

## Hidrodesulfuración catalítica de LCO con un catalizador de V-NiMo: Cinética de los componentes organosulfurados

### LCO catalytic hydrodesulfurization on V-NiMo: Kinetics of organosulphur compounds

PAULINO J. BETANCOURT-FIGUEROA\*, JHON CARRERA, ANA HERNANDEZ, ANDREINA RON,  
SUSANA PINTO-CASTILLA

*Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes/Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica/  
Universidad Central de Venezuela (UCV), Facultad de Ciencias, AP. 4067, Caracas, Venezuela,  
E-mail: [paulino.betancourt@ciens.ucv.ve](mailto:paulino.betancourt@ciens.ucv.ve)*

#### RESUMEN

El hidrotreamiento de una carga real de LCO empleando un catalizador comercial de NiMo promovido con vanadio ha sido investigado en una planta en flujo continuo que opera en condiciones industriales. Las especies que contienen azufre presentes en el LCO y los productos tratados con hidrógeno fueron caracterizados utilizando cromatografía. El estudio se centró en los componentes de baja reactividad que pertenecen a la clase de dibenzotiofenos, como: dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-DBT (4-MDBT) y 4,6dimetil-DBT (4,6-DMDBT). El comportamiento individual de la cinética de estos componentes fue analizada, y las constantes de velocidad de pseudo-primer orden se obtuvieron. Las velocidades relativas de HDS disminuyeron en el siguiente orden, DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, la relación entre las velocidades de estos componentes muestra que son fuertemente dependientes de la temperatura de reacción. El comportamiento del compuesto 4,6-DMDBT al aumentar la temperatura muestra una limitación sobre la velocidad de HDS de acuerdo con una reacción reversible, sugiriendo que este componente tiene que ser hidrogenado antes de que se genere la ruptura del enlace carbono-azufre.

**Palabras Claves:** Hidrosulfuración, Light Cycle Oil, catalizador NiMo, vanadio

#### ABSTRACT

The hydrotreating of a real LCO feedstock over a commercial NiMo catalyst doped with vanadium has been investigated in a pilot reactor operating at industrial conditions. The sulfur containing species in the oil and hydrotreated product have been characterized using a chromatography technique, and the behavior of several individual components has been followed. The slow-reacting components all belong to the class of dibenzothiophenes, like dibenzothiophene (DBT), 4-methyl-DBT (4-MDBT) and 4,6-dimethyl-DBT (4,6DMDBT). The individual kinetic behavior of these components was analyzed, and pseudo-first-order rate constants were obtained. The relative rates of HDS decrease in the order DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, the ratio between the rates of these components is shown to be strongly dependent on the reaction temperature. The behavior of 4,6-DMDBT with increasing temperature indicates a limitation on the HDS rate in an agreement with a reversible reaction, suggesting this component has to be hydrogenated before the carbon-sulfur bond is broken.

**Keywords:** Hydrodesulfurization, Light Cycle Oil, NiMo catalyst, vanadium

## INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento de fracciones de petróleo es el proceso catalítico más importante en la refinación de crudo, dado que permite obtener combustibles limpios y adaptados al mercado [1,2]. El proceso de hidrotratamiento se aplica también para la mejora de las materias primas pesadas, como la alimentación del craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), que contienen una gran cantidad de heteroátomos y metales [3]. Estos heteroátomos (S, N) se retiran para mejorar la materia prima y prevenir el envenenamiento de los catalizadores aguas abajo. Por lo tanto, las reacciones de hidrotratamiento y las condiciones de operación pueden variar dependiendo de la naturaleza del crudo y los requerimientos del proceso. La legislación ambiental cada vez más estricta sobre las concentraciones permisibles de compuestos de azufre y nitrógeno, así como la disminución en la producción de petróleo liviano en Venezuela, ha hecho necesario el procesamiento de fracciones pesadas de petróleo provenientes de crudos pesados, tales como los provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco. Esta tendencia hace que los procesos de hidrotratamiento sean de considerable importancia debido a que los compuestos organosulfurados y organonitrogenados conforman las impurezas principales y su eliminación es esencial para cumplir con las especificaciones de los nuevos combustibles [4,5]. Con el fin de satisfacer la creciente demanda de combustible diesel y de disponer de excedentes de fuel-oil, las refinerías están aumentando la severidad de operación de las unidades FCC. Esto aumentaría la producción de Light Cycle Oil (LCO), que puede ser utilizado como componente de mezcla en el “pool” de diesel. El LCO, sin embargo, tiene un índice de cetano bajo, una mayor densidad y altos contenidos de azufre, insaturados y aromáticos. Estas propiedades afectan negativamente la calidad del combustible diesel que se produce, lo que limita su proporción en la mezcla. Se ha establecido un índice de cetano mínimo de 40 para mantener el contenido de aromáticos del diesel en su nivel actual del 31-34%. Al mismo tiempo, la demanda de destilados medios de alta calidad, diesel para transporte y combustible de aviación está creciendo de forma significativa [6,7]. Las refinerías están en busca de una estrategia de hidrotratamiento que permita, en el corto plazo, la reducción en los niveles de azufre, así como el adaptarse a las especificaciones de aromáticos. Esto requiere una investigación activa en el desarrollo de catalizadores selectivos para la desulfuración profunda, la saturación de aromáticos y la mejora de cetano [8].

