

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA



**ACTIVIDAD DE CATALIZADORES EN BASE A Co-Mo y Ni-Mo SOPORTADOS POR  
OXIDOS INORGANICOS MODIFICADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Doris  
Tillero B, para optar al título  
de Licenciado en Química

Caracas, Mayo del 2011

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "**Actividad de catalizadores en base a Co-Mo y Ni-Mo soportados por óxidos inorgánicos modificado con compuestos orgánicos**". Presentado por la Br. Doris Tilleró B, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Prof. Carmelo Bolívar  
(Director)

---

Dra. Mireya Rincón de Goldwasser  
(Jurado)

---

Dr. Paulino Betancourt  
(Jurado)

Yo Profesor(a) Carmelo Bolívar, Investigador(a) del Laboratorio 141 del Centro de Catálisis de Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**“ACTIVIDAD DE CATALIZADORES EN BASE A Co-Mo y Ni-Mo SOPORTADOS  
POR OXIDOS INORGANICOS MODIFICADOS CON COMPUESTOS ORGANICOS”**

Que presenta la Br. Doris Tillerio B, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio ó Centro de Investigación de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2010 y 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo del 2011

---

Prof. Carmelo Bolívar  
(Director)

## **AGRADECIMIENTOS**

---

En primer lugar quiero agradecer a mí amado Dios por hacer posible el logro de esta meta, por darme salud, fortaleza, sabiduría, entusiasmo, paciencia, por levantarme cuando lo necesite y sobre todo por estar conmigo en cada momento de mi vida dándome su infinito amor y fidelidad. A mis amados padres Reina y Rafael por ser mi guía, mi apoyo, por su paciencia, por su amor incondicional y por estar en cada momento de mi vida. A pesar de ser única hija mi Dios me bendijo dándome una primita hermosa Doriangel que es mi hermanita gracias mi princesita por ser especial y por siempre hacerme sonreír, a mi gran amiga Joanne que también es mi hermanita, por estar cuando lo necesite, por darme tu apoyo y amistad incondicional. Agradezco a mi tía Luisa y a mi prima Katty que en todo momento estuvieron a mi lado y por su cariño.

También agradezco a la Universidad Central de Venezuela por la excelente formación académica que imparte; a mi querido tutor Carmelo Bolívar por sus sabios consejos, apoyo, cariño, por su paciencia y por los conocimientos que me impartió durante este tiempo; a mi querida Profe y amiga Mary Lorena por su cariño y por estar cuando la necesite. A mis queridos compañeros de laboratorio 141: Clarimar por tu amistad, apoyo, por tus consejos y por guiarme cuando lo necesite mil gracias Clari, a los chicos Juan Pablo y Luis, gracias por su ayuda; a Johanny y Max que estuvieron en todo momento, gracias chicos los voy a extrañar. A Doménico por tu amistad y apoyo. Durante mis años de estudio conocí gente maravillosa que aprecio muchísimo y doy gracias a Dios por tenerlos como amigos: Sheerly eres una gran amiga y fuiste un gran apoyo, Nataly, Nieves, Rosana, Claudita, Mariaka, Claudia, Eduardo, Neomar, Alexandra, Mery, Carluvy, Nallybe, Lina, Manuel, Daniel. Y por último, a la empresa TOTAL OIL por el financiamiento del proyecto P06 “sílices modificadas y su aplicación como soportes de catalizadores nanodispersos” a través de la LOCTI y al CDCH de la UCV-Proyecto de Grupo 03.00.6552.2006 y a todos aquellos que de una o de otra forma ayudaron a la realización de este trabajo especial de grado.

En la actualidad los destilados pesados del petróleo presentan un alto contenido de hidrocarburos que poseen heteroátomos en su estructura, como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales los cuales constituyen agentes contaminantes, principalmente para el medio ambiente, debido a esta problemática la industria del refino a nivel internacional requiere de tecnologías más eficientes para eliminar gran parte de estos contaminantes, lo que ha generado un creciente interés en el diseño de catalizadores más selectivos y activos para procesos de hidrotratamiento (HDT) de crudos.

En el presente trabajo de grado se sintetizaron catalizadores en base a Mo, NiMo y CoMo mediante un método de intercambio iónico, soportado sobre alúmina modificada con  $\gamma$ -aminopropiltrióxido. Los precursores catalíticos fueron activados empleando como agente sulfurante disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) con una composición definida de  $\text{H}_2/\text{CS}_2$ . El material carbónico generado in situ, proveniente de la descomposición térmica del agente modificante, actuó como soporte, mejorando la dispersión de la fase metálica y minimizó la interacción directa entre el metal y la  $\gamma$ -alúmina. La modificación del soporte permitió que aproximadamente un 4% de fase metálica fuera depositada en el soporte, siendo este valor 3 veces menor a la carga metálica que poseen los catalizadores industriales utilizados actualmente por la industria de refinación.

La caracterización del soporte y los catalizadores sintetizados fueron realizadas mediante el uso de área específica, espectroscopia de infrarrojo y análisis termogravimétrico. Se determinó la conversión de los catalizadores sintetizados en el proceso de hidrotratamiento de gasóleos de vacío (HVGO y VGO). Los productos de la reacción de HDT del HVGO y VGO fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: densidad, viscosidad, análisis elemental de azufre y destilación simulada.

Los catalizadores NiMo y CoMo mostraron una mayor actividad por gramo de fase metálica en comparación con el catalizador comercial. Los catalizadores CoMo mostraron ser mas eficientes y activos para la HDS del HVGO y VGO que los catalizadores NiMo. Los catalizadores sintetizados además mejoraron notablemente algunas de las propiedades físicas de los gasóleos, obteniéndose una disminución en la viscosidad y densidad, mayor gravedad API y un aumento del porcentaje de destilado para la producción de nafta, diesel, kerosén y gasóleo.

---

**INDICE GENERAL**


---

	<b>Pág.</b>
<b>Índice General</b>	Vii
<b>Índice de Figura</b>	Xiii
<b>Índice de Tablas</b>	Xvii
<b>Capítulo I. Introducción</b>	19
<b>Capítulo II. Revisión Bibliográfica</b>	21
2.1 Hidrotratamiento	21
2.1.1 Hidrodesulfuración	23
2.1.2 Hidrodesnitrogenación	25
2.2 Catalizadores de hidrotratamiento	27
2.3 Modelos de estructurales que podrían explicar la actividad de los catalizadores HDS	29
2.3.1 Modelo de sinergia por contacto o control remoto	29
2.4 Factores que desactivan los catalizadores de HDS	30
2.4.1 Segregación del promotor	30
2.4.2 Sinterización	30
2.4.3 Deposición de metales y coque	31
2.5 Variables del proceso de HDS	31
2.5.1 Presión parcial de hidrogeno	32
2.5.2 Velocidad espacial	32
2.5.3 Temperatura de reacción	32
2.5.4 Vida del catalizador	33
2.5.5 Efecto de la carga o materia prima	34

**Índice General** (continuación)

2.6 Tipos de soportes empleados en los catalizadores de HDT	35
2.6.1 Alúmina	35
2.6.2 Gel de sílice	35
2.6.3 Modificación de la superficie del soporte con el agente modifi- ficante $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano	38
2.7 Técnicas de caracterización de los sólidos	39
2.7.1 Espectroscopia de infrarrojo	39
2.7.2 Fisisorción de nitrógeno: área BET	40
2.7.3 Análisis termogravimétrico	41
2.8 Técnicas de caracterización de los gasóleos de vacío	41
2.8.1 Densidad y gravedad API	41
2.8.2 Viscosidad	42
2.8.3 Análisis de azufre mediante Piro-fluorescencia	43
2.8.4 Destilación Simulada	44
<b>Capítulo III. Antecedentes</b>	<b>45</b>
<b>Capítulo IV. Objetivos</b>	<b>46</b>
4.1 Objetivo General	46
4.2 Objetivos específicos	46
<b>Capítulo V. Metodología experimental</b>	<b>47</b>
5.1 Preparación de los catalizadores	47
5.1.1 Modificación del soporte	47
5.1.2 Caracterización del soporte	48
5.1.2.1 Espectroscopia de IR-TF	48

**Índice General** (continuación)

5.1.2.2	Análisis de IR	48
5.1.2.3	Superficie específica	49
5.1.2.4	Análisis textural	50
5.1.2.5	Cuantificación de los grupos aminos en el soporte modificado	50
5.1.2.6	Análisis termogravimétrico	51
5.1.3	Preparación de los precursores catalíticos	53
5.1.3.1	Composición de los precursores catalíticos	54
5.2	Catalizador comercial	55
5.3	Activación de los precursores catalíticos	55
5.3.1	Caracterización de los catalizadores	56
5.3.1.1	Análisis termogravimétrico	56
5.4	Reacción de HDT de los gasóleos de vacío	62
5.4.1	Caracterización de los gasóleos vacío antes y después de la reacción de HDT	63
5.4.1.1	Determinación de azufre	63
5.4.1.2	Determinación de la densidad	64
5.4.1.3	Determinación de la viscosidad	64
5.4.1.4	Destilación simulada	64
5.5	Caracterización del HVGO antes de la reacción de HDT	65
5.5.1	Destilación simulada del HVGO	65
5.6	Caracterización del VGO antes de la reacción de HDT	66
5.6.1	Destilación simulada del VGO	66
<b>Capítulo VI. Resultados y discusión</b>		<b>68</b>
6.1	Reacciones de HDT de HVGO empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo	68
6.1.1	Análisis de viscosidad y gravedad API	69

**Índice General** (continuación)

6.1.2 Estudio de la conversión para los catalizadores en base a sulfuros de NiMo soportados por $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hacia la reacción de HDS	70
6.1.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores NiMo hacia la producción de combustibles	72
6.2 Estudio del efecto del soporte en la reacción de HDT del HVGO empleando catalizadores NiMo	74
6.2.1 Análisis de viscosidad y gravedad API	74
6.2.2 Estudio de la conversión para los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ) CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ) hacia la reacción de HDT	75
6.2.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CA (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ) hacia la producción de combustible	77
6.3 Reacciones de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo	78
6.3.1 Análisis de viscosidad y gravedad API	78
6.3.2 Estudio de la conversión para los catalizadores en base a sulfuros de CoMo soportados por $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hacia la reacción de HDS	79
6.3.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CoMo hacia la producción de combustibles	81
6.4 Estudio de la influencia del soporte en la conversión de HDS del HVGO empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo	82
6.4.1 Análisis de viscosidad y gravedad API	83
6.4.2 Estudio de la conversión para los catalizadores CA (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) hacia la reacción de HDS del HVGO	84
6.4.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CA (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) hacia la producción de combustible	85
6.5 Reacciones de HDT de VGO empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo	86
6.5.1 Análisis de viscosidad y gravedad API	87

**Índice General** (continuación)

6.5.2 Estudio de la conversión hacia la reacción de HDS del VGO empleando catalizadores NiMo soportados por $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88
6.5.3 Estudio de la selectividad para la serie de catalizadores NiMo hacia la producción de combustibles	90
6.6 Estudio del efecto del soporte en la reacción de HDT del VGO empleando catalizadores NiMo	91
6.6.1 Análisis de viscosidad y gravedad API	91
6.6.2 Estudio de la conversión hacia la reacción de HDS del VGO para los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ) CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	92
6.6.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CA (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ) hacia la producción de combustible	92
6.7 Reacciones de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo	93
6.7.1 Análisis de viscosidad y gravedad API	94
6.7.2 Estudio de la conversión para los catalizadores en base a sulfuros de CoMo soportados por $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hacia la reacción de HDS	95
6.7.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CoMo hacia la producción de combustibles	96
6.8 Estudio de la influencia del soporte en la conversión de HDS del VGO empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo	98
6.8.1 Análisis de viscosidad y gravedad API	98
6.8.2 Estudio de la conversión para los catalizadores CA (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) hacia la reacción de HDS del VGO	99
6.8.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) hacia la producción de combustible	99
6.9 Estudio de la conversión para los catalizadores sintetizados soportado por alúmina de la reacción HDS del HVGO y VGO	100
6.10 Conversión para los catalizadores NiMo y CoMo en la reacción HDS del HVGO y VGO	102

**Índice general** (continuación)

<b>Capítulo VII. Conclusiones</b>	103
<b>Capítulo VII. Referencia Bibliográficas</b>	104

---

**INDICE DE FIGURAS**


---

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de HDS del Tiofeno	25
<b>Figura 2.</b> Deshidronitrogenación de la piridina	26
<b>Figura 3.</b> Hidrodesnitrogenación de la quinolina	27
<b>Figura 4.</b> Estructura de la fase activa de los catalizadores CoMo según el modelo de la sinergia por contacto	29
<b>Figura 5.</b> Estructura del gel de sílice	36
<b>Figura 6.</b> Estructura molecular del gel de sílice	37
<b>Figura 7.</b> Reacción de condensación del gel de sílice con $\gamma$ -APS	38
<b>Figura 8.</b> Estructura del gel de sílice modificada	39
<b>Figura 9.</b> Esquema del equipo Piro-fluorescencia utilizado para determinar la concentración de azufre en una muestra líquida	44
<b>Figura 10.</b> Montaje para la modificación del soporte	47
<b>Figura 11.</b> Espectro de IR-TF de la $\gamma$ -alúmina sin modificar	48
<b>Figura 12.</b> Espectro de IR-TF de la $\gamma$ -alúmina modificada	49
<b>Figura 13.</b> Termograma de la $\gamma$ -alúmina sin modificar	52
<b>Figura 14.</b> Termograma de la $\gamma$ -alúmina modificada	53
<b>Figura 15.</b> Equipo del sistema de sulfuración	56
<b>Figura 16.</b> Termograma correspondiente al catalizador CA(Co <sub>20</sub> Mo <sub>80</sub> )	58
<b>Figura 17.</b> Termograma correspondiente al catalizador CA(Co <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	58
<b>Figura 18.</b> Termograma correspondiente al catalizador CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	59
<b>Figura 19.</b> Termograma del catalizador CA(Mo <sub>100</sub> )	60
<b>Figura 20.</b> Termograma del catalizador CA(Ni <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	61
<b>Figura 21.</b> Termograma del catalizador CA(Ni <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	61
<b>Figura 22.</b> Termograma del catalizador CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	62

**Índice de figuras** (continuación)

<b>Figura 23.</b> Montaje del reactor batch para la reacción de HDS del HVGO y VGO	63
<b>Figura 24.</b> Destilación simulada del HVGO	66
<b>Figura 25.</b> Destilación simulada del VGO	67
<b>Figura 26.</b> Viscosidad y gravedad API del HVGO después de la reacción HDT empleando la serie de catalizadores NiMo y el catalizador comercial	69
<b>Figura 27.</b> Representación grafica de la conversión para la HDS del HVGO obtenido con los catalizadores NiMo y el catalizador comercial en función de la relación atómica	71
<b>Figura 28.</b> Distribución de fracciones de productos del HVGO antes y después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuro de Mo y NiMo	73
<b>Figura 29.</b> Viscosidad y gravedad API del HVGO después de la reacción HDT para los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	75
<b>Figura 30.</b> Comparación de la conversión para la reacción de HDT del HVGO para los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	76
<b>Figura 31.</b> Distribución de fracciones de productos del HVGO antes y después de la reacción de HDT de los catalizadores CA (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	77
<b>Figura 32.</b> Viscosidad y gravedad API del HVGO después de la reacción HDT utilizando la serie de catalizadores CoMo y el catalizador Comercial	79
<b>Figura 33.</b> Representación grafica de la conversión para la HDS del HVGO para los catalizadores CoMo y el catalizador comercial en función a la relación atómica	80
<b>Figura 34.</b> Distribución de productos del HVGO antes y después de la reacción de HDS empleando catalizadores en base a sulfuro de CoMo	82

## Índice de Figuras (continuación)

<b>Figura 35.</b> Viscosidad y gravedad API del HVGO después de la reacción HDT utilizando la serie de los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	83
<b>Figura 36.</b> Comparación de la conversación para la HDS del HVGO para los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	85
<b>Figura 37.</b> Distribución de productos del HVGO antes y después de la reacción de HDT para los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	86
<b>Figura 38.</b> Viscosidad y gravedad API del VGO después de la reacción HDT utilizando la serie de catalizadores NiMo y el catalizador Comercial	88
<b>Figura 39.</b> Representación grafica de la conversión para la HDS del VGO para los catalizadores NiMo y el catalizador comercial en función de la relación atómica	89
<b>Figura 40.</b> Distribución de productos del VGO antes y después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuro de Mo y NiMo	90
<b>Figura 41.</b> Viscosidad y gravedad API del VGO después de la reacción HDT utilizando la serie de los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ) CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	91
<b>Figura 42.</b> Comparación de la conversación para la HDS del VGO para los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	92
<b>Figura 43.</b> Distribución de productos del VGO antes y después de la reacción de HDT para los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	93
<b>Figura 44.</b> Viscosidad y gravedad API del VGO después de la reacción HDT utilizando la serie de catalizadores CoMo y el catalizador Comercial	94

**Índice de Figuras** (continuación)

<b>Figura 45.</b> Representación grafica de la conversión para la HDS del VGO para los catalizadores CoMo y el catalizador comercial en función a la relación atómica	96
<b>Figura 46.</b> Distribución de productos del VGO antes y después de la reacción de HDS empleando catalizadores en base a sulfuro de CoMo	97
<b>Figura 47.</b> Viscosidad y gravedad API del VGO después de la reacción HDT utilizando la serie de los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	98
<b>Figura 48.</b> Comparación de la conversión para la HDS del VGO para los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) , CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	99
<b>Figura 49.</b> Distribución de productos del VGO antes y después de la reacción de HDT para los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	100
<b>Figura 50.</b> Representación grafica de la conversión para la HDS del HVGO y VGO para los catalizadores CoMo en función a la relación atómica	101
<b>Figura 51.</b> Representación grafica de la conversión para la HDS del HVGO y VGO para los catalizadores NiMo en función a la relación atómica	101
<b>Figura 52.</b> Conversión para la reacción de HDS del HVGO y VGO para los catalizadores NiMo y CoMo soportados sobre alúmina	102

---

**INDICE DE TABLAS**


---

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Compuesto aromáticos y heteroatomos asociado presente en Crudo y en fracciones	22
<b>Tabla 2.</b> Clasificación del petróleo según la gravedad API	42
<b>Tabla 3.</b> Propiedades texturales del soporte antes y después de la modificación	27
<b>Tabla 4.</b> Grupos NH <sub>2</sub> por nm <sup>2</sup> de superficie del soporte	50
<b>Tabla 5.</b> Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico	51
<b>Tabla 6.</b> Composición de los precursores catalíticos	54
<b>Tabla 7.</b> Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando Como agente sulfarante disulfuro de carbono	55
<b>Tabla 8.</b> Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico	57
<b>Tabla 9.</b> Condiciones para la reacción de HDT de gasóleos de vacio	62
<b>Tabla 10.</b> Propiedades fisicoquímica del HVGO antes de la reacción HDT	65
<b>Tabla 11.</b> Propiedades físicoquímica del VGO antes de la reacción HDT	66
<b>Tabla 12.</b> Propiedades fisicoquímica del HVGO después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo soportado sobre $\gamma$ -alúmina	68
<b>Tabla 13.</b> Conversión para la reacción de HDS del HVGO para los catalizadores NiMo	70
<b>Tabla 14.</b> Algunas características de los principales productos obtenidos durante los procesos de refinación	72
<b>Tabla 15.</b> Propiedades físicas del HVGO después de la reacción HDT con los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	74
<b>Tabla 16.</b> Conversión de los catalizadores CA(Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ), CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> ) En la reacción de HDS del HVGO	75
<b>Tabla 17.</b> Característica texturales de los soportes modificados con el agente $\gamma$ -APS	77

## Índice de tablas (continuación)

<b>Tabla 18.</b> Propiedades fisicoquímica del HVGO después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo soportado sobre $\gamma$ -alúmina	78
<b>Tabla 19.</b> Conversión de los catalizadores CoMo en la reacción de HDS del HVGO	79
<b>Tabla 20.</b> Propiedades físicas del HVGO después de la reacción HDT empleando los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	83
<b>Tabla.21</b> Conversión de los catalizadores CA(Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ), CG (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> ) en la reacción de HDS del HVGO	84
<b>Tabla 22.</b> Propiedades fisicoquímica del VGO después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo soportado sobre $\gamma$ -alúmina	87
<b>Tabla 23.</b> Conversión de los catalizadores NiMo en la reacción de HDS del VGO	88
<b>Tabla 24.</b> Propiedades fisicoquímica del VGO después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo soportado sobre $\gamma$ -alúmina	94
<b>Tabla 25.</b> Conversión de los catalizadores CoMo en la reacción de HDS del VGO	95

**CAPITULO I*****Introducción***

La creciente preocupación por el ambiente ha originado que los procesos de hidrotratamiento de las fracciones del petróleo sean actualmente claves en la industria del refino. El término de hidrotratamiento (HDT) se utiliza comúnmente para referirse a la eliminación de heteroátomos de cargas, principalmente azufre (HDS) y nitrógeno (HDN) sin alterar apreciablemente el intervalo de temperatura de ebullición de la alimentación <sup>[1]</sup>.

Son varias las razones por las cuales es necesario tratar el petróleo bruto y las fracciones de crudo derivadas del mismo, una de ellas es eliminar los compuestos sulfurados presentes en los mismos; debido a que la presencia de azufre afecta la actividad y selectividad de los catalizadores utilizados en los diferentes procesos aguas abajo <sup>[2]</sup>. El azufre presente en los combustibles contribuye significativamente a las emisiones de gases contaminantes como el SO<sub>2</sub>, la oxidación del dióxido de azufre produce óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) precursores del ácido sulfúrico, responsable de las lluvias ácidas.

En el 2009, la Unión Europea acordó que el límite máximo permisible para el contenido de azufre en combustible fuese de 10 ppm <sup>[3]</sup>. Se justifica la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles, en principio, para controlar a los productores, debido a que es más fácil enfocar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera desde su origen. Es decir, en la actualidad se desea lograr la mejora inmediata de la calidad del aire mediante el mejoramiento de los combustibles. Una de las vías que se utiliza con la finalidad de lograr este objetivo es el hidrotratamiento (HDT) catalítico de combustibles, proceso mediante la cual se reduce el contenido de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en los combustibles, en presencia de hidrogeno y de un catalizador. También en este proceso se logra hidrogenar olefinas.

La severidad de las nuevas normas legislativas sobre emisiones agresivas al ambiente, ha incrementado el interés hacia el desarrollo de catalizadores más activos y selectivos utilizados en el proceso de HDT. Las posibilidades consideradas para el diseño de catalizadores más activos y selectivos para el proceso de HDT incluyen <sup>[4,5]</sup>:

- Modificación de la fase activa con aditivos.
- Modificación o cambio del soporte.
- Nuevos métodos de preparación.

El petróleo es un líquido oleoso bituminoso de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas. Se encuentra por lo general en grandes cantidades bajo la superficie terrestre y se emplea como combustible y materia prima para la industria química. El petróleo es de naturaleza hidrocarbonada y está constituido por una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos, se compone prácticamente de carbono e hidrogeno, aunque también suelen contener compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y trazas de algunos metales <sup>[6]</sup>. Las moléculas de hidrocarburos que lo componen son más complejas a medida que aumenta la gravedad API de las mismas. La consistencia varía desde un líquido tan poco viscoso como la gasolina hasta un líquido tan espeso que apenas fluye o en absoluto no fluye. Desde el punto de vista estructural están presentes en el crudo, en mayor o menor proporción, hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. Dado que en su formación tuvo lugar en una atmósfera reductora, anaeróbica, no se encuentran hidrocarburos olefinicos en su composición <sup>[7]</sup>.

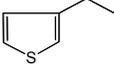
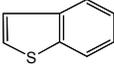
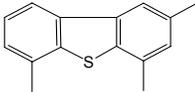
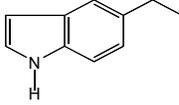
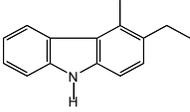
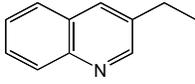
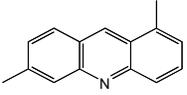
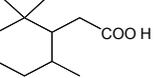
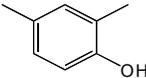
### **2.1- Hidrotratamiento (HDT)**

Es el principal proceso de depuración en una refinería. El hidrotratamiento es un proceso en el cual ocurren una serie de reacciones catalíticas en presencia de hidrógeno, tales como: hidrogenación e hidrogenólisis, en estas reacciones se saturan hidrocarburos insaturados y se eliminan heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno) y metales como vanadio y níquel.

