

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**HIDROTRATAMIENTO (HDT) DE GASÓLEO DE VACÍO (VGO)
UTILIZANDO CATALIZADORES NI-MO, CO-MO SOPORTADOS,
PREPARADOS MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO Y ADSORCIÓN.**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar al Título de Magíster Scientiarum en Ingeniería Química
Por El Ing. José Antonio López Tovar

Caracas, noviembre de 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

HIDROTRATAMIENTO (HDT) DE GASÓLEO DE VACÍO (VGO) UTILIZANDO CATALIZADORES NI-MO, CO-MO SOPORTADOS, PREPARADOS MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO Y ADSORCIÓN

Tutor académico: Dr. Carmelo Bolívar (UCV).

Dr. Carlos Scott (UCV).

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar al Título de Magíster Scientiarum en Ingeniería Química
Por El Ing. José Antonio López Tovar

Caracas, noviembre de 2007

José Antonio López Tovar

**HIDROTRATAMIENTO (HDT) DE GASÓLEO DE VACÍO (VGO)
UTILIZANDO CATALIZADORES NI-MO, CO-MO SOPORTADOS,
PREPARADOS MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO Y ADSORCIÓN**

Tutor Académico: Dr. Carmelo Bolívar (UCV), Dr. Carlos Scott (UCV).

Tesis. Caracas, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería.

Escuela de Ingeniería Química. 2007, 92 Pág.

Resumen: A nivel internacional, la industria de la refinación del petróleo requiere de tecnologías más eficientes para el proceso de HDT, a fin de eliminar la mayor parte posible de contaminantes de las fracciones del petróleo. En el presente estudio se evaluaron catalizadores Mo, Ni-Mo y Co-Mo soportados en gel de sílice modificado, preparados mediante dos métodos (intercambio iónico y adsorción), para las reacciones de HDS y HDN de Gasóleos. Los catalizadores fueron caracterizados El contenido de azufre y de nitrógeno de las cargas y de los productos se determinó por piro-fluorescencia y la actividad de los catalizadores preparados se comparó con los catalizadores comerciales. Los resultados mostraron que los catalizadores preparados por el método de intercambio iónico presentan mayor capacidad de remoción de contaminantes, por cantidad de carga metálica presente mediante Absorción Atómica, Microscopia Electrónica de Transmisión y Área Superficial Específica. Las reacciones de hidrotratamiento se llevaron a cabo en un reactor tipo batch., que los catalizadores comerciales. La mayor actividad para las reacciones de HDS el catalizador de Mo preparado por intercambio Iónico (3.6% Mo). Así mismo, los catalizadores Bimetálicos en los cuales de utiliza níquel como metal promotor, favorecen las reacciones de HDN de los gasóleos. La alta actividad de los catalizadores preparados mediante intercambio iónico, se atribuye a una alta dispersión de la fase activa, logrando tamaño de partículas menores a los 5 nm, tal como fue observado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

APROBACIÓN DEL JURADO

Caracas, noviembre de 2007.

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado, presentado por el Ingeniero José Antonio López Tovar, titulado

**HIDROTRATAMIENTO (HDT) DE GASÓLEO DE VACÍO (VGO)
UTILIZANDO CATALIZADORES NI-MO, CO-MO SOPORTADOS,
PREPARADOS MEDIANTE INTERCAMBIO IÓNICO Y ADSORCIÓN**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Magíster Scientiarum en Ingeniería Química, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Luis García

Jurado

Prof. Trino Romero

Jurado

Prof. Carmelo Bolívar

Tutor Académico

DEDICATORIA

A mis padres, Gloria y José Antonio

A mi esposa, Jenny

A mi Sobrina, Maria Victoria

A mis hermanos queridos, Ale, Naza, Marco, Víctor y Maria

José Antonio López Tovar

AGRADECIMIENTO

En primer lugar a Dios, el siempre esta conmigo, iluminando el camino.

A mis padres, Gloria y José Antonio, Sin ustedes no hubiese podido realizar este gran pasó, son los mejores padres del Mundo... LOS AMO.

A mi esposa, Jenny, mi guía, mi apoyo, millones de gracias a Dios por encontrarte en mi vida. ... TE AMO.

A la Universidad Central de Venezuela y su personal Docente, por brindarme enseñanzas y compartir conocimientos... Muchas gracias.

Al Profesor Carmelo Bolívar, por ser ejemplo de constancia, amistad, una persona con calidad humana y lleno de conocimiento, que me brindo su apoyo en todo momento y del cual me siento orgulloso... Es usted un gran amigo.

Al Personal del Laboratorio 141, Profesor Carlos Scott gracias por compartir sus conocimientos y amistad, agradecido totalmente de sus consejos. Alfredo Pérez gracias por tu ayuda constante, a Héctor, José Córdova (Ciencia), Mónica, Angel Isabel, Jonathan, Izaskum, Ricardo, Argenis, Ronald, Carlen, a todos gracias por su colaboración.

A mis Primos Ramón Enrique y Tina, gracias por recibirme en su casa, su apoyo incondicional se los agradeceré siempre.

A mi tío Miguel López Trossel, siempre presente brindándome su apoyo, gracias.

A Evlyn Susana, a Antonio Tovar, a Luís Fernando, a Iván López Trossel, a Janeth María, Evelio González, mi pana Gustavo Rosas, Gustavo Rada, a mis Hermanos, mis tíos, a todos gracias.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	5
AGRADECIMIENTO	6
NDICE DE TABLA	10
ÍNDICE DE FIGURAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS	14
CAPÍTULO 1	15
INTRODUCCIÓN	15
1.1 Introducción:	15
1.2 Planteamiento del Problema.....	16
1.3 Objetivos:	17
1.3.1 Objetivo General:	17
1.3.2 Objetivos Específicos:.....	17
CAPÍTULO 2	18
Revisión Bibliográfica	18
2.1 Hidrotratamiento (HDT):	18
2.1.1 Hidrodesulfuración (HDS):.....	19
2.1.2 Hidrodesnitrogenación	22
2.1.3 Hidrodexoigenación (HDO).....	25
2.1.4 Hidrogenación de Olefinas (HID).....	26
2.1.5 Hidrogenación de Aromáticos (HDA)	27
2.1.6 Hidrodesmetalización.....	28
2.1.7 Hidrocraqueo.....	28
2.2 Variables de Proceso:	29
2.2.1 Propiedades de la Alimentación.....	29
2.2.2 Condiciones de Operación	32
2.2.2.1 Temperatura	32
2.2.2.2 Velocidad Espacial.....	35
2.2.2.3 Presión Parcial de Hidrógeno.....	35
2.2.2.4 Relación H ₂ /Carga.....	37
2.2.3 Catalizadores utilizados en los procesos de Hidrotratamiento.....	37

2.2.3.1 Métodos para la preparación de Catalizadores.....	39
2.2.3.2 Caracterización del Catalizador	41
2.2.3.3 Activación de los catalizadores	42
CAPÍTULO 3	45
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	45
3.1 Reactivos y Equipos:.....	45
3.1.1 Sustancias y Reactivos Empleados en la Investigación	45
3.1.2 Equipos.....	46
3.2 Preparación de Catalizadores	46
3.2.1 Preparación del soporte	46
3.2.2 Preparación de Clorhidratos:.....	47
3.2.3 Preparación de Precursores Catalíticos (Mo)	48
3.2.4 Activación de los catalizadores	49
3.3 Preparación de Catalizadores NiMo y CoMo	49
3.4 Caracterización de los catalizadores	50
3.4.1 Análisis Químico Elemental	51
3.4.2 Determinación del área específica:	51
3.4.3 Determinación del tamaño de partículas	51
3.4.4 Difracción de rayos X	52
3.5 Caracterización de las cargas y los Productos.....	52
3.5.1 Determinación de Azufre y Nitrógeno	52
3.5.2 Análisis Termogravimétrico.....	54
3.5.3 Determinación de la Densidad.	54
3.6 Estudio de los catalizadores en las reacciones de HDS y HDN de Gasóleos.	54
3.6.1 Selección de las condiciones de operación y variables de proceso:.....	55
CAPÍTULO 4	58
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	58
4.1 Resultados Caracterización de los Sólidos.....	58
4.1.1 Análisis Químico Elemental	59
4.1.2 Área Específica de los Catalizadores:	62
4.1.3 Tamaño de Partícula de los catalizadores:	62

4.2. Caracterización de la carga y los productos	64
4.2.1. Resultados del Análisis de Azufre y Nitrógeno	65
4.2.2. Resultado de la Densidad de la Carga y los Productos	67
4.2.3. Resultado del Análisis Termogravimétrico.....	69
4.3. Estudio de los Catalizadores en las Reacciones de HDS y HDN de Gasóleos.	74
4.3.1. Condiciones de Operación y Variables de Proceso:	74
CONCLUSIONES	87
RECOMENDACIONES	89
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

NDICE DE TABLA

Tabla 1. Propiedades de las cargas a FCC antes del HDT.	30
Tabla 2. Propiedades de productos hidrotratados (LVSH= 2 h ⁻¹ , H ₂ /carga =2000 ft ³ /bbl, P = 54 kgf/cm ²	31
Tabla 3. Propiedades Físicas y Químicas de los Catalizadores utilizados.	31
Tabla 4. Actividad de los Catalizadores en las reacciones de HDS en función de la Temperatura.	32
Tabla 5. Simbología utilizada para la identificación de los Catalizadores.	50
Tabla 6. Pruebas realizadas a las distintas Condiciones de operación.	57
Tabla 7. Contenido de metal en los catalizadores preparados por intercambio iónico y por el método combinado (absorción e intercambio iónico).	61
Tabla 8. Superficie específica del soporte y los catalizadores	62
Tabla 9. Características de las cargas utilizadas	65
Tabla 10. % p/p de Contaminantes S y N ₂ presentes en los productos.	66
Tabla 11. Valores de densidad para las carga y productos	67
Tabla 12. % Pérdida de peso en Zonas determinadas por rangos de temperaturas para las reacciones de HDT de HVGO @ 380 °C.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Compuestos Nitrogenados Típicos	22
Figura 2. Hidrodesnitrogenación de la Quinolina	24
Figura 3. Hidrodesnitrogenación del Indol	25
Figura 4. Efecto de la Temperatura sobre HDA.	33
Figura 5. Efecto de la Temperatura y la Velocidad Espacial sobre HDS	34
Figura 6. Efecto de la Presión Parcial de Hidrógeno sobre Desactivación del Catalizador.	36
Figura 7. Efecto de la Presión Parcial de Hidrógeno y la Temperatura sobre Desactivación del Catalizador.	36
Figura 8. Efecto de la Relación Hidrógeno/Carga sobre la HDS.....	37
Figura 9. Reacción de condensación del gel de sílice con el agente modificante ³⁹	47
Figura 10. Reacción de condensación del gel de sílice con solución de HCL.....	48
Figura 11. Sistema para la activación de catalizadores.....	49
Figura 12. Muestra de Catalizadores Mo, NiMo, CoMo	50
Figura 13. Equipo ANTEK utilizado en la determinación del contenido de S y N ₂ en las muestras de gasóleos antes y después de la reacción.....	52
Figura 14. Gráfico para la determinación de % de S a partir de muestras patrones (concentraciones conocidas).	53
Figura 15. Gráfico para la determinación de ppm (% p) de N ₂ a partir de muestras patrones (concentraciones conocidas).....	54
Figura 16. Sistema para las reacciones de Hidrotratamiento	55
Figura 17. Representación de la estructura del Gel de Sílice modificado GAPS ³⁹	58
Figura 18. Representación gráfica de la obtención de los clorhidratos sobre el sólido modificado Si-GAPS	59
Figura 19. Espectros de absorción UV-Visible de soluciones de TTMA	60
Figura 20. Curva de Calibración de Mo en UV-Visible	61

Figura 21. Micrografía del catalizador comercial HR346 NiMo/Al ₂ O ₃ , sulfurado.	63
Figura 22. Curvas de destilación D1160 para el LVGO y HVGO	64
Figura 23. Gravedad API para el HVGO en función de la Temperatura de Reacción.....	68
Figura 24. Gravedad API para gasóleos, producto de las reacciones de HDT, en función de los tipos de catalizador	69
Figura 25. Termograma obtenido para el LVGO virgen.....	70
Figura 26. Termograma obtenido para el HVGO virgen	70
Figura 27. Termograma Obtenido para el HCGO sin reaccionar.	71
Figura 28. Termograma obtenido para el HVGO luego de la reacción de HDT @ 380, utilizando el catalizador CAT-II-Mo-2	73
Figura 29. % p/p de Azufre Eliminado para el HVGO en función de la Temperatura, Utilizando Catalizadores Comerciales.....	74
Figura 30. % p/p de Nitrógeno Eliminado para el HVGO en función de la Temperatura, Utilizando Catalizadores Comerciales.....	75
Figura 31. % p/p de Azufre eliminado para distintos Gasóleos @ 380 °C, Utilizando Catalizadores Comerciales.	76
Figura 32. % p/p de Nitrógeno eliminado para distintos Gasóleos @ 380 °C, Utilizando Catalizadores Comerciales.	77
Figura 33. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, Utilizando Catalizadores de Molibdeno preparados por Intercambio Iónico	78
Figura 34 % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, en función del % de Molibdeno presente en los Catalizadores preparados por Intercambio Iónico.....	79
Figura 35. Variación de la cantidad de Mo Adsorbido sobre Si-GAPS-Cl a diferente concentración inicial de TTMA	80
Figura 36. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, Utilizando Catalizadores de Ní-Mo preparados por Método combinado.	81
Figura 37. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, Utilizando Catalizadores de Co-Mo preparados por Método combinado.	82

Figura 38. % de Contaminantes Eliminados para las Reacciones de HDT del HVGO, en función de la Relación Atómica Ni/Ni+Mo.....	83
Figura 39. % de Contaminantes Eliminados para las Reacciones de HDT del HVGO, en función de la Relación Atómica Co/Co+Mo.	83
Figura 40. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, para distintos tipos de Catalizadores.....	84
Figura 41. Cantidad de Azufre eliminado por carga metálica de catalizadores comerciales y preparados por el intercambio iónico, para el HVGO @ 380 °C...	85
Figura 42. Cantidad de Nitrógeno eliminado por carga metálica de catalizadores comerciales y preparados por el intercambio iónico, para el HVGO @ 380 °C...	85

LISTA DE ABREVIATURAS

HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfurización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDM	Hidrodesmetalización
HDO	Hidrodesoxigenación
HDA	Hidrodesaromatización
HID	Hidrogenación de Olefinas
HDK	Hidrocraqueo
HVGO	Gasóleo pesado proveniente de la destiladora de vacío.
LVGO	Gasóleo Liviano proveniente de la destiladora de vacío.
HCGO	Gasóleo pesado de proveniente de la unidad de coque.
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
S	Azufre.
N ₂	Nitrógeno.
Mo	Molibdeno.
Ni	Níquel.
Co	Cobalto.
Si	Sílicio.
rpm	Revoluciones por Minuto.
TGA	Análisis Termogravimétrico.
ρ	Densidad [g/cm ³]
GAPS	Agente modificante λ -Amino-Propil-Silano.
CAT-II-Mo	Catalizadores Molibdeno preparado por Intercambio Iónico.
CAT-MC-NiMo combinado.	Catalizadores Níquel-Molibdeno preparado por el método combinado.
CAT-MC-CoMo combinado.	Catalizadores Cobalto-Molibdeno preparado por el método combinado.
GE	Gravedad específica de los gasóleos (ρ -VGO/pagua@60 °F)
TTMA	Tetratiomolibdato de amonio.

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción:

La calidad del aire está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados, por esta razón con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. A partir de Junio del año 2005 en Europa y USA los niveles máximos permisibles de azufre para gasolina y Diesel oscilan entre 30-50 ppm. Para este año en Alemania, el límite permisible de azufre en el diesel y gasolina debe ser <10 ppm, y en EE.UU., el contenido de azufre para el combustible diesel se reducirá a 15 ppm¹. Se persigue atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera desde su origen, es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles.

Hoy en día, las refinerías se encuentran enfrentadas al tratamiento de crudos progresivamente más pesados. Estos crudos requieren ser transformados para lograr la eliminación de contaminantes (azufre, nitrógeno, oxígeno), la disminución de su peso molecular e hidrogenación y ruptura de las estructuras poliméricas².

El proceso de refinación involucra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de un hidrocarburo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 40 - 200 bar. y temperaturas entre 300 y 700 K), bien para preparar cargas a otros procesos y/o mejorar la calidad de productos terminados, o para convertir fracciones a otras de menor punto de ebullición³. Durante el proceso de HDT ocurren principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que se designa como HDT comprende los procesos de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de

compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HDK)⁴.

Los catalizadores de hidrotratamiento ocupan los primeros lugares entre los catalizadores más vendidos en el ámbito mundial. En Venezuela, el consumo estimado de catalizadores en la industria de la refinación, alcanzó la cifra de 10.600 TM/año; de ésta cantidad, los catalizadores de craqueo catalítico y los de hidrotratamiento (8.200 TM/año) corresponden a los de mayor consumo en las refinерías, lo que demuestra el papel estratégico y económico que representan para el País⁵. Los catalizadores más usados en la industria de hidrotratamiento son del tipo Mo soportado en alúmina con Ni o Co como promotor, los cuales son activos en su forma sulfurada

1.2 Planteamiento del Problema

Existen una gran variedad de corrientes de refinерías que necesitan ser hidrotratadas entre estas podemos nombrar las cargas de alimentación a FCC (gasóleo pesado de vacío (HVGO), gasóleo liviano de vacío (LVGO) y gasóleo pesado atmosférico (HAGO), las cuales presentan una mayor dificultad y necesitan condiciones mas severas para su HDT, que las requeridas para cargas más livianas como nafta y destilados medios; esto es debido a su alto contenido de azufre, nitrógeno y otros contaminantes, además de la baja reactividad de los compuestos de azufre presentes en estas corrientes⁶.

A nivel mundial, los mayores volúmenes de gasolina se producen a partir del proceso FCC, y este es el mayor contribuidor del nivel de azufre en el pool de gasolinas (80-90%).

El HDT de VGO es de vital importancia en la industria de refinación del petróleo, ya que forma parte de la alimentación del proceso de FCC, y es una de las cargas que por ser mas pesada posee componentes contaminantes de mayor complejidad los cuales son más difíciles de remover. Es por ello, que algunos investigadores han llevado a cabo trabajos acerca del hidrotratamiento de este tipo de carga, sobre todo orientados hacia el área de catalizadores.

El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y estables son una gran opción para el HDT de cargas reales en refinerías, porque ellos pueden reforzar la productividad y pueden mejorar la calidad del producto a menos que tengan impactos negativos importantes en la inversión. Se ha buscado que estos catalizadores sean más activos y selectivos, lo cuál implica que cumplan con una reducción drástica del contenido de contaminantes tales como azufre y nitrógeno.

Los catalizadores preparados mediante intercambio iónico, tienen una elevada dispersión y poseen un tamaño de partículas en el orden de los nanómetros. Además, en la preparación de este tipo de catalizador se utilizan cargas metálicas bajas, menores a las utilizadas en los catalizadores comerciales (8-11% Mo), y con altos rendimientos catalíticos. Si se lograra una sinergia entre la cantidad de carga metálica y un alto rendimiento catalítico, estos catalizadores representarían un gran avance técnico económico en el mundo del hidrotratamiento, y bien valdría la pena estudiarlos para su aplicación.

1.3 Objetivos:

1.3.1 Objetivo General:

Estudiar el comportamiento de Catalizadores Mo, Ni-Mo y Co-Mo soportado sobre gel de sílice, preparados mediante dos métodos (intercambio iónico y adsorción), en las reacciones de HDS y HDN de VGO

1.3.2 Objetivos Específicos:

- 1- Preparar mediante el método de intercambio iónico y de adsorción los catalizadores Mo, Ni-Mo y Co-Mo, soportados sobre gel de sílice modificado con λ -aminopropilsilano (GAPS).
- 2- Caracterizar los catalizadores a través de análisis químico, Microscopia Electrónica de Transmisión y Área Superficial Específica.
- 3- Evaluar la actividad de los catalizadores Mo, Ni-Mo y Co-Mo en las reacciones de HDS y HDN de VGO.

4- Comparar y discutir los resultados con los obtenidos con catalizadores comerciales.

CAPÍTULO 2

Revisión Bibliográfica

2.1 Hidrotratamiento (HDT):

El petróleo además de ser una mezcla compleja de hidrocarburos, contiene una gran variedad de elementos inorgánicos como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, níquel, sodio, y ocasionalmente, hierro. Estos elementos forman compuestos orgánicos de diversa complejidad, desde moléculas sencillas, como la de los mercaptanos, hasta las muy complejas como los asfáltenos⁷. Por estas características es necesario pretratar sus derivados o fracciones de manera de mejorar su calidad. El caso particular del hidrotratamiento: en la industria de refinación del petróleo, puede definirse como el contacto de una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación apropiadas, bien para preparar cargas a otros procesos y/o mejorar la calidad de productos terminados o para convertir fracciones pesadas a otras más livianas⁸.

Objetivos y Aplicaciones del Hidrotratamiento: A pesar de que en ninguna de las aplicaciones del hidrotratamiento los procesos son completamente selectivos, los objetivos se pueden agrupar en función a las reacciones principales o deseadas que tienen lugar:

- ✓ Remoción de contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, etc. En esta clasificación se incluyen los procesos cuya razón de eliminar las impurezas es mejorar la carga que luego será alimentada a otros procesos; ejemplo de estos son el pretratamiento de la alimentación a reformación catalítica, y el pretratamiento a la carga a hidrocrqueo y craqueo catalítico. Igualmente, existen tipos de procesos en los que la remoción de los contaminantes se lleva a cabo a objeto de mejorar la calidad de los productos terminados como diesel, querosén, residuales, aceites lubricantes, etc

- ✓ Conversión de compuestos a otros en el mismo intervalo de temperatura de ebullición. Algunos ejemplos son el hidrotratamiento de las gasolinas para convertir, olefinas en parafinas y reducir el número de bromo, y la saturación de heteroaromáticos del combustible quero-jet para mejorar su punto de humo.
- ✓ Conversión de fracciones a otras de menor punto de ebullición. En este tipo de procesos se incluye el hidrocraqueo de residuos para producir destilados medianos y livianos, el hidrocraqueo de gasóleos para producir combustible diesel y gasolina, y el hidrocraqueo de nafta para obtener propano y butano

Debido a la gran diversidad de compuestos presentes en el petróleo, se pueden presentar gran variedad de reacciones químicas en los procesos de hidrotratamiento. El conjunto de reacciones complejas que se designa como HDT se describen a continuación:

2.1.1 Hidrodesulfuración (HDS):

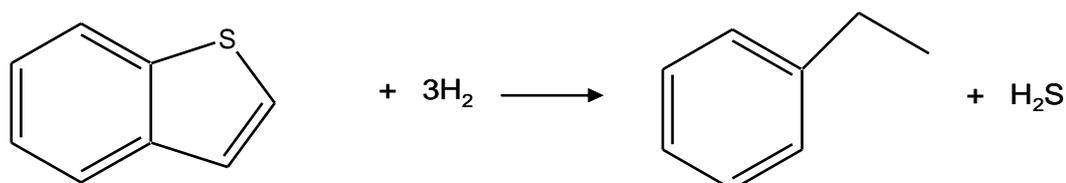
Los compuestos de azufres pueden ser simples y fácilmente identificables en los cortes livianos, hasta muy complejos y difíciles de identificar en las fracciones más pesadas. En las fracciones livianas vírgenes el azufre esta presente típicamente en compuestos alifáticos; por ejemplo, en las gasolinas los compuestos de azufre más comunes son los mercaptanos, sulfuros y disulfuros alifáticos; aun cuando, en gasolinas también se han encontrado tiofenos provenientes de procesos de craqueos. A medida que aumenta el punto de ebullición promedio, los compuestos de azufre tienden a ser más complejos (cíclicos) y, en fracciones más pesadas el azufre esta presente casi exclusivamente en estructuras aromáticas complejas. Por encima del intervalo de ebullición de las gasolinas (por ejemplo en querosenes y gasóleos), las estructuras sulfuradas predominantes son los sulfuros, sulfuros cíclicos, benzotiofenos y dibenzotiofenos⁹. En residuos de petróleo las estructuras de azufre son similares a las de los gasóleos. Sin embargo, poseen mayor cantidad de azufre. Adicionalmente en los residuos existe azufre presente en compuestos asfálténicos muy difícil de eliminar y de estructuras altamente complejas, con pesos

moleculares típicos del orden de 10000 y alto contenido de nitrógeno, azufre, níquel y vanadio

Las reacciones de Hidrodesulfuración son relativamente simples, de carácter exotérmico, y pueden producir un hidrocarburo saturado y sulfuro de hidrógeno, aun cuando las constantes termodinámicas no favorecen la formación de estos últimos en el intervalo de temperatura que se emplea el hidrotratamiento. La facilidad para remover azufre disminuye en el siguiente orden¹⁰:

