

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA
HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL
CATALIZADOR HDT-UCV-1**

Trabajo especial de grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Valeria Henríquez Reyes
para optar al título de Licenciada en
Química.

Caracas, Marzo 2016



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITRÓGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN
DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITRÓGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1". Presentado por la Br. Valeria Teresa Henríquez Reyes, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.

Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa

(Tutor)

Dra. Susana Pinto Castilla

(Tutora)

Prof. Miguel La Rosa

(Jurado)

Dra. Raquel del Toro

(Jurado)



Agradecimientos

A Dios y a la vida por darme la oportunidad y la fortaleza para crecer cada día más, por colocar en mi vida personas maravillosas que me impulsan a ser mejor día tras día con su compañía y sus enseñanzas.

A mis padres, Omar y Teresa, por gran su amor incondicional y paciencia a lo largo de esta etapa de mi vida y enseñarme que la constancia, la perseverancia y el trabajo tienen sus frutos. A mis hermanos, Natalia, Omar y Gabriel, por brindarme su apoyo y su amor absoluto, por darme esa sabiduría que sólo los hermanos mayores pueden transmitir y sobre todo por gracias por traer al mundo a esas personitas que llenan la vida de color y alegría, y que me inspiran cada día a ser mejor por y para ellos. A esa familia que a pesar de no compartir la misma sangre no deja de ser familia, Ulises, Osiris, Mimo, Zuliem, Elimar, Diana, Oriana por enseñarme que cuando hay amor y disposición no hay problema que no se pueda resolver, gracias a todos ustedes soy quien soy hoy día.

A mis tutores, Dr. Paulino Betancourt y Dra. Susana Pinto Castilla por la oportunidad de desarrollar este trabajo y brindarme el apoyo necesario para terminarlo y compartir parte de sus conocimientos conmigo. A toda la gente del galpón, Keyla, Randolph, Mildred, gracias por todo su apoyo y buen humor.

A esas personas que hoy no están conmigo porque la vida decidió que viviéramos en distintos lugares del mundo, principalmente a Lisimar, Gabriela y Mikjail, gracias por su amistad sincera, sé que no la he apreciado todo lo que se merece, aun así no imagino mi vida sin sus consejos y regaños.

A George, Gloria, Jota, Leidy; nunca les agradeceré lo suficiente por apoyarme y darme fuerzas a lo largo de toda mi carrera. Alguien me dijo alguna vez “en el camino de los duros, sólo los duros caminan” y ¡todos ustedes son unos duros!, gracias de corazón. A la mejor compañera de tesis que pude tener, incluso cuando las tesis son individuales, gracias Nata por apoyarme e impulsarme a ser mejor



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

persona y profesional, por tu buen humor, por las cervezas compartidas, por ser tú, gracias totales.

A las personas que me dieron la oportunidad de conocerlas y desde entonces no imagino mi vida sin haberlo hecho, ese grupo tan variopinto de personalidades con la capacidad de querer sin límites aunque no siempre estemos de acuerdo; Gin, Mari, Lis, Rosada, Itza, Vane, gracias por permitirme ser parte de sus vidas.

Al profesor Camión y el profesor Franklin, por creer en mí y en mis habilidades deportivas, pero en especial por darme la orientación y las oportunidades necesarias para estudiar en la UCV y encontrar una carrera que amo.

Por último pero no menos importante a esta gran casa de estudios, la ilustre Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras, por la formación que me dio y por permitirme el honor de ser hoy Egresada de la Universidad Central de Venezuela. ¡Ucevista hoy, ucevista siempre!



Resumen

En la actualidad, la corriente de Light Cycle Oil (LCO) obtenida en las refinerías venezolanas representa una parte importante de la producción de las unidades de craqueo catalítico. La revalorización de estas corrientes es particularmente importante para su incorporación a la mezcla de diesel, sin embargo poseen un alto contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos.

Por tanto, en el presente trabajo especial de grado, se estudió el efecto de diferentes concentraciones de nitrógeno durante las reacciones de HDS del LCO proveniente de una unidad de FCC de una refinería venezolana; empleando el catalizador HDT-UCV-1. Para ello, se analizaron los resultados obtenidos en un reactor por carga y los generados en un reactor de lecho fijo, el cual se optimizó para trabajar en condiciones similares a las utilizadas en las instalaciones industriales.

A partir de los resultados obtenidos del reactor por carga se obtuvieron los órdenes de reacción con respecto al azufre para cada fracción de LCO, los cuales se hallan entre 1,6 y 2,0. De igual forma, se calcularon las constantes globales de reacción a 300, 350 y 400 °C, así como las energías de activación correspondientes a cada fracción. A partir del reactor de flujo continuo se logró estudiar bajo diferentes condiciones de temperatura y velocidad espacial la influencia del contenido de nitrógeno en el LCO sobre las reacciones de HDS, obteniéndose que los máximos de conversión para cada caso se encontraron entre 1,4 - 1,8 h⁻¹ y 340 – 380 °C. Se determinó que el principal efecto inhibitorio durante las reacciones de HDS del LCO viene dado por parte del H₂S.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	3
2.1.- PETRÓLEO.....	3
2.1.1.- COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PETRÓLEO.	5
2.1.2.- CLASIFICACIÓN DEL PETRÓLEO.....	6
2.2.- COMBUSTIBLES COMO CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.....	7
2.3.- REGULACIONES PARA LA EMISIÓN DE ÓXIDOS DE AZUFRE Y NITRÓGENO PROVENIENTES DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES.	8
2.4.- ACEITE CÍCLICO LIGERO O LIGHT CYCLE OIL (LCO).	8
2.5.- HIDROTRATAMIENTO.....	11
2.6.- REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO.	12
2.6.1.- <i>Hidrodesulfuración (HDS)</i>	12
2.6.2.- <i>Hidrodesnitrogenación (HDN)</i>	14
2.6.3.- <i>Hidrogenación (HYD)</i>	15
2.7.- REACCIONES COMPETITIVAS EN HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO.	17
3.- ANTECEDENTES	18
4.- OBJETIVOS	20
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	20
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
5.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	21
5.1.- REACTIVOS.....	21
5.2.- CARACTERIZACIÓN DEL LCO.....	21
5.3.- ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DEL LCO A DIFERENTES CONTENIDOS DE NITRÓGENO EN UN REACTOR POR CARGA SEMI-BATCH.....	22
5.4.- DESCRIPCIÓN Y FUNCIONAMIENTO DE LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO. REACTOR DE FLUJO CONTINUO.....	24



**ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN
DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1**

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	26
7.- CONCLUSIONES.....	35
8.- BIBLIOGRAFÍA.....	36
9.- ANEXOS	39
10.- RECOMENDACIONES	41



INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Clasificación del crudo según el instituto americano de petróleo	6
Tabla 2.- Principales características del lco	10
Tabla 3.- Reactivos usados en la hidrodeshulfuración de lco.....	21
Tabla 4.- Órdenes de reacción y constantes de velocidad a 350 °c para cada uno de las fracciones de lco.....	27
Tabla 5.- Variación de la constante de velocidad con la temperatura para el lco a diferentes contenidos de nitrógeno.	30
Tabla 6.- Energías de activación para la reacción de hds de lco a diferentes contenidos de nitrógeno.....	31
Tabla 7.- Conversiones de azufre en % a las diferentes condiciones de reacción estudiadas.....	32



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Diagrama de flujo de una refinería típica, la zona resaltada corresponde al proceso de fcc.....	9
Figura 2.- Tipos de compuestos sulfurados presentes en el petróleo	13
Figura 3.- Esquema propuesto para la hidrodeshidrogenación del tiofeno	14
Figura 4.- Esquema propuesto para la hidrodeshidrogenación de la piridina según sonnemans.....	15
Figura 5.- Diagrama del montaje experimental empleado en los ensayos de hidrotreatmento catalítico.	23
Figura 6.- Diagrama del equipo de reacción catalítica empleado.	25
Figura 7.- Mecanismo de HDS propuesto por Macaud y col.....	29
Figura 8.- Estructura de la superficie de un catalizador.....	29
Figura 9.- Representación tridimensional de los datos de conversión, temperatura y LHSV mostrados en la Tabla 7 de los diferentes cortes de LCO estudiados.....	34



1.- Introducción

El desarrollo tecnológico ha permitido obtener una mejor calidad de vida, sin embargo ha traído como consecuencia un aumento en la cantidad de contaminantes incorporados al ambiente, los cuales deterioran la salud pública. En años recientes se ha encontrado que la contaminación causada por los vehículos está relacionada con el aumento de enfermedades de tipo respiratoria. En consecuencia las naciones con mayor índice de consumo de energía, han aprobado legislaciones que regulan las emanaciones de gases contaminantes provenientes de combustibles fósiles, exigiendo a las refinerías la obtención de productos derivados del petróleo con concentraciones bajas de azufre y nitrógeno [1].

En particular puede considerarse un producto como el Light Cycle Oil (LCO), proveniente de unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), como un componente importante que puede ser incorporado en el pool de diesel. Sin embargo, el LCO tiene un alto contenido de compuestos sulfurados, nitrogenados y aromáticos, que son necesarios remover. Por ello, disminuir el contenido de estos compuestos es un factor importante para aumentar su valor como combustible y lograr incorporarlo finalmente al pool de diesel. En nuestro país ha ido creciendo el interés por el mejoramiento del LCO, utilizado para aumentar el rendimiento en la destilación del crudo pesado en las refinerías, con el objetivo de lograr su posterior comercialización [1]. No obstante, durante el proceso de hidrotratamiento se llevan a cabo diferentes reacciones simultáneas que compiten por los sitios activos del catalizador, entre ellas la hidrogenación y la hidrosulfuración, por lo que la remoción de los heteroátomos puede verse inhibida por esta competencia.

