca selectividad y, a que no son capaces de generar una reformación profunda en los destilados pesados. Por otro lado, los procesos que se basan en el uso de un catalizador, como lo son el hidrotratamiento y el hidrocraqueo, a pesar de sus altos costos por las condiciones de reacción que se requieren, han sido la novedad en la actualidad, debido a que sí, se eligen bien las condiciones (tipo de catalizador, tipo de reactor, presión de hidrógeno, etc.) se puede lograr una alta conversión a los productos deseados y con un alto grado de selectividad.

2.4 HIDROTRATAMIENTO

El hidrotratamiento es un proceso de reformación catalítica, en el cual, las fracciones de crudo son tratados a presiones elevadas de hidrógeno y altas temperaturas. El hidrotratamiento se refiere a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación e hidrogenólisis, mediante los cuales se saturan los hidrocarburos insaturados y se remueve cerca del 90% de heteroátomos (S,N,O) y metales, de diferentes corrientes de petróleo dentro de una refinería.

La presencia de estas impurezas dentro del crudo, genera severas consecuencias en las diferentes estaciones o unidades que éste transita durante el proceso de refinación, causando envenenamiento de los catalizadores por deposición de metales o de coque, además de daños a los equipos y, por supuesto afectando la calidad de los productos finales. La eliminación de estas impurezas es un paso determinante durante el proceso de refinación, para poder garantizar la calidad de los productos que se comercializan en el mercado, los cuales deben cumplir con las medidas de control



ambiental respecto a los contenidos de azufre y de nitrógeno que causan la emisión de CO, SO_x, NO_x y de algunos hidrocarburos tóxicos, al ser usados en vehículos automotores, estas sustancias son las principales responsables de la lluvia ácida.

El hidrotratamiento se lleva a cabo usualmente en dos etapas, primero ocurre la reacción de hidrogenación de la molécula y posteriormente se da la reacción en la que se rompe el enlace carbono-heteroátomo por hidrogenólisis. El hidrotratamiento normalmente implica escasos cambios en la estructura molecular del sustrato, a diferencia de las reacciones de hidrocraqueo (HCR) que con frecuencia ocurren simultáneamente, en las cuales se observa una notable disminución en los tamaños de las moléculas tratadas. Típicamente se lleva a cabo previamente a los procesos como el reformado catalítico, para que el catalizador no sea contaminado por cargas no tratadas; es también usado previo al craqueo catalítico para reducir el contenido de azufre y mejorar el rendimiento de los productos.

El uso del hidrotratamiento para la conversión de cargas pesadas presenta varias ventajas frente a otros procesos usados para el mismo fin, entre ellas encontramos las siguientes: Alta conversión de residuales y crudos pesados, moderada presión de operación, baja producción de coque, alto rendimiento del producto líquido, moderado consumo de hidrógeno, alta remoción de metales pesados y genera un producto de hidrocraqueo estable [10]. Hoy en día el hidrotratamiento catalítico es ampliamente utilizado en la conversión de cargas pesadas y para mejorar la calidad de los productos finales.

En la industria de refinación petrolera las reacciones de hidrotratamiento son clasificadas de acuerdo a la severidad de las condiciones de operación que éstas requieran. Por un lado, con las condiciones más suaves encontramos las reacciones de hidropurificación cuyo principal objetivo es la remoción de heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales como V y Ni de las cargas petroleras, sin variar significativamente el rango de puntos de ebullición ni la distribución de tamaños de las



moléculas. En el otro extremo, con condiciones más severas se encuentran las reacciones de hidroconversión, proceso que comprende la transformación del peso molecular y de la estructura de la molécula reactante, con la finalidad de lograr una mayor disminución en el punto de ebullición de los destilados. Las moléculas grandes (fracciones pesadas) son convertidas mediante craqueo catalítico en moléculas más pequeñas (fracciones livianas).

A consecuencia de la cantidad de compuestos que contienen heteroátomos en el petróleo, se tiene la necesidad de un estudio detallado de las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de hidrotratamiento, en donde con el pasar del tiempo, el objetivo ha cambiado de solamente disminuir el tamaño de las moléculas más grandes en otras de menor peso molecular, a también convertir (remover) el azufre, el nitrógeno y los metales como níquel y vanadio, así como la saturación de los compuestos aromáticos polinucleares y además hacerlo con cargas de crudo menos manejables con respecto a su fluidez y con mayor cantidad de dichos heteroátomos contaminantes. [14]

2.5 REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

2.5.1 Reacciones de Hidrodesulfuración (HDS)

La Hidrodesulfuración es el proceso en el que el azufre es removido de los compuestos organosulfurados que están presentes en los destilados del petróleo y otras materias primas, a través del tratamiento con hidrógeno gaseoso (más de 200 atm de presión) a temperaturas comprendidas entre 300 y 450°C. Las condiciones de reacción dependen, en parte, del contenido de azufre del crudo, que típicamente esta en un rango de 0,2 a 4%. [15]



Los tipos de compuestos organosulfurados que se encuentran en el crudo son mostrados en la figura 1.

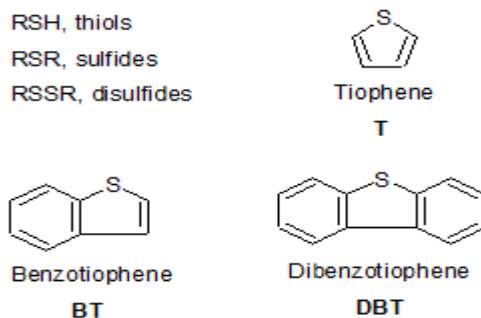
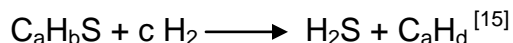


Figura 1. Tipos de compuestos organosulfurados en el petróleo^[15]

Estos compuestos reaccionan con el hidrógeno en presencia de un catalizador para formar el respectivo hidrocarburo con liberación de H₂S, de acuerdo a la siguiente ecuación:



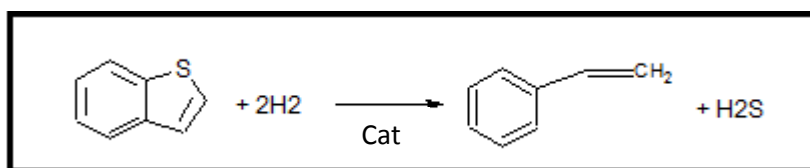
Los alquil y aril tioles (RSH), tioéteres (RSR') y disulfuros (RSSR) son sometidos a la hidrodesulfuración bajo condiciones suaves y por lo tanto son desulfurados más rápidamente que el tiofeno, que al ser un anillo aromático está estabilizado por efectos de resonancia. Son los tiofenos los que requieren de condiciones más severas de hidrotratamiento [16,17].

La reactividad de los sustratos frente a la hidrodesulfuración posee una dependencia crítica con el tamaño y la estructura del compuesto que contiene el átomo de azufre. Ha sido reportado que mientras más grande es la molécula, más baja es la reactividad de la misma [18]. Grupos sustituyentes adyacentes al átomo de azufre generalmente retardan la HDS. Mientras que grupos sustituyentes distantes del átomo de azufre generalmente incrementan la reactividad del sustrato frente a la HDS, efecto atribuido al aumento de la densidad electrónica sobre el átomo de azufre (efecto inductivo), estos mismos sustituyentes en posiciones adyacentes al átomo de azufre

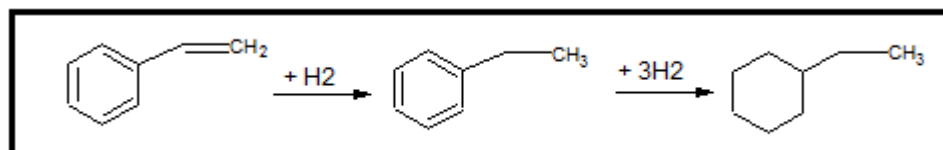


disminuyen la reactividad debido a un efecto estérico [19]. Mientras que los tiofenos, benzotiofenos y la mayoría de los dibenzotiofenos son desulfurados bajo condiciones comunes de hidrotratamiento, las futuras regulaciones requerirán la desulfuración de dibenzotiofenos relativamente no reactivos [20,21] que están sustituidos en las posiciones 4,6 tal como el 4,6-dimetildibenzotiofeno. Estos dibenzotiofenos estéricamente impedidos, representan un mayor desafío para los investigadores en HDS, ya que en el procesamiento de cargas reales se ha reportado que estas especies permanecen intactas hasta las últimas etapas de la HDS de un crudo ligero [21].

Por ejemplo, la hidrodesulfuración del benzotiofeno puede efectuarse como sigue:



La hidrodesulfuración puede ser aun más intensa y alcanzar el doble enlace del radical olefínico, transformando el estireno en un etilbenceno, o también producir la hidrogenación del anillo bencénico.



Además, puede producirse la hidrogenación de otras sustancias con dobles o triples enlaces que integren la carga de alimentación. Esta excesiva hidrogenación de enlaces no saturados perjudica la calidad del producto y eleva el costo del proceso. La reacción puede controlarse mediante la selectividad del catalizador y condiciones apropiadas de temperatura y presión [22].