Disulfuros > sulfuros > tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos

Los compuestos de azufre más comunes en destilados de procesos primario son del tipo benzotiofeno. La hidrogenación parcial de estos compuestos se realiza de acuerdo con la siguiente reacción (HDS):

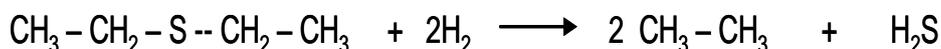


Benzotiofeno + Hidrógeno → Etil Benceno + Sulfuro de hidrógeno

Como hemos dicho otros compuestos que pueden estar presentes en los destilados y que pueden reaccionar con el hidrógeno son los siguientes: tioles, sulfuros alifáticos y alicíclicos y también alquil-tiofenoles. Todos estos compuestos son hidrogenados a Sulfuro de hidrógeno y a una o dos moléculas de hidrocarburos (que poseen un punto de ebullición más bajo que el compuesto original) de acuerdo con las siguientes reacciones:

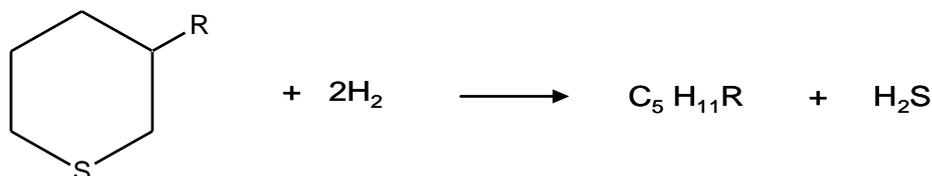


Butil Mercaptano + Hidrógeno → N-Butano + Sulfuro de hidrógeno



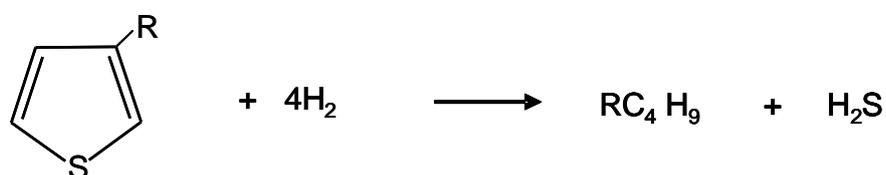
Dietil Sulfuro + Hidrógeno → Etano + Sulfuro de hidrógeno

O en el caso de sulfuros cíclicos:



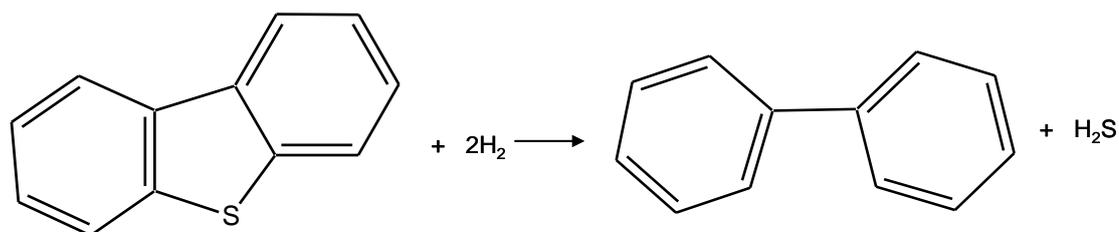
Alquiltiociclohexano + Hidrógeno Aquilpentano + Sulfuro de hidrógeno

La R denota un grupo alifático, por ejemplo C₃H₇, y para alqui-tiofenoles:



Tiofeno + Hidrógeno Aquilbutano + Sulfuro de hidrógeno

Finalmente, los compuestos del tipo dibenzotiofenos, que están presentes en gasóleos craqueados con puntos de ebullición que extienden más allá de 340 °C, son reducidos a compuestos difenilicos. Por ejemplo



Dibenzotiofeno + Hidrógeno Difenilo + Sulfuro de hidrógeno

Estos compuestos del tipo dibenzotiofenos son mucho más resistentes a la hidrogenación que los compuestos de azufre descritos en las reacciones anteriores. Los compuestos del tipo dibenzotiofenos de alto peso molecular son más difíciles de desulfurar que los de bajo peso molecular. Esto también se refleja en el hecho de que las fracciones más livianas muestran un grado de desulfuración mayor a las fracciones pesadas.

2.1.2 Hidrodesnitrogenación

Los compuestos de nitrógeno presentes en las fracciones de petróleo o en crudos sintéticos se pueden agrupar en dos tipos: heterocíclicos y no-heterocíclicos. Estos últimos comprenden las anilinas (no-heterocíclico básico) y las aminas alifáticas, las cuales reaccionan fácilmente; los heterocíclicos se dividen a su vez en compuestos con anillos piridínicos de seis miembros (piridina, Quinolina, acridina) y en compuestos con anillos piridínicos de cinco miembros (Pirrol, indol, indolina), poseyendo ambos grandes diferencias en el grado de adsorción y en su reactividad. En los heterocíclicos de cinco miembros, el par extra de electrones del nitrógeno no está fácilmente asequible para reaccionar con los ácidos y por tanto este tipo de compuesto se considera de carácter no básico. Por el contrario, los heterocíclicos de seis miembros pueden considerarse como bases fuertes. La basicidad de los compuestos nitrogenados le permite interactuar con los sitios ácidos de la superficie catalítica.

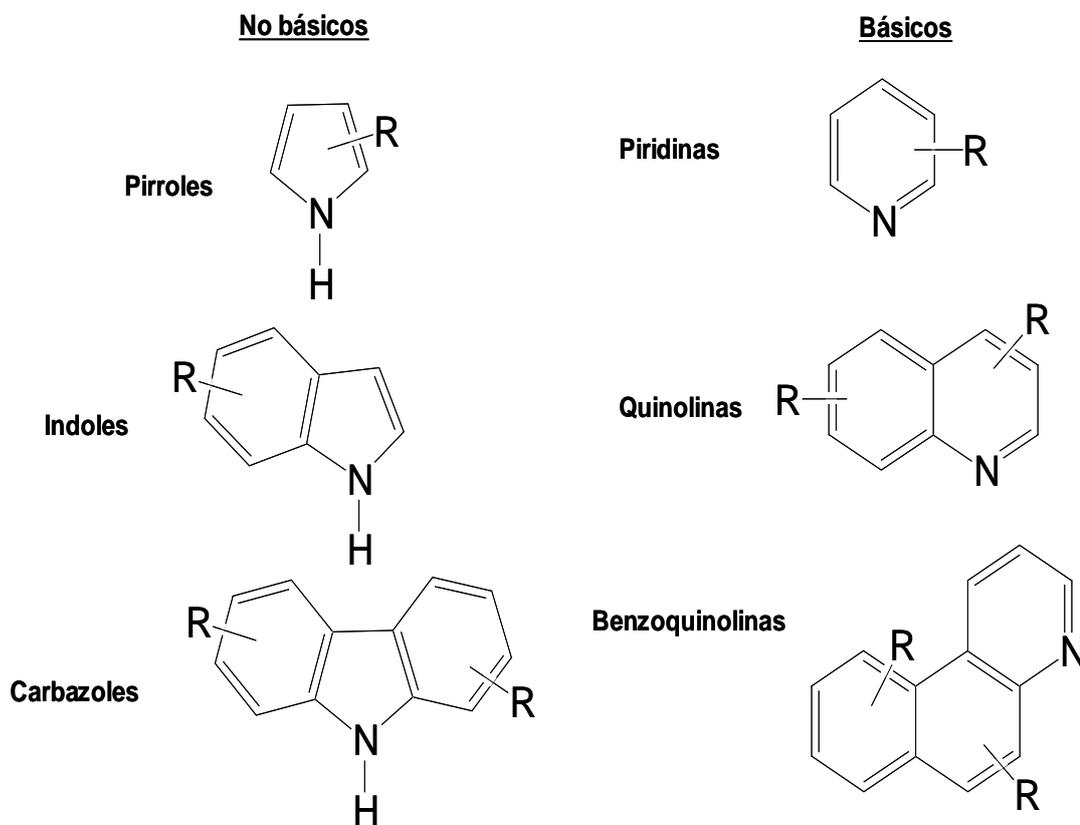
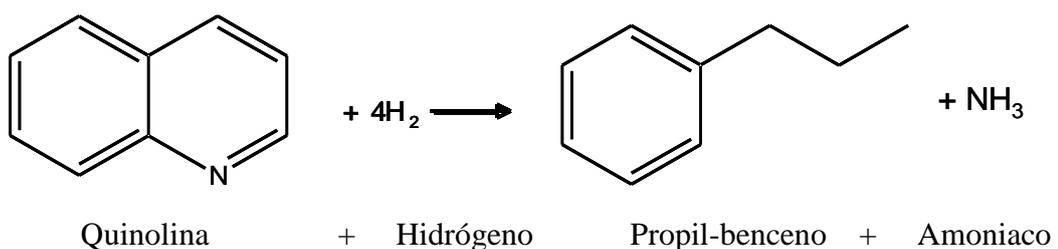
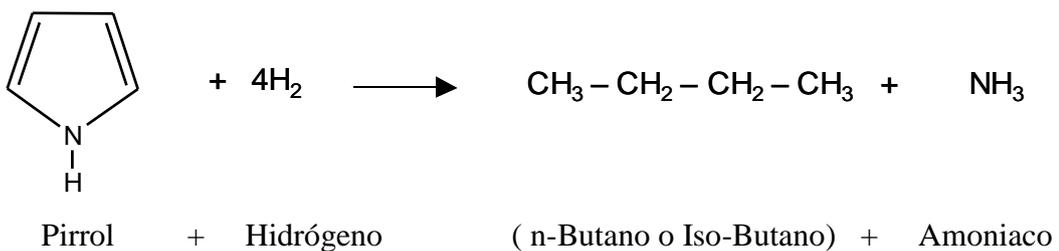
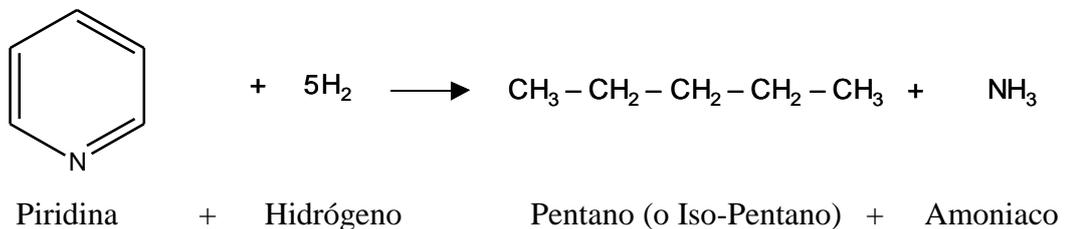


Figura 1. Compuestos Nitrogenados Típicos

La remoción del nitrógeno de los compuestos orgánicos presentes en las diversas fracciones de crudos, es más difícil que la remoción del azufre¹¹. A pesar de ello, históricamente este hecho era considerado de poca importancia debido a la pequeña cantidad relativa de compuestos de nitrógeno presentes en las cargas convencionales. Sin embargo, esta situación ha cambiado por la creciente necesidad de procesar cargas pesadas y de mejorar la calidad de crudos sintéticos, los cuales poseen grandes cantidades de compuestos de nitrógeno altamente refractario. La desnitrógenación es especialmente importante cuando se hidrotentan fracciones para ser alimentadas al proceso de reformación catalítica, hidrocrqueo y craqueo catalítico, ya que la presencia de compuestos nitrogenados, especialmente de carácter básico, neutralizan los sitios ácidos del catalizador utilizado en estos procesos, favoreciendo la desactivación del mismo. Además, se ha demostrado que los compuestos de nitrógeno, debido a su alta adsorividad en el catalizador, tienen fuertes efectos inhibidores sobre otras reacciones deseables del hidrotatamiento. A continuación se muestran algunas reacciones típicas de desnitrógenación:



Aún cuando dependen en gran medida de las condiciones de operación establecidas, generalmente las reacciones de hidrogenación de estos compuestos poseen mayores valores de constantes de velocidad de reacción que las de hidrogenólisis, por lo que estas últimas constituyen el paso limitante. En cuanto a los compuestos de tipo no básico (heterocíclico de cinco miembros) la desnitrogenación ocurre igualmente por una secuencia de reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, tal como se muestra en la figura para la desnitrogenación del Indol (ver figura 3)

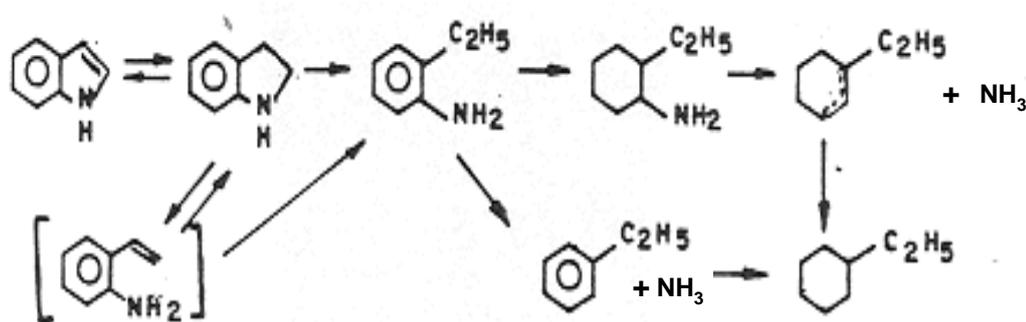


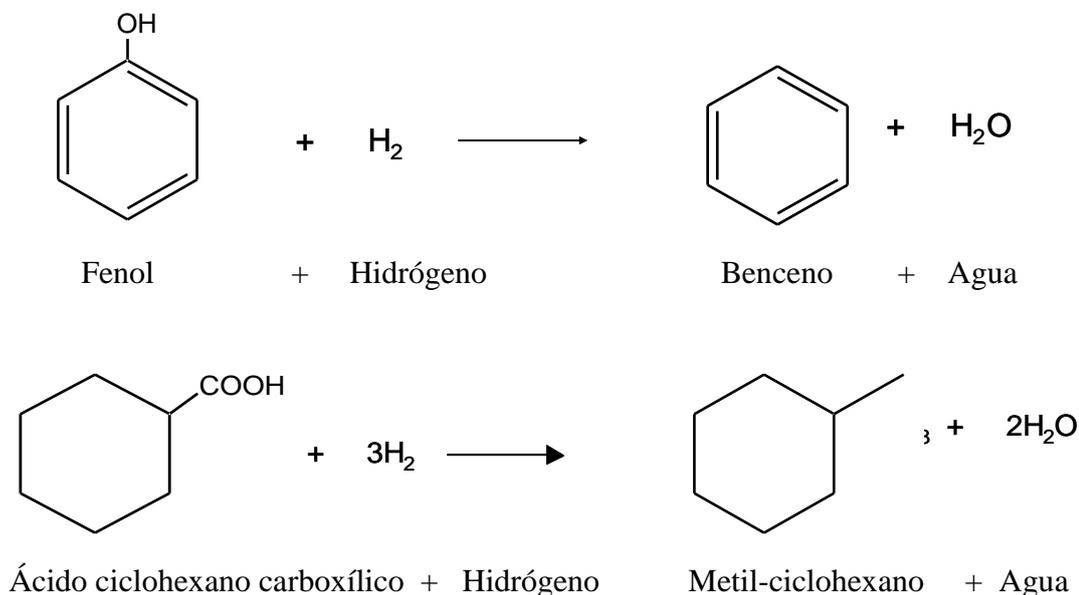
Figura 3. Hidrodesnitrogenación del Indol

Aunque estudios realizados con este compuesto modelo muestran que los pasos de hidrogenólisis son controlantes (sobre todo a bajas temperaturas), para moléculas más complejas se ha determinado que estos pasos son relativamente rápidos y por lo tanto no constituyen la limitante en la desnitrogenación global. Esto se verifica al analizar la hidrodesnitrogenación de cargas en unidades comerciales, en donde existen compuestos nitrogenados de todos los tipos mencionados. Y que se obtiene que la velocidad de reacción de los compuestos nitrogenados básicos es mayor que la de los no-básicos, lo que implica que la hidrogenación es relativamente más importante para estos últimos¹².

2.1.3 Hidrodexoigenación (HDO)

El hidrotratamiento requerido para remover azufre y nitrógeno generalmente al mismo tiempo elimina oxígeno adecuadamente a las mismas condiciones de operación. Los ácidos nafténicos, éteres y fenoles son los compuestos oxigenados que se encuentran con más frecuencia en las fracciones de petróleo. A continuación se muestran algunas de las reacciones típicas de

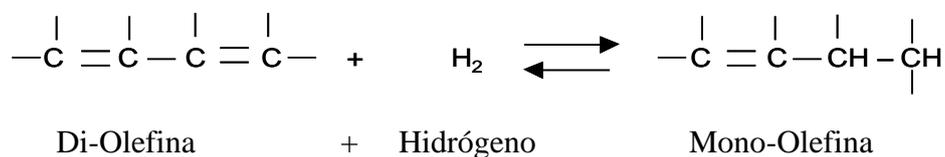
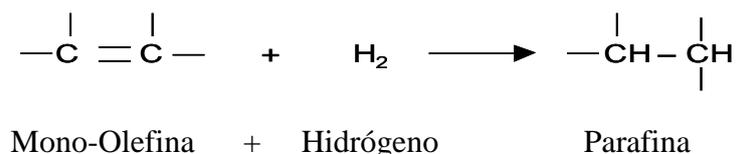
Hidrodesoxigenación. El mecanismo es similar al de desulfuración; se adsorbe el oxígeno de la molécula de hidrocarburo sobre la superficie del catalizador, se rompe el enlace C-O y luego ocurre la hidrogenación.



2.1.4 Hidrogenación de Olefinas (HID)

En las fracciones vírgenes del petróleo no están presentes las olefinas. Sin embargo, las fracciones obtenidas de procesos de craqueo pueden contener cantidades considerables de olefinas. Los aceites de reciclado (ARL) de craqueo catalítico contienen en el orden del 10%, principalmente mono-olefinas. Generalmente para la hidrogenación de las olefinas la reactividad decrece con el incremento de la longitud de la cadena olefínica y con los grupos sustituyentes adyacentes al doble enlace¹³

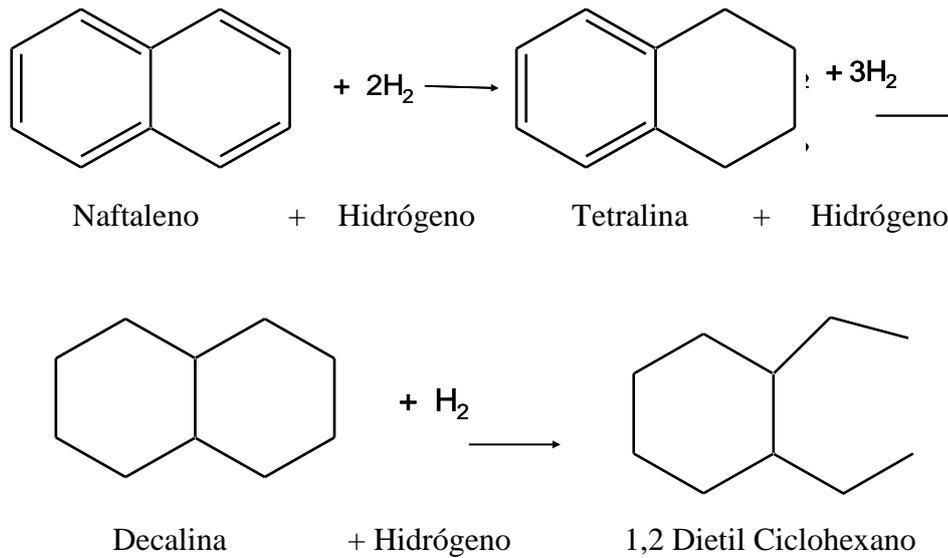
La saturación de olefinas y diolefinas es muy importante para cargas provenientes de procesos de craqueo. Las cargas craqueadas que contienen diolefinas son inestables y deben ser protegidas del contacto con oxígenos pues podrían formarse gomas antes del hidrot ratamiento. Las reacciones de saturación de olefinas son altamente exotérmicas, por lo que (cuando las cargas contienen altas concentraciones de olefinas) se requiere atención especial al control de temperatura en el reactor. A continuación se presentan algunas reacciones de hidrogenación de olefinas:



2.1.5 Hidrogenación de Aromáticos (HDA)

La saturación de anillos aromáticos es deseable cuando se hidrotratan destilados medios pues se logra mejorar el índice diesel, el punto de humo, entre otras propiedades de esas fracciones. Una reducción significativa (25% en peso o más) de anillos monoaromáticos, requiere condiciones severas de operación debido a la gran estabilidad del anillo bencénico. En cuanto a los compuestos poliaromáticos, es sabido que su presencia en las cargas a hidrotratar inhibe el resto de las reacciones (hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación). La saturación de aromáticos no es deseable en el hidrotratamiento de cargas que producirán gasolinas pues disminuye el octanaje de estas. Sin embargo, en el pretratamiento de gasóleos de vacío que se utiliza como carga de la unidad de craqueo catalítico, es conveniente reducir el contenido de poliaromáticos ya que estos inducen la formación de coque (subproducto no deseable) en la unidad.

A diferencia de las reacciones anteriores, la hidrogenación de aromáticos esta determinada por un equilibrio termodinámico. A presiones parciales de hidrógeno típicas del hidrotratamiento, el incremento de la temperatura hace que la saturación de compuestos aromáticos aumente hasta un límite a partir del cual posteriores aumentos de temperatura se traduce en una disminución de la hidrogenación por desplazarse el equilibrio de la reacción hacia la deshidrogenación. Mientras mayor es la presión parcial de hidrógeno, mayor es esta temperatura límite.



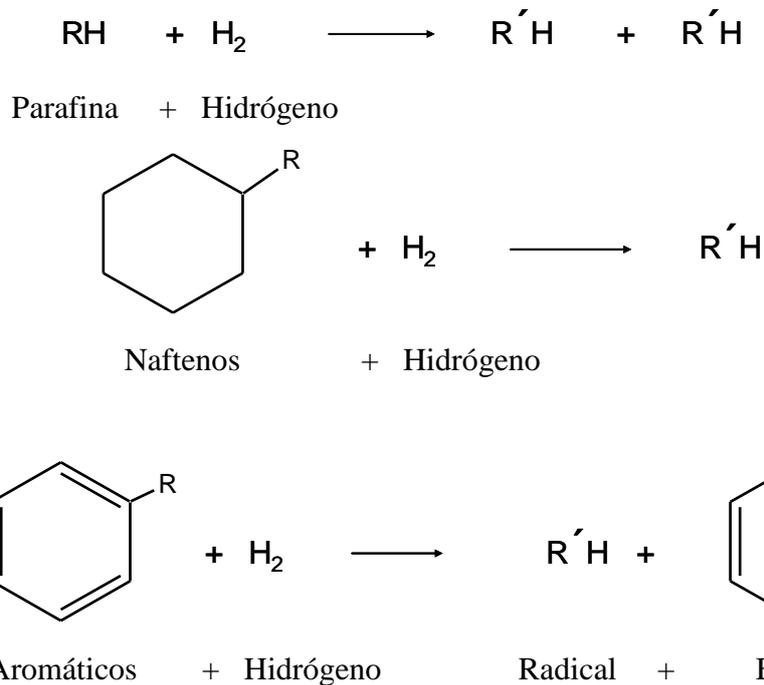
2.1.6 Hidrodesmetalización

Las reacciones de desmetalización son importantes en el hidrotratamiento de cargas residuales que contienen concentraciones considerables de níquel y vanadio. Estos metales están presentes en las fracciones de asfáltenos, que son compuestos policíclicos altamente condensados. Asociado a estos compuestos se encuentran las porfirinas¹⁴, cuyo núcleo es un anillo plano que consta de cuatro moléculas de pirroles arreglados de modo que los cuatro átomos de nitrógeno apuntan hacia el centro formando una especie de caja, en la cual el átomo del metal queda químicamente atrapado. Cada átomo de nitrógeno tiene un par de electrones libres los cuales se coordinan con los de los átomos del metal. Cuando estos compuestos organometálicos se hidrotan, los metales que contienen se depositan y acumulan en los poros del catalizador o en los intersticios del lecho fijo de partículas. Esto causa la desactivación progresiva del catalizador¹⁵.

2.1.7 Hidrocraqueo

Las moléculas complejas de hidrocarburos, sometidas a altas temperaturas en una atmósfera de hidrógeno, sufren reacciones de hidrogenólisis formando moléculas más simples¹⁶. Las reacciones de HDK pueden o no ser deseable según el objetivo del hidrotratamiento. Si el objetivo es reducir el contenido de azufre de una nafta, el hidrocraqueo no es deseable; lo contrario ocurre si el objetivo es hidroconvertir residuos a productos más livianos.

A continuación se presentan algunas reacciones de hidrocrqueo:



2.2 Variables de Proceso:

Aunque existen muchos factores que afectan las reacciones de hidrotratamiento, las variables más importantes son las relacionadas con la carga, las condiciones de operación y el catalizador.