El objetivo del presente trabajo consiste en mejorar las características del LCO proveniente de una refinería venezolana estudiando la influencia que puede tener la cantidad de nitrógeno presente en el mismo durante las reacciones de hidrosulfuración con la finalidad de disminuir su alto contenido de azufre y cumplir



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

con las regulaciones internacionales pertinentes para lograr su comercialización, así como mejorar el rendimiento en la producción de diesel. Para ello, la presente investigación se basó en el estudio del efecto inhibidor del nitrógeno presente en el LCO frente a las reacciones de HDS en condiciones de operación industriales, variando la temperatura y la velocidad espacial, y observando cómo los cambios en estas condiciones afectan la cinética de dichas reacciones, así como las conversiones de azufre que se obtienen al finalizar las mismas.



2.- Revisión Bibliográfica.

2.1.- Petróleo.

Del producto de la acumulación de restos orgánicos depositados junto con grandes masas de sedimentos en el fondo de los mares durante millones de años, se obtiene una mezcla compleja no homogénea de composición variable de hidrocarburos con diferentes puntos de ebullición, mezclado con otros compuestos orgánicos ricos en azufre, nitrógeno y algunos metales. Esta mezcla de hidrocarburos es conocida mundialmente como petróleo y su composición química depende primordialmente de su origen.

A lo largo de la historia, el petróleo ha aparecido de forma natural en algunas regiones continentales como es el caso de las que hoy en día ocupan los países del Oriente Medio. Antiguamente el uso del petróleo abarcaba desde la lubricación de ruedas y el pegado de piedras en la construcción hasta su uso con fines medicinales para el embalsamiento. Sin embargo, no fue sino hasta mediados del siglo XIX que el coronel Edwin Drake logró extraer petróleo de un pozo de 21 metros de profundidad y ayudó a su comercialización al lograr separar el kerosén del mismo, logrando que este producto sustituyera a otros como combustible en la calefacción e iluminación [2].

En Venezuela, las primeras noticias acerca del petróleo se remontan al uso medicinal y utilitario que le daban los primeros pobladores, a los afloramientos o rezumaderos naturales de este importante recurso que los indígenas llamaban "Mene". El primer cronista del Nuevo Mundo, capitán Gonzalo Fernández de Oviedo y Valdés, en su "Historia natural y general de las Indias, Islas y Tierra Firme del Mar Océano", fue el primero en mencionar en la literatura universal el petróleo venezolano, en 1535. Más adelante, en 1799, el científico Alejandro de Humboldt hizo la primera descripción seria de los depósitos de asfalto en Venezuela. Humboldt



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

describió las maneras utilizadas por los nativos que vivían cerca de los rezumaderos para aprovechar la brea y el asfalto, y preparó la primera lista de depósitos naturales de asfalto y fuentes termales en la zona costera que se extiende desde Trinidad hasta Maracaibo [3].

En 1830, un grupo de personas de El Moján (estado Zulia) exploró el área del río Socuy de la sierra de Perijá, donde un rezumadero de gas natural encendido, que confundieron con un volcán, los asustó grandemente. Un año antes de este acontecimiento, el 24 de octubre de 1829 el Libertador Simón Bolívar había promulgado en Quito un Decreto que consta de 38 artículos, el cual afianza y garantiza la propiedad nacional sobre “las minas de cualquier clase”, incluidas las de hidrocarburos. De esta forma se estableció el vínculo formal jurídico que a través del tiempo permitiría a Venezuela mantener soberanamente la propiedad de los recursos del subsuelo [3].

En la actualidad, Venezuela se encuentra como el país con las mayores reservas probadas de petróleo a nivel mundial con 297.600 millones de barriles, superando a Arabia Saudita (267.900 millones de barriles) [4]. Sin embargo, la mayor parte de dichas reservas se encuentran en forma de crudos pesados y extra pesados ubicados en la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez Frías, los cuales presentan como principales rasgos su alta viscosidad, la cual oscila entre 1200 y 1500 centipoise; y su baja gravedad API (0,0 - 21,9 °API). Asimismo, estos crudos se caracterizan por presentar un alto contenido de azufre, el cual puede variar entre 1 y 8 % en peso; así como un alto contenido de metales como níquel y vanadio cuyas concentraciones pueden estar entre 100 y 500 ppm [5], dando lugar a la búsqueda de alternativas para convertirlos en crudos más livianos y de mayor valor comercial mediante procesos de mejoramiento y refinería. No obstante, es a partir de los crudos más livianos que se produce la mayor cantidad de combustibles utilizados en



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

vehículos automotores, los cuales generan una gran parte de la contaminación atmosférica existente.

En los últimos años se ha notado que la contaminación generada gracias a la quema de combustibles provenientes del petróleo mediante el uso de vehículos automotores está relacionada con el incremento de enfermedades respiratorias, afectando principalmente a las poblaciones ubicadas en lugares donde el aire contiene grandes cantidades de óxidos de nitrógeno (NO_x) y azufre (SO_x), los cuales son producidos por emisiones de gases gracias a la combustión en los motores asociada a la quema de combustibles fósiles. A raíz de esto, algunos entes internacionales como la Environmental Protection Agency de EE. UU. (EPA) y la European Environment Agency de la Unión Europea (EEA) se han dado a la tarea de crear normativas que regulen la emisión de contaminantes a la atmósfera [6,7] y han aprobado legislaciones para regular las emanaciones de dichos gases, exigiendo a las refinerías que la obtención de productos derivados del petróleo sean de bajo contenido en azufre y nitrógeno.

2.1.1.- Composición química del petróleo.

La composición de los crudo puede resultar muy amplia sin embargo, se ha logrado clasificar los grupos de sus componentes según lo señalado a continuación:

- Hidrocarburos saturados o parafinas ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)
- Hidrocarburos acetilénicos ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)
- Hidrocarburos cíclicos. Naftenos
- Hidrocarburos aromáticos
- Compuestos oxigenados



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

- Compuestos sulfurados
- Compuestos nitrogenados
- Trazas de compuestos metálicos (principalmente Ni y V)

2.1.2.- Clasificación del petróleo.

La clasificación del petróleo y sus derivados se determina mediante varios parámetros ya establecidos a nivel internacional. Uno de los parámetros más importantes, y quizás el más utilizado, es la medida de la densidad del crudo en términos de la gravedad o densidad API, propuesta por el Instituto Americano de Petróleo. Esta densidad se basa en la comparación de la densidad del crudo a estudiar con la densidad del agua, estableciendo así, si el petróleo que se está analizando es más liviano o más pesado que el agua [8]. Esta clasificación formula que a medida que aumenta la gravedad API el crudo en cuestión será más ligero, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1.- Clasificación del crudo según el Instituto Americano de Petróleo [9]

Tipo de crudo	Gravedad API
Súper liviano	40,1 <
Liviano	30 – 40
Mediano	22 – 29,9
Pesado	10 – 21,9
Extra pesado	< 10



2.2.- Combustibles como contaminantes atmosféricos.

Los gases emitidos a la atmósfera producidos por los medios de transporte actuales son causa de gran parte de la contaminación atmosférica a nivel global. Los gases de combustión de vehículos con motor de gasolina contienen CO y NO_x, hidrocarburos, SO₂ y partículas sólidas, sin embargo, los de motor Diesel emiten menos gases tóxicos (20 veces menos CO y 8 veces menos hidrocarburos), a pesar de emitir una mayor cantidad de hollín. En Europa y Norteamérica sólo el 10% del NO_x emitido es de origen natural mientras que el 90% restante procede principalmente de la quema de combustibles fósiles a altas temperaturas [10].

Se sabe que estas emisiones contaminantes están relacionadas con efectos negativos en la salud humana. Por ejemplo, la exposición a los gases emitidos por la combustión del diesel puede producir efectos como cáncer de pulmón en el caso de sufrir una exposición prolongada a su inhalación; de igual forma puede ocasionar síntomas de irritación e inflamación que afectan significativamente el aparato respiratorio en el caso de exposiciones a corto plazo, según la EPA [11]

Los combustibles líquidos de naturaleza fósil como fuente de energía presentan una mezcla de hidrocarburos de variados pesos moleculares, con puntos de ebullición bastante diferentes en algunos casos. Asimismo, en su constitución se han encontrado moléculas de naturaleza orgánica con azufre y nitrógeno incluidas en la estructura de las mismas. La presencia de estos heteroátomos (azufre y nitrógeno) en dichos combustibles son los responsables de emisiones a la atmósfera de SO_x y NO_x, los cuales se sabe que son los encargados de la generación de la lluvia ácida al reaccionar principalmente con agua y oxígeno para producir soluciones diluidas de ácido sulfúrico y/o ácido nítrico, por otro lado los óxidos de nitrógeno se han relacionado con la contaminación atmosférica mediante la entrada en suspensión de partículas [12].



2.3.- Regulaciones para la emisión de óxidos de azufre y nitrógeno provenientes de los combustibles fósiles.

Los efectos nocivos de los óxidos de azufre y nitrógeno, así como el continuo aumento de la población en zonas urbanas y sub-urbanas ha llevado a que los países con mayor desarrollo económico como Estados Unidos, la Unión Europea e inclusive China se vean en la necesidad de disminuir la cantidad de azufre y nitrógeno emitidos al ambiente; por ello, en el caso de EE. UU. y la Unión Europea, se han establecido normativas y regulaciones para la emisión de dichos óxidos, con el fin de reducir el impacto ambiental ocasionado por los mismos.

Estas regulaciones establecidas se han ido modificando a lo largo de los años, buscando disminuir cada vez más dichas emisiones [13,14]. Así, las regulaciones ambientales afectan de manera directa a la industria petrolera venezolana, pues se necesita un tratamiento del crudo cada vez más adecuado y eficiente para que la producción de combustible en nuestro país pueda cumplir con los requerimientos establecidos para su comercialización.

2.4.- Aceite Cíclico Ligero o Light Cycle Oil (LCO).

El proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC por sus siglas en inglés) es el más importante en la refinación de crudos. Éste proceso requiere altas temperaturas y bajas presiones en presencia de un catalizador para convertir gasóleos pesados a gases ligeros, así como mezclas de gasolina y combustible diesel a fracciones mas ligeras. Un diagrama de flujo general que describe el proceso de FCC se muestra en la figura 1.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

Tabla 2.- Principales características del LCO [18]

Propiedad	Característica
Densidad (g·ml ⁻¹ / °API)	0,9125 / 23,56
Azufre (% p/p)	1,2
Nitrógeno (% p/p)	0,2
Aromáticos (% p/p)	33
Número de cetanos	49,6

La gran importancia industrial de este destilado medio radica en que a través de su tratamiento con hidrógeno, empleando los catalizadores adecuados, se podría obtener un combustible de calidad suficiente para ser incorporado al pool de diesel y comercializarlo hacia los mercados internacionales, logrando que se aproveche de una manera más importante el uso del LCO en nuestras refinerías, el cual es utilizado en la actualidad únicamente para mejorar el transporte de los cortes de refinación y ayudar en el proceso de destilación del mismo.

Asimismo, se ha demostrado que al hacer reaccionar el LCO con una corriente de hidrógeno en presencia de un catalizador se logra reducir considerablemente la cantidad de azufre presente en el mismo [19-21]. Este proceso de hidrotreatmento generalmente se lleva a cabo con la ayuda de catalizadores del tipo NiMo, por lo que es necesario el aumento de la presión de hidrógeno para lograr obtener rendimientos óptimos.



2.5.- Hidrotratamiento.

El término hidrotratamiento es utilizado en la industria petrolera para indicar distintos tratamientos que se llevan a cabo empleando hidrógeno, con el fin de mejorar las cualidades de los productos en las refinerías. Éste es un proceso en el cual, las fracciones de crudo son tratadas a altas presiones de hidrógeno y temperaturas medias. Durante el mismo, se saturan los hidrocarburos insaturados y los heteroátomos presentes son removidos [20].

Bajo condiciones de operación relativamente suaves, el hidrotratamiento es utilizado principalmente con el objetivo de remover los heteroátomos y saturar las moléculas presentes, sin cambiar de manera importante el punto de ebullición o el peso molecular de los componentes; siendo esta última la principal diferencia con las reacciones de hidrocraqueo (HCR), en donde se observa una importante disminución en los tamaños de las moléculas tratadas [19]. Por otro lado, bajo condiciones más severas, se busca maximizar la conversión de cargas pesadas transformando el peso molecular y la estructura de los compuestos presentes, obteniendo fracciones con un rango de punto de ebullición más bajo.

Dada la gran cantidad de compuestos que contienen heteroátomos en el petróleo y los continuos cambios en las regulaciones ambientales internacionales, la industria petrolera venezolana se ha visto en la necesidad de estudiar profunda y detalladamente las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de hidrotratamiento. Las reacciones más importantes que tienen lugar durante el hidrotratamiento del LCO son principalmente las que conllevan a la disminución del contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos, estas reacciones son conocidas como hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidronitrogenación (HDN) e hidrodeshidrosaturación o hidrogenación de aromáticos respectivamente (HYD).



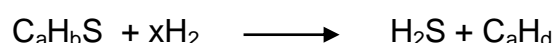
Los catalizadores empleados para estas reacciones se caracterizan principalmente por ser sulfuros de cobalto, níquel, tungsteno y molibdeno, soportados en alúmina. Los cuales tienen una variedad de estructuras de poros y dispersión activa de metales (sitios activos) [22].

2.6.- Reacciones de hidrotreatmento.

2.6.1.- Hidrodesulfuración (HDS).

Durante este proceso el azufre contenido en los destilados del crudo es removido de los compuestos organosulfurados presentes por medio del tratamiento con hidrógeno gaseoso en condiciones hasta 50 atm de presión y temperaturas comprendidas entre 300 y 450 °C [23]. Las estructuras tiofénicas han sido ampliamente usadas en los estudios de la desulfuración, pues representan bastante bien el tipo de compuestos de azufre contenidos en muchas de las fracciones del petróleo.

En general, los compuestos organosulfurados reaccionan con el hidrógeno en presencia de un catalizador para formar el hidrocarburo correspondiente junto con la producción de H₂S según lo muestra la siguiente ecuación [19]:



Los disulfuros, tioéteres, alquil tioles y aril tioles suelen ser sometidos a condiciones de hidrodesulfuración suaves, por lo que son desulfurados más rápidamente que el tiofeno pues éste último se ve estabilizado por resonancia al tener una estructura aromática; siendo los tiofenos los que requieren condiciones de hidrotreatmento más severas. En la figura 2 se exponen algunos de los compuestos sulfurados presentes en el petróleo así como el orden de reactividad de los mismos para las reacciones de HDS.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1


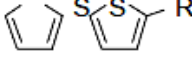
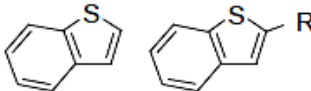
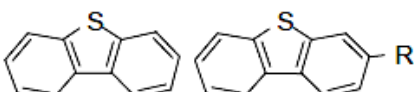
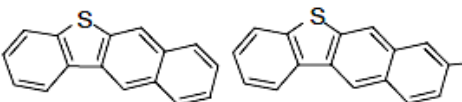
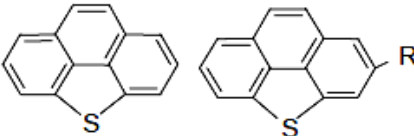
Tipos de compuestos	Estructuras	Reactividad
Tioles (mercaptanos)	R-SH	
Disulfuros	R-S-S-R'	
Sulfuros	R-S-R'	
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		
Benzonaftotiofeno		R
Benzo[def]dibenzotiofeno		

Figura 2.- Tipos de compuestos sulfurados presentes en el petróleo

Se han propuesto diversos mecanismos para explicar los productos obtenidos durante la reacción de hidrodesulfuración (figura 3). Una de ellas propone la hidrogenólisis del enlace C-S, para dar lugar al 1,3-butadieno, el cual es un paso previo de la hidrogenación para formar butano y la eliminación de H₂S. Alternativamente se propone un rearrreglo interno, de tal manera que el hidrógeno que se elimina proviene de la posición β al átomo de azufre del anillo, mediante una hidrodesulfuración molecular [24].

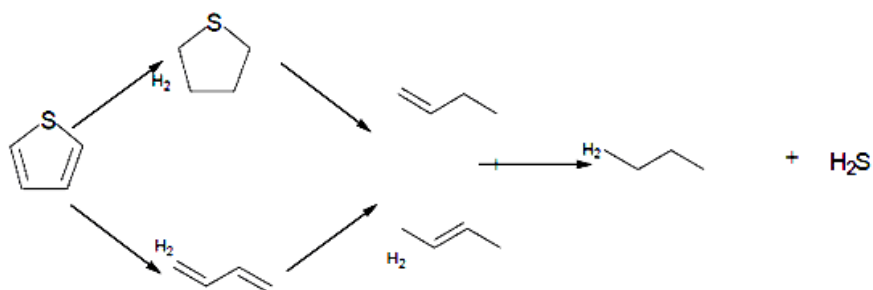


Figura 3.- Esquema propuesto para la hidrosulfuración del tiofeno [25].

Los resultados obtenidos indican que el mecanismo de la reacción de HDS depende de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la reacción, incluyendo la presión de H₂ utilizada para la misma.

2.6.2.- Hidrodesnitrogenación (HDN).

El nitrógeno presente en los compuestos orgánicos que constituyen los destilados del petróleo, más específicamente en el LCO, son removidos por medio de reacciones de hidrotratamiento conocidas como hidrodesnitrogenación (HDN). Durante estas reacciones, ocurre la ruptura del enlace C-N ocasionando la eliminación del átomo de nitrógeno presente en la molécula. Generalmente esto se lleva a cabo luego de la hidrogenación del anillo nitrogenado. Buena parte de los estudios realizados para estas reacciones son llevadas a cabo con el uso de moléculas modelo como: carbazol, piridina e indol [26-29].

En la figura 4 se muestra un esquema propuesto para la HDN de piridina [30,31], en el que se toman en cuenta las reacciones de desproporción de la piperidina (pip) para dar N-pentilamina y dipentilamina. Asimismo, estudios realizados acerca de la termodinámica de la reacción [32,33] establecen que la hidrogenólisis es la etapa limitante en la velocidad de la reacción por debajo de los 350 °C, mientras que por



encima de esa temperatura es la hidrogenación la que determina la velocidad de reacción.

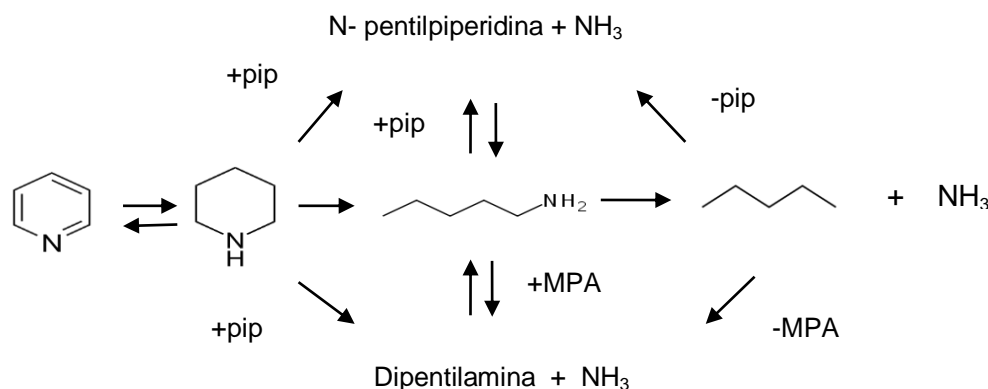


Figura 4.- Esquema propuesto para la hidrogenación de la piridina según Sonnemans. MPA: monopentilamina, pip: piperidina [30]

Es importante destacar que muchos de los mecanismos propuestos se basan en el planteado por Shih y col [34], quienes proponen dos mecanismos para la ruptura del enlace C-N luego de la hidrogenación del heterociclo aromático, involucrando un par ácido-base. En otros estudios [35] se expuso que la presencia de H₂S ocasiona un aumento en la velocidad con la que el nitrógeno es eliminado de la molécula, así como también incrementa la velocidad de reducción de los anillos N-aromáticos.