En la literatura han sido sugeridos dos mecanismos de reacción alternativos para la formación del butano de la HDS del tiofeno como se describe en la figura 2

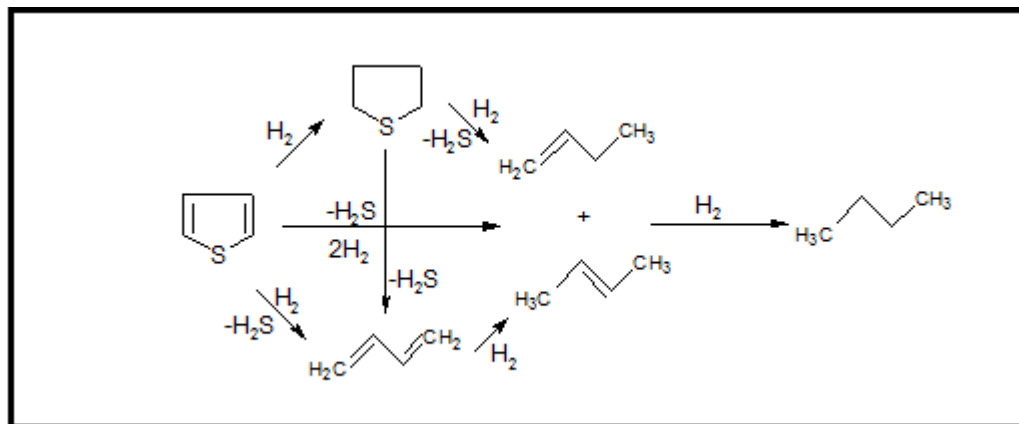


Figura 2. Posibles vías de reacción para la HDS del tiofeno [23]

Uno de los mecanismos propone que el paso inicial de la reacción es la ruptura del enlace C-S y está sustentada en la presencia del butadieno y la ausencia de tetrahidrotiofeno en los productos de reacción obtenidos en estudios realizados a presión atmosférica. Varios autores han propuesto que esta es la principal ruta para la reacción [24]. También se ha sugerido que ocurre con alta probabilidad un paso que involucra una hidrogenación parcial previo a la ruptura del enlace C-S [25]. Se ha propuesto por último una vía directa para la hidrodeshulfuración del tiofeno a butano a través de un mecanismo concertado de hidrogenación y ruptura simultánea del enlace C-S sobre la base de la ausencia del tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa [26].

Las razones por las que el azufre es removido de los crudos, no es solo para reducir la cantidad de óxidos de azufre (SO_x) que se liberan a la atmósfera durante la combustión de los combustibles hidrocarburados, sino también para reducir el envenenamiento por azufre de los catalizadores metálicos usados para la producción de gasolina con altos niveles de octano.

Bajo las condiciones de HDS, la remoción de nitrógeno y oxígeno de los componentes orgánicos dentro de los crudos también ocurre. Estos procesos se conocen como hidrodeshnitrogenación (HDN) e hidrodeshoxigenación (HDO).



2.5.2 Reacciones de Hidrodesnitrogenación (HDN)

La Hidrodesnitrogenación es el proceso en el que el nitrógeno es removido de los compuestos organonitrogenados que están presentes en los destilados del petróleo y otras materias primas, a través del tratamiento con hidrógeno gaseoso y en presencia de un catalizador. Para generar el hidrocarburo correspondiente y liberar amoníaco, según la siguiente ecuación:



La remoción de nitrógeno es llevada a cabo con el fin de reducir las emisiones de óxidos nitrosos que se producen a partir de la quema de combustibles, y para prevenir el envenenamiento por aminas básicas de los catalizadores de zeolitas usados para generar moléculas más pequeñas de gasolina a partir de hidrocarburos más grandes. Típicamente los niveles de nitrógeno en los crudos son solo de 0,1 a 0,9% en peso [15].

A diferencia de la HDS, en la cual la hidrogenación completa del anillo que contiene el átomo de azufre no es necesaria. Una variedad de estudios de reactores catalíticos indican que los anillos heterocíclicos insaturados que contienen un átomo de nitrógeno, deben ser saturados antes de que ocurra el clivaje del enlace C-N [15]. Este hecho puede estar atribuido a que la energía necesaria para romper un enlace C-N con carácter aromático es mayor que la necesaria para romper un enlace alifático C-N, relativamente más débil. Las reacciones de hidrogenación están sujetas a un equilibrio reversible mientras que las reacciones de hidrogenólisis de enlaces C-N son esencialmente irreversibles bajo las condiciones de operación normalmente empleadas.

Las aminas saturadas se someten a la HDN rápidamente, mientras que la tasa global de HDN en compuestos nitrogenados aromáticos está determinada por el rendimiento de la hidrogenación de dichos anillos insaturados. La tasa de HDN decrece según el siguiente orden [23]:



Estudios de HDN de compuestos nitrogenados heterocíclicos han mostrado que la principal vía de reacción contempla: hidrogenación del anillo que contiene el átomo de nitrógeno, ruptura de un enlace C-N y formación de una amina intermediaria e hidrogenólisis de la amina para generar un hidrocarburo y amoníaco.

En la figura 3 se muestran algunos ejemplos de reacciones de HDN sobre moléculas aromáticas:

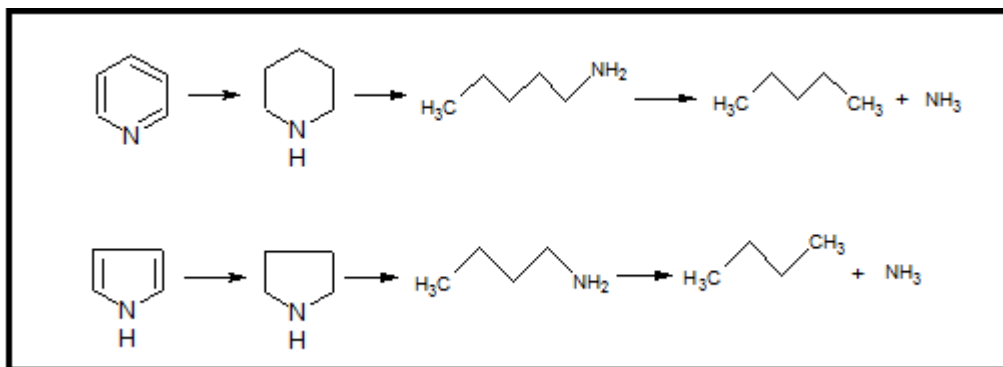


Figura 3. Vías de reacción para la HDN de piridina y pirrol [23]

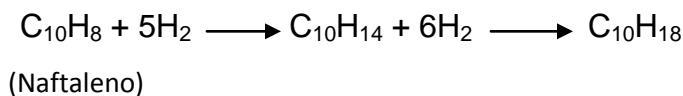
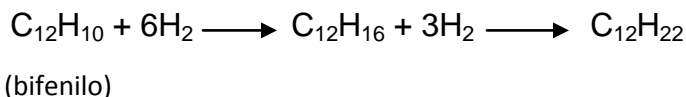
2.5.3 Reacciones de Hidrogenación (HYD)

Los procesos de hidrogenación involucran la adición de hidrogeno, en presencia de un catalizador, a altas presiones y temperaturas, sobre moléculas para dar lugar a infinidad de productos. La hidrogenación es un proceso muy utilizado en una gran



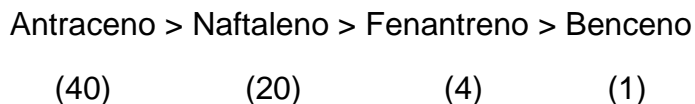
variedad de industrias: petroquímica, carboquímica, petróleo, industrias de aceites y grasas, amoníaco, etc.

Sabatier, a comienzos de siglo, fue uno de los primeros investigadores que estudió en forma sistemática la hidrogenación de compuestos olefínicos y aromáticos [22].



En la industria petrolera, el proceso de hidrogenación es usado para saturar los compuestos aromáticos y poliaromáticos que se encuentran en las corrientes de la refinería, principalmente porque éstos tienden a ser contaminantes y afectan la calidad del producto final. También las olefinas y diolefinas son hidrogenadas para evitar que polimericen. La hidrogenación de olefinas es relativamente sencilla, llevándose a cabo a una atmósfera de presión de hidrógeno. La reactividad normalmente disminuye debido a la presencia de sustituyentes adyacentes al doble enlace. La hidrogenación de aromáticos por otro lado, requiere de condiciones de reacción más severas, debido a la estabilidad que el efecto de resonancia le confiere a estas moléculas, y parcialmente debido al estrecho equilibrio de presión y temperatura empleada.

Se ha encontrado el siguiente orden de reactividad relativa para la hidrogenación de un anillo, en estudios de hidrogenación de compuestos poliaromáticos sobre catalizadores sulfurados de NiMo/Al₂O₃: [24]



Los números entre paréntesis representan las constantes de conversión relativas. Entonces a medida que un compuesto aromático posee más anillos, su hidrogenación

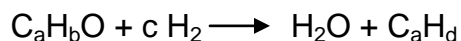


tiende a ser más favorecida, tal y como se evidencia con los valores de las constantes, siendo mayor para el antraceno que contiene 3 anillos y disminuyendo progresivamente con el naftaleno (dos anillos) y el benceno. Observamos que a pesar de que el fenantreno posee tres anillos al igual que el antraceno, la disposición espacial de los mismos, hace que este sea menos reactivo ya que el sistema tiene una baja densidad electrónica, lo que conduce a una fuerza de adsorción baja de la molécula.

