

Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Química



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

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Ana
del Carmen Hernández
Aguilera, para optar por el
título de Licenciado en
Química.

Caracas, Octubre de 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 Ni-V”**. Presentado por la Br. Ana del Carmen Hernández Aguilera, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Paulino J. Betancourt F.

(Director)

Prof. Miguel La Rosa

(Jurado)

Dr. Joaquín Brito

(Jurado)

Yo Profesor Paulino Betancourt, 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:

**“Evaluar La Actividad Catalítica Hacia Reacciones De Hidrotratamiento De LCO
Empleando Catalizadores Sulfurados de Ni-V”**

Que presenta la Br. Ana del Carmen Hernández Aguilera, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio ó Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2010

Tutor

RESUMEN

El consumo de los combustibles fósiles ha producido la disminución de las reservas de crudos livianos y medianos, lo que ha llevado a un aumento en la extracción y refinación de crudos pesados y extrapesados. Sin embargo, este tipo de crudos posee altos contenidos de elementos potencialmente contaminantes como el azufre, lo cual genera problemas de índole ambiental por lo que es necesario desarrollar procesos eficientes que eliminen dichos contaminantes dada las restricciones ambientales que en los últimos tiempos se han vuelto más estrictas.

El hidrotratamiento es el proceso catalítico más apropiado para la eliminación de dichos elementos, pero hay que tomar en cuenta que al tratar crudos pesados y extrapesados con este tipo de proceso se debe utilizar catalizadores que puedan soportar las severas condiciones de reacción requeridas al tratar este tipo de cargas.

Se ha prestado considerable atención al desarrollo de catalizadores y procesos para mejorar LCO ya que este por sus características físicas se puede procesar a través de la reacciones de hidrotratamiento para la obtención de diesel que cumpla con las regulaciones de tipo ambiental; para eso se busca desarrollar nuevos catalizadores mucho más activos y menos susceptibles al envenenamiento de los sitios activos, lo que conllevaría a la eventual venta del mismo en los países consumidores de combustible.

En este trabajo los sólidos se sintetizaron por el método de precipitación en medio homogéneo (HPS) bajo atmosfera de nitrógeno. Las relaciones nominales Ni/Ni+V fueron 0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1. Luego de agitación por 6 horas se conservaron en una caja seca.

La caracterización de los catalizadores se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX), área específica (BET) y volumen de poro.

Por medio del análisis químico elemental se constató que las relaciones Ni/(Ni+V) obtenidas son bastantes diferentes de los valores nominales en los casos de los catalizadores NiV-0,50 (0.36) y NiV-0,75 (0.46) pero no para el NiV-0.25 cuyo valor real es NiV-0,22.

Se realizó DRX antes y después de reacción y se detectaron en ambos casos mezclas de las fases NiV_2S_4 y NiV_4S_8 . Se determinó el área específica y el volumen de poro por adsorción de N_2 y Ar. Los cuales son bastante bajos, típicos de catalizadores no soportados.

Una vez hecha la caracterización se evaluó la actividad catalítica para las reacciones de HDS, HDN y HYD de LCO en un equipo diseñado para operar a alta presión a una temperatura de 375°C y a 30 atm. La presulfuración se realizó a presión atmosférica y 300°C por 2 horas empleando CS_2 . En todos los casos el catalizador que presentó la mayor actividad fue el NiV-0,25. Los valores de gravedad API demuestra que los catalizadores mantienen el carácter ligero del LCO mientras que con el NiMo desmejora esta propiedad y por último la destilación simulada refleja que el catalizador NiV-0,25 presenta la capacidad de hidrogenar y así generar productos livianos.

DEDICATORIA

A mis padres por hacer de mí su proyecto de vida.

"Enseñarán a volar,
pero no volaré sus vuelos.

Enseñarán a soñar,
pero no soñaré sus sueños.

Enseñarán a vivir,
pero no viviré sus vidas.

Sin embargo...
en cada vuelo,
en cada vida,
en cada sueño,
perdurará siempre la huella
del camino enseñado."

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradezco a Dios por ser mi guía y por acompañarme en todo este camino.

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 Tibusay y Rafael por ser ejemplos de constancia, dedicación y fortaleza. Por estar en el momento justo, brindarme siempre su amistad incondicional y por tratar de ser los mejores aún con sus equivocaciones. Sin ustedes no sé qué sería de mí. Los amo con el corazón!

A mis hermanos Yasmin y Alberto por su apoyo y por darme esos dos “angelitos” Ashley y Franyer a quienes adoro. A mi familia en general por siempre estar pendiente. A mis padrinos (Enelly y Dalmiro), madrina usted ha sido ejemplo de humildad y trabajo ¡Adelante!

A Jhon Carrera por ser mi compañero y amigo durante este periodo de estudio. Gracias por tu paciencia, comprensión y sobre todo por escucharme, entenderme y tener tanta confianza en mí. A los chicos de Pro Ciencias (Cris, Keily, Ghioconda, Julio y Sergio) por tantos momentos compartidos.

A mi tutor Dr. Paulino Betancourt por brindarme la oportunidad de desarrollar este trabajo. A los jurados Dr. Joaquin Brito y Prof. Miguel La Rosa por su disposición. A todos los integrantes del laboratorio 129. Son excelentes personas.

A mis amigas de siempre Ana Mariela y María Elena, son las mejores jamás las olvidaré. A Lucelia y Rubén porque fueron mi apoyo en los inicios y por seguir siendo mis amigos. A mi tío Ricardo G. Aguilera y a Elías González aunque ya no estén su recuerdo aún vive esto también es para ustedes. Gracias por sus consejos.

ÍNDICE GENERAL

CAPITULO	TITULO	PÁGINA
I	Introducción.	13
II	Marco Teórico	
2.1	Propiedades de los Crudos.	17
2.2	LCO (Ligh Cycle Oil).	21
2.3	Hidrotratamiento y sus Principales Reacciones.	23
2.3.1	Hidrogenación (HYD).	26
2.3.2	Hidrodesulfuración (HDS).	27
2.3.3	Termodinámica de las Reacciones de Hidrodesulfuración.	32
2.3.4	Hidrodesnitrogenación (HDN).	35
2.3.5	Termodinámica de las Reacciones de Hidrodesulfuración.	38
2.4	Características de Catalizadores y Soportes de Hidrotratamiento.	41
III	Antecedentes.	45
IV	Objetivos.	49
V	Metodología Experimental	50
5.1	Síntesis de Catalizadores.	51
5.2	Caracterización.	51

5.3	Sistema en Continuo a Alta Presión.	52
5.4	Descripción y Funcionamiento de la Unidad.	52
5.5	Catalizador Comercial NiMo.	55
VI	Resultados y Discusión	
6.1	Caracterización de los Catalizadores.	56
6.1.2	Determinación del área específica, volumen de poro para los diferentes catalizadores sintetizados.	58
6.2	Determinación de las fases cristalinas por DRX para las diferentes relaciones de Ni-V antes y después de reacción.	60
6.3	Actividad catalítica en HDS, HDN y Gravedad API.	66
6.4	Destilación Simulada.	70
VII	Conclusiones	74
VIII	Referencias Bibliográficas	75
IX	Apéndice	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Principales características de un LCO típico	21
Tabla 2	Principales reacciones de hidrotratamiento	25
Tabla 3	Constantes de equilibrio y entalpías estándar para HDS	34
Tabla 4	Constantes de equilibrio y entalpías estándar para HDN	40
Tabla 5	Soportes usados en la catálisis de hidrotratamiento	44
Tabla 6	Metales activos usados en la catálisis de hidrotratamiento	44
Tabla 7	Resultados de la mejora de LCO por hidrotratamiento	48
Tabla 8	Reactivos y materiales utilizados	50
Tabla 9	Catalizador de referencia	55
Tabla 10	Análisis químico elemental	56
Tabla 11	Área específica y volumen de poro por adsorción de N ₂ y Ar	58
Tabla 12	Quimisorción de NO en los catalizadores	59
Tabla 13	Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación Ni-V (Antes de reacción)	60
Tabla 14	Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación Ni-V (Después de reacción)	63
Tabla 15	Datos de la actividad catalítica en HDS de los catalizadores con LCO	66
Tabla 16	Datos de la actividad catalítica en HDN de los catalizadores con LCO	68
Tabla 17	Gravedad API del LCO antes y después de reacción de la actividad catalítica	69
Tabla 18	Datos de la destilación simulada de los productos de la reacción catalítica del LCO con los diferentes catalizadores	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Composición orgánica del crudo	18
Figura 2	Constitución química del petróleo	19
Figura 3	Reservas de Crudos Venezolanos Año 1997	19
Figura 4	Esquema de reacción para la HDS de tiofeno	29
Figura 5	Mecanismo de reacción para la HDN de piridina según McIlvried	37
Figura 6	Mecanismo de reacción para la HDN de piridina según Sonnemans	37
Figura 7	Actividades de hidrotratamiento del catalizador NiVS	46
Figura 8	DFP de Hidrogenación, HDS y HDN	54
Figura 9	% de sulfuración vs relación Ni/Ni+V	57
Figura 10	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-0 (antes de reacción)	62
Figura 11	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-0,25 (antes de reacción)	62
Figura 12	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-0,50 (antes de reacción)	62
Figura 13	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-0,75 (antes de reacción)	62
Figura 14	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-1 (antes de reacción)	62
Figura 15	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-0 (después de reacción)	65
Figura 16	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-0,25 (después de reacción)	65
Figura 17	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-0,50 (después de reacción)	65

Figura 18	Patrón de difracción de rayos-x para el catalizador NiV-1 (después de reacción)	65
Figura 19	Conversiones normalizadas para HDS de los catalizadores Ni/Ni+V	67
Figura 20	Conversiones normalizadas para HDN de los catalizadores Ni/Ni+V	68
Figura 21	Destilación simulada del LCO antes y después de la actividad catalítica con el catalizador NiV-0	72
Figura 22	Destilación simulada del LCO antes y después de la actividad catalítica con el catalizador NiV-1	72
Figura 23	Destilación simulada del LCO antes y después de la actividad catalítica con el catalizador NiV-0,25	72
Figura 24	Destilación simulada del LCO antes y después de la actividad catalítica con el catalizador NiV-0,50	73
Figura 25	Destilación simulada del LCO antes y después de la actividad catalítica con el catalizador NiV-1	73
Figura 26	Destilación simulada del LCO antes y después de la actividad catalítica con el catalizador NiMo	73

I. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de hidrotratamiento son muy importantes en la industria de la refinación del petróleo. Se emplean, generalmente, para preparar las alimentaciones que van a ir a las unidades de conversión o para mejorar la calidad de los productos finales. La mayor parte de los productos de destilación del petróleo que produce una refinería se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización, por ello son de una importancia crucial en el esquema de una refinería y, además, su importancia crece día a día, debido fundamentalmente a la necesidad de procesar cargas más pesadas y a exigencias medioambientales.

La tendencia actual del suministro de petróleo es a proporcionar crudos cada vez más pesados, con mayor cantidad de heteroátomos (S,N,O) y, por tanto, más difíciles de procesar. Por otra parte, hay una demanda cada vez mayor de productos ligeros y “limpios”.

Las líneas de investigación actuales en catálisis encaminadas a cubrir las demandas del futuro son:

- a) Modificación de los catalizadores actuales de hidrotratamiento (CoMo, NiMo, y NiW) mediante la incorporación de diversos aditivos (fósforo, fluor, etc).
- b) Empleo de nuevos soportes (TiO₂, carbón, ZrO, óxidos mixtos, etc).
- c) Empleo de catalizadores multicomponentes, bien con combinaciones de varios de los elementos convencionales o con inclusión de pequeñas cantidades de metales preciosos.

En los países productores de petróleo con grandes reservas de crudos pesados y extrapesados como nuestro país, se ha implantado la imperiosa meta de aprovechar estos crudos, a fin de obtener mejores rendimientos en los productos de mayor rentabilidad en el mercado (principalmente combustibles) con un doble objetivo. En

primer lugar garantizar el abastecimiento de los productos demandados por el mercado mundial y que estos productos lleguen al consumidor con las especificaciones que se les exijan; y segundo, aumentar los ingresos provenientes de la industria petrolera y así fortalecer la economía nacional. Por ello se hace necesario explotar estos crudos y a la vez tratar de hallar nuevas reservas de crudos convencionales.

Es para Venezuela de interés estratégico desarrollar tecnologías y procesos que permitan un aprovechamiento integral de los crudos ya que sus cuencas Oriental y de Maracaibo ocupan una prominente posición en el ranking que agrupa a las dos cuencas más grandes, las cuales concentran el 60% del total de los hidrocarburos del mundo.

Los productores de los combustibles hidrocarburos y de los demás derivados del petróleo encuentran un mercado con una demanda creciente pero cada vez más exigente con relación a la calidad de sus productos, debido principalmente, a las severas regulaciones ambientales sobre las emisiones gaseosas (SO_x y NO_x), recientemente incluidas en las legislaciones de los principales países consumidores.

Toda actividad humana tiene una incidencia directa en el entorno en que opera. En el caso de las refinerías, de no adoptarse determinadas medidas, existe la posibilidad de que se produzcan emisiones de contaminantes a la atmósfera, vertidos de productos nocivos, ruidos y olores.

La contaminación por petróleo se produce por su liberación accidental o intencionada en el ambiente, provocando efectos adversos sobre el hombre o sobre el medio, directa o indirectamente.

La contaminación involucra todas las operaciones relacionadas con la explotación y transporte de hidrocarburos, que conducen inevitablemente al deterioro gradual del ambiente. Afecta en forma directa al suelo, agua, aire, a la fauna y la flora.

En general, los derrames de hidrocarburos afectan profundamente a la fauna y vida del lugar, razón por la cual la industria petrolera mundial debe cumplir normas y procedimientos estrictos en materia de protección ambiental.

Debido a las leyes mundiales del medio ambiente las refinerías enfrentan el desafío de producir combustibles más limpios. El objetivo primordial de la nueva normativa es la reducción de azufre en la gasolina y el diesel. Otras normativas se establecen para reducir los niveles de aromáticos, benceno, especialmente, los derivados de benceno, olefinas y oxigenados.

Los compuestos de azufre son indeseables en los combustibles, ya que además de ser responsables de corrosión en los equipos de refinación y en convertidores catalíticos, generan SO_x durante su combustión y son los precursores parciales de la formación de la lluvia ácida, el ozono y el smog.

Este interés mundial en combustibles ultra limpios también se debe a la necesidad de nuevas tecnologías con control de emisiones para motores de combustión interna, especialmente para diesel, ya que su aplicación en nuevos vehículos con celdas de combustibles requerirá combustibles literalmente sin azufre.

La importancia de hidrotratamiento en la refinación de petróleo ha aumentado considerablemente en los últimos años debido al aumento en la mejora de las materias primas con alto contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno, compuestos metálicos y aromáticos en los combustibles, y la necesidad cada vez mayor de bajar los niveles de los mismos. Estas dos necesidades han incrementado la demanda de catalizadores de hidrogeno con mayor actividad y selectividad.

Los sulfuros de metales de transición (TMS) son los únicos catalizadores de uso industrial para hidroprocesamiento, y la mayoría de las investigaciones se han llevado a

cabo con Ni (Co)-Mo (W)-S. Estudios realizados revelaron que catalizadores de sulfuros de vanadio pueden ser buenos candidatos para reacciones con hidrógeno. Por otra parte el níquel es conocido por ser un eficiente catalizador de hidrogenación.

Para los fines de esta investigación se evaluará la actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento de LCO específicamente reacciones de Hidrogenación, HDS y HDN empleando catalizadores sulfurados de Ni-V en estado macizo.

II. MARCO TEÓRICO

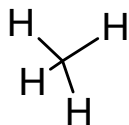
2.1 Propiedades de los Crudos

El petróleo y el término equivalente petróleo crudo, cubre una amplia variedad de materiales que consisten en mezclas de hidrocarburos y otros compuestos que contienen cantidades significativas de azufre, nitrógeno y oxígeno y que pueden variar ampliamente en volatilidad, gravedad específica y viscosidad. Por lo general los compuestos que contienen vanadio y níquel, producen en el crudo aceites más viscosos en cantidades de hasta varios miles de partes por millón, lo que puede tener graves consecuencias durante el procesamiento de estas materias primas [1]. Debido a que el petróleo es una mezcla de una amplia variedad de componentes con diferentes proporciones, sus propiedades físicas también varían ampliamente y el color se extiende de incoloro a negro.

Los crudos están constituidos fundamentalmente por una mezcla de hidrocarburos. Por ello, dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los mismos, presentarán diferentes propiedades que determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

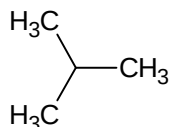
Si las cadenas de carbono están asociadas al hidrógeno sin ramificación, constituyen las llamadas parafinas; si son ramificadas se tienen las isoparafinas; si se presentan dobles enlaces entre los átomos de carbono se logran las olefinas; la conformación de ciclos de carbono implica los naftenos y cuando estos ciclos presentan enlaces dobles alternos, similares al anillo bencénico, se tiene la familia de los aromáticos (Ver Figura 1).