En este trabajo, estudiamos los detalles de la hidrodesulfuración profunda de LCO. Los resultados del análisis específico de los compuestos que contienen azufre en una materia prima industrial de LCO tratados en una planta piloto que representa una unidad industrial a escala reducida. El comportamiento cinético de los compuestos seleccionados fue seguido y los resultados se compararon con la literatura. Las reactividades relativas de DBT y DBT-sustituidos se compararon. Se demuestra que las reactividades relativas son fuertemente dependientes de la temperatura de reacción.

## EXPERIMENTAL

**Materiales.** El catalizador empleado fue un NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, utilizado como fue recibido de los proveedores (Haldor-Topsoe). El dopado con vanadio, se realizó por impregnación con metavanadato de amonio. La alimentación empleada en los experimentos

de laboratorio fue un LCO procedentes de una unidad comercial de PDVSA. La alimentación de LCO contenía 1510 ppm de azufre y 119 ppm de nitrógeno. La densidad fue de  $866 \text{ kg.m}^{-3}$

### ***Caracterización***

***Espectroscopia de absorción atómica.*** El análisis elemental de los catalizadores NiMo se llevaron a cabo utilizando el método ASTM-D-1977 y un espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin-Elmer 5000.

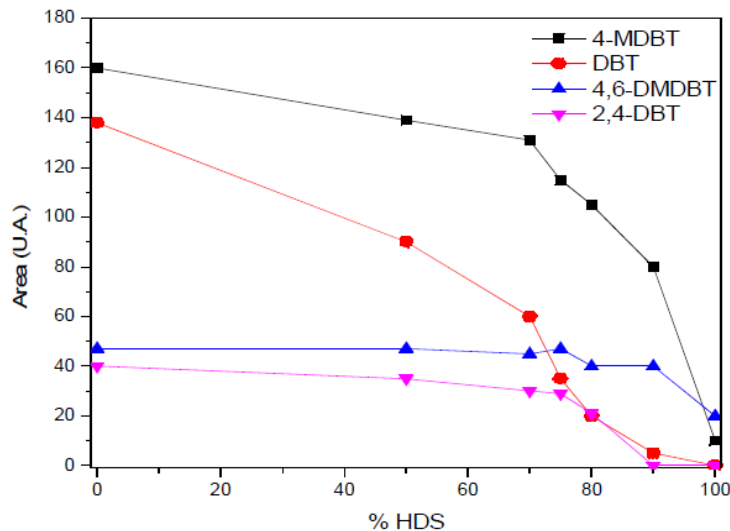
***Área específica.*** Propiedades texturales de los soportes y catalizadores se determinaron a partir de los datos obtenidos por fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77K en un equipo Micrometrics ASAP-2000.