2.2.1 Propiedades de la Alimentación

Las características de la alimentación son decisivas en el establecimiento de las condiciones de operación y en la selección del catalizador en los procesos de hidrotratamiento. Las propiedades que tienen mayor importancia son el punto de ebullición promedio y el origen de la carga. La constante de velocidad de reacción para HDS, HDN, y HDO disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura media de ebullición en el intervalo de querosén y gasóleos livianos, y más lentamente en el caso de gasóleos pesados.

Para fracciones de igual intervalo de ebullición que provienen de procesos de conversión, existen diferencias importantes en sus características dependiendo del tipo de proceso. Por ejemplo los gasóleos de vacíos obtenidos en un proceso de craqueo catalítico contienen una alta concentración de nitrógeno, pero menor que la de un gasóleo proveniente de conversión térmica. Para el primero, el

contenido de nitrógeno básico es bajo, lo que se explica por el hecho de que estos compuestos son fuertemente adsorbidos en los sitios ácidos del catalizador de craqueo catalítico. Además, este tipo de gasóleo también es más aromático y poliaromático que el resto. Esto se debe a que en el proceso de craqueo catalítico no se rompen los núcleos aromáticos sino las cadenas alifáticas unidas a ellos y los anillos saturados, obteniéndose las fracciones pesadas concentradas en aromáticos, principalmente poliaromáticos. En cambio, los gasóleos de conversión térmica contienen porcentajes de poliaromáticos similares a los de los gasóleos de destilación directa, debido a que en los procesos térmicos los poliaromáticos son selectivamente convertidos en coque, mientras que los aromáticos menos condensados permanecen como productos líquidos¹⁷.

J. Ancheyta y col. Realizaron un estudio del HDT por separado de cargas comunes de alimentación a FCC, utilizando un catalizador comercial NiMo/ λ -Al₂O₃. Las propiedades de las cargas utilizadas, antes y después del HDT se presentan a continuación

Tabla 1. Propiedades de las cargas a FCC antes del HDT⁶.

Propiedades	HAGO	LVGO	HVGO
Gravedad específica @ 15 ⁰ C	0,901	0,929	0,942
Índice de Refracción a 20 ⁰ C	1,502	1,521	1,530
S total % p	1,977	2,684	2,761
N ₂ básico ppm	331	447	556
N ₂ total ppm	927	1332	1544
Ni + V, ppm	0,460	0,520	1,040
Aromáticos totales % p	28,100	37,200	46,500
mono % p	14,000	13,700	15,000
di % p	8,300	11,000	14,700
tri % p	1,600	4,100	7,800
tetra % p	4,200	8,400	9,000
carbón conradson % p	0,100	0,100	0,660

Tabla 2. Propiedades de productos hidrotratados ($LVSH = 2 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{carga} = 2000$ ft³/bbl, $P = 54 \text{ kgf/cm}^2$ °).

	HAGO			LVGO			HVGO		
HDT Temperatura °C	340	360	380	340	360	380	340	360	380
Gravedad espec. @15 °C	0,885	0,883	0,880	0,913	0,908	0,904	0,925	0,919	0,911
S total % p	0,776	0,467	0,299	1,336	0,918	0,474	1,663	1,247	0,816
N ₂ básico ppm	312	256	185	504	444	329	660	618	527
N ₂ total ppm	844	742	612	1263	1126	1011	1519	1494	1328
Contenido de metales ppm	0,08	0,07	0,06	0,53	0,2	0,11	1,84	1,66	0,68
Aromáticos totales % p	35,9	34,8	34,1	40,6	40	38,3	41,9	41,6	41,8
mono % p	19,7	19,9	20,2	18,3	18,4	22,6	18,8	20,5	23,7
di % p	3,2	3,2	3,1	8,2	7,9	5,6	8,3	7,6	6,8
tri % p	8,3	7,4	6,7	9,8	9,6	6,8	10,2	9,3	7,5
tetra % p	4,7	4,3	4,1	4,3	4,1	3,3	4,6	4,2	3,8
carbón conradson % p	0,03	0,02	0,02	0,08	0,05	0,04	0,62	0,46	0,23

V. Santes y col. estudiaron el catalizador NiMo/ λ -Al₂O₃-TiO₂, variando la relación atómica Ni/(Ni + Mo)¹⁸; para las reacciones de HDT de gasóleo pesado. Determinaron que con el aumento de la temperatura de reacción se incrementaba la cantidad de azufre eliminado, y el catalizador que presentó mejor actividad resultó ser el de una relación Ni/(Ni + Mo) = 0.3 (CAT-1). A continuación se presentan algunos resultados obtenidos:

Tabla 3. Propiedades Físicas y Químicas de los Catalizadores utilizados¹⁸.

Propiedades	Soporte	CAT-1	CAT-2	CAT-3	CAT-4
Mo %	-	10,5	6,01	6,05	6,03
Ni %	-	2,9	2,02	2,41	2,92
Ti %	6,6	5,3	5,83	5,8	5,75
Metal loading %	-	14,43	8	8,4	8,95
Atomici ratio	-	0,29	0,35	0,4	0,45
Área superficial m ² /g	235	175	225	219	172

Tabla 4. Actividad de los Catalizadores en las reacciones de HDS en función de la Temperatura¹⁸.

Temperatura °C	HDS activity KHDS (ppmS (H.S) h-1)			
	CAT-1	CAT-2	CAT-3	CAT-4
330	0,019	0,017	0,0195	0,018
365	0,049	0,042	0,055	0,052
400	0,14	0,102	0,1202	0,13

La mayor cantidad de azufre eliminado se obtuvo a la más alta temperatura de reacción 400 °C, y el catalizador, mostrando el mejor desempeño el catalizador CAT-1.

Como nota importante varios investigadores en el estudio de catalizadores para las reacciones de HDS, han concluido que existe una gran diferencia en la reactividad de los compuestos sulfurados presentes en el HVGO y la molécula modelo (Tiofeno) y que dependiendo de la naturaleza de estos, se deben elegir catalizadores y condiciones de operación más severas según sea el caso^{19, 20}.

2.2.2 Condiciones de Operación

Las condiciones de operación que se establecen en el hidrotreamiento son función tanto del origen y propiedades de la carga como del objetivo del proceso. Sin embargo, puede considerarse que la severidad es mayor al aumentar la temperatura media de ebullición de la carga y la concentración de impurezas. Las condiciones de operación que normalmente se fijan son: temperatura, relación hidrógeno carga, velocidad espacial y la presión parcial de hidrógeno. Estas no se seleccionan en forma independiente si no en forma conjunta para lograr una operación óptima

2.2.2.1 Temperatura

La temperatura tiene gran influencia en el funcionamiento de una unidad de hidrotreamiento y se considera la variable más importante para controlar el nivel de progresión de las reacciones. La mayoría de las reacciones de hidrotreamiento son exotérmicas y se observa inevitablemente un incremento de temperatura a lo largo del reactor. Para fines cinéticos y de diseño se define la

temperatura isotérmica equivalente como la temperatura de entrada más dos tercios del incremento de temperatura adiabático. En general, un aumento de temperatura conlleva a una mayor remoción de azufre y nitrógeno. En el proceso de desulfuración de una nafta, está demostrado que después de determinado valor de temperatura, dependiendo del resto de las condiciones de operación y de las características de la nafta, puede aparecer el fenómeno de la recombinación, es decir, la reacción de olefinas con el H_2S para producir mercaptanos y aumentar así el contenido de azufre del producto. Por otro lado un aumento de la temperatura hace que la saturación de compuestos aromáticos se incremente hasta un límite a partir del cual posteriores aumentos se traduce en una disminución de la hidrogenación, por desplazarse el equilibrio de la reacción hacia la deshidrogenación. (Figura 4)

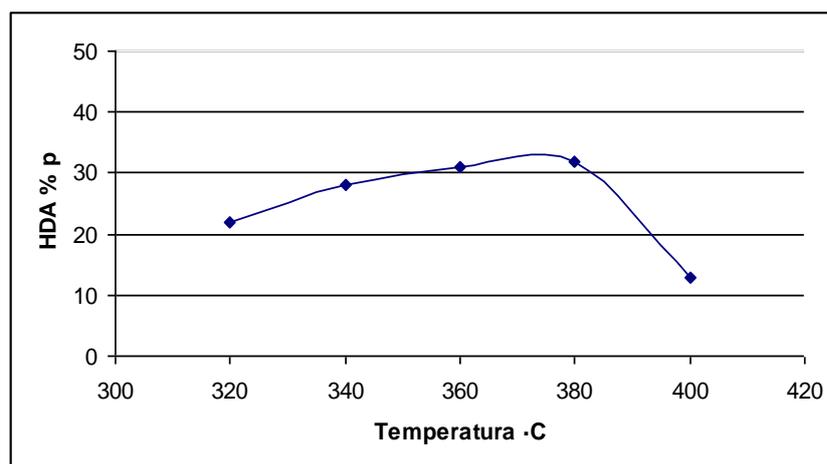


Figura 4. Efecto de la Temperatura sobre HDA.

Algunas propiedades del producto pueden incluso desfavorecerse con un aumento de la temperatura, al menos después de un límite que es función del tipo y característica de la carga. Por ejemplo en la etapa de hidroterminado para producción de bases lubricantes, el incremento de la temperatura se traduce en un desmejoramiento del color del producto, de la misma manera se puede decir que este efecto sucede en el hidrotratamiento de destilados medios vírgenes y craqueados. Otro aspecto que debe tomarse en cuenta es que a temperaturas elevadas ($>380^{\circ}C$) se produce craqueo térmico y formación de coque, y se acelera la desactivación del catalizador¹⁷. En los casos en los que el objetivo del

hidrotratamiento es mantener el nivel de desulfuración, de desnitrogenación, o de conversión constante a lo largo del ciclo de operación, la temperatura del reactor debe ser aumentada para compensar las pérdidas de actividad del catalizador. Cuando se llega a la máxima temperatura permitida por limitaciones de la metalurgia del reactor o por problemas de inestabilidad del producto, el catalizador debe ser regenerado o reemplazado.

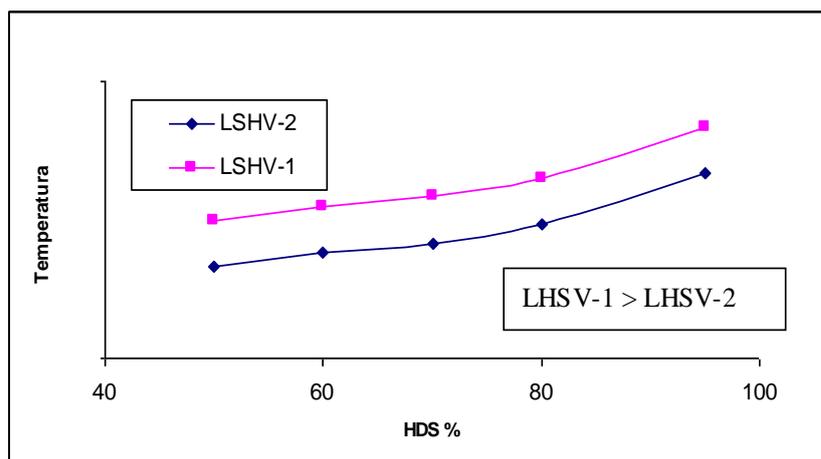


Figura 5. Efecto de la Temperatura y la Velocidad Espacial sobre HDS

Ancheta et al, llevaron estudiaron el efecto de las variables de proceso sobre la remoción de heteroátomos, metales y la conversión de asfaltenos, utilizando un catalizador NiMo/ Al₂O₃-TiO₂ con el objeto de obtener un crudo sintético a partir del crudo Maya (México). Los resultados muestran que la calidad del producto mejora con el incremento de la Presión, debido que con esto se mejora el contacto entre el hidrógeno, los hidrocarburos y el catalizador. Igualmente la disminución de la velocidad espacial permite un mayor tiempo de contacto y por ende crudos sintéticos mejorados.

El efecto de la temperatura de reacción fue estudiado entre 380 °C y 420 °C. Los resultados demuestran que el contenido de S, N, metales y asfaltenos disminuye conforme se incrementa la temperatura. Los autores concluyen que es factible la obtención de crudos sintéticos con bajos contenidos de contaminantes y altos rendimientos a productos destilados por hidrotratamiento directo de crudos pesados, aunque es necesario el desarrollo y optimización de los sistemas catalíticos²¹.

2.2.2.2 Velocidad Espacial

En la terminología de hidrotratamiento, la velocidad espacial se define como la cantidad de hidrocarburos alimentado que hace contacto con el catalizador en un periodo de tiempo determinado. El recíproco de la velocidad espacial es proporcional al tiempo de residencia de la carga en el reactor. Este parámetro (LHSV) se calcula de la siguiente manera:

$$LHSV = \frac{\text{Volumen de hidrocarburo alimentado por hora (V/h)}}{\text{Volumen de Catalizador (V)}}$$

También puede definirse como el flujo másico de carga procesada por volumen de catalizador (WHSV). En una unidad operativa, el volumen de catalizador es fijo por lo que la velocidad espacial se puede variar modificando el flujo de alimentación. El aumento de la velocidad espacial implica una reducción del porcentaje de desulfuración, desnitrificación, conversión, y en general de todas las raciones, así como del consumo de hidrógeno y formación de coque. (Ver figura 5)

2.2.2.3 Presión Parcial de Hidrógeno

La presión parcial de hidrógeno puede ser definida como la porción de la presión total aportada por el hidrógeno que esta presente en el sistema. Esta es función de la presión total del reactor y de la concentración de hidrógeno en el mismo. Por lo tanto, se puede aumentar esta variable aumentando la presión del reactor o aumentando la concentración de hidrógeno en el gas de tratamiento. La presión parcial de hidrógeno en cualquier punto del reactor está determinada por la presión total, la relación gas tratante / carga y la pureza de hidrógeno del gas tratante, el consumo de hidrógeno y el grado de vaporización de la carga. Para que una reacción catalítica ocurra, los reactantes (hidrocarburos e hidrógeno) deben ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador, la cual es proporcional a su concentración en el reactor.

La cantidad de hidrógeno por carga alimentada, varía según el tipo de hidrocarburo, pero generalmente el coeficiente relativo para el hidrógeno es

menor en relación a las moléculas de hidrocarburos que contienen azufre, nitrógeno y otros contaminantes. Así, para obtener concentraciones equivalentes de hidrógeno e hidrocarburos en la superficie del catalizador, la presión parcial de hidrógeno debe ser mayor que la de hidrocarburos. Por regla general, al aumentar la presión parcial de hidrógeno aumenta la remoción de nitrógeno y azufre, y las reacciones de saturación. También, cuanto más alta sea la presión parcial de hidrógeno, mas lenta es la desactivación del catalizador y por ende, el ciclo de vida del mismo será más largo.

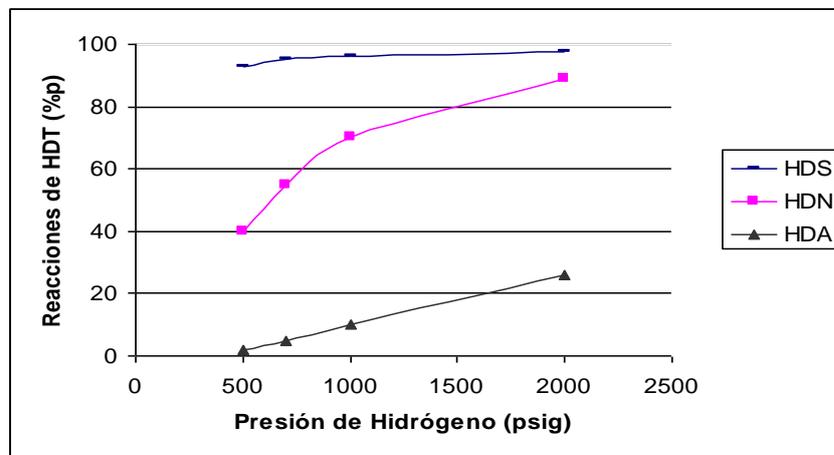


Figura 6. Efecto de la Presión Parcial de Hidrógeno sobre Desactivación del Catalizador.

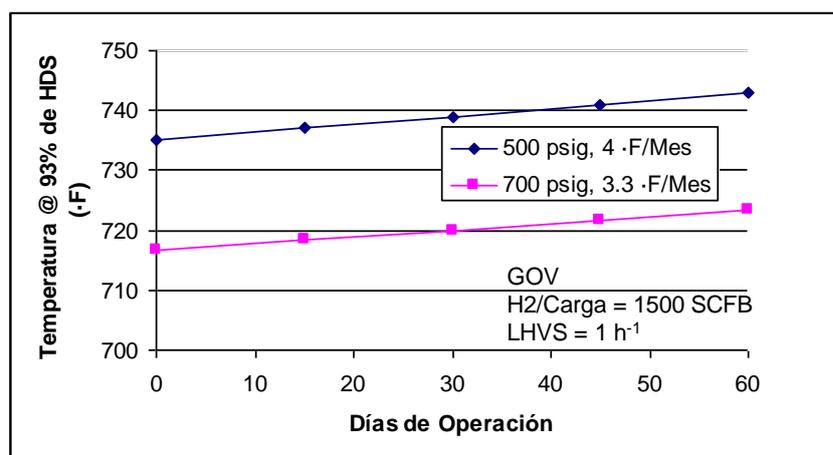


Figura 7. Efecto de la Presión Parcial de Hidrógeno y la Temperatura sobre Desactivación del Catalizador.

2.2.2.4 Relación H₂/Carga

La relación hidrógeno / carga se refiere al flujo volumétrico de hidrógeno dividido entre el flujo volumétrico de hidrocarburo que se alimenta a la unidad de hidrotratamiento. Se debe proporcionar suficiente hidrógeno para suplir la cantidad requerida por la reacción y el exceso necesario para cumplir con la mínima presión parcial requerida a la salida del reactor. Por ejemplo para la remoción de azufre para un gasóleo liviano virgen la influencia de la relación H₂/carga es notable hasta cierto valor a partir del cual el efecto es muy limitado o inexistente. En algunos casos se ha observado que el nivel de desulfuración presenta un máximo al aumentar la relación H₂/carga y este punto representa el paso de la operación en flujo de escurrimiento “Trickle bed” a la operación de fase gaseosa¹⁷.

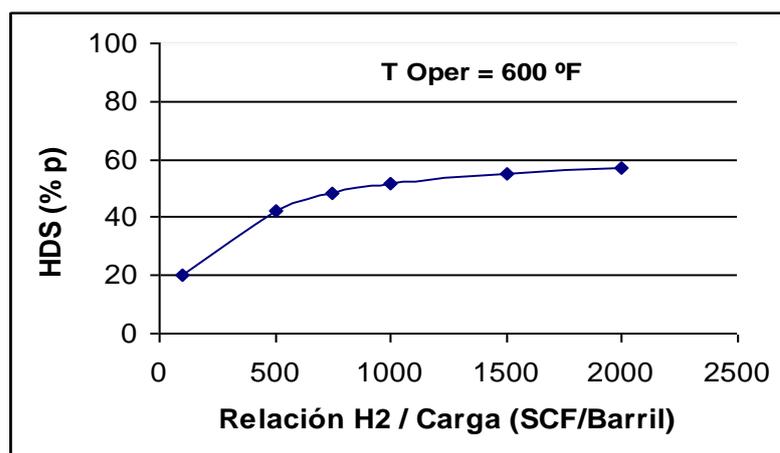


Figura 8. Efecto de la Relación Hidrógeno/Carga sobre la HDS

2.2.3 Catalizadores utilizados en los procesos de Hidrotratamiento

Por lo general, los catalizadores empleados en los procesos de HDT mencionados son sintéticos, y contienen metales de los grupos VIB (Mo, W) promovidos por metales del grupo VIIB (Co, Ni, Fe), depositados en forma de óxidos sobre soportes refractarios, generalmente alúmina, sílice o zeolitas, que posteriormente son llevados al estado de sulfuros con el fin de aumentar su actividad y estabilidad. Los catalizadores bimetálicos de los grupos antes mencionados, garantizan actividades y selectividades dirigidas hacia todas las reacciones de hidrotratamiento, de acuerdo al par metálico escogido y a su

composición relativa, así para las reacciones de HDS los catalizadores tradicionales empleados están basados en sulfuros de cobalto-molibdeno, para HID y HDN los basados en níquel molibdeno entre otros.

Los catalizadores de metales de transición, como lo son el Os, Rh, Ir y Ru poseen una altísima actividad en HDS, sin embargo, presentan desventajas debido a su alto costo y desactivación por deposición de metales, tales como Ni y V entre otros, que podrían estar presente en la carga a tratar^{22, 23}.

En los catalizadores de CoMo o NiMo, el molibdeno realiza la función desulfurante, mientras que el cobalto o el níquel actúa como promotor, haciendo que aumente la fracción superficial cubierta por el Mo, y, en consecuencia la actividad. Al mismo tiempo, promueve las reacciones de hidrogenación.

Los catalizadores de HDT se utilizan comercialmente en forma de estrudados, y su tamaño típico es del orden de 0.7 a 3.1 mm. La mayoría de los catalizadores usados comercialmente son soportados, aunque se conocen ejemplos de catalizadores no soportados. El soporte mejora la actividad y estabilidad del catalizador. Los soportes tienen una considerable área específica, del orden de 100 a 300 m²/g, siendo los más comunes δ -alúmina y δ -alúmina estabilizada con sílice. En este sentido se ha reportado que en la preparación de los catalizadores en base a MoS₂ existen interacciones más débiles del Mo/soporte cuando es utilizado gel de sílice en lugar de alúmina y, que estas interacciones juegan un papel importante en la dispersión del metal sobre la superficie del soporte²⁴.

Bachelier M. y Col. estudiaron la influencia de la carga de metal en las propiedades catalíticas del MoS₂ soportado, determinando que, desde el punto de vista estructural, los iones molibdeno formados sobre alúmina se encuentran agrupados en clusters; agrupaciones de este tipo se pueden formar a baja carga de Mo. Se ha demostrado, igualmente, que altos contenidos de molibdeno no favorecen las propiedades catalíticas, dado que el tamaño del cluster aumenta y disminuye el número de sitios activos por carga metálica²⁵.

La comparación en la funcionalidad como soporte entre una alúmina (NiMo/Al₂O₃) y una alúmina modificada por sílice (NiMo/Al₂O₃-SiO₂) con 3.5 átomos de Mo por nm² para ambos catalizadores, fue estudiada para el HDT de un gasóleo pesado de 2.84 % S y 55.3 % de aromáticos²⁶. Se encontró que para las

reacciones de HDS el NiMo/Al₂O₃-SiO₂ mostró una mejor actividad que el NiMo/Al₂O₃ (7.5E-2 > 6.2E-2 mol S / h. g-cat respectivamente) para una temperatura de 380 °C, 120 Kg/cm² y LVSH = 1 h⁻¹; para estas mismas condiciones el catalizador de la alúmina modificada mostró mejor comportamiento en las reacciones de HDA: 7.10E-2 > 6,2.10E-2 mol Arom / h. g-cat.

Generalmente los catalizadores de HDT se preparan por impregnación del soporte con soluciones de compuestos solubles, fácilmente descomponibles, de los metales indicados anteriormente. El método de preparación influye notablemente en la actividad del catalizador.

2.2.3.1 Métodos para la preparación de Catalizadores

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en si misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas tales como área específica, tamaño de poros, tamaño de partículas y estructura de la misma, también tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas en buena parte por los procesos de preparación. La síntesis de los catalizadores de hidrotratamiento evidentemente se debe iniciar con la selección o preparación de un soporte con una estructura porosa adecuada; este soporte se somete luego a un proceso de impregnación con soluciones que contienen el agente activo y el precursor (Mo, Co, Ni, etc.), seguido por un tratamiento térmico de secado y/o calcinación.

Una vez que se ha preparado el catalizador, éste debe cumplir con las siguientes exigencias:

- ✓ Alta dispersión del componente activo.
- ✓ Una macrodistribución adecuada del componente activo a lo largo del radio del catalizador y una microdistribución local homogénea sobre la superficie del soporte.
- ✓ Ausencia de interacción no requerida del componente con el soporte para no afectar la actividad catalítica.

- ✓ Alta estabilidad térmica y resistencia mecánica bajo las condiciones de operación.

Métodos de impregnación de catalizadores soportados

Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador o soporte puede incluir lo siguiente: (1) eliminar el aire del soporte por medio de vacío; (2) poner en contacto el soporte con la solución impregnante; (3) eliminar el exceso de solución; (4) secado; (5) calcinación y activación²⁷[11]:

a) Impregnación Húmeda: En este tipo de impregnación, el soporte se pone en contacto con una cantidad en un exceso de solución del metal precursor por el tiempo necesario para lograr la impregnación total del soporte. Luego el sólido es drenado y secado.

b) Impregnación Incipiente: También denominada impregnación “al seco”; se basa en la impregnación del soporte con una solución de concentración apropiada, correspondiendo en cantidad, al volumen total de poro del soporte utilizado.