Parafinas normales



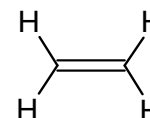
Metano

Isoparafinas



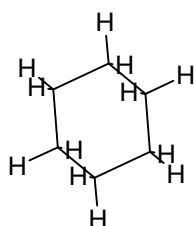
Isobutano

Olefinas



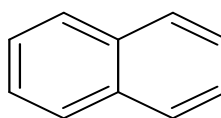
Etileno

Naftenos



Ciclohexano

Aromáticos



Naftaleno

Figura 1. Composición Orgánica del Crudo.

Las propiedades de los crudos marcarán su patrón de comercialización, es decir, evidentemente no todos tienen el mismo valor de venta. Así, generalmente, los crudos más livianos suelen ser más apreciados y costosos que los más pesados, ya que de su refinación se puede obtener una gran cantidad y variedad de productos de alta calidad, como combustibles y lubricantes. Cuando son más viscosos y de más alto contenido de azufre (> 2,0% en peso) se denominan crudos más pesados o agrios, mientras que los de bajo contenido de azufre (<0,5% en peso) son llamados crudos dulces [1].

La composición elemental, aproximada, del petróleo, es de 84 a 87 % de carbono, alrededor de 11 a 14 % de hidrógeno, con más o menos de 0 a 2,5 % de azufre y de 0 a 0,2 % de nitrógeno (ver figura 2). Estos últimos elementos, junto con oxígeno y algunos metales (como vanadio, níquel, sodio, arsénico y otros) son considerados como impurezas en el crudo.

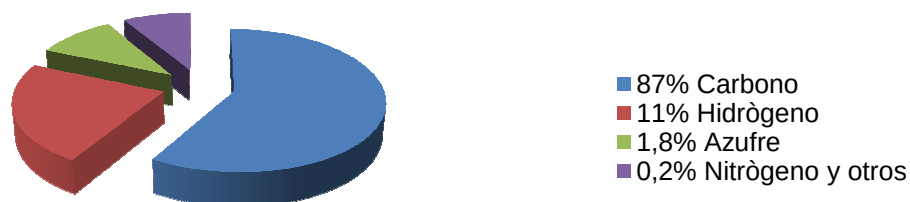


Figura 2. Constitución Química del Petróleo

La escasez en las reservas de crudos livianos y medianos ha obligado al uso de crudos pesados y extrapesados. De allí la importancia de este tipo de crudos en los actuales momentos y en el caso particular de Venezuela.

Las reservas totales de crudo según PDVSA ascienden a 221 millardos de barriles, de los cuales 76 millardos de barriles corresponden a reservas probadas. Del total de las reservas probadas, 69% son de crudos pesados y extrapesados, los más abundantes del país, y los 31% restantes son condensados livianos y medianos, que son los que más demanda el mercado y de mayor valor agregado en el mercado internacional (Ver Figura 3). Posee además 147 billones de pies cúbicos en reservas de gas natural por explotar.

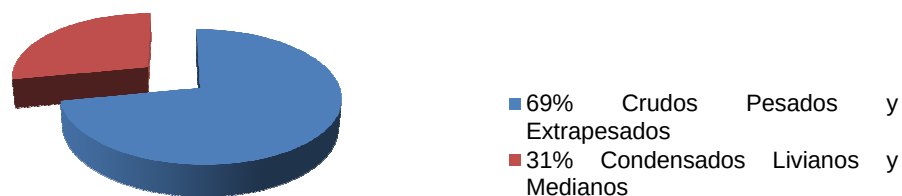


Figura 3. Reservas de Crudos Venezolanos Año 1997.

El crudo pesado y extrapesado venezolano se caracteriza por:

- ❖ Baja gravedad API (de 8 a 10).
- ❖ Alto contenido de metales y azufre, lo que hace más difícil su comercialización.
- ❖ Alta viscosidad.
- ❖ Alta porosidad y permeabilidad, espesor de arenas sobre los 200 pies, lo que se traduce en productividades de pozo por encima de 2 mil barriles por día.

Estas características ponen en cierta desventaja la comercialización del crudo venezolano con los crudos presentes en el mercado internacional.

Entre los principales y más importantes cambios para la mejora de los fondos de barril vía refinado podemos mencionar los siguientes:

- ❖ Cambios en la búsqueda de catalizadores más activos y selectivos.
- ❖ Hidrorefinado (HDS, HDN, remoción de metales) y conversión de residuos de alta selectividad, menos coque y condiciones de reacción menos exigentes.
- ❖ Pretratamiento tal como: Reformado catalítico, el Craqueo Catalítico de Fluidos (FCC) y el Hidrocraqueo (HCR). Pues estos son procesos importantes dentro de la refinación del crudo, para producir gasolina de alto octanaje y productos con mejores propiedades antidetonantes, y por lo tanto con mayor valor agregado.
- ❖ Mejorar las trampas para las emisiones gaseosas de SO_x , así como de NO_x .

2.2 LCO (Light Cycle Oil)

Entre las alternativas que se han considerado en nuestro país para la obtención de combustibles poco contaminantes aparece el LCO, este por sus características físicas [2] se puede procesar a través de las reacciones de hidrotratamiento para la obtención de diesel que cumpla con las regulaciones de tipo ambiental; para eso se busca desarrollar nuevos catalizadores que posean una alta actividad y selectividad para la remoción de los compuestos contaminantes, lo que conllevaría a la eventual venta de este producto en los países consumidores de combustible.

El LCO es un diesel con una mala mezcla de componentes debido a su pobre rendimiento en el encendido del motor y a su alto contenido de azufre. Es un subproducto del proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC) en una refinería de petróleo. Ha sido utilizado en nuestro país para mejorar el transporte de crudo pesado y el ajuste de la viscosidad, además de que ayuda en el proceso de destilación del crudo ya que lo enriquece en la suma de compuestos livianos [3].

Tabla 1. Principales características de un LCO típico

<i>Forma Física</i>	Líquido Amarillo
<i>Densidad (g/ml)</i>	0.9125
<i>Azufre (%P/P)</i>	1.58
<i>Nitrógeno (%P/P)</i>	0.2
<i>Aromáticos (%P/P)</i>	33
<i>Número de Cetanos</i>	49.6
<i>Temperatura de Destilación (°C)</i>	
<i>Punto de Ebullición Inicial</i>	215.5
<i>5%</i>	246.6
<i>50%</i>	276.5
<i>95%</i>	325.9
<i>Punto de Ebullición Final</i>	359.0

Además de su alto contenido de azufre, la HDS del LCO se complica debido a este azufre se distribuye en forma de dibenzotiofenos altamente refractarios. En distintos trabajos [4] se ha encontrado que el hidrotratamiento de LCO para reducir el contenido de azufre a un nivel muy bajo ha requerido casi siempre de una operación de alta presión. Sin embargo, los resultados que se consiguen con el tratamiento con hidrógeno a alta presión son la saturación de aromáticos y un uso ineficiente de este para sólo una mejora modesta en el número de cetanos [4].

Su uso en el diesel, por lo tanto, requiere un amplio tratamiento con hidrógeno para cubrir las necesidades actuales de la combustión de combustibles diesel y especificaciones ambientales. Si bien la creciente severidad de las especificaciones de azufre ha motivado la investigación intensiva de HDS, ha habido pocos estudios sobre las materias primas reales, como LCO. La mayoría de estudios se han desarrollado en las mezclas de compuestos modelo [5-6].

En nuestro país ha aumentado el interés de mejorar el LCO ya que este proceso para nuestra nación es rentable y generaría un combustible de calidad comercializable como diesel en los EEUU cumpliendo con las exigencias medio ambientales en dicho país. Esto cambiaría el uso improductivo de esta corriente en las refinerías, usado para el transporte de crudo pesado y lo tornaría en un producto que generaría una ganancia extra en nuestras exportaciones petroleras.

2.3 Hidrotratamiento y sus Principales Reacciones

El hidrotratamiento es un proceso establecido en las refinerías para mejorar las cualidades de los productos. Los esfuerzos de las industrias de refinación para satisfacer la tendencia mundial de rigurosas especificaciones de combustibles limpios, la creciente demanda de combustibles para el transporte y el cambio hacia el diesel han hecho que el hidrotratamiento se haya convertido en un proceso cada vez más importante en los últimos años. Ha resultado ser atractivo por la calidad de las corrientes líquidas obtenidas, sin embargo presenta limitaciones desde el punto de vista de la severidad de las condiciones utilizadas en este tipo de procesos (presiones >30 atm y temperaturas $\approx 400^{\circ}\text{C}$).

En la industria de la refinación de petróleo, las reacciones de hidrotratamiento son frecuentemente clasificadas de acuerdo a la severidad de la operación y del crudo a tratar. Bajo condiciones de operación relativamente suaves, el principal propósito es saturar las moléculas y/o remover los heteroátomos indeseados de la carga de petróleo sin cambiar significativamente el rango de punto de ebullición o la distribución de tamaño molecular. En el otro extremo, es decir, bajo condiciones de mayor severidad, el principal propósito es maximizar la conversión de cargas pesadas en fracciones de bajo rango de ebullición, o sea, el rompimiento de las moléculas (craqueo) para dar moléculas más pequeñas (fracciones livianas).

El hidrotratamiento o hidroprocesamiento se refiere a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación o hidrogenólisis en los cuales son saturados hidrocarburos insaturados y son removidos heteroátomos. Para la eliminación de azufre, nitrógeno, oxígeno, y metales de las distintas corrientes de petróleo, este ha sido por mucho tiempo un proceso altamente utilizado. El hidrotratamiento catalítico (HYT) es un proceso de gran importancia donde ocurre la hidrogenólisis de moléculas que contienen S, N, O y compuestos órgano-metálicos, también se produce la hidrogenación de

moléculas insaturadas tanto olefínicas como aromáticas presentes en fracciones del petróleo.

Hay varias razones válidas para utilizar el hidrógeno para procesar el crudo pesado:

- 1) La reducción o eliminación de azufre de los productos;
- 2) La producción de los productos con especificaciones aceptables;
- 3) Aumentar el rendimiento (y estabilidad) de la gasolina;
- 4) La formación de humo disminuye en el queroseno, y
- 5) Mejora de las características de combustión de fuel oil a un nivel que sea ambientalmente aceptable.

El hidrotratamiento usualmente implica escasos cambios en la estructura molecular aún cuando ocurren simultáneamente reacciones de hidrocraqueo (HCR), que son en cierta medida deseables. Hoy en día el hidrotratamiento es usado extensivamente tanto para la conversión de fracciones pesadas, como para mejorar la calidad de los productos finales. El hidrotratamiento juega un papel muy importante en el pre-tratamiento para procesos esenciales de una refinería tales como el reformado catalítico, el FCC (Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado) y HCR.

En el hidrotratamiento de los destilados del petróleo tienen lugar diversas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Las más importantes se enumeran a continuación:

- ❖ Hidrodesulfuración de compuestos de azufre (HDS).
- ❖ Hidrodesnitrogenación de compuestos de nitrógeno (HDN).
- ❖ Hidrodesoxigenación de compuestos que contienen oxígeno en su molécula (HDO).
- ❖ Hidrogenación de olefinas y aromáticos (HYD).
- ❖ Hidrodesmetalización o eliminación de metales pesados (HDM).
- ❖ Hidrocraqueo de moléculas grandes a otras más pequeñas.
- ❖ Formación de coque.

La gran cantidad de reacciones que se producen simultáneamente da una idea de la complejidad del proceso. Esto hace que, para comprender mejor los procesos catalíticos, sea necesario el empleo de compuestos modelo. De estos compuestos modelo, los más usados para estudiar la HDS y la HDN han sido el tiofeno y la piridina respectivamente.

Tabla 2. Principales reacciones de hidrotratamiento y su propósito en una refinería:

REACCIONES	PROPOSITO
HIDROGENACION (HYD)	❖ Hidrogenación de aromáticos para aumentar el número de cetanos. ❖ Hidrogenación de aromáticos para cumplir las regulaciones ambientales. ❖ Mejorar el punto de humo. ❖ Hidrogenación de olefinas para mejorar la estabilidad de los productos (Evita la formación de gomas).
HIDRODESULFURACION (HDS)	❖ Evitar el envenenamiento de los catalizadores empleados en procesos posteriores. ❖ Reducir la corrosión. ❖ Mejorar el olor de productos.
HIDRODESNITROGENACION (HDN)	❖ Evita el envenenamiento de los sitios de los catalizadores. ❖ Reducir el contenido de N para cumplir normativa.

2.3.1 Hidrogenación

El propósito de la hidrogenación de los constituyentes del petróleo es de (1) mejorar los actuales productos derivados del petróleo o desarrollar nuevos productos o nuevos usos, (2) convertir materiales de calidad inferior en productos de mayor valor, y (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 [7]

Los procesos de hidrogenación para la conversión de petróleo y productos del petróleo pueden ser clasificados como *destructivos* y *no destructivos*. El primer tipo (hidrogenólisis o hidro craqueo) se caracteriza por la ruptura de los enlaces carbono-carbono y está acompañada por la saturación con hidrógeno de los fragmentos para producir productos de bajo punto de ebullición. Este tratamiento requiere temperaturas más alta y altas presiones de hidrógeno, este último como reactante pero también para minimizar la formación de coque. Muchas otras reacciones, tales como isomerización, deshidrogenación y ciclación, se pueden producir en estas condiciones [8].

Por otra parte, la hidrogenación no destructiva o simple se utiliza generalmente con el fin de mejorar la calidad del producto (o incluso la materia prima) sin la alteración apreciable del rango de ebullición. El tratamiento en condiciones tan leves se refiere a menudo como hidrotratamiento o hidrorrefinado y es esencialmente un medio de eliminación de nitrógeno, oxígeno, sulfuro de amoníaco, agua y sulfuro de hidrógeno.

2.3.2 Hidrodesulfuración

La eliminación de azufre, como se practica actualmente en la industria del petróleo, se puede lograr con tres opciones. La primera opción implica el uso de métodos térmicos, tales como las diversas técnicas de craqueo que concentran la mayor parte del azufre en los productos no volátiles, es decir, coque. Estos procesos se encuentran en la sección de *conversión* en una refinería. El resto del azufre se puede producir en los gases y en los compuestos orgánicos de azufre de bajo punto de ebullición. La segunda opción consiste en el uso de métodos químicos, tales como el tratamiento alcalino (edulcorantes), que puede ser aplicado a los productos acabados de una refinería. La tercera opción es hidrodesulfuración, que se lleva a cabo en la conversión (hidrocraqueo) o como acabado (hidrotratamiento).

El concepto químico básico del proceso sigue siendo el mismo: convertir el azufre orgánico presente en la materia prima en sulfuro de hidrógeno.



Si bien las definiciones de los diversos hidro procesos son bastantes arbitrarias, puede ser difícil, no imposible, limitar el proceso de alguna reacción en particular en una operación comercial. Las condiciones que prevalecen pueden, en cierta medida, reducir al mínimo, por ejemplo, reacciones de craqueo durante una operación de hidrotratamiento. Sin embargo, con respecto a las materias primas más pesadas, el objetivo final de la operación es la producción de productos con el menor contenido de azufre posible en la materia prima. Cualquier proceso de hidrodesulfuración que ha sido diseñado para su aplicación a los crudos pesados y residuos requiere de hidrocraqueo e hidrodesulfuración, los cuales ocurren simultáneamente.

Las estructuras tiofénicas se han usado ampliamente en los estudios de desulfuración, ya que son representativas del tipo de compuestos de S que suelen encontrarse en las fracciones del petróleo. De estos compuestos modelo, el más ampliamente usado es el tiofeno.

El esquema de reacción, propuesto por Owens y Amberg [9], y generalmente más aceptado para la HDS de tiofeno se muestra en la figura 4. En este esquema se considera que la reacción tiene lugar en tres etapas:

1. Ruptura del enlace C-S para dar 1,3 butadieno;
2. Hidrogenación del butadieno a 1 buteno con posterior isomerización de éste a cis- y trans- buteno y
3. Hidrogenación de las tres olefinas a butano.

En trabajos posteriores de los mismos autores [10,11], se confirmaron estos resultados, al observarse que la HDS de tetrahidrotiofeno (THT) daba lugar a productos distintos que la HDS de tiofeno.

Los estudios cinéticos que se han realizado sobre la HDS de tiofeno han sido muy numerosos [12,13]. En general, salvo algunos autores que describen ordenes menores de 1 [14], se admite que la reacción es de orden 1 con relación a la presión parcial de tiofeno. Por lo que respecta a la presión parcial de hidrógeno, se admite generalmente que el orden de reacción depende de la presión de trabajo. Así, para reacciones realizadas a presión atmosférica, la mayoría de los autores describen un orden 1, mientras que para medidas a alta presión Devanneux y Maurín [13] encuentran un orden 0,5, lo que significa que las especies activas de H_2 están en forma atómica (adsorción disociativa).