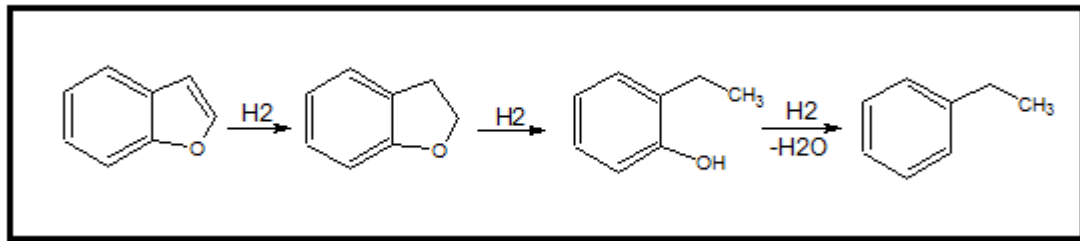
2.5.4 Reacciones de Hidrodesoxigenación (HDO)

Aunque el contenido de oxígeno en los crudos de petróleo es usualmente bajo (<0,1%), es mayor en otras sustancias tales como el aceite de esquisto, las arenas de alquitrán y el carbón líquido. Los tipos de compuestos orgánicos oxigenados que han sido estudiados bajo condiciones catalíticas son principalmente fenoles y furanos [15]. La reactividad de los compuestos oxigenados que pueden ser encontrados en el crudo, varía considerablemente. Los éteres son relativamente fáciles de convertir mientras que los furanos son los que requieren condiciones más fuertes.

Los oxigenocompuestos reaccionan con el hidrógeno en presencia de un catalizador para generar agua, tal y como se muestra en la ecuación:



Las reacciones de HDO ocurren bajo las condiciones de hidrotratamiento, sin embargo la remoción del oxígeno no es una meta de este proceso. Tal y como en el caso de la HDS, en la HDO la remoción del oxígeno puede darse antes o después de la hidrogenación del anillo aromático. Un ejemplo de una reacción de HDO que procede a través de la hidrogenación inicial, es la del benzofurano [25]. Los pasos en esta reacción son similares a aquellos de la HDS del benzotiofeno.



Los crudos convencionales, o las fracciones obtenidas de ellos, contienen cantidades muy pequeñas de O₂. En la mayoría de los casos el contenido de oxígeno ni siquiera se reporta y puede estar bien por debajo de los límites de detección de las técnicas analíticas existentes. El contenido de O₂ puede, sin embargo, aumentar con la exposición de los líquidos al aire.

2.6 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia capaz de acelerar o retardar una [reacción química](#), permaneciendo éste mismo inalterado. Estos elementos deben poseer características diferentes, acordes a la actividad que deben realizar dentro de un proceso que contenga una o varias reacciones químicas. En general los catalizadores son evaluados de acuerdo a los siguientes parámetros:

- *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 [26].

2.6.1 Catalizadores de hidrotratamiento

Los catalizadores de hidrotratamiento están diseñados específicamente para el tipo de reacción donde serán utilizados, por ejemplo HDS, HDM, HYD, etc. En general los catalizadores para el hidroprocesamiento deben proveer un alto rendimiento y una elevada relación conversión/ costo.

Los catalizadores usados para el hidroprocesamiento de crudos, son sulfuros de cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno, soportados. Los cuales tienen una variedad de estructuras de poros y dispersión activa de metales (sitios activos). La propiedad más importante para los catalizadores de hidroprocesamiento es el diámetro de poro, porque los crudos contienen moléculas muy grandes de asfaltenos, y quelatos de metal, como las porfirinas; que bajo las condiciones de reacción se depositan como sulfuros de metal (Ni_3S_2 , V_3S_2 y V_3S_4) sobre el catalizador. Estos metales depositados envenenan el catalizador al disminuir los sitios activos del mismo, dificultando el transporte de las moléculas reactivas y eventualmente tapando los poros [27].

En términos generales un buen sólido catalítico usado para el tratamiento de crudos pesados debe poseer las siguientes características:



- Una extensa estructura macroporosa, que permita el acceso de las especies con alto peso molecular, con la finalidad de prevenir una rápida desactivación del catalizador.
- Una buena actividad y estabilidad que permita una mayor eficiencia en los procesos de HDS y HDN.



III. ANTECEDENTES

Con el fin de diseñar nuevos catalizadores que sean capaces de cumplir con las actuales exigencias para el procesamiento de crudos, se han desarrollado una gran cantidad de trabajos de investigación sobre reacciones de hidrotratamiento aplicadas a moléculas modelo, usando catalizadores promovidos por metales de transición. Con la finalidad de estudiar y conocer cual catalizador presenta la mayor actividad para una determinada reacción, así como explorar cual es la combinación de elementos que presente el mayor efecto sinérgico y obtener cual es la relación atómica óptima de dichos elementos.

Una nueva orientación para el diseño de catalizadores más eficientes consiste en la adición de pequeñas cantidades de vanadio a catalizadores convencionales de NiMo. En este ámbito solo algunos estudios sobre el uso de catalizadores de vanadio en reacciones de hidrotratamiento han sido reportados.

Rankel y Rollman llevaron a cabo un estudio donde mostraron que el sulfuro de vanadio depositado era activo, sin embargo menos activo que el catalizador soportado CoMoS, para el hidrotratamiento [28]. En este mismo sentido, Asaoka y colaboradores afirmaron que el V_3S_4 depositado durante la reacción de hidrodeshmetalización, presenta una actividad autocatalítica para la HDM y para la reacción de hidrodeshasfaltización [29].

Por otro lado, la actividad en hidrogenación del tolueno de catalizadores NiMo, incrementa con el depósito progresivo de vanadio [30], proponen que la fase bimetálica VMoS presenta un efecto sinérgico. Por su parte, Yumoto y colaboradores [31] compararon la actividad de un catalizador NiMoS/ Al_2O_3 utilizado a lo largo de un año, en un proceso comercial, con un catalizador modelo con el mismo contenido de Ni y V. El catalizador agotado (2,7% en peso de V) perdió casi la totalidad de su actividad



inicial, sea cual sea la reacción con hidrógeno (HYD, o HDS HDN), pero recupero su actividad después de la quema del coque depositado. Estos autores concluyen que la desactivación es principalmente debida al depósito de coque y no al vanadio.

Lacroix y colaboradores [32], prepararon sulfuros de vanadio a partir de una tio-sal (tetratiovanadato de amonio) y obtuvieron que la actividad era igual o ligeramente mayor que la de los sulfuros de Mo y W en la HDS del dibenzotiofeno y en la hidrogenación del bifenilo. Siendo esto concordante con los resultados obtenidos para el sulfuro de vanadio el cual tiene una actividad intrínseca de hidrogenación del tolueno 1.5 veces mayor que el MoS_2 a altas presiones [33]. Otros estudios han mostrado que los sistemas Ni-V no soportados, son 10 veces más activos en la HDS del tiofeno que el VS_x puro, y siete veces más activo que el MoS_2 [34,35].

El soporte de los catalizadores tiene una importancia relevante; se encontró que la alúmina y los catalizadores de vanadio sílice-soportados difieren en su dispersión. El vanadio en alúmina tiene una dispersión mayor que en sílice; este efecto de dispersión es claramente notable en la actividad catalizadora, además para los catalizadores de vanadio alúmina-soportados se encuentra una selectividad superior de hidrogenación que para catalizadores soportados en sílice [36]. El vanadio soportado sobre sílice o alúmina, resultó ser un catalizador muy eficiente, siempre y cuando el vanadio se encuentre en su forma sulfurada [37].



IV. OBJETIVOS

Objetivo General

Estimar la actividad catalítica de sistemas soportados de V-NiMo hacia las reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación e hidrodesnitrogenación, empleando moléculas modelo.



V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos

A continuación se muestra una tabla con los reactivos utilizados para la síntesis de los catalizadores y para las reacciones de HDS, HDN e HYD

Tabla 6. Reactivos utilizados en la síntesis y ensayo de los catalizadores

Reactivo	Pureza (%)	Casa Fabricante
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Riedel-de-Häen
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	99	Riedel-de-Häen
$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{V}$	97	Aldrich
$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99,5	Riedel-de-Häen
H_3PO_4	85%	Merck
C_7H_8	99,7	Riedel-de Haën
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	99,9	Baker Chemical
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	99	Merck
CS_2	99,9	Riedel-de Haën
H_2	99,9	AGA
Alúmina CK-300 (Estrudado 1/8 plg)	-	Rhone-Poulanc
Cat NiMo/Al ₂ O ₃ TK-545	-	Haldor-Tøpsoe



5.2 Dopado del Soporte de Alúmina

Para el dopado del soporte que consiste de gamma-alúmina estrudada marca Rhone Poulanc con área específica de $255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ fue sometida a molienda en un mortero y luego tamizada hasta obtener un tamaño de partícula entre 30 y 60 mesh, seguidamente fue secada en la estufa a 150°C por 6h y luego fue calcinada en una mufla a 500°C por un lapso de 8h. El dopado de la alúmina consistió en la adición de Zn y fósforo, en ese orden respectivamente, con la finalidad de prevenir la formación de espinelas de níquel y aumentar la acidez superficial (OH-superficiales).