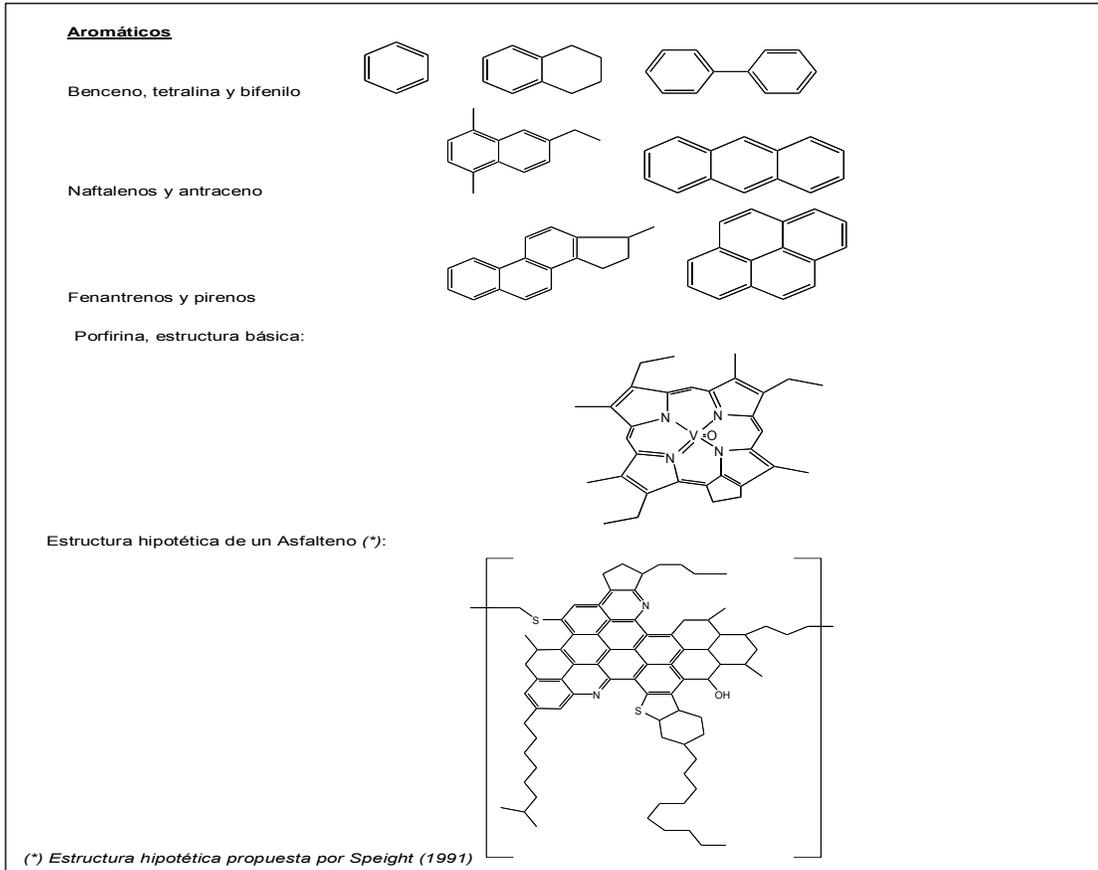
El HDT requiere de altas presiones de hidrogeno y altas temperatura, la conversión se realiza por lo general en un reactor de lecho fijo. Las reacciones que engloba el proceso de HDT son de hidrogenación, hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN), la hidrodeshidroxigenación (HDO) y la hidrodeshidrometalización (HDM) <sup>[8]</sup>. El HDT usualmente

implica un “pequeño cambio” en la distribución de moléculas de las fracciones tratadas. En La tabla 1 se observa algunas de las moléculas y heteroátomos presentes en las fracciones de petróleo.

**Tabla 1.** *Compuesto aromáticos y heteroátomos asociados presentes en crudo y en fracciones*<sup>[8]</sup>.

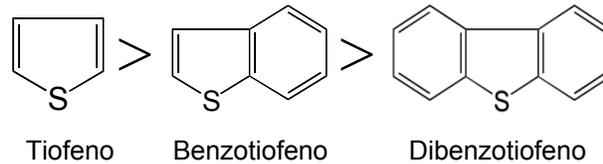
<b>Compuestos Sulfurados</b>			
Tioles (mercaptanos), sulfuros y disulfuros	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos			
			
<b>Compuestos Nitrogenados</b>			
Pirrol, indoles y Carbazoles			
Piridina, quinolinas y acridinas.			
<b>Compuestos Oxigenados</b>			
Furano, ácidos carboxílicos y Fenoles			

**Tabla 1.** *Compuesto aromáticos y heteroátomos asociados presentes en crudo y fracciones (continuación).*

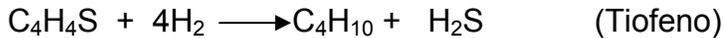
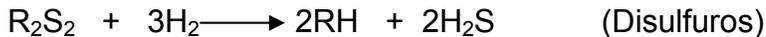
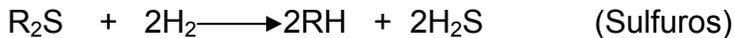
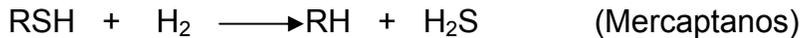


### 2.1.1 Hidrodesulfuración (HDS)

Es un proceso en donde se elimina el azufre que se encuentra en las fracciones de petróleo, luego de diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado catalítico [9]. La efectividad de dicho proceso depende en gran medida del tamaño de la molécula que contiene el átomo de azufre. El siguiente orden de reactividad ha sido reportado en la literatura para la familia de los tiofenos [8]:



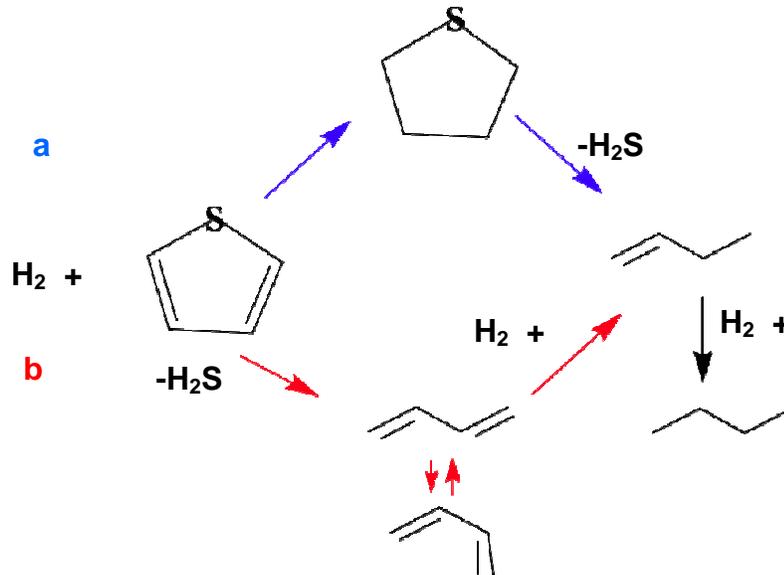
Las reacciones típicas de hidrodesulfuración para algunas familias de hidrocarburos presentes en crudo son las siguientes:



La reactividad de los sustratos frente a la hidrodesulfuración tiene una dependencia crítica con el tamaño y la estructura del compuesto organosulfurado. Se ha reportado que mientras más grande es la molécula, más bajo es el porcentaje de desulfuración alcanzado y que grupos sustituyentes adyacentes al átomo de azufre generalmente retardan la hidrodesulfuración, mientras que los grupos sustituyentes distantes del átomo de azufre generalmente incrementan la reactividad del sustrato. Estos mismo sustituyentes en posiciones adyacentes al átomo de azufre disminuye la reactividad debido a efecto estéricos <sup>[8]</sup>.

Los mecanismos más aceptados para la HDS de los compuestos organosulfurados, son el de desulfuración directa y el de hidrogenación, en el primero se propone que el clivaje del enlace C-S ocurre por una ruptura directa del enlace C-S (b) y en el segundo se propone que la HDS ocurre por una vía de reacción en la cual el compuesto organosulfurado es inicialmente hidrogenado y luego desulfurado (a).

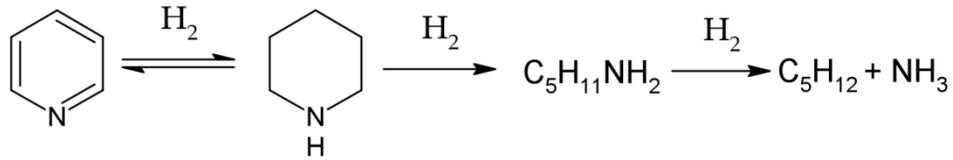
En la figura 1 se muestra el esquema para la reacción de HDS del tiofeno y se puede observar que existen dos posibles vías de reacción (a y b). La selectividad de la reacción es establecida por las condiciones de reacción bajo las cuales se lleva a cabo<sup>[8,10]</sup>.



**Figura 1.** Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de HDS del tiofeno<sup>[8,10]</sup>

### 2.1.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)

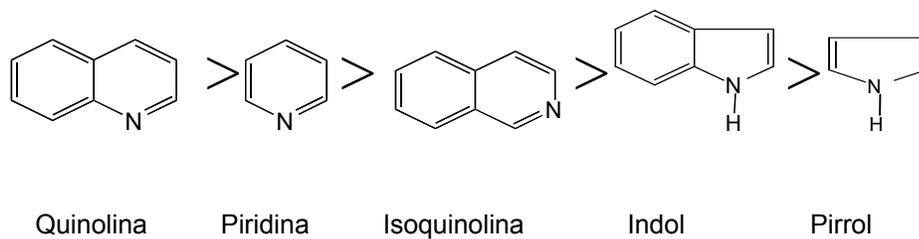
El proceso de hidrodesnitrogenación es más difícil en comparación con el de hidrodesulfuración en el caso de compuestos aromáticos en general, previamente debe ocurrir la hidrogenación del anillo nitrogenado para luego ocurra el clivaje del enlace C-N, como se ve representado en la figura 2. En el proceso de HDN los productos obtenidos son hidrocarburos y amoníaco.



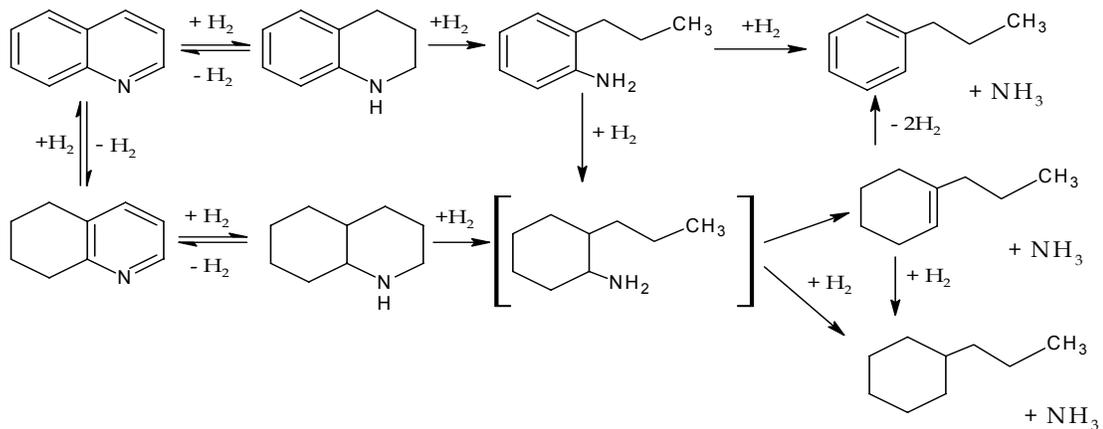
**Figura 2.** Deshidronitrogenación de la piridina

Es evidente que las condiciones de presión y temperatura para este proceso son más severas. El grado de hidrogenación se ve afectado por el equilibrio termodinámico de la hidrogenación. Las reacciones de hidrogenación poseen constantes de velocidad mayores que la hidrogenólisis, lo que implica que constituyen el paso límite de la reacción <sup>[11]</sup>.

Bajo condiciones de HDN, la hidrogenación de anillos aromáticos está ligeramente favorecida termodinámica, en comparación con la saturación del anillo nitrogenado; pero ellos son hidrogenados más rápidamente debido a factores cinéticos. Estudios realizados han establecido el siguiente orden de reactividad para diversos anillos nitrogenado <sup>[12]</sup>:



En la siguiente reacción se describe el esquema de hidrodesnitrogenación de la quinolina:



**Figura 3.** Hidrodesnitrogenación de la Quinolina <sup>[8]</sup>

Este es sólo uno de los muchos estudios sobre HDN realizados que han permitido demostrar que la mayoría de las vías de reacción siguen el mecanismo propuesto en la figura 3: (1) hidrogenación del anillo nitrogenado, (2) ruptura de unos de los enlaces C-N generando una amina intermediaria, (3) hidrogenólisis de la amina para producir hidrocarburos y amoniaco <sup>[8]</sup>.

## 2.2- Catalizadores de Hidrotratamiento

El diseño de catalizadores de hidrotratamiento se originó de las numerosas investigaciones realizadas sobre la licuefacción catalítica de carbón y mejoramiento de los hidrocarburos líquidos para combustibles automotrices que se llevó a cabo entre los años 1920-1930 en Alemania. Estos estudios condujeron al empleo de catalizadores de sulfuros de tungsteno o molibdeno promovidos por cobalto o níquel <sup>[13,14]</sup>, normalmente soportados en  $\gamma$ -alúmina porosa.

Las especificaciones correspondientes al soporte están definidas, principalmente, por las condiciones de operación y las propiedades de la carga. Las mayores exigencias al soporte se refieren a sus propiedades físicas. El soporte más ampliamente utilizado es la alúmina, sin embargo también se conocen catalizadores soportados sobre gel de sílice y sílice-alúmina. Existen distintas gamas de formulaciones que contemplan fases metálicas de: Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, Co-Ni-Mo, Pt, Fe, Zn, entre otras, soportadas por distintos materiales.

El sulfuro de molibdeno, soportado sobre alúmina es usualmente utilizado como catalizador en las reacciones de HDS en los procesos de hidrotratamiento de las refinerías. El  $\text{MoS}_2$  posee un arreglo laminar y se puede optimizar la actividad por la adición de un metal promotor como Co o Ni; el catalizador promovido con Co se utiliza más comúnmente en los procesos de HDS y los promovidos con Ni se utilizan principalmente en los procesos de HDN <sup>[15]</sup>. Catalizadores de metales de transición, como lo son el Os, Rh, Ir y Ru, los cuales poseen una altísima actividad en HDS, no son los más utilizados debido a su alto costo y desactivación por deposición de metales, tales como Ni y V entre otros, que pudiesen estar presente en la carga a tratar. La presencia de los promotores Co o Ni en los sulfuros de Mo o W, hacen que el catalizador sea más resistente al envenenamiento <sup>[16,17]</sup>.

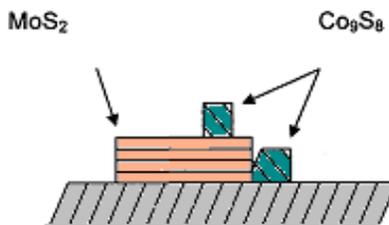
Los catalizadores de hidrotratamiento deben poseer excelentes propiedades mecánicas, debido a que estas propiedades previenen que el lecho del catalizador, en los reactores comerciales colapse por su propio peso. Los catalizadores de hidrodesulfuración normalmente utilizados poseen formas geométricas (estrudados, poroso, pellas, etc.), pero el tamaño de partícula y su geometría dependerán de la alimentación a tratar. La velocidad de reacción de los catalizadores de HDS, está limitada por la difusión de los reactantes a los poros del catalizador y a la difusión de los productos fuera de los poros del catalizador <sup>[15]</sup>.

Los catalizadores de hidrotratamiento deben poseer una distribución de tamaño de poro adecuada a la carga que va a ser tratada. Los catalizadores más utilizados en los procesos de HDS y HDN poseen área específica entre 150 y 250 m<sup>2</sup>/g y una distribución de tamaño de poro estrecha en donde el 75 % del volumen total pertenece a aquellos poros que poseen diámetros de 7 a 13 nm <sup>[18]</sup>.

### 2.3- Modelos estructurales que podrían explicar la actividad de los catalizadores de HDS

#### 2.3.1 Modelo de sinergia por contacto o control remoto

Este modelo propone que el contacto entre las dos fases activas existentes de sulfuros, genera una sinergia en las condiciones de HDT <sup>[19]</sup>. Este modelo se basó en estudios sobre catalizadores no soportados en base a Co-Mo. Se estableció que existen dos fases, una fase de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y otra de MoS<sub>2</sub>, el efecto promotor del Co<sup>2+</sup> fue atribuido al contacto entre las dos fases. Como resultado del contacto se sugiere que existe una migración del hidrógeno radical en fase adsorbida, desde la superficie de Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> a la superficie de MoS<sub>2</sub>, denominada spill-over. Cuando coexiste ambas fases (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y MoS<sub>2</sub>), la actividad catalítica aumenta en consecuencia a que una de las fases proporciona el hidrogeno necesario para la reacción (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), mientras que la otra (MoS<sub>2</sub>) proporciona el sitio de adsorción de la molécula a desulfurar <sup>[19,20,21]</sup>.



**Figura 4.** Estructura de la fase activa de los catalizadores CoMo según el modelo de la sinergia por contacto

## **2.4- Factores que desactivan los catalizadores de HDS**

Entre los diversos factores responsables de la desactivación de los catalizadores podríamos citar: la segregación del promotor, sinterización del  $\text{MoS}_2$ , la deposición de metales y coque. El coque es el principal contribuyente de la desactivación de los catalizadores en los procesos industriales <sup>[22]</sup>. El coque se acumula en la entrada y en el interior de los poros del catalizador, evitando el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos.

### **2.4.1 Segregación del promotor**

La segregación de los promotores, también puede estar relacionado con las especies de coque depositadas sobre el catalizador, estudios realizados <sup>[22]</sup> han establecido que la principal razón por la que se desactivan los catalizadores en reacciones con cargas reales, es la sinterización de los promotores y la formación de coque; así que estos procesos no ocurren independientemente uno del otro. Estudios realizados <sup>[23]</sup>, sobre la flexibilidad de la fase activa de los catalizadores de HDS se determinó que los cristales de  $\text{MoS}_2$  pueden migrar sobre la superficie de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sinterizar durante el hidrotratamiento, conduciendo simultáneamente a la segregación de Co o Ni debido a que el número de bordes donde se encuentran ubicados los promotores disminuye gradualmente, a causa de la sinterización de  $\text{MoS}_2$ .

### **2.4.2 Sinterización**

Los cristales de  $\text{MoS}_2$  pueden sinterizar cuando los catalizadores son expuestos a altas temperaturas durante el proceso de sulfuración o de hidrotratamiento. En estudios realizados <sup>[22]</sup>, se ha observado que a temperaturas de 623 a 653 °C los catalizadores no soportados de  $\text{MoS}_2$  sinterizan cuando se utilizan en reacciones de HDS de tiofeno, mientras que los catalizadores de NiMoS no sinterizan. La diferencia en la sinterización

de estos dos catalizadores, se puede deber a la presencia de los átomos de Ni en los bordes de las láminas de MoS<sub>2</sub> que estabilizan la estructura e impiden el proceso de sinterización. Un reciente estudio <sup>[7]</sup>, sobre el envejecimiento de 1 a 2 años de catalizadores de CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de HDS de diesel a 593-650K, reportó que la presencia de los promotores asegura la morfología cristalina del MoS<sub>2</sub> en cuanto al tamaño de las láminas y el apilamiento de las mismas.

### **2.4.3 Deposición de metales y coque**

El alto contenido de metales en la carga de crudo, genera productos metálicos que pueden influir en la reactividad del catalizador por la deposición de estos metales en la superficie del mismo. La transferencia del metal de la alimentación al catalizador, causa un envenenamiento irreversible del catalizador y de esta manera una disminución en la actividad catalítica <sup>[15]</sup>.

Los hidrocarburos, especialmente los aromáticos, pueden sufrir múltiples reacciones de condensación en presencia del catalizador, formándose coque. El coque es un material complejo polinuclear y aromático con bajo contenido de hidrógeno, que se puede depositar en la superficie del catalizador bloqueando así el acceso a los sitios activos y de esta manera reduce la actividad del catalizador <sup>[15]</sup>.

## **2.5- Variables del proceso de HDS**

Las condiciones de operación en el proceso de HDS dependen de la materia prima, así como el grado de desulfuración que se quiere o la mejora de la calidad de la materia prima, por lo tanto, existen muchas variables del proceso que necesitan especial atención, debido que puede influir en la eficiencia del proceso. Las principales variables que afectan la severidad requerida en la desulfuración son: 1) presión parcial de

hidrogeno, 2) velocidad espacial, 3) temperatura de reacción y 4) propiedades de la materia prima o carga <sup>[15]</sup>.

### ***2.5.1 Presión parcial de hidrogeno***

La presión parcial de hidrógeno en cualquier punto del reactor está determinada por la presión total, la relación gas tratante (hidrógeno) / carga y la pureza de hidrógeno, el consumo de hidrógeno y el grado de vaporización de la carga. Para que una reacción ocurra, los reactantes 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, varia según el tipo de hidrocarburo, pero generalmente el coeficiente relativo para el hidrogeno es menor en relación a las moléculas de hidrocarburos que contienen azufre, nitrógeno y otros contaminantes. Así para obtener concentraciones equivalentes de hidrogeno e hidrocarburos en la superficie del catalizador, la presión parcial del hidrógeno aumenta la eliminación de nitrógeno y azufre y las reacciones de saturación. Además mientras más alta sea la presión de hidrogeno, más lenta es la desactivación del catalizador <sup>[15]</sup>.

### ***2.5.2 Velocidad espacial***

La velocidad espacial se define como la cantidad de carga alimentada que hace contacto con el catalizador, en un periodo de tiempo determinado. A medida que se aumenta la velocidad espacial, disminuye el porcentaje de desulfuración.

### ***2.5.3 Temperatura de reacción***

La temperatura tiene gran influencia en el funcionamiento de una unidad de HDT y se considera la variable más importante para controlar el nivel de progreso de las

reacciones. La mayoría de las reacciones de HDT 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 eliminación de nitrógeno y azufre. 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 ocurrir la recombinación de las olefinas con  $H_2S$  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 de cual posteriores aumentos se traducen en una disminución de la reacción de hidrogenación, por desplazarse el equilibrio de la reacción hacia la deshidrogenación.

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 características de la carga. Otro aspecto que debe tomarse en cuenta es que a temperaturas elevadas ( $>380$  °C), se produce craqueo térmico y formación de coque, acelerándose la desactivación del catalizador. A fin de mantener la actividad del catalizador muchas veces es necesario aumentar la temperatura para compensar la pérdida en la actividad, hasta llegar a la temperatura máxima permitida por las limitaciones del reactor o por problemas de inestabilidad del producto, en este caso se debe reemplazar el catalizador.

#### **2.5.4 Vida del catalizador**

La vida del catalizador depende de las propiedades de la alimentación y del grado de desulfuración deseado. El único veneno permanente del catalizador son los metales presentes en la carga que se deposita en el catalizador. Sin embargo esto no es

preocupante, ya que las mayorías de las cargas son destilados que contienen poca cantidad de metales. Los compuestos de nitrógeno envenenan temporalmente al catalizador, pero no hay prácticamente ningún efecto sobre el envejecimiento del catalizador, excepto el causado por un requerimiento de alta temperatura que se necesita para lograr la desulfuración deseada. Siempre que se evite en los diseños la caída de presión, el catalizador tendrá ciclo de un año a 4 años.

### **2.5.5 Efecto de la carga o materia prima**

La naturaleza de las propiedades de la carga, especialmente su intervalo de ebullición, tiene un efecto definitivo en el diseño final de la unidad de desulfuración y del flujo del proceso. Existe una relación entre el porcentaje de azufre contenido en la carga y la presión parcial del hidrogeno, es decir, la relación  $H_2$ /carga se refiere al flujo volumétrico de hidrógeno dividido entre el flujo volumétrico de hidrocarburos que 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.

La HDS de destilados livianos (nafta y kerosén), es uno de los procesos catalíticos más comunes, ya que se utiliza como tratamiento previo para la hidrodeshulfuración profunda de materia prima o antes del reformado catalítico. La HDS de los destilados medios es también un proceso eficiente y su aplicación incluye principalmente la desulfuración de kerosén, combustible diesel, combustible de aviación y los combustibles para la calefacción. La HDS de destilados medios provoca un cambio notable de la gravedad específica y requiere de mayor consumo de hidrogeno cuando se emplean como materia prima.

## 2.6- Tipos de soportes empleados en los catalizadores de HDT

### 2.6.1 Alúmina

La alúmina es uno de los soportes más ampliamente utilizados en la mayoría de los catalizadores comerciales de hidrodesulfuración (HDS), debido a sus sobresalientes propiedades tanto mecánicas como texturales y a su capacidad para mantener la fase activa del metal muy dispersa, que permanezca estable durante el proceso involucrado y además facilite la redispersión de la fase activa durante la regeneración <sup>[24]</sup>.