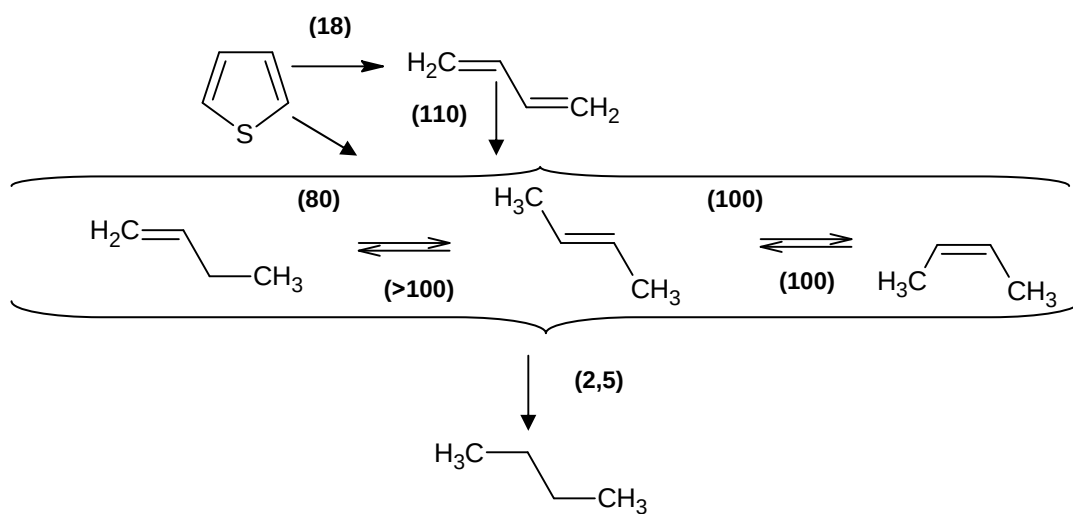


Figura 4. Esquema de reacción para la HDS de tiofeno. Los números entre paréntesis son las velocidades de reacción (mmol/Kg/s) obtenidas con un catalizador de CoMo a 400°C [10].

De los estudios cinéticos realizados hasta la fecha se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ❖ La etapa limitante de la velocidad es la reacción entre el H_2 y el tiofeno.
- ❖ La reacción superficial tiene un mecanismo de dos centros, uno para el tiofeno y otro para el hidrógeno.
- ❖ El H_2S inhibe la HDS. Su influencia sobre la hidrogenación no es clara; mientras que algunos autores encuentran que tiene un efecto inhibitor [10], otros no encuentran ningún efecto [15].
- ❖ La HDS de tiofeno y la hidrogenación de butenos tienen lugar en sitios distintos del catalizador.

El efecto inhibitor de los compuestos de nitrógeno sobre la HDS ha sido descrito en numerosos trabajos. Satterfield [16,17], estudiando el efecto de la piridina sobre la HDS de tiofeno en catalizadores de CoMo, NiMo y NiW sobre alúmina, propuso la existencia de dos tipos de centros activos para la HDS de tiofeno, que se envenenan en diferente grado por la piridina.

En muchos trabajos se ha estudiado la HDS de tiofeno a presión atmosférica; sin embargo son pocos los que la estudian a alta presión, y aún mucho menos los trabajos en donde se comparen series de catalizadores para la HDS de tiofeno a alta y baja presión.

Dentro de este último grupo se destaca el trabajo de Qusro y Massoth [18], quienes estudiaron la HDS de tiofeno a presión atmosférica y la HDS de dibenzotiofeno a 35 atm sobre una serie de catalizadores de Mo/Al_2O_3 preparados con diferentes tipos de alúmina.

Estos autores encontraron que el orden de reactividad de los catalizadores para las dos reacciones no variaba si éstos se habían preparado de manera similar, pero si se comparaban series de catalizadores que diferían mucho en el método de preparación, el orden de reactividad de los mismos para las dos reacciones no era el mismo. De estos resultados concluyeron que el test clásico de HDS de tiofeno a presión atmosférica no era representativo de las condiciones industriales de reacción. A la misma conclusión llegaron Betteridge y Burch [19], comparando la actividad HDS para tiofeno a presión atmosférica y para gasoil a alta presión de diez catalizadores industriales. Sin embargo, aún no está claro si la HDS de tiofeno a alta presión puede describir mejor el comportamiento de los reactores industriales, que la HDS de tiofeno a presión atmosférica. Por otra parte, un trabajo muy reciente de Ledoux [20] señala que las medidas de HDS de tiofeno a presión atmosférica se debe realizar en unas condiciones tales que la constante de velocidad obtenida no esté enmascarada por ningún efecto secundario (difusión externa e interna, inhibición por los productos etc) y que se deben tener en cuenta, además, las constantes de adsorción si se quieren obtener datos que puedan ser comparables con los de las plantas industriales.

2.3.3 Termodinámica de las Reacciones de Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración de compuestos orgánicos de azufre es exotérmica. El calor de reacción varía considerablemente de un compuesto a otro. En la tabla 3 se enumeran las entalpías estándar de hidrodesulfuración de compuestos representativos [21]. El importe del calor liberado incrementa con el número de moles de hidrogeno requerido para eliminar azufre de un compuesto. Además, hay una marcada diferencia entre el calor de la reacción de las diferentes clases de compuestos de azufre. Para la hidrodesulfuración de mercaptanos, el calor de la reacción es de aproximadamente 55 a 70 kJ / mol de hidrógeno consumido, mientras que para tiofenos es 63 a 66 kJ / mol de hidrógeno consumido. El calor de la reacción de hidrodesulfuración puede aumentar la temperatura del reactor de 10 a 80 ° C en condiciones típicas de operación, dependiendo de la naturaleza de la materia prima [22] por lo tanto, hay que tener en cuenta este efecto al diseñar los reactores de hidrodesulfuración.

Las constantes de equilibrio más representativas de las reacciones de hidrodesulfuración de compuestos orgánicos de azufre presentes en los destilados ligeros de petróleo se calculan utilizando los datos experimentales disponibles [23] o por la contribución del método de Joback [24] presentados en la Tabla 3.

Nótese que las constantes de equilibrio para las reacciones de hidrodesulfuración, que suponen una conversión de compuestos de azufre a hidrocarburos saturados en una amplia gama de temperaturas, son todas positivas. Esto indica que las reacciones de hidrodesulfuración son esencialmente irreversibles y pueden proceder a la terminación del proceso si el hidrógeno está presente en cantidades estequiométricas en las condiciones de reacción empleadas industrialmente (por ejemplo, 250 a 350°C y 3 a 10 MPa). En general, las constantes de equilibrio disminuyen con el aumento de la temperatura. Los valores de la constante de equilibrio se acercan a valores mucho

menores a la unidad solamente a temperaturas considerablemente mayores a aquellas requeridas en práctica ($>425^{\circ}\text{C}$)

Una comparación de las constantes de equilibrio de hidrodesulfuración de diferentes clases de compuestos de azufre indica que hay una marcada diferencia en las constantes de equilibrio de una clase a otra. Sin embargo, dentro de una clase, como los mercaptanos, la variación es muy pequeña y tal vez dentro del error experimental. La hidrodesulfuración de compuestos de azufre para producir hidrocarburos insaturados (alquenos) y sulfuro de hidrógeno no está termodinámicamente favorecida, ya que es endotérmica y no procederá a temperaturas inferiores a 300°C .

La data experimental termodinámica para los compuestos órgano-sulfurados presentes en las fracciones de alto punto de ebullición (esto es, heterocíclicos multianillados) no está extensamente disponible. Los datos disponibles para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno para producir bifenilo (tabla 3) indican que también dicha reacción está favorecida a las temperaturas representativas de la práctica industrial y que la reacción es exotérmica. La extrapolación de estos resultados sugiere que la hidrodesulfuración de compuestos órgano-sulfurados de alto peso molecular, tales como los benzonaftotiofenos, también está favorecida termodinámicamente.

Sin embargo, estudios cinéticos han mostrado que la hidrodesulfuración de compuestos sulfurados multianillados procede mucho más lentamente que la de los compuestos de un solo anillo [25].

Tabla 3. Constantes de Equilibrio y Entalpías Estándar para las Reacciones de Hidrodesulfuración.

Reacción	Log ₁₀ K _{eq} at					ΔH ^o _a
	25 °C	100°C	200°C	300°C	400°C	
Mercaptanos						
CH ₃ -SH + ↔ CH ₄ + H ₂ S	12.97	10.45	8.38	7.06	6.15	-72
C ₂ H ₅ -SH + H ₂ ↔ C ₂ H ₆ + H ₂ S	10.75	8.69	6.99	5.91	5.16	-59
C ₃ H ₇ -SH ^b + H ₂ ↔ C ₃ H ₈ + H ₂ S	10.57	8.57	6.92	5.87	5.15	-57
C ₂ H ₅ -SH ^b ↔ CH ₂ =C ₂ + H ₂	-5.33	-2.57	-0.25	1.26	2.31	78
C ₃ H ₇ -SH ^b ↔ CH ₂ =CH-CH ₃ + H ₂ S	-4.54	-2.18	-0.20	1.08	1.97	67
Tiofenos						
Tiofeno + 4H ₂ ↔ <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	30.84	21.68	14.13	9.33	6.04	-262
3-Metiltiofeno ^b + 4H ₂ ↔ 2-metilbutano + H ₂ S	30.39	21.35	13.88	9.11	5.82	-258
2- Metiltiofeno ^b + 4H ₂ ↔ <i>n</i> -pentano + H ₂ S	29.27	20.35	13.33	8.77	5.66	-250
Tiofeno ^b + 3H ₂ ↔ tetrahidrotiofeno ^b	10.51	6.47	3.17	1.12	-0.21	-116
Benzotiofenos						
Benzotiofeno ^b + 3H ₂ ↔ etilbenceno + H ₂ S	29.68	22.56	16.65	12.85	10.20	-203
Benzotiofeno ^b + 3H ₂ ↔ bifenil + H ₂ S	24.70	19.52	15.23	12.50	10.61	-148
Benzotiofeno ^b + 3H ₂ ↔ dihidrobenzotiofeno ^b	5.25	3.22	1.55	0.49	-0.23	-58
Benzotiofeno ^b + 3H ₂ ↔ hexahidrodibenzotiofeno ^b	19.93	11.93	5.47	1.54	-0.98	-230

^aEntalpia Estandar de Reacción en KJ/mol de reactante azufre orgánico

^b Las Propiedades termodinámicas de estos compuestos son calculadas por el método de Joback`s

2.3.4 Hidrodesnitrogenación

La reacción de hidrodesnitrogenación (HDN) implica la remoción selectiva de nitrógeno de compuestos policíclicos insaturados. Los resultados finales de esta reacción indican que se lleva a cabo en la superficie catalítica [26,27,28].

Es una reacción de hidrotratamiento de primordial importancia ya que los compuestos de nitrógeno causan serios problemas en el procesamiento y almacenamiento de productos de petróleo. En condiciones de hidrotratamiento, la desnitrogenación (HDN) es mucho más difícil que la hidrodesulfuración (HDS). Para altos niveles de HDN, son empleadas altas presiones de hidrógeno. Temperaturas superiores a 400° C son indeseables ya que dan lugar a bajos rendimientos de líquido, un mayor consumo de hidrógeno y baja viscosidad de los productos.

La hidrodesnitrogenación es un proceso gradual que involucra reacciones de hidrogenación e hidrocrackeo. Los catalizadores empleados en este proceso poseen funciones de hidrogenación-deshidrogenación y de craqueo (catalizadores bifuncionales).

La piridina se ha empleado frecuentemente como heterocompuesto modelo representativo de los compuestos de nitrógeno que se pueden encontrar en los productos refinados del petróleo. La hidrodesnitrogenación de piridina es más difícil que la HDS de tiofeno, debido a la gran estabilidad del anillo piridínico y a las limitaciones termodinámicas del equilibrio piridina/piperidina [29]. El mecanismo de reacción para la HDN de piridina fue establecido originalmente por Mc Ilvried [30]. Este autor encontró que la reacción tenía lugar en tres etapas consecutivas:

1. Hidrogenación de la piridina para dar piperidina,
2. Hidrogenólisis de la piperidina para dar N-pentilamina y
3. Posterior hidrogenólisis de esta amina primaria para dar pentano y amoníaco.

En la figura 5 se puede ver un esquema de la reacción. La etapa más lenta de la reacción es la hidrogenólisis del anillo de piperidina y la más rápida la hidrogenólisis de la N-pentilamina.

Sonnemans y col. [31,32] propusieron un esquema de reacción más complicado, en el que se tenían en cuenta las reacciones de desproporcionación de la piperidina para dar N-pentilpiperidina y dipentilamina. El esquema de reacción propuesto por estos autores se muestra en la figura 6.

La termodinámica de la reacción fue estudiada por Satterfield y col [29,33], estableciendo que la hidrogenólisis es la etapa limitante de la velocidad de reacción por debajo de 350 °C, y la hidrogenación la que limita por encima de esta temperatura. Esto hace que la presión parcial de piperidina en el equilibrio decrezca a las temperaturas más altas y se produzca un máximo en la actividad HDN con la temperatura. Este máximo se alcanza para temperaturas entre 375 y 400 °C.

Los estudios cinéticos realizados para esta reacción con catalizadores sulfurados de NiMo/Al₂O₃ concuerdan con un mecanismo en el que participan dos tipos de centros, uno activo en hidrogenación y otro activo en hidrogenólisis [34].

En general, los compuestos de azufre tienen un efecto positivo sobre la HDN, aumentando la velocidad de reacción, bien porque mantienen el grado de sulfuración del catalizador [35] o porque aumentan la velocidad de reacción de la etapa de hidrogenólisis [36]. Satterfield [33] ha descrito dos efectos de los compuestos de azufre sobre la piperidina, que dependen de la temperatura; a bajas temperaturas, los compuestos de azufre compiten con la piperidina por los sitios de hidrogenación, observándose un efecto de inhibición de la etapa de hidrogenación, y a temperaturas altas se produce un aumento de la producción de sulfhídrico y una mayor concentración

de grupos SH en superficie, que, por su carácter ácido, aumentan la velocidad de reacción de hidrogenólisis de la piperidina.

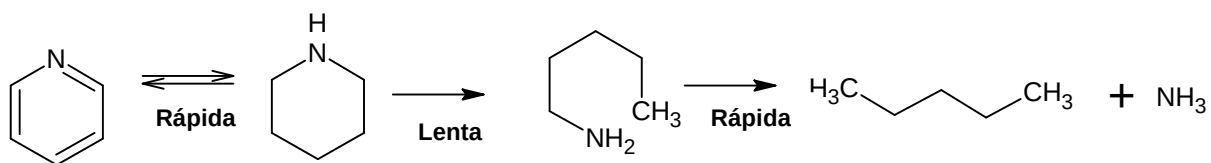
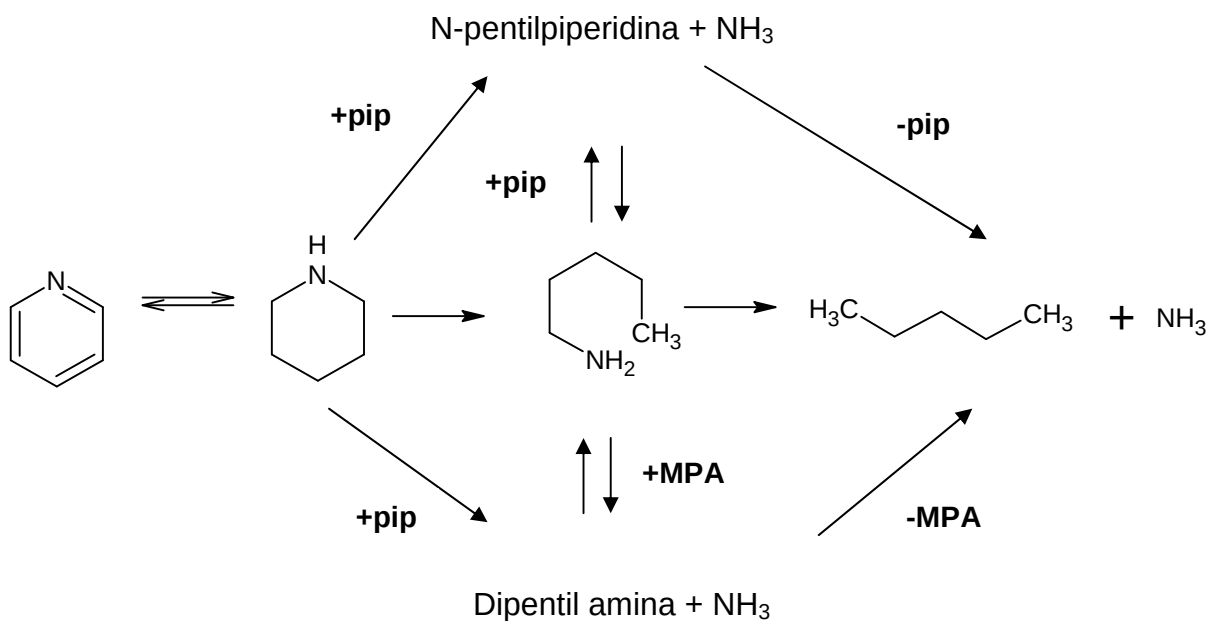


Figura 5. Mecanismo de reacción para la HDN de piridina según McIlvried



pip: piperidina

MPA: monopentilamina

Figura 6. Mecanismo de reacción para la HDN de piridina según Sonnemans

2.3.5 Termodinámica de las Reacciones de Hidrodesnitrogenación

La eliminación de los compuestos de nitrógeno no deseados a partir de fracciones más pesadas del petróleo se consigue mejor por hidrodesnitrogenación. La mayor parte del nitrógeno en las fracciones del petróleo está presente en los compuestos heterocíclicos en forma de anillos de cinco o seis miembros, los cuales casi todos son insaturados. Estos compuestos pueden ser básicos o no básicos. Las piridinas y los compuestos heterocíclicos saturados (indol, hexahidrocarbazol) son por lo general básicos, mientras que los pirroles no lo son. Las pequeñas cantidades de compuestos no heterocíclicos de nitrógeno presentes en fracciones de petróleo incluyen anilinas, aminas alifáticas y nitrilos. Estos compuestos son generalmente más fáciles de desnitrogenar por hidrogenación catalítica que otros compuestos heterocíclicos [38].