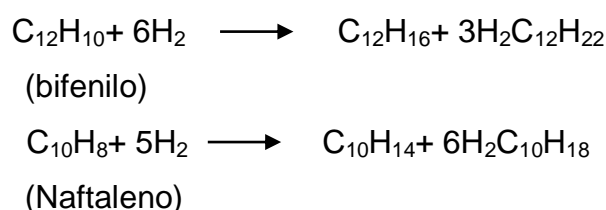
2.6.3.- Hidrogenación (HYD).

Es bien conocido que la calidad de los productos del petróleo, especialmente los combustibles, se incrementa considerablemente al aumentar el contenido de hidrógeno en los mismos. A partir de este conocimiento se ha añadido la utilización del hidrógeno a los procesos en las refinerías bien sea para llevar a cabo la saturación de olefinas o bien para realizar la conversión de los compuestos aromáticos presentes a naftenos, siempre que la hidrogenación no venga acompañada de craqueo.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

La presencia de catalizadores a altas presiones permite la hidrogenación completa de moléculas incluso a bajas temperaturas, a su vez han resultado ser útiles para reducir al máximo la deshidrogenación a temperaturas mayores a 500 °C. Sabatier, a comienzos del siglo pasado, fue uno de los primeros investigadores que estudió en forma sistemática la hidrogenación de compuestos olefínicos y aromáticos [36].



Estos procesos de hidrogenación se han utilizado principalmente para remover olefinas no deseadas de las corrientes de refinería debido a que éstas tienden a polimerizarse en los productos; asimismo los compuestos poliaromáticos que tienden a formar coque sobre la superficie de los catalizadores pueden ser hidrogenados incluso hasta obtener los niveles requeridos para la producción de combustible.

Una vez conocidas estas aplicaciones de la hidrogenación, la misma se ha utilizado en la industria para mejorar la calidad de los productos derivados del petróleo, para desarrollar nuevos productos con diferentes usos o bien para transformar componentes de alto peso molecular en combustibles, siendo la característica principal de este proceso que, aún cuando la composición de la materia prima puede no conocerse con claridad y se sabe que pueden ocurrir varias reacciones de manera simultánea, el producto obtenido puede llegar a cumplir con las especificaciones necesarias para su uso.

En el caso de los combustibles tipo diesel se utiliza generalmente un proceso de hidrogenación no destructivo con el fin de mejorar la calidad del producto sin que su punto de ebullición presente alteraciones considerables. Bajo estas condiciones de



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

tratamiento leve el proceso se refiere comúnmente como hidrotratamiento y llega a ser primordialmente un medio de eliminación de oxígeno, azufre y nitrógeno de los productos del petróleo.

2.7.- Reacciones competitivas en hidrotratamiento catalítico.

La naturaleza compleja de las fracciones de crudo, los cuales contienen compuestos sulfurados que exhiben reactividades muy diferentes, así como la presencia de otros compuestos como los nitrogenados (básicos y no-básicos), aromáticos, etc. ocasiona que estos reaccionen al mismo tiempo y compitan por los mismos sitios activos del catalizador.

Esta competencia a menudo deriva en la inhibición de las reacciones de HDS por parte de los compuestos, bien sean nitrogenados o sulfurados. A medida que las reacciones de HDN y HDS se llevan a cabo, sus productos inorgánicos (NH_3 y H_2S principalmente) toman parte importante en dicha competencia, pues las constantes de adsorción de los mismos suelen ser mayores que en los compuestos de partida [28]. Ocasionando una disminución en los sitios activos del catalizador, a medida que ocurren las reacciones de HDT.



3.- Antecedentes

Con el fin de disminuir en gran medida la cantidad de emisiones de SO_x, nocivas para la salud, a partir de combustibles fósiles; se han venido estudiando a lo largo de muchos años las reacciones de HDS y los posibles efectos inhibidores que puedan tener ciertos compuestos sobre las mismas. De esta forma, Nagai y col. [37] estudiaron el efecto inhibidor del nitrógeno sobre las reacciones de HDS del dibenzotiofeno (DBT) utilizando acridina, piridina y quinolina como compuestos de envenenamiento de un catalizador NiMo/Al₂O₃ hallando que los compuestos nitrogenados envenenan selectivamente los sitios de hidrogenación de DBT en lugar de los sitios donde ocurre la desulfuración directa.

Posteriormente, La Vopa y Satterfield [38] utilizaron 15 diferentes compuestos nitrogenados (entre los que se encontraban la anilina, la quinolina y el carbazol) para estudiar su efecto inhibidor frente a las reacciones de HDS del tiofeno, apreciando que la fuerza de adsorción de los compuestos inhibidores aumenta en el orden: amoníaco < anilina < piridina < piperidina, quinolina. El estudio del efecto inhibidor del nitrógeno sobre moléculas modelo continuó con Kwag y col. [39] los cuales investigaron el efecto tóxico de compuestos nitrogenados sobre las reacciones de HDS del DBT, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) utilizando un catalizador de CoMo/Al₂O₃, notando que la HDS del 4-MDBT o del 4,6-DMDBT se ve marcadamente suprimida por las presencia de compuestos nitrogenados básicos incluso a bajas concentraciones, sin embargo; la influencia de los mismos compuestos en la HDS del DBT es despreciable a menos que se encuentren a altas concentraciones (mayores a 500 ppm). Asimismo, señalan que los compuestos nitrogenados suprimen la vía de desulfuración directa con mayor efectividad que la ruta de hidrogenación para el caso del 4-MDBT y del 4,6-DMDBT, sin embargo la tendencia opuesta ocurre con la HDS del DBT.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

Seguidamente, Yang y col. [21] estudiaron el efecto de la remoción de nitrógeno sobre las reacciones de HDS de las moléculas de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT presentes en el LCO, señalando que las conversiones del 4-MDBT y del 4,6-DMDBT mostraron una disminución importante a medida que la concentración de nitrógeno aumentó, sin embargo el DBT no presentó variaciones importantes. Más recientemente Yang y col. [40] utilizaron alimentaciones reales de LCO para estudiar el efecto inhibitor del nitrógeno en la HDS de compuestos dibenzotiofénicos sustituidos presentes en el mismo, obteniendo que los compuestos sulfurados más impedidos estéricamente y sustituidos en las posiciones 4 y 6 son los que más se benefician de la remoción de nitrógeno, lo cual indica que los compuestos nitrogenados tienen un fuerte efecto sobre la vía de hidrogenación.



4.- Objetivos

4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto del nitrógeno sobre la actividad del catalizador de HDS en fracciones de LCO proveniente de unidades de FCC.

4.2 Objetivos específicos

1. Determinar el orden de reacción de desulfuración del LCO empleando el catalizador HDT-UCV-1.
2. Estudiar el efecto de la temperatura de reacción con diferentes contenidos de nitrógeno presentes en el LCO.
3. Estimar el efecto de la velocidad espacial durante la HDS de LCO con diferentes contenidos de nitrógeno.



5.- Metodología Experimental

5.1.- Reactivos

A continuación se muestra una tabla con los reactivos utilizados para la reacción de hidrodesulfuración de un LCO con diferentes contenidos de nitrógeno.

Tabla 3.- Reactivos usados en la hidrodesulfuración de LCO.

Reactivo	Casa fabricante	Pureza (%)
LCO	PDVSA	-
H ₂	AGA gases	99,99
Aire comprimido	AGA gases	99,90
CS ₂	Scharlau	99,90
Heptano	Productos Centrales C. A.	99,99

El catalizador empleado fue el catalizador soportado HDT-UCV-1, formulado y escalado en el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Escuela de Química, UCV.

5.2.- Caracterización del LCO.

Se determinó el contenido de azufre presente en el LCO a analizar, así como la gravedad API del mismo. Una vez conocidas las características del LCO se procedió a disminuir la cantidad de nitrógeno presente mediante el uso de una columna de empacada con gel de sílice. El LCO se hizo circular a través de la columna varias



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

veces para obtener diferentes fracciones de LCO con distintos contenidos de nitrógeno total sin que se viera afectada sustancialmente la cantidad de azufre presente. Las diferentes fracciones de LCO obtenidos serán referidos de ahora en adelante en función a su concentración de nitrógeno como sigue:

LCO original > LCO N1 > LCO N2 > LCO N3

Siendo el LCO original el de mayor contenido total de nitrógeno y LCO N3 el de menor contenido.

5.3.- Análisis de la cinética de reacción de hidrodesulfuración del LCO a diferentes contenidos de nitrógeno en un reactor por carga semi-batch.