El efecto del método de impregnación (co-impregnación y secuencial) en la incorporación de fases activas (Ni y Mo) en la estructura y actividad de catalizadores de HDT ha sido investigado²⁸, ellos demuestran que los catalizadores preparados mediante co-impregnación de Ni y Mo eran más activos que aquellos preparados por impregnación secuencial, y de estos últimos igualmente demuestran que cuando el Mo se impregnaba primero que el Ni se obtenía mayor actividad. Los resultados de la caracterización del catalizador preparado por co-impregnación revelaron que la dispersión de la fase de Mo se incrementaba significativamente con la presencia de Ni.

Método de Intercambio Iónico

El método de intercambio iónico permite la introducción, de manera controlada, de un precursor en la solución acuosa sobre el soporte. El término intercambio iónico ha sido utilizado para describir todos los procesos donde las especies iónicas, de una solución acuosa, son atraídas electrostáticamente por las cargas situadas sobre el soporte²⁹. De manera general, este método de impregnación se basa en el mismo principio de las resinas de intercambio iónico

utilizadas para separaciones cromatográficas. El soporte posee un grupo de anclaje (denominado también ión fijo), que posee carácter iónico y se encuentra enlazado covalentemente a él y, posee además un contraión, que tiene una carga opuesta a la del ión fijo y es intercambiable. Este contraión es intercambiado con el metal o complejo metálico que desea adsorberse en la superficie del soporte.

En la literatura abierta, no han sido encontrados reportes sobre la preparación de catalizadores en base a sulfuro de molibdeno mediante intercambio iónico. Sin embargo ha sido reportado el uso de esta técnica para la obtención de sólidos altamente dispersos de platino y con características nanoestructurales³⁰, utilizándose para ello gel de sílice y aluminosilicatos mesoporosos como soporte, obteniéndose sólidos con un tamaño promedio de partículas entre 0,8 y 1,3 nm, con cargas de metal entre 1 y 10 % en peso. También han sido preparados, mediante intercambio iónico³¹, catalizadores en base a Pd, obteniéndose sólidos catalíticos con tamaños de partículas de Pd entre 1 y 4 nm, utilizando para esto cargas del metal de 0,5 hasta 2 %, logrando así una mayor dispersión del metal e incrementando la actividad de los sólidos en relación a los preparados convencionalmente.

2.2.3.2 Caracterización del Catalizador

Propiedades físicas de los catalizadores

Las propiedades físicas, en particular, en particular, el área y la distribución del tamaño de poros, son aspectos críticos en los catalizadores de HDT. Lo deseable es tener una alta superficie para mayor disponibilidad y distribución de los centros activos. Por otra parte, interesan poros lo suficientemente grande para minimizar los efectos difusionales. Existe sin embargo un compromiso entre el área y el tamaño de poros, ya que solo es posible aumentar una propiedad a expensas de la otra. Existe también, una limitación en el máximo volumen de poros, fijada por consideraciones de resistencia mecánica del catalizador.

La efectividad de la superficie interna para las reacciones catalíticas, puede depender no solamente de la cantidad de poros vacíos, sino también del tamaño de las aberturas. Por consiguiente es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en un catalizador en base al tamaño y a las aberturas. Este es un

problema difícil puesto que los espacios vacíos de una determinada partícula no son uniformes en cuanto tamaño, forma y longitud, y por lo general están interconectados. Además, estas características pueden variar notablemente de un tipo de partícula a otro.

En los procesos de HDT de destilados donde los problemas difusionales son menos importantes, se recomienda catalizadores con altas áreas. Mientras que para gasóleos de vacío y residuos, sobre todo, es importante una cuidadosa selección del área y del diámetro promedio de poro. Debido a la notable influencia de los problemas difusionales y para que el catalizador tenga ciclos de vida significativos. Debe tenerse en cuenta que los catalizadores con poros grandes, aunque poseen una menor restricción difusional, permiten la adsorción de moléculas de alto peso molecular, tipo asfaltenos que eventualmente se degradan a coque, reduciendo la vida del catalizador³²

Se han publicados diferentes trabajos referente a la distribución del tamaño de poros en los catalizadores de HDT. Una distribución estrecha de poros, en el rango de 30 a 70 Å, es recomendable para alimentaciones con baja concentraciones de metales (<10 ppm) y donde la mayor carga de azufre es no asfálticos³³. Este tipo de catalizadores hace que los asfaltenos queden excluidos de la superficie activa.

La mayor parte de los catalizadores patentados para la HDS de residuos, con un contenido de metales de aproximadamente 10 a 200 ppm níquel y vanadio, tienen poros con diámetros superiores a los 100 Å.

En general puede decirse que para el HDT de gasóleos pesados y residuos es necesaria cierta concentración de macroporos, que permitan la adsorción de moléculas grandes que contienen azufre (poliaromáticos, asfaltenos), disminuyendo los problemas difusionales. La concentración y el tamaño de estos macroporos es tema de investigación

2.2.3.3 Activación de los catalizadores

Los catalizadores se producen comercialmente como óxidos. Sin embargo, durante la reacción de desulfuración pasan al estado de sulfuros u óxisulfuros, debido a la atmósfera de H₂S o a otros compuestos de azufre presentes en la alimentación. Estos catalizadores se sulfuran normalmente antes de iniciar la

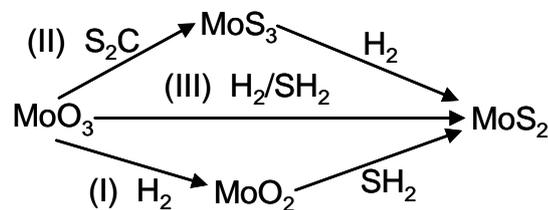
reacción, con la misma alimentación si esta es liviana, o bien con H_2S u otros compuestos de azufre que fácilmente formen H_2S . Es conocido que la presulfuración de los catalizadores aumenta la vida, actividad y estabilidad de los mismos.

Métodos de Presulfuración

Existen básicamente dos procedimientos para sulfurar los catalizadores de HDS:

- Activación en fase gaseosa. El agente sulfurante usando H_2S , disuelto en H_2 o en los gases de reciclo (5 al 15%). Este método se emplea comúnmente en laboratorio y plantas piloto, pero poco en la industria.
- Activación con una carga líquida. Si la alimentación a hidrotratar posee alta concentración de azufre (0.5 a 2 % S en peso) fácilmente desulfurable (destilados livianos), la sulfuración puede realizarse con la misma carga. Generalmente se utilizan compuestos líquidos de azufre (sulfuro de dimetilo, S_2C , etc), disueltos en destilados.

La transformación de los óxidos metálicos en especies sulfuradas puede ocurrir a través de tres vías:



En la reacción I ocurre la reducción del MoO_3 a MoO_2 y del CoO a cobalto metálico. La posterior reacción del MoO_2 y del cobalto metálico con SH_2 , para formar especies sulfurada, es muy lenta, resultando catalizadores con poca actividad catalítica³⁴.

En la ruta II la sulfuración ocurre en ausencia de H_2 , formándose principalmente MoO_3 ³⁵. La reducción con H_2 produciría la especie activa MoS_2 .

La reacción III es la mejor vía para sulfurar los catalizadores, ocurriendo simultáneamente la reducción sulfuración.

La sulfuración del catalizador parece aumentar con la temperatura. Así, Tenatarov et al, sugieren que el contenido de azufre en un catalizador CoMo -

Al_2O_3 , aumenta de 2.17 % en peso a 280 °C a casi 5.27 % a 400 °C y 6.47 % a 450 °C³⁶. También, De Beer y colaboradores observaron que un catalizador de $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ ganaba la mitad del azufre requerido para su sulfuración en los primeros 5 minutos a 400 °C, y se sulfuraba totalmente en una hora. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que al presulfurar en tiempos Cortos, el flujo del agente sulfurante debe ser mayor con el riesgo de fuertes incrementos de temperaturas debido a la exotermicidad de la reacción.

Especies Sulfuradas

La composición de la fase activa de los catalizadores de HDT ha sido objeto de estudios:

Richardson, determino mediante el estudio de propiedades magnéticas, que para un catalizador $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ en condiciones de operación, este esta formado por una mezcla de Al_2O_3 , CoAl_2O_4 (ambos inactivos) Co_9S_8 (activo), MoS_2 activo, pero requiriendo la promoción del Co ³⁷.

Friedman et al, utilizando la espectroscopia de electrones, demostraron que el catalizador reducido y sulfurado SH_2/H_2 mostraba picos en la región MoS_2 . Parte del Co se reducía y sulfuraba, y el Co restante se encontraba como CoAl_2O_4 . El catalizador reducido con H_2 presentaba un pico en la región del Mo^{+5} ³⁸.

A pesar de la divergencia entre los autores sobre las especies activas presentes en los catalizadores de HDT, la existencia de especies similares al MoS_2 parece confirmada.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos y Equipos:

A continuación se presentan las sustancias (gases, solventes), reactivos y equipos empleados en el desarrollo de esta investigación:

3.1.1 Sustancias y Reactivos Empleados en la Investigación

- ✓ Gel de Sílice Davison, grado 62 (diámetro de poro nominal de 12 nm, área específica de 340 m²/g y un volumen de poro de 1,4 cm³/g)
- ✓ λ-Aminopropilsilano
- ✓ n-Heptano (B□J Brand; 99%)
- ✓ Ácido Clorhídrico (Riedel-de Haën; 37%)
- ✓ Benceno (Riedel-de Haën; 99,7%)
- ✓ Acetona (Riedel-de Haën; 99,5%)
- ✓ Tetratiomolibdato de Amonio (VI) (Strem Chemicals; 99%)
- ✓ Nitrógeno (BOC-Gases; Uso Industrial)
- ✓ Hidrógeno (BOC-Gases; Uso Industrial)
- ✓ Acetato de cobalto (Riedel-de Haën; 99.9%)
- ✓ Acetato de níquel (Riedel-de Haën; 99.9%)
- ✓ Mezcla Sulfuro de Hidrógeno / Hidrógeno (AGA Gases)
- ✓ Catalizadores comerciales de la marca PROCATALYSIS NiMo y CoMo
- ✓ Gasóleo liviano y pesado provenientes de la unidad de destilación al vacío de Sincor (LVGO y HVGO respectivamente)

LVGO = 3.46 % p/p de azufre y 0.11 % p/p Nitrógeno

HVGO = 3.80 % p/p de azufre y 0.25 % p/p Nitrógeno

- ✓ Gasóleo pesado proveniente de la unidad de coquificación retardada de Sincor (HCGO)

HCGO = 3.70 % p/p de azufre y 0.41 % p/p Nitrógeno

3.1.2 Equipos

- ✓ Cilindro graduados
- ✓ Papel de filtros
- ✓ Embudos Buchner
- ✓ Pipeta volumétrica
- ✓ Viales
- ✓ Beackers
- ✓ Kitazatos
- ✓ Bomba de vacío
- ✓ Equipo medidor de absorbancia
- ✓ Agitador Rotatorio
- ✓ Reactor PARR de 300 ml
- ✓ Indicador de presión 0-2000 psig
- ✓ Horno de Calentamiento
- ✓ Controlador de temperatura
- ✓ Manguera de alta presión
- ✓ Equipo de termogravimetría
- ✓ Equipo Antek para medición de Azufre y Nitrógeno

3.2 Preparación de Catalizadores

A continuación se presentan cada una de las etapas para la preparación de los catalizadores de Molibdeno, utilizando el método de intercambio iónico

3.2.1 Preparación del soporte

El soporte utilizado en este trabajo es el gel de sílice modificada con λ -aminopropilsilano (GAPS), según el método descrito por Leal, O. y col³⁹.

Para la preparación del gel modificado se utilizaron 30 g de gel de sílice grado 62 Davison (diámetro de poro nominal de 12 nm, área específica de 340 m²/g y un volumen de poro de 1,4 cm³/g), previamente triturado y tamizado (diámetro de partícula de 0,25-0,50 mm), el cual se mantiene en reflujo durante 2 horas con n-heptano en atmósfera inerte de N₂. Luego se añade el agente

modificante en proporción 1:1 en peso con el gel de sílice, manteniendo en reflujo durante 6 horas más. El producto se lava con n-heptano y pequeñas proporciones de acetona para finalmente proceder al secado a una temperatura de 110 °C durante 24 horas.

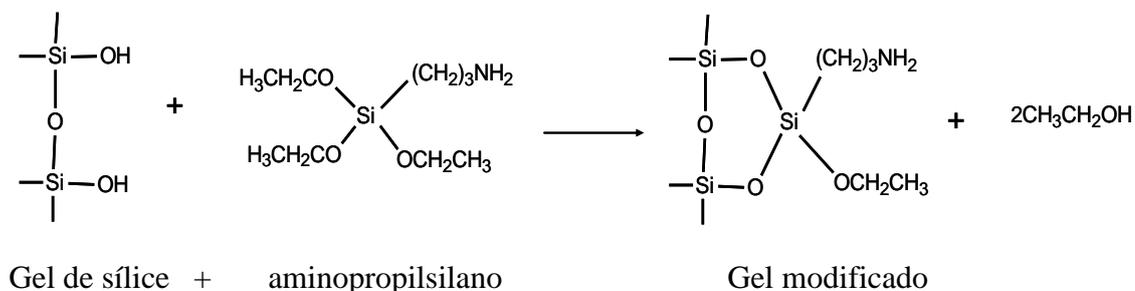


Figura 9. Reacción de condensación del gel de sílice con el agente modificante³⁹

3.2.2 Preparación de Clorhidratos:

Para el intercambio iónico sobre los grupos amino de la superficie del gel con el complejo del metal en estudio, se realizó previamente un tratamiento con soluciones de HCl (1 M), para formar el clorhidrato (GAPS-HCl), lo que provee una superficie apropiada para el intercambio de los iones cloruro y del ión negativo del complejo que contiene el Mo [MoS₄]²⁻.

Se coloca en un vial una cantidad determinada de gel modificado y se mezcla con la solución de HCL (2 ml de Solución de HCL por cada gramo de gel modificado), la mezcla resultante se coloca en agitación por un tiempo aproximado de 4 horas.

Luego se procede a lavar los sólidos con agua destilada hasta obtener un PH = 7 en el agua resultante del lavado. Una vez lavado el sólido se procede a filtrar con la ayuda de una bomba de vacío y secados a temperatura ambiente por un tiempo de 12 horas.

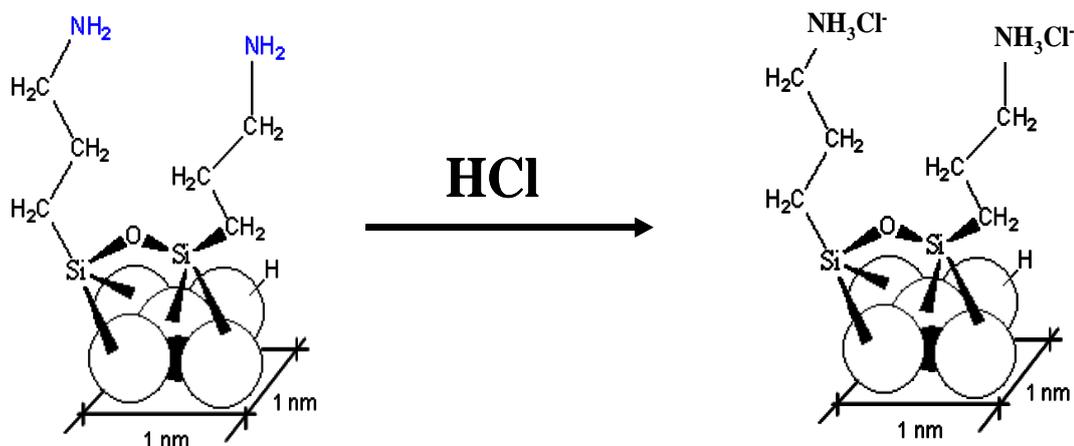


Figura 10. Reacción de condensación del gel de sílice con solución de HCL⁴⁰

3.2.3 Preparación de Precursores Catalíticos (Mo)

Para la formación de los precursores se utilizaron soluciones de Tetratiomolibdato de Amonio (TTMA) para proveer los iones $[\text{MoS}_4]^{2-}$ en el intercambio.

Se prepararon soluciones acuosas de TTMA a las concentraciones requeridas para lograr el % de metal deseado en el catalizador.

Se tomó de cada una de estas soluciones una alícuota de 30 mL la cual fue adicionada sobre aproximadamente 3 g de soporte y se colocó en agitación, por el tiempo de adsorción establecido. Las soluciones de Mo^{+6} fueron preparadas a partir de Tetratiomolibdato de Amonio (TTMA) y fueron cuantificadas mediante espectroscopia UV-Visible, dado que la sal de origen genera en solución la especie aniónica MoS_4^{2-} , la cual presenta bandas representativas dentro del espectro UV-Visible. Para dicha cuantificación se construyó una curva de calibración, con patrones de concentración de Mo comprendida entre 2 y 20 ppm.

Para determinar la cantidad de metal adsorbido en el soporte se determinó la concentración de las soluciones de TTMA inicial y remanente (luego de la adsorción) y por diferencia se obtiene la cantidad de Mo adsorbido. Adicionalmente para cotejar los análisis realizados por UV-Visible estos sólidos se analizaron mediante Absorción Atómica.

3.2.4 Activación de los catalizadores

La activación de los catalizadores se realizó aplicando el siguiente método:

1- Tratamiento con atmósfera inerte de N_2 a una rata de 100 ml/min, por un tiempo de 3 horas y una temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, este tratamiento se realizó con el fin de carbonizar toda la materia orgánica residual en los sólidos; posteriormente se efectuó el tratamiento directo con H_2/H_2S con los parámetros descritos a continuación:

2- Reducción directa con H_2/H_2S , condiciones de operación:

Masa de sólido = 1.5 g

$T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

$t = 4$ horas (con una rata de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Flujo = 100 ml/min de una corriente 10% en peso de H_2S en H_2 .

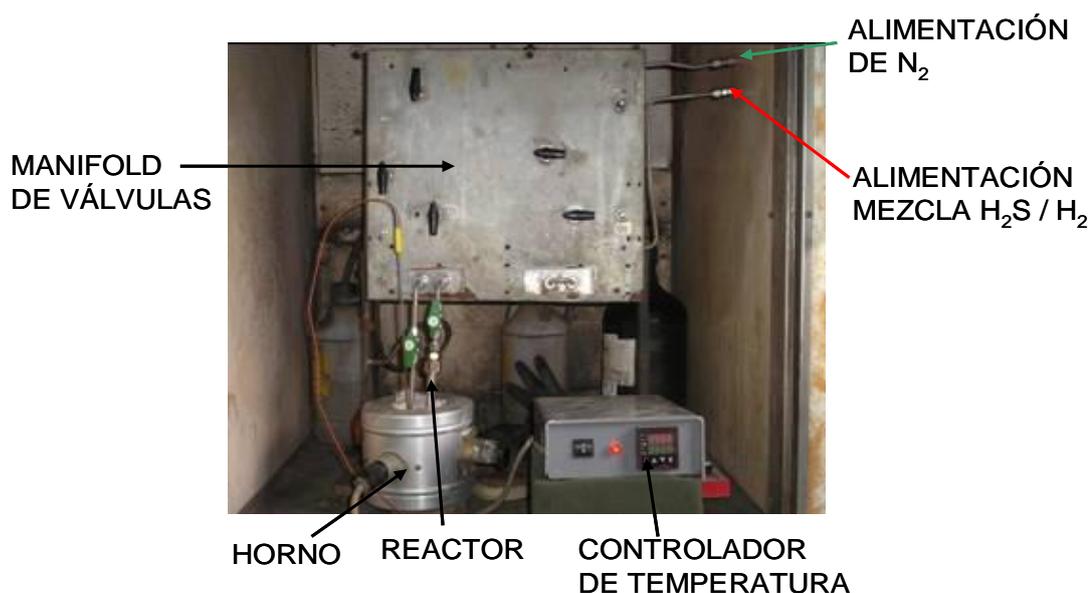


Figura 11. Sistema para la activación de catalizadores

3.3 Preparación de Catalizadores NiMo y CoMo

A partir del gel de sílice modificado obtenido aplicando el paso 3.2.1, se procedió a la impregnación del soporte con la solución precursora del Ni (acetato de Ni) o del cobalto (acetato de Co) según sea el caso, a las concentraciones requeridas para obtener los % de metales deseados. Una vez adsorbido el metal

(Ni o Co) en el soporte, se repiten los pasos 3.2.2, 3.2.3, y 3.2.4. La idea es que los NH_2 no ocupados por el Ni o Co, formen clorhidratos ($\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$), que a su vez permitan el intercambio iónico con los iones $[\text{MoS}_4]^{2-}$ y de esta manera obtener los catalizadores NiMo y CoMo.



Figura 12. Muestra de Catalizadores Mo, NiMo, CoMo

En la Tabla 5 se ilustra la simbología utilizada para la identificación de los catalizadores utilizados

Tabla 5. Simbología utilizada para la identificación de los Catalizadores.

TAG	Nombre del Catalizador
CAT-II-Mo-N	Catalizador de Molibdeno preparado por el Método de Intercambio Iónico
CAT-MC-CoMo-N	Catalizador Bimetálico Cobalto-Molibdeno preparado por el Método Combinado
CAT-MC-NiMo-N	Catalizador Bimetálico Níquel--Molibdeno preparado por el Método Combinado
NiMo comercial HR346	Catalizador Bimetálico Comercial Níquel-Molibdeno (10.7 % Mo y 2.9 % Ni)
CoMo comercial HR306-C.1.2	Catalizador Bimetálico Comercial Cobalto-Molibdeno (9.4 % p Mo y 2.3 % Co)

N = varía en función de la cantidad de metal.

3.4 Caracterización de los catalizadores

Esta determinación se realizará mediante las siguientes técnicas: Absorción atómica para el análisis químico de Mo, Ni y Co contenidos en el catalizador, cotejados con los análisis de espectroscopia UV-Visible. Microscopía

electrónica para determinar la distribución y el tamaño de partículas, y el método de adsorción de Nitrógeno (BET) para determinar la superficie específica. Adicionalmente se aplicó la técnica de difracción de rayos x para determinar la presencia de las especies sulfuradas MoS₂.

3.4.1 Análisis Químico Elemental

El equipo de Absorción Atómica, utilizado para la determinación de la cantidad de metal soportado sobre el catalizador es del tipo GBC modelo Avanta; utilizando una longitud de onda de 313,3 nm para un rango de sensibilidad de 5-20 ppm y una llama de tipo óxido nitroso-acetileno.

Para cotejar los valores se aplicó el método de espectroscopia UV-Visible a las soluciones catalíticas antes y después de la absorción. El equipo de UV-Visible utilizado usa un espectrómetro modelo S2000, que recibe la luz transmitida a través de fibra óptica, y la dispersa hacia un detector de sección transversal fija. La energía es provista por una fuente de luz combinada (Deuterio-Tungsteno) para UV y VIS/NIR, en un rango de 200-1100 nm

3.4.2 Determinación del área específica:

La medida de las propiedades texturales se llevó a cabo por adsorción de nitrógeno según el método BET por la técnica de un solo punto, en un equipo FLOWSORB II modelo 2300. Esto permitió determinar la superficie específica de todos los sólidos preparados. Para llevar a cabo estas experiencias, las muestras fueron sometidas a un pretratamiento bajo un flujo de nitrógeno-helio, durante 1 hora y 30 minutos a 250 °C.

3.4.3 Determinación del tamaño de partículas

Para la determinación del tamaño de partículas se realizaron micrografías a partir de un microscopio electrónico de transmisión a un voltaje acelerador de 100KV. La preparación de las muestras, se realizó mediante la suspensión vía húmeda con una solución EtOH-H₂O.

3.4.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas de los catalizadores se realizaron con un difractómetro DRX marca Phillips, modelo PW1830 provisto de una fuente de Cu ($\lambda=1,54056\text{\AA}$).

Las condiciones de operación a la cual se obtuvieron los difractogramas son las siguientes:

Barrido (2θ) = 2,000 – 80,000

Velocidad de Barrido ($2\theta/s$) = 0,020

Medida del paso (2θ) = 0,020

Tiempo por pasos (s) = 1,000

3.5 Caracterización de las cargas y los Productos

A las muestras de gasóleos se les determinó, la cantidad de azufre y Nitrógeno antes y después de la reacción, así como también la gravedad API y el análisis termogravimétrico con el objeto de obtener información que permita estudiar los cambios en las cargas utilizadas para las distintas pruebas realizadas.

3.5.1 Determinación de Azufre y Nitrógeno

Las determinaciones experimentales de azufre y nitrógeno se realizaron en un equipo Antek, modelo 900 NS. La base de este análisis consiste en la Pirofluorescencia, donde se inyectan aproximadamente 2 μL de la muestra, previamente diluida en tolueno, en un horno a 1100 $^{\circ}\text{C}$ y en presencia de oxígeno para lograr una combustión completa.



Figura 13. Equipo ANTEK utilizado en la determinación del contenido de S y N₂ en las muestras de gasóleos antes y después de la reacción.