La eliminación de nitrógeno de un compuesto heterocíclico organo-nitrogenado requiere la hidrogenación del anillo que contiene el átomo de nitrógeno antes de que ocurra la hidrogenólisis del enlace carbón nitrógeno. La hidrogenación del anillo que contiene el heteroátomo es requerida para reducir la relativamente alta energía de los enlaces carbono-nitrógeno en los anillos, y así permitir más fácilmente la ruptura del enlace carbono-nitrógeno. El nitrógeno es entonces eliminado como amoníaco de la amina o derivados de anilina. Las energías de los enlaces dobles y simples son de 615 y 305 kJ/mol, respectivamente [39].

El requisito para que la hidrogenación del anillo se produzca antes que la eliminación de nitrógeno implica que la posición de equilibrio de las reacciones de hidrogenación pueda afectar la tasa de eliminación de nitrógeno, si las tasas de las reacciones de hidrogenólisis son significativamente inferiores a las tasas de hidrogenación. Un equilibrio desfavorable de hidrogenación resulta de las bajas concentraciones de compuestos de nitrógeno hidrogenados. En consecuencia, las tasas de hidrodesnitrogenación se reducirán. Sin embargo, la alta presión de hidrógeno puede

ser utilizada para aumentar las concentraciones de equilibrio de los compuestos de heteroátomos saturados [39].

Los valores de constantes de equilibrio de diferentes reacciones de hidrodesnitrogenación de algunos compuestos representativos se presentan en la Tabla 4. Las constantes de equilibrio para la hidrogenación de fase gaseosa y las reacciones de hidrogenólisis de compuestos heterocíclicos órgano-nitrogenados se han calculado y reportado en la literatura [37]. Los reactantes incluyen piridina, quinoleína, isoquinoleína, acridina, pirrol, indol y carbazol. Las constantes de equilibrio son calculadas para la evaluación experimental de energía libre de formación estándar de Gibbs a 100 kPa para piridina, pirrol, derivados hidrogenados y amoníaco. Estos valores se encuentran reportados en la literatura.

Las constantes de equilibrio de todas las reacciones decrecen con la temperatura, lo que coincide con el hecho de que las reacciones son exotérmicas. Las reacciones de hidrogenólisis, sin embargo, son favorables a temperaturas tan altas como 500°C. La totalidad de las reacciones son altamente exotérmicas pero favorables a temperaturas mayores a 400°C para piridina y pirrol, mientras que las constantes de equilibrio para el paso inicial de saturación del anillo son favorables ($K > 1$, $\log_{10} K < 0$) por encima de los 225°C.

La termodinámica de compuestos nitrogenados de múltiples anillos es análoga a los compuestos de un solo anillo, es decir, las constantes de equilibrio para la saturación del anillo son favorables sólo a bajas temperaturas. La hidrogenólisis y en general las reacciones de hidrodesnitrogenación son favorables sólo a temperaturas mayores que 500°C. La excepción para esta generalización es la hidrodesnitrogenación de carbazol [37]. El mecanismo propuesto para la hidrodesnitrogenación de carbazol no incluye el paso inicial de saturación del anillo. Por lo tanto, la hidrodesnitrogenación de carbazol produce bifenilo, similarmente a la hidrodesulfuración de benzotiofeno. Las constantes

de equilibrio para las reacciones de hidrogenación de piridina, pirrol, quinolina, isoquinolina, indol y carbazol son también presentadas en la tabla 4.

Tabla 4. Constantes de Equilibrio y Entalpías Estándar para la Hidrogenación Selectiva, Hidrogenólisis, y en General Reacciones Hidrogenación.

Reacción	log ₁₀ K _{eq} at		
	300 °C	400°C	ΔH ^a
Pirrol + 3H ₂ ↔ Pirroldin	-1.3	-2.8	-111
Pirrol + H ₂ ↔ <i>n</i> -butilamina	2.2	1.3	-66
<i>n</i> -Butilamina + H ₂ ↔ <i>n</i> -butano + NH ₃	9.3	8.2	-81
Pirrol + 4H ₂ ↔ <i>n</i> -butano + NH ₃	10.0	6.1	-288
Indol + H ₂ ↔ Indolina	-2.7	-3.3	-46
Indolina + H ₂ ↔ <i>o</i> -etilnilina	4.7	3.3	-105
<i>o</i> -Etilnilina + H ₂ ↔ etilbenceno + NH ₃	5.8	5.0	-58
Indol + 3H ₂ ↔ etilbenceno + NH ₃	7.8	5.0	-49
Carbazol + H ₂ ↔ <i>o</i> -fenilnilina	1.2	0.3	-66
<i>o</i> -Fenilnilina + H ₂ ↔ bifenil + NH ₃	5.8	5.0	-58
Carbazol + 2H ₂ ↔ bifenil + NH ₃	6.8	5.1	-126
Piridina + 3H ₂ ↔ piperidina	-2.4	-5.1	-199
Piperidina + H ₂ ↔ <i>n</i> -pentilamina	1.3	0.8	-37
<i>n</i> -Pentilamina + H ₂ ↔ <i>n</i> -pentano + NH ₃	9.9	8.7	-89
Piridina + 5H ₂ ↔ <i>n</i> -pentano + NH ₃	8.9	4.4	-362
Quinolina + 2H ₂ ↔ 1,2,3,4-tetrahydroquinolina	-1.4	-3.2	-133
Quinolina + 2H ₂ ↔ 5,6,7,8-tetrahydroquinolina	-0.7	-3.0	-171
1,2,3,4-Tetrahydroquinolina + 3H ₂ ↔ decahydroquinolina	-2.8	-5.4	-192
5,6,7,8-Tetrahydroquinolina + 3H ₂ ↔ decahydroquinolina	-3.5	-5.6	-155
1,2,3,4-Tetrahydroquinolina + H ₂ ↔ <i>o</i> -propilnilina	4.3	3.0	-96
Decahydroquinolina + 2H ₂ ↔ propilciclohexano + NH ₃	6.3	7.9	-117
<i>o</i> -propilnilina + H ₂ ↔ propilbenceno + NH ₃	6.0	5.6	-29
Quinolina + 4H ₂ ↔ propilbenceno + NH ₃	7.0	3.3	-272
Isoquinolina + 2H ₂ ↔ 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina	-3.0	-5.1	-155
Tetrahydroisoquinolina + H ₂ ↔ 1-etiltoluidina	3.2	2.6	-44
1-Etiltoluidina + H ₂ ↔ 1-etiltolueno + NH ₃	7.9	6.5	-103
Isoquinolina + 4H ₂ ↔ 1-etiltolueno + NH ₃	8.1	4.1	-295

^a Entalpia Estándar de Reacción in KJ/mol de reactante Nitrógeno-orgánico

2.4 Características de Catalizadores y Soportes de Hidrotratamiento

La selección de la naturaleza del soporte (ácida o básica) se basa en la selectividad y la estabilidad de un catalizador. Además de las propiedades fundamentales del catalizador, la morfología externa de (forma y tamaño) y las propiedades mecánicas también son muy importantes. Aparte de estas propiedades, se debe percibir los aspectos técnicos y económicos detrás de la escala industrial [40].

Hay muchos documentos relacionados con la investigación fundamental pero la mayoría no explican la aplicación comercial de estos catalizadores, es decir, lo más probable es que ni estos catalizadores son del todo aplicables al proceso industrial o el costo de los mismos es demasiado alto. Por lo tanto, la preparación del catalizador industrial sigue siendo un arte. Una gran cantidad de información básica de la formulación del catalizador se oculta en la preparación del soporte, impregnación del metal activo, su secado y calcinación. La mayoría de las propiedades del catalizador no son independientes, por lo tanto, si una de ellas es variada, con el fin de la mejora, los demás también pueden ser modificados, no necesariamente con el mismo efecto.

En una revisión que cubre los efectos del soporte en la actividad y selectividad de los catalizadores de hidrotratamiento, Luck (1991) [41] indicó las propiedades de soporte que cumplen los distintos criterios técnicos y económicos que el catalizador hidrogenante ideal debe tener:

- ❖ Estabilización de los óxidos de metales del grupo VI y VIII en fases micro cristalinas o altamente dispersas sin interacciones que formen compuestos inactivos.
- ❖ Estabilización de los sulfuros en fases altamente dispersas.
- ❖ Alta pureza o al menos la ausencia de alguna interferencia negativa de impurezas adventicias dentro de la fase activa.

- ❖ Ninguna reacción parasítica del soporte con el material crudo a ser tratado.
- ❖ Estructuras porosas apropiadas y un área de superficie específica.
- ❖ Estabilidad térmica bajo condiciones de reacción y regeneración.
- ❖ Fácil de modificar en la forma deseada con una buena fuerza mecánica.
- ❖ Bajo costo.
- ❖ Sin efectos adversos en la recuperación del metal de los catalizadores utilizados.
- ❖ La constante de equilibrio se acercará a valores mucho menores a la unidad solamente a temperaturas considerablemente más altas que aquellas requeridas en la práctica ($>425^{\circ}\text{C}$).

Para los catalizadores de hidroprocesamiento, la alúmina sigue siendo el soporte más utilizado, porque, como hemos mencionado antes, cumple con los diferentes criterios técnicos y económicos que un soporte de catalizador de hidrotratamiento ideal debe tener. Existe una gran variedad de alúminas. Sin embargo, la alúmina, más versátil y ampliamente utilizada es la fase gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [41]. El carácter ácido-base de la alúmina juega un rol importante durante la impregnación de los precursores de la fase activa. Las propiedades ácidas de la alúmina se deben a los cationes de aluminio coordinados de forma incompleta (Centros ácido de Lewis).

Los catalizadores utilizados para hidroprocesamiento de petróleo pesado son sulfuros de Mo y W promovidos por Co o Ni soportados principalmente en γ -alúmina, aunque algunos otros soportes, tales como las zeolitas y sílice también se utilizan. En algunos casos, modificadores tales como Ti, P, B, u otros se añaden para ajustar las propiedades de la superficie. La propiedad más importante del catalizador es su capacidad para lograr la deseada transformación de los reactivos a un ritmo industrial aceptable. Sin embargo, también es necesario que esta transformación se lleve a cabo con la selectividad deseada, mantener una operación estable durante mucho tiempo y con la posibilidad de regenerar la del catalizador al final del ciclo de ejecución.

Las materias primas contienen varios metales pesados, tales como Ni, V, Fe, principalmente, que están presentes como compuestos de porfirinas u otros complejos quelantes. Durante el hidroprocesamiento estos metales se transforman en sulfuros (Ni_3S_2 , V_3S_2 , y V_3S_4) y son depositados en la superficie del catalizador, como cristales de 2 a 30 nm en tamaño. Estos sulfuros de metales de transición depositados causan una disminución en el número de sitios catalíticos, impiden el transporte de moléculas que reaccionan con la superficie interna del catalizador y, eventualmente, causan la completa obstrucción de los poros del catalizador. Por estas razones, en el caso de hidroprocesamiento de crudo pesado, la caracterización de las propiedades de la textura del catalizador es de gran importancia dado que moléculas grandes deben ser procesadas. Las propiedades de textura de los catalizadores son evaluadas por adsorción física de gases inertes, generalmente de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido.

En las unidades fijas de hidroprocesamiento, los catalizadores no sólo deben ser capaces de conducir las reacciones deseadas, sino que también deben poseer una elevada área superficial y resistencia mecánica suficiente para resistir el aplastamiento por las fuerzas impuestas debido a las rápidas corrientes de fluidos de alta presión y el peso de los catalizadores en sí [42].

Las reacciones químicas tienen lugar dentro de los poros pequeños, que representan la mayor parte de la superficie del catalizador. El diámetro de estos poros posee un rango de 75 a 85 Å para los catalizadores de petróleos ligeros y moderadamente pesados. Para los catalizadores de procesamiento de residuos, la media de rangos de tamaño de poro es de 150 a 250 Å [42].

Los soportes y los metales activos más usados para la catálisis de hidroprocesamiento se presentan en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Soportes usados en la Catálisis de Hidrotratamiento.

<i>Materiales</i>	<i>Mayor Uso</i>	<i>Acidez</i>
γ -Alúmina	Catalizadores de Hidrotratamiento	Baja
Aluminosilicatos Amorfos	Destilado - selectivo catalizadores de hidrocrqueo	Alta
Zeolitas	Alta-estabilidad catalizadores de hidrocrqueo	Muy alta

Tabla 6. Metales Activos usados en la Catálisis de Hidrotratamiento.

<i>Metales</i>	<i>Mayor Uso</i>	<i>Método de Activación</i>	<i>Actividad de Hidrogenación</i>
CoMo	HDS	Sulfuración	Moderada
NiMo	HDN, hidrocrqueo	Sulfuración	Alta
NiW	HDN, hidrocrqueo	Sulfuración	Muy alta
Pd, Pt ^a	Hidrocrqueo	Reducción de H ₂	Más alta

^aPd y Pt son envenenados por azufre y sólo pueden ser utilizados en ambientes libres de H₂S.

III. ANTECEDENTES

Los sulfuros de metales de transición (TMS), y más particularmente los de la segunda y tercera fila de la tabla periódica, son bien conocidos por su buena actividad de hidrodesulfuración (HDS) [43,44]. Pecoraro y Chianelli [43] mostraron que los sulfuros de catalizadores másicos Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt son prometedores para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Observaciones similares fueron obtenidas con los catalizadores TMS soportados con carbón [43,45]. Desafortunadamente excepto en caso de selectividad excepcional los metales más activos (por ejemplo Ru, Rh y el Os) son muy costosos para un posible desarrollo industrial. Sin embargo se utilizan sulfuros de metales de transición tales como el vanadio los cuales usualmente se consideran con un menor rendimiento pero también con un costo menor. Sin embargo, el sulfuro de vanadio tiene como característica propia cierta actividad de hidrotratamiento: Su actividad HDS es similar a la del sulfuro de níquel y mayor que la del sulfuro de hierro [43]. El sulfuro de vanadio ha sido utilizado para el hidrotratamiento de material crudo pesado como un catalizador másico o soporte [46,47].

En una investigación previa [48] se encontró que el catalizador de Ni en Ni-MoS₂/Alúmina puede ser, al menos parcialmente, intercambiado por vanadio procedente de la porfirina de vanadilo. Sin embargo se ha demostrado que se puede mejorar la actividad de los sulfuros de vanadio mezclándolos con sulfuros de metales de transición (TMS). De hecho es conocido que estos sistemas binarios pueden mostrar efectos sinérgicos interesantes.

Hubaut [49] y Lacroix [50] consideran que la sinergia en los catalizadores de 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.

Hubaut [50] propone que estos sulfuros de vanadio poseen una alta capacidad de hidrogenación probablemente relacionada con una alta capacidad de donación de electrones que lleva como resultado a una reducción formal del átomo.

Como un ejemplo los usos de los sulfuros binarios obtenidos por la combinación de vanadio y otros TMS en reacciones de hidrotratamiento fueron investigadas por Guillard y col [51]. Se ha encontrado que las mezclas de sulfuros V-M (M=Co, Ni o Mo) exhiben un buen rendimiento en hidrogenólisis y se ha observado un efecto sinérgico. Por otra parte, el níquel es conocido por ser un catalizador de hidrotratamiento eficiente. Además encontró que el vanadio [51] tiene mejores propiedades de hidrogenación que el molibdeno.