Desde el punto de vista estequiométrico solo existe óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, existe en varias formas polimórficas, especies hidratadas y otras cuya formación depende de las condiciones de preparación y deshidratación de la misma, siendo estas: la  $\alpha$ -alúmina,  $\gamma$ -alúmina, la  $\beta$ -alúmina, la  $\delta$ -alúmina, la  $\eta$ -alúmina, la  $\chi$ -alúmina, la  $\kappa$ -alúmina y la  $\theta$ -alúmina <sup>[25,26]</sup>.

El tipo de alúmina que se utiliza frecuentemente es la  $\gamma$ -alúmina, activada a baja temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ) con un área específica de 100 a  $200\text{ m}^2/\text{g}$ . El agua puede estar presente indistintamente en forma de grupo hidroxilo o de agua absorbida. Un calentamiento a unos  $300^\circ\text{C}$  elimina la mayor parte de agua absorbida y origina la formación de grupo oxidrilo, los cuales a su vez pueden eliminarse mediante calefacción a unos  $800^\circ\text{C}$ .

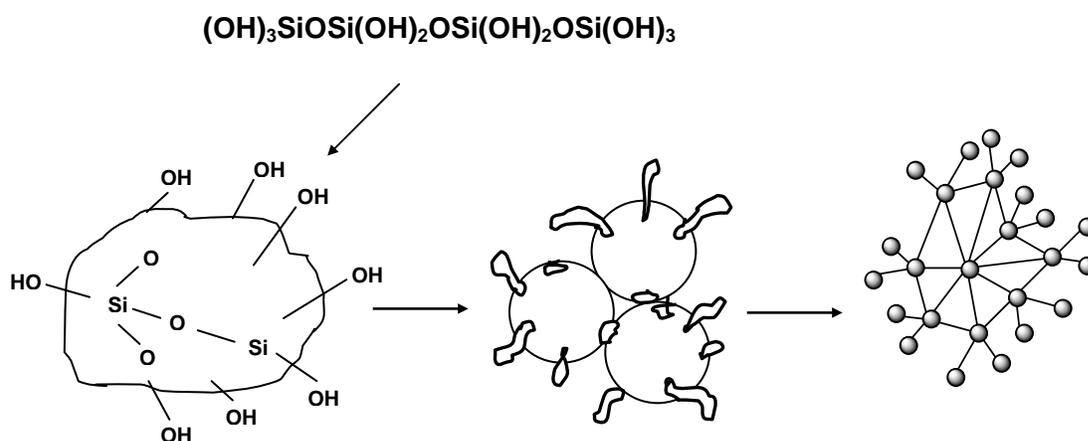
### 2.6.2 Gel de sílice

El gel de sílice tiene un amplio uso y aplicación como soporte para catalizadores y como adsorbente en separaciones cromatográficas, debido principalmente a su inercia química y a su gran área específica. El gel de sílice es una forma granular y porosa de dióxido de silicio obtenido a partir de silicato sódico. Es una sustancia de aspecto

cristalino, porosa, inerte e inodora, de fórmula química molecular  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , insoluble en agua y en cualquier otro solvente químicamente estable, solo reacciona con el ácido fluorhídrico y en medio alcalino. La superficie del gel de sílice puede alcanzar hasta  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  <sup>[27]</sup>.

El  $\text{SiO}_2$  ha sido descrito como una condensación polimérica amorfa del ácido silícico y comúnmente se prepara tratando soluciones de silicato de sodio con ácido sulfúrico. El ácido silícico se condensa para generar el ácido disilícico y agua, a su vez el ácido disilícico se condensa nuevamente para producir ácido trisilícico, y así sucesivamente; siendo también posible la condensación entre moléculas de ácido disilícico <sup>[27]</sup>.

Este proceso produce finalmente ácido silícico macromolecular, el cual crece gradualmente como una partícula polimérica con carácter coloidal. En esta etapa el gel de sílice está presente como partículas esféricas formando una red tridimensional de unidades Si-O-Si, en donde cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno y cada oxígeno, a su vez, a dos de silicio, conteniendo miles de átomo de silicio; con un diámetro aproximado de 10 nm, como puede observarse en el esquema representado en la figura 5 <sup>[28,29]</sup>.

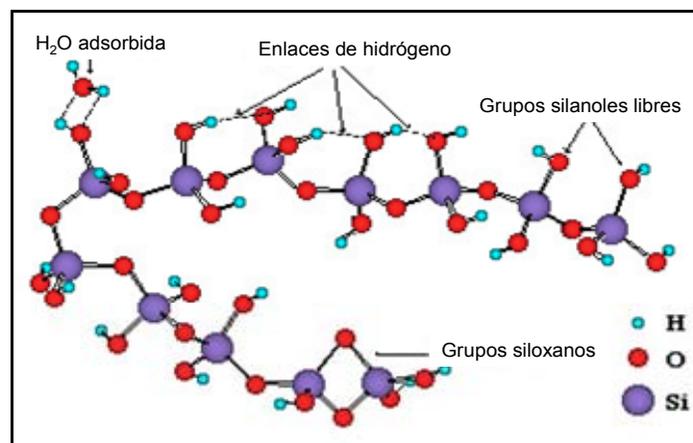


**Figura 5.** Estructura del Gel de Sílice

Durante el proceso de polimerización, las partículas primarias se unen a aquellas adyacentes, en los sitios donde no se ha realizado la condensación de los grupos oxidrilos, ocurriendo entonces la gelación de la suspensión coloidal. En la etapa de hidrogel, numerosas moléculas de agua se encuentran unidas a los grupos oxidrilo de la estructura. Cuando este hidrogel se seca, la estructura se reduce de tamaño, obteniéndose así un gel de sílice poroso <sup>[30]</sup>.

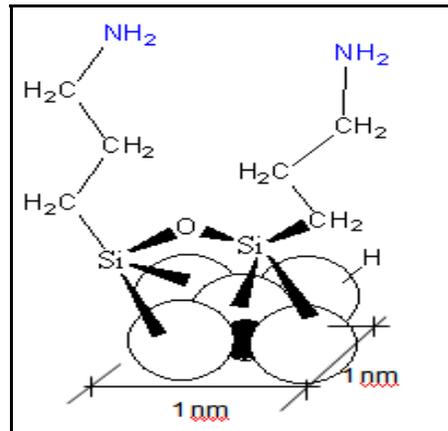
También se ha reportado la síntesis de gel de sílice mesoporoso con tamaño de poro entre 1-30 nm y área específica de 500-1000 m<sup>2</sup>/g, con alto potencial como catalizador o soporte catalítico <sup>[30]</sup>.

La superficie del gel de sílice posee grupos silanoles, lo que permite su fácil modificación con agentes organometálicos. La modificación de la superficie del gel de sílice, mediante reacciones de silanización, por ejemplo, permite obtener productos con propiedades adsortivas selectiva a compuestos orgánicos <sup>[31]</sup>.



**Figura 6.** Estructura molecular del gel de sílice





**Figura 8.** Estructura del gel de sílice modificado (2-3 moléculas de modificante amino por  $\text{nm}^2$ )<sup>[28]</sup>

## 2.7- Técnicas de caracterización de los sólidos

### 2.7.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo, utilizándose principalmente en la identificación de compuestos orgánico. El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano, lo que corresponde a longitudes de onda entre 0,78 y 1000  $\mu\text{m}$ . La mayoría de las aplicaciones se han centrado en la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$  (de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$ ). Las unidades para medir la radiación infrarroja pueden ser la longitud de onda  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) o el número de onda  $\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). El número de onda es directamente proporcional a la energía E o la frecuencia de acuerdo a la ecuación de Planck<sup>[32]</sup>.

### **2.7.2 Fisisorción de Nitrógeno: área BET**

El fenómeno de fisisorción se produce cuando el gas a ser adsorbido se pone en contacto con la superficie de un sólido, mediante interacciones de tipo Van der Waals, produciéndose un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Este proceso depende de la presión y la temperatura, de manera que la adsorción física de los gases en los sólidos aumenta cuando la temperatura decrece y cuando la presión aumenta. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar en una isoterma de adsorción.

El proceso de fisisorción se realiza a baja temperatura, normalmente a la de nitrógeno líquido (77,35 K a presión atmosférica). La cantidad de gas adsorbido se expresa como el volumen en las condiciones estándar de presión y temperatura, mientras que la presión se expresa como presión relativa (presión de gas en cada punto dividido por la presión  $P_0$  del gas adsorbido), según la I.U.P.A.C., en función del tamaño de poro, existe la siguiente clasificación:

- a. Microporos: el tamaño de los poros es inferior a los 2 nm.
- b. Mesoporos: los poros poseen un tamaño entre los 2 y 50 nm.
- c. Macroporos: el tamaño de los poros es superior a 50 nm.

Estos límites son bastante arbitrarios ya que el mecanismo de llenado de los poros depende de la forma de los mismos y de las interacciones adsorbato-adsorbente. El método más utilizado para la determinación de las áreas específicas es el método BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller <sup>[33]</sup>. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir, incorporando el concepto de multicapa, donde las fuerzas activas en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multicapa. Se basan en las siguientes consideraciones <sup>[33]</sup>:

- a. No existen centros preferentes de adsorción porque todos ellos tienen la misma energía superficial.
- b. No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- c. Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

### **2.7.3 Análisis termogravimétrico (TGA)**

En un análisis termogravimétrico se registra la masa de forma continua, de una muestra colocada en atmósfera controlada, en función de la temperatura y/o del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales. Los equipos comerciales constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas, y un ordenador para el control del instrumento y adquisición de datos, durante la descomposición de la muestra <sup>[32]</sup>.

## **2.8- Técnicas de caracterización de los gasóleos de vacío**

### **2.8.1 Densidad y gravedad API**

La densidad es una propiedad física que mide la cantidad de masa contenida en un determinado volumen. La referencia que sustenta esta clasificación es la gravedad API (del Instituto de Petróleo Americano), que es una medida de densidad. La gravedad API (API°, abreviatura de *American Petroleum Institute*) se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se trata de determinar si el petróleo es más liviano o pesado que ésta última. La clasificación propuesta por el Instituto de Petróleo Americano indica que a una mayor gravedad API el petróleo será más liviano, como se puede ver en el siguiente cuadro. La densidad, la gravedad específica o grados API° denotan la fluidez de los crudos <sup>[34]</sup>.

**Tabla 2. Clasificación del petróleo según la gravedad API** <sup>[34]</sup>

Tipo de crudo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Gravedad API
Extrapesado	>1,00	10,0
Pesado	1,00-0,92	10,0-22,3
Mediano	0,92-0,87	22,3-31,1
Ligero	0,87-0,83	31,1-39,0
Superligero	<0,83	>39,0

La ecuación general de la gravedad API, en el intervalo de 60 °F ó 15,5 °C, es la siguiente:

$$API^{\circ} = (141,5/GE \text{ a } 60 \text{ }^{\circ}F) - 131,5 \quad (1)$$

### 2.8.2 Viscosidad

La viscosidad es una de las características más importante de los hidrocarburos en los aspectos operacionales de producción, transporte, refinación y petroquímica. La viscosidad es una medida de la resistencia interna al flujo, resultante de los efectos combinados de la cohesión y la adherencia; también puede definirse como la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales. La unidad en el sistema csg para la viscosidad es el poise (p), se suele utilizar más su submúltiplo, el centipoise (cP) y, ésta se define como la fuerza, en dinas, requerida para mover un plano de centímetro cuadrado de área, sobre otro de igual área y separado por un centímetro de distancia entre sí y con los espacio relleno del líquido analizado. La viscosidad está estrechamente correlacionada con el peso molecular y la estructura química de los compuestos presentes, a mayor proporción de fracciones ligeras menor viscosidad. La viscosidad es inversamente proporcional a la temperatura.

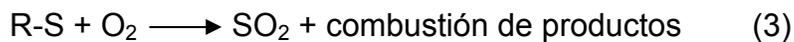
### 2.8.3 Análisis de azufre mediante Piro-fluorescencia

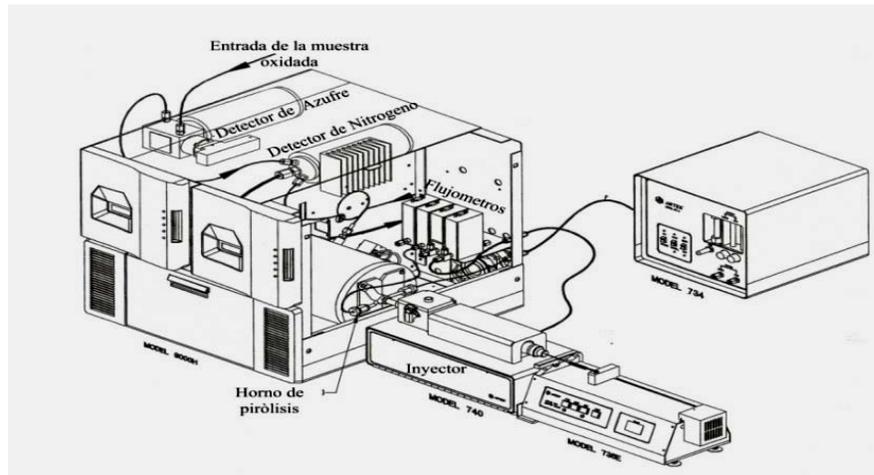
Una técnica utilizada para el análisis de azufre consiste en el empleo del fenómeno de Piro-Fluorescencia de la muestra. Durante éste análisis la muestra líquida es pirolizada en un horno a altas temperaturas en presencia de oxígeno. Óxidos de azufre o nitrógeno son formados y son conducidos a una cámara donde se encuentran los detectores correspondientes como se muestra en la figura 9.

Una vez dentro las especies son excitadas mediante la absorción de un fotón de la radiación UV, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.



La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y frecuencias. Mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida con sus intensidades relativas, se determina la emisión quimiluminiscente, proporcional a la concentración de azufre en la muestra original.





**Figura 9.** Esquema del equipo de Piro-Fluorescencia utilizado para determinar la concentración de azufre en una muestra líquida.

#### 2.8.4 Destilación Simulada

La destilación simulada es un método de cromatografía de gases utilizado para caracterizar fracciones de petróleo y productos, que permite de una forma rápida determinar la distribución del intervalo de ebullición de la muestra analizada. Los hidrocarburos son separados en una columna cromatográfica no polar, en función a la temperatura de ebullición. El análisis se representa con una correlación entre la temperatura de ebullición y el porcentaje de los componentes eludidos de la columna. Este método es ampliamente utilizado para sustituir los métodos convencionales de destilación para el control de las operaciones en la refinación. Existen dos métodos de destilación simulada normalizados ASTM D2887 y D3710, para la determinación de los puntos de ebullición de fracciones de petróleo y gasolinas. Estos métodos permiten que los tiempos de retención se equiparen a las temperaturas de destilación <sup>[18]</sup>.

---

**CAPITULO III*****Antecedentes***

Se han realizado gran variedad de estudios acerca de las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de fracciones de crudo, variando las condiciones de reacción y el catalizador. El estudio de catalizadores de HDT, cuyos soportes se ha modificado con agente modificante como el  $\gamma$ -aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS), es novedoso, lo que implica que en la literatura abierta la información sea escasa o nula.

Trabajos previos <sup>[35,36,37,38,39]</sup> en nuestro laboratorio, han determinado que la actividad de los catalizadores en base a Mo, Ni-Mo y Co-Mo soportados sobre gel de sílice, sepiolita y W y Ni-W soportados por sepiolitas, preparados mediante el método de adsorción del precursor e intercambio de las especies de Mo y W, conducen a la obtención de partículas catalíticas de tamaños inferior a 5 nm.

La actividad (g de heteroátomos convertido/ g de fase metálica) medida para los catalizadores preparados en estos estudios, en las reacciones de HDS, HDN y/o gasóleos de vacío HVGO (gasóleo de alto vacío), LVGO (gasóleo liviano de vacío), HCGO (gasóleo pesado de coque) y HDS del dibenzotiofeno (DBT) fue netamente superior a la obtenida para un catalizador comercial (KF-757) utilizado como referencia. Esta alta actividad, obtenida se atribuyó a una alta dispersión de la fase metálica y/o posiblemente a la presencia del sulfuro de níquel altamente disperso que favorece el fenómeno de *spill-over* del hidrógeno. El fenómeno de *spill-over* de hidrogeno aumenta la cantidad de H $\cdot$  en la reacción y permite hidrodesulfurar moléculas de azufre que poseen mayor impedimento estérico y no podrían reaccionar siguiendo una vía de desulfuración directa.

#### **4.1- Objetivo General**

Preparar y determinar la actividad de catalizadores en base a Co-Mo, Ni-Mo soportados sobre alúmina y gel de sílice previamente modificada, para la reacción de HDS de fracciones de gasóleo de alto vacío (HVGO) y/o gasóleo de bajo vacío (VGO).

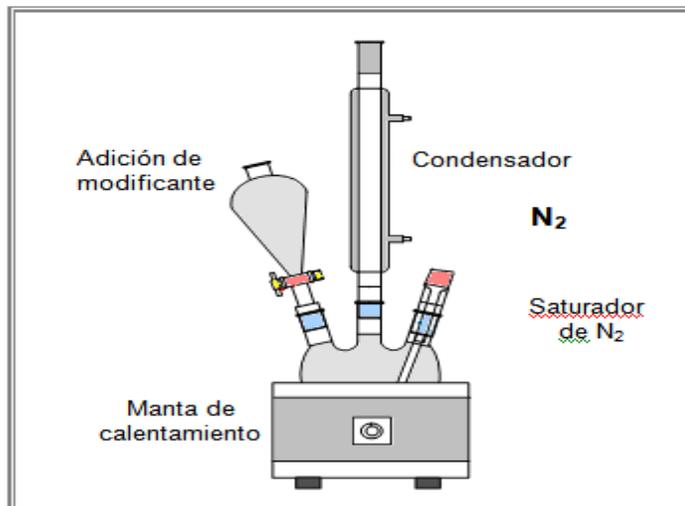
#### **4.2- Objetivos Específicos**

- Modificar el soporte con  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano.
- Preparación de los precursores catalíticos mediante adsorción consecutiva de iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$  variando las relaciones atómicas de los iones.
- Activar los precursores catalíticos empleando disulfuro de carbono como fuentes de azufre.
- Evaluar la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de fracciones de HVGO y VGO.
- Caracterizar el producto de reacción.
- Comparar y discutir los resultados obtenidos en cuanto a la conversión con un catalizador comercial utilizado como referencia (KF-757).

## 5.1 Preparación de los catalizadores.

### 5.1.1 Modificación del soporte.

Se pesó 20 g de alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  marca Merck) y se sometió a un reflujo durante dos (2) horas con tolueno en atmósfera de  $\text{N}_2$  <sup>[40]</sup>, posteriormente se agregó el agente modificante  $\gamma$ -aminopropil-trietoxisilano ( $\gamma$ -APS), en proporción 1:1 en peso, con el soporte. Se mantuvo el reflujo durante ocho (8) horas. El producto se lavó con tolueno, para ser finalmente secado en una estufa a 110 °C por un lapso de 12 horas. El montaje utilizado se representa en la figura 10.



**Figura 10.** Montaje para la modificación del soporte <sup>[41]</sup>

## 5.1.2 Caracterización del soporte.

### 5.1.2.1 Espectroscopia de IR-TF.

El uso de esta técnica permitió identificar los grupos funcionales presente en la muestra para determinar si ocurrió el proceso de modificación de la superficie del soporte. Se utilizó un equipo de Espectroscopia de IR con Transformada de Fourier, marca Nicolett, modelo 380. Los soportes se analizaron diluidos con bromuro de potasio (KBr). Se empleó un intervalo espectral de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.2.2 Análisis de IR.

Los espectros de IR de la  $\gamma$ -alúmina antes y después de modificar con el agente  $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano se muestran en las figuras 11 y 12. En el espectro de la  $\gamma$ -alúmina sin modificar se observa una banda ancha a  $3427\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de los grupos OH que están presentes en la superficie del soporte.

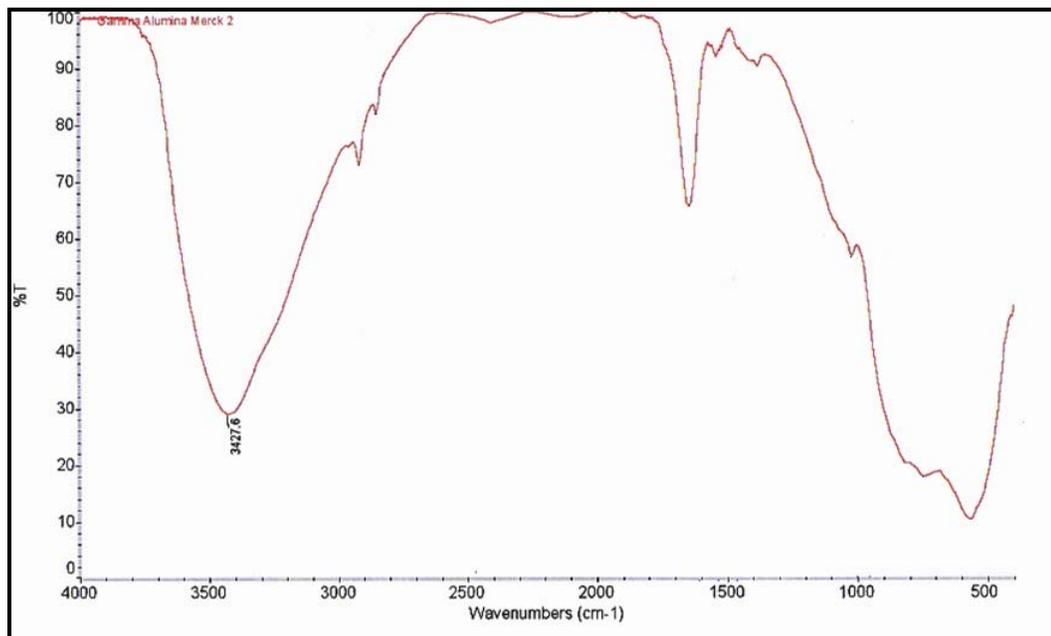
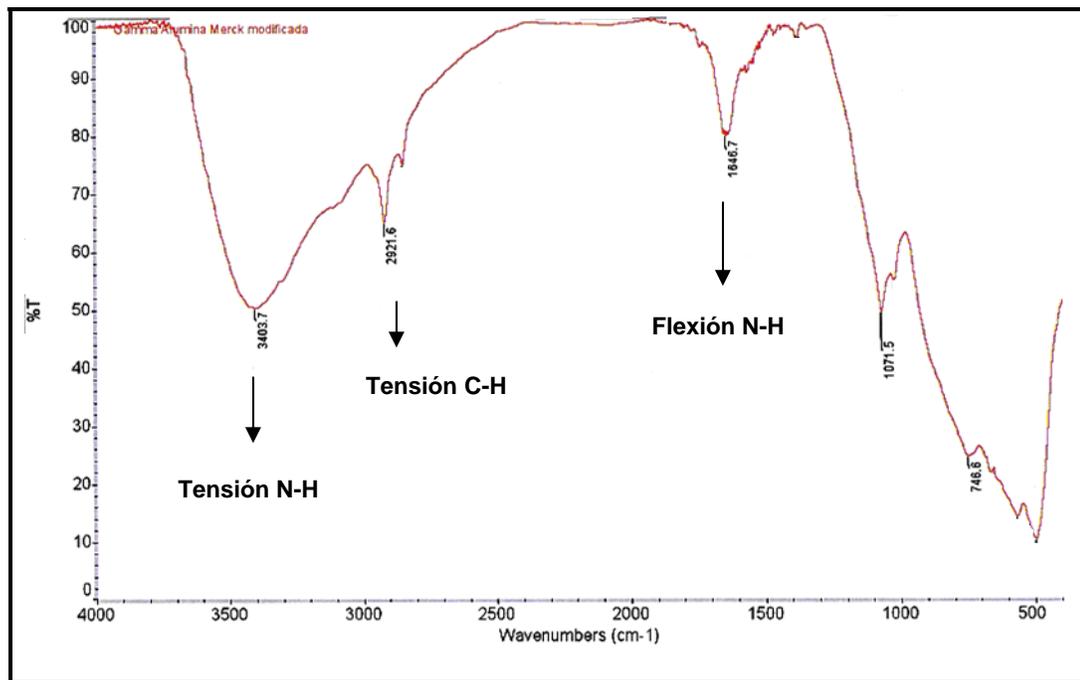


Figura 11. Espectro de IR-TF de la  $\gamma$ -alúmina sin modificar

Luego de la modificación de la  $\gamma$ -alúmina ocurre un ensanchamiento de la banda que se encuentra a  $3404\text{ cm}^{-1}$  como se observa en la figura 12, debido a las vibraciones de tensión del enlace N-H, igualmente se observa una banda a  $2921\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H. Las bandas a  $1646\text{ cm}^{-1}$  y  $1071\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a las vibraciones de flexión de los enlace N-H y C-N respectivamente [42].