Los productos resultantes son los óxidos correspondientes de azufre o nitrógeno, H₂O y óxidos. Los óxidos de azufre o nitrógeno, productos de la combustión, son introducidos dentro de una cámara en donde son excitados por una fuente de luz ultravioleta. Al regresar a su estado fundamental emiten un fotón, los cuales son detectados por medio de un tubo fotomultiplicador que es específico para la longitud de onda del dióxido de azufre o para el dióxido de nitrógeno.

El método utilizado para la determinación del % p/p de azufre o nitrógeno se basó en la realización de una curva de calibración del número de cuentas de azufre o nitrógeno que mide el equipo en función de la concentración de patrones de concentración conocida.

Se realizaron patrones para cada uno de los gasóleos (HVGO, LVGO, HCGO), los cuales una vez inyectados al interior del equipo registran un número de cuenta correspondiente para cada muestra, este valor es graficado en función de la concentración de cada uno de los patrones. La curva obtenida para este sistema permitió relacionar el registro del número de cuentas con la concentración de azufre o nitrógeno en la muestra

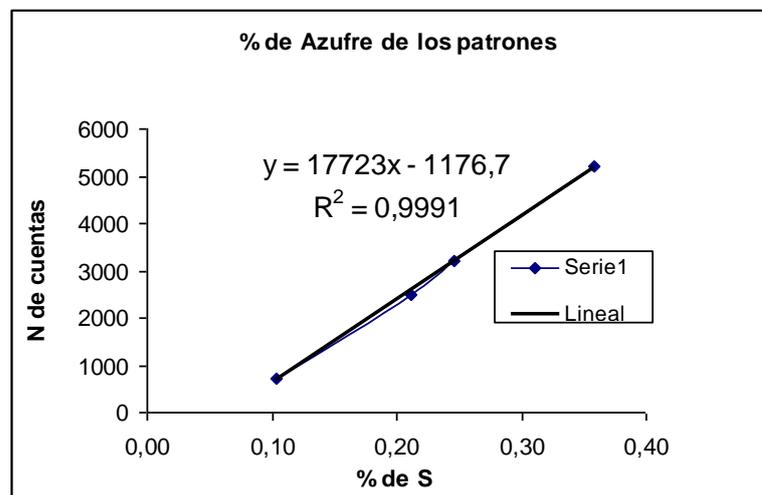


Figura 14. Gráfico para la determinación de % de S a partir de muestras patrones (concentraciones conocidas).

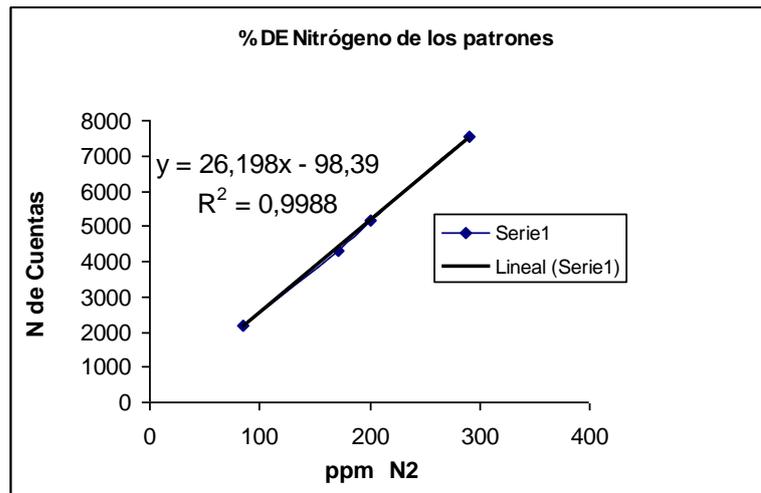


Figura 15. Gráfico para la determinación de ppm (% p) de N₂ a partir de muestras patrones (concentraciones conocidas).

3.5.2 Análisis Termogravimétrico

Este análisis se realizó en un equipo de TGA modelo 2960 de T.A. Instruments, y consiste en colocar la muestra a analizar (entre 5 – 20 mg) en una capsula de cerámica previamente pesada, y luego se introduce en un horno en atmósfera inerte de nitrógeno (flujo de 100 cc/min), a una rata de calentamiento de 10 °C/min hasta una temperatura aproximada de 600 °C. Este análisis permite obtener la perdida de peso de la muestra en función del incremento de temperatura para los gasóleos antes y después de la reacción.

3.5.3 Determinación de la Densidad.

Para la determinación de la densidad de los gasóleos luego de la reacción se utilizó un densímetro marca ANTON PARR, las muestras se diluyeron con tolueno, y se determino la densidad de la mezcla, luego con las concentraciones conocidas se cálculo la densidad del gasóleo.

3.6 Estudio de los catalizadores en las reacciones de HDS y HDN de Gasóleos.

El estudio se realizó en un reactor tipo discontinuo

Parámetros de Operación:

Masa de catalizador: ≈ 0.5 gramos

Volumen del reactor = 300 ml

Masa de gasóleo $\approx 68-72$ gramos

Tiempo de reacción: 4 horas

Velocidad de agitación ≈ 250 rpm

Presión de operación (atmósfera de H₂) ≈ 1300 psig

Temperatura de Operación (°C) = 340, 360, 380.

Carga: HVGO, LVGO y HCGO

El sistema utilizado para las reacciones de hidrotratamiento de los gasóleos se presenta en la figura 16.

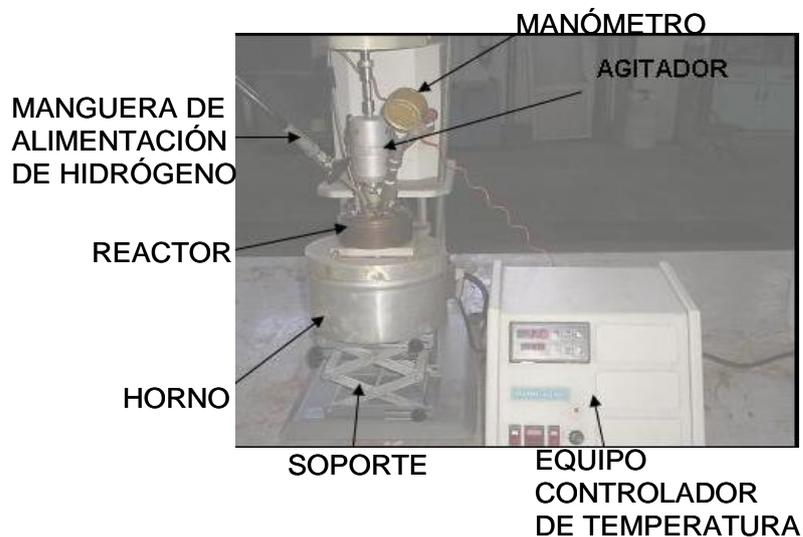


Figura 16. Sistema para las reacciones de Hidrotratamiento

3.6.1 Selección de las condiciones de operación y variables de proceso:

Selección de Temperatura de reacción:

Para la selección de la temperatura de reacción se consideró el siguiente criterio:

Se escogería como temperatura de reacción aquella temperatura a la cual se obtendría la mayor remoción de contaminantes (Azufre, Nitrógeno) a las condiciones descritas anteriormente, en sinergia con la capacidad de calentamiento del horno utilizado, además de evitar temperaturas mayores a los 400 °C, que pudiera favorecer la formación de coque.

Para esta determinación se utilizaron catalizadores comerciales NiMo y CoMo como patrón, cuya composición se describe en la tabla 5.

En ese sentido se realizaron las pruebas a tres temperaturas distintas de reacción: 340 – 360 - 380 °C, utilizando una rampa de calentamiento de 6 °C/min.

Estudio de la Influencia de la Carga:

Una vez seleccionada las condiciones de operación, se procedió a evaluar los catalizadores comerciales y los preparados por el método de intercambio iónico, en las diferentes cargas HVGO, LVGO y HCGO.

Criterios utilizados:

- 1-Se utilizaron bach de 1.5 gramos de catalizadores 0.5 g por carga, por reacción, cuya activación se realizó bajo las mismas condiciones.
- 2- Las condiciones de operación utilizadas fueron aproximadamente las mismas para los tres tipos de cargas.

Estudio de los catalizadores Mo, NiMo, CoMo preparados por el método de intercambio Iónico

Manteniendo las condiciones de operación antes descritas se procedió al estudio de los catalizadores preparados por el método de intercambio Iónico. El cual consistió en la preparación y prueba de catalizadores de Mo, NiMo y CoMo a distintas concentraciones de metales, con el objeto de conseguir la relación de metal optima, donde se logre la mayor remoción de azufre y Nitrógeno.

Los catalizadores que presentaron mayor % de remoción de contaminantes se compararon con los catalizadores comerciales.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de las distintas pruebas realizadas a sus respectivas condiciones de operación.

Tabla 6. Pruebas realizadas a las distintas Condiciones de operación.

N° Prueba	Tipo de Carga	Masa Carga (g)	Tipo de Catalizador	Masa Catalizador (g)	Temperatura de Operación (°C)
1	HVGO	68,27	-	-	340
2	HVGO	70,20	-	-	360
3	HVGO	70,38	-	-	380
4	HVGO	68,08	CoMo comercial	0,544	340
5	HVGO	68,91	CoMo comercial	0,536	360
6	HVGO	68,60	CoMo comercial	0,530	380
7	HVGO	73,90	NiMo comercial	0,502	340
8	HVGO	69,00	NiMo comercial	0,520	360
9	HVGO	72,90	NiMo comercial	0,519	380
10	LVGO	68,30	-	-	380
11	LVGO	66,09	CoMo comercial	0,530	380
12	LVGO	67,40	NiMo comercial	0,527	380
13	HCGO	68,10	-	-	380
14	HCGO	66,42	CoMo comercial	0,520	380
15	HCGO	67,00	NiMo comercial	0,502	380
16	HVGO	69,05	CAT-II-Mo-2	0,450	380
17	HVGO	68,02	CAT-II-Mo-1	0,453	380
18	HVGO	68,98	CAT-II-Mo-4	0,499	380
19	HVGO	69,10	CAT-II-Mo-3	0,502	380
20	LVGO	68,99	CAT-II-Mo-2	0,477	380
21	HCGO	69,10	CAT-II-Mo-2	0,482	380
22	HVGO	68,85	CAT-MC-NiMo-6	0,495	380
23	HVGO	68,75	CAT-MC-NiMo-7	0,504	380
24	HVGO	70,50	CAT-MC-NiMo-8	0,489	380
25	HVGO	68,91	CAT-MC-CoMo-9	0,488	380
26	HVGO	69,44	CAT-MC-CoMo-10	0,491	380
27	HVGO	68,54	CAT-MC-CoMo-11	0,502	380
28	LVGO	70,89	CAT-MC-NiMo-6	0,496	380
29	LVGO	69,42	CAT-MC-CoMo-9	0,486	380
30	HCGO	69,12	CAT-MC-NiMo-6	0,490	380
31	HCGO	69,60	CAT-MC-CoMo-9	0,502	380

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resultados Caracterización de los Sólidos

La superficie del gel de sílice está cubierta por grupos silanoles (Si-OH), lo que permite realizar diversas modificaciones en la misma, ofreciendo así atractivas posibilidad para la utilización de este producto como adsorbente o como soporte

Bolívar y col ³⁹, reportaron tal como se ha descrito, que la reacción de agente GAPS, con la superficie del gel de sílice, resulta en la formación de la estructura presentada en la figura 17.

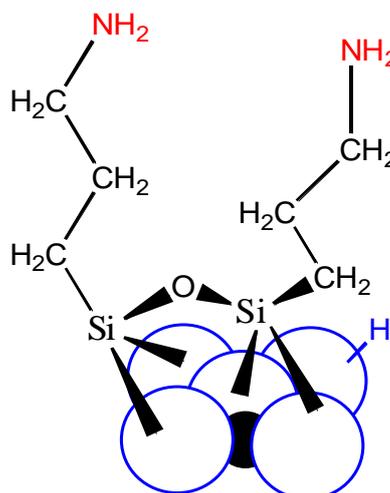


Figura 17. Representación de la estructura del Gel de Sílice modificado GAPS ³⁹

Guernica ⁴⁰ verificó mediante la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo, la presencia de de grupos funcionales en el soporte modificado. Al comparar los espectros IR generados por los sólidos antes y después de la modificación, la presencia en los sólidos modificados de bandas características alrededor de los 1500 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de enlaces tipo N-H ⁴⁰, es una clara evidencia de la modificación de la superficie del gel, ya que es el agente modificante la fuente que provee estos grupos aminos.

Una vez modificados los sólidos con el agente amino-silano mencionado, estos fueron tratados con soluciones de ácido clorhídrico HCl, lo que provee iones cloruro (Cl^-) en la superficie del sólido, los cuales actúan como contraión que puede ser intercambiado con el complejo metálico que desea adsorberse sobre la superficie, la estructura resultante de la reacción del HCl con gel modificado, se presenta en la figura 18.

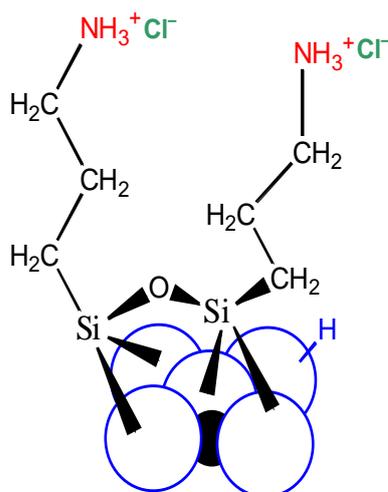


Figura 18. Representación gráfica de la obtención de los clorhidratos sobre el sólido modificado Si-GAPS

4.1.1 Análisis Químico Elemental

Las soluciones de Mo^{+6} fueron preparadas a partir de Tetratiomolibdato de Amonio (TTMA) y fueron cuantificadas mediante espectroscopia UV-Visible, dado que la sal de origen genera en solución la especie aniónica MoS_4^{2-} , la cual presenta bandas representativas dentro del espectro UV-Visible. Para dicha cuantificación se construyó una curva de calibración, con patrones de concentración de Mo comprendida entre 2 y 20 ppm. Los espectros generados por estos patrones son mostrados en la figura 19. Los patrones para la curva de calibración fueron preparados a partir de una solución madre de 50 ppm de Mo, y de allí se hicieron las diluciones necesarias para obtener las concentraciones requeridas.

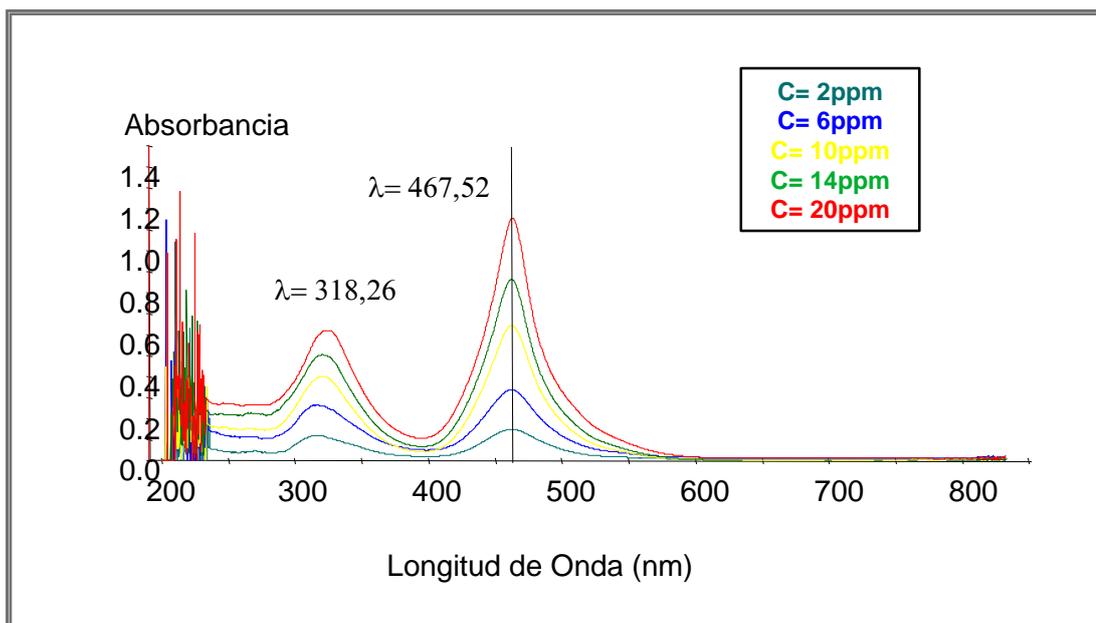


Figura 19. Espectros de absorción UV-Visible de soluciones de TTMA

Las bandas características de la especie MoS_4^{2-} se encuentran ubicadas a longitudes de onda de 467,28 y 317,46 nm lo que coincide, con bastante exactitud, con lo observado experimentalmente en los espectros de las soluciones de TTMA, las cuales son 467,52 y 318,26 nm respectivamente, tal y como puede apreciarse en la figura anterior. Puede observarse además que la banda observada en los 467,52 nm, es de mayor intensidad, indicando esto una mayor sensibilidad en esa frecuencia; es por esta razón que se ha escogido esa como la longitud de onda de trabajo para la cuantificación del molibdeno.

Una vez calculadas las concentraciones reales tanto de la solución madre como de los patrones, y con los valores de absorbancia determinados para cada uno de ellos, se construyó la curva de calibración, mostrada en la figura 20. La cantidad de Mo adsorbido sobre los sólidos, se determinó por diferencia entre la concentración de Mo en la solución inicial y la solución remanente, asumiendo que dicha diferencia corresponde a los iones Mo que quedaron anclados al soporte. La Cantidad de Mo adsorbido sobre los sólidos se reportó en % peso de Mo con respecto a la masa de soporte

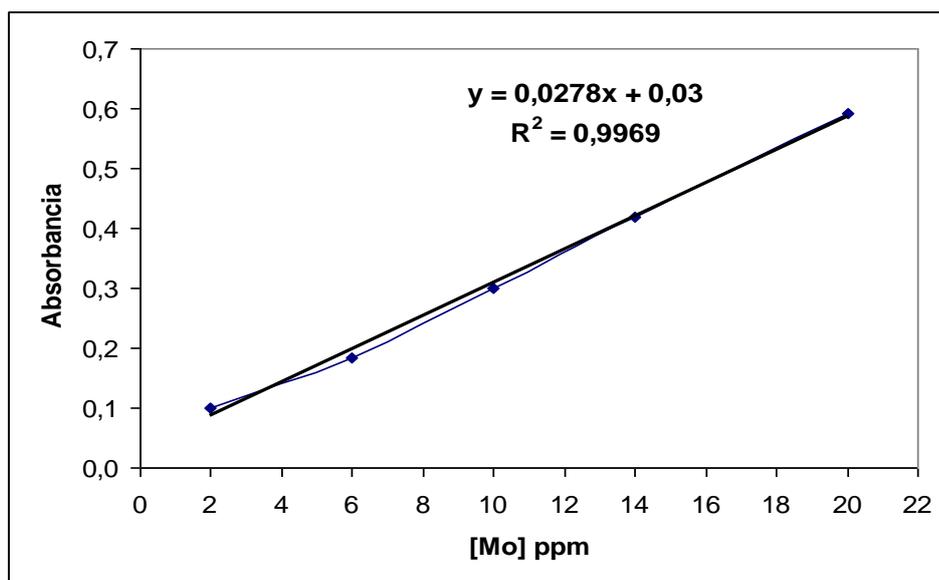


Figura 20. Curva de Calibración de Mo en UV-Visible

Para la determinación de la cantidad de níquel y cobalto en los catalizadores se realizaron análisis químico mediante la técnica de Absorción Atómica, a las soluciones precursoras de los metales antes y después de la adsorción de estos en el soporte. En la tabla 7 se ilustra cada uno de los catalizadores preparados con su respectivo contenido de metal.

Tabla 7. Contenido de metal en los catalizadores preparados por intercambio iónico y por el método combinado (absorción e intercambio iónico).

Nombre del Catalizador	% p/p Mo (g metal/g soporte)*100	% p/p Co (g metal/g soporte)*100	% p/p Ni (g metal/g soporte)*100
CAT-II-Mo-1	5,75	-	-
CAT-II-Mo-2	3,58	-	-
CAT-II-Mo-3	2,06	-	-
CAT-II-Mo-4	2,96	-	-
CAT-MC-NiMo-6	3,08	-	0,93
CAT-MC-NiMo-7	2,97	-	0,60
CAT-MC-NiMo-8	2,98	-	1,38
CAT-MC-CoMo-9	3,01	0,96	-
CAT-MC-CoMo-10	3,12	0,56	-
CAT-MC-CoMo-11	2,94	1,31	-

4.1.2 Área Específica de los Catalizadores:

Aplicando el método adsorción de nitrógeno (BET), se determinó el área de los catalizadores mono metálicos y bimetálicos. En la tabla 8 se presentan los resultados

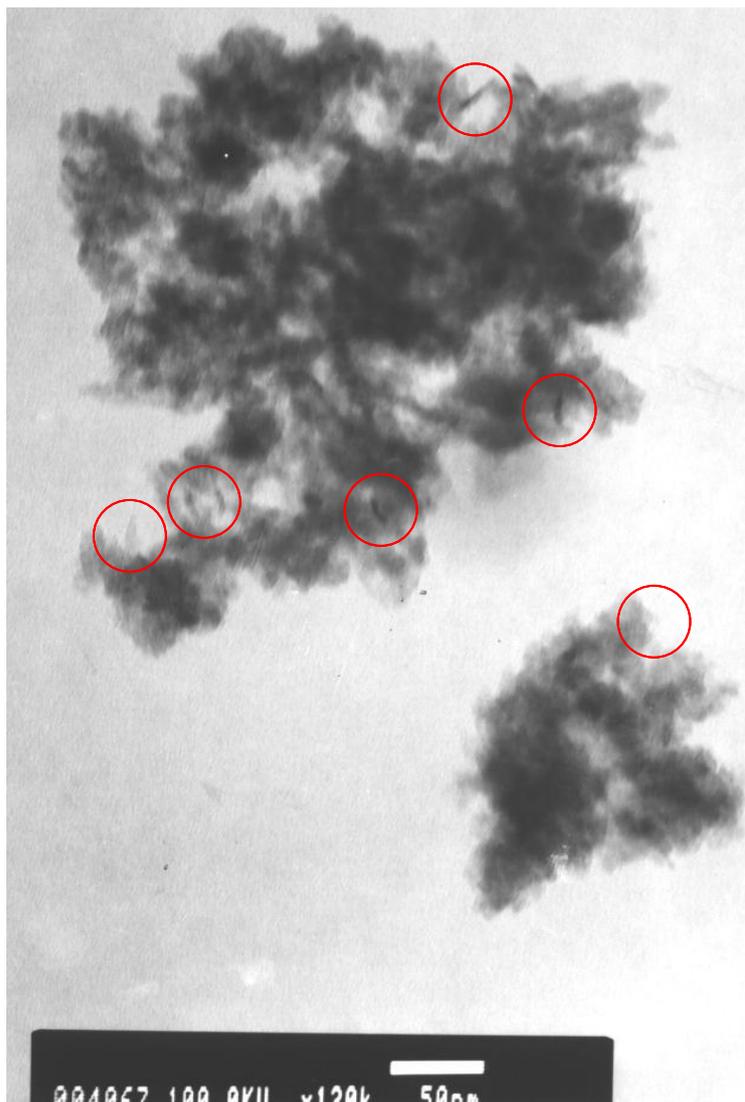
Tabla 8. Superficie específica del soporte y los catalizadores

Catalizador	Área Específica (m ² / g)
Soporte (Gel de Sílice Modificado)	342
Cat-Mo Método Intercambio Iónico	286
Cat-NiMo Método combinado	236
Cat-CoMo Método combinado	240
NiMo Comercial	172
CoMo Comercial	200

La disminución de la superficie específica del soporte al añadir los metales o fases activas al catalizador, podría atribuirse a pequeñas obstrucciones de los poros del soporte causadas por las especies metálicas del catalizador.

4.1.3 Tamaño de Partícula de los catalizadores:

A continuación se presenta las micrografías del catalizador comercial NiMoS HR-346, luego de sulfurar.



Mónica Martí. "Síntesis de nanopartículas Mono y Bimetálicas en Base A Ni, Co Y Mo".

Figura 21. Micrografía del catalizador comercial HR346 NiMo/Al₂O₃, sulfurado.

La micrografía mostrada en la figura 21 posee un aumento de 120k y una micromarca de 50nm y aunque se observa un poco de deformación de la imagen, en dicha micrografía se puede apreciar la aparición de las formaciones "tipo dedos" que caracterizan al MoS₂⁴¹. Dicha fase se obtiene en forma de láminas, con aproximadamente 9 láminas de MoS₂ por empaque; la cual pueden apreciarse con detalle, en micrografías obtenidas mediante microscopios electrónicos que posean altas resoluciones.

Las estructuras laminares reportadas, poseen una longitud promedio 19,6 nm con una sección transversal de 3,2 nm, pero a esta resolución no es posible

apreciar si las formaciones poseen un orden. Si se supone que existen 9 láminas ordenadas de MoS_2 , cada una de ellas tendría un grosor de 0,36nm, valor que representa la resolución mínima necesaria para su observación⁴².