Betancourt y col [52] reportaron que en todos los casos, se observa un incremento en la actividad cuando el segundo metal (Ni) se añade al vanadio (V) y la actividad alcanza un máximo. Ver Figura 7.

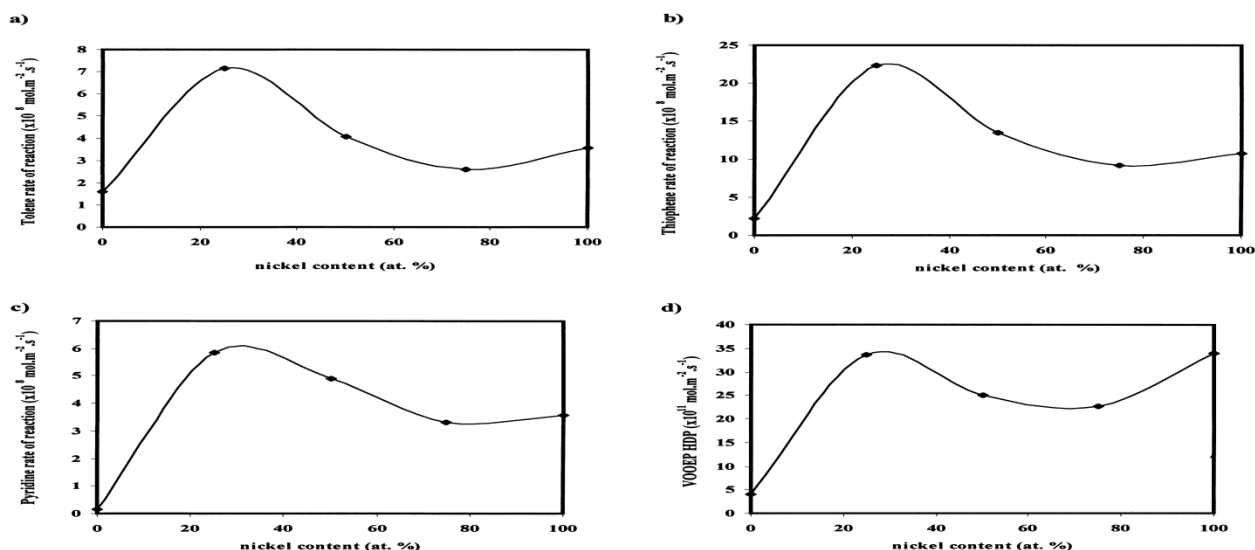


Figura 7. Actividades de hidrotratamiento del catalizador NiVS: (a) Tasa de reacción en la hidrogenación de Tolueno. (b) Tasa de reacción de Tiofeno. (c) Tasa de reacción de Piridina. (d) Hidrodeporfirinización de la VOOEP.

La Figura 7a representa las variaciones en la tasa de reacción del tolueno expresada en términos de actividad de hidrogenación intrínseca. El sulfuro de vanadio puro es ligeramente más activo que el sulfuro de molibdeno. El sulfuro de níquel es el mejor entre los sulfuros de metales de transición (TMS) puros probados. NiVS-0,25 tiene una actividad de hidrogenación dos veces mayor que el sulfuro de níquel puro.

Con respecto a la tasa de reacción del tiofeno, se observa el mismo fenómeno (Ver Figura 7b), pero el sulfuro de vanadio puro es ligeramente menos activo que el sulfuro de molibdeno MoS_2 . Sorpresivamente el sulfuro de níquel puro tiene buena actividad la cual es altamente mejorada en presencia de vanadio, como el NiVS-0,25 el cual es el doble de activo. Estos valores pueden ser comparados con los obtenidos para el FeVS-0,3 [53]. El níquel parece ser un mejor promotor que el hierro en la mezcla de sulfuros TM-V para la conversión del tiofeno.

En la figura 7c se observa un efecto sinérgico en la HDN con el catalizador NiVS-0,25 mostrando la actividad máxima. Claramente la presencia de níquel, particularmente como una solución sólida NiV_2S_4 favorece largamente la reacción de la piridina reactiva, en el cual el primer paso es bien conocido que es una reacción de hidrogenación. La presencia de níquel tiene un efecto drástico en la tasa de formación de la piperidina.

Estos resultados sugieren que el efecto sinérgico está principalmente relacionado con el paso de hidrogenación. Aún más, esta sinergia es observada para las mezclas de sulfuros con diferentes estructuras (por ejemplo la presencia de soluciones sólidas como en el NiVS-x, RuNiS-x [54,56] o por su ausencia como en CoMoS-x , RuMoS-x [57,58]). Se puede sugerir por lo tanto que los efectos sinérgicos están probablemente más relacionados a efectos electrónico que a efectos estructurales como ha sido propuesto por varios autores [56, 58,59].

Otras investigaciones de Betancourt y col [3] se enfocan en el hidrotratamiento de LCO con catalizadores de NiMo-V. 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 7. Resultados de la Mejora de LCO por Hidrotratamiento

	<i>NiMo</i>	<i>NiMo-V (0.5%)</i>	<i>NiMo-V (1%)</i>	<i>NiMo-V (2%)</i>
HYD, (%Conversión)	45.5	36.0	33.0	33.3
HDS, (%Conversión)	46.1	74.5	83.1	72.0
HDN, (%Conversión)	87.0	91.2	95.0	92.2

Como se muestra en la tabla 7, la conversión en las reacciones de HDS y HDN es máxima 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 [62].

El catalizador de V-NiMo posee una fase activa que es responsable de la alta actividad para la reacción de HDS en comparación con los catalizadores NiMo. Por lo tanto se necesita conocer si 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 níquel-vanadio hacia el hidrotratamiento de LCO.

IV. OBJETIVOS

Objetivo General:

Estimar la actividad catalítica hacia el hidrotratamiento de LCO con catalizadores de sulfuros mixtos de V-Ni en estado macizo.

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla 8. Reactivos y Materiales Utilizados

a.- Material

Compuesto	Formula	Pureza (%)	Toxicidad	Marca
<i>Nitrato de Níquel hexahidratado</i>	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,99	Peligro de fuego en contacto con materias combustibles. Nocivo por ingestión. Posibilidad de sensibilización en contacto con la piel.	ALDRICH
<i>Vanadato de Amonio</i>	NH_4VO_3	99,00	Tóxico por ingestión. Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.	Strem Chemical
<i>Sulfuro de Amonio</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	20,00	Corrosivo, inflamable y toxico	ALDRICH
<i>Sulfuro de Carbono</i>	CS_2	15,00	Fácilmente inflamable, posible riesgo de perjudicar la fertilidad y durante el embarazo de efectos adversos para el feto.	BDH Chemical LTD
<i>Hidrógeno</i>	H_2	99,00	Inflamable	Matheson Gas
<i>Nitrógeno</i>	N_2	99,00	-----	Matheson Gas

5.1 Síntesis de Catalizadores

Los sulfuros mixtos de níquel-vanadio fueron preparados por el método de precipitación en medio homogéneo (HSP) a partir de soluciones que contenían nitrato de níquel hexahidratado y vanadato de amonio (ATTV) en la presencia de sulfuro de amonio bajo atmósfera de nitrógeno. La solución acuosa de nitrato de níquel se agregó gota a gota a la solución de ATTV y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. La mezcla se agitó vigorosamente bajo atmósfera de nitrógeno. Las cantidades de las dos soluciones fueron manejadas de manera de obtener las relaciones Ni/V requeridas. Después de agitación por 6 horas, las soluciones se filtraron y los sólidos obtenidos fueron secados a temperatura ambiente y almacenados en una caja seca. Para efectos de la caracterización los sólidos fueron sulfurados a 573K por 2 horas empleando CS_2 . Así mismo, se prepararán los sólidos de NiS y V_3S_4 empleando el método HSP.

5.2 Caracterización

Composición Química

La composición química de las muestras se determinó por espectroscopía de absorción atómica empleando un instrumento Perkin-Elmer, modelo AAS 1100B.

Área Específica

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores se llevaron a cabo 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.

Difracción de Rayos X

Las medidas de difracción de rayos X, se obtuvieron en un equipo 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 °C/min y un voltaje 35 kV. Los análisis se realizaron

entre 2 y 90 grados 2θ . El equipo está unido a una PC para la adquisición de la data empleando el software Diffract/AT.

5.3 Sistema en Continuo a Alta Presión

El equipo experimental fue diseñado en acero para operar a alta presión y en flujo continuo. Un reactor de lecho fijo (acero inoxidable y D.I. 16 mm) se relleno con 0.3 g de catalizador, corundum (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 2h. Después de pre-sulfurar el reactor fue llevado en corriente de H_2S / H_2 a la temperatura deseada y seguidamente se presurizó con hidrógeno. Luego la solución de reactante se introdujo al reactor por medio de una bomba de líquido a alta presión (Isco 65D). 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, 60 mL.min⁻¹; flujo de H_2 , 25 L.h⁻¹; presión parcial de H_2S , $0-0.3 \times 10^5$ Pa.

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

La composición de las muestras liquidas captadas fueron determinados mediante un analizador de S, N y se les realizó una destilación simulada.

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

5.4 Descripción y Funcionamiento de la Unidad

En la figura 8, se muestra el diagrama de flujo de proceso de la unidad de hidrotratamiento, en donde el LCO entra 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 mediante el horno H-1. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4, la cual ingresa a un condensador y luego se divide en dos, una de las cuales es enviada a un separador de gases por la corriente 6, mientras que 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).

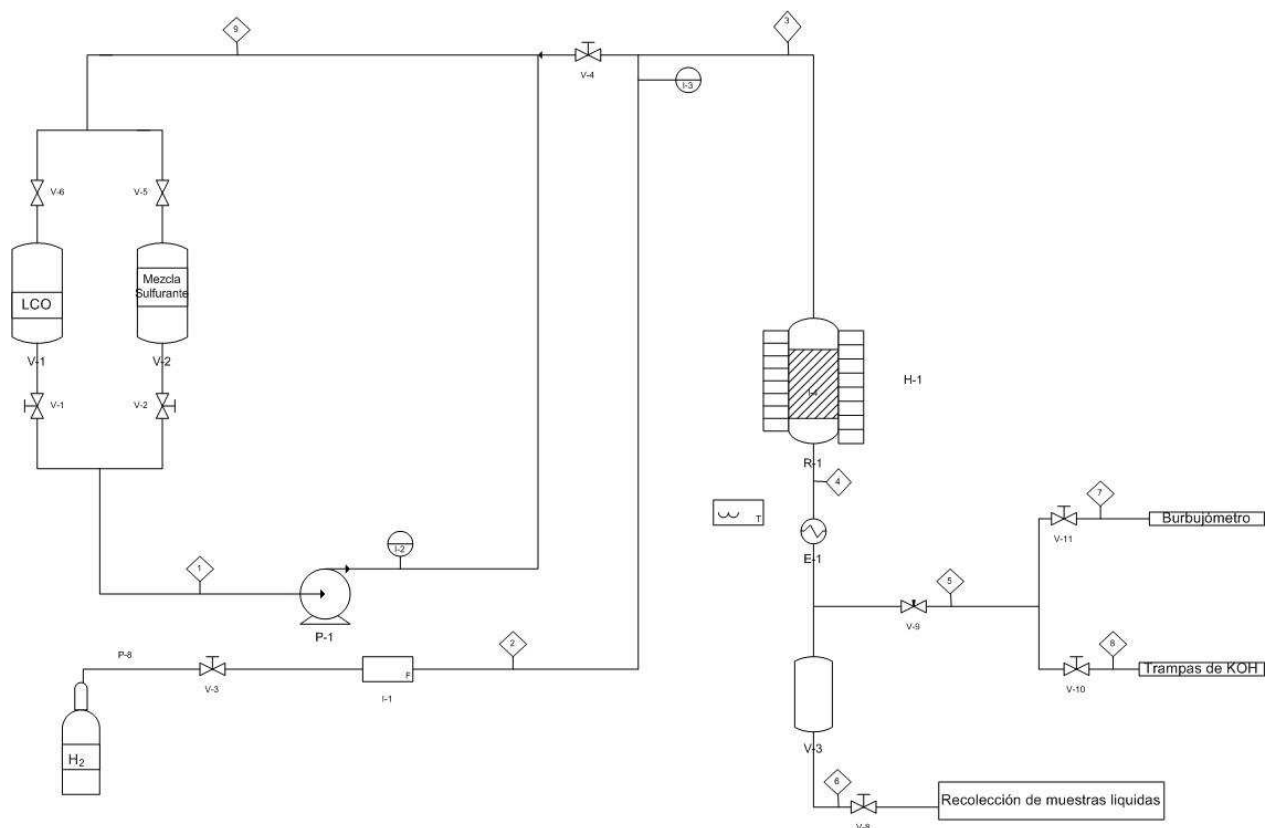


Figura 8: DFP de Hidrogenación, HDS y HDN

5.5 Catalizador Comercial NiMo

Los catalizadores comerciales fueron suministrados por PDVSA / Complejo Refinador Paraguaná (CRP). El mismo fue molido antes de utilizarse.

5.6 Catalizador TK – 431 NiMo/alúmina

Tabla 9. Catalizador de Referencia

<i>Catalizador</i>	TK – 431
<i>Forma</i>	Trilobado
<i>Tipo</i>	NiMo en alúmina
<i>Densidad, Kg/l</i>	0.7 – 0.8
<i>Área Superficial</i>	180-200 m ² /g
<i>Volumen de Poro</i>	0.60 cm ³ /g
<i>Pérdida por roce, %p</i>	<1
<i>Resistencia de la atricción:</i>	
<i>lbs/mm</i>	>2.0
<i>Kg/mm</i>	>0.9
<i>Tamaño</i>	1/8", 1/16" o 1/20"
<i>Envasado, litro (gal)</i>	Bolsa grande 1000L (264) o bidón 200L (53)
<i>Azufre estequiométrico, %p/p</i>	8.0

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores estudiados están referidos en el texto con el siguiente acrónimo, en donde NiV-1 representa 1%Ni, NiV-0 1%V y por ejemplo NiV-0,25 tiene un valor nominal en átomos de 0,25 de níquel y 0,75 de vanadio.

6.1 Caracterización 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 están en la tabla 10. El análisis elemental muestra que las relaciones atómicas de Ni/(Ni+V) en los materiales preparados por el método de precipitación en medio homogéneo (HSP) no corresponden a los valores nominales calculados. Así las relaciones Ni/(Ni+V) obtenidas en las muestras NiV-0,50 y NiV-0,75 son menores, con déficit de 28% y 39% respectivamente. Indicando que durante la síntesis no se logró la total incorporación de níquel en estos catalizadores mixtos nominales excepto para el NiV-0,25 cuyo valor real es NiV-0,22.

Tabla 10: Análisis Químico Elemental

Catalizadores (Valores Nominales)	Análisis Químico		Relación Ni/Ni+V	% Azufre (S)	% Oxígeno
	%Ni	%V			
NiV-0	---	28.19	0	40.13	31.40
NiV-0,25	10.29	36.87	0.22	23.77	28.77
NiV-0,50	18.72	33.12	0.36	21.63	26.26
NiV-0,75	25.60	30.63	0.46	19.69	23.84
NiV-1	32.97	---	1	38.08	28.57

Adicionalmente se muestra la incorporación de cantidades considerables de oxígeno en los catalizadores, a pesar de que estos materiales se querían preparar en un principio sin presencia del mismo, esto pudo deberse a la formación de ciertos óxidos de vanadio durante el proceso de síntesis.

En la figura 9 se representa el porcentaje de azufre en función de la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{V})$ donde se observa que en el caso los catalizadores 0,25; 0,50 y 0,75 al aumentar el contenido de níquel disminuye ligeramente el contenido de azufre.

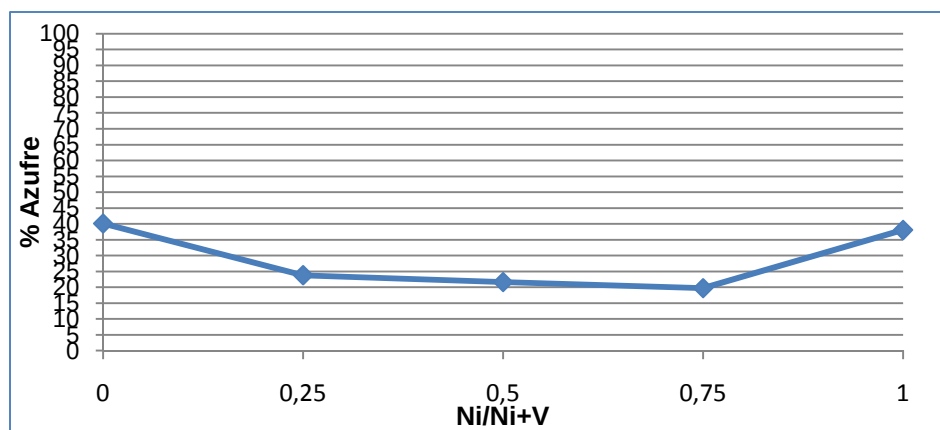


Figura 9: Porcentaje de Azufre vs Relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{V})$

Esto refleja que fue más difícil la sulfuración en las fases mixtas que en el caso de las muestras monometálicas.