Se evaluó la cinética de la reacción de hidrodesulfuración de una solución de LCO con diferentes contenidos de nitrógeno según se expuso anteriormente. El montaje experimental empleado para la realización de los ensayos de hidrotratamiento catalítico, cuyo diagrama se muestra en la Figura 5, consistió en una unidad a escala de laboratorio con un sistema discontinuo no estacionario que incluye un reactor tipo Batch de alta presión. Las reacciones se realizaron bajo las siguientes condiciones de operación: velocidad de agitación de 700 rpm, temperatura de 350 °C y presión de hidrógeno de 142 psi. Se empleó un microreactor Parr 4590 equipado con un controlador Parr 4843.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

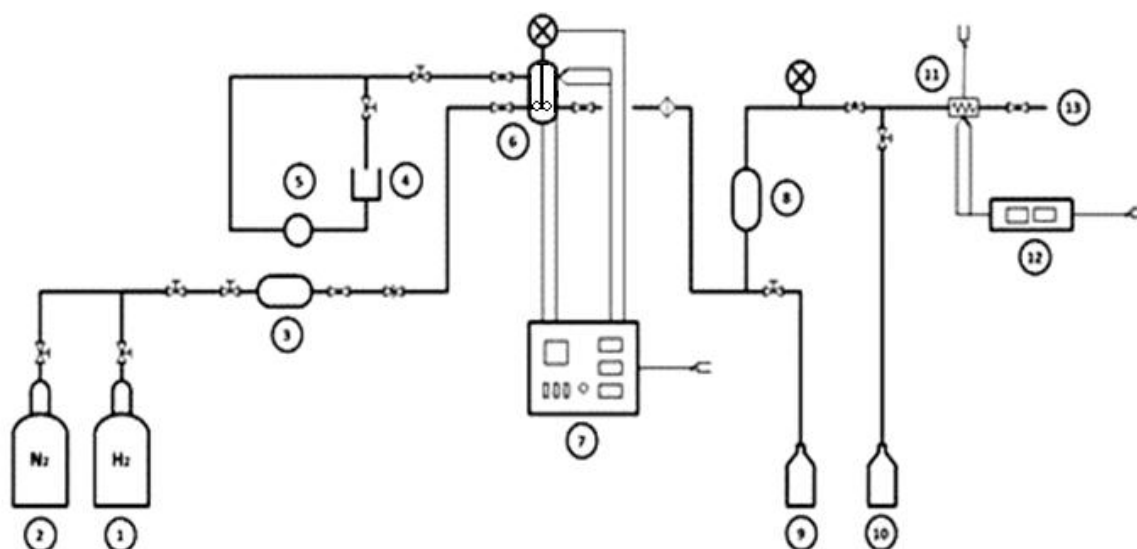


Figura 5.- Diagrama del montaje experimental empleado en los ensayos de hidrot ratamiento catalítico. (1) bombona de hidrógeno; (2) bombona de nitrógeno (pruebas de fugas); (3) reservorio de gas; (4) tanque de líquidos; (5) bomba; (6) reactor; (7) controlador/medidor; (8) separador de gases-condensados; (9) trampa para gases; (10) salida para recolección de muestras líquidas; (11) bloque térmico; (12) controlador/medidor; (13) salida para toma de muestras de gas.

Se realizó una presulfuración para la activación *in situ* del catalizador. Para ello se utilizó como mezcla sulfurante una solución al 1% de disulfuro de carbono [CS_2 (Scharlau, 99,9%)] en heptano, la cual se puso en contacto con el catalizador durante dos horas. La presulfuración se realizó bajo las siguientes condiciones de operación: velocidad de agitación de 700 rpm, temperatura de 350 °C y presión de hidrógeno de 61 psi. Para ello se aplicaron las siguientes velocidades de calentamiento: 25 °C/min hasta 200°C y luego 10 °C/min hasta 350 °C.

A las muestras de LCO tomadas durante y después de la reacción se le realizaron análisis elementales de contenido de azufre; a partir de los cuales se logró determinar el orden de reacción para cada fracción de LCO con contenido de nitrógeno diferente.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

Para el procedimiento experimental inicialmente se colocó el catalizador y la mezcla sulfurante en el envase del reactor, el cual seguidamente se montó y se procedió a presurizar el sistema a la presión de hidrógeno de presulfuración. Seguidamente se inició la agitación y el programa de calentamiento. Se eliminaron los gases sulfurados del sistema, una vez transcurrido el tiempo de presulfuración y se colocó la solución de reacción en el tanque para dar inicio al bombeo. Se presurizó el sistema con hidrógeno a la presión de reacción, una vez bombeado el LCO al interior del reactor. Luego de dos horas de reacción, se tomaron muestras de líquido a la salida del sistema cada media hora y se le realizaron los análisis pertinentes. El sistema se presurizó nuevamente a la presión de hidrógeno correspondiente cada vez que se tomó una muestra.

5.4.- Descripción y Funcionamiento de la Unidad de Hidrotratamiento. Reactor de flujo continuo.

Un esquema detallado de la unidad se muestra en la Figura 6. El sistema de reacción se trata de una miniplanta con un reactor de lecho fijo en modo de flujo descendente. El reactor tubular fue de acero inoxidable de 52 cm de longitud y 1,1 cm de diámetro. El sistema operó de la siguiente manera: La mezcla de alimentación ingresó al sistema como la corriente C-1, la cual fue recirculada mediante una bomba de pistón de alta presión hasta alcanzar el flujo másico deseado; la válvula V-1 permitió la conexión de la misma con la corriente C-3 (alimentación del reactor). La corriente C-2 transportó hidrógeno requerido para las operaciones de pre-sulfuración o reacción de hidrodeshulfuración. Al abrir las válvulas V-2 y V-3 de la corriente C-2, que luego de pasar la válvula de seguridad V-S, se mezcló con la corriente C-1 en la corriente C-3, la cual transportó la mezcla de reacción hacia el reactor. El reactor de lecho fijo estuvo cubierto completamente por un horno. En la corriente C-4 los productos de reacción abandonaron el reactor, que seguidamente pasaron por un intercambiador de calor para luego ser transportados a través de la corriente C-5,



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

hasta un separador de gases. Por el fondo del separador salió la corriente C-6 donde se pudieron recolectar los productos líquidos, mientras que los gaseosos fueron transportados por la corriente C-7, donde la válvula V-6 permitió la entrada a una trampa de NaOH. Mientras que la válvula V-5 dió paso hacia un burbujómetro que sirvió como control del flujo gaseoso.

El catalizador (0,3 g) fue colocado en el reactor de flujo continuo, donde fue presulfurado in situ por 2 horas, a 350°C y presión atmosférica. El estudio del contenido de azufre de los productos de reacción se llevó a cabo en un analizador elemental Trace SN Cube Analyzer. Las condiciones de temperatura de las reacciones se variaron entre 300, 350 y 400 °C. Asimismo, a cada temperatura de estudio se varió la velocidad espacial entre 1,0; 1,5 y 2,0 h⁻¹.

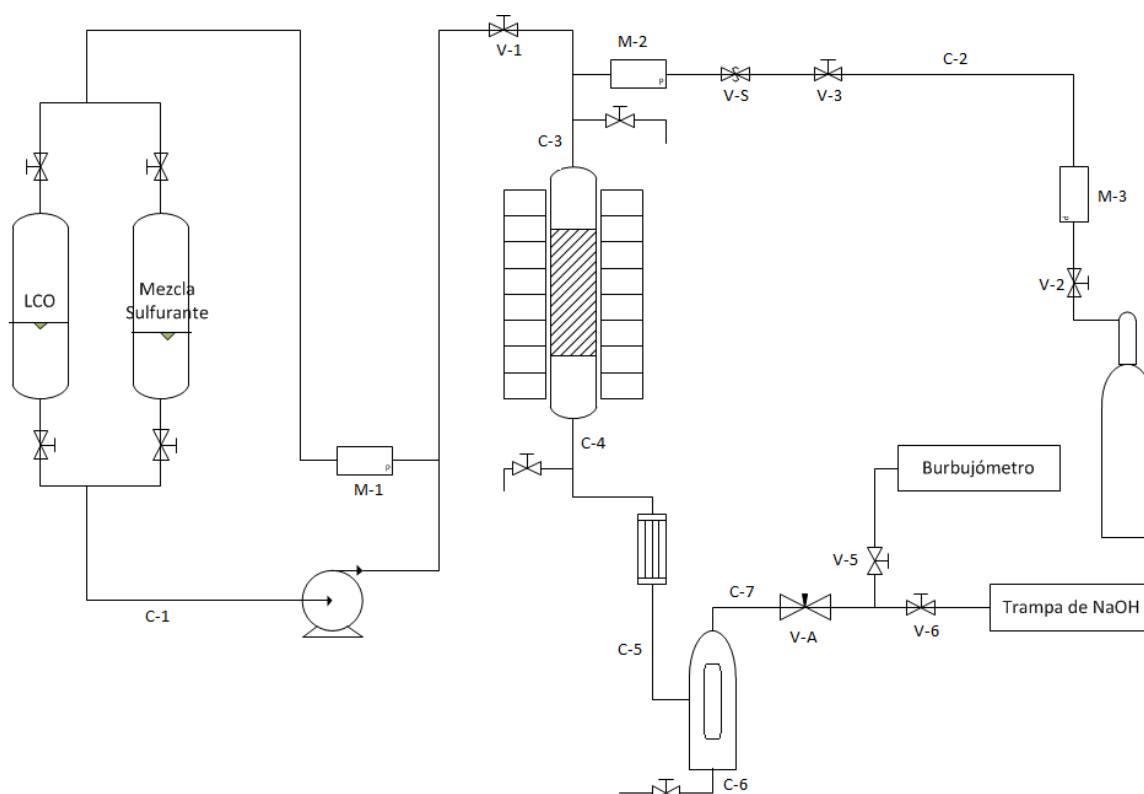


Figura 6.- Diagrama del equipo de reacción catalítica empleado.



6.- Resultados y Discusión

En el presente trabajo se realizó el análisis de la influencia del contenido de nitrógeno sobre la reacción de HDS para una corriente de LCO venezolano, empleándose para este estudio el catalizador HDT-UCV-1.

Esta investigación realizada sobre la HDS de LCO a distintas concentraciones de nitrógeno se divide en: (i) determinar las variables cinéticas y (ii) evaluar el efecto de la velocidad espacial y la temperatura. Cuando se selecciona un nuevo catalizador, las expresiones cinéticas son excesivas y su actividad catalítica puede ser eventualmente cuantificada por el orden de reacción y la energía de activación, las cuales estarían relacionadas a las características físicas del catalizador.