La adición de Zn se hizo mediante el método de impregnación por humedad incipiente, utilizando una solución de $\text{Zn}(\text{SO}_4)$ al 2% en peso, luego se procedió a su secado en la estufa a 150°C por 6h y por último fue calcinada en la mufla a 500°C por 8h. Para el añadido del fósforo se utilizó una solución de ácido fosfórico al 5% en peso e igualmente se secó a 150°C por 6h y se volvió a calcinar a 500°C por otras 8h.

5.3 Síntesis de los Catalizadores

Los catalizadores NiMo soportados con diferentes contenidos de vanadio fueron sintetizados con el método de impregnación por humedad incipiente.

El catalizador base Mo-soportado fue preparado por impregnación del soporte Alúmina (Zn/P) con una solución de heptamolibdato de amonio, empleando un reflujo de 4 días en un medio ligeramente ácido, a un pH entre 4.5 y 5, posteriormente fue secado a 150°C por 6h y calcinado a 500°C por 12h.

El catalizador Ni-promovido se preparó siguiendo el método de impregnación secuencial del catalizador Mo-alúmina dopada, con una solución acuosa de nitrato de níquel (secado a 150°C y calcinado a 500°C).



El catalizador V-promovido fue preparado por impregnación del NiMo/Al₂O₃, empleando un rotaevaporador, con una solución etanólica de vanadil acetilacetato con las concentraciones necesarias para obtener los contenidos nominales del óxido metálico: 0,5 – 2,0% en peso. Las muestras fueron nombradas como NiMo-V(X)/Al₂O₃, donde X corresponde el contenido nominal de vanadio. Las muestras secas fueron calcinadas a 500°C por 12h.

5.4 Caracterización de los catalizadores

5.4.1 Análisis Químico

El contenido elemental de Ni, Mo y V de todos los catalizadores preparados fue determinado en un equipo FISON S EA 1108 (IVIC) mediante el método de plasma inductivamente acoplado (ICP).

5.4.2 Área Específica (BET)

Las propiedades texturales (área superficial y las distribuciones de los tamaños de poro) de los soportes y de los catalizadores fueron determinadas mediante absorción de nitrógeno a 77 K en un equipo ASAP 2010c (IVIC), con la finalidad de proporcionar un valor estimado del área de contacto de los sitios activos del catalizador con la mezcla reaccionante.

5.4.3 Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados, se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance con exploración de 2 a 89 ° (2θ) a una velocidad de 0,028 s⁻¹ mediante la radiación de una fuente de Cu K (λ = 0.154056 nm).



5.5 Diagrama y funcionamiento de la unidad de hidrotratamiento

En los análisis de reactividad catalítica se empleó un sistema en acero inoxidable que opera en flujo continuo y alta presión de hidrógeno. En la figura 5 se muestra el diagrama de flujo de proceso del equipo utilizado.

La mezcla de la alimentación entra al sistema mediante la corriente 1, la cual es recirculada mediante una bomba pistón a alta presión hasta obtener el caudal másico adecuado, y es dirigida al reactor al abrir la válvula v1. La corriente 2 compuesta de hidrógeno es previamente sometida a un control de presión hasta alcanzar las condiciones requeridas y entra en contacto con la corriente 1 al abrir las válvulas v5 y v6. Ambas corrientes se unen en una corriente 3 que al abrir la válvula v7 entra al reactor de flujo continuo de 30cm de longitud y 1cm de diámetro el cual se cargó con 0,3 g de catalizador, en el resto del volumen del reactor se utilizaron perlas de cerámica, carborundum (transferencia de calor) y lana de vidrio, a su vez el reactor se encuentra dentro de un horno. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4 que pasa a través de un condensador y luego por un separador de gases, donde resulta la corriente 5 que es enviada hacia una válvula micrométrica en cuya salida encontramos la separación de la corriente de productos, la válvula 9 que se encuentra abierta la mayoría del tiempo conduce a la trampa de KOH donde son neutralizados los gases producidos, al abrir la válvula 10 se toman las muestras gaseosas que serán inyectadas en el cromatografo para hacer el seguimiento de los productos de la reacción y con la apertura de la válvula 11 se determina el flujo de la corriente.

5.6 Pre-sulfuración del catalizador y reacciones en estudio (HDS, HDN e Hidrogenación)

La pre-sulfuración del catalizador es el paso previo a todas las reacciones, y a continuación se detalla la tabla 7, con las condiciones de trabajo para cada reacción.



Todas las reacciones fueron ensayadas en la unidad de hidrotratamiento descrita anteriormente.

Tabla 7. Condiciones de trabajo para las reacciones ensayadas

Reacción	Mezcla de reacción	Presión (psi)	Temp. (°C)	Flujo H ₂ (mL/min)	Duración (h)
Presulfuración	10% CS ₂ /heptano	Atmosférica	350	60	2
HDS	10% tiofeno/heptano	500	350	60	4
HDN	10%piridina-2%CS ₂ /heptano	500	350	45	4
Hidrogenación	30%tolueno-2%CS ₂ /heptano	100	350	60	4

Para cada una de las reacciones ensayadas, se realizó un blanco donde se utilizó la γ -alúmina dopada para cargar el reactor.

5.7 Análisis de los Productos de Reacción

El análisis de los productos se llevó a cabo por cromatografía de gases en un equipo HP modelo 6890 (fig. 5) equipado con una columna HP-5 (Crosslinked 5% PH-ME-Siloxane, 30m x 0.32mm x 0.25 μ m, película delgada) y un detector de ionización de llama (FID) la cual fue utilizada para el análisis de los productos de HDN y de hidrogenación, mientras que para el seguimiento de la reacción de HDS se utilizó una



columna Supelco, SPB™-S (columna de sílice fundida, 24032, 15m x 0,25mm x 0,25 μm) utilizando el mismo detector FID.

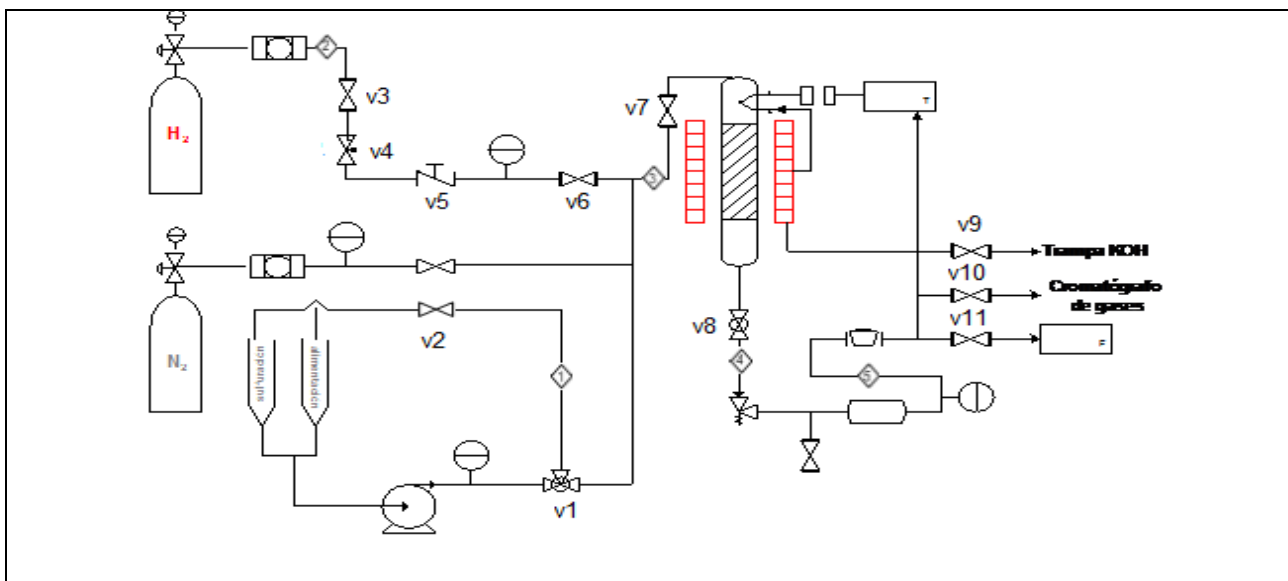


Figura 4. DFP de la unidad de hidrotreatmento donde se llevaron a cabo las reacciones de HDS, HDN e Hidrogenación sobre moléculas modelo



Figura 5. Cromatógrafo de Gases empleado para el seguimiento de las reacciones de HDS, HDN e hidrogenación



Figura 6. Equipo de Hidrotreatmento utilizado para el ensayo de las reacciones de HDN, HDS e hidrogenación



VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Análisis de los Catalizadores

En esta sección se mostrarán los resultados de los diferentes análisis realizados a los catalizadores. Los catalizadores serán nombrados de la siguiente manera NiMo-V(X) donde X representa el valor porcentual del contenido de vanadio. Todos los catalizadores fueron sintetizados sobre gamma alúmina por lo cual su representación se omite.