**Figura 12.** Espectro de IR-TF de la  $\gamma$ -alúmina modificada

### 5.1.2.3 Superficie Especifica (método B.E.T)

El uso de esta técnica permite determinar el área específica, el diámetro promedio de poro y el volumen de poro del soporte antes y después de modificar. El soporte fue analizado en un equipo FLOWSORB II 2300, marca Micromeritics, modelo ASAP-2010, mediante la adsorción de  $\text{N}_2$  a una temperatura de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , empleando una mezcla de

N<sub>2</sub>-He (30/70 vol) y masas de muestra de 100,0 mg, a las muestras se les realizó un tratamiento previo con de 60 mL/s de N<sub>2</sub> a 250 °C por 2 horas.

#### 5.1.2.4 Análisis textural

El área específica, el volumen de poros y el diámetro promedio de poro de la  $\gamma$ -alúmina antes y después de modificar se calculó a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno empleando el método B.E.T. En la tabla 3 se pueden observar las propiedades texturales de los sólidos antes y después de modificar y se puede notar que después de la modificación ocurre una disminución del área específica de 20 m<sup>2</sup>/g que podría atribuirse a la obstrucción de los poros por la presencia del  $\gamma$ -APS. Con respecto al volumen de poro y al diámetro de poro se observó un aumento de 0,4 nm y 0,36 cm<sup>3</sup>/g respectivamente. Estudios anteriores <sup>[42]</sup>, han reportado también este aumento anormal de los valores medios calculados para la distribución de poros luego de la modificación y lo han atribuido a la aglomeración de los grupos aminos en los canales del soporte.

**Tabla 3.** *Propiedades texturales del soporte antes y después de la modificación*

$\gamma$ -alúmina	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
<i>sin modificar</i>	112	9,9	0,24
<i>modificada</i>	93	10,3	0,60

#### 5.1.2.5 Cuantificación de los grupos amino en el soporte modificado.

La determinación de los grupos NH<sub>2</sub>, presentes en la superficie de los soportes modificados se realizó titulando con NaOH la solución remanente luego de haber tratado una masa del soporte modificado con 10 mL de HCl (1M) para la formación de los clorhidratos.

**Tabla 4.** Grupos  $\text{NH}_2$  por  $\text{nm}^2$  de superficie del soporte

Soporte	$\text{NH}_2/\text{nm}^2$ de superficie
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada	4

El número de grupos  $\text{NH}_2$  por  $\text{nm}^2$  de superficie en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fué de 4, tal como se observa en la tabla 4. Para la  $\gamma$ -alúmina modificada con  $\gamma$ -APS se ha reportado en trabajos previos, un valor entre 2 y 3 grupos de  $\text{NH}_2$  por  $\text{nm}^2$  de superficie para el gel de sílice<sup>[41]</sup>,

#### 5.1.2.6 Analisis Termogravimétrico

La determinación de la pérdida de peso en función de la temperatura, fueron realizadas mediante un analizador simultáneo TGA-DTA modelo 2960 TA Instruments. La condiciones experimentales para este analisis se observan en la tabla 5.

**Tabla 5.** Condiciones experimentales para el analisis termogavimetrico

<b>Masa de muestra (mg)</b>	7-10
<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	27-550
<b>Tiempo isoterma (min)</b>	90
<b>Rampa de calentamiento 1 (°C/min)</b>	10
<b>Flujo de <math>\text{N}_2</math> (mL/min)</b>	60
<b>Rampa de calentamiento 2 (°C/min)</b>	10
<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	27-1020

Los termogramas correspondientes a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  antes y después de modificar se observan en las figuras 13 y 14. En el termograma de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  antes de modificar solo se observa una pérdida de peso que puede ser atribuida al agua adsorbida físicamente<sup>[43]</sup>. Después de la modificación de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se observan en el

termograma de la figura 14 dos pérdidas de peso, la primera ocurre en el intervalo de temperatura 61-140 °C, ésta pérdida se puede deber a la pérdida de agua y restos del tolueno utilizado durante el proceso de modificación del soporte; la segunda pérdida se observa en el intervalo de temperatura 255-521 °C y probablemente se deba a la pérdida de amoníaco proveniente de la descomposición del agente modificante [37].

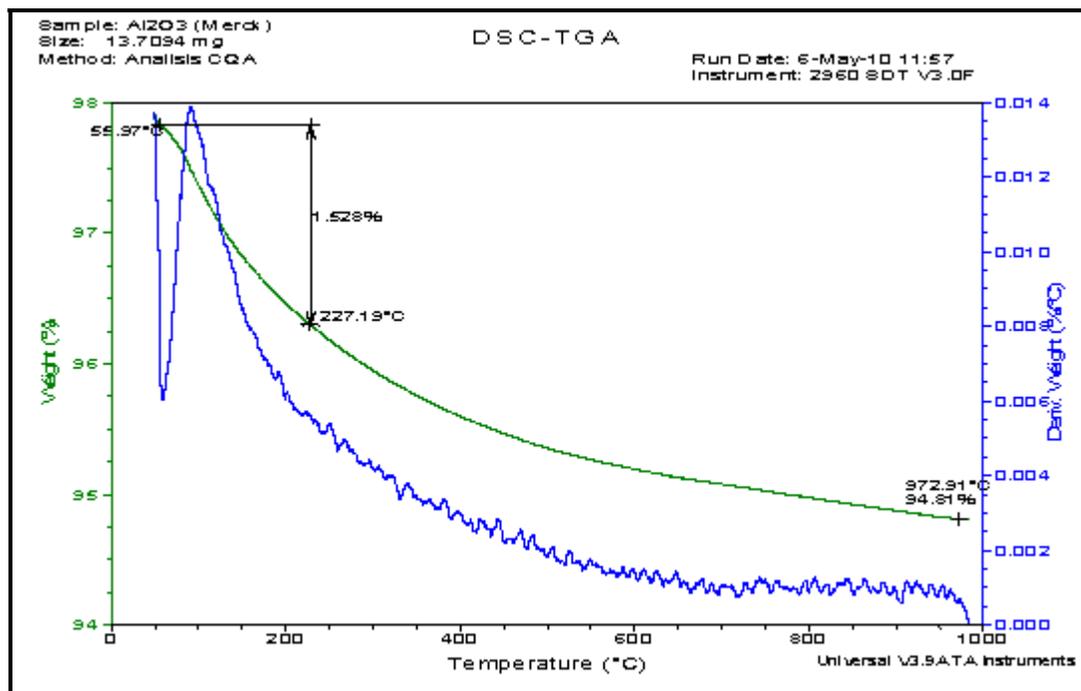


Figura 13. Termograma de la  $\gamma$ -alúmina sin modificar

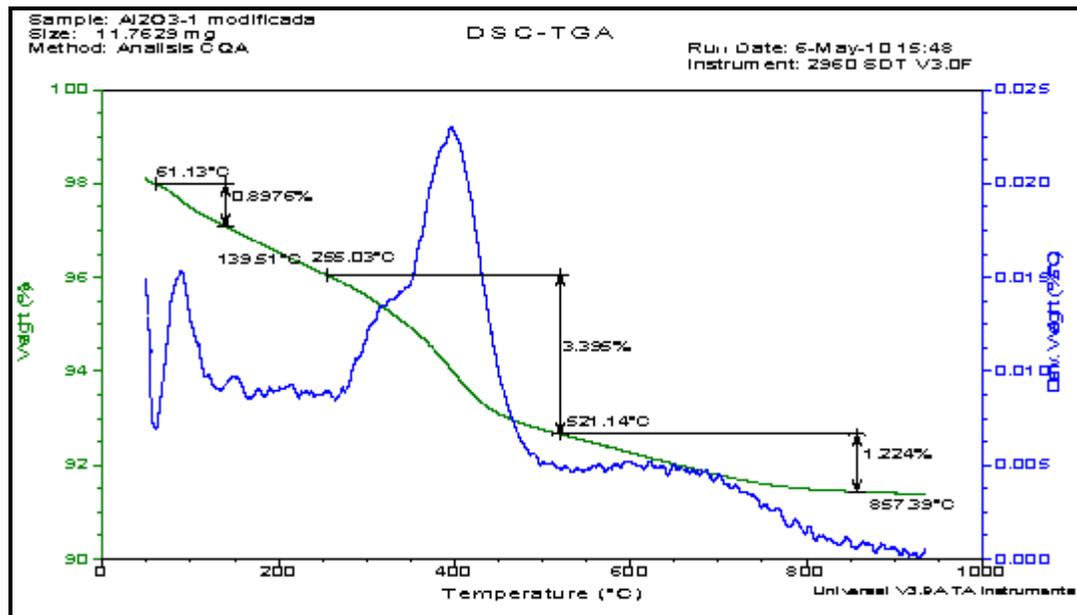


Figura 14. Termograma de la  $\gamma$ -alúmina modificada

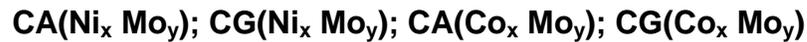
### 5.1.3 Preparación de los precursores catalíticos.

Se prepararon los precursores catalíticos con un porcentaje total del 4% de fase metálica; mediante el siguiente método de impregnación secuencial:

- a) Se utilizaron soluciones acuosas de acetato de cobalto o acetato de níquel, de concentración apropiada de manera de alcanzar el contenido de fase metálica deseada, en 4 g de sólido; agitando por dos (2) horas a una temperatura de 50 °C; el sólido luego fue filtrado y se lavó con agua destilada. Por último, se dejó secar el sólido en la estufa por 12 horas a 50°C.
- b) El sólido obtenido se trató con una solución de HCl 0,2M (10 mL), se dejó agitando por dos (2) horas, a fin de formar los clorhidratos con los grupos aminos. Finalmente, se lavó el sólido con agua destilada hasta llegar a pH neutro y se dejó secar en la estufa por 12 horas a 50°C.

- c) Se realizó un intercambio iónico entre los clorhidrato formados y el ión molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ , tratando el sólido con soluciones de heptamolibdato de amonio (HMA), durante dos (2) horas a  $50^\circ\text{C}$  bajo agitación constante, se filtró el sólido; luego se lavó con agua destilada y se secó en la estufa por 15 horas a  $80^\circ\text{C}$ .

La nomenclatura utilizada para denominar a la series de catalizadores sintetizados fue:



En donde:

CA = Catalizador soportado por alúmina

CG = Catalizador soportado por gel de sílice

x = porcentaje de Ni o Co en la fase metálica

y = porcentaje de Mo en la fase metálica

### 5.1.3.1 Composición de los precursores catalíticos

En la tabla 6 se especifican los porcentajes nominales de fase metálica total y de cada metal en los precursores catalíticos sintetizados.

**Tabla 6.** Composición de los precursores catalíticos

<b>Precursor</b>	<b>% de fase metálica total</b>	<b>% p/p Co</b>	<b>% p/p Mo</b>
Co-Mo	4,02	19,53	80,47
	4,04	29,47	70,53
	4,02	40,06	59,94
Mo	4,01	-	99,98
<b>Precursor</b>	<b>% de fase metálica total</b>	<b>% p/p Ni</b>	<b>% p/p Mo</b>
Ni-Mo	4,01	30,41	69,59
	4,05	39,30	60,70
	4,01	49,28	50,72

## 5.2 Catalizador Comercial.

A fin de comparar los resultados de actividad obtenidos con los catalizadores sintetizados en el laboratorio, con los obtenidos con un catalizador comercial se utilizó el catalizador comercial KF757-1,5-E de la compañía Albemarle Catalyst, el cual posee 13,4% de fase metálica (Co-Mo).

## 5.3 Activación de los precursores catalíticos.

El proceso de activación se llevó a cabo, mediante la sulfuración de los precursores catalíticos con disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ), en un reactor de flujo continuo, en forma de U, fabricado en acero. El equipo empleado para esta reacción se muestra en la figura 15.

**Tabla 7.** *Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ).*

<b><i>Masa de precursor (mg)</i></b>	600
<b><i>Temperatura (°C)</i></b>	400
<b><i>Tiempo (h)</i></b>	2 h 20 min
<b><i>Rampa de calentamiento (°C/min)</i></b>	10
<b><i>Flujo de H<sub>2</sub> (mL/s)</i></b>	0,5
<b><i>Velocidad espacial CS<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (L/g.h)</i></b>	3

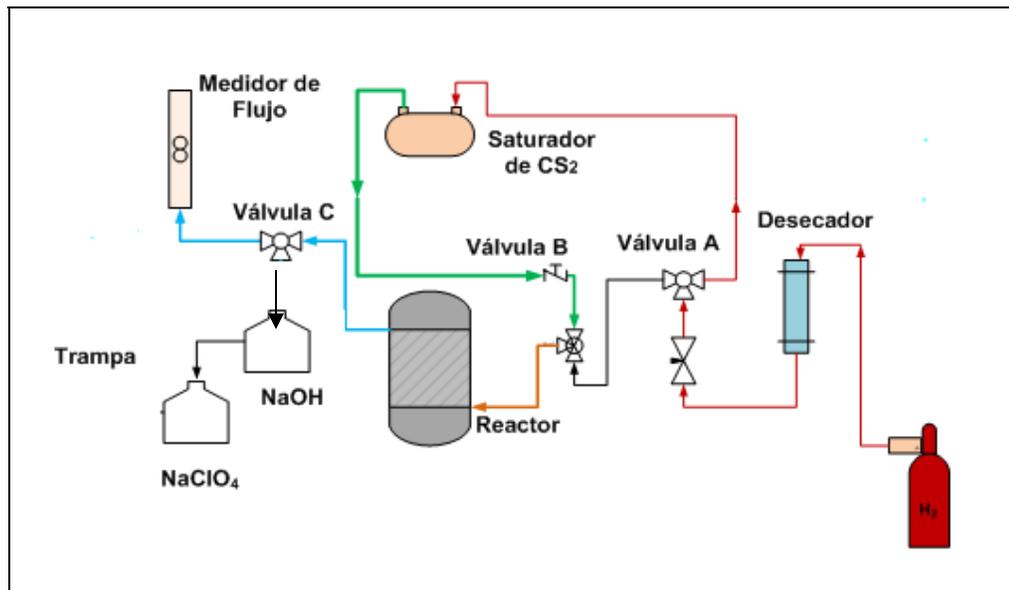


Figura 15. Equipo del sistema de sulfuración <sup>[39]</sup>.

Este equipo consta de un saturador que permite establecer la composición constante de la mezcla  $H_2/CS_2$ , necesaria para activar el precursor, mediante una mezcla frigorífica hielo/ $NaCl$  (-18 y -20°C). La concentración total de  $CS_2$  ha de estar en exceso en relación a la cantidad estequiométrica para garantizar la sulfuración completa de las especies iónicas depositadas.

### 5.3.1 Caracterización de los catalizadores

#### 5.3.1.1 Análisis termogravimétrico

Las condiciones experimentales para este análisis se observan en la tabla 8.

**Tabla 8.** *Condiciones experimentales para el analisis termogravimetrico*

<b><i>Masa de muestra (mg)</i></b>	7-10
<b><i>Intervalo deTemperatura (°C)</i></b>	27-550
<b><i>Tiempo isoterma (min)</i></b>	90
<b><i>Rampa de calentamiento 1 (°C/min)</i></b>	10
<b><i>Flujo de aire (mL/min)</i></b>	60
<b><i>Rampa de calentamiento 2 (°C/min)</i></b>	10
<b><i>Intervalo deTemperatura (°C)</i></b>	550-1020

Las figuras 16,17 y 18 corresponden a los termogramas de los catalizadores de la serie de Co-Mo sintetizados en el laboratorio y en todos se pueden observar tres pérdidas de peso: la primera ocurre en intervalo de temperatura de 53-130°C, es atribuida a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador <sup>[38]</sup>. La segunda perdida está ubicada en el intervalo de temperatura 149-330 °C, y puede ser atribuida a la oxidación de la materia carbónica y posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del solido <sup>[29,39]</sup>. La última perdida es observada en el intervalo de temperatura de 600-900 °C y se puede asociar a la deshidroxilación del soporte y a la combustión.

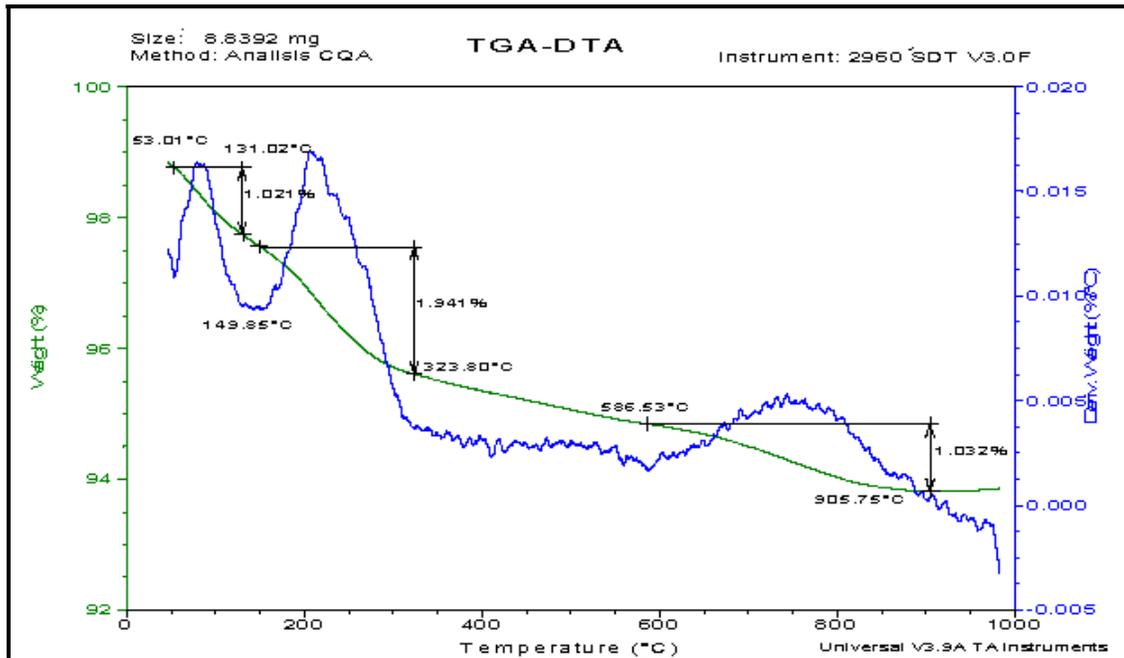


Figura 16. Termograma correspondiente al catalizador CA(Co<sub>20</sub>Mo<sub>80</sub>)

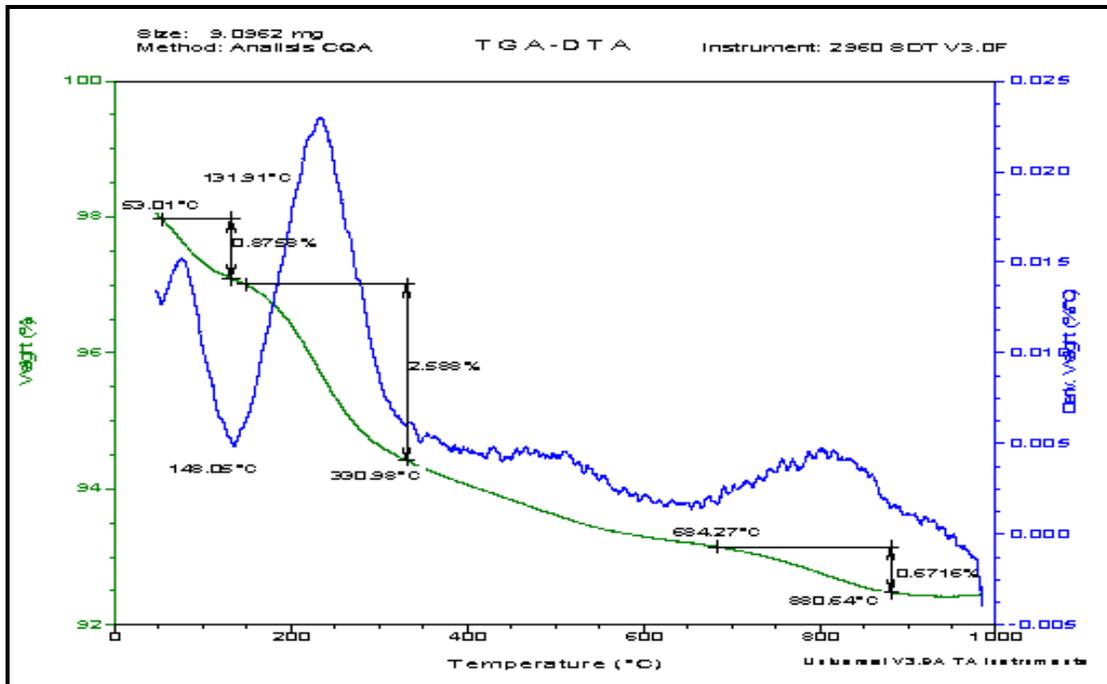
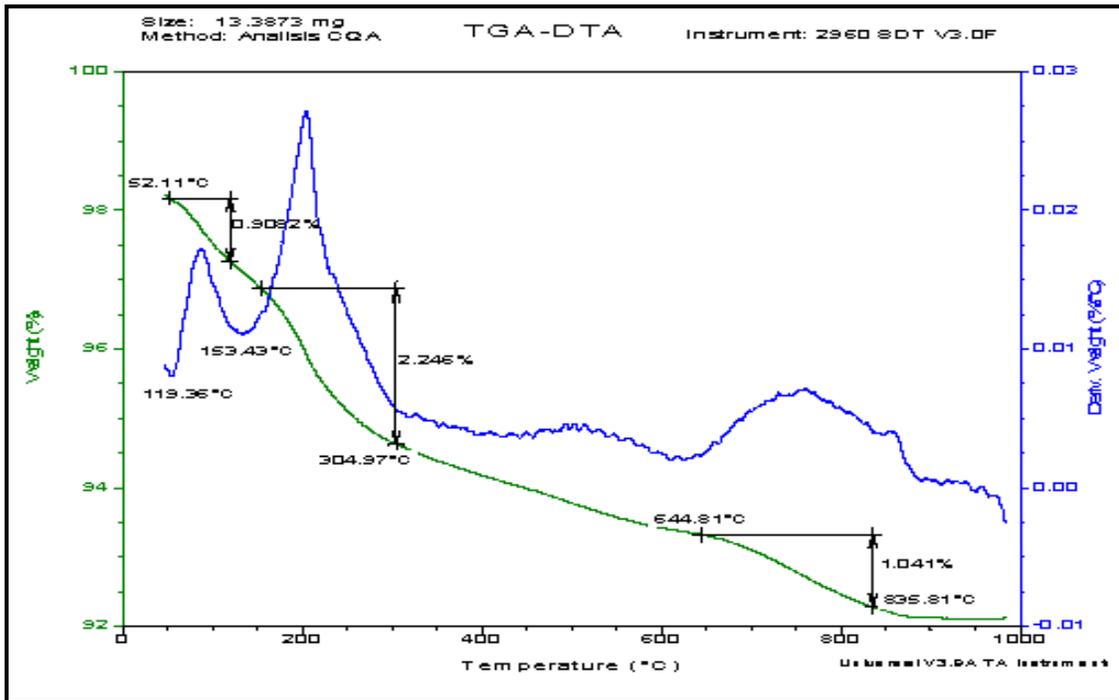
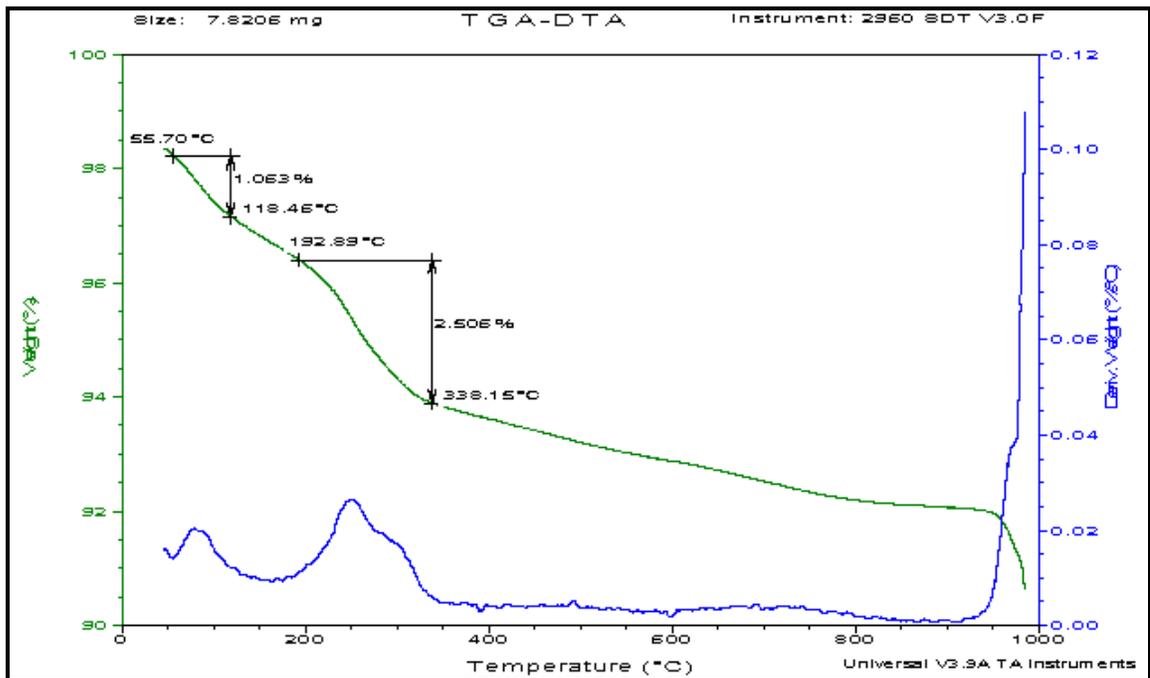


Figura 17. Termograma correspondiente al catalizador CA(Co<sub>30</sub>Mo<sub>70</sub>)



**Figura 18.** Termograma correspondiente al catalizador CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )

La figura 19 corresponde al termograma del catalizador monometálico de Mo, en este termograma sólo se observan dos pérdidas de peso: la primera pérdida se genera en el intervalo de temperatura de 55-118 °C y puede ser atribuida a la pérdida de agua adsorbida en la superficie del catalizador, la última pérdida se ubica en el intervalo de temperatura de 192-338 °C y puede corresponder a la eliminación de  $\text{CO}_2$  producto de la oxidación de la materia carbónica u otro hidrocarburo de bajo peso molecular generado en el proceso de activación. La tercera pérdida no se observa debido a la ausencia de cobalto, que no induciría a una menor producción de material carbónico proveniente de la etapa de sulfuración, ya que el acetato de cobalto me favorece a la producción de material carbónico <sup>[39]</sup>.