Para los sólidos preparados por el método de intercambio iónico no fue posible la caracterización mediante el microscopio electrónico de transmisión, lo que hace suponer que poseen cargas metálicas de tamaño de partícula por debajo del rango del equipo utilizado, menor de 5 nm y una alta dispersión de la fase activa, Algo que se hace notorio al obtener altos porcentajes de remoción de contaminantes, con menores cargas metálicas que los catalizadores comerciales.

4.2. Caracterización de la carga y los productos

Las cargas a utilizar son gasóleo provenientes del mejorador SINCOR ubicado en el complejo Industrial José Antonio Anzoátegui, Edo Anzoátegui:

Gasóleo liviano (LVGO) y pesado (HVGO) de la destiladora de vacío y gasóleo proveniente de la unidad de coque (HCGO).

Las propiedades de las cargas utilizadas se presentan en las tablas 9 y 11. Las curvas de destilación ASTM D-1160, de los gasóleos de vacío se ilustran en la figura 22.

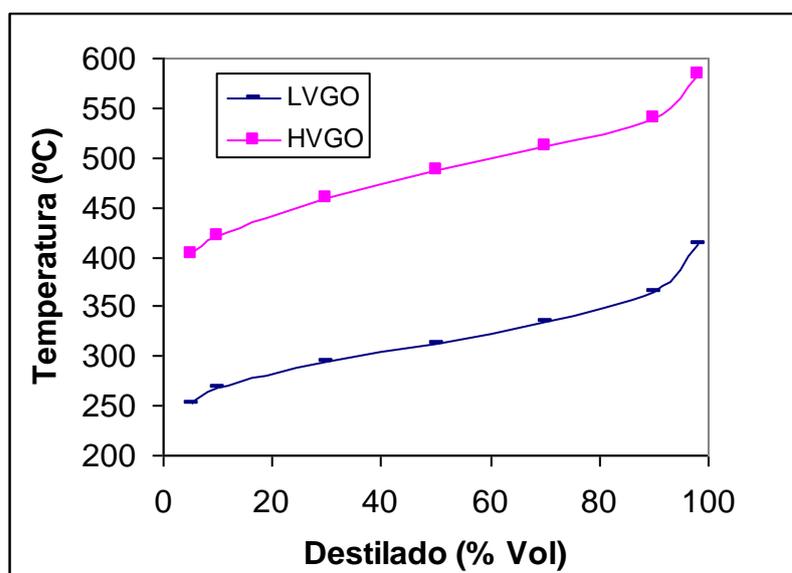


Figura 22. Curvas de destilación D1160 para el LVGO y HVGO

Las temperaturas medias de ebullición para el LVGO y HVGO fueros reportadas 313 °C (595 °F) y 488 °C (910 °F) respectivamente⁴³.

4.2.1. Resultados del Análisis de Azufre y Nitrógeno

A partir de un equipo Antek, modelo 900 NS y muestras patrones con valores conocidos % de S y N₂, se determinó el % p/p de azufre y nitrógeno de las cargas y los productos luego de cada reacción para las. En las tablas 9 y 10 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 9. Características de las cargas utilizadas

Carga	LVGO	HVGO	HCGO
% p/p Azufre	2,56	3,56	3,78
ppm Nitrógeno	1094	2785	6380

Para el cálculo de de los % de contaminantes eliminados en las reacciones de HDS y HDN con respecto a la carga, se aplicaron las ecuaciones 1 y 2 respectivamente:

$$\% \text{ de S eliminado} = \frac{\% \text{ de S carga} - \% \text{ de S producto}}{\% \text{ de S carga}} \quad (\text{Ec-1})$$

$$\% \text{ de N}_2 \text{ eliminado} = \frac{\text{ppm de N}_2 \text{ carga} - \text{ppm de N}_2 \text{ producto}}{\text{ppm de N}_2 \text{ carga}} \quad (\text{Ec-2})$$

Tabla 10. % p/p de Contaminantes S y N₂ presentes en los productos

Tipo de Catalizador	Nº Prueba	Tipo de Carga	Temperatura de Operación (°C)	% p/p Azufre	ppm Nitrógeno
-	1	HVGO	340	3,492	2890
-	2	HVGO	360	3,307	2890
-	3	HVGO	380	3,176	2890
CoMo comercial	4	HVGO	340	2,994	2890
CoMo comercial	5	HVGO	360	2,659	2855
CoMo comercial	6	HVGO	380	2,008	2711
NiMo comercial	7	HVGO	340	3,087	2890
NiMo comercial	8	HVGO	360	2,677	2844
NiMo comercial	9	HVGO	380	2,199	1061
-	10	LVGO	380	2,870	1145
CoMo comercial	11	LVGO	380	1,164	1065
NiMo comercial	12	LVGO	380	1,233	1032
-	13	HCGO	380	3,560	6290
CoMo comercial	14	HCGO	380	1,899	5950
NiMo comercial	15	HCGO	380	1,925	5823
CAT-II-Mo-2	16	HVGO	380	2,744	2687
CAT-II-Mo-1	17	HVGO	380	2,985	2890
CAT-II-Mo-4	18	HVGO	380	2,915	2826
CAT-II-Mo-3	19	HVGO	380	3,101	2838
CAT-II-Mo-2	20	LVGO	380	2,230	1054
CAT-II-Mo-2	21	HCGO	380	2,656	5886
CAT-MC-NiMo-6	22	HVGO	380	2,859	2605
CAT-MC-NiMo-7	23	HVGO	380	2,923	5957
CAT-MC-NiMo-8	24	HVGO	380	2,990	5985
CAT-MC-CoMo-9	25	HVGO	380	2,845	2724
CAT-MC-CoMo-10	26	HVGO	380	2,965	6038
CAT-MC-CoMo-11	27	HVGO	380	2,974	6013
CAT-MC-NiMo-6	28	LVGO	380	2,457	1030
CAT-MC-CoMo-9	29	LVGO	380	2,364	1021
CAT-MC-NiMo-6	30	HCGO	380	2,876	5826
CAT-MC-CoMo-9	31	HCGO	380	2,727	5912

Los resultados descritos en la tabla 10, se discuten a partir del punto 4.3, donde se presenta la influencia de la temperatura, del tipo de carga y del tipo de catalizador en las reacciones de HDT.

4.2.2. Resultado de la Densidad de la Carga y los Productos

Los valores de las densidades de las cargas y productos obtenidas a partir del equipo ANTON PARR, se ilustran en la tabla 11

Tabla 11. Valores de densidad para las carga y productos

Tipo de Catalizador	Nº Prueba	Tipo de Carga	Temperatura de Operación (°C)	Gravedad específica @ 60°F	Gravedad API
-	-	LVGO VIRGEN	Sin reaccionar-	0,9340	20,0
-	-	HVGO VIRGEN	Sin reaccionar-	0,9792	13,0
-	-	HCGO	Sin reaccionar-	0,9535	16,9
-	3	HVGO	380	0,9574	16,3
CoMo comercial	6	HVGO	380	0,9535	16,9
NiMo comercial	7	HVGO	340	0,9745	13,7
NiMo comercial	8	HVGO	360	0,9606	15,8
NiMo comercial	9	HVGO	380	0,9490	17,6
-	10	LVGO	380	0,9153	23,1
CoMo comercial	11	LVGO	380	0,9053	24,8
NiMo comercial	12	LVGO	380	0,9100	24,0
-	13	HCGO	380	0,9471	17,9
CoMo comercial	14	HCGO	380	0,9408	18,9
NiMo comercial	15	HCGO	380	0,9377	19,4
CAT-II-Mo-2	16	HVGO	380	0,9471	17,9
CAT-II-Mo-2	20	LVGO	380	0,9100	24
CAT-II-Mo-2	21	HCGO	380	0,9440	18,4
CAT-MC-NiMo-6	22	HVGO	380	0,9478	17,8
CAT-MC-CoMo-9	25	HVGO	380	0,9509	17,3
CAT-MC-NiMo-6	28	LVGO	380	0,9053	24,8
CAT-MC-CoMo-9	29	LVGO	380	0,9106	23,9
CAT-MC-NiMo-6	30	HCGO	380	0,9415	18,8
CAT-MC-CoMo-9	31	HCGO	380	0,9427	18,6

Los resultados muestran un incremento de la gravedad API en los productos luego de las reacciones de hidrotratamiento, obteniéndose el mayor valor para la más alta temperatura de reacción 380 °C (Fig. 23). Esto se atribuye a que incrementos en la temperatura favorecen las reacciones de hidrocrqueo, donde ocurre la ruptura de moléculas pesadas para convertir parcial o totalmente la corriente a productos más livianos. Las reacciones de hidrocrqueo son

convenientes para cargas como los gasóleos pesados, ya que pueden obtenerse cantidades importantes de destilados medios.

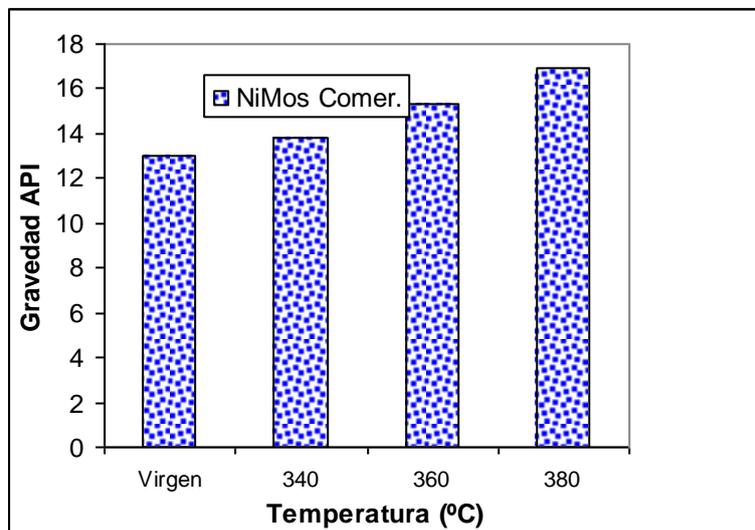


Figura 23. Gravedad API para el HVGO en función de la Temperatura de Reacción

Las densidades de los productos de las reacciones de HDT de los gasóleos para los distintos tipos de catalizador se presentan en la figuras 24. Al comparar los resultados obtenidos por los catalizadores comerciales y los preparados por el método de intercambio iónico se observa que no existen diferencias significativas (> 1 API), entre los valores de densidad cuando se usa un catalizador u otro.

Con respecto a las cargas, al comparar las tres cargas en la figura 24 observamos que los menores incrementos en la gravedad API se obtuvieron para el HCGO. Esto se atribuye a que a diferencia de los gasóleos de vacío (cargas vírgenes), el HCGO proviene del craqueo térmico de los Residuos atmosférico y de vacío en la unidad de coque. Por lo que posee en su estructura moléculas más refractarias y sin duda un mayor contenido de carbón conradson que las cargas vírgenes.

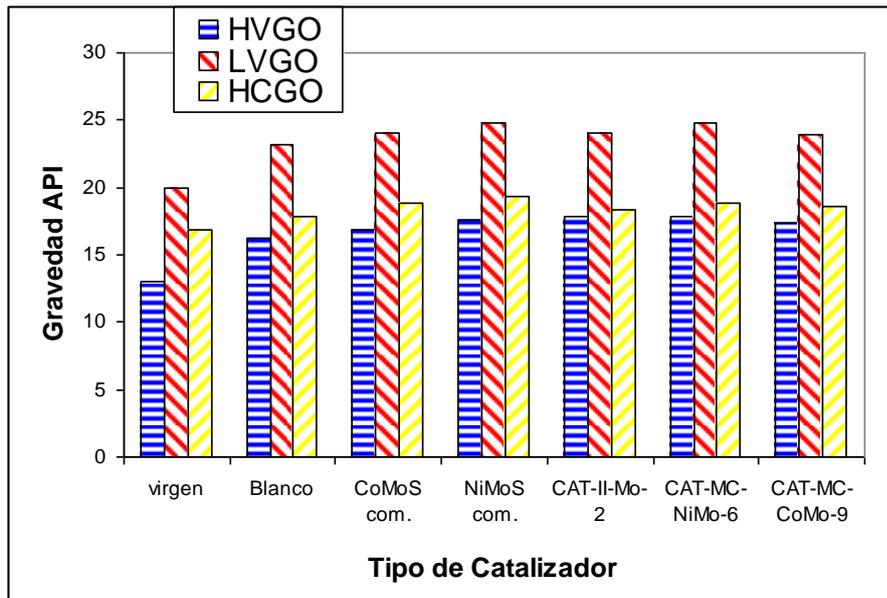


Figura 24. Gravedad API para gasóleos, producto de las reacciones de HDT, en función de los tipos de catalizador, @ 380 °C y 1300 psig.

4.2.3. Resultado del Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico permite visualizar la pérdida de peso de las muestras de gasóleos antes y después de reacción, en función de incrementos controlados de temperaturas bajo una atmósfera inerte. Para facilitar la discusión, el estudio de los termogramas se realizará por zonas divididas, en función de la temperatura y haciendo una analogía con los cortes de destilación comunes en las refinерías. Sin embargo es importante resaltar que no se pretende hacer entender que los resultados obtenidos por el análisis termogravimétricos sean los esperados por una destilación simulada, por ejemplo, ya que en el proceso de separación de cortes por destilación se lleva a cabo manteniendo un equilibrio líquido vapor.

A continuación se presentan las zonas citadas para las cargas más pesadas HVGO y HCGO:

- Zona1: fracción correspondiente a la pérdida de masa para valores menores a 200 °C.
- Zona 2: fracción correspondiente a la pérdida de masa para el rango 200 °C – 250 °C.
- Zona 3: fracción correspondiente a la pérdida de masa para el rango 250 °C - 370 °C.

d) Zona 4: fracción correspondiente a la pérdida de masa para valores mayores a 370 °C.

En las Figura 25, 26 y 27 se muestran los termogramas obtenidos, para el LVGO, HVGO y HCGO sin reaccionar.

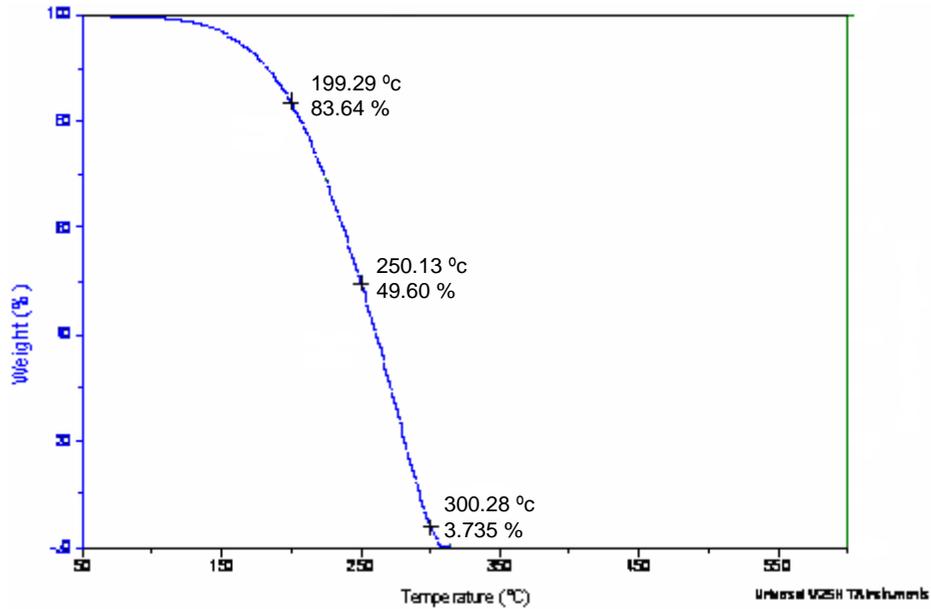


Figura 25. Termograma obtenido para el LVGO virgen

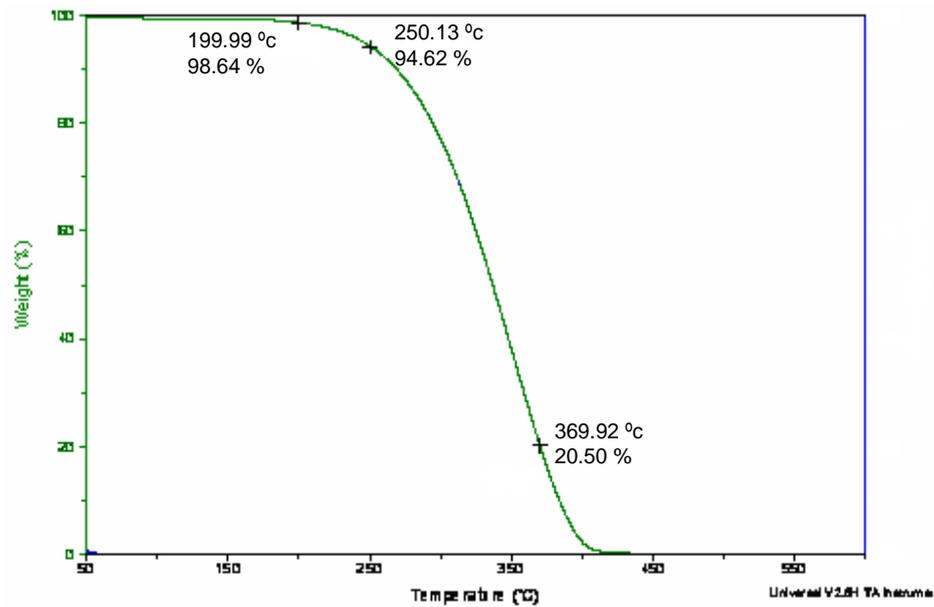


Figura 26. Termograma obtenido para el HVGO virgen

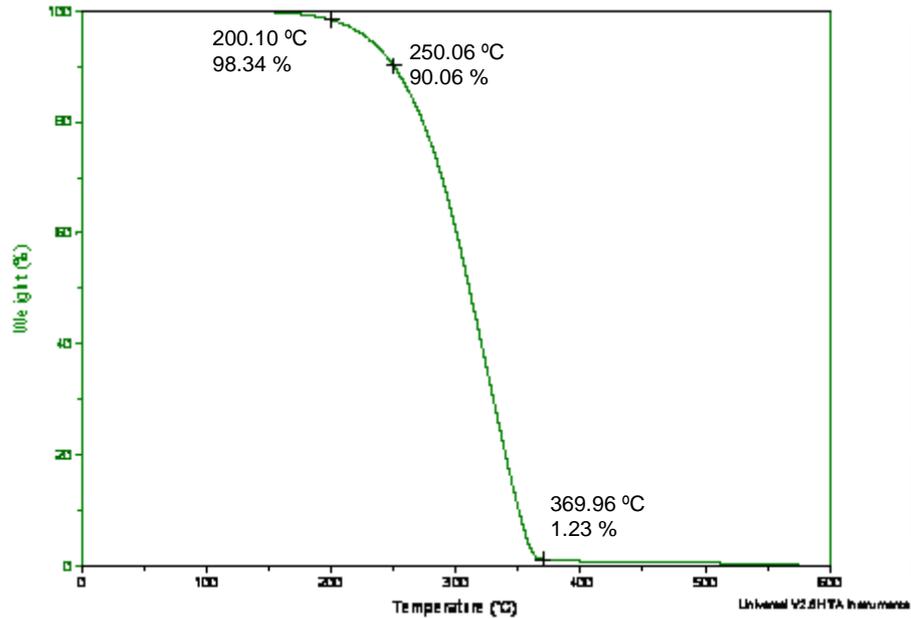


Figura 27. Termograma Obtenido para el HCGO sin reaccionar.

En la figura 25 observamos que la temperatura inicial de pérdida de peso para el LVGO es aproximadamente 110 °C, también se puede observar lo que podríamos llamar un punto medio para la temperatura de 250 °C, ya que el % pérdida de peso para esta muestra presenta aproximadamente un 50 % para ese valor de temperatura. Si comparamos los valores de las gráficas 25 y 26 existe una gran diferencia en cuanto a la temperatura a la cual se tiene el % 100 % de pérdida de masa, para el LVGO este 100 % se obtiene para una temperatura aproximada de 300 °C (Fig.25) contra 400 °C del HVGO (Fig.26). Esto es de esperarse ya que es conocido que el LVGO es un corte más liviano que el HVGO.

En lo que respecta al HCGO observamos a partir de la figura 27 que la temperatura inicial de pérdida de peso es aproximadamente 200 °C, valor similar al del HVGO, sin embargo para la temperatura de 370 °C, más del 98 % de la masa del HCGO ya se ha perdido, mientras que para el HVGO aun resta un aproximado de 20 %. Esto coincide con los valores de gravedad API de las cargas comparadas, presentando el menor valor el HVGO lo que indica que esta posee moléculas más pesadas que las presentes en el HCGO, además este último es resultante de un proceso de craqueo térmico.

En la tabla 12 se muestra % pérdida de peso en las zonas determinadas anteriormente, para los productos resultantes de las reacciones del HVGO, utilizando los distintos tipos de catalizador.

Tabla 12. % Pérdida de peso en Zonas determinadas por rangos de temperaturas para las reacciones de HDT de HVGO @ 380 °C.

Tipo de catalizador utilizado en la reacción	Zona 1 < 200 °C (%p)	Zona 2 200 °C - 250 °C (%p)	Zona 3 250 °C - 370 °C (%p)	Zona 4 >370 °C (%p)
HVGO- Virgen	1,36	4,34	73,80	20,50
Blanco (sin Cat)	10,72	8,21	62,37	18,70
CoMoS Comercial.	8,04	10,98	74,06	6,92
NiMoS Comercial.	8,19	9,39	73,90	8,52
CAT-II-Mo-2	8,73	10,85	78,58	1,85
CAT-MC-CoMo-9	8,64	11,00	77,66	2,70
CAT-MC-NiMo-6	10,21	11,12	78,67	0,00

Los análisis termogravimétricos presentados en la tabla 12 demuestran que el HVGO virgen posee un alto contenido de componentes cuya pérdida de peso se ubica en el rango de temperaturas >250 °C. y <370 °C. En la misma tabla 12 se puede apreciar los cambios composicionales en el HVGO luego de las reacciones de HDT.

Para la prueba sin catalizador (blanco), se observa un incremento de pérdida de peso con respecto al HVGO virgen, en la zona 1 a expensas de la zona 3, este resultado se atribuye al rompimiento de los enlaces C-C, bajo la única influencia de la temperatura y, la falta o poca hidrogenación por la ausencia del catalizador. La fuerza direccional de estas reacciones es la temperatura, los enlaces C-C; C-H y C-heteroátomos son rotos homodíticamente produciendo radicales libres reactivos. Estos radicales bien pueden continuar su propio craqueo o condensarse e inducir la formación de coque. Caso contrario se observa en las reacciones catalíticas donde se favorece el aumento de pérdida de peso en las

zonas 1 y 2 y una disminución significativa de pérdida de peso en la zona 4 (>370 °C).

Es por esto que concluimos que la presencia del catalizador favorece la saturación (hidrogenación) a tiempo de los radicales formados por craqueo térmico.

Las muestras de gasóleos de las reacciones donde se utilizaron los catalizadores preparados por el método de intercambio iónico sufren los mayores % de pérdida de peso a temperaturas < 370 °C, incluso mayores que los catalizadores comerciales. Por esto inferimos que los catalizadores preparados por el método de Intercambio Iónico favorecen las reacciones de hidrocraqueo de las moléculas más pesadas presentes en el HVGO para así obtener compuestos de menor peso molecular, hecho que puede visualizarse en la figura 28, donde para temperaturas de 370 °C ya se obtenía un % de pérdida de peso mayor al 98 %. Esto se atribuye a que estos catalizadores poseen un tamaño de partícula < 5 nanómetros y en consecuencia una alta dispersión de la fase activa (Mo). Estos resultados coinciden con el aumento de la Gravedad API obtenidos para las muestras de HVGO luego de las reacciones de HDT.