6.1.1 Análisis Químico y Área Específica BET

Tabla 8. Resultados de la caracterización de los catalizadores

Catalizador	Análisis Químico			Área Específica (m ² .g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Acidez Total (mmol.g ⁻¹)
	%Ni	%Mo	%V			
γ-Alúmina	-	-	-	255		62,0
NiMo	2,87	11,01	-	193	0,94	87,2
NiMo-V(0,5)	2,67	10,89	0,36	194	0,84	83,1
NiMo-V(1,0)	2,58	10,59	0,89	191	0,84	79,6
NiMo-V(1,5)	2,43	10,62	1,34	186	0,71	77,0
NiMo-V(2,0)	2,39	10,70	1,66	179	0,74	73,7



El análisis químico presentado en la tabla 8 arroja los datos del contenido metálico sobre los catalizadores sintetizados. El porcentaje promedio del contenido de níquel es aproximadamente 2.6% el cual está muy cercano al valor nominal deseado de 3%. Por otro lado el contenido de molibdeno es aproximadamente 11% lo cual difiere un poco del valor nominal de 13%, sin embargo al igual que el contenido del níquel el margen de error entre los valores reales y nominales se encuentra dentro de 10% permitido. En cuanto al contenido de vanadio, se tiene que los porcentajes logrados varían entre 0.4% y 1.7%, los cuales se aproximan a los valores propuestos entre 0.5% y 2%, no habiendo una diferencia mayor al 10% entre ellos. También se puede observar que existe una correlación entre el incremento del contenido de vanadio en los catalizadores y la disminución del contenido del molibdeno y de níquel en los mismos, esto se debe principalmente a que existe, durante la impregnación de los metales en fase acuosa, una competencia entre dichos metales por los sitios activos del soporte, con el método de impregnación secuencial los átomos de Mo y Ni ya adsorbidos sobre el soporte pueden salir del mismo por la presencia del vanadio que puede ocupar los sitios activos que éstos ocupaban al inicio.

En la tabla 8 se muestran los resultados del área específica. La γ -alúmina utilizada como soporte tiene un área específica característica de $255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y se puede observar que hay una disminución considerable del área hasta un valor de $193 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La cual esta debida a la adición de fósforo, níquel y molibdeno que ocupan gran parte de los sitios activos de la alúmina, causando la disminución del área de superficie.

Por otro lado, al aumentar el contenido metálico con la adición de vanadio se obtiene que la disminución del área esta en un rango de error menor al 10% lo que nos indica que se logró una buena dispersión de la fase metálica sobre la superficie del soporte. Ha sido sugerido que la presencia de bajas cantidades de fosforo influyen



fuertemente en la impregnación del molibdeno y además parece incrementar la dispersión de este metal [38]. Esto se debe a que la presencia de fosforo genera más sitios ácidos OH sobre el soporte proporcionándole mas lugares activos al molibdeno para que este pueda adsorberse sin formar acumulación del metal sobre la superficie. Se puede decir entonces que para catalizadores que tienen una buena dispersión de la fase metálica hay menos poros obstruidos por los metales y por lo tanto las áreas de superficie se mantienen altas, tal y como se observa para nuestros catalizadores.

Para las categorías de volumen de poro y acidez total se observa una tendencia de disminución a medida que el contenido metálico aumenta. Esta tendencia se debe a que los átomos metálicos impregnados ocupan los sitios ácidos del soporte. También se tiene que el valor de acidez de la γ -alúmina antes del dopado es de 62 mmol.g^{-1} y luego hay un incremento de casi 20 unidades en la misma, lo que puede atribuírsele a la adición del fosforo ya que éste, como fue mencionado anteriormente, genera más sitios ácidos OH en la superficie del soporte. También ha sido encontrado que el zinc y los fosfatos presentes, bloquean los sitios de absorción del níquel sobre la alúmina y por lo tanto reduce la fracción de aluminatos de níquel formados los cuales son catalíticamente inactivos, permitiendo que haya más níquel disponible para ser incorporado en los bordes de los cristales MoS_2 [39], contribuyendo a la formación de la fase sinérgica NiMoS y por lo tanto a un incremento en los sitios ácidos Brönsted del catalizador los cuales incrementan la reactividad del mismo.



La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en la superficie del catalizador. Fue empleada sobre un par de catalizadores: el primero sin vanadio y en aquel con mayor contenido de V, es decir, el NiMo (Fig. 7) y el NiMo-V(2,0) (Fig. 8) a fin de comparar las señales obtenidas para determinar las correspondientes a la especie de vanadio presente sobre el catalizador. Sin embargo los dos espectros obtenidos muestran patrones de difracción muy similares con señales a valores 2θ iguales a: 37, 45 y 67 los cuales según la ficha JCPDF N° 81-1468 son las señales características de la fase γ -alúmina. Este fenómeno ha sido reportado por varios investigadores que manifiestan que la principal causa del mismo se debe a la naturaleza de las fases activas sobre la alúmina, las cuales tienden a estar altamente dispersas. También afirman que las líneas de XRD características de las fases metálicas activas sobre catalizadores soportados en alúmina solo se observan en casos especiales en que haya habido un crecimiento de cristales de las fases formadas o que las cantidades de metales impregnados sobre el soporte sean elevadas [14].

Ratsanamy [40] explica que la ausencia de las señales de las fases metálicas puede indicar dos cosas, la primera es que no se encuentren presentes ninguna especie de Ni, V y Mo en sus fases oxídicas o en forma sulfurada y, la segunda mucho más probable es que estas fases si se encuentren presentes pero posean una estructura en que las dimensiones de los cristales formados sean menores a 4nm.

Entonces en base a estas aseveraciones solo se puede afirmar que para los catalizadores estudiados se logró una buena dispersión de las fases metálicas, lo cual favorece la acidez y por lo tanto la actividad del catalizador para las reacciones de hidrotratamiento, indicando que el método de preparación utilizado es adecuado.