**Figura 19.** Termograma del catalizador CA (Mo<sub>100</sub>)

Las figuras 20, 21 y 22 corresponden a los termograma de los catalizadores sintetizados para la serie de Ni-Mo, y se puede observar que para toda la serie ocurren tres pérdidas de peso, la primera pérdida corresponde al intervalo de temperatura 52-148 °C y se puede atribuir a la eliminación de agua adsorbida en la superficie del catalizador; la segunda pérdida se observa en el intervalo de temperatura 160-296 °C y se puede deber a la oxidación de la materia carbónica y posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido. La última pérdida corresponde al intervalo de temperatura 596-888 °C y puede ser atribuida a la deshidroxilación del soporte.

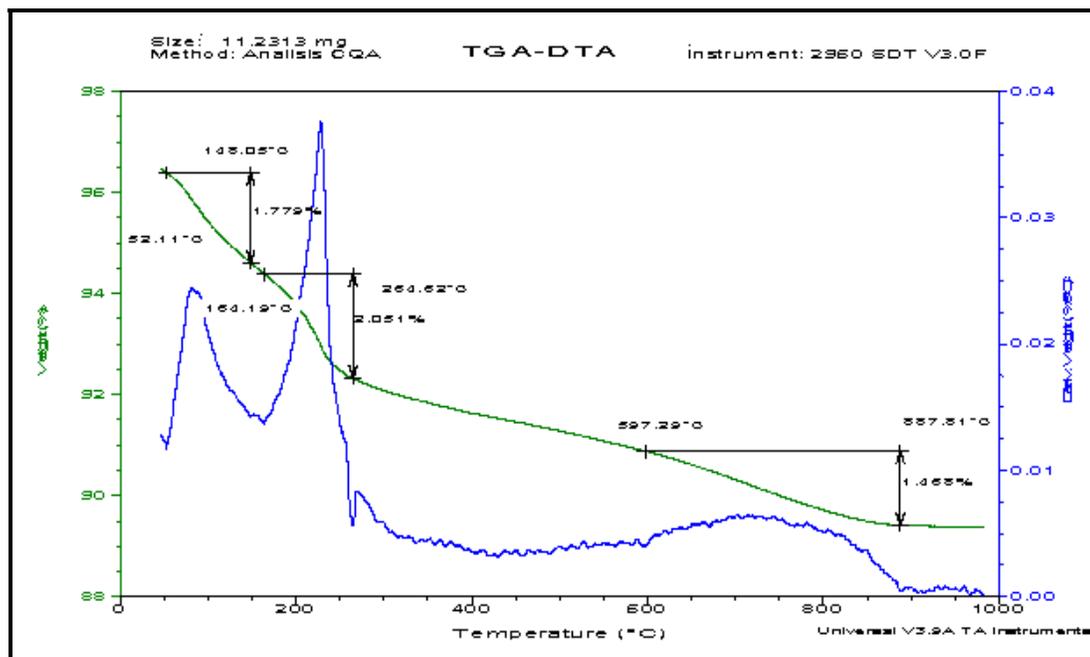


Figura 20. Termograma del catalizador CA ( $Ni_{30}Mo_{70}$ )

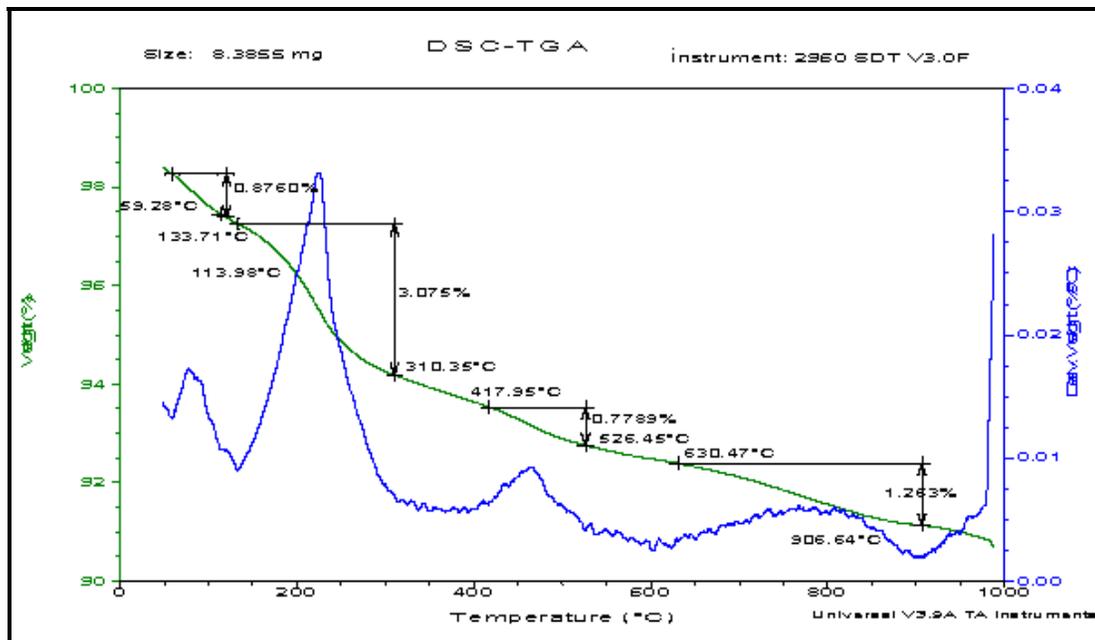


Figura 21. Termograma del catalizador CA ( $Ni_{40}Mo_{60}$ )

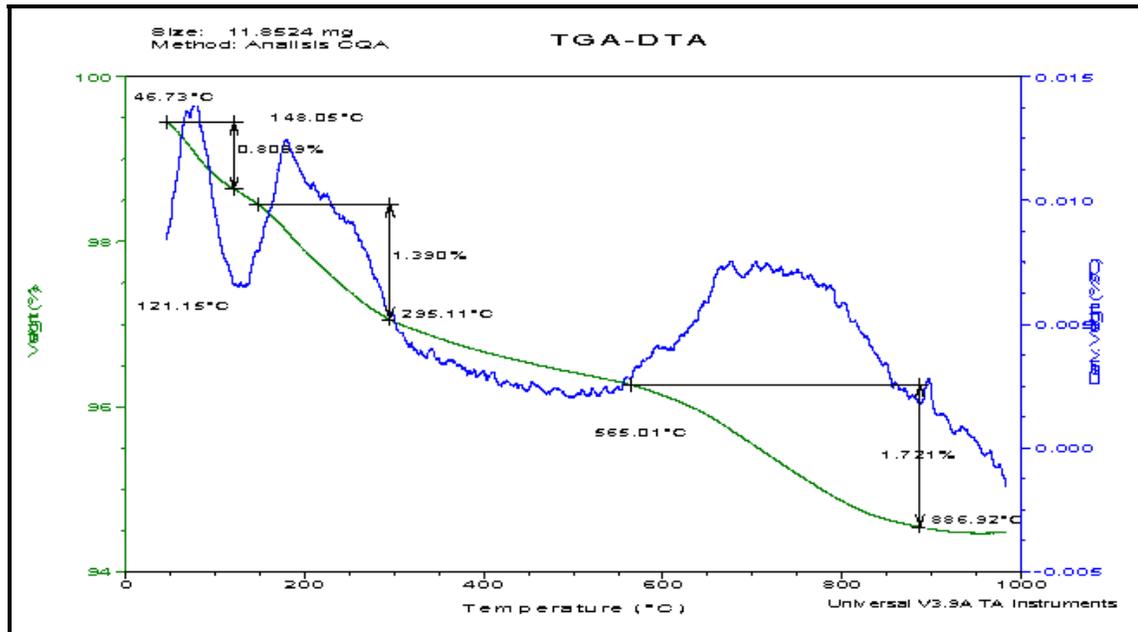


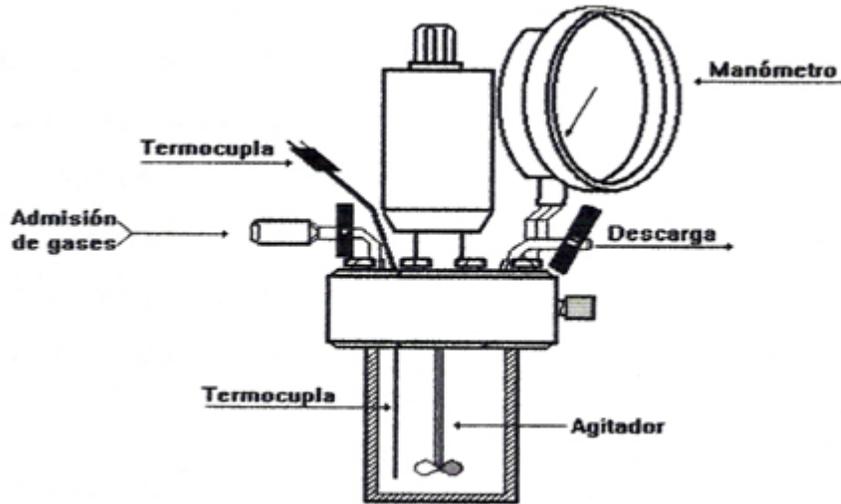
Figura 22. Termograma del catalizador CA ( $Ni_{50}Mo_{50}$ )

#### 5.4 Reacción de HDT de los gasóleos de vacío.

La reacción se llevó a cabo en un reactor por carga, las condiciones de reacción se encuentran descritas en la tabla 9.

Tabla 9. Condiciones para la reacción de HDT de gasóleos de vacío.

<b>Temperatura (°C)</b>	380
<b>Rampa de Calentamiento (°C/min)</b>	10
<b>Presión de carga de H<sub>2</sub> (atm)</b>	54
<b>Tiempo de reacción (h)</b>	4h 40min
<b>Presión total (atm)</b>	95
<b>Masa del catalizador (mg)</b>	500
<b>Masa de fracción de crudo (g)</b>	30



**Figura 23.** Montaje del reactor Batch para las reacciones de HDS del HVGO y VGO

#### 5.4.1 Caracterización de los gasóleos de vacío antes y después de reacción de HDT.

##### 5.4.1.1 Determinación de Azufre.

Los análisis de azufre se realizaron en un equipo marca Antek serie 900NS, modelo 735. Para realizar el análisis se inyectaron aproximadamente 2 $\mu$ L de la muestra, previamente diluida en tolueno, en un horno a 1100°C en presencia de oxígeno para lograr la combustión completa. La cuantificación se realizó empleando una curva de calibración construida con patrones de HVGO que poseen una concentración 0.1 % a 1.2 % de azufre.

La actividad de los catalizadores sintetizados y la del catalizador comercial se calcularon mediante la ecuación (5) y (6).

- Conversión catalítica expresada por gramo de catalizador:

$$\text{Conversión} = \text{g de S eliminado} / \text{g de catalizador} \quad (5)$$

- Conversión catalítica expresada por gramo de fase metálica:

$$\text{Conversión} = \text{g de S eliminado} / \text{g de fase metálica} \quad (6)$$

#### **5.4.1.2 Determinación de la densidad del gasóleo sin tratar y tratado**

La densidad se determinó mediante el uso de un picnómetro, el cual fue calibrado con agua a 26 °C. El gasóleo de vacío fue vertido en el picnómetro hasta su volumen máximo, luego fue pesado y por diferencia se determinó la masa de la muestra. Luego con el volumen calibrado del picnómetro y mediante la ecuación (7), se determinó la densidad del gasóleo.

$$\rho = \text{masa gasóleo (g)} / \text{volumen de gasóleo (mL)} \quad (7)$$

#### **5.4.1.3 Determinación de la viscosidad.**

La determinación de la viscosidad se realizó en un viscosímetro marca Brookfield modelo DVII + PRO, utilizando el “spindle” N° 18 en un contenedor de 15 mL de capacidad. Todas las medidas se realizaron a una temperatura de 30 °C y la velocidad de rotación del spindle variable entre 3 y 12 RPM.

#### **5.4.1.4 Destilación Simulada.**

Los análisis de destilación simulada de la carga y los productos, se realizó en un cromatografo de gases marca Agilent Technologies, modelo 7890A, empleando un detector de ionización a la llama, un inyector modelo 7683B, una columna modelo DB-2887 (con una fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano) diseñada específicamente para el análisis de destilación simulada de hidrocarburos según el método ASTM

D2887. Para realizar el análisis los gasóleos fueron diluidos al 2% en disulfuro de carbono.

### 5.5 Caracterización del HVGO antes de la reacción de HDT

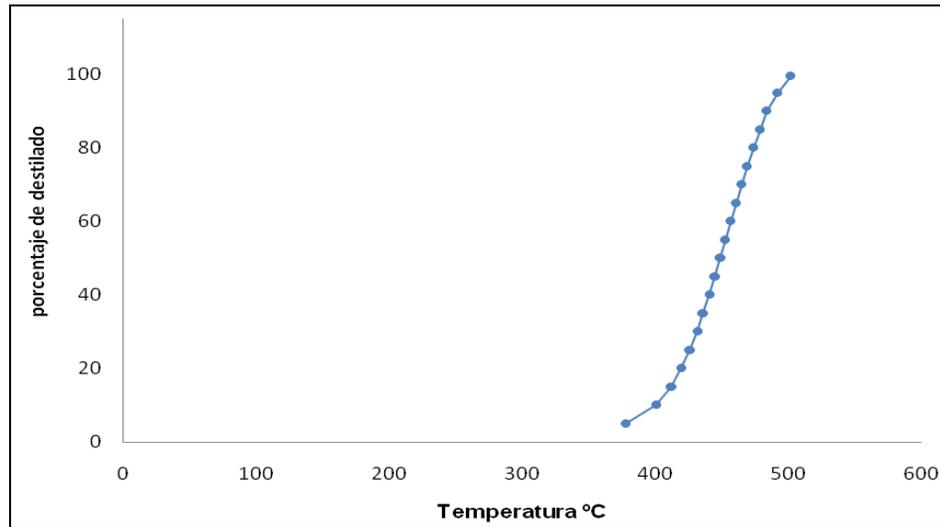
En el presente estudio las cargas utilizadas son provenientes de INTEVEP, el origen de la misma no fue suministrado.

#### 5.5.1 Destilación Simulada

El intervalo de la temperatura de ebullición de éste gasóleo es de 378-492 °C. En la tabla 10 se pueden observar la propiedades físicas y química del HVGO antes de las reacciones de HDT.

**Tabla 10.** Propiedades fisicoquímicas del HVGO ante de las reacciones de HDT

	Densidad (g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad °API	Viscosidad (cP) Temperatura 30 °C	% p/p azufre	Intervalo de temperatura de ebullición (°C)
HVGO	0,9406 ± 0,0001	18,8 ± 0,1	555 ± 1	2,10 ± 0,05	378-502



**Figura 24.** Destilación simulada del HVGO

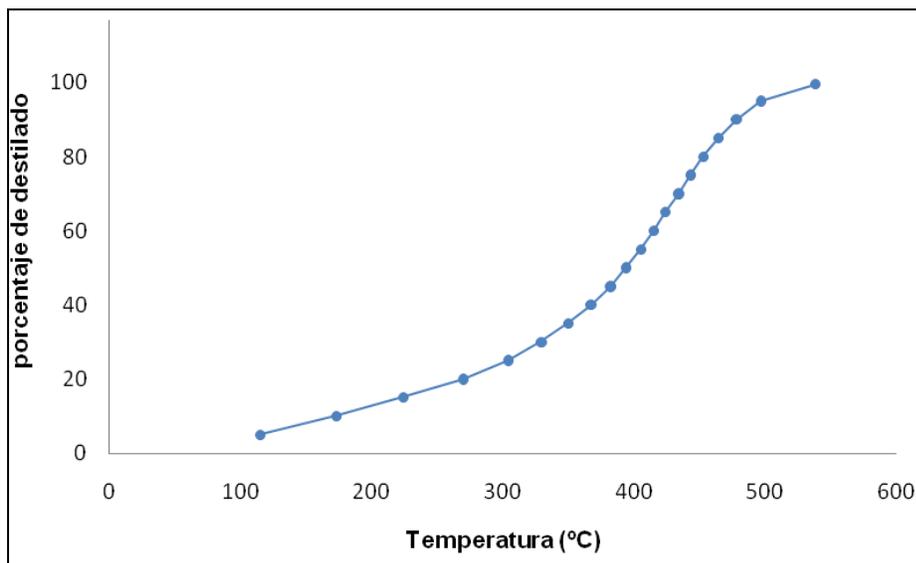
## 5.6 Caracterización del VGO antes de la reacción de HDT

### 5.6.1 Destilación Simulada

El intervalo de la temperatura de ebullición de ésta fracción es de 173-497 °C. En la tabla 11 se pueden observar la propiedades físicas y química del VGO antes de las reacciones de HDT.

**Tabla 11.** Propiedades fisicoquímicas del VGO antes de la reacción de HDT

	Densidad (g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad °API	Viscosidad (cP) Temperatura 30 °C	% p/p azufre	Intervalo de temperatura de ebullición (°C)
VGO	0,944 ± 0,001	18,2 ± 0,2	316 ± 1	2,65 ± 0,05	173-497



**Figura 25.** *Destilación simulada del VGO*

## CAPITULO VI

### *Resultados y Discusión*

#### 6.1 Reacciones de HDT de HVGO empleando catalizadores en base a sulfuros de níquel y molibdeno.

Una vez realizadas las reacciones de HDT al HVGO empleando los catalizadores en base a sulfuros de Mo, NiMo y el catalizador comercial, se determinó la densidad, la gravedad API, la viscosidad y el intervalo de la temperatura de ebullición de los gasóleos. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 12.

**Tabla 12.** Propiedades fisicoquímicas del HVGO después de la reacción HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina.

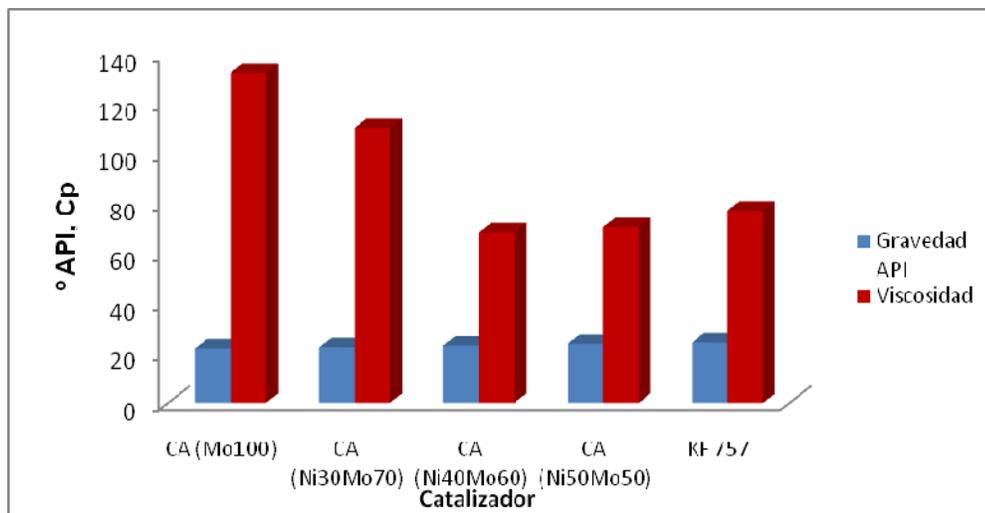
Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad °API	Viscosidad (cP) Temperatura 30 °C	Intervalo Teb °C
-	0,941 ± 0,001	18,8 ± 0,1	555 ± 1	378-502
CA (Mo <sub>100</sub> )	0,923 ± 0,001	21,6 ± 0,1	132,5 ± 0,3	267-490
CA (Ni <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	0,921 ± 0,001	22,1 ± 0,1	110,2 ± 0,3	259-491
CA (Ni <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	0,916 ± 0,001	22,8 ± 0,1	68,3 ± 0,3	271-483
<b>CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)</b>	0,913 ± 0,001	23,4 ± 0,1	70,4 ± 0,3	256-478
<b>KF-757</b>	0,910 ± 0,001	24,0 ± 0,1	77,3 ± 0,3	290-484

En la tabla 12, se puede notar que luego de la reacción de HDT hubo un mejoramiento sustancial del HVGO, debido a que los productos obtenidos poseen una mayor gravedad API, una menor viscosidad y un menor intervalo en la temperatura de ebullición que el gasóleo inicial.

### 6.1.1 Análisis de la viscosidad y gravedad API

Al realizar un estudio comparativo acerca del efecto de la composición de los catalizadores sintetizados sobre la gravedad API de los gasóleos hidrotratados, podemos notar en la figura 26 que no existe una variación significativa de la gravedad API, con el cambio en la composición del catalizador. De igual manera se realizó un estudio comparativo de la viscosidad de los gasóleos hidrotratados con respecto a la composición del catalizador y se puede apreciar en la figura 26, que a medida que aumenta el contenido de níquel en los catalizadores sintetizados, disminuye la viscosidad del gasóleo, este resultado puede deberse a la alta capacidad hidrogenante del sulfuro de Ni <sup>[44]</sup>.

Es importante resaltar que los gasóleos hidrotratados con los catalizadores sintetizados en el laboratorio, poseen menor viscosidad que el gasóleo hidrotratado con el catalizador comercial, este hecho es de esperarse considerando que la fase activa de el catalizador comercial son sulfuros de CoMo y estos sulfuros poseen menor actividad hidrogenante que los sulfuros de NiMo <sup>[44,45]</sup>.



**Figura 26.** Viscosidad y gravedad API del HVGO después de la reacción de HDT empleando la serie de catalizadores NiMo y el catalizador comercial.