***Ensayos catalíticos.*** Todos los catalizadores fueron evaluados en un reactor de lecho fijo, en flujo continuo, a escala de laboratorio. El reactor tubular de acero inoxidable 316 fue diseñado, con 61 cm de longitud, diámetro interno 0,94 cm y un grosor de pared de aproximadamente 0,17 cm, el cual fue colocado en un horno eléctrico. Una bomba de alta presión se utilizó para el ingreso de la carga líquida. Un medidor de flujo másico Brooks (5850TR) fue utilizado para evaluar y controlar el flujo de gas de hidrógeno. Un regulador de contrapresión Swagelok se utilizó para mantener la presión del sistema total requerida para el hidrot ratamiento. El catalizador (1,00 g) se secó y pre-trató (sulfuración), de acuerdo con las instrucciones de los proveedores. Después del paso de presulfuración, la temperatura se ajustó a  $250^\circ\text{C}$ , la alimentación se cambió al LCO utilizado en el estudio y la presión se elevó a la del primer punto experimental previsto. Las condiciones fueron ajustadas y el sistema se dejó estabilizar durante 4 horas antes de recoger los productos para el análisis del primer punto. El mismo procedimiento se utilizó para todos los puntos siguientes. Las muestras fueron recogidas posteriormente una vez cada 30 min. No se observó desactivación del catalizador durante el período experimental. La composición del LCO antes y después de la hidroconversión fue analizada por medio de un equipo GC-AED.

Se empleó un cromatógrafo HP 6890, con una columna no polar Chrompac WCOT CP-SIL 5CB (30 m  $32 \mu\text{m}$   $5 \mu\text{m}$ ) y un detector de emisión atómica (AED) HP G2350. Se emplearon las líneas de emisión para la detección del azufre (181 nm) y carbono (179 nm). Las muestras fueron analizadas por su contenido total de azufre con un Antek 7000NS.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

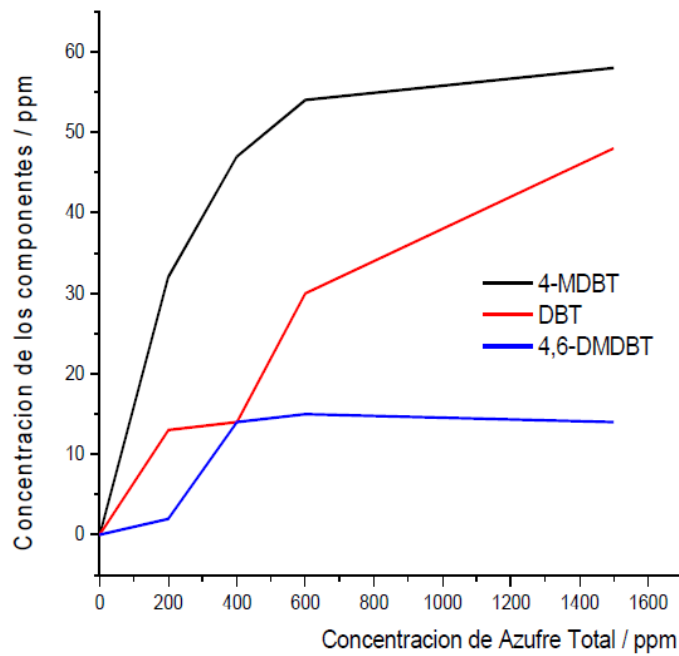
Las condiciones elegidas para la HDS de LCO fueron aquellas de interés industrial (presión total 40 bar, temperatura en el intervalo  $250^\circ$  a  $400^\circ\text{C}$ , y velocidad espacial para lograr la conversiones de azufre). La Figura 1 muestra la diferencia en el comportamiento de determinados componentes de la fracción de LCO en función de la conversión total en HDS.



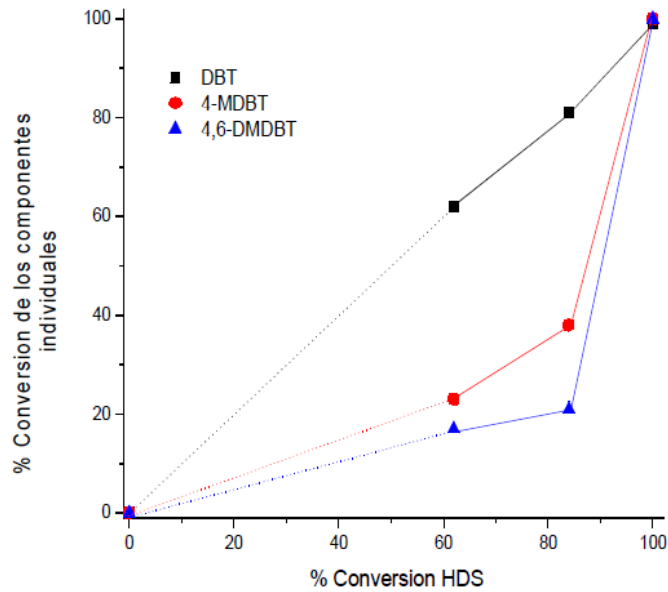
**Figura 1.** Comportamiento de los componentes individuales del LCO a lo largo de la reacción de HDS. El área representa la integración de los componentes seleccionados en el cromatograma obtenido. P = 40 bar,  $H_2/LCO = 200 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ .

Es evidente que ciertos dibenzotiofenos sustituidos, específicamente los 4,6- y 2,4-dimetildibenzotiofeno, son los compuestos de azufre más resistentes dentro de la mezcla y que todos ellos muestran comportamientos muy similares. Se determinó que es más fácil eliminar el azufre del 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), pero hay una gran diferencia entre la reactividad de este compuesto y el dibenzotiofeno (DBT). La única excepción fue un DMDBT no identificado, que podría tratarse del 2,8-DMDBT, que de acuerdo a estudios hallados en la literatura [9], es aún más reactivo que el DBT.

Es muy probable que la resistencia de estos compuestos sustituidos a la desulfuración se deba a un impedimento estérico, que evita la interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo, tal como ha sido sugerido por varios autores [10-13]. Una simulación y experimentos realizados por Landau y col. [14] confirmaron la idea de que grupos metilo apantallan al átomo S de la reacción. La Figura 2 muestra la eliminación de cada uno de los compuestos de azufre en función de la desulfuración total usando el catalizador NiMo dopado con vanadio. Un estudio similar utilizando catalizadores CoMo y NiMo se han hecho por Knudsen et al. [15], con resultados similares. El DBT desaparece primero y es seguido por el 4-MDBT, que empieza a reaccionar a partir de los 450 ppm de azufre total. La concentración de 4,6-DMDBT no se reduce significativamente antes de que la cantidad total de azufre en el producto sea alrededor de 150 ppm. Con el fin de optimizar el proceso de hidrodesulfuración en la región de HDS profunda (más del 95% de conversión), es preciso centrarse en los componentes de azufre más resistentes, representados por los dibenzotiofenos sustituidos. La correlación entre la conversión de HDS y las conversiones de los componentes individuales, presentados en la Figura. 3, muestran una vez más que el DBT es el más reactivo de los componentes individuales aquí identificados. En ciertas condiciones (temperatura, presión, LHSV, LCO), el comportamiento del DBT se asemeja mucho al comportamiento global de la fracción de LCO. Este hecho puede ser útil en los estudios a futuro de la HDS de cortes de LCO. Bajo



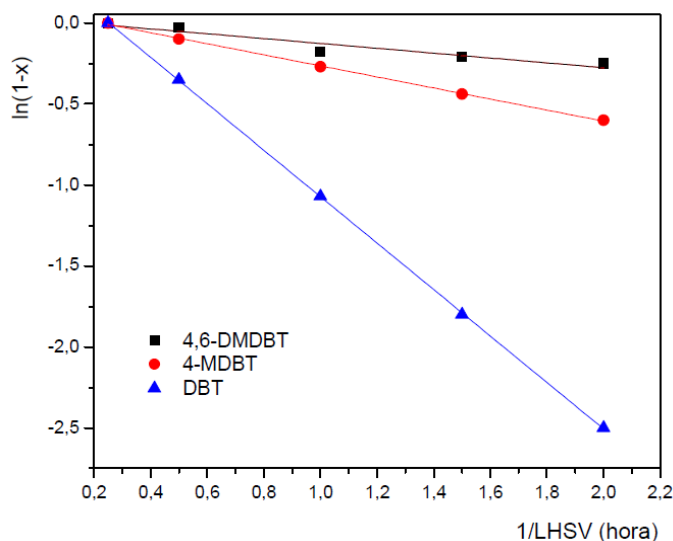
**Figura 2.** La concentración de cada uno de los compuestos de azufre vs. concentración total de azufre en el LCO tratado.



**Figura 3.** Correlación entre la conversión de HDS y las conversiones de los componentes individuales.

las condiciones de reacción, el DBT puede ser utilizado como un compuesto modelo para los estudios de cinética de esta fracción. Sin embargo, los resultados también muestran que a altas conversiones, los componentes menos reactivos, como 4,6-DMDBT, dominan el sistema. Mejores catalizadores para la HDS profunda sólo pueden ser desarrollados a través de estudios sobre el comportamiento de estos componentes.