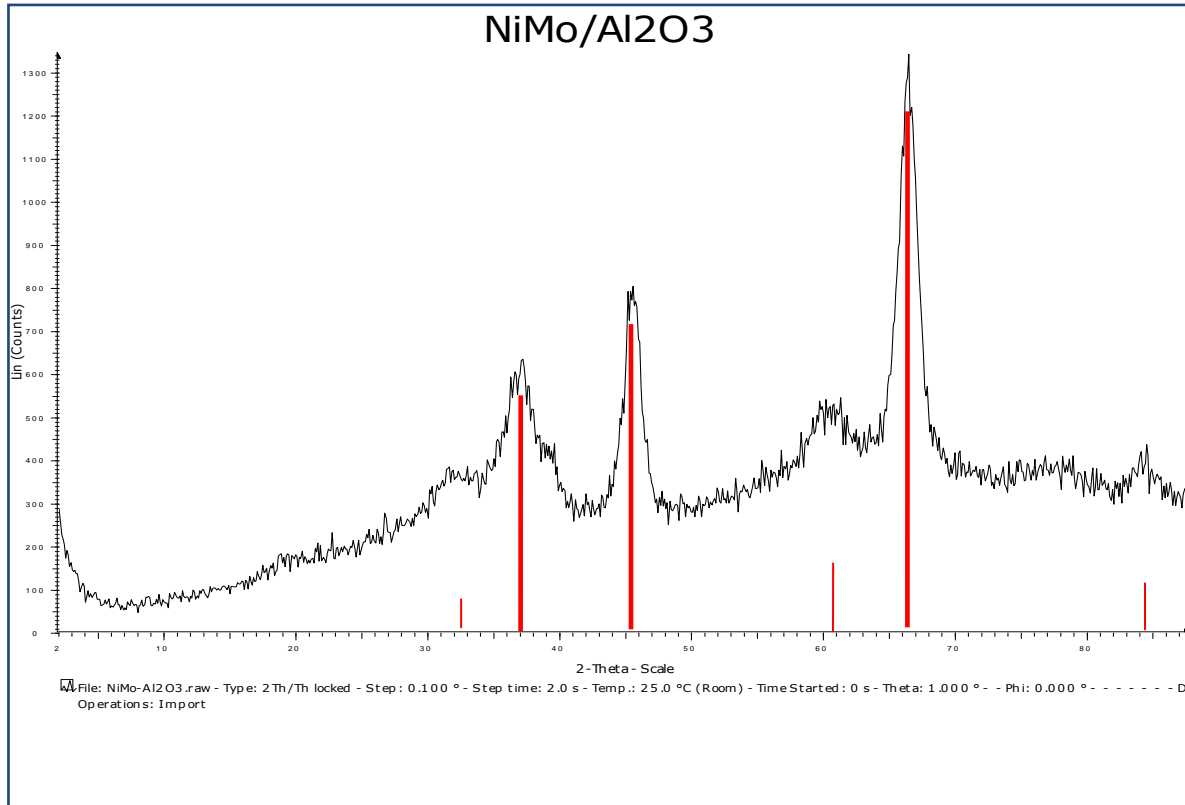


Figura 7. Difractograma del catalizador NiMo/Al₂O₃

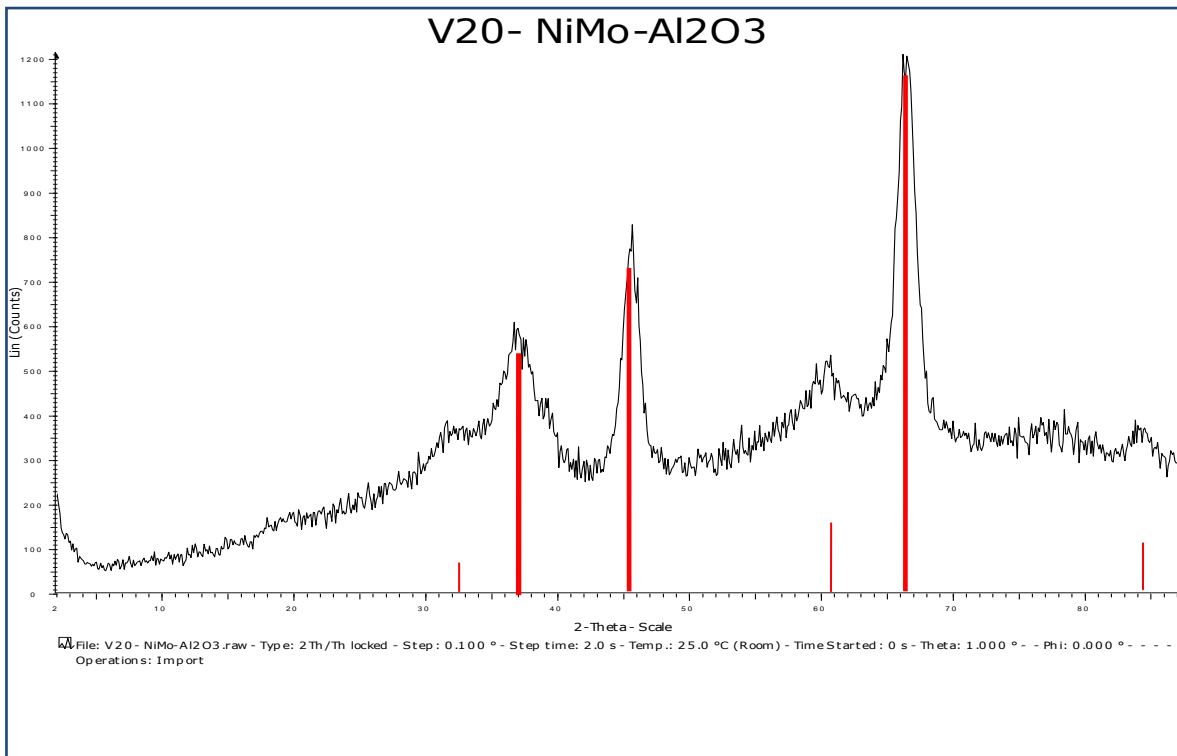


Figura 8. Difractograma del catalizador NiMo-V(2,0)/Al₂O₃

6.2 Reacciones de Hidrotratamiento

Para ensayar la reactividad de los catalizadores se realizaron diversas corridas experimentales para la hidrodesulfuración de tiofeno, hidrodesnitrogenación de piridina e hidrogenación de tolueno.

6.2.1 Hidrodesulfuración de tiofeno

En esta serie de reacciones se encontraron conversiones que van desde 50% hasta 100% (Figura 9). La tendencia indica que a medida que se incrementa la cantidad de vanadio en los catalizadores las conversiones aumentan, evidenciándose un máximo



para el catalizador NiMo-V(1.5), con el último catalizador se observa una caída en la conversión con respecto a su similar más cercano, sin embargo los valores siguen por encima del logrado con el catalizador NiMo. Por otro lado se tiene que la conversión lograda con el catalizador comercial TK-437 es la menor. Esto es indicativo de que la incorporación de vanadio mejora la actividad de los catalizadores NiMo para la HDS. Betancourt [34,35] explica que la presencia del vanadio afecta ligeramente la fase MoS_2 induciendo a la formación de una MoS_2 de diferente morfología y que el sulfuro de vanadio incorporado puede inducir a un efecto sinérgico de un sulfuro metálico binario, es decir, la formación de una nueva fase activa que puede catalizar la reacción de HDS.

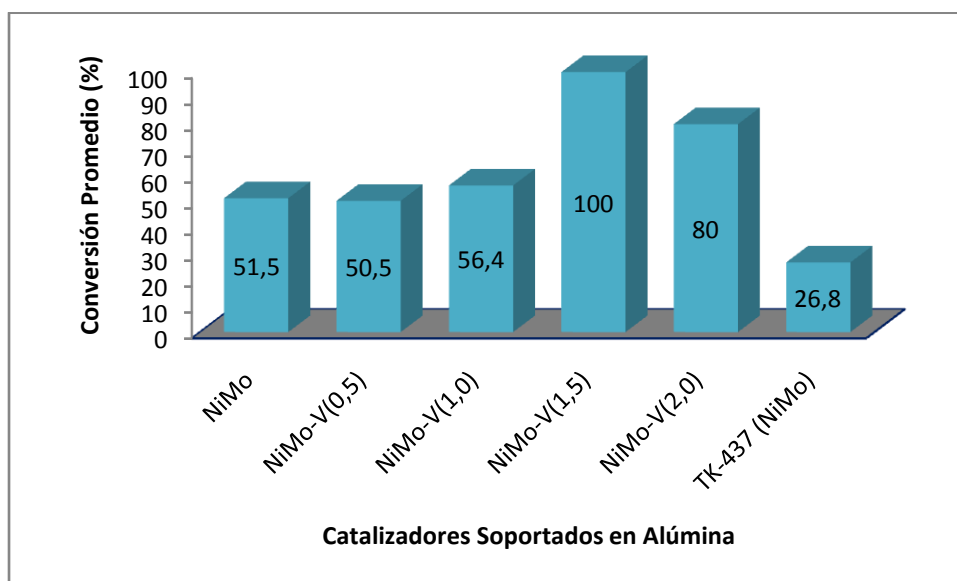


Figura 9. Promedio de Conversiones para los catalizadores en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno.

En los resultados se observa la producción de compuestos C_4 , butano, 1-buteno, cis y trans-buteno, los cuales son productos de hidrogenólisis. Sin embargo debido a



limitaciones del equipo y del método de análisis utilizado no puede identificarse con exactitud cada compuesto por separado. No se observó la generación de tetrahidrotiofeno con ningún catalizador, es decir que estos sólidos se caracterizaron por poseer mayor actividad hidrogenolizante que hidrogenante.

La ausencia de THT en la fase gaseosa es evidencia de que el mecanismo de HDS pudo haber ocurrido vía DDS, es decir, hidrodeshulfuración directa. Como fue mencionado anteriormente, la modificación de la morfología de la fase MoS₂ ocasionada por la presencia de vanadio, favorece la formación de una superficie de azufre parcialmente coordinada, cuyos sitios activos tienden a ser más propicios para que la HDS ocurra vía desulfuración directa [34,35]. Estos nuevos sitios pueden ser descritos como vacancias aniónicas formadas en la arista del átomo de molibdeno, donde la adsorción de la molécula de tiofeno a través del átomo de azufre se ve favorecida por cuestiones de efectos estéricos.

Las reacciones de HDS que ocurren vía DDS normalmente transcurren en dos etapas, en primer lugar se da la ruptura del enlace C-S obteniéndose productos C₄ insaturados que luego son sometidos a hidrogenación [41,42]. Sin embargo ha sido probado que las dos rutas paralelas que ocurren durante las reacciones de HDS, es decir hidrogenación y DDS poseen el mismo tipo de intermediario parcialmente hidrogenado, a partir del cual la reacción puede proseguir vía HYD o DDS [43,44,45,46]. En este ámbito, Startsev [47], para explicar la ausencia de THT en sus productos de reacción propone un esquema para la hidrogenólisis de tiofeno sobre catalizadores sulfurados que consta de 6 etapas (figura 10), en las que las moléculas de tiofeno son inicialmente adsorbidas, luego son hidrogenadas, para posteriormente producirse el clivaje del enlace C-S y por último ocurre la desorción de los productos generados, C₄ y H₂S hacia la fase gaseosa.

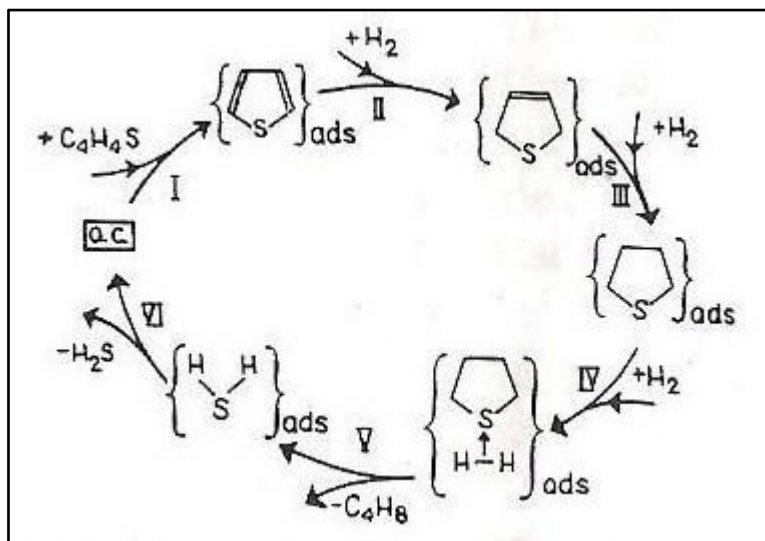


Figura 10. Esquema propuesto para la hidrogenólisis de la molécula de tiofeno [48]

6.2.3 Hidrogenación de Tolueno

En este grupo de reacciones las conversiones obtenidas varían entre 27% y 47% aproximadamente (Figura 11). Se observa una tendencia de aumento en la conversión con el aumento en el contenido de vanadio, pero hay una caída en los catalizadores con mayor contenido del metal, 1.5% y 2%. Con el catalizador comercial se logró una conversión de 46,1% que es comparable con la obtenida para el catalizador NiMo-V(1,0). Los resultados indican que el vanadio afecta positivamente la actividad de catalizador para la hidrogenación de tolueno, lo cual concuerda con la postulación de la formación de una nueva fase sinérgica con mayor actividad intrínseca para las reacciones de HYD y HDS.

Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos en HDS, la caída en la actividad de hidrogenación al aumentar el contenido de vanadio está por debajo de los



valores logrados con el catalizador NiMo-V(0). Dejonghe [30] propone que la incorporación de vanadio sobre sistemas bimetálicos NiMo conducen a la formación de una fase V-Mo-S con el progresivo reemplazo del Ni por V y afirma que esta fase es menos activa que la fase Ni-Mo-S para la hidrogenación de tolueno. También menciona que el desplazamiento total del Níquel corresponde a un porcentaje de 1,4 en peso de vanadio, y a partir de este punto lo que se observa es el crecimiento de sulfuro de vanadio y sulfuro de níquel sobre el catalizador los cuales no ejercen una fuerte influencia en la actividad de HYD de tolueno. El punto intermedio entre las fases NiMoS y VMoS es una donde el Níquel se encuentra parcialmente desplazado por el Vanadio, y se encontró que en este punto las conversiones logradas con el catalizador NiMo y el NiMoV eran muy similares, lo cual explica la tendencia para los catalizadores con menor contenido de vanadio, así como el hecho de que éstos valores se mantuvieron cercanos pero por debajo del logrado con el catalizador comercial.

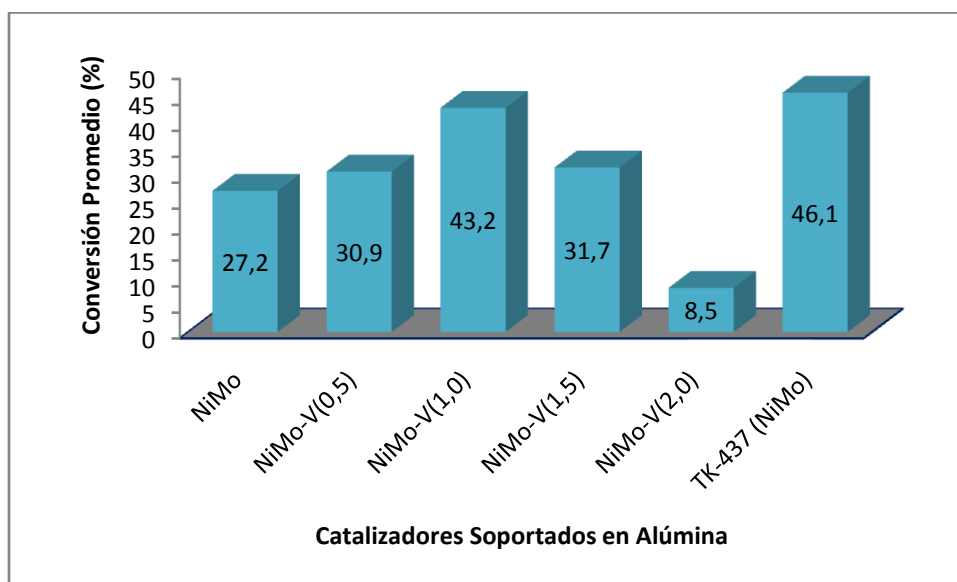


Figura 11. Promedio de Conversiones para los catalizadores en la reacción de Hidrogenación de Tolueno



En cuanto a los compuestos obtenidos, estos fueron en su mayoría productos de hidrogenólisis. Estos sólidos se caracterizaron por tener una alta actividad craqueante, obteniéndose en su mayoría compuestos livianos como etanos, propanos, butanos. No se observó la formación de benceno o metilciclohexano inclusive con el catalizador comercial. Este hecho se debe principalmente a las condiciones de reacción empleadas, donde se favorece las reacciones de craqueo sobre las reacciones de hidrogenación.

Por otro lado, se ha encontrado que la actividad craqueante tiene una fuerte dependencia de los sitios ácidos protónicos en los soportes de los catalizadores para poder llevarse a cabo [14], estas vacancias protónicas están asociadas, en el caso de catalizadores NiMo, al Mo/Al₂O₃ sulfurado, es decir a la fase MoS₂. Los catalizadores de hidrotreatmento soportados sobre alúmina normalmente no poseen suficiente acidez protónica para generar reacciones típicas de hidrocraqueo, sin embargo ha sido encontrado que la adición de fósforo sobre estos catalizadores incrementa el número de sitios ácidos Brönsted, primero por su naturaleza ácida al meramente estar presente, y segundo porque facilita la sulfuración del molibdeno que se ve posiblemente impedida por la presencia del níquel [38]. Otro factor que influye en la naturaleza de los productos obtenidos durante esta reacción son las propiedades craqueantes que posee el vanadio.

6.2.3 Hidrodesnitrogenación de Piridina

Para la reacciones de HDN se obtuvo conversiones de 100% para todos los catalizadores ensayados (figura 12) inclusive para el blanco, donde no se observó la presencia de piridina en la fase gaseosa. Lo cual indica que dichos resultados están principalmente atribuidos a las condiciones de reacción. Satterfield [48], muestra que el



máximo de conversión para reacciones de HDN de piridina estudiadas a diferentes presiones es alcanzado a aproximadamente 350°C. El valor máximo depende principalmente de la presión de hidrogeno utilizada, y la tendencia indica que a mayor presión de H₂ la conversión tiende al 100% (figura 13).

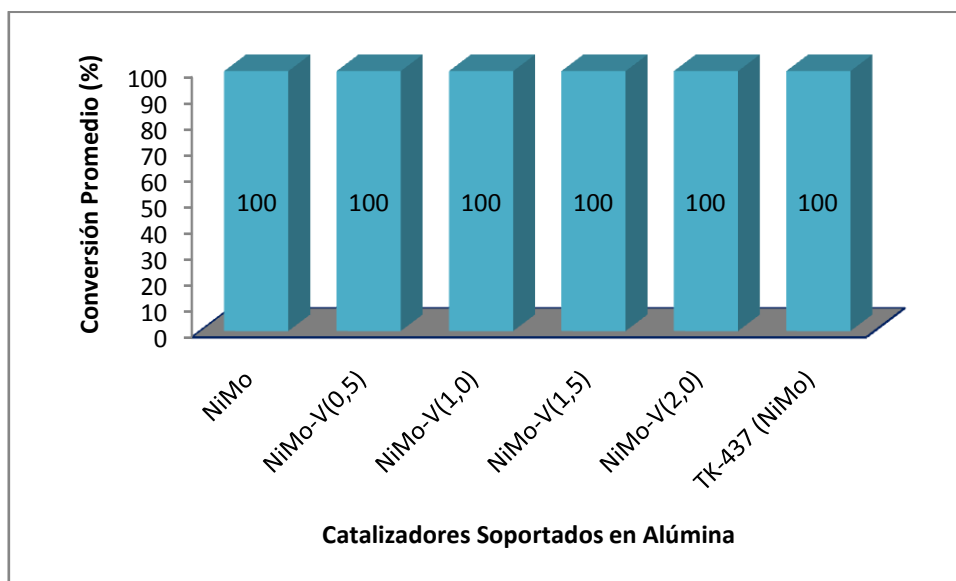


Figura 12. Promedio de Conversiones para los catalizadores en la reacción de Hidrodesnitrogenación de piridina

Como productos de reacción solo se observó n-pentano y piperidina. Siendo esta ultima el producto mayoritario. Investigaciones realizadas muestran que en la reacciones de HDN la distribución de los productos de reacción depende fuertemente de las condiciones de trabajo, especialmente de la presión y temperatura. Satterfield [48] evidencia este hecho al exponer una grafica de distribución de productos de reacción obtenida al trabajar con una presión similar a la utilizada en este experimento (figura 14) la cual soporta los resultados obtenidos en esta investigación

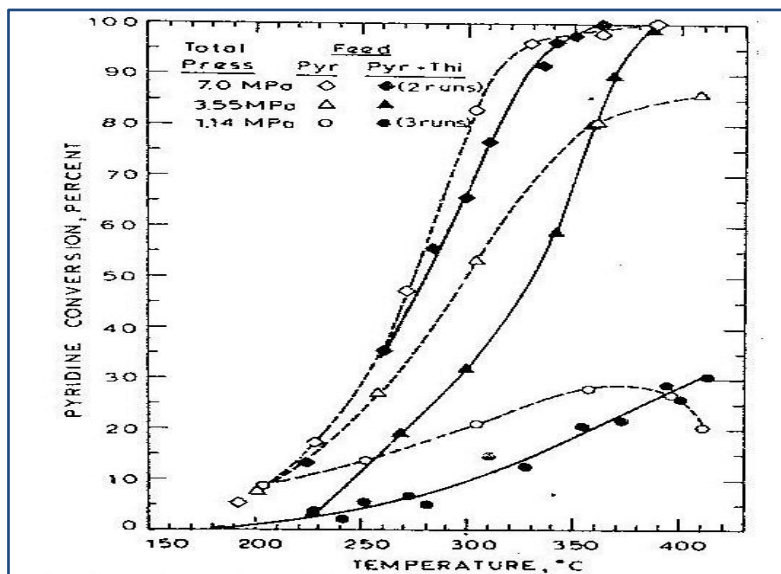


Figura 13. Grafica de porcentaje de conversión de piridina en función de la temperatura para presiones de 1.14, 3.55 y 7.0 MPa.