### 6.1.2 Estudio de la conversión para los catalizadores en base a sulfuros de NiMo soportados por $\gamma$ -alúmina hacia la reacción de HDS

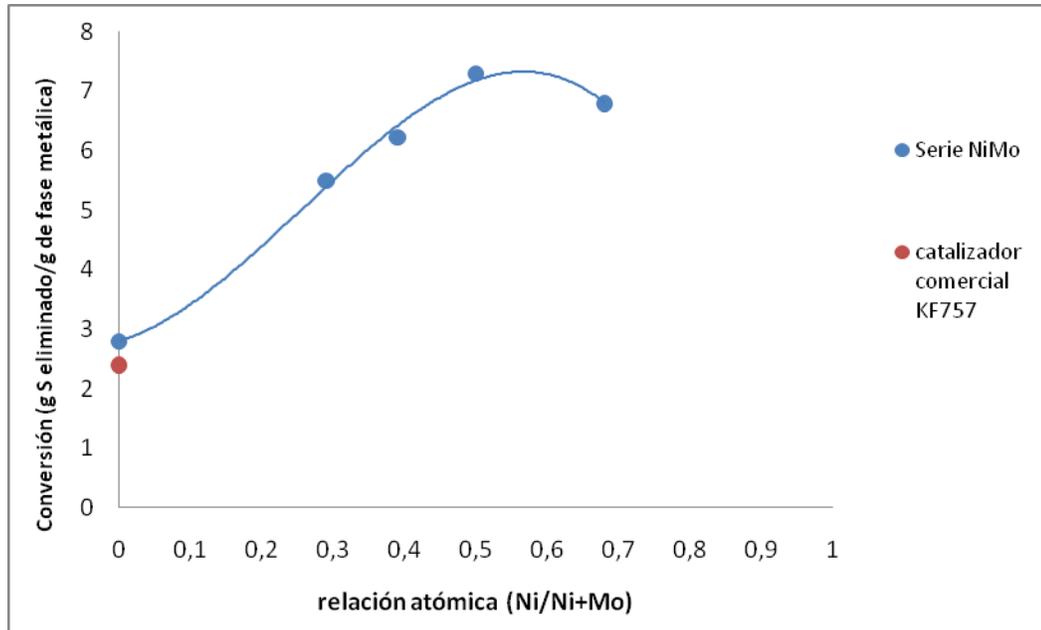
En la tabla 13 se puede observar el % p/p de S remanente en el HVGO después del tratamiento con los catalizadores de NiMo, Mo y el catalizador comercial. La conversión de los catalizadores sintetizados y la del catalizador comercial se calcularon mediante las ecuaciones 5 y 6 de la sección 5.4.1.1.

**Tabla 13.** Conversión para la reacción de HDS del HVGO para los catalizadores NiMo

Catalizador	% p/p de azufre remanente	Conversión (g S eliminado/g fase metálica)
-	<b>2,10 ± 0,05</b>	
KF-757 (CoMo)	0,85 ± 0,05	2,4 ± 0,1
CA (Mo <sub>100</sub> )	1,68 ± 0,05	2,8 ± 0,1
CA (Ni <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	1,63 ± 0,05	5,5 ± 0,1
CA (Ni <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	1,45 ± 0,05	6,2 ± 0,1
<b>CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)</b>	<b>1,20 ± 0,05</b>	<b>7,3 ± 0,1</b>

La representación gráfica de la conversión de los catalizadores hacia la reacción de HDS del HVGO en función a la relación atómica (Ni/Ni+Mo) se muestra en la figura 27 y en la misma se puede observar que a medida que aumenta la relación atómica de Ni aumenta la conversión de los compuestos de azufre presentes en el HVGO, siendo el catalizador CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) cuya relación atómica es 0,5, el que posee una mayor conversión. En Trabajos realizados utilizando catalizadores soportados se ha determinado que la relación óptima de los catalizadores de NiMo para la reacción de HDS es de 0,4 <sup>[35,38]</sup>, sin embargo estudios realizados empleando catalizadores máscicos señalan que la relación óptima de los catalizadores de NiMo es de 0,5 <sup>[46]</sup>. Estos resultados podrían evidenciar que realmente la fase metálica de los catalizadores sintetizados en éste trabajo no interacciona con el soporte y que se comportan de manera similar a los catalizadores máscicos. Sin embargo hay que considerar es que los

valores de porcentaje de fase metálica de los catalizadores son valores nominales y no reales, por lo que la relación atómica estimada puede ser diferente a 0,5. Los catalizadores de NiMo poseen mayor conversión que el catalizador monometálico de Mo estos resultados evidencian el efecto promotor que ejerce el Ni sobre el Mo.



**Figura 27.** Representación gráfica de la conversión (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) para la reacción de HDS del HVGO obtenidos con catalizadores de NiMo y el catalizador comercial en función de la relación atómica Ni/Ni+Mo,

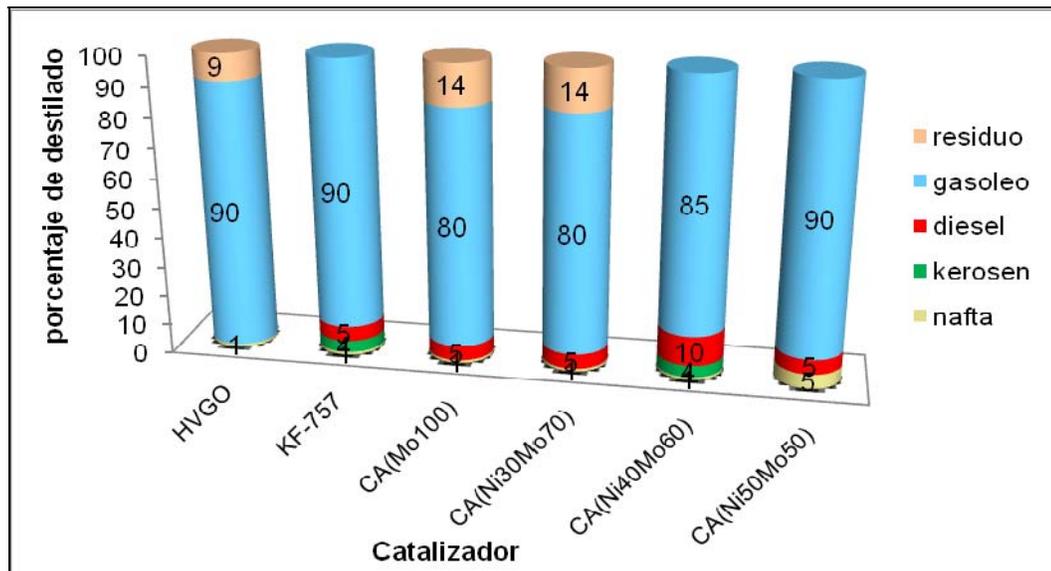
Igualmente se observa en la figura 27 que el catalizador sintetizado CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) posee una mayor conversión que el catalizador comercial KF-757, a pesar de tener éste aproximadamente 3 veces más porcentaje de fase metálica, debido posiblemente a nuestro método de preparación. Trabajos realizados <sup>[37]</sup> en nuestro laboratorio, explican que la alta actividad catalítica de los sólidos sintetizados con respecto a la actividad del catalizador comercial se puede deber a que la modificación del soporte proporciona una superficie carbónica que minimiza la interacción entre la fase activa y el soporte, permitiendo de esta manera una mejor dispersión de los sulfuros metálicos.

### 6.1.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores NiMo hacia la producción de combustibles

En la figura 28, se puede observar la composición del producto hidrotratado utilizando el método de destilación simulada. En la tabla 14 se muestra los rangos de punto de ebullición y número de carbono de las principales fracciones de productos de refinación de la industria petrolera.

**Tabla 14.** Algunas características de los principales productos obtenidos durante los procesos de refinación <sup>[18]</sup>

<b>Fracciones</b>	<b>Punto de ebullición (°C)</b>	<b>número de carbono</b>
<i>Naftas, gasolinas</i>	60-210	n-C <sub>4</sub> - n-C <sub>15</sub>
<i>Kerosén</i>	200-250	n-C <sub>16</sub> - n-C <sub>18</sub>
<i>Diesel</i>	250-350	n-C <sub>18</sub> - n-C <sub>25</sub>
<i>Gasóleo de vacío</i>	350-500	n-C <sub>25</sub> - n-C <sub>35</sub>
<i>Residuo</i>	>500	n-C <sub>35</sub> - n-C <sub>72</sub>



**Figura 28.** Distribución de fracciones de productos del HVGO antes y después de la reacción de HDT empleando catalizadores en base a sulfuros de Mo y NiMo

También se puede observar en la figura 28, que a medida que aumenta el contenido de Ni en los catalizadores de NiMo cuando el porcentaje de Ni > 30%, el porcentaje de residuo de la carga disminuye y se obtiene de un 10 a 15% de productos más ligeros como nafta, kerosén y diesel, el aumento de los productos livianos en el gasóleo después de la reacción de HDT puede deberse a la alta actividad hidrogenante del níquel. Estos resultados son congruentes con los obtenidos en los análisis realizados de gravedad API y viscosidad.

Al comparar la distribución de productos de los catalizadores en base a NiMo con la obtenida con el catalizador comercial, se puede notar que con los catalizadores sintetizados se obtiene una mayor cantidad de productos livianos.

Una vez realizados los análisis de las propiedades fisicoquímicas, la conversión de los catalizadores hacia la reacción de HDS y la selectividad de los catalizadores hacia la producción de combustibles líquidos, se puede concluir que el catalizador CA(Ni<sub>50</sub>Mo<sub>50</sub>)

es el más eficiente para ser utilizado en un proceso de HDS de gasóleos de vacío debido a que también favorece la hidrogenación de la carga y la obtención de productos más livianos.

## 6.2 Estudio del efecto del soporte en la reacción de HDT del HVGO empleando catalizadores NiMo

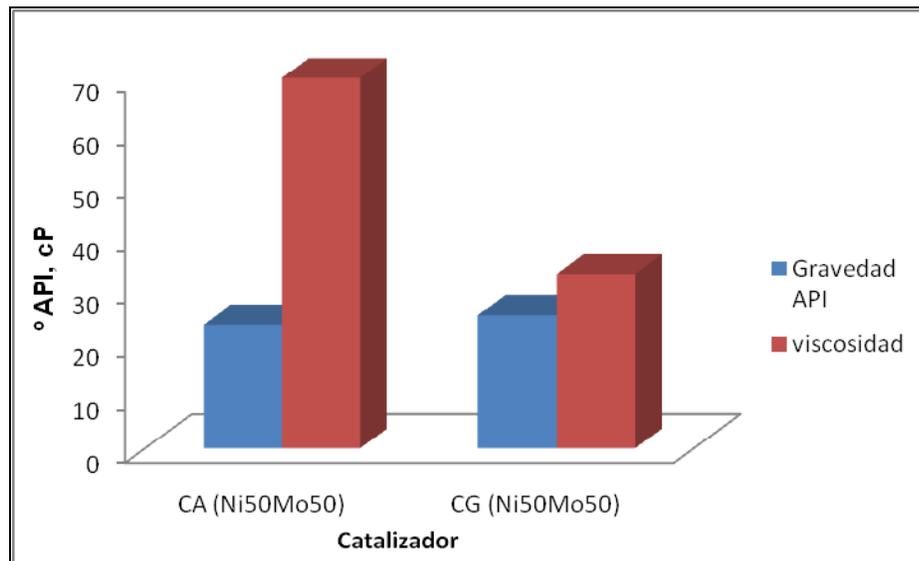
Se evaluó el efecto del soporte en la conversión de los catalizadores de NiMo hacia la reacción de HDS del HVGO, para ello se preparó el catalizador más activo de la serie NiMo soportado por  $\gamma$ -alúmina (CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)) en gel de sílice (CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)). En la tabla 15 se observan las propiedades físicas de ambos catalizadores para la reacción de HDT.

**Tabla 15.** Propiedades físicas del HVGO después de la reacción HDT empleando catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)

Catalizador	Densidad(g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad API	Viscosidad(cP) Temperatura 30 °C	Intervalo Teb °C
CA (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	0,913 ± 0,001	23,4 ± 0,1	70,4 ± 0,3	256-478
CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	0,902 ± 0,001	25,2 ± 0,1	32,4 ± 0,3	281-501

### 6.2.1 Análisis de viscosidad y gravedad API

En la figura 29 se puede observar que la gravedad API del HVGO tratado con el catalizador soportado en SiO<sub>2</sub> aumenta, con respecto a la gravedad API del catalizador soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se puede apreciar que con el catalizador soportado sobre SiO<sub>2</sub> se obtiene una significativa disminución de la viscosidad del gasóleo hidrotratado.



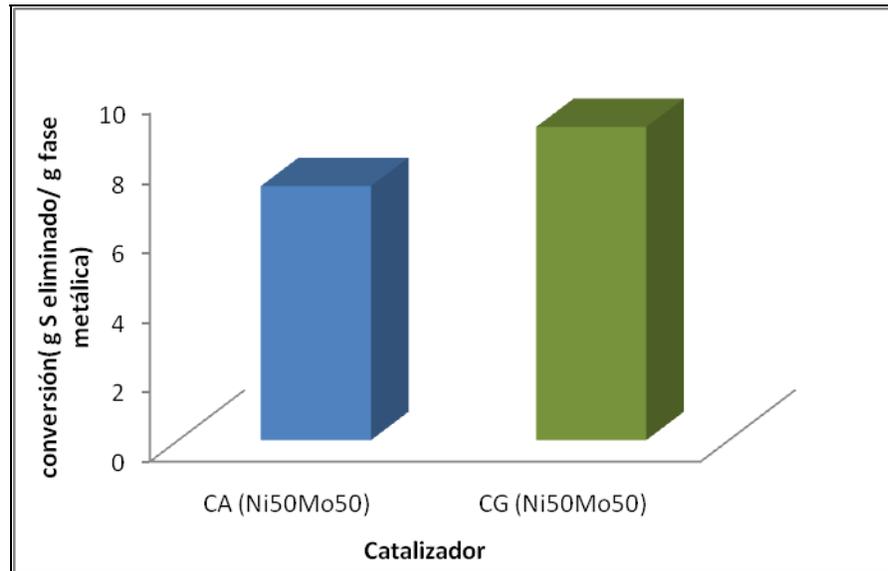
**Figura 29.** Viscosidad y gravedad API del HVGO después de la reacción de HDT para catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)

### 6.2.2 Estudio de la conversión hacia la reacción de HDT para los catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)

En la tabla 16 se puede observar el % p/p de S remanente en el HVGO después del tratamiento con los catalizadores de NiMo soportados sobre SiO<sub>2</sub> y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La conversión se determinó mediante las ecuaciones 5 y 6 que se encuentra en la sección 5.4.1.1.

**Tabla 16.** Conversión de la reacción de HDS del HVGO para los catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)

Catalizador	% p/p de azufre remanente	Conversión (g S eliminado/g fase metálica)
CA (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	1,20 ± 0,05	7,3 ± 0,1
CG (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	0,70 ± 0,05	9,0 ± 0,1



**Figura 30.** Comparación de la conversión para la reacción de HDT del HVGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) para los catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>).

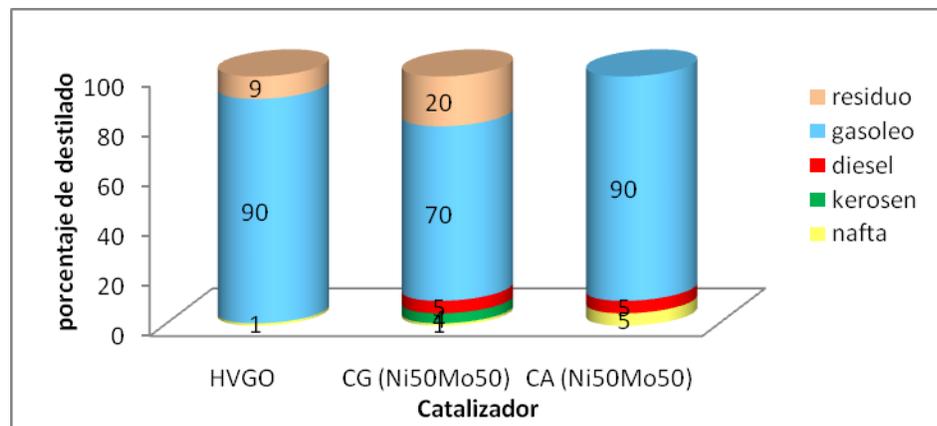
La conversión de los catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) y CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) hacia la reacción de HDS de HVGO se representa en la figura 30, y se puede observar un aumento en la conversión del catalizador CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) de aproximadamente 19% con respecto al catalizador CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>). En trabajos previos <sup>[47]</sup>, se determinó que el área específica del soporte puede afectar la dispersión de la fase activa, así como la extensión de la modificación. En la tabla 17 se pueden observar las características texturales de los soportes utilizados y se puede notar que luego de la modificación el gel de sílice posee mayor área específica y mayor concentración de grupos aminos que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que pudiera traer como consecuencia un mayor contenido de metales en el catalizador de SiO<sub>2</sub> que en el de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esta hipótesis se comprobaría realizando un análisis elemental a los catalizadores, ya que todos los cálculos fueron realizados utilizando los valores nominales), y/o una mejor dispersión.

**Tabla 17.** Características texturales de los soporte modificados con el agente  $\gamma$ -aminopropil-trietoxisilano

Soporte modificado	Grupos aminos por nm <sup>2</sup> de superficie	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	93	0,60	10,3
SiO <sub>2</sub>	5	149	1,09	9,5

### 6.2.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) hacia la producción de combustibles.

En la figura 31 se observa la distribución de productos para la obtención de combustibles después de la reacción de HDT del HVGO, y se puede apreciar que pareciera que el soporte empleado tiene una gran influencia en la distribución de productos, debido a que mientras que no se observa residuo en el HVGO empleando el catalizador soportado por alúmina, con el catalizador soportado por SiO<sub>2</sub> se observa un 20 % de residuo. En cuanto a la distribución de productos livianos se observa que con ambos catalizadores se obtiene un 10% de productos de livianos (nafta, kerosene y diesel).



**Figura 31.** Distribución de fracciones de productos del HVGO antes y después de la reacción de HDT para los catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)

### 6.3 Reacciones de HDT de HVGO empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.

Las propiedades fisicoquímicas del HVGO una vez tratado con la serie de catalizadores CoMo diseñados en el laboratorio 141 y el catalizador comercial KF-757, se resumen en la tabla 18.

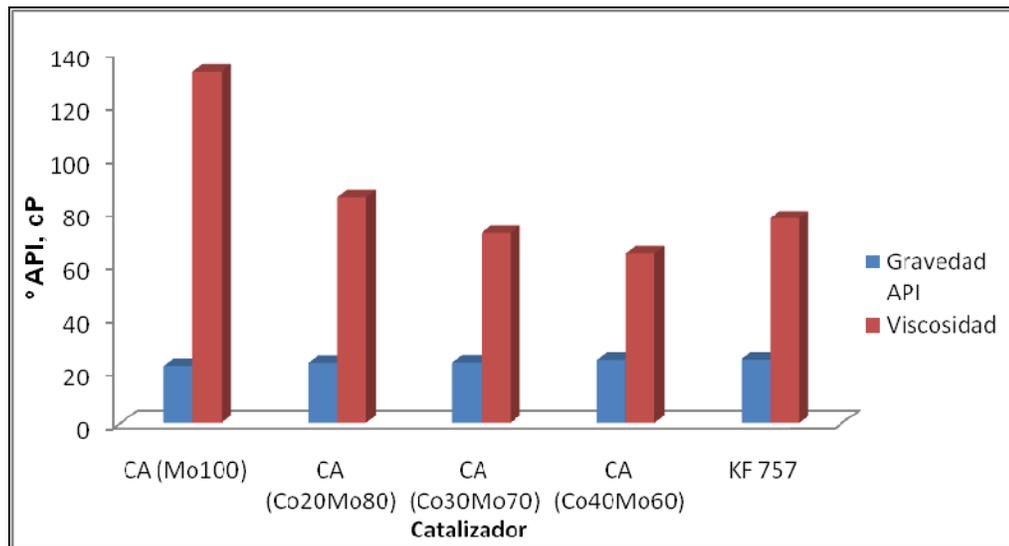
En la tabla 18, se puede notar que luego de la reacción de HDT hubo un mejoramiento del HVGO, el producto obtenido posee una mayor gravedad API, una menor viscosidad y un menor intervalo en la temperatura de ebullición que el gasóleo inicial.

**Tabla 18.** Propiedades fisicoquímica del HVGO después de la reacción HDT empleando los catalizadores en base a sulfuros de CoMo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina

Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad °API	Viscosidad (cP) Temperatura 30 °C	Intervalo T eb °C
-	<b>0,9406 ± 0,0001</b>	<b>18,8 ± 0,1</b>	<b>555 ± 1</b>	<b>378-502</b>
CA (Mo <sub>100</sub> )	0,923 ± 0,001	21,6 ± 0,1	132,5 ± 0,6	267-490
CA (Co <sub>20</sub> Mo <sub>80</sub> )	0,915 ± 0,001	22,8 ± 0,1	85,2 ± 0,6	247-485
CA (Co <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	0,915 ± 0,001	22,9 ± 0,1	71,7 ± 0,6	243-479
<b>CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>)</b>	0,909 ± 0,001	23,9 ± 0,1	64,2 ± 0,6	285-484
<b>KF-757</b>	0,910 ± 0,001	24,0 ± 0,1	77,3 ± 0,6	290-484

#### 6.3.1 Análisis de viscosidad y gravedad API

En la figura 32 se puede observar que la viscosidad de los gasóleos tratados disminuye a medida que aumenta el contenido de cobalto en el catalizador, obteniéndose con el catalizador CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) una menor viscosidad. Al comparar la serie de catalizadores sintetizados con el catalizador comercial, se observa que el catalizador CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) sigue siendo el menos viscoso. En cuanto a la gravedad API, se aprecia que no cambia significativamente con la composición del catalizador.



**Figura 32.** Viscosidad y gravedad API del HVGO después de la reacción de HDT empleando la serie de catalizadores CoMo y el catalizador comercial.

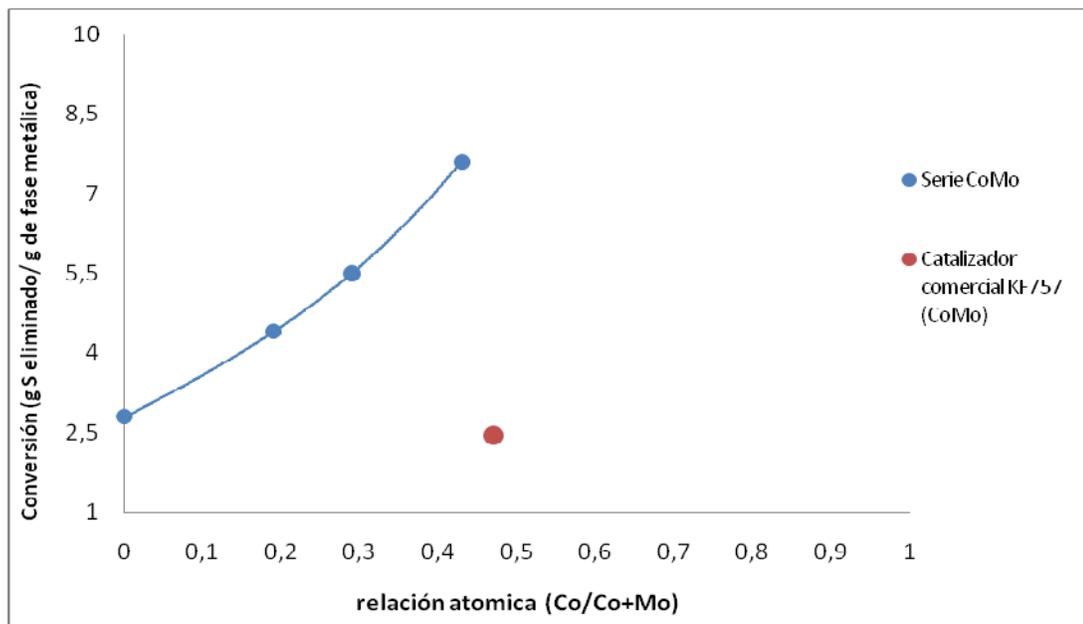
### 6.3.2 Estudio de la conversión para los catalizadores CoMo soportado por $\gamma$ -alúmina hacia la reacción de HDT

En la tabla 19 se puede observar el % p/p de S remanente en el HVGO después de las reacciones de HDS empleando la serie de catalizadores CoMo y el catalizador comercial.

**Tabla 19.** Conversión de la reacción de HDS del HVGO para los catalizadores CoMo

Catalizador	% p/p de azufre remanente	Conversión (g S eliminado/g fase metálica)
-	<b>2,10 ± 0,05</b>	
KF-757 (CoMo)	0,85 ± 0,05	2,4 ± 0,1
CA (Mo <sub>100</sub> )	1,68 ± 0,05	2,8 ± 0,1
CA (Co <sub>20</sub> Mo <sub>80</sub> )	1,48 ± 0,05	4,4 ± 0,1
CA (Co <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	1,30 ± 0,05	5,5 ± 0,1
CA (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	<b>0,96 ± 0,05</b>	<b>7,6 ± 0,1</b>

La representación gráfica de la conversión de los catalizadores CoMo hacia la reacción de HDS del HVGO en función a la relación atómica (Co/Co+Mo) se muestra en la figura 33 y se puede observar que a medida que aumenta la relación atómica de Co aumenta la conversión de los compuestos de azufre presente en el HVGO, siendo el catalizador CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>), cuya relación atómica es 0,4, el de mayor conversión de la serie. En trabajos realizados utilizando catalizadores soportados se ha determinado que la relación óptima de metales para los catalizadores en base a CoMo para la reacción de HDS es de 0,4<sup>[35,38]</sup>, al igual que en estudios realizados empleando catalizadores másicos también señalan que la relación óptima para los catalizadores de CoMo es de 0,4<sup>[46]</sup>. Sin embargo hay que considerar que los valores de porcentaje de fase metálica de los catalizadores son valores nominales y no reales, por lo que la relación atómica estimada puede ser diferente a 0,4.