Los gráficos del estudio cinético de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT a 275°C se muestran en la Figura 4. La HDS de cada componente fue tratada como una reacción de pseudo-primer orden y la relación lineal aproximada fue observada para cada componente. Las constantes de velocidad obtenidas a temperaturas de reacción se calcularon a partir de las líneas de regresión (Tabla 1). El cálculo de las constantes de velocidad da apoyo a las observaciones cualitativas realizadas anteriormente. La velocidad de desaparición del DBT a todas las temperaturas estudiadas, es mucho mayor que la de los otros dos componentes. De esta manera, la Tabla 1 contiene las constantes de velocidad de HDS a diferentes temperaturas y actividad relativa de las constantes de velocidad de los componentes seleccionados.



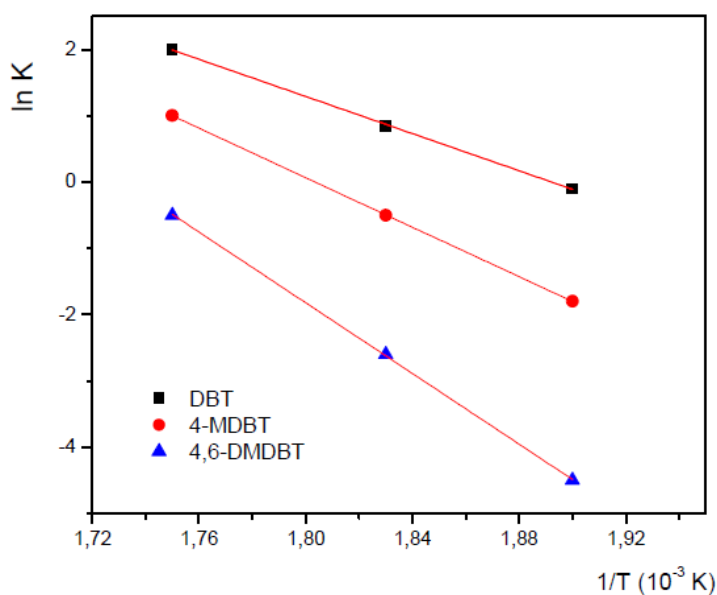
**Figura 4.** Pseudo-primer orden para DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Temperatura de reacción: 275 °C, presión: 40 bar,  $H_2/LCO = 200 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ .

La diferencia en la reactividad relativa de los DBT estudiados cambia drásticamente con el cambio de la temperatura. Mientras que a una temperatura de 250°C las constantes de velocidad de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT resultó ser 313,9:56,4:1, respectivamente. Este mismo comportamiento es observado a otras temperaturas. La razón de este comportamiento es más probable que sea un aumento de la reactividad de DBT sustituidos a temperaturas elevadas, pero también podría ser causada por diferentes fases y las condiciones de equilibrio en cada una de las temperaturas estudiadas. También es interesante notar, que en un estudio de compuestos modelo de Co-Mo [16], la tendencia que se observó fue la contraria.

Los gráficos de Arrhenius para el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, basados en las constantes de velocidad de pseudo-primer orden calculadas a partir de las pendientes de las líneas rectas trazado a través de los puntos experimentales en los gráficos a diferentes temperaturas, se presentan en la Figura 5.

**Tabla 1.** Constantes de velocidad de pseudo-primer orden hacia desulfuración a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	250		275		300	
	k (s <sup>-1</sup> )	Actividad relativa	k (s <sup>-1</sup> )	Actividad relativa	k (s <sup>-1</sup> )	Actividad relativa
DBT	8,2*10 <sup>-4</sup>	313,9	1,5*10 <sup>-4</sup>	78,9	8,7*10 <sup>-5</sup>	39,7
4-MDBT	1,4*10 <sup>-4</sup>	56,4	3,4*10 <sup>-5</sup>	17,9	2,9*10 <sup>-5</sup>	13,6
4,6-DMDBT	2,6*10 <sup>-6</sup>	1	1,9*10 <sup>-6</sup>	1	2,2*10 <sup>-6</sup>	1



**Figura 5.** Gráfico de Arrhenius para los compuestos: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT . P = 40 bar, H<sub>2</sub>/LCO = 200 Nm<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>.