Para la hidrodeshulfuración de compuestos modelo órgano-sulfurados una cinética de primer orden ($n = 1$) es usualmente reportada, sin embargo para alimentaciones reales se aplican cinéticas con órdenes superiores a 1. El valor del orden de reacción depende del tipo y distribución de los compuestos azufrados, así como del catalizador empleado [41]. Es de considerar, que en el caso estudiado los contenidos de azufre permanecen constantes mientras se varió el nitrógeno en la carga.

A partir de los análisis de las muestras líquidas obtenidas del reactor semi-batch, se estudió la cinética en hidrodeshulfuración midiendo el contenido total de azufre. Se determinó el orden de reacción (anexo 1), así como la constante de velocidad a 350 °C para cada fracción de LCO con diferentes concentraciones de nitrógeno (Tabla 4).



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

Tabla 4.- Órdenes de reacción y constantes de velocidad a 350 °C para cada uno de las fracciones de LCO.

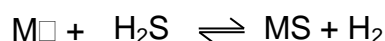
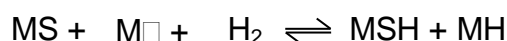
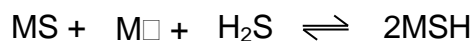
Fracción de LCO	Orden de reacción (n)	k a 350°C ($L^n \cdot mol^{1-n} \cdot s^{-1}$)
LCO original	1,6	$8,88 \cdot 10^{-11}$
LCO N1	1,6	$5,26 \cdot 10^{-11}$
LCO N2	1,8	$1,76 \cdot 10^{-11}$
LCO N3	2,0	$4,33 \cdot 10^{-12}$

De la Tabla se puede observar, como el contenido de nitrógeno presente en el LCO tiene una influencia significativa sobre el orden de reacción y la constante global de reacción. Los órdenes de reacción van incrementando desde 1,6 hasta 2,0; con el descenso en el contenido de los compuestos nitrogenados. Al observar los resultados se muestra que la reacción de HDS es sensible al nitrógeno presente en el LCO e indica la facilidad de desulfuración al disminuir la cantidad de moléculas nitrogenadas que compiten por los sitios activos del catalizador. En este sentido se podría postular que el número de sitios de adsorción disminuye con el incremento del contenido de nitrógeno en las fracciones. Vale destacar que al pasar el LCO por la columna de sílice es probable que los compuestos retenidos sean los más básicos, eluyéndose los menos básicos, tales como: pirrol, carbazol o indol. La hidroconversión de estos compuestos puede resultar en intermediarios que se adsorben más fuertemente y por tanto envenenan el catalizador (ej. NH_3) [42].

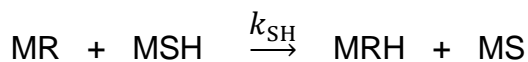
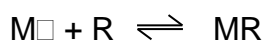
Más aún, debe considerarse la presencia de H_2S y H_2 como reactantes al momento de considerar la naturaleza y el número de sitios activos disponibles de acuerdo a las siguientes reacciones [43]:



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1



Donde $M\Box$, MS y MSH representan los sitios coordinativamente insaturados del catalizador, los sitios sulfurados (o metal saturado) y los sitios sulfhidrilos, respectivamente. El reactante es adsorbido sobre las vacancias del catalizador y posteriormente reacciona con los sitios sulfhidrilos, de acuerdo a un paso de hidrogenación, produciendo intermediarios del tipo MRH según lo señalado a continuación:



En estas reacciones se puede observar cómo la constante de velocidad (k_{SH}) está relacionada con la cantidad de moléculas adsorbidas sobre el catalizador y por ende con los sitios activos disponibles en el mismo. Siendo ampliamente demostrado que el H_2S inhibe en cierto grado la HDS alterando la ruta de desulfuración directa, sin afectar la vía de hidrogenación (ver mecanismo de HDS, Fig. 3) [44]. Por otro lado, las especies nitrogenadas se adsorben de manera preferencial sobre los sitios de hidrogenación [45,46]. Así, al aumentar la concentración de nitrógeno, se genera más NH_3 -por HDN- que compite por los sitios activos del catalizador con los compuestos sulfurados e incluso con el H_2S . Es decir, la cantidad de sitios disponibles en el catalizador disminuye.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

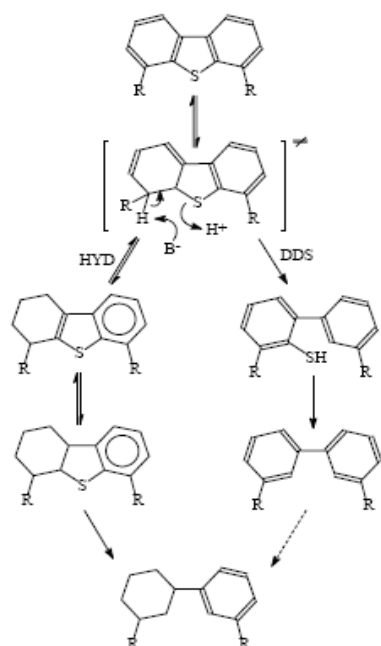


Figura 7.- Mecanismo de HDS propuesto por Macaud y col [46]

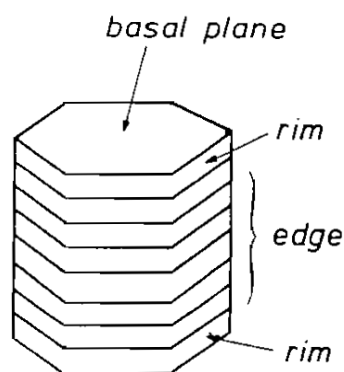


Figura 8.- Estructura de la superficie de un catalizador [47]

Por otro lado, si se toma en cuenta el mecanismo de HDS de una molécula encontrada comúnmente en los cortes de LCO (figura 7), se observa que la vía de pre-hidrogenación es la preferida para llevar a cabo la HDS, pues este paso permite que la molécula pierda planaridad ocasionando que el átomo de azufre tenga más fácil acceso a los sitios del catalizador donde se lleva a cabo la desulfuración. Éste paso se lleva a cabo en los sitios “rim” del catalizador (figura 8); al adsorberse el H_2S generado in situ sobre estos sitios, impide que se lleve a cabo la pre-hidrogenación necesaria del anillo aromático para luego realizar la desulfuración ocasionando la disminución en las constantes de velocidad observadas (Tabla 4).

Considerando las constantes de velocidad en la reacción de HDS (Tabla 4), puede observarse que en la medida que disminuye la concentración de nitrógeno también lo hacen las constantes de velocidad. Este hecho curioso contradice el rol inhibitor



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

esperado para el nitrógeno. Implicando de manera inequívoca que la desactivación vista en la disminución de la constante de velocidad, se debe al H₂S.

En la Tabla 5 se muestran los valores calculados de las constantes de velocidad a tres temperaturas seleccionadas. Se observa un ascenso en el valor de la constante con el aumento de la temperatura. Al examinar la ecuación de Arrhenius (anexo 2.1), se puede notar que el aumento de la temperatura conlleva a un incremento en la constante de velocidad.

Tabla 5.- Variación de la constante de velocidad con la temperatura para el LCO a diferentes contenidos de nitrógeno.

Temperatura (°C)	$k (\text{L}^n \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1})$			
	LCO original	LCO N1	LCO N2	LCO N3
300	$4,16 \cdot 10^{-11}$	$2,36 \cdot 10^{-11}$	$7,17 \cdot 10^{-12}$	$1,56 \cdot 10^{-12}$
350	$8,88 \cdot 10^{-11}$	$5,26 \cdot 10^{-11}$	$1,76 \cdot 10^{-11}$	$4,33 \cdot 10^{-12}$
400	$1,69 \cdot 10^{-10}$	$1,04 \cdot 10^{-10}$	$3,78 \cdot 10^{-11}$	$1,03 \cdot 10^{-11}$

Asimismo, puede apreciarse una disminución en k a medida que disminuye el contenido de nitrógeno en la alimentación. Es conocido que la constante de velocidad se ve afectada en las reacciones de HDS por la adsorción de moléculas nitrogenadas sobre la superficie del catalizador aunado a su lenta desorción, tal como lo reportaron Laredo y col [28], debido a que las constantes de adsorción de los compuestos nitrogenados son mucho mayores que las constantes de adsorción de los compuestos sulfurados. Además, los compuestos nitrogenados básicos poseen una mayor constante de adsorción que los no-básicos [28], siendo estos últimos mayoritarios en las fracciones estudiadas. Contrario a lo esperado, las constantes de velocidad disminuyen a la par del contenido de nitrógeno en las fracciones, lo cual indica una inhibición en la desulfuración, en otras palabras hay



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

una desactivación de los sitios de hidrogenólisis del enlace C-S. En este sentido, se ha reportado que el H_2S , un subproducto de la HDS, inhibe la desulfuración de compuestos órgano-sulfurados tales como dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [48].

Nuevamente, Guernalec y col [43] reportaron que la velocidad de reacción puede ser expresada en función de la presión de H_2S , presión de H_2 y la energía del enlace metal-azufre. Asimismo, indicaron que existe una relación entre la variación de las energías de activación y del factor pre-exponencial, con los cambios en las presiones de H_2S . Así, un incremento en el H_2S conduce a un aumento en la energía de activación.

En la Tabla 6 se presentan las energías de activación calculadas para la HDS de LCO. Puede notarse la tendencia a aumentar aunque la cantidad de nitrógeno disminuye. Al reducir el nitrógeno presente, el número de moléculas que compiten por los sitios activos es menor, por ello, las moléculas azufradas que reaccionan siguiendo el mecanismo de HDS aumentan, incrementándose la presión parcial de H_2S . En este punto se considera que la inhibición no es por efecto de las moléculas nitrogenadas, sino por el H_2S .

Tabla 6.- Energías de activación para la reacción de HDS de LCO a diferentes contenidos de nitrógeno.