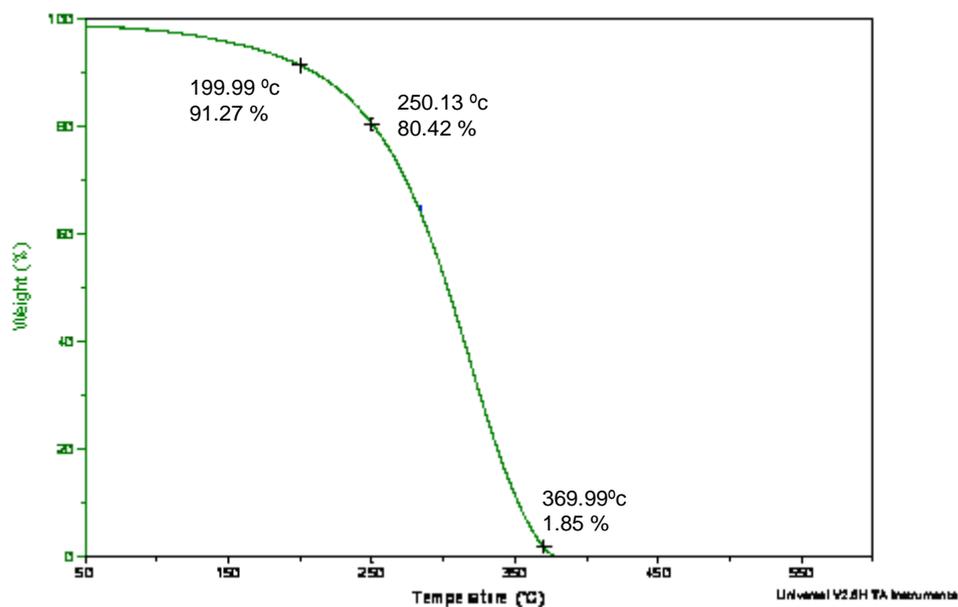


Figura 28. Termograma obtenido para el HVGO luego de la reacción de HDT @ 380, utilizando el catalizador CAT-II-Mo-2

4.3. Estudio de los Catalizadores en las Reacciones de HDS y HDN de Gasóleos.

4.3.1. Condiciones de Operación y Variables de Proceso:

Influencia de la Temperatura:

En las figuras 29 y 30, se ilustra la influencia de la temperatura en las reacciones de HDS y HDN para el gasóleo pesado proveniente de la torre de destilación al vacío.

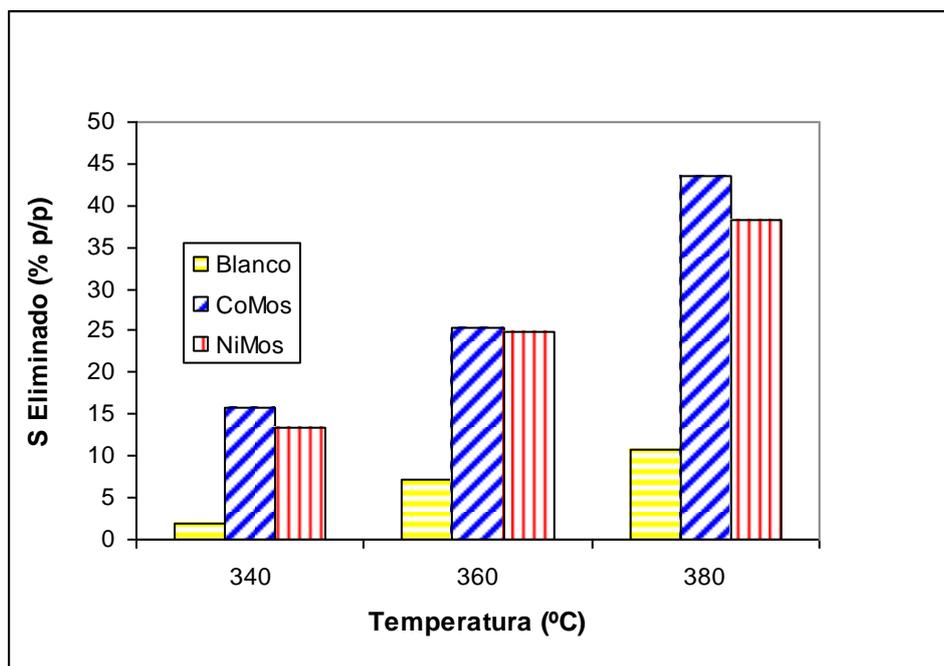


Figura 29. % p/p de Azufre Eliminado para el HVGO en función de la Temperatura, Utilizando Catalizadores Comerciales

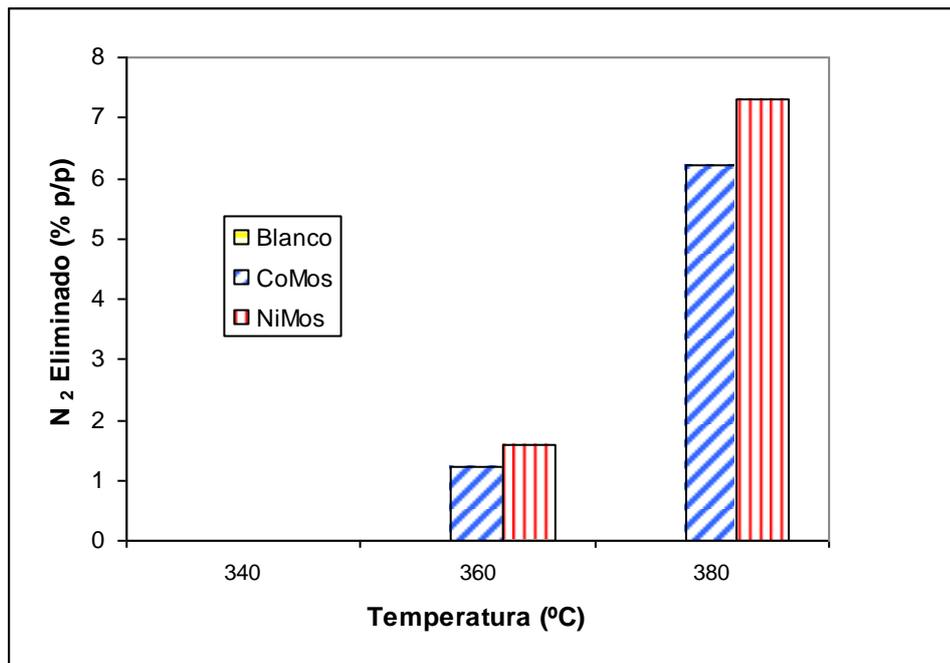


Figura 30. % p/p de Nitrógeno Eliminado para el HVGO en función de la Temperatura, Utilizando Catalizadores Comerciales.

En estas figuras es notorio el incremento de la cantidad de azufre y nitrógeno eliminado con un aumento de la temperatura de operación, obteniéndose mayores % de contaminante eliminados en las reacciones de HDS (44%), que en las reacciones de HDN (8%). Esto coincide con lo citado en la literatura y es debido a la poca reactividad de los compuestos nitrogenados, dado que el paso controlante parece ser la hidrogenación del anillo aromático, lo que implica que las reacciones de hidrodesnitrogenación ocurren a través de mecanismos más complejos que involucran un gran número de especies intermedias con diferentes reactividades

En contraste con la hidrodeshulfuración, en la cual no es estrictamente necesaria la hidrogenación del anillo que contiene el átomo de S, la HDN de compuestos nitrogenados policíclicos generalmente procede a través de la hidrogenación del anillo que contiene el átomo de nitrógeno⁴⁴, es por ello que las reacciones de HDN se ven favorecidas a altas presiones de hidrógeno y en presencia de catalizadores hidrogenantes del tipo NiMo /Al₂O₃, esta teoría coincide con los resultados obtenidos en las reacciones de HDN, ya que, el

catalizador NiMo comercial presenta una mayor cantidad de remoción de N₂ que el catalizador CoMo comercial.

Influencia de la Carga:

En las próximas figuras, se presentan los % en p/p de Azufre y Nitrógeno eliminado en función de la carga, utilizando catalizadores comerciales para la misma temperatura de reacción (380 °C).

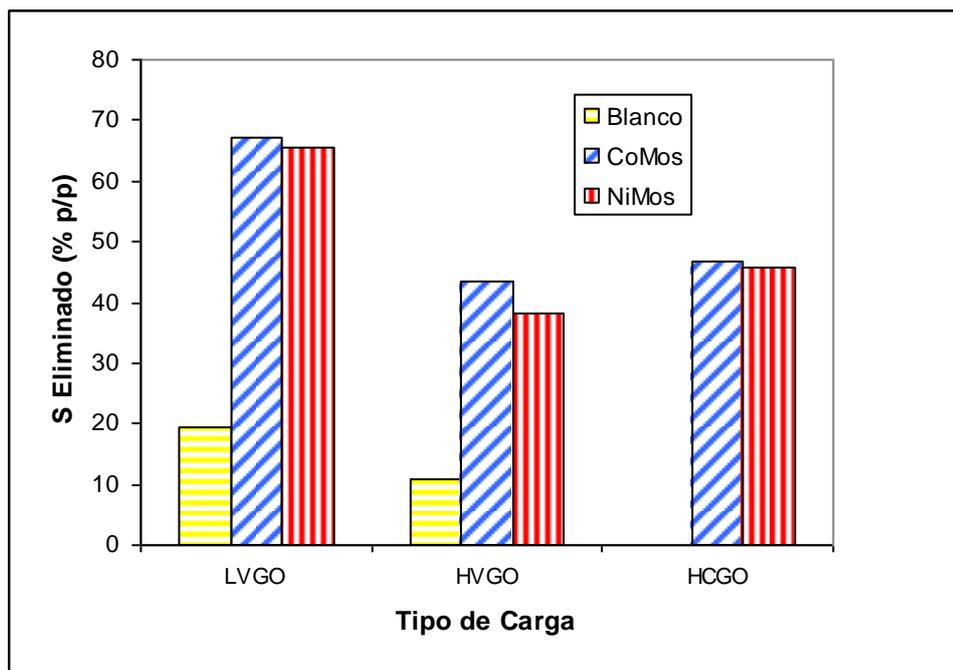


Figura 31. % p/p de Azufre eliminado para distintos Gasóleos @ 380 °C, Utilizando Catalizadores Comerciales.

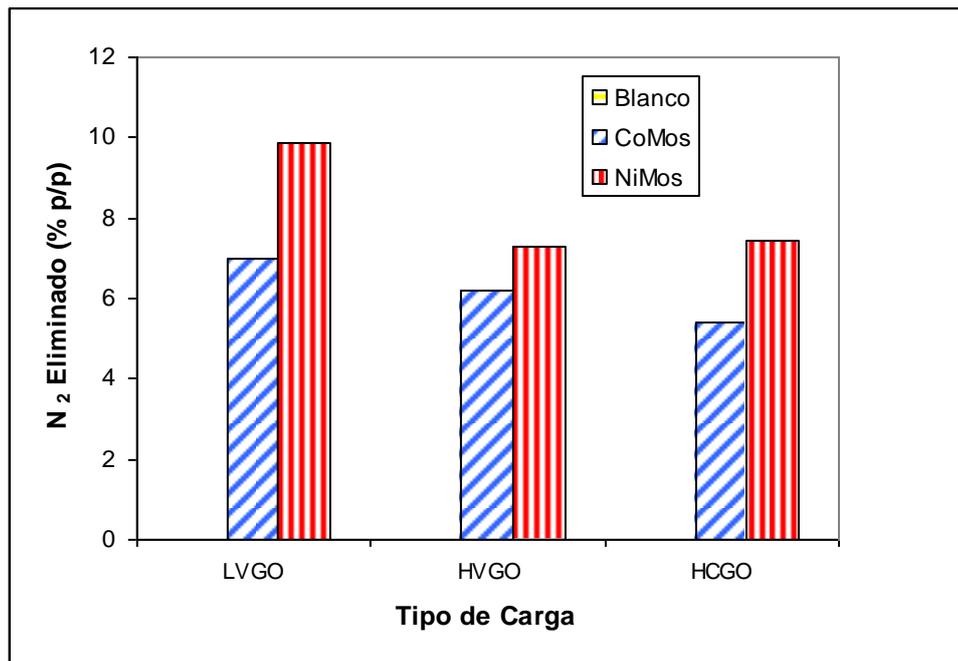


Figura 32. % p/p de Nitrógeno eliminado para distintos Gasóleos @ 380 °C, Utilizando Catalizadores Comerciales.

En las figuras 31 y 32 se observa un menor % de contaminantes eliminados para las cargas mas pesadas (HVGO, HCGO), Esto se atribuye a la dificultad que presenta la remoción de azufre y nitrógeno de las estructuras aromáticas presentes en gasóleos pesados. Al aumentar la temperatura de ebullición promedio de la carga, aumenta la complejidad de los compuestos de azufre y nitrógeno presentes en estas, por lo que se espera una disminución del % de eliminación de contaminantes para este tipo de cargas. Es así como para el HVGO se obtuvo un % de HDS de 43 %, contra 67 y 47 % para el LVGO y el HCGO respectivamente. Sin embargo podemos notar que aunque el LVGO y el HCGO tienen gravedad API parecidas, resultó más difícil la remoción de contaminantes en el HCGO, esto se atribuye a que las cargas provenientes de craqueo térmico suelen tener mayor contenido de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos que cargas vírgenes con el mismo intervalo de ebullición, por lo que es necesario una mayor severidad para obtener el mismo resultado.

En cuanto a la comparación entre los catalizadores comerciales, se muestra una selectividad de los catalizadores CoMoS hacia las reacciones de HDS,

mientras que para las reacciones de HDN el catalizador comercial de Níquel Molibdeno presentó un mejor desempeño

Influencia del Tipo de Catalizador:

1- Catalizadores Molibdeno preparados por el Método de Intercambio Iónico

Tal como se observa en la tabla N° 7 se prepararon por el método de intercambio iónico, 4 tipos de catalizadores monometálicos a distintos % de Molibdeno (Mo), variando la concentración de la solución inicial de Mo. Los mismos se evaluaron en las reacciones de HDS y HDN del HVGO a una temperatura de reacción de 380 °C. Los resultados se presentan en la siguiente figura:

CAT-II-Mo-1 = 5,75 % de molibdeno

CAT-II-Mo-2 = 3,58 % de molibdeno

CAT-II-Mo-3 = 2,06 % de molibdeno

CAT-II-Mo-4 = 2,96 % de molibdeno

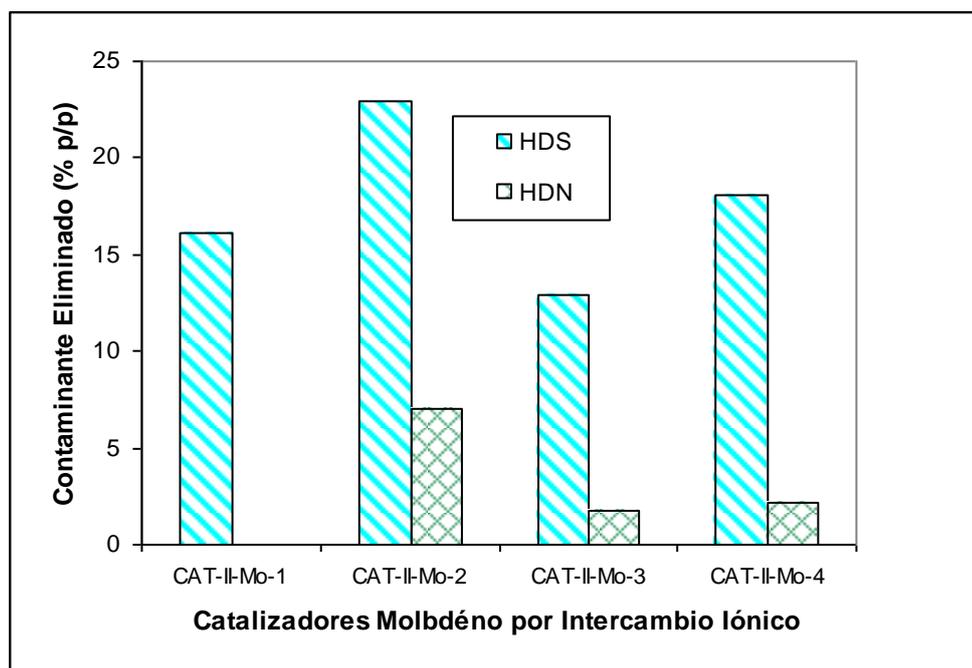


Figura 33. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, Utilizando Catalizadores de Molibdeno preparados por Intercambio Iónico

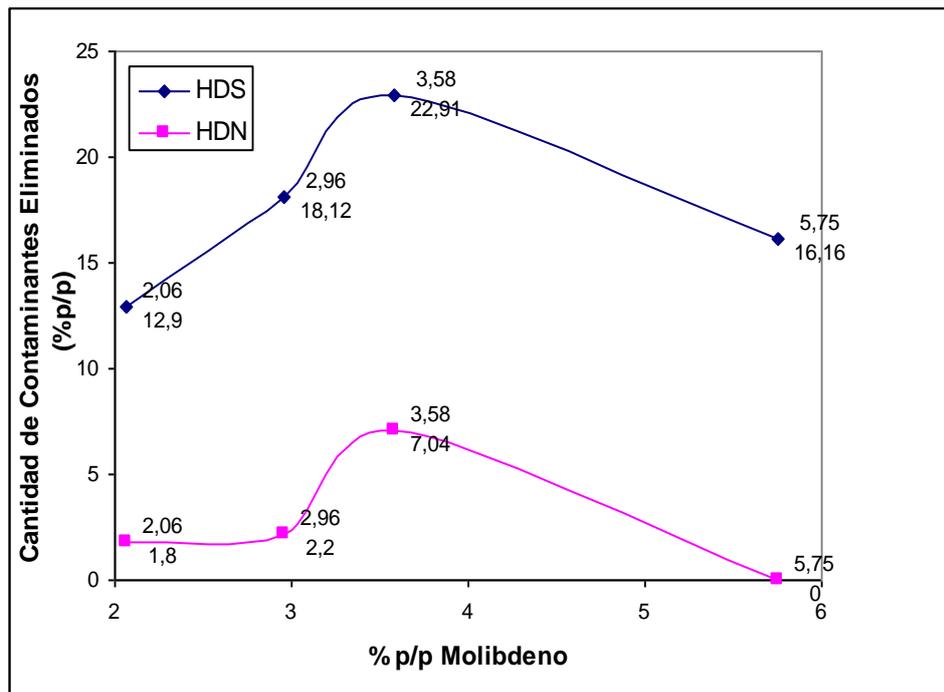
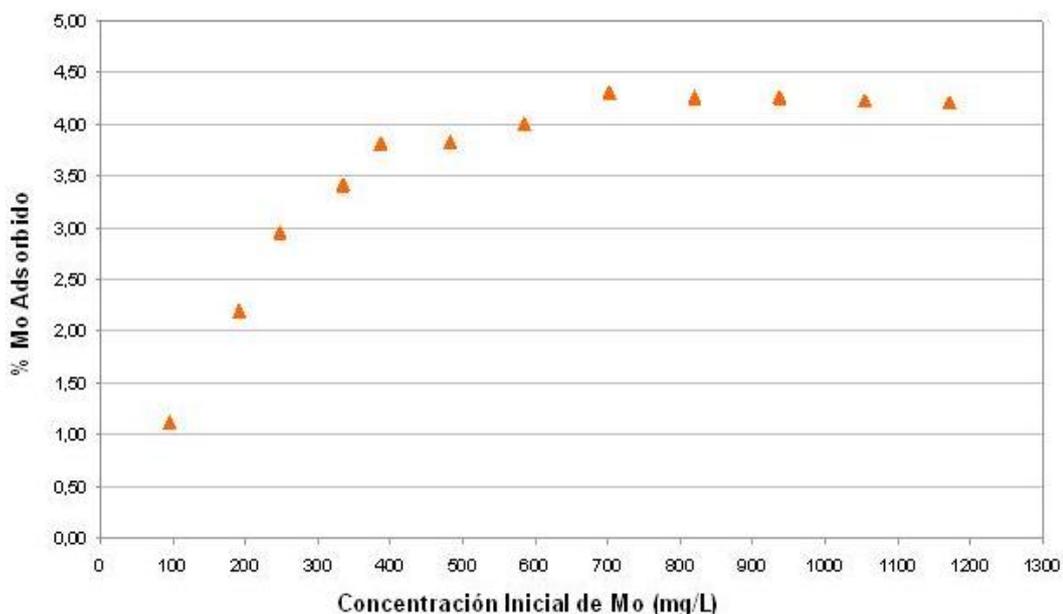


Figura 34 % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, en función del % de Molibdeno presente en los Catalizadores preparados por Intercambio Iónico

Tal como se ilustra en las figuras 33 y 34, las mayores cantidades de azufre y nitrógeno eliminadas para el HVGO, se obtuvieron con el catalizador CAT-II-Mo-2 (3,58 % Mo por Intercambio Iónico).

El % de HDS y HDN, se ve favorecido con el incremento del % de Molibdeno anclado en el soporte, así se tienen valores de 23 % y 8 % de HDS y HDN respectivamente utilizando en la reacción el CAT-II-Mo-2 y valores de 13% HDS y 2 % HDN para el catalizador de menor cantidad de Molibdeno CAT-II-Mo-3 (2,06 %). Sin embargo aunque el catalizador CAT-II-Mo-1 (5,75 % Mo), contiene la mayor cantidad de metal no presentó el mejor desempeño, esto se atribuye a que no todo el molibdeno contenido en este catalizador fue anclado por el método de intercambio iónico, y que en consecuencia se presume la presencia de formaciones (aglomerados) de molibdeno de gran tamaño de partícula y baja actividad catalítica. En este sentido Guernica⁴⁰ determinó la capacidad de adsorción máxima de los sólidos en estudio, variando la concentración de la solución inicial de Mo. Como puede observarse en la figura 35, dicha saturación

se alcanza cuando se tiene una concentración inicial de 700 mg/L de Mo aproximadamente, ya que a partir de esta, a pesar de seguir aumentando la concentración inicial de Mo, el % adsorbido de metal sobre el sólido se mantiene constante. La cantidad máxima de Mo adsorbido, expresada ésta en % de Mo con respecto a la masa de sólido utilizada, es de aproximadamente 4 %.



Angel Guernica. "Optimización de la Preparación de Precursores Catalíticos utilizando un Proceso de Intercambio Iónico".

Figura 35. Variación de la cantidad de Mo Adsorbido sobre Si-GAPS-Cl a diferente concentración inicial de TTMA

En la figura 35 puede observarse que a medida que se aumenta la concentración de Mo en la solución inicial aumenta así mismo la cantidad de Mo adsorbida, indicando claramente que el mecanismo de intercambio iónico se rige por un equilibrio de reacción, es decir, que para una concentración dada, no se adsorbe sobre el sólido todos los iones Mo disponibles sino que se establece un equilibrio entre la cantidad de Mo en la superficie del sólido y los que se encuentran en solución; esto ocurre hasta alcanzarse la saturación de la superficie de adsorción, luego de la cual no ocurre mas adsorción aunque se siga incrementando la concentración de Mo inicial.

2- Catalizadores Bimetálicos Cobalto-Molibdeno, Níquel-Molibdeno preparados por el Método de Intercambio Iónico y de Adsorción.

CAT-MC-NiMo-6 = 3,08 % de Mo 0,93 % Ni, Rel-Atómica (Ni/Ni+Mo)= 0,33

CAT-MC-NiMo-7 = 2,97 % de Mo 0,60 % Ni, Rel-Atómica (Ni/Ni+Mo)= 0,25

CAT-MC-NiMo-8 = 2,98 % de Mo 1,38 % Ni, Rel-Atómica (Ni/Ni+Mo)= 0,43

CAT-MC-CoMo-9 = 3,01 % de Mo 0,99 % Co, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 0,34

CAT-MC-CoMo-10 = 3,12 % de Mo 0,56 % Co, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 0,23

CAT-MC-CoMo-11 = 2,94 % de Mo 1,31 % Co, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 0,42

En las figuras 36 y 37 se ilustran los resultados para las reacciones de HDS y HDN del HVGO @ 380 °C, utilizando catalizadores NiMo y CoMo preparados por el método de Intercambio Iónico y adsorción, variando la concentración del metal promotor, en este caso níquel y cobalto.

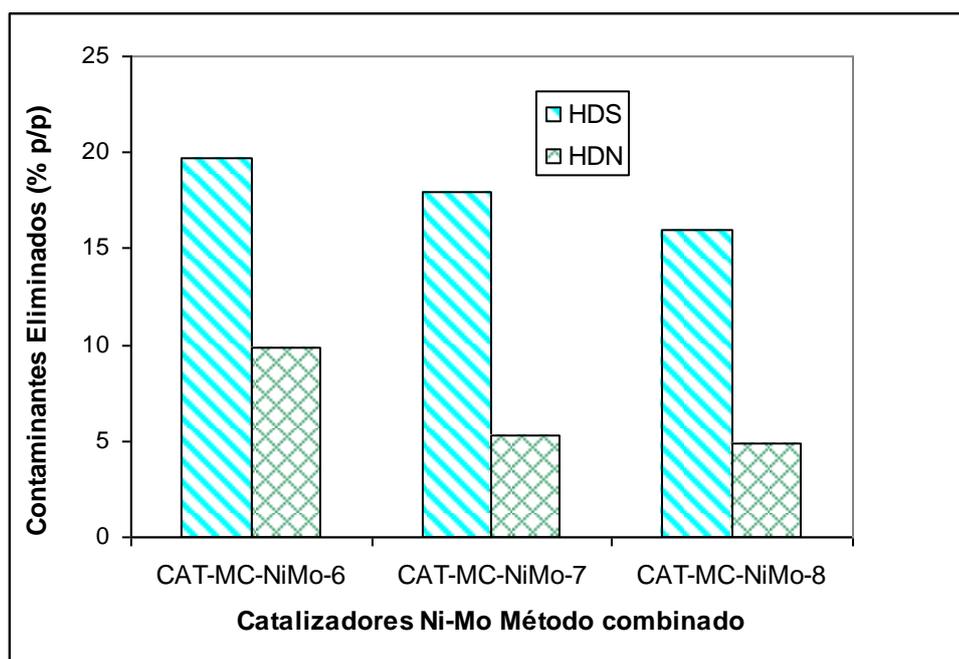


Figura 36. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, Utilizando Catalizadores de Ni-Mo preparados por Método combinado.