Las energías de activación aparentes calculadas a partir de las pendientes de las líneas rectas se muestran en la Tabla 2. Existen algunas discrepancias en los valores con los reportados en la literatura, pero las tendencias en las energías de activación aparente de los compuestos seleccionados son bastante cercanas a los valores reportados en la literatura.

**Tabla 2.** Las energías aparentes de activación ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) hacia desulfuración.

	<b>Energía de activación</b>
DBT	116,2
4-MDBT	154,9
4,6-DMDBT	221,3

A pesar de las dificultades que esto presenta, es posible encontrar una tendencia en el comportamiento de los componentes estudiados. El 4,6-DMDBT siempre es el compuesto menos reactivo, siguiendo el 4-MDBT, y el DBT, siendo éste el componente más reactivo. De los resultados, también se puede apreciarse que algunas de los DBT disustituídos muestran una mayor reactividad que el DBT no sustituido. Hasta los momentos, no hemos podido identificar con certeza estos componentes, pero el 2,8-DMDBT es un ejemplo reportado por otros investigadores [9] de un compuesto que pertenece al grupo de análogos que son más reactivos. Es probable que este compuesto esté representado por un pico en el grupo de DMDBT no identificados. A partir del comportamiento observado de este compuesto, es posible deducir que la reactividad de los DBT sustituidos no sólo se ve afectada por los efectos estéricos, sino también por los efectos electrónicos.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se muestra un estudio de la hidrodesulfuración profunda en una corriente de LCO. Nuestros resultados indican que dibentiofenos sustituidos tienen menor reactividad que el compuesto no sustituido. La razón de este fenómeno probablemente sea debido a un impedimento estérico de los grupos metilo, que impide de la interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo catalítico. El comportamiento del 4,6-DMDBT al aumentar la temperatura indica una limitación en la velocidad de HDS, indicando una reacción reversible, lo que sugiere que este componente tiene que ser hidrogenados antes que la ruptura del enlace carbono-azufre se lleve a cabo. El hecho de que en ciertas condiciones, el comportamiento de DBT se asemeja mucho al comportamiento global de la fracción de LCO conduce a la posibilidad de utilizar este componente como un compuesto modelo para el estudio del proceso de HDS.

La reactividad relativa se ha encontrado que depende de la temperatura de reacción, observándose principalmente para el 4,6-DMDBT en comparación con el DBT. Las tendencias observadas en la reactividad y energías de activación en este trabajo son consistentes con los resultados de la literatura.

## REFERENCIAS

1. J. Grimblot. Catal. Today 41 (1998) 111.
2. L. Upton, M. Schnaith, Oil Gas J. 23 (1997) 35.
3. S.W. Shorey, D.A. Lomas, W.H. Keesom, NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, AM, (1999), p.99.
4. J. Ancheyta, S.K. Maity, G. Betancourt-Rivera, G. Nolasco-Centeno, P. Rayo, M.T. Gómez-Pérez. Appl. Catal. A: Gen. 216 (2001) 195.



5. R. Agrawal, J. Wel. *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev.* 23 (1984) 505.
6. R.F. Denny, N.L. Gilsdorf, F.M. Hibbs, E.J. Houde, M.E. Reno, R.P. Silverman. *Proc. UOP Technol. Conf., Istanbul, Turkey; UOP: Des Plaines, IL, (1990) 1.*
7. J.W. Miller. Akzo Chemicals Division: Amersfoort, the Netherlands, 1991; H-1.
8. M.F. Wilson, I.P. Fisher, J.F. Kriz. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 25 (1986) 505.
9. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang. *Appl. Catal. A: Gen.* 97 (1993) L1.
10. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1996) 114.
11. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. *J. Catal.* 170 (1997) 29.
12. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. *Appl. Catal. A: Gen.* 187 (1999) 179.
13. D.R. Kilanowski, H. Teeuwen, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, G.C.A. Schuit, H. Kwart, *J. Catal.* 55 (1978) 129.
14. M.V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz. *J. Catal.* 159 (1996) 236.
15. K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe. *Appl. Catal. A: Gen.* 189 (1999) 205.
16. H. Farag, I. Mochida, K. Sakanishi. *Appl. Catal. A: Gen.* 194–195 (2000) 147.