**Figura 33.** Representación gráfica de la conversión para la reacción de HDS del HVGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) para los catalizadores de CoMo y el catalizador comercial en función de la relación atómica Co/Co+Mo,

También se puede observar en la figura 33 que el catalizador CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) posee mayor conversión que el catalizador comercial a pesar de que el catalizador sintetizado posee de 3 a 4 veces menor cantidad de fase metálica que el catalizador comercial. De manera similar que en la serie de catalizadores NiMo, se observa el efecto promotor que el Co ejerce sobre el Mo, ya que todos los catalizadores bimetálicos muestra mayor conversión que el catalizador monometálico de Mo. Estudios previos <sup>[35,37]</sup>, han demostrado que los catalizadores promovidos por Co, sintetizados con el método de preparación utilizado favorecen las reacciones de HDS vía desulfuración directa. Además en la literatura abierta <sup>[44]</sup> se ha evidenciado que el Co ayuda a aumentar la velocidad de la reacción en el paso que involucra la ruptura del enlace C-S, mientras que tiene poco o ningún efecto en el paso de la hidrogenación, esto es debido a la poca capacidad hidrogenante del CoS (ver figura 1, pág. 25).

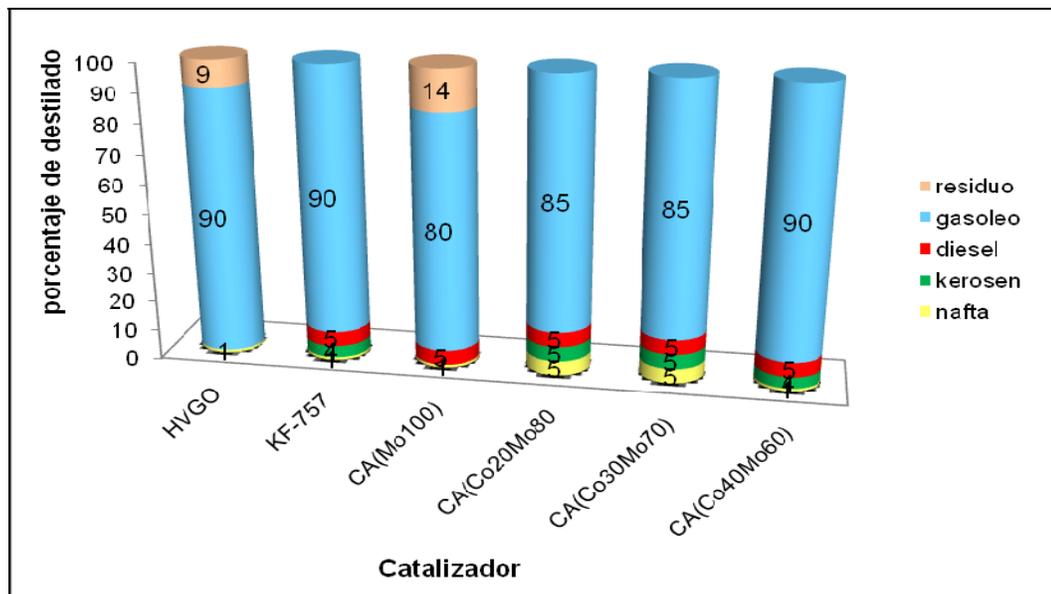
Trabajos previos <sup>[38]</sup>, explicaron que los catalizadores CoMo sintetizados mediante el método de adsorción e intercambio poseen mayor conversión que los comerciales debido a que la modificación del soporte permite la formación de una superficie carbónica in-situ que actúa como soporte de los metales, mejorando la dispersión de la fase activa y evitando la interacción directa con el soporte.

### **6.3.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hacia la producción de combustibles.**

La distribución de productos en los gasóleos de vacío después de la reacción de HDS del HVGO para la serie de catalizadores CoMo y el catalizador comercial se representa en la figura 34 y se puede observar que al aumentar el contenido de cobalto en el catalizador el producto obtenido no posee residuo. Además se obtiene un mayor porcentaje de productos livianos (~15 %), como nafta, kerosén y diesel. Al comparar la distribución de productos obtenida con la serie de los catalizadores CoMo con la

obtenida con el catalizador comercial, se puede apreciar que no hay diferencias en cuanto a la distribución de productos.

Una vez realizados los análisis de las propiedades fisicoquímicas, la conversión de los catalizadores hacia la reacción de HDS y la selectividad de los catalizadores hacia la producción de combustibles líquidos se puede decir que el catalizador CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) mejoró considerablemente las propiedades fisicoquímicas y eliminó una cantidad significativa de azufre de la fracción de HVGO, lo cual lo hace muy atractivo para ser utilizado en la refinación de gasóleos provenientes de crudos pesados



**Figura 34.** Distribución de fracciones de productos del HVGO antes y después de la reacción de HDS empleando la serie de catalizadores CoMo.

#### 6.4 Estudio de la influencia del soporte en la conversión de HDS del HVGO empleando catalizadores en base a sulfuro de CoMo

Al igual que para la serie de NiMo se escogió la composición del catalizador más activo de la serie CoMo para preparar un catalizador con una composición similar, pero depositado sobre gel de sílice, con la finalidad de observar el comportamiento del

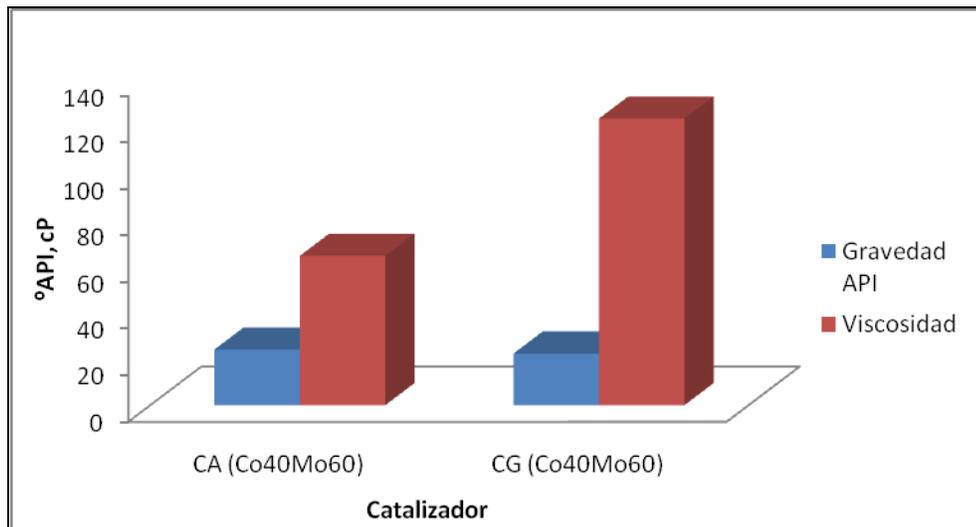
soporte en reacción de HDS del HVGO. El catalizador que se preparó en gel de sílice fue CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ).

#### 6.4.1 Análisis de viscosidad y densidad

En la tabla 20 se puede observar la densidad, gravedad API, viscosidad e intervalo de temperatura de ebullición del producto de la reacción de HDS de los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) y CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ).

**Tabla 20.** Propiedades físicas del HVGO después de la reacción HDT empleando los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ).

Catalizador	Densidad(g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad API	Viscosidad (cP) Temperatura 30 °C	Intervalo Teb °C
CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )	0,909 ± 0,001	23,9 ± 0,1	64,2 ± 0,6	285-484
CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )	0,920 ± 0,001	22,2 ± 0,1	123,3 ± 0,6	341-501



**Figura 35.** Viscosidad y gravedad API para el producto de la reacción de HDT utilizando catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ).

En la figura 35, se puede observar que la gravedad API del HVGO tratado con el catalizador soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no varía, con respecto a la gravedad API del catalizador soportado sobre  $\text{SiO}_2$ . También se puede apreciar que con el catalizador soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtiene una significativa disminución de la viscosidad del gasóleo hidrotratado

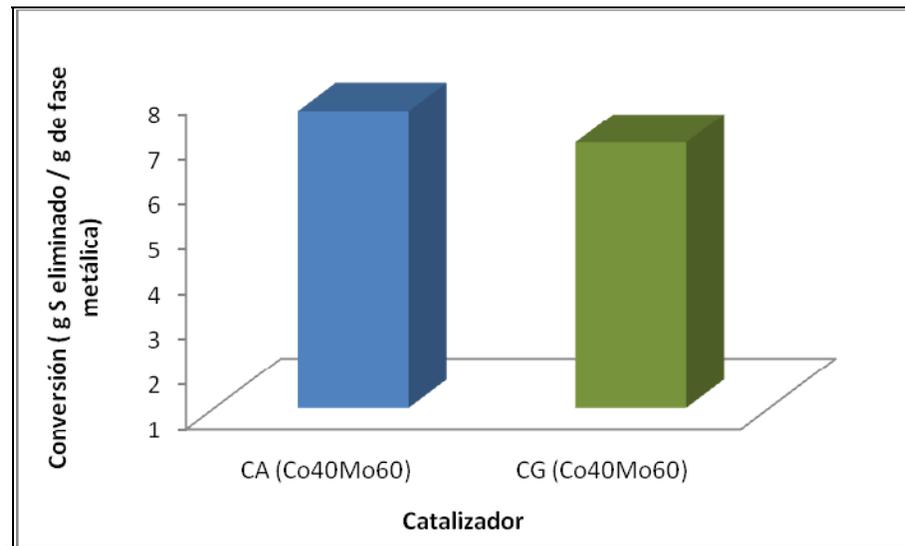
#### 6.4.2 Estudio de la conversión para los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) hacia la reacción de HDS del HVGO.

En la tabla 21 se observa el % p/p de azufre remanente y la conversión para los catalizadores sintetizados.

**Tabla 21.** Conversión de la reacción de HDS del HVGO para los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )

Catalizador	% p/p de azufre remanente	Conversión (g S eliminado/g fase metálica)
CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )	$0,96 \pm 0,05$	$7,6 \pm 0,1$
CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )	$1,12 \pm 0,05$	$7,0 \pm 0,1$

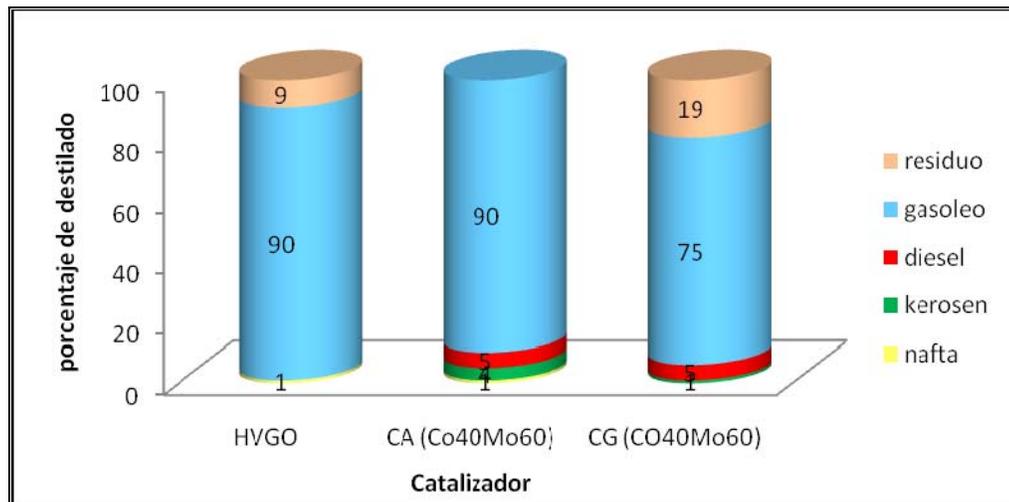
En la figura 36 se muestra gráficamente la conversión de los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) y CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), y se puede apreciar que la conversión no varía significativamente de un catalizador a otro, por lo que el soporte no debe estar jugando un papel importante en la eliminación de azufre de la carga, se podría suponer que esta diferencia en la conversión puede deberse más bien a que se desconoce el contenido metálicos real de los catalizadores.



**Figura 36.** Comparación de la conversión para la HDS del HVGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) empleando los catalizadores CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>), CG (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>).

#### 6.4.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>), CG (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) hacia la producción de combustibles.

Se observa en la figura 37 la distribución de productos del HVGO después de las reacciones de HDT con los catalizadores CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>), CG (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) y se puede inferir que el soporte empleado tiene una gran influencia en la distribución de productos, debido a que mientras que no se observa residuo en el HVGO cuando se emplea el catalizador soportado por alúmina, con el catalizador soportado por SiO<sub>2</sub> se observa un 19 % de residuo. Además se observa una mejor distribución de productos livianos con el catalizador depositado sobre alúmina (del 10%) que con el catalizador depositado sobre gel de sílice.



**Figura 37.** Distribución de fracciones de productos del HVGO después de la reacción de HDS empleando los catalizadores CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) y CG(Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>).

### 6.5 Reacciones de HDT de VGO empleando catalizadores en base a sulfuros de NiMo.

Una vez realizadas las reacciones de HDT al VGO empleando los catalizadores en base a sulfuros de Mo, NiMo y el catalizador comercial, se determinó la densidad, la gravedad API, la viscosidad y el intervalo en la temperatura de ebullición de los gasóleos, los valores obtenidos se resumen en la tabla 22.

Se puede apreciar en la tabla 22 que luego de la reacción de HDT hubo un mejoramiento sustancial del VGO, debido a que los productos obtenidos poseen una mayor gravedad API, una menor viscosidad y un menor intervalo en la temperatura de ebullición que el gasóleo original

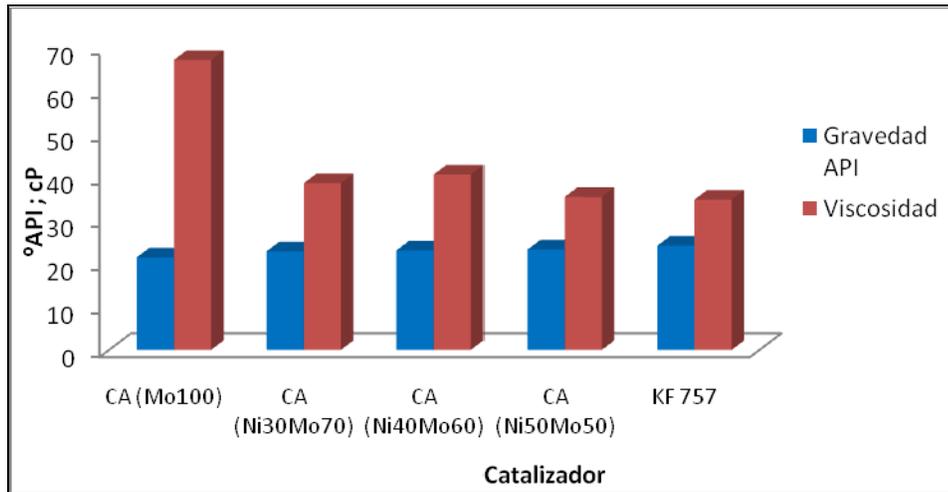
**Tabla 22.** Propiedades fisicoquímica del VGO después de la reacción HDT empleando los catalizadores NiMo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina.

Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad °API	Viscosidad (cP) Temperatura 30 °C	Intervalo Teb °C
-	0,944 ± 0,001	18,2 ± 0,2	316 ± 1	173-497
CA (Mo <sub>100</sub> )	0,924 ± 0,002	21,5 ± 0,2	67,3 ± 0,2	170-510
CA (Ni <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	0,915 ± 0,002	22,9 ± 0,2	38,7 ± 0,2	183-512
CA (Ni <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	0,914 ± 0,002	23,1 ± 0,2	41,7 ± 0,2	176-514
<b>CA (Ni<sub>50</sub>Mo<sub>50</sub>)</b>	0,913 ± 0,002	23,3 ± 0,2	35,5 ± 0,2	276-501
<b>KF-757</b>	0,908 ± 0,002	24,2 ± 0,2	34,9 ± 0,2	175-501

### 6.5.1 *Análisis de viscosidad y gravedad API*

Se realizó un estudio comparativo de la viscosidad de los gasóleos tratado con respecto a la composición del catalizador y se puede observar en la figura 38, que a medida que aumenta el contenido de níquel en los catalizadores sintetizados, disminuye la viscosidad, puede ser atribuido a la alta capacidad hidrogenante del sulfuro de níquel. De igual manera se realizó el estudio comparativo acerca del efecto de la composición de los catalizadores sintetizados sobre la gravedad API de los gasóleos hidrotratados, se puede apreciar en la figura 38 que no existe una variación significativa de la gravedad API, con respecto a la composición del catalizador.

También se observa en la figura que los gasóleos hidrotatados con los catalizadores sintetizados en el laboratorio, poseen viscosidades similares al gasóleo hidrotratado con el catalizador comercial.



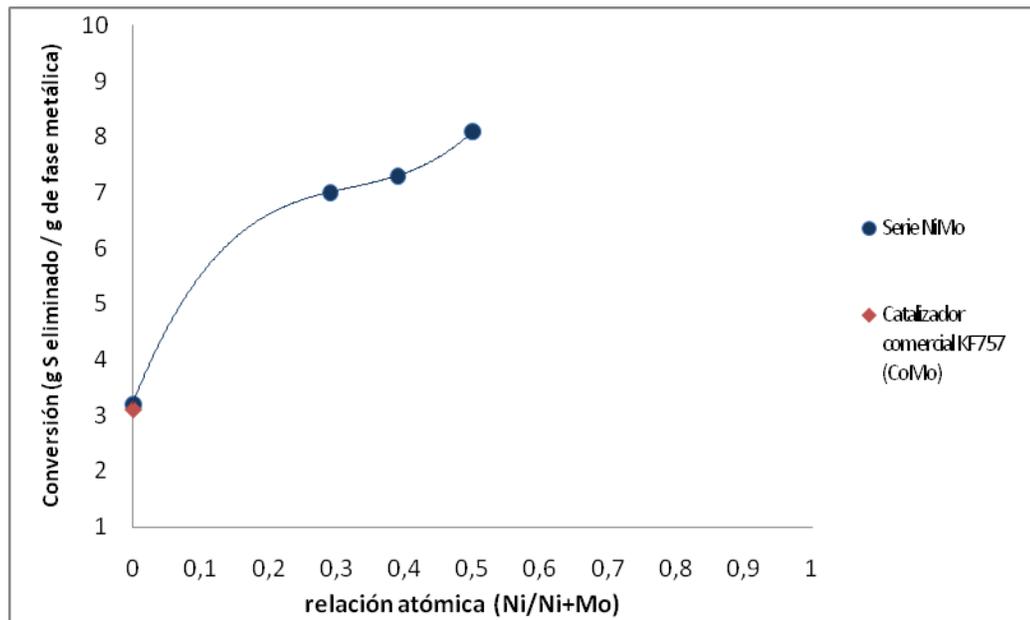
**Figura 38.** Viscosidad y gravedad API del producto de reacción de HDT del VGO empleando los catalizadores NiMo y el catalizador comercial.

### 6.5.2 Estudio de la conversión hacia la reacción de HDS del VGO empleando catalizadores NiMo soportado sobre $\gamma$ -alúmina.

En la tabla 23 se puede observar el % p/p de S remanente en el VGO después del tratamiento con los catalizadores NiMo, Mo y el catalizador comercial.

**Tabla 23.** Conversión de la reacción de HDS del VGO para los catalizadores NiMo

Catalizador	% p/p de azufre remanente	Conversión (g S eliminado/g fase metálica)
-	<b>2,65 ± 0,05</b>	
KF-757 (CoMo)	0,73 ± 0,05	3,1 ± 0,1
CA (Mo <sub>100</sub> )	2,05 ± 0,05	3,2 ± 0,1
CA (Ni <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	1,40 ± 0,05	7,0 ± 0,1
CA (Ni <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	1,31 ± 0,05	7,3 ± 0,1
CA (Ni <sub>50</sub> Mo <sub>50</sub> )	<b>1,23 ± 0,05</b>	<b>8,1 ± 0,1</b>



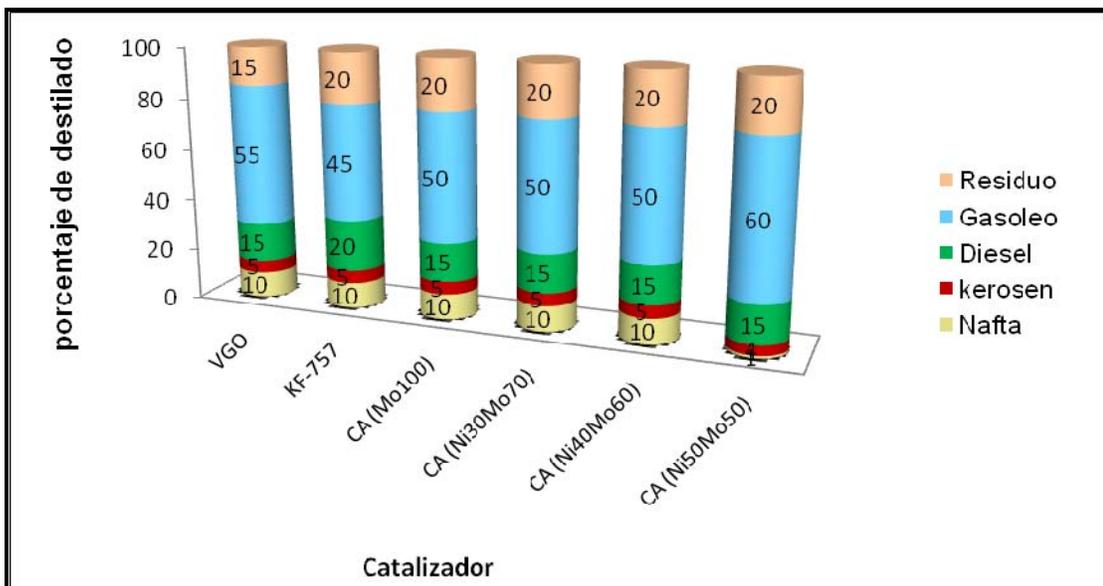
**Figura 39.** Representación gráfica de la conversión para la reacción de HDS del VGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) empleando los catalizadores de NiMo y el catalizador comercial en función de la relación atómica Ni/Ni+Mo.

La representación gráfica de la conversión de los catalizadores hacia la reacción de HDS del VGO en función a la relación atómica (Ni/Ni+Mo) se muestra en la figura 39 y en la misma se puede observar que a medida que aumenta la relación atómica de Ni aumenta la conversión de los compuestos de azufre presentes en el VGO, siendo el catalizador CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) el que posee una mayor conversión. Igualmente se observa en la figura que el catalizador sintetizado CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>) posee una mayor conversión que el catalizador comercial KF-757, teniendo éste aproximadamente 3 veces más porcentaje de fase metálica. Los resultados obtenidos en la conversión hacia la reacción de HDS del VGO empleando la serie de catalizadores NiMo, sigue la misma tendencia que la conversión hacia la reacción de HDS del HVGO.

### 6.5.3 Estudio de la selectividad para la serie de catalizadores NiMo hacia la producción de combustibles.

Se puede observar en la figura 40 que cuando el VGO es hidrotratado con los catalizadores sintetizados aumenta el porcentaje de residuo en la carga y se mantiene el % de producto más ligero como nafta, kerosén y diesel. Al comparar la distribución de productos de los catalizadores en base a NiMo con la obtenida con el catalizador comercial, se puede apreciar la misma distribución de producto que se obtuvo con los catalizadores sintetizados.

Una vez realizados los análisis de las propiedades fisicoquímicas, la conversión de los catalizadores hacia la reacción de HDS y la selectividad de los catalizadores hacia la producción de combustibles líquidos, se puede concluir que el catalizador CA(Ni<sub>50</sub>Mo<sub>50</sub>) sigue siendo el más eficiente para ser utilizado en un proceso de HDS de gasóleos de vacío.