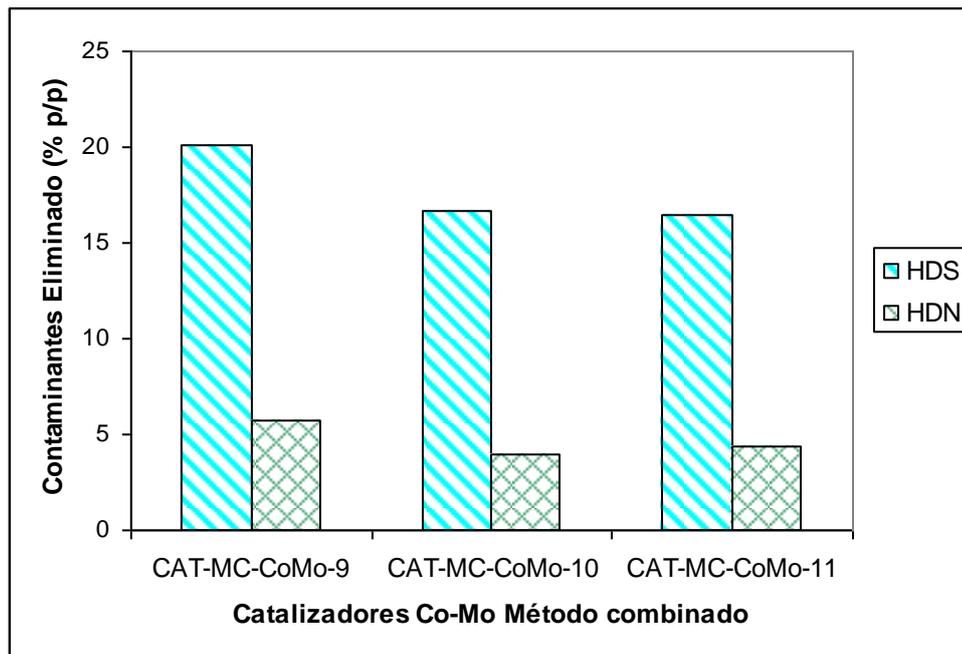


Figura 37. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, Utilizando Catalizadores de Co-Mo preparados por Método combinado.

Los % de contaminantes eliminados en los catalizadores bimetálicos NiMo y CoMo preparados por el Método combinado, son muy similares a los obtenidos con el sólido CAT-II-Mo-2, presentando los mejores resultados los catalizadores CAT-MC-NiMo-6 y CAT-MC-CoMo-9.

Para ambos caso el % de HDS y HDN mejora con el incremento de la concentración del metal promotor (Ni, Co), hasta obtener la relación Ni/Ni+Mo, Co/Co+Mo favorable, donde se logre la sinergia con la fase del Molibdeno (MoS₂). Los valores de relación atómica para los catalizadores NiMo y CoMo, para los que se obtuvo los mayores % de eliminación de contaminantes son 0,33 y 0,34 respectivamente, los mismos se muestran en las figuras 38 y 38. En estas figuras se observa la disminución de la actividad de los catalizadores CAT-MC-NiMo-8 y CAT-MC-CoMo-11 (% de metales promotores mayores al 1 %, % total de metal > 4%). Este hecho se presume que sea debido a que el tamaño de los cristales de la fase del Ni y Co, podrían formar especies de mayor tamaño por el incremento de la concentración estos metales, aunado al hecho de que esto impida la mejor dispersión de las especies de molibdeno.

Entre los catalizadores bimetalico se destaca el CAT-MC-NiMo-6, ya que para este se obtuvo el mayor % HDN, dado el carácter hidrogenante del níquel, hecho que favorece tal como se ha descrito anteriormente las reacciones de HDN.

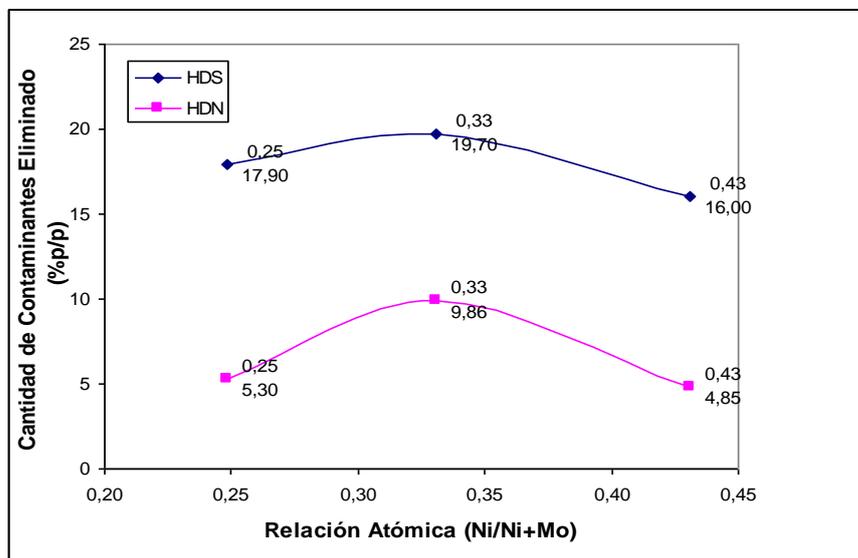


Figura 38. % de Contaminantes Eliminados para las Reacciones de HDT del HVGO, en función de la Relación Atómica Ni/Ni+Mo.

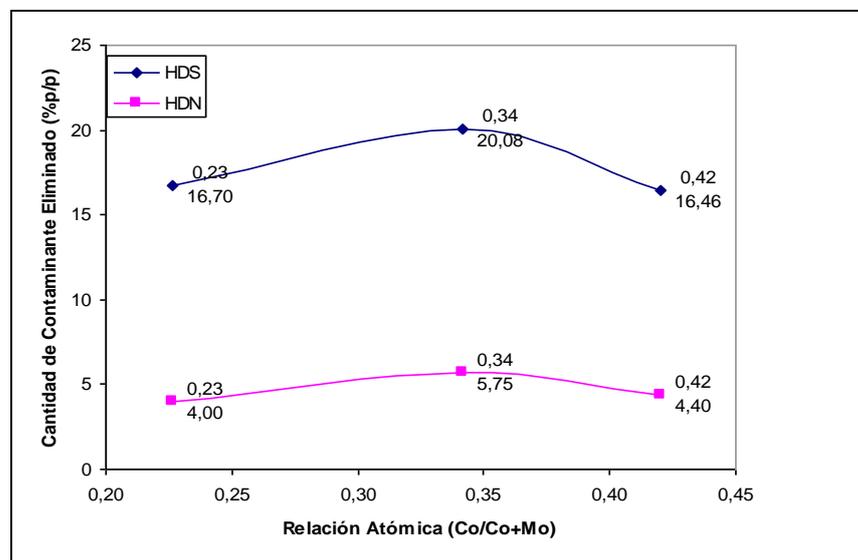


Figura 39. % de Contaminantes Eliminados para las Reacciones de HDT del HVGO, en función de la Relación Atómica Co/Co+Mo.

En la siguiente figura se muestra un resumen de % de HDS y HDN del HVGO @ 380 °C, para los catalizadores comerciales y los preparados por el método de intercambio iónico y de adsorción que presentaron los mejores rendimientos.

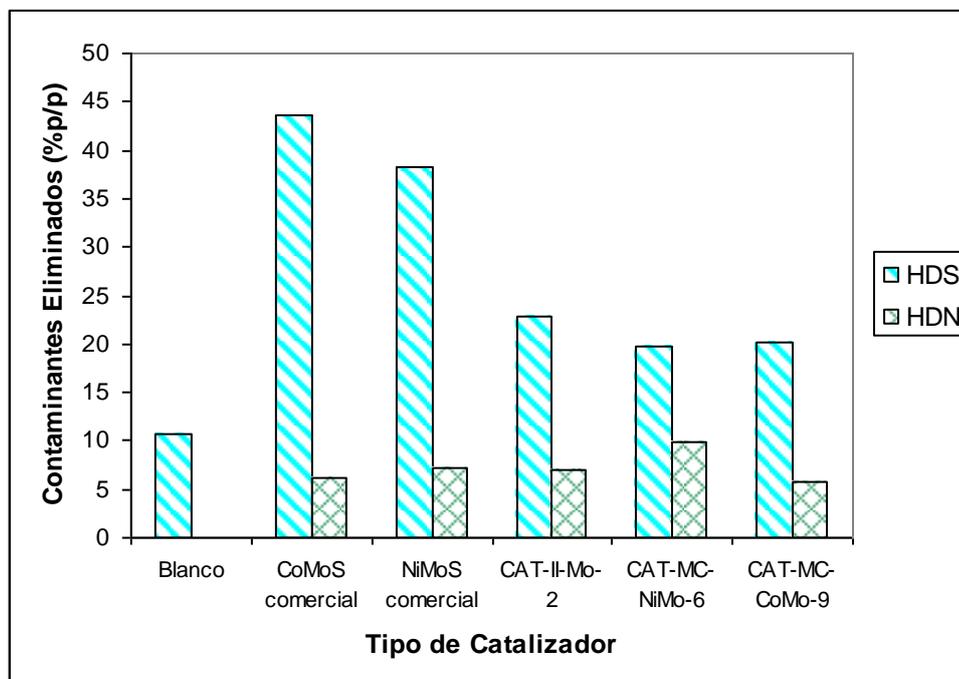


Figura 40. % p/p de Contaminantes eliminados para HVGO @ 380 °C, para distintos tipos de Catalizadores.

En la figura 40 se observa que los mayores % de HDS, se obtuvieron con la utilización de catalizadores comerciales, siendo más eficiente el CoMoS, por otra parte el mayor % de HDN se presenta cuando se utilizó el catalizador NiMo (CAT-MC-NiMo-6) preparado por el método combinado. Sin embargo, es conocido que % de carga metálica de los catalizadores comerciales es por lo menos 3 veces mayor a las cargas metálicas de los preparados por el método de intercambio Iónico.

Para ilustrar los % de remoción de contaminantes en función de la concentración de carga metálica presente en los catalizadores se presentan las figuras 41 y 42.

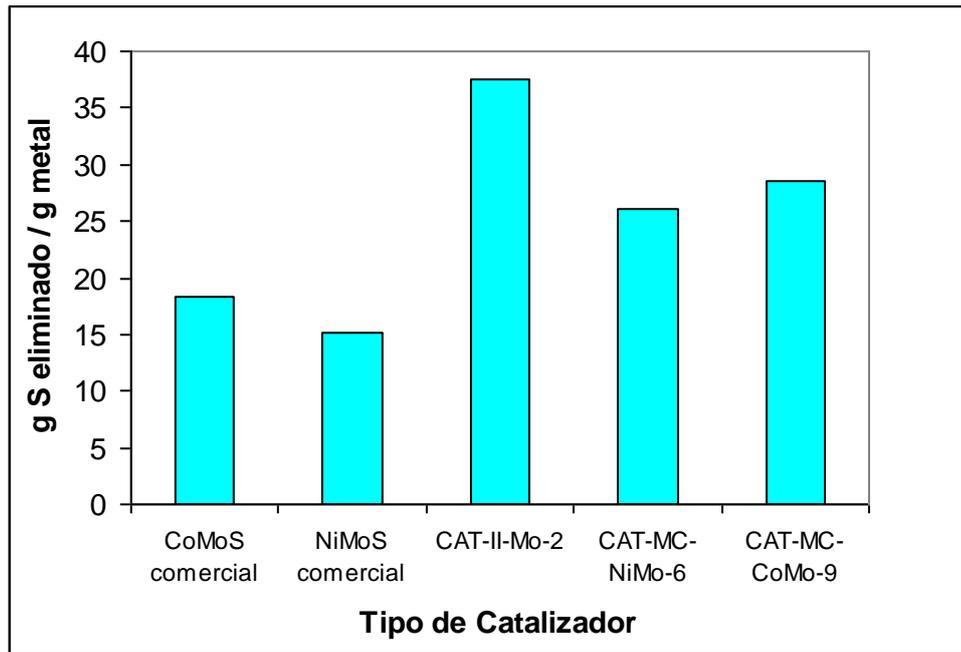


Figura 41. Cantidad de Azufre eliminado por carga metálica de catalizadores comerciales y preparados por el intercambio iónico, para el HVGO @ 380 °C

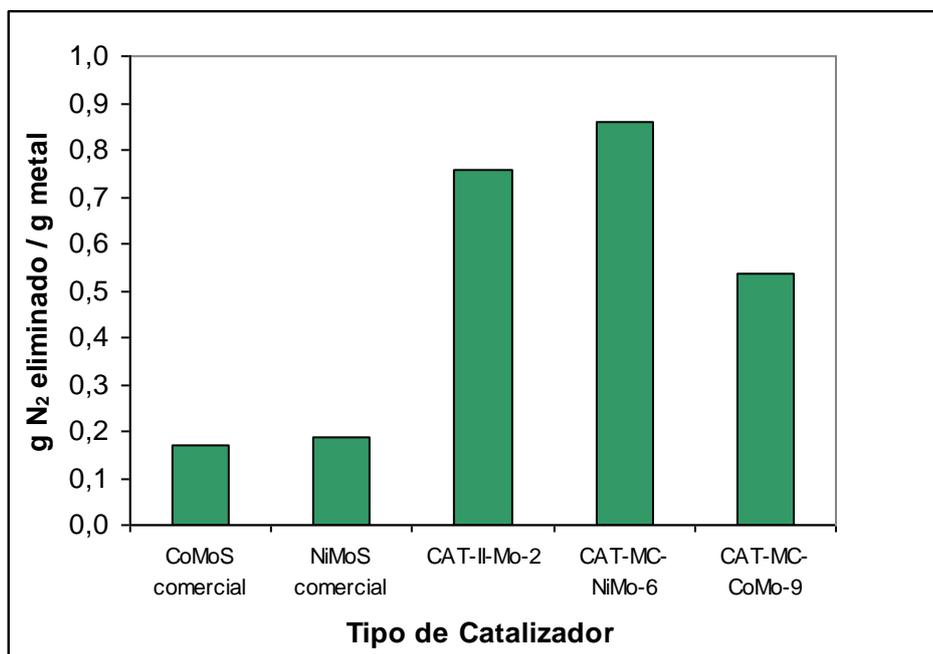


Figura 42. Cantidad de Nitrógeno eliminado por carga metálica de catalizadores comerciales y preparados por el intercambio iónico, para el HVGO @ 380 °C

A partir de estos resultados se observa que los catalizadores preparados por el método de intercambio iónico poseen mayor capacidad de remoción de contaminantes por cantidad de carga metálica presente, que los catalizadores comerciales; presentando la mayor actividad para las reacciones de HDS el CAT-II-Mo-2, aproximadamente 38 g de S eliminado por g de metal (fig.41). Así mismo para las reacciones de HDN, el CAT-MC-NiMo-6 presenta 0.9 g de N₂ eliminado por g de metal.

La alta actividad de los catalizadores preparados mediante intercambio iónico, se atribuye a una alta dispersión de la fase activa, logrando tamaño de partículas menores a los 5 nm, tal como se presume en el análisis de microscopía. Además, en la preparación de este tipo de catalizador se utilizan cargas metálicas bajas menores a las utilizadas en los catalizadores comerciales (8-11% Mo), y con altos rendimientos catalíticos.

CONCLUSIONES

1. Los catalizadores preparados por el método de intercambio iónico poseen mayor capacidad de remoción de contaminantes por cantidad de carga metálica presente, que los catalizadores comerciales
2. Los catalizadores Bimetálicos en base a níquel como metal promotor, favorecen las reacciones de HDN de los gasóleos.
3. La alta actividad de los catalizadores preparados mediante intercambio iónico, se atribuye a una alta dispersión de la fase activa, logrando tamaño de partículas menores a los 5 nm.
4. La capacidad máxima de molibdeno intercambiable con el gel de sílice modificado es de un valor aproximado al 4 % p/p, % mayores a este valor, favorecen las formaciones aglomerados de mayor tamaño de partícula que afecta la dispersión de la fase activa y disminuyen en consecuencia la actividad del catalizador.
5. Los productos obtenidos de las reacciones de HDT, evidenciaron cambios composicionales en su estructura, aumentando la concentración de fracciones más livianas por el efecto del hidrocrqueo de las moléculas de alto peso molecular.
6. Los bajos % de N₂ eliminados con respecto a los % de S eliminado demuestran la presencia de estructuras más complejas en los compuestos nitrogenados y la poca reactividad de estos. Lo que indica que para favorecer las reacciones de HDN se deben aplicar condiciones de mayor severidad.

7. Comparando la influencia de la alimentación en las reacciones de HDT, se concluye que a medida que aumenta la temperatura de ebullición de la carga disminuye el % de remoción de contaminantes.

8. El gasóleo proveniente del craqueo térmico de los residuos de atmosférico y de vacío, presenta la mayor cantidad de contaminantes en su estructura, y por su naturaleza requiere de condiciones más severas de operación que las cargas vírgenes con temperaturas de ebullición similar, para las reacciones de HDT.

RECOMENDACIONES

1. Evaluar los catalizadores Mo, NiMo y CoMo en las reacciones de HDT en un sistema de reactor tipo continuo (escala piloto), de manera de obtener la siguiente información:
 - ✓ Actividad del catalizador en función del tiempo de operación (desactivación).
 - ✓ Influencia de otras variables de proceso como la presión de operación sobre todo en las reacciones de HDN.

2. Durante la realización de este estudio se detectaron algunos parámetros que pueden complementar este proyecto de investigación:
 - ✓ Realizar el análisis SARA (Saturados, aromáticos, Resinas y Asfaltenos), a las cargas y los productos de manera de determinar la selectividad del catalizador.
 - ✓ Determinar la cantidad de nitrógeno Básico y no Básico de los compuestos presentes en los gasóleos y estudiar la influencia de estos en la actividad del catalizador.
 - ✓ Preparar una mezcla típica de gasóleos de alimentación a la unidad de FCC y aplicar el estudio de las reacciones de HDT utilizando estos catalizadores.

3. Estudiar la aplicación de otros soportes por ejemplo la ZEPEOLITA, que permita un % mayor al 4 % de iones molibdeno intercambiable, y estudiar estos sólidos en las reacciones de HDT.

4. Estudiar la incorporación por el método de intercambio iónico de otros metales por ejemplo Tusteno y estudiar su aplicación en las reacciones de HDT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ J.V. Babich, J.A. Moulijn. "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery stream". Fuel **2003**, 82, 607-631.
- ² James G. Speight. "The Chemistry and Technology of Petroleum". 2da Ed. Marcel Decker,ew Cork, **1991**.
- ³ Ketjen. "Hidrotreatment catalyst".
- ⁴ Gary, J.; Handwerk, G. "Petroleum refining, Technology and Economics", **1988**.
- ⁵ Ramírez, M. M., Rev. Soc. Venezolana de Catálisis **1998**, 12.
- ⁶ J. Ancheyta, P. Morales, G. Betancourt, G. Centeno, G. Marroquin, and J.A Muños. "Individual Hydrotreating of FCC feed components". Energy & Fuels **2004**, 18, 1001-1004.
- ⁷ Topsoe, H. "Hydrotreating Catalysis . Science and Tech.". Springer **1996**.
- ⁸ Seminario de Actualización en Procesos de Refinación. PDVSA Intevep, **2000**.
- ⁹ SHELL INTERNATIONAL PETROLEUM. "HDT/HDS Process Guide". Tercera Edición, **1988**.
- ¹⁰ J. Pazos. "Estudio Cinético de la Hidrodesulfuración sobre Catalizadores de CoMo/Al₂O₃" **1986**.
- ¹¹ J. R. Katzer. "Catalysis Reviews" **1980**.
- ¹² Ho, T.C. "Hydrodenitrogenation Catalysis". Catal. Rev. Sci. Eng., **1988**, 117-160.

-
- ¹³ Uchytíl, J., Jakubicková, E., Kraus M., *J Catal.* **1980**, 64, 143.
- ¹⁴ Fish R., Komlenic J. J., *Anal Chem* **1988**, 56, 510.
- ¹⁵ T. F. Yen. “The Role of Trace Metals in Petroleum”. T.F.Yen Ed., Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, **1975**.
- ¹⁶ Sanford, E. “Conradson Carbon Residue Conversion During Hydrocracking of Athabasca bitumen: catalyst, mechanism and deactivation” *Energy & Fuels* **1995**, 9.
- ¹⁷ García, W.; Galiasso, R.; Kizer, O. “INTEVEP Catalyst Performance for Pretreatment of Different VGO’s as FCC Feed”, **1985**.
- ¹⁸ V. Santes, J. Herbert, M. Cortez, R. Zárate, L. Diaz and B. Medellín. “Hydrotreating Activity of Heavy Gasoil over NiMo/ λ -Al₂O₃-TiO₂”. *Petroleum Science and Technology* **2004**, 22 (1 y 2), 103-117.
- ¹⁹ R. Silva, C. Caldero, J. Melo, J. Domínguez, A. Vázquez. “Síntesis, caracterización y comparación de las propiedades catalíticas de NiMo/Ti-MCM-41 y NiW/Ti-MCM-41 para HDS de tiofeno y HVGO”. *Catálisis Today* **2004**, 98, 123-129.
- ²⁰ M. Rodríguez and J. Ancheta. “Modeling of HDS, HDN and HDA in a HVGO Hydrotreater”. *Energy and Fuels* **2004**, 18 (3), 789-794.
- ²¹ Ancheta, J et al. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 120.

-
- ²² Toulhoat, H., Raybaud, P., Kasztelan, S., Kresse, G., Hafner, J., Symposium on Advances and Applications of Computational Chemical Modeling to Heterogeneous Catalysis **2003**.
- ²³ Bartholomew, C.H., Agrawal, P.K., Katzer, J.R., Advances in Catálisis **1982**, 31, 136-142.
- ²⁴ Roark R., Kohler S., Ekerdt J. Catal Lett. **1992**, 16, 71-77.
- ²⁵ Bachelier M., Tilliette M., Duchet J and Cornet D. Journal Catalysis **1982**, 76, 300-315.
- ²⁶ L. Diaz, J. Herbert, M. Cortez, R. Zárate, V. Santes and G.Hernandez. "Heavy Gas Oil Hydrotreating over NiMo on Alumina and Alumina-Silica". Petroleum Science and Technology **2004**, 22 (1 y 2), 141-155.
- ²⁷ Smith "Reactores".
- ²⁸ P.Salermo, S. Mendioroz, A. López. "Al-Pillared montmorillonite-based NiMo Catalysts for HDS and HDN of gas-oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation". Catalysis Applied **2004**, 259, 17-28.
- ²⁹ Schwars J, Contescu C and Contescu A. Chemical Rev. **1995**, 95, 477-510.
- ³⁰ Chao K., Chen Y., Liu P., Yang C. and Ko, A. "(TOCAT 4) Fourth Tokio Conference on Advanced Catalyst Science and Technology **1968**,O-A17.
- ³¹ Gómez R. Tesis Doctoral. Univ. Claude Bernard, Lyon-Francia, **1972**.
- ³² H. Beuther, O.a. Larson, A.J. Perrota "Catalysis Desactivation". Ed. Elseiver, Ámsterdam **1980**, 271.
- ³³ Patente Exxon, US. 3,531,398. **1975**.

-
- ³⁴ H. Hallie. Oil & Gas Journal., **1982**, 69.
- ³⁵ G.C. Stevens, T. Edmonds, . Journal Catálisis **1975**, 33, 350.
- ³⁶ Tenatarov et al. Int. Chem. Eng. **1972**, 12 (1), 85.
- ³⁷ J.t. Richardson. Ind. Eng. Chem. (Fund) **1984**, 3, 154.
- ³⁸ R.M. Friedman, R.i. Declereck-Grimes, J.J. Fripiat. J. of Electron Spectroscopy and Related Pheneomems **1974**, 5, 437.
- ³⁹ Leal, O., Bolívar, C., Ovalles, C., García J. and Espidel Y., Inorg. Chem. Acta 240, **1995**, 183-189.
- ⁴⁰ Angelisabel Guernica. TEG (en curso). UCV, Caracas-Venezuela.
- ⁴¹ Berhault, G., Mehta, A., Pavel, A., Yang. J., J. Catal. **2001**, 198, 9-19.
- ⁴² Mónica Martí. TEG. “Síntesis de nanopartículas Mono y Bimetálicas en Base A Ni, Co y Mo”. UCV, Caracas-Venezuela. **2007**.
- ⁴³ Departamento de Proceso Mejorador SINCOR Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui. **2007**.
- ⁴⁴ Schulz H, Schon M, Rahman, “Studies in Surface Science and Catalysis”, Catalytic Hydrogenation, a Modern Approach **1986**, 27, 204.