6.1.2 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 Ni-V son mostrados en la Tabla 11. 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 amplia distribución de mesoporos. Todos los materiales sintetizados en el presente trabajo, poseen combinaciones de micro y meso porosidad.

Tabla 11. Área específica (Método BET) y volumen de poro por adsorción de N₂ y Ar

Catalizador (Valores Nominales)	Adsorción de N₂		Adsorción de Ar	
	ASE (m².g⁻¹)	Vp (cm³.g⁻¹)	ASE_μ (m².g⁻¹)	V_μ (cm³.g⁻¹)
NiV-0	8	0.67	5	0.0020
NiV-0,25	5	0.37	3	0,0035
NiV-0,50	2	0.36	1	0,0006
NiV-0,75	5	0.48	3	0,0035
NiV-1	8	0.52	5	0.0060

Se observa que los valores de área específica en ambos casos son bajos, típicos de catalizadores en estado másico. Las ASE de los sulfuros preparados por precipitación en medio homogéneo (HSP) varían entre 1 y 8 m².g⁻¹.

En la tabla 11 se muestran los valores de adsorción de N₂ y Ar los cuales nos proporcionan los volúmenes de mesoporos y volúmenes de microporos respectivamente. Los catalizadores NiV-0 y NiV-1 presentan los volúmenes de mesoporos más altos en este caso 0,67 cm³.g⁻¹ y 0,57 cm³.g⁻¹. Es importante destacar el resultado obtenido para el catalizador NiV-0 (0,67 cm³.g⁻¹) ya que es ligeramente

mayor al reportado en la literatura para la alúmina (γ -Al₂O₃) el cual se encuentra entre 0,53-0,65 cm³.g⁻¹ [60] usada en catalizadores soportados como los Co-Mo/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃. Este resultado se obtuvo porque el tiempo de espera para la precipitación de dicho catalizador fue el mayor de todos, por ende se pudo constatar el menor volumen de microporos (0.0020 cm³.g⁻¹) para este sólido en comparación al catalizador NiV-1.

En el caso del catalizador NiV-0,5 se favoreció más la formación de mesoporos que la de microporos ya que el volumen de los microporos es el menor de todos los catalizadores (0,0006 cm³.g⁻¹). Para el resto de los catalizadores (0,25 y 0,75) no se observaron mayores diferencias posiblemente porque el tiempo empleado en la precipitación de estos fue muy similar.

Tabla 12. Quimisorción de NO en los Catalizadores

<i>Catalizadores</i>	<i>Quimisorción de NO (μmol)</i>
<i>NiV-0</i>	4.1
<i>NiV-0,25</i>	7.1
<i>NiV-0,50</i>	7.6
<i>NiV-0,75</i>	8.0
<i>NiV-1</i>	2.7

Además de determinó la quimisorción con el fin de conocer las vacancias aniónicas presentes en los catalizadores, esto fue posible utilizando una molécula sonda de monóxido de nitrógeno. Se observa que para los catalizadores 0,25; 0,50 y 0,75 los valores de quimisorción aumentan ligeramente mientras que para los catalizadores 1 y 0 los sitios activos son menores.

6.2 Determinación de las fases cristalinas por DRX, para las diferentes relaciones de Ni-V antes y después de reacción.

A continuación se presenta en la tabla 13 un resumen con las diferentes fases observadas para cada relación de Ni/Ni+V antes de reacción. Los patrones de DRX de los sólidos preparados por reacción de precipitación de sólidos homogéneos, indicaron que los compuestos no son fases puras del complejo vanadio-níquel-azufre para los catalizadores de 0,25; 0,50 y 0,75. Sulfuro de Vanadio (V_3S_4) para el catalizador NiV-0 y Sulfuro de Níquel (NiS) para el catalizador NiV-1.

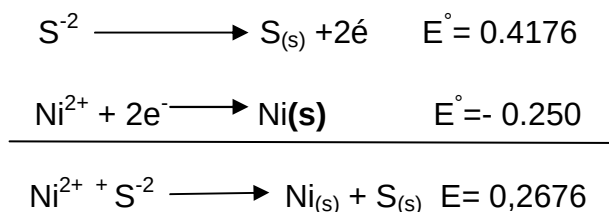
Tabla 13. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Ni-V.

<i>Catalizador</i>	<i>% Ni</i>	<i>%V</i>	<i>Fase Observada</i>
NiV-0	0	1	V_6O_{13}/S_8
NiV-0,25	0.25	0.75	NH_4VO_3/S_8
NiV-0,50	0.50	0.50	$NH_4VO_3/ S_8/NiV_2S_4$
NiV-0,75	0.75	0.25	$NiSO_4.6H_2O/S_8$
NiV-1	1	0	$Ni_7S_6/ Ni_3S_2/ S_8$

Para la relación NiV-1 son las fases Ni_7S_6 y Ni_3S_2 en donde se esperaba encontrar como única fase NiS. Estos sulfuros (Ni_7S_6 y Ni_3S_2) han sido utilizados como precursores de catalizadores [61] y este difractograma concuerda con trabajos reportados por Huirache y col [62] en donde los picos se observan con señales de baja intensidad según se aprecia en la fig14.

Se observa además que en todos los catalizadores sintetizados se encuentra presente la fase S_8 (85-0799) aumentando su intensidad en las relaciones NiV-0,25 y NiV-0 (fig10 y fig11), mientras que en las relaciones NiV-0,50, NiV-0,75 y NiV-1 (fig12, fig13 y fig14) las señales presentadas son relativamente bajas. La presencia del S_8 se debe a una

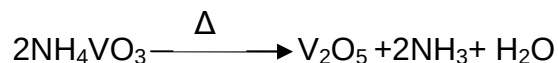
reacción oxido-reducción en el cual este se reduce y el Ni se oxida, como se muestra a continuación.



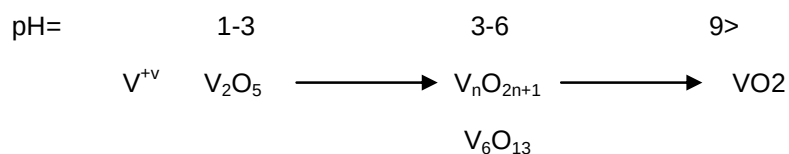
En cuanto a la relación NiV-0,50 se obtuvo la fase esperada NiV₂S₄ (76-1085), también hay presencia de NH₄VO₃ (77-0123) el cual corresponde al reactivo que no reaccionó.

En el catalizador NiV-0,25 debido a la fase cristalina del NH₄VO₃ y el S₈ se obtuvieron picos de bastante intensidad evidenciándose en el difractograma de la fig11, por lo tanto no se observa si está presente el complejo NiV₂S₄ pero esto no implica que esta fase no se encuentre en el mismo.

En la relación NiV-0,75 tenemos el Sulfato de Níquel hexahidratado NiSO₄.6H₂O (33-0955) con picos bien representativos en la fig12, el cual es producto de la oxidación de los sulfuros de níquel los cuales son muy sensibles a la exposición al oxígeno y por último en el catalizador NiV-0 (fig9) se obtuvo el V₆O₁₃ (78-0983) producto de la descomposición parcial del vanadato de amonio (NH₄VO₃) a temperaturas cercanas a los 80°C durante el proceso de síntesis, llevada a cabo según la siguiente reacción [63]:



El V₂O₅ es un óxido de V⁺⁵ que a pH= 3-6 polimeriza para formar la especie de metavanadato V₆O₁₃ esta polimerización producida por la hidrólisis del V⁺⁵ [64] que puede observarse en el siguiente esquema:



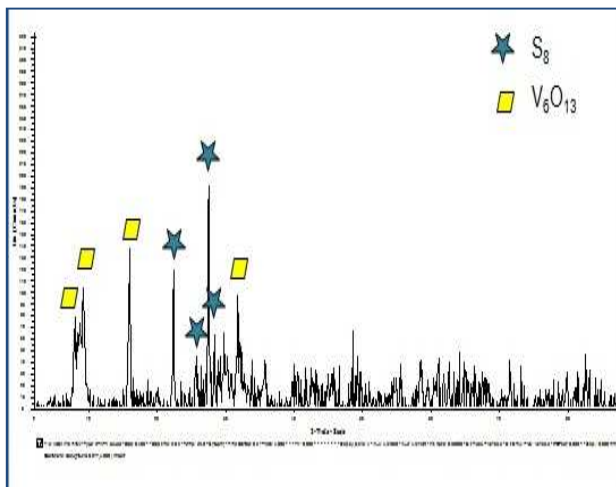


Fig10: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-0

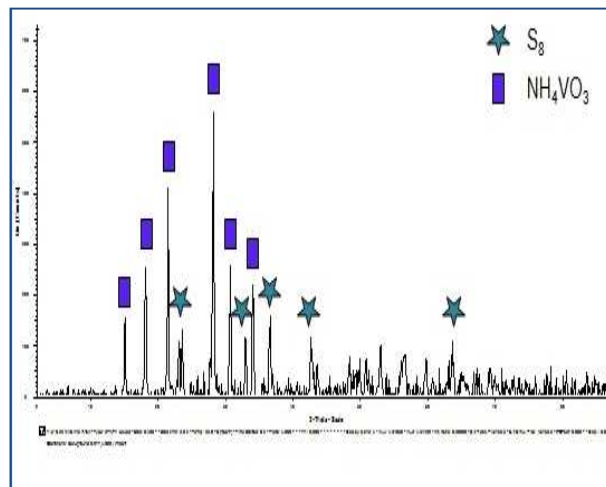


Fig11: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-0,25

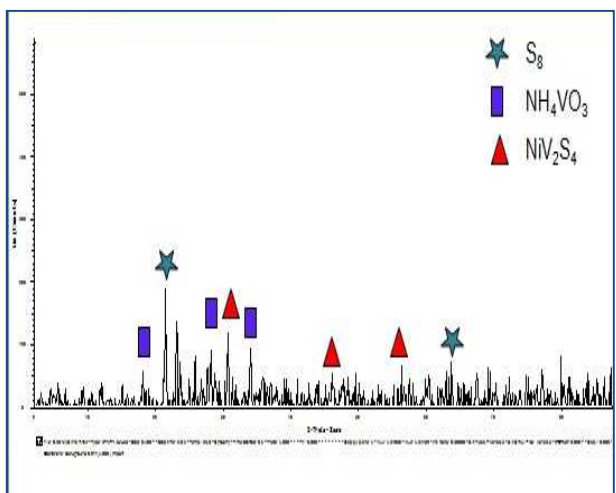


Fig12: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-0,50

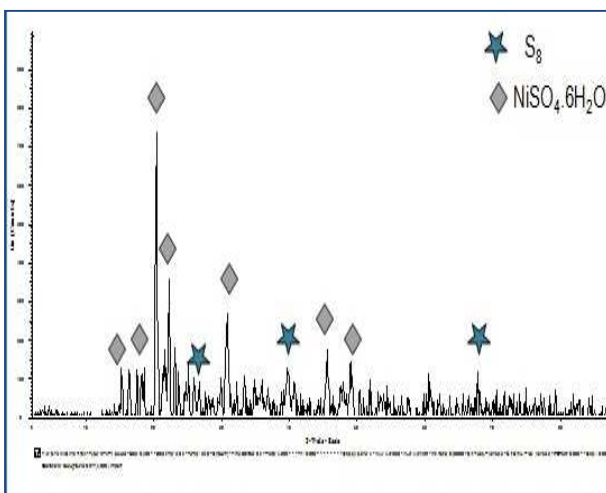


Fig13: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-0,75

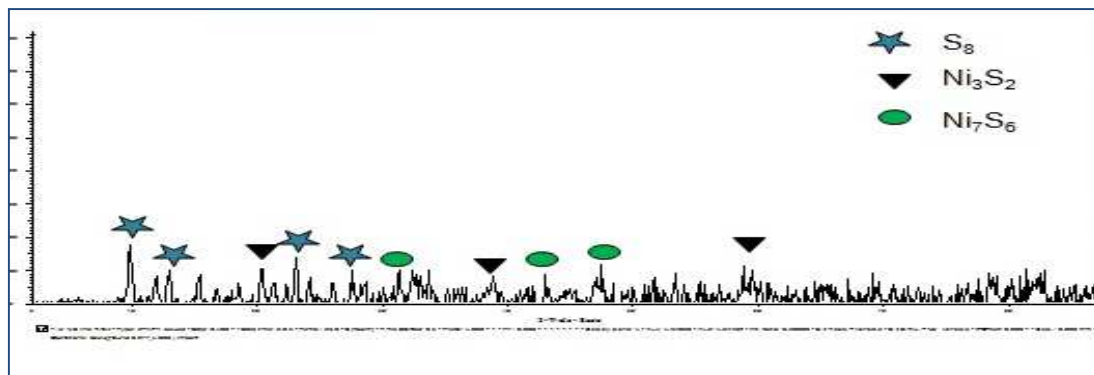


Fig14: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-1

Una vez analizados los catalizadores antes de reacción se presenta en la tabla 14 un resumen con las diferentes fases observadas para cada relación de Ni/Ni+V después de reacción con el LCO en el equipo de alta presión.

Tabla 14. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Ni-V.

<i>Catalizador</i>	<i>% Ni</i>	<i>%V</i>	<i>Fase Observada</i>
NiV-0	0	1	V_3S_4/V_6O_{13}
NiV-0,25	0.25	0.75	$NiV_4S_8/S_8/V_3S_4$
NiV-0,50	0.50	0.50	$NiV_2S_4/NiV_4S_8/S_8$
NiV-0,75	0.75	0.25	-----
NiV-1	1	0	$S_8/Ni_7S_6/Ni_3S_2$

En estos catalizadores se presentan varias similitudes en cuanto a las fases observadas con aquellos analizados igualmente con la técnica de DRX pero antes de reacción.

En la relación NiV-1 se obtuvo en ambos casos las mismas fases Ni_7S_6 y Ni_3S_2 con señales bien definidas vistas en la fig17, con respecto a NiV-0,25 esta vez si hay presencia de la fase deseada, es decir, NiV_4S_8 (16-1059) esta misma se repite en el catalizador NiV-0,50 y también se observa el complejo NiV_2S_4 que se encontró en esta misma relación pero antes de reacción.

La fase S_8 está presente en los catalizadores de relación NiV-1, NiV (0,25 y 0,50) excepto en el de NiV-0 y en el caso del NiV-0,75 no pudo ser analizado debido a que no fue posible obtener el sólido que en principio debía estar contenido en el reactor.

Difiere el catalizador NiV-0 ya que se obtuvo esta fase después de reacción pero se asemeja porque también hay presencia del metavanado V_6O_{13} el cual fue explicado anteriormente cuya señal no está muy bien definida (fig 15).