	LCO original	LCO N1	LCO N2	LCO N3
Ea (kJ*mol⁻¹)	44,87	47,57	53,23	60,48

A pesar que la cantidad de nitrógeno en la alimentación disminuye, el efecto ejercido por la presión parcial de H_2S conlleva a un aumento gradual en las energías de activación. Al producirse más H_2S , el catalizador presenta una mayor superficie de área cubierta por especies del tipo M-SH inhibiendo la adsorción de otras especies.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

El factor pre-exponencial calculado fue de $5,21 \cdot 10^{-7}$ para todos los casos, indicando que las reacciones no presentan un efecto de compensación. De acuerdo a los resultados de Guernalec y col [43], si la presión parcial de H_2S es lo suficientemente elevada el factor pre-exponencial se mantendría constante para la reacción de HDS.

En la Tabla 7 se muestran las conversiones de azufre obtenidas para cada condición estudiada. Se puede observar cómo el aumento de la velocidad espacial tiene una influencia sobre la cantidad de azufre convertido. Es así, que a 300 °C el incremento en la LHSV trae como consecuencia un aumento en las conversiones de azufre obtenidas para un mismo corte de LCO.

Tabla 7.- Conversiones de azufre en % a las diferentes condiciones de reacción estudiadas.

Conversión de S (%)					
T (°C)	LHSV (h ⁻¹)	LCO original	LCO N1	LCO N2	LCO N3
300	1,0	46	32	13	0
	1,5	45	42	41	33
	2,0	75	53	65	0
350	1,0	0	20	20	0
	1,5	68	69	69	46
	2,0	64	63	66	40
400	1,0	0	30	20	0
	1,5	65	67	67	34
	2,0	41	53	49	46

Koltai y col [49] reportaron que la relación entre las constantes de adsorción de un compuesto básico como la acridina y el 4,6-DMDBT es, al menos; 3 veces mayor que la encontrada entre el carbazol y el mismo compuesto azufrado. Los compuestos nitrogenados remanentes en el LCO luego de hacerlo pasar por la



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

columna de sílice son los no-básicos; al ser su constante de adsorción menor con respecto a la de los compuestos básicos, se adsorben con menor facilidad a medida que se aumenta la LHSV. Al elevar la velocidad de flujo en la corriente de entrada, los compuestos nitrogenados tienen un menor tiempo de residencia sobre los sitios activos, disminuyendo los productos obtenidos debido a las reacciones de HDN, dejando así una mayor cantidad de vacancias sobre el catalizador para llevar a cabo la HDS.

No obstante, la variación en el contenido de nitrógeno no parece tener un efecto inhibitor sobre las reacciones de HDS. Como se ha señalado anteriormente, la presión del H_2S generado in situ es un factor a tomar en cuenta a la hora de llevar a cabo estas reacciones. En este caso, el efecto inhibitor viene dado principalmente por el H_2S producido, pues el LCO N3 tiene menor contenido de nitrógeno (compuestos nitrogenados no-básicos), pero presenta la menor conversión bajo las diferentes condiciones aquí estudiadas. Aunado a esto, un aumento en la temperatura promueve la descomposición de compuestos sulfurados generando más H_2S no proveniente de la HDS, obteniéndose, en la mayoría de los casos, una ligera disminución en las conversiones calculadas a 400 °C.

En la Figura 9 se muestran las gráficas correspondientes a los datos mostrados en la Tabla 7. En ella se observa que en todos los casos existe una tendencia a obtener un máximo de conversión de azufre cuando la temperatura está entre 340 °C y 380 °C y la LHSV se encuentra entre 1, 4 h^{-1} y 1, 8 h^{-1} , correspondiendo en el gráfico a las zonas de color naranja-rojo. Asimismo, se advierte que estos máximos no varían de manera sustancial a pesar de la disminución en la cantidad de nitrógeno total presente en el LCO, sugiriendo que el principal factor responsable de la inhibición de las reacciones de HDS es el H_2S generado durante las mismas, como se indicó previamente.



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

Según lo señalado por Guernalec y col [43], dicho aumento en la presión parcial de H_2S conlleva a un aumento en las energías de activación, y como consecuencia, a un decrecimiento en las constantes de velocidad.

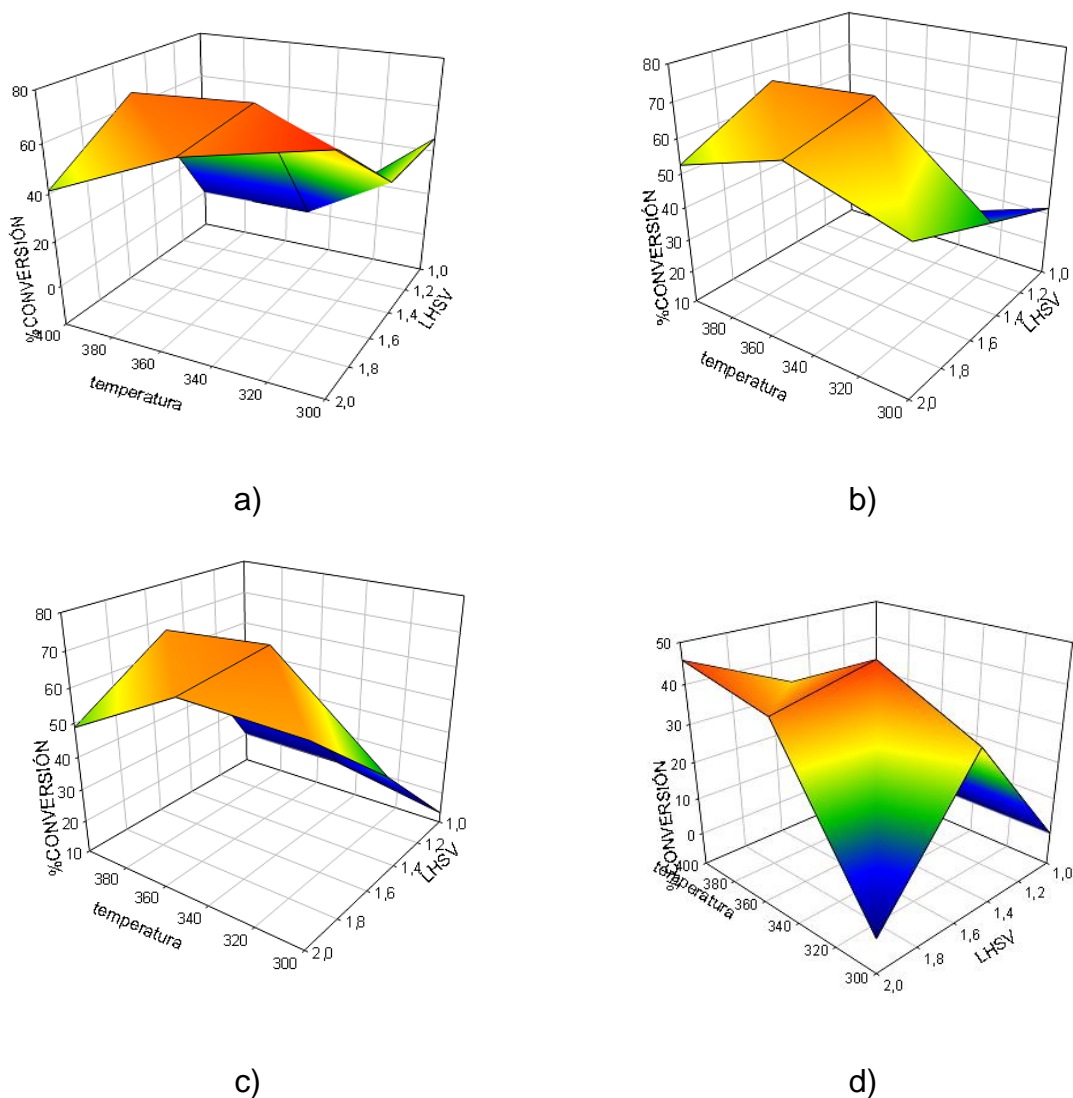


Figura 7: Representación tridimensional de los datos de conversión, temperatura y LHSV mostrados en la Tabla 8 de los diferentes cortes de LCO estudiados: a) LCO original; b) LCO N1; c) LCO N2; d) LCO N3



7.- Conclusiones

La disminución en la cantidad de nitrógeno en la alimentación produce un incremento en el orden de reacción respecto al azufre de 1,6 hasta 2,0 indicando la facilidad para realizar la desulfuración.

La presión parcial de H_2S tiene una influencia directa en la cinética de las reacciones de HDS. Un aumento en esta presión, proveniente del H_2S producido *in situ*, ocasiona un incremento en la energía de activación, y por lo tanto, una disminución en la constante de velocidad; inhibiendo la reacción de HDS a pesar que la cantidad de compuestos nitrogenados presentes en el LCO sea baja.

La inhibición de las reacciones de HDS generada por el H_2S producido *in situ*, conlleva a una disminución en el máximo de conversión a medida que se disminuye la cantidad de nitrógeno presente en el LCO. En este sentido, las condiciones en las que se obtiene un máximo de conversión de azufre para las reacciones de HDS del LCO se ubican entre 340-380 °C y 1,4-1,8 h^{-1} .