El mecanismo de reacción de la HDN de piridina comienza con la saturación de la piridina hasta piperidina, seguido de la hidrogenólisis de la piperidina (anillo saturado) hasta n-pentilamina y la ruptura del último enlace C-N para obtener n-pentano. A través del monitoreo de la reacción por cromatografía de gases se evidenció que la formación de piperidina ocurre en un primer paso, con la consecuente formación de n-pentano, lo cual concuerda con el mecanismo planteado. Sin embargo no se observó n-pentilamina en los cromatogramas debido principalmente a que con el método de separación utilizado no se definió una zona correspondiente a este compuesto y a que como se muestra en la figura 14, la proporción de n-pentilamina formada durante la HDN de piridina es prácticamente nula y por lo tanto indetectable durante el análisis.

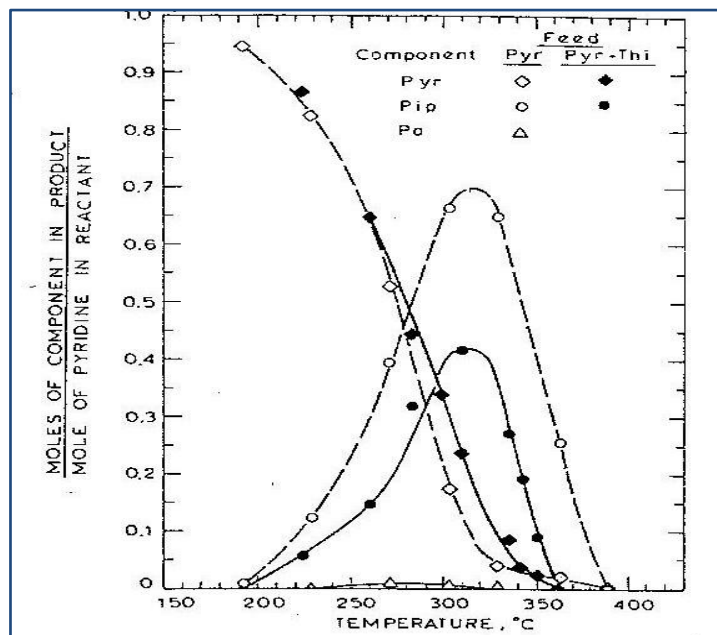


Figura 14. Distribución de productos para la reacción de piridina a una presión total de 3.55 MPa (Pa = n-pentilamina)



VII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró desarrollar una serie de catalizadores V-NiMo soportados sobre alúmina dopada con Zn y P que mostraron un buen desempeño en las reacciones de HDS, HYD y HDN sobre moléculas modelo. De su caracterización se obtuvo que presentaron una muy buena dispersión de la fase metálica, lo cual mejora la acidez de los mismos y por lo tanto su actividad hacia las reacciones de hidrotratamiento estudiadas. La adición gradual de vanadio mejoró notablemente la actividad de los catalizadores para las reacciones de HDS e HYD, sin embargo cantidades más altas de vanadio condujeron a la disminución en las conversiones logradas. El contenido óptimo de vanadio para la reacción de HDS fue de 1,5% mientras que para las reacciones de HYD el valor fue de 1,0%. Es entonces posible establecer que los catalizadores V-NiMo sintetizados presentan una fase activa con una mayor actividad intrínseca para las reacciones de HDS y de hidrogenación que aquella presente en los catalizadores NiMo.



VIII. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X que permita identificar los estados de oxidación presentes en el catalizador, así como un análisis de microscopía electrónica que permita cuantificar el tamaño de los cristales formados sobre el soporte, para poder determinar como la adición de vanadio afecta la fase NiMoS.
- Realizar los ensayos de las reacciones de HDN a una temperatura menor para poder visualizar la actividad de los catalizadores sintetizados.



IX. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] <http://www.textoscientíficos.com/petroleo/el-petroleo>. Abril (2009)
- [2] Wauquier, J.P. Ediciones Díaz de Santos. Vol. 1 (2004)
- [3] API-Division of Refining. "Glossary of Processing Term"
- [4] Kent, J., Riegel, A. "Química Industrial" 547 ed. Grijalbo (1964).
- [5] De la Rosa, Miguel. CD Interactivo. Facultad de Ciencias. UCV (2008)
- [6] Barberi, Efrain. "El pozo Ilustrado" PDVSA. Caracas (2001)
- [7] González, Milko L. Los intereses geoenérgicos y política exterior de los Estados Unidos de América. Diciembre (2005).
- [8] Salas, Tomás. TEG Universidad Central de Venezuela (2002).
- [9] Biasca, F.E., Dickenson, R.L., Chang, E., Johnson, H.E., Bailey, R.T., Simbeck, D.R. Eng & Economic Consultant. (2003)
- [10] Canedo, J., Carvajal, J., Cordero, J., Fernández, M., Rodríguez, S. "Hidrotratamiento". Universidad Central de Venezuela (2006)
- [11] www.educarchile.cl/portal.base/web/vercontenido.aspx. Abril (2009)
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/clean_air_act. Octubre (2006)
- [13] <http://epw.senate.gov/envlaws/cleanair.pdf>. (2004)
- [14] Topsoe H., Clausen B.S., Masoth F.E., Hydrotreating Catalysys. Ed. Springer (1996)
- [15] Angelici, R. Polyhedron. Vol 16, issue 18, (1997)



- [16] Gates B.C., Katzer J.R., and Schuit G.C.A., Chemistry of Catalytic Processes. McGraw Hill. New York. (1979)
- [17] Speight J.G. The desulfuration of heavy oils and residua. Dekker, New York. (1981)
- [18] Nog N. and Col. J. Catal. 57, 509 (1979)
- [19] Houalla M., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prep. 22, 941(1982)
- [20] a) Ishihara A., Tajima H., and Kabe T., Chem Lett. (1992). b) Ishihara A., and Kabe T., Ind. Eng. Chem. Res. 97, L1 (1993)
- [21] Kabe T., Ishihara A., and Zhang Q., Appl. Catal. A. 97, L1 (1993)
- [22] Droguett, Sergio E. Elementos de Catálisis Heterogénea. Secretaria de la OEA. Washington. Abril (2009)
- [23] Shulz H., Shon M., Rahman N.M. Elsevier, Amsterdam, (1986).
- [24] Moreau C., Durand R., Zmimita N., Geneste F., J. Catal. 112, 411 (1988)
- [25] Edelman M.C., Maholland M.K., Baldwin R.M., and Cowley S.W., J. Catal. 111, 243 (1988)
- [26] Pérez K., TEG. Universidad Central de Venezuela. (2009)
- [27] Rana M., Sámano V., Ancheyta J., Díaz J.A.I. Fuel 86 (2007)
- [28] Rankel L.A., Rollman L.D., Fuel 62, 1, 44 (1983)
- [29] Asaoka S., Nakata S., Shiroto Y., Takeuchi C., ACS Symposium Series. 344, 275 (1987)
- [30] Dejongue S., Hubaut R., Grimblot J., Bonnelle J.P., DesCourieres T., Faure d., Catal. Today 7 (1990)



- [31] Yumoto M., Kikes S.G., Klein M.T., Gates B.C., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 131 (2001)
- [32] Lacroix M., Boutarfa N., Guillard C., Vrinat M., Breyse M., *J. Catal.* 120, 473 (1989)
- [33] Scott C. E., Embaid B.P., Gonzalez-Jimenez F., Hubaut R., and Grimblot J. J. *Catal.* 166, 333 (1997)
- [34] Betancourt P., Rives A., Grimblot J., Scott C.E., Hubaut R., in: *Proceedings of the XVI Symposium Ibero-Amer. Catal.*, Vol 1 (1998)
- [35] Betancourt P., Rives A., Scott C.E., Hubaut R., *Catal. Today* 57, 201 (2000)
- [36] Janssens P., Van Langeveld A.D., Moulijn J.A., *Appl. Catal.* 179, 22 (1999)
- [37] Bomné R.L.C., Van Steenderen P., Moulijn J.A., *Bull. Soc. Chem. Belg.* 100, 877 (1991)
- [38] Lewis J., Kydd R., *Appl. Catal. A: General*, 84 (1992)
- [39] Morales A. and Ramírez de Aguelo M.M. *Appl. Catal.*, 23 (1986)
- [40] Ratsanamy P. and Sivasanker S. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22, 3 (1980)
- [41] Zuo D., Li D., Nie H., *J. Molec. Catal. A: Chem.* 211 (2004)
- [42] Daly F., *J. Catal.* 51 (1978)
- [43] Meille V., Schulz E., Lemaire M. *J Catal.* 170 (1997)
- [44] Macaud M., Milenkovic A., Vrinat M. *J. Catal.* 193 (2000)
- [45] Bataille F., Lemberon J.L., *J. Catal.* 191 (2000)
- [46] Hermann N., Brorson M. *Catal. Lett.* 65 (2000)
- [47] Startsev A.N. and Burmistrov V.A. *Appl. Catal.* 45 (1988)



[48] Satterfield C., Modell M. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19 (1980)