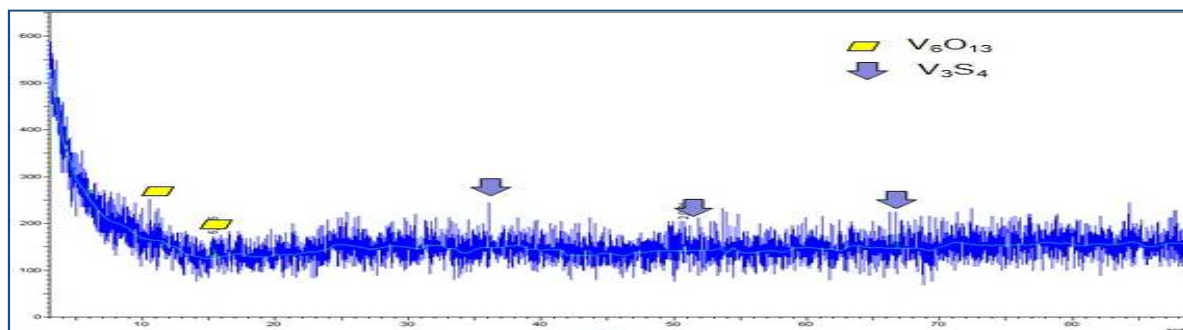


Fig15: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-0

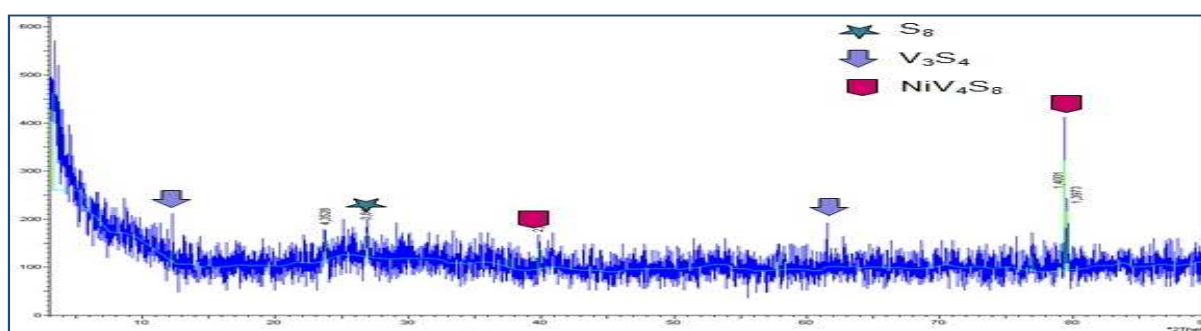


Fig16: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-0.25

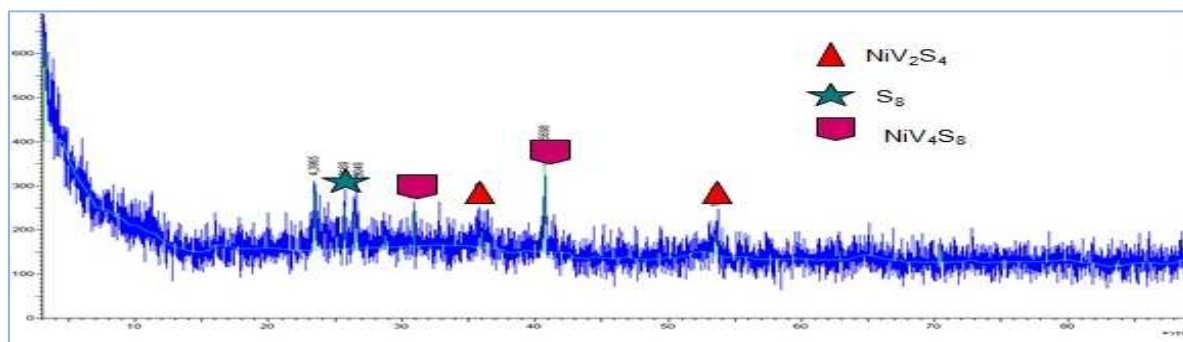


Fig17: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiVS-0.50

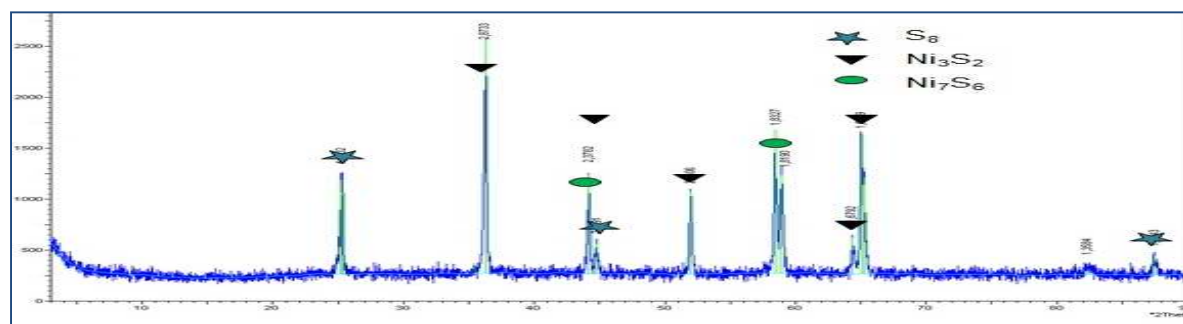


Fig18: Patrón de difracción de Rayos-X para el catalizador NiV-1

6.3 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 15. En las condiciones experimentales utilizadas, se observa que la mayor conversión se obtiene con el catalizador de relación $Ni/(Ni+V)$ 0,25. Se observa el hecho de que hay cambios en la conversión en el transcurso de la reacción al modificar el contenido de níquel en los catalizadores.

Tabla 15. Datos de la actividad catalítica en HDS de los catalizadores con LCO

<i>Catalizadores</i>	<i>30min</i>	<i>60min</i>	<i>90min</i>
<i>NiV-0</i>	7.59	6.33	5.06
<i>NiV-0,25</i>	12.66	13.29	13.92
<i>NiV-0,50</i>	12.66	8.86	7.59
<i>NiV-0,75</i>	8.86	6.96	5.69
<i>NiV-1</i>	12.03	11.39	13.92
<i>NiMo</i>	63.92	63.29	64.56

Las conversiones obtenidas para el catalizador comercial NiMo nos dan indicativo de que se alcanzó el estado estacionario ya que son muy parecidas entre ellas sí al transcurrir el tiempo.

Con los resultados del análisis químico (tabla 10) que nos proporciona el porcentaje de sulfuración y los resultados de quimisorción de NO (tabla 12) se calcularon los sitios activos de sulfuros ya que según diferentes estudios [68,69,70,71], las reacciones de hidrotratamiento como la HDS ocurre en las vacancias anicónicas de azufre. Esto se debe a que la quimisorción de monóxido de nitrógeno no discrimina entre vacancias de azufre o de oxígeno, por ende al multiplicar este valor por el porcentaje de sulfuración y luego dividir la conversión por este valor se obtiene una conversión normalizada en

base a las vacancias de azufre lo que nos permite comparar las conversiones de los catalizadores másicos (figura19).

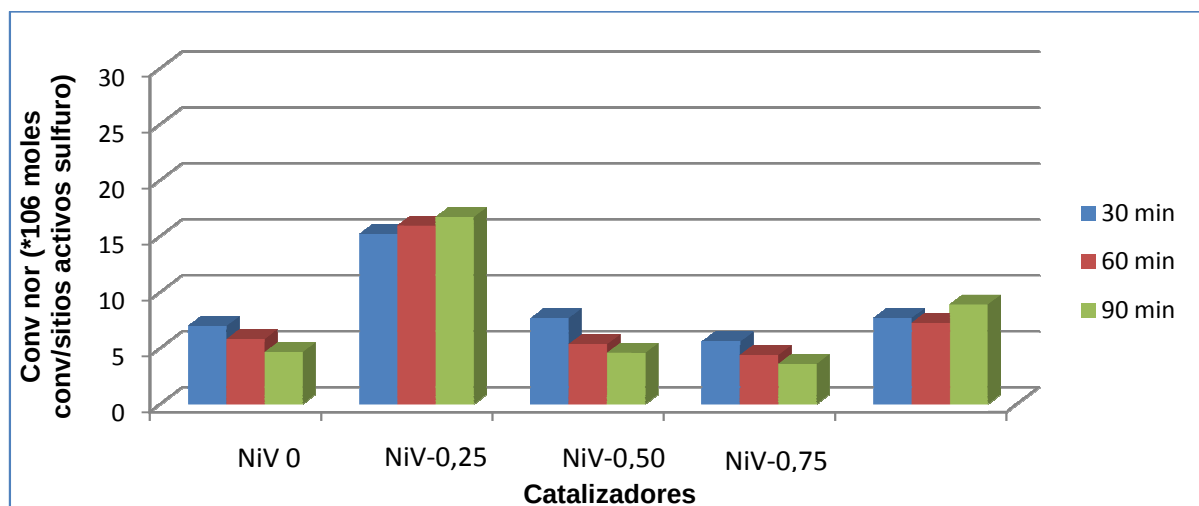


Figura 19: Conversiones normalizadas para HDS de los catalizadores Ni/Ni+V

Una vez realizada esta operación se graficó la conversión normalizada, en donde el catalizador NiV-0,25 es el mejor de la serie y no se observa desactivación del mismo ya que a medida que transcurre el tiempo se reporta un aumento en la conversión. El catalizador con una relación Ni/Ni+V 1 tiene una conversión normalizada mayor que el catalizador con relación Ni/Ni+V 0.

De igual forma que en la reacción de HDS se calcularon las conversiones normalizadas con respecto a las vacancias de azufre en los catalizadores, donde el catalizador de relación Ni/Ni+V 0,25 presenta la mayor conversión entre todos los catalizadores y esta se incrementa con el paso del tiempo (ver figura 20).

Tabla 16. Datos de la actividad catalítica en HDN de los catalizadores con LCO

<i>Catalizadores</i>	<i>30 min</i>	<i>60 min</i>	<i>90 min</i>
<i>NiS-0</i>	7.04	7.84	2.24
<i>NiV-0,25</i>	10.16	12.88	13.20
<i>NiV-0,50</i>	10.00	6.16	1.44
<i>NiV-0,75</i>	4.96	5.68	5.92
<i>NiV-1</i>	9.52	6.96	13.04
<i>NiMo</i>	60.64	65.76	66.16

El complejo NiV-0,25 presenta la mayor actividad tanto en HDS como en HDN de los catalizadores sintetizados incluyendo el NiV-1 y el NiV-0

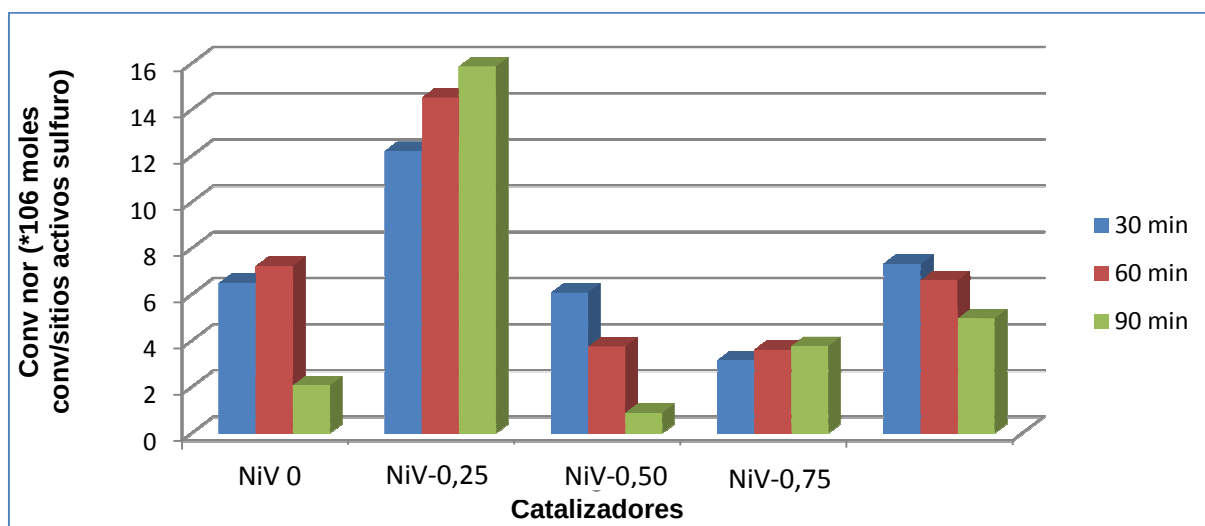


Figura 20: Conversiones normalizadas para HDN de los catalizadores Ni/Ni+V

Estos resultados concuerdan con estudios realizados por Hubaut quien expone que el sistema binario Ni-V, en particular el catalizador NiV-0,25 es diez veces más activo que el VS_x puro en la HDS de tiofeno a media presión y siete veces más activo que el MoS_2 [54].

Tabla 17. Gravedad API del LCO antes y después de la Actividad Catalítica.

LCO	API 1	API 2	API 3
	32.50	32.06	32.86

Catalizadores	API 1	API 2	API 3	API de Referencia
NiS-0	32.24	32.59	32.73	31,1-39
NiV-0,25	32.73	33.34	29.42	
NiV-0,50	29.59	32.05	33.23	
NiV-0,75	32.24	33.46	31.59	
NiV-1	30.14	29.37	33.19	
NiMo	26.67	24.37	27.00	22,3-31,1

En la tabla 17 se tienen los valores de gravedad API antes y después de la actividad catalítica en donde se observa que los mismos son muy similares. Lo que permite seguir manteniendo el carácter de diesel ligero del LCO mientras que con el NiMo ocurre lo contrario produce el desmejoramiento de ligero a mediano. Este resultado es también obtenido en el trabajo de Ding y col [65] en el cual al usar catalizadores NiMo soportados en arcillas consigue que la densidad del LCO sea cercana a 1 y por ende la gravedad API es equivalente a la de un diesel mediano (22.3-31,1).

6.4. Destilación Simulada

Una vez realizada la reacción con los catalizadores y el LCO como efluente, a los productos de esta se le realizó una destilación simulada empleando del método ASTM D976 para conocer si se produjeron cortes livianos debido a la hidrogenación de anillos aromáticos e insaturaciones.

En las figuras 21 y 22 se representan las curvas de destilación simulada de los catalizadores NiV-0 y NiV-1 y se puede notar que ambas son muy parecidas. En este caso no se puede discutir acerca de una posible desactivación de los catalizadores a medida que transcurre el tiempo ya que las líneas se encuentran muy unidas, al principio están muy cercanas a la línea del LCO sin procesar hasta aproximadamente 250 °C por lo que no hay formación de productos pesados o livianos pero a medida que aumenta el porcentaje P/P y por ende aumentando los puntos de ebullición se van alejando de la línea base (LCO) tendiendo a la formación de productos pesados hasta llegar a puntos de ebullición por encima de los 500 °C. Igualmente ocurre con los catalizadores 0,50 y 0,75 representados en las figuras 24 y 25.

En cuanto al catalizador NiV-0,25 (figura 23) se presenta que a medida que transcurre el tiempo el catalizador se va orientando hacia la formación de productos livianos aunque las curvas se observan por encima de la línea del LCO. En este caso particular dicha tendencia está solo en %P/P entre 40 y 60 con puntos de ebullición entre 200 °C y 300 °C (tabla 18). Siendo este el único catalizador en donde se presencia esta condición lo que nos permite decir que el catalizador NiV-0,25 tiene la capacidad de hidrogenar y así generar compuestos livianos.

En la figura 26 se encuentra representado el catalizador industrial en donde se observa que desde el inicio hay formación de productos livianos ya que las líneas se encuentran por debajo de la del LCO sin reaccionar hasta que en un punto de %P/P de aproximadamente 90 se obtienen productos de punto de ebullición mayores de 500 °C. Esto se debe principalmente al craqueo catalítico ya que debido a la formación de

grandes cantidades de productos livianos los mismos fueron arrastrados por la corriente gaseosa originando así la formación de dichos productos. Este resultado respalda el hecho de que la gravedad API del catalizador NiMo/alúmina sea menor produciendo el desmejoramiento del LCO de liviano a mediano.

Tabla 18. Datos de la destilación simulada de los productos de la reacción catalítica del LCO con los diferentes catalizadores.

	LCO	NiMo		
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

	NiV-0			NiV-0,25			NiV-0,50			NiV-0,75			NiV-1		
Inicial	220	224	225,1	201	197	196	223	227,5	226	221	217	215	214	218	220
5	232	236	237	243	223	201	235	240	238	233	229	227	226	231	232
10	245	249	250	287	263	236	248	253	251,09	246	242	240	239	244	245
30	303	307	308	338	301	298	306	311	309	304	300	298	297	301	303
50	368	372	373	356	327	294	371	376	374	369	365	363	362	367	368
70	438	442	443	494	453	408	441	445	444	438	434	433	432	436	438
90	509	513	514	552	506	455	512	516	515	509	505	504	502	507	509
Final	544	548	549	541	530	526	547	552	550	545	541	539	538	542	544

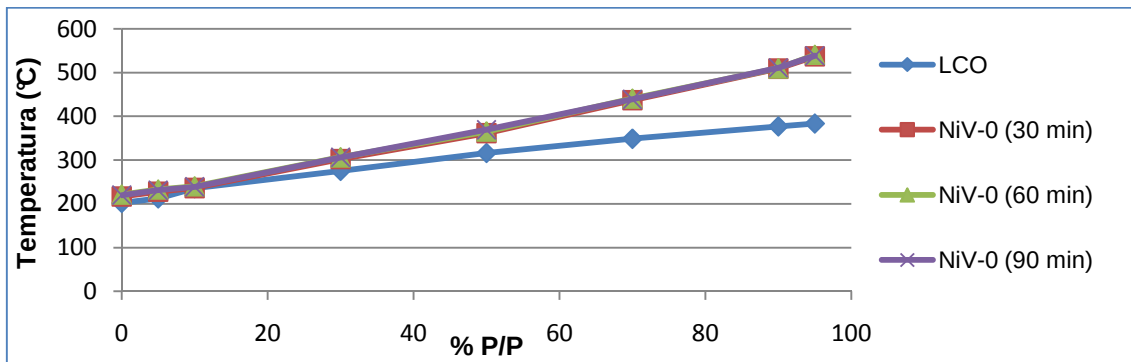


Figura 21: Destilación simulada del LCO antes y después de la Actividad Catalítica con el Catalizador NiV-0.