8.- Bibliografía

1. **Hernández, Ana.** Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados de Ni-V. *Trabajo especial de grado*. Caracas : Universidad Central de Venezuela, 2010.
2. bibliotecadigital.ilce.edu.mx. [En línea]
3. www.pdvsa.com. [En línea]
4. <http://www.forbes.com.mx/los-paises-mas-ricos-en-oro-negro/>. [En línea]
5. **pdvsa.** El pozo ilustrado. caracas : s.n., 1998.
6. <http://www.epa.gov/air/caa/>. [En línea]
7. <http://www.epa.gov/otaq/fuels/dieselfuels/index.htm>. . [En línea]
8. <http://www.venologia.com/archivos/9589/>. [En línea]
9. http://pdvsa.com/PESP/Pages_pespectostecnicos/produccion/tipos_crudos.html. [En línea]
10. http://www.atmosphere.mpg.de/enid/1_Contaminaci_n_atmosf_rica/_Quema_de_combustibles_3yj.html. [En línea]
11. <http://cfpub.epa.gov/ncea/gfm/recordisplay.cfm?deid=29060>. [En línea]
12. http://www.navarra.es/home_es/Temas/Medio+Ambiente/Calidad+del+aire/Informacion/Contaminantes/. [En línea]
13. http://cumminsemissionsolutions.com/ces/navigationAction.do?url=SiteContent+en+HTML+EmissionsTechnology+Worldwide_Emissions_Regualtions. [En línea]
14. http://europa.eu/legislation_summaries/evnironment/air_pollution/l28186_es.htm. [En línea]
15. http://www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_RefiningTutorial_Spanish.pdf. [En línea]
16. http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT05_Refining_Tutorial_FINAL_R1.pdf. [En línea]



ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

17. <http://www.eoearth.org/view/article/151525/>. [En línea]
18. **Betancourt, P., Pfaff, C., Marrero, S.** 18, s.l. : Catalysis Today, 2009.
19. **Perez, K.** Trabajo Especial de Grado. 2009.
20. **Carrera, J.** Evaluar la actividad catalítica hacia reacciones de hidrotratamiento de LCO empleando catalizadores sulfurados de Mo-V. *TEG*. s.l. : UCV, 2010.
21. **Yang, H., Chen, J., Briker, Y., Szykaseruk, R., Ring, Z.** 2005, *Catal. Today*, Vol. 109, págs. 16-23.
22. **Rana M., Sámano V., Ancheyta J., Díaz J.A.I.** 2007, *Fuel* 86, Vol. 175, págs. 1216-1231.
23. **Ozum., J. Speight y B.** New York : s.n., 2002., *Petroleum Refining Process*.
24. **Steiner, P.** *Kinetic and deactivation studies of hydrodesulphurization catalysts*. Noruega : The Norwegian University of Science and Technology, 2002.
25. **Turbay, C.** *Estudio de Catalizadores bimetálicos de CoMo modificados con fósforo soportados en tamices moleculares mesoporosos MCM-41 puro de óxido de silicio y sus aplicaciones en reacciones de hidrodesulfuración*. Universidad de Oriente : s.n., 2009.
26. **Furimsky, E., Massoth, F.** 1999, *Catal. Today*, Vol. 52, págs. 381-495.
27. **Turaga, U. T., Ma, X., Song, C.** 2003, *Catal. Today*, Vol. 86, págs. 265-275.
28. **Laredo, G., De los Reyes, J. A., Cano, J. L., Castillo, J. J.** 2001, *Appl. Catal.*, Vol. 207, págs. 103-112.
29. **Laredo, G., Altamirano, E., De los Reyes, J. A.** 2003, *Appl. Catal.*, Vol. 243, págs. 207-214.
30. **Sonnemans, J., Goudriaan E., Mars P.** palm beach : s.n., 1972. *Int. Congr. Catal.* 5th. Vol. 78.
31. **Sonnemans J., Van der Berg G. H., Mars P.** 1973, *J. Catal.*, Vol. 31, págs. 220-230.
32. . **Cocchetto J. F., Satterfield C. N.** 1972, *Ind. Eng. Chem. Procces. Des. Dev.*, Vol. 15, pág. 272.
33. **Satterfield C. N., Cocchetto J. F.** 1975, *AIChE J*, Vol. 21, pág. 1107.
34. **Shih S., Katzer JR., Kwarth A.** 1977, *Chem. Prep.*, Vol. 22, pág. 919.



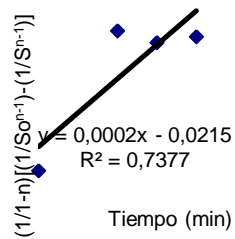
ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

35. **Yang S. H., Satterfield C.** 1983, *J. Catal.*, Vol. 168, págs. 8-81.
36. *Elementos de Catálisis Heterogénea. Droguett, S.* [ed.] Secretaria de la OEA. Washington : s.n., 2009.
37. **Nagai, M., Sato, T., Aiba, A.** 1986, *J. Catal.*, Vol. 97, págs. 52-58.
38. **LaVopa, V., Satterfield, C.** 1988, *J. Catal.*, Vol. 110, págs. 375-387.
39. **Kwak, C., Lee, J. J., Bae, J. S., Moon, S. H.** 2001, *Appl. Catal. B.*, Vol. 35, págs. 59-68.
40. **Yang, H., Chen, J., Fairbridge, C., Briker, Y., Zhu, Y. J., Ring, Z.** 2004, *Fuel. Process. Tech.*, Vol. 85, págs. 1415-1429.
41. **Tsamatsoulis, D. y Papayannakos, N.** 1998, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 53, págs. 3449-3458.
42. *TPD study and carbazole hydrodenitrogenation activity of nitrated molybdena-alumina. M. Nagai, Y. Goto, O. Uchino, S. Omi.* 1998, *Catal. Today*, Vol. 45, págs. 335-340.
43. **Guernalec, N., Geantet, C., Cser T., Vrinat, M., Toulhoat, H., Raybaud, P.** 2010, *Dalton Trans.*, Vol. 39, págs. 8420-8422.
44. **Hamdy Farag, Kinya Sakanishi, Masato Kouzu, Akimitsu Matsumura, Yoshikazu Sugimoto, Ikuo Saito.** 2003, *Catalysis Communications* 4, págs. 321-326.
45. *Poisoning of thiophene hydro-desulfurization by nitrogen compounds. La Vopa, C.N. Satterfield.* 1988, *J. Catal.*, Vol. 110, pág. 375.
46. *Catalytic hydrodenitrogenation. Prins, R.* 2001, *Adv. Catal.*, Vol. 46, págs. 399-464.
47. **Macaud et al.**, *J. Catal.* 193 (2000) 255
48. **Delmon, B.**, *Bull. Soc. Chim. Belg.* Vol 104 (1995) nº 4-5
49. **T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang.** 2001, *Appl. Catal. A.*, Vol. 209, pág. 237.
50. **Koltai, T., Macaud, M., Guevara, A., Schulz, E., Lemaire, M., Bacaud, R., Vrinat, M.** 2002, *Appl. Catal. A.*, Vol. 231, págs. 253-261.

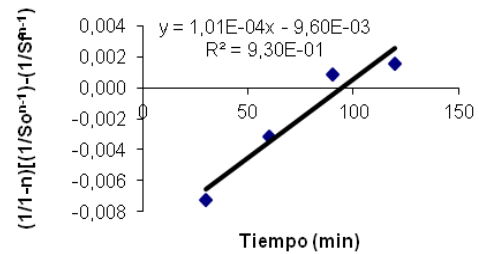


ESTUDIO DEL EFECTO INHIBIDOR DEL NITROGENO EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE LIGHT CYCLE OIL (LCO) EMPLEANDO EL CATALIZADOR HDT-UCV-1

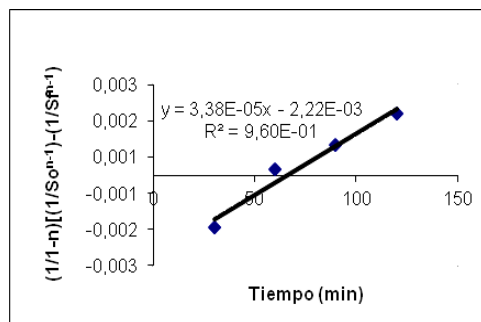
9.- Anexos



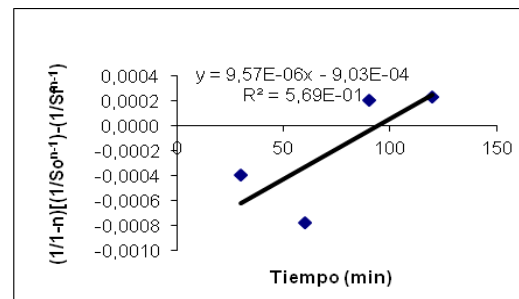
a



b



c



d

Anexo 1.- Curvas obtenidas al calcular el orden de reacción para la reacción de HDS del LCO con diferentes contenidos de nitrógeno (a) LCO original, (b) LCO N1, (c) LCO N2, (d) LCO N3.



Anexo 2.- Modelo de cálculos.

2.1.- Cálculo de la Energía de activación

$$k = A * e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Ecuación de Arrhenius})$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A * e^{-\left(\frac{E_a}{RT_1}\right)}}{A * e^{-\left(\frac{E_a}{RT_2}\right)}}$$

$$k_2 = e^{\left[T_2 * \ln\left(\frac{k_2}{T_1}\right)\right]}$$

$$k_2 = e^{\left[623 * \ln\left(\frac{1,70 * 10^{-04}}{573}\right)\right]} = 7,99 * 10^{-5}$$

$$\text{ppm} * \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{\left(7,99 * 10^{-5} \frac{\text{mg}}{\text{L} * \text{min}}\right)}{\left[\left(32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) * \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right)\right]}$$

$$k_2 = 4,16 * 10^{-11} \text{ L}^n * \text{mol}^{1-n} * \text{s}^{-1}$$

2.2.- Cálculo de la conversión:

$$X_{\text{azufre}} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i}\right] * 100$$

$$X_{\text{azufre}} = \left[\frac{(1081 \text{ ppm} - 587 \text{ ppm})}{1081 \text{ ppm}}\right] * 100$$

$$X_{\text{azufre}} = 46 \%$$

Donde:

X_{azufre} = Conversión de azufre

C_i = Concentración inicial de azufre

C_f = Concentración final de azufre



10.- Recomendaciones

Se recomienda estudiar con mayor detalle la influencia ejercida por la presión de H_2S sobre las reacciones de HDS.

Se lograría un estudio más completo sobre las reacciones de HDS del LCO si se conociera la cantidad y el tipo de compuestos nitrogenados presentes.