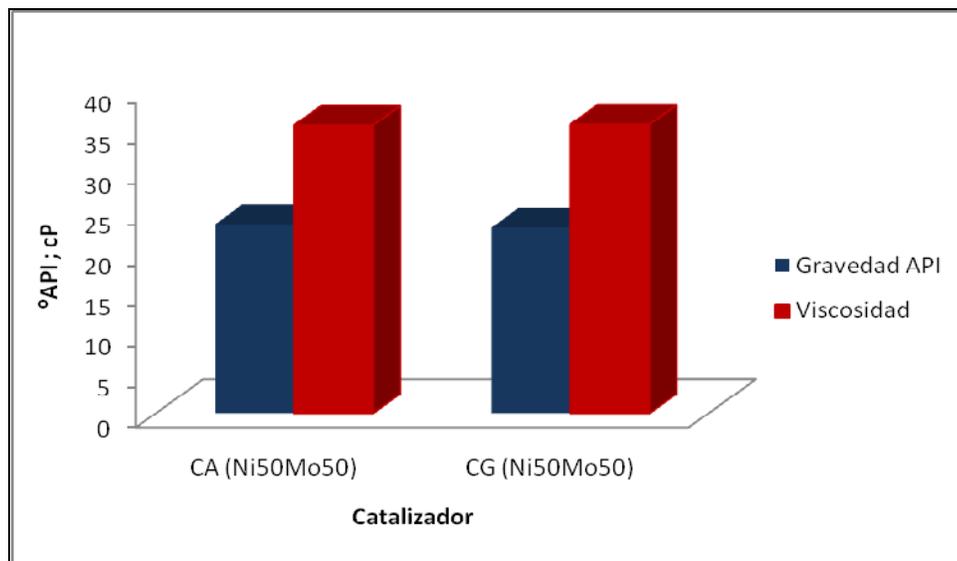
**Figura 40.** Distribución de fracciones de productos del VGO antes y después de la reacción de HDT empleando los catalizadores en base a sulfuros de Mo y NiMo

## 6.6 Estudio del efecto del soporte en la reacción de HDT del VGO empleando catalizadores NiMo.

Se evaluó el efecto del soporte en la conversión de los catalizadores de NiMo hacia la reacción de HDS del VGO, para ello se preparó el catalizador más activo de la serie NiMo soportado por  $\gamma$ -alúmina (CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)) en gel de sílice (CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)).

### 6.6.1 Análisis de viscosidad y gravedad API

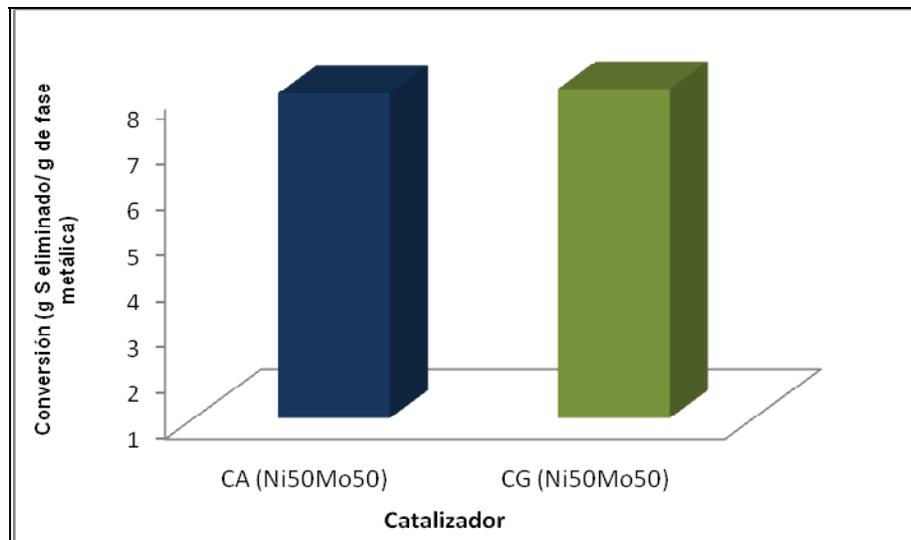
En la figura 41 se puede observar que la gravedad API del VGO tratado con el catalizador soportado en SiO<sub>2</sub> se mantiene igual con respecto a la gravedad API del catalizador soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se puede apreciar que la viscosidad de los gasóleos tratados se mantiene invariable, con el cambio del soporte.



**Figura 41.** Viscosidad y gravedad API del VGO después de la reacción de HDT para los catalizadores CA (Ni<sub>50</sub>Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub>Mo<sub>50</sub>)

### 6.6.2 Estudio de la conversión hacia la reacción de HDS del VGO para los catalizadores CA ( $Ni_{50}Mo_{50}$ ), CG ( $Ni_{50}Mo_{50}$ ).

En la figura 42 se muestra gráficamente la conversión de los catalizadores CA ( $Ni_{50}Mo_{50}$ ) y CG ( $Ni_{50}Mo_{50}$ ), y se puede apreciar que la conversión es la misma para ambos catalizadores por lo que el soporte no debe estar jugando un papel importante en la eliminación de azufre de la carga.

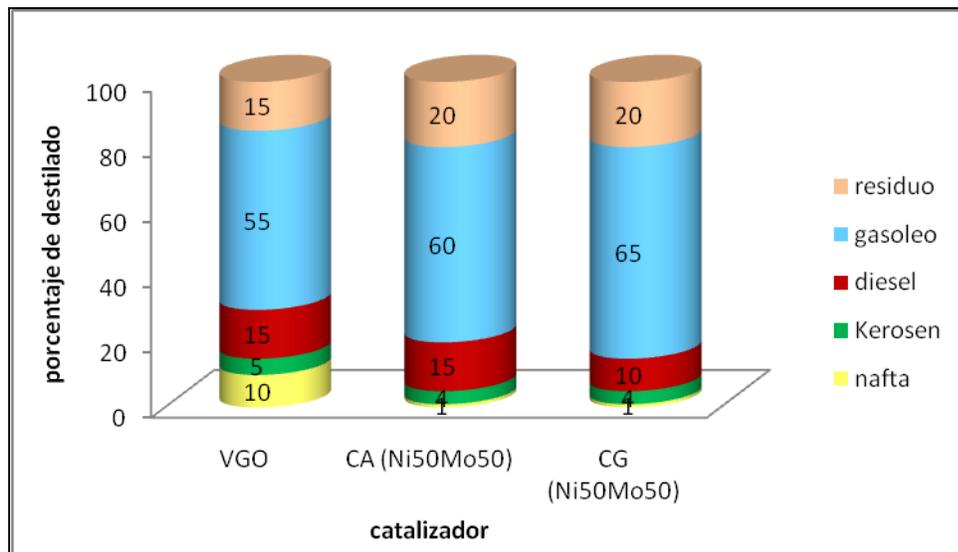


**Figura 42.** Comparación de la conversión para la HDS del VGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) para los catalizadores CA ( $Ni_{50}Mo_{50}$ ), CG ( $Ni_{50}Mo_{50}$ )

### 6.6.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CA ( $Ni_{50}Mo_{50}$ ), CG ( $Ni_{50}Mo_{50}$ ) hacia la producción de combustibles.

En la figura 43 se observa la distribución de productos para la obtención de combustibles después de la reacción de HDT del VGO, y se puede apreciar que con el catalizador soportado por alúmina se obtiene mayor porcentaje de productos livianos que con el catalizador soportado por gel de sílice. Sin embargo es importante resaltar

que con respecto al VGO inicial, luego de la reacción aumenta el porcentaje de residuo y disminuye el porcentaje de destilados livianos, esto pareciera indicar que están ocurriendo reacciones de alquilación y polimerización durante la reacción de HDT.



**Figura 43.** Distribución de fracciones de producto del VGO antes y después de la reacción de HDT para los catalizadores CA (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>), CG (Ni<sub>50</sub> Mo<sub>50</sub>)

### 6.7 Reacciones de HDT del VGO empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo.

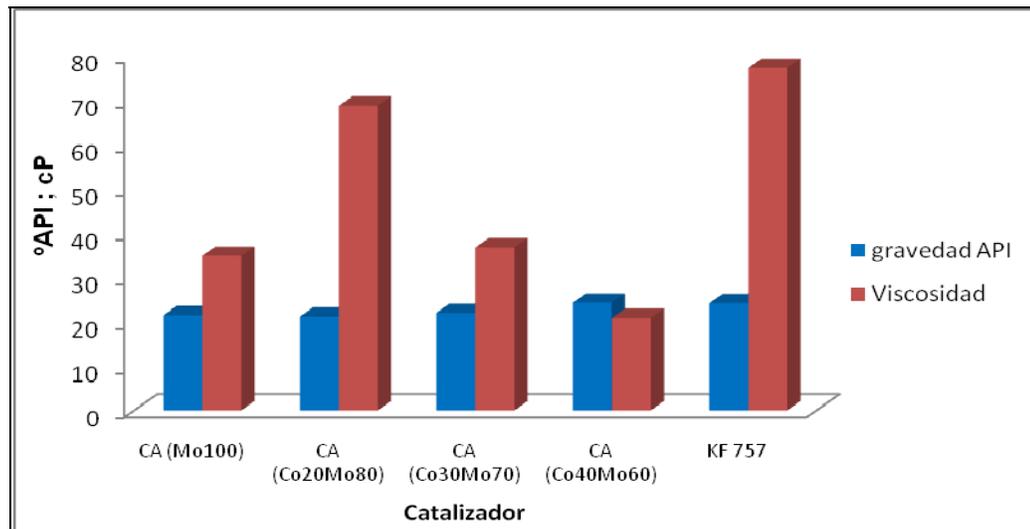
Las propiedades fisicoquímicas del VGO una vez tratado con la serie de catalizadores CoMo diseñados en el laboratorio 141 y el catalizador comercial KF-757, se resumen en la tabla 24.

En la tabla 24, se puede notar que luego de la reacción de HDT hubo un mejoramiento del VGO, el producto obtenido posee una mayor gravedad API, una menor viscosidad y un menor intervalo en la temperatura de ebullición que el gasóleo original.

**Tabla 24.** Propiedades fisicoquímicas del VGO después de la reacción HDT empleando los catalizadores CoMo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina

Catalizador	Densidad (g/mL) Temperatura 26 °C	Gravedad °API	Viscosidad (cP) Temperatura 30 °C	Intervalo Teb °C
-	0,944 ± 0,001	18,2 ± 0,2	316 ± 1	173-497
CA (Mo <sub>100</sub> )	0,924 ± 0,002	21,5 ± 0,2	34,9 ± 0,2	170-510
CA (Co <sub>20</sub> Mo <sub>80</sub> )	0,925 ± 0,002	21,2 ± 0,2	68,8 ± 0,2	279-466
CA (Co <sub>30</sub> Mo <sub>70</sub> )	0,921 ± 0,002	22,0 ± 0,2	36,8 ± 0,2	282-501
CA (Co <sub>40</sub> Mo <sub>60</sub> )	<b>0,907 ± 0,002</b>	<b>24,3 ± 0,2</b>	<b>20,9 ± 0,2</b>	<b>265-501</b>
KF-757	<b>0,908 ± 0,002</b>	<b>24,2 ± 0,2</b>	<b>77,3 ± 0,2</b>	<b>175-501</b>

### 6.7.1 Análisis de viscosidad y gravedad API



**Figura 44.** Viscosidad y gravedad API del VGO después de la reacción de HDT empleando serie de catalizadores CoMo y el catalizador comercial.

En la figura 44 se puede observar que la viscosidad de los gasóleos tratados disminuye a medida que aumenta el contenido de cobalto en el catalizador, obteniéndose con el catalizador CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) una menor viscosidad. Al comparar la serie de catalizadores

synthesized with the commercial catalyst, it is observed that the catalyst CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) remains the least viscous. As for the API gravity, it is appreciated that it does not change significantly with the composition of the catalyst, except for the catalyst CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) where a higher API gravity is observed in comparison with its own series.

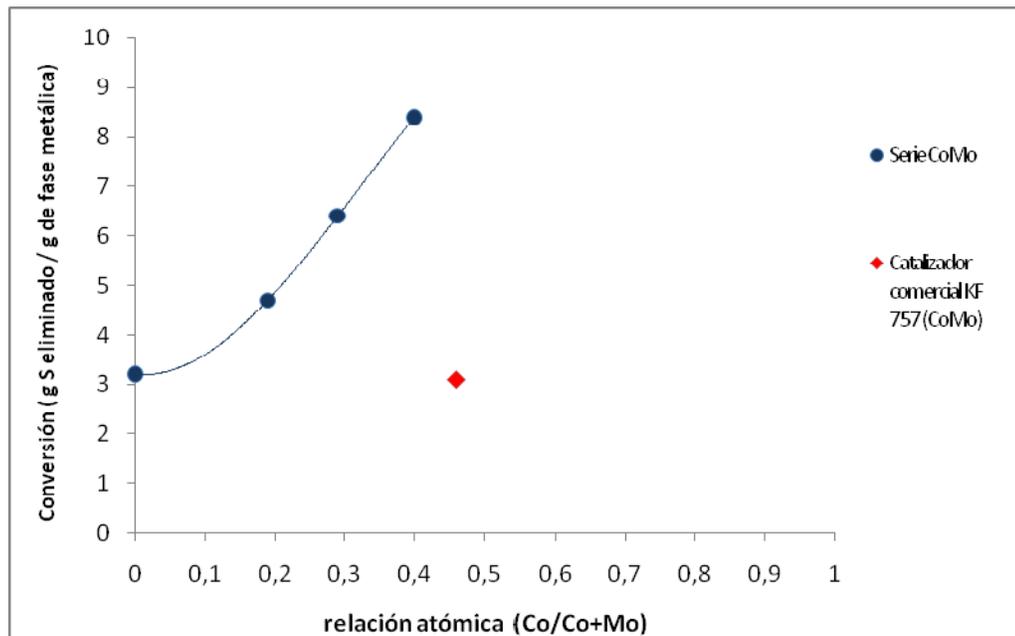
### 6.7.2 Estudio de la conversión para los catalizadores CoMo soportado por $\gamma$ -alúmina hacia la reacción de HDT

In table 25 it can be observed the % p/p of S remaining in the VGO after the HDS reactions using the series of CoMo catalysts and the commercial catalyst.

**Tabla 25.** Conversión de la reacción de HDS del VGO para los catalizadores CoMo

Catalizador	% p/p de azufre remanente	Conversión (g S eliminado/g fase metálica)
KF-757 (CoMo)	$0,73 \pm 0,05$	$3,1 \pm 0,1$
CA ( $\text{Mo}_{100}$ )	$2,05 \pm 0,05$	$3,2 \pm 0,1$
CA ( $\text{Co}_{20}\text{Mo}_{80}$ )	$1,79 \pm 0,05$	$4,7 \pm 0,1$
CA ( $\text{Co}_{30}\text{Mo}_{70}$ )	$1,43 \pm 0,05$	$6,4 \pm 0,1$
CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )	<b><math>1,07 \pm 0,05</math></b>	<b><math>8,4 \pm 0,1</math></b>

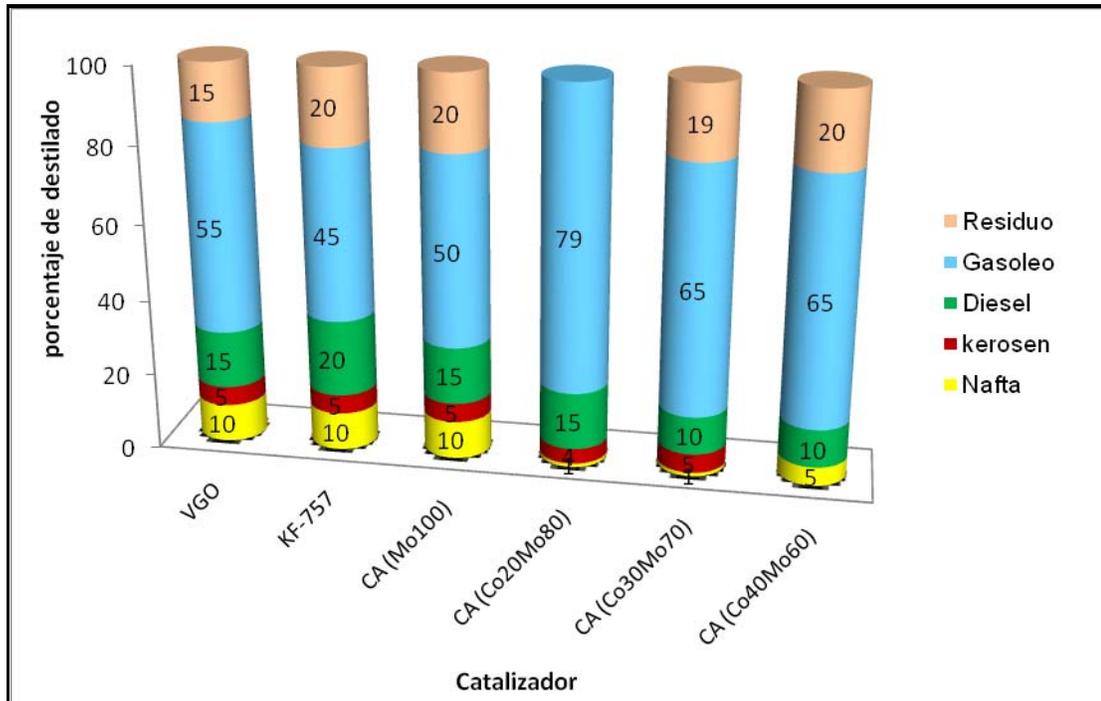
The graphical representation of the conversion of the CoMo catalysts towards the HDS reaction of VGO as a function of the atomic ratio (Co/Co+Mo) is shown in figure 45. It can be observed that as the atomic ratio of Co increases, the conversion also increases, with the catalyst CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) being the one with the highest conversion in the series. It can also be observed in figure 45 that the catalyst CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) has a higher conversion than the commercial catalyst. The results obtained were similar to those discussed previously for the HVGO.



**Figura 45.** Representación gráfica de la conversión para la reacción de HDS del VGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) empleando los catalizadores de CoMo y el catalizador comercial en función de la relación atómica (Co/Co+Mo).

### 6.7.3 Estudio de la selectividad para los catalizadores CoMo hacia la producción de combustibles.

En la figura 46 se representa la distribución de productos en los gasóleos de vacío después de la reacción de HDS del VGO para la serie de catalizadores CoMo y el catalizador comercial. En la figura 46, se puede observar que al aumentar el contenido de cobalto en el catalizador se obtiene mayor porcentaje de residuo en la carga, excepto para el VGO cuando es tratado con el catalizador CA ( $\text{Co}_{20}\text{Mo}_{80}$ ) se elimina el residuo del producto. Además se obtiene un menor porcentaje de producto más liviano sobre todo de nafta para la serie de catalizadores CoMo. Al comparar la distribución de productos obtenida con la serie de los catalizadores CoMo con la obtenida con el catalizador comercial, se puede apreciar que se obtiene la misma cantidad de residuo pero mayor cantidad de productos livianos que con los catalizadores sintetizados.



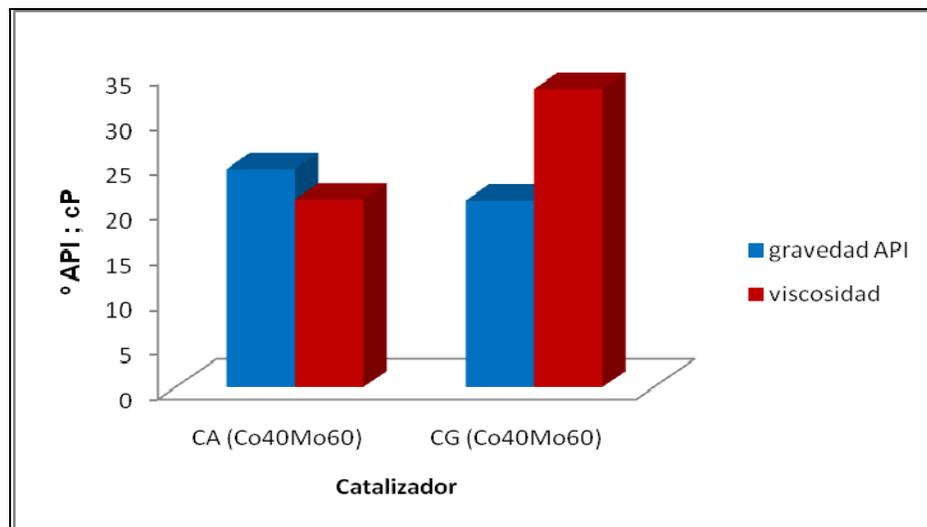
**Figura 46.** Distribución de fracciones de productos del VGO antes y después de la reacción de HDS empleando la serie de catalizadores CoMo.

Una vez realizados los análisis de las propiedades fisicoquímicas, la conversión de los catalizadores hacia la reacción de HDS y la selectividad de los catalizadores hacia la producción de combustibles líquidos se puede inferir que el catalizador CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) mejoró considerablemente las propiedades fisicoquímicas y eliminó una cantidad significativa de azufre de la fracción de VGO.

## 6.8 Estudio de la influencia del soporte en la conversión de HDS del VGO empleando catalizadores en base a sulfuro de CoMo

Al igual que para la serie de NiMo se escogió la composición del catalizador más activo de la serie CoMo para preparar un catalizador con una composición similar, pero depositado sobre gel de sílice, con la finalidad de observar el comportamiento del soporte en reacción de HDS del VGO. El catalizador que se preparó en gel de sílice fue CG (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>).

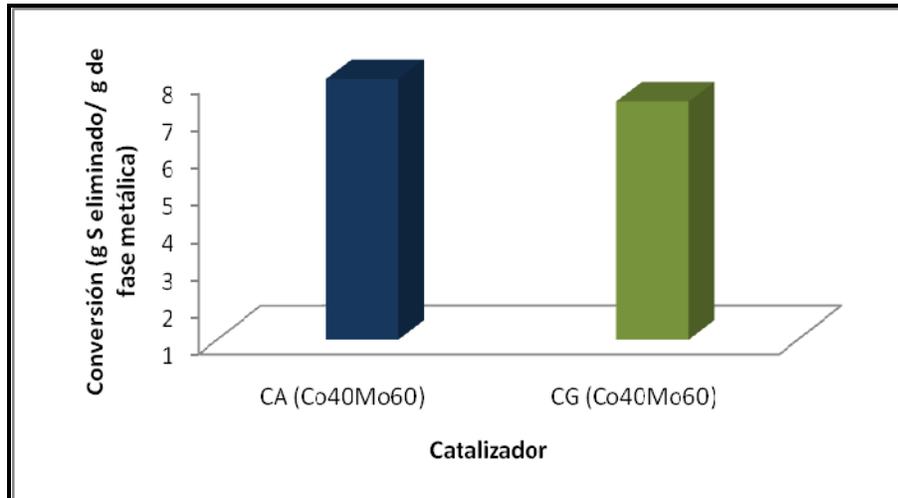
### 6.8.1 Análisis de viscosidad y gravedad API



**Figura 47.** Viscosidad y gravedad API para el producto de la reacción de HDT para los catalizadores CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>), CG (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>).

En la figura 47, se puede observar que la gravedad API del VGO tratado con el catalizador soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mayor, con respecto a la gravedad API del VGO del catalizador soportado sobre SiO<sub>2</sub>. También se puede apreciar que con el catalizador soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene una significativa disminución de la viscosidad del gasóleo hidrotratado.

**6.8.2 Estudio de la conversión hacia la reacción de HDS del VGO para los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ).**



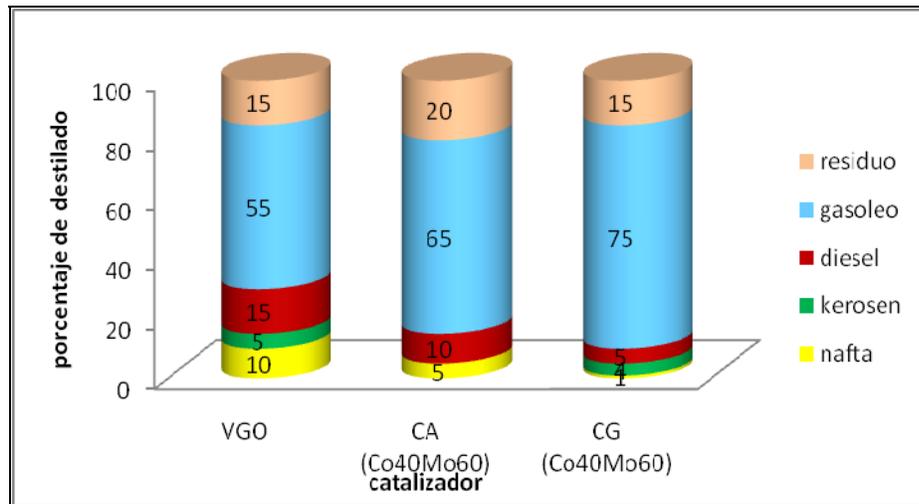
**Figura 48.** Comparación de la conversión para la HDS del VGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) para los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), CG( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ )

En la figura 48 se muestra gráficamente la conversión de los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) y CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), y se puede apreciar que la conversión no varía significativamente de un catalizador a otro, por lo que el soporte no debe estar jugando un papel importante en la eliminación de azufre de la carga.

**6.8.3 Estudio de la selectividad de los catalizadores CA ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ), CG ( $\text{Co}_{40}\text{Mo}_{60}$ ) hacia la producción de combustibles.**

En la figura 49 se puede apreciar que para el VGO hidrotratado con el catalizador soportado sobre alúmina se obtiene un 5% más de residuo en la carga y disminuye un 10% de productos livianos como nafta, kerosén y diesel en comparación con el VGO original, en cambio para el VGO hidrotratado con el catalizador soportado sobre gel de