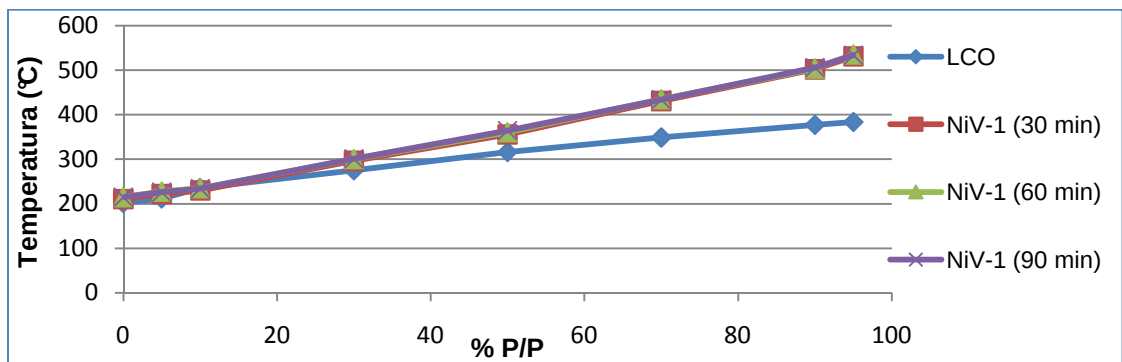


Figura 22: Destilación simulada del LCO antes y después de la Actividad Catalítica con el Catalizador NiV-1.

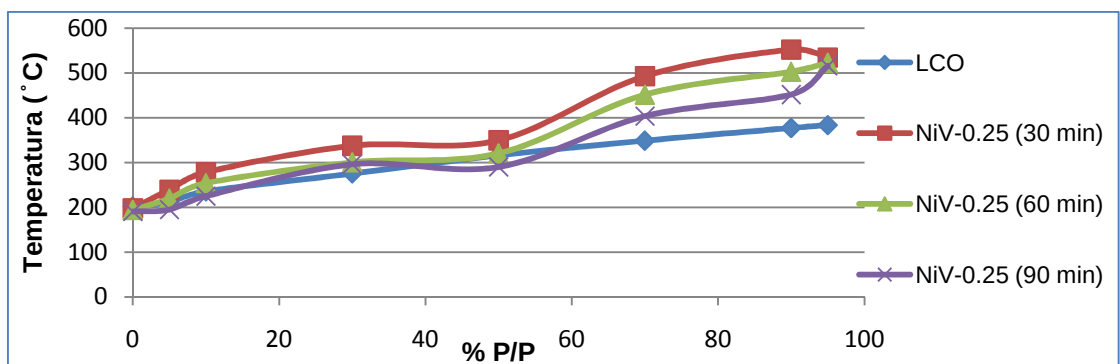


Figura 23: Destilación simulada del LCO antes y después de la Actividad Catalítica con el Catalizador NiV-0.25.

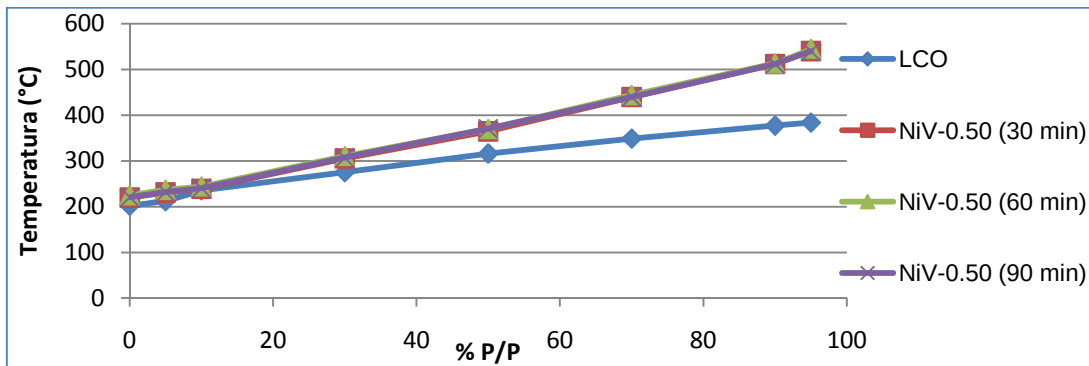


Figura 24: Destilación simulada del LCO antes y después de la Actividad Catalítica con el Catalizador NiV-0.50.

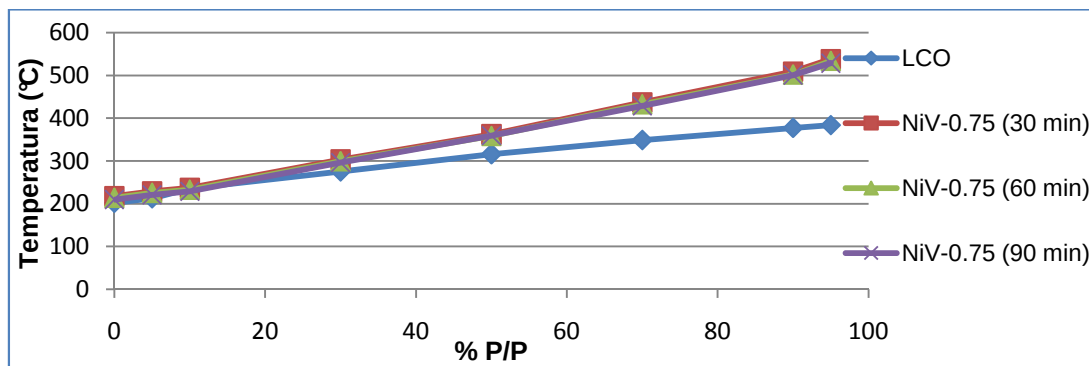


Figura 25: Destilación simulada del LCO antes y después de la Actividad Catalítica con el Catalizador NiV-0.75.

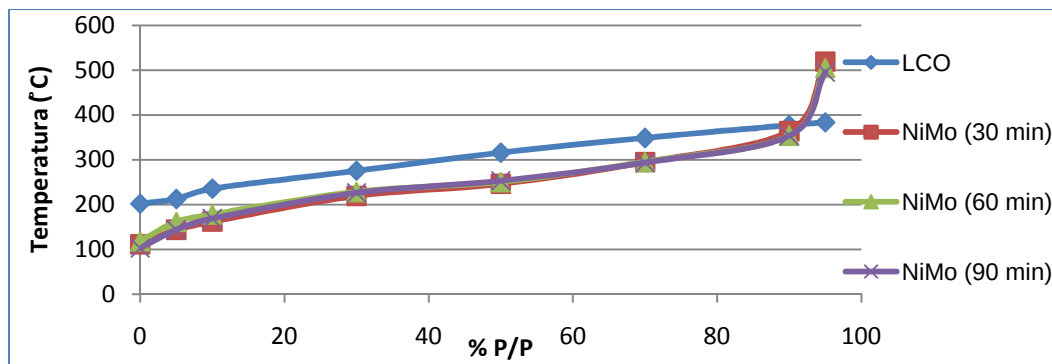


Figura 26: Destilación simulada del LCO antes y después de la Actividad Catalítica con el Catalizador NiMo.

VIII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de grado se sintetizaron materiales bimetalicos de Ni-V, los cuales fueron empleados en reacciones de hidrotratamiento. Las actividades para las reacciones de HDS y HDN de un corte de LCO y los estudios por quimisorción de NO, mostraron que los catalizadores de Ni-V son activos. Las actividades catalíticas empleando LCO muestran que la relación Ni/Ni+V 0,25 fue la mejor dentro de la serie. Los difractogramas de rayos X de la serie de catalizadores indican que se lograron obtener las fases cristalinas, NiV_2S_4 y NiV_4S_8 , además de la fase del metavanadato (V_6O_{13}).

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gary, J.H. y Handwerk, G.E. 1994. Petroleum Refining, Technology and Economics, 3rd ed. Marcel Dekker, New York, 1994.
- [2] Thakkar, V.P, Abdo, S.F, Gembicki, V.A y Mc Gehee, J.F UOP LCO Des Plaines, Illinois, 680(1999) 44.
- [3] Betancourt, P., Pfaff C., y Marrero S., V-Ni-Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating.
- [4] Depauw, G.A, y Froment, G.F, Molecular analysis of the sulphur components in a light cycle oil of a catalytic cracking unit by gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection, J. Chromatogr. A 761 (1997) 231.
- [5] Rollmann, L.D., Howley, P.A., Mazzone, D.N., y Timken, H.K.C., Model compounds for light cycle oil conversion, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 3970.
- [6] M. Bouchy, S. Peureuxdenys, P. Dufresne, S. Kasztelan, Hydrogenation and hydrocracking of a model light cycle oil feed. Part 2. Properties of a sulfided nimo hydrocracking catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1592.
- [7] Speight, J.G. 2006. The Chemistry and Technology of Petroleum, 4^{ta} edición. Marcel Dekker, New York; y Furimsky, E. 1983. *Erdol Kohle*, 36: 518.
- [8] Dolbear, G.E., Tang, A., and Moorehead, E.L. 1987. *Fuel*, 66: 267.
- [9] Owens, P.J, y Amberg, C.H, Advan. Chem. Ser. 33, (1961) 182.
- [10] Desikan, P, y Amberg, C.H, Can. J. Chem. 41, (1963) 1966.
- [11] Owens, P.J, y Amberg, C.H, Can. J. Chem. 46 (1962) 941.

- [12] Vrinat, M.L, Appl. Catal. 6 (1983) 137.
- [13] Devanneux, J, Maurin, J, 1. Catal. 69 (1981) 202.
- [14] Kabe, T, Nkogyo Kagaku Zasshi 174 (1971) 1566.
- [15] Broderick, D.H, Gates, B.C. Des. Dev. J. 27 (1981) 663.
- [16] Satterfield, C.N, Modelí, M, y Wilkens, J.A, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 19,(1980) 154-160.
- [17] Satterfield, C.N, Modelí, M, y Mayer, J.F, Des. Dev. Journal 21, (1975) 1100.
- [18] Qusro, Q, y Massoth, F.E, Appl. Catal. 29, (1989) 375-379.
- [19] Betteridge, S, y Burch, R, Appl. Catal. 23, (1986) 413-424.
- [20] Ledoux, M.J, J. Catal. 121, (1990) 70.
- [21] Speight, J.G. 1981. The Desulfurization of Heavy Oil and Residua. New York: Marcel Dekker. Gates, B.C., Katzer, J.R., and Schuit, G.C.A. 1979. Chemistry of Catalytic Processes. New York: McGraw Hill.
- [22] Mounce, E. y Rubin, R.S. Chem. Eng. Prog., 87:81 1971.
- [23] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., y Poling, B.M. 1987. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw Hill.
- [24] Joback, K.G. 1984. Sc.D. thesis, MIT, Cambridge, MA.
- [25] Vrinat, M.L. 1983. Appl. Catalysis, 6:137 and Gates, B.C., Katzer, J.R. y Schuit, G.C.A. 1979. Chemistry of Catalytic Processes. New York: McGraw Hill.
- [26] Speight, J.G. 1990. En Fuel Science and Technology Handbook, J.G. Speight

(Editor). Marcel Dekker, New York, chaps. 12–16.

[27] Speight, J.G. 1996. Petroleum refinery processes. En Kirk-Othmer Encyclopedia of

Chemical Technology, 4^{ta} edición. Wiley Interscience, New York, 18: 433.

[28] Speight, J.G. 2000. The Desulfurization of Heavy Oils and Residua, 2^{da} edición
Marcel Dekker, New York.

[29] Cocchetto, J.F, Satterfield, C.N, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 15, (1976)
272.

[30] McIlvried, HG. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 10, (1971) 125-130.

[31] Sonnemans, J, Goudriaan, E, y Mars, P, Congr. Catal. Sth, Palim Beach, EEUU
1972, pag 78.

[32] Sonnemans, J, Van Der Berg, G.H, y Mars, P, J. Catal. 31, (1973) 220-
230.

[33] Satterfield, C.N, y Cocchetto, J.F, J. Catal. 21, (1975) 1107.

[34] Descat, G, Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, Proced. IX Iber. Sym. Catal. Lisboa.
Portugal Vol. 2, (1984) 1284.

[35] P. Gerald, US. Pat 2790751 (Apr. 30, 1957).

[36] E. Goudriaan, U. Gierman, J.C. Vlugter, J. Inst. Petrol. London 59, (1973) 565.

- [37] Cocchetto, J.F. y Satterfield, C.N. Ind. Eng. Chem. Pro. Des. Dev. 1981.
- [38] Streitwiser, A. y Heathcock, C. 1976. Introduction to Organic Chemistry. New York: Macmillan.
- [39] Gates, B.C., Katzer, J.R., and Schuit, G.C.A. 1979. Chemistry of Catalytic Processes. New York: McGraw Hill. Girgis, M.J. and Gates, B.C. 1991. Ind. Eng. Chem. Res., 1991.
- [40] Armor, J.N. Do you really have a better catalyst. Appl. Catal. A Gen. 2005.
- [41] Luck, F. A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts. Bull. Soc. Chim. Belg. 1991.
- [42] Scherzer, J., y Gruia, A.J. 1996. Hydrocracking Science and Technology. Marcel Dekker, New York. Magee, J.S. y Dolbear, G.E. 1998. Petroleum Catalysis in Nontechnical Language. PennWell, Tulsa, OK.
- [43] Pecoraro, T, y Chianelli, R, J. Catal. 67 (1981) 430.
- [44] Ledoux, M, Michaux, O, y Agostini, G, J. Catal. 102 (1986) 275.
- [45] Vissers, J, Groot, C, Van Oers, De Beer, E, Prins, R Bull. Soc. Chim. Belg, 93 (1984) 813.
- [46] Fleck, R, US patent 2 945 824 (1960).
- [47] Rankel, L, Rollman, L, Fuel 62 (1983) 44.

- [48] Dejonghe, S, Hubaut, R, Grimblot, J, Bonnelle, J, Des Courières, T, y Faure, D, Catal. Today, 7 (1990) 569.
- [49] Hubaut R., Appl Catal, 322 (2007) 121-128.
- [50] Lacroix M., Marrakchi H., Calais C., Breysse M., Forquy C., Stud. Surf. Sci. Catal, 59 (1991) 923.
- [51] Guillard, C, Lacroix, M, Vrinat, M, Breysse, M, Mocaer, B, Grimblot, J, Des Courières, T, Faure, D, Catal. Today 7 (1990) 587.
- [52] Betancourt, P, Scott, C, Hubaut R, Catal. Today, (2000) 201-207.
- [53] Scott, C, Embaid, B, Gonzalez,F, Hubaut R, Grimblot, J, J. Catal, 166 (1997) 333.
- [54] Betancourt, P, Goldwasser J, Hubaut, R, Scott, C, Proceedings of the XVI Simposio Iberoamericano de Catalysis, Vol. 1, Cartagena, Colombia, 1998, p. 343.
- [55] De los Reyes, J, Vrinat, M, Appl. Catal, 103 (1993) 79.
- [56] Mitchell, P, Scott, C, Bull. Soc. Chim. Belg, 93 (19984) 619.
- [57] Geantet,,C, Gobôlos, S, De los Reyes, J, Canttenot, M, Vrinat, M, Breysse, M, Catal. Todat, 10 (1991) 665.
- [58] Harris, S, Polyhedron 5 (1996) 16.
- [59] Bellalloui, A, Breysse, M, Lacroix, M, Mosoni, L, Roubin, L, Vrinat, M, Bull. Soc. Chim. Fr. (1987) 16.
- [60] Topsoe N., Topsoe H. J Catal 84, 386-401(1983)
- [61] R. Hubaut, Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts, Laboratoire de Catalyse UMR CNRS 8010, Batiment C3 Université des Sciences et des Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. 14 January 2007.

[62] R. Huirache Acuña, M.A. Albiter, F. Paraguay Delgado, Y.A. Lumbreras Pacheco, C. Ornelas, R. Martínez Sánchez, G. Alonso Nuñez. Síntesis y Caracterización de Catalizadores no Soportados de Sulfuros de Ni, Mo y W par la HDS de DBT. Revista Mexicana de Ingeniería Química, diciembre, año/vol.5, número 003. México.

[63] Wells A.F., Qui. Inor. Estruct., Edit Reverte (1978) 485-497.

[64] Bielanski A., Haber J., Oxi in Cat, Marcel Decker Inc. (1991) 43-50.

[65] Ding L , Zheng Y., Yang H., Parviz R. LCO hydro with Mo-Ni and W-Ni supp on zeolite beta Applied Catal. 353 (2009) 17–23.

IX. APENDICE

8.1. Modelo de Cálculo

HDS

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

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

$$\begin{aligned} \text{Sitios de sulfuro} &= \frac{\%sulfuración \cdot \text{mol de NO}}{100} \\ &= \frac{38,08 \times 2,7 \times 10^{-6}}{100} = 1,03 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

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

$$conv\ nor = \frac{7,59}{1,03 \times 10^{-6}} = 7,37 \times 10^6 \text{ (mol convertidos/min} \cdot \text{mol NO)}$$

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

$$API = (141,5/0,8615) - 131,5 = 32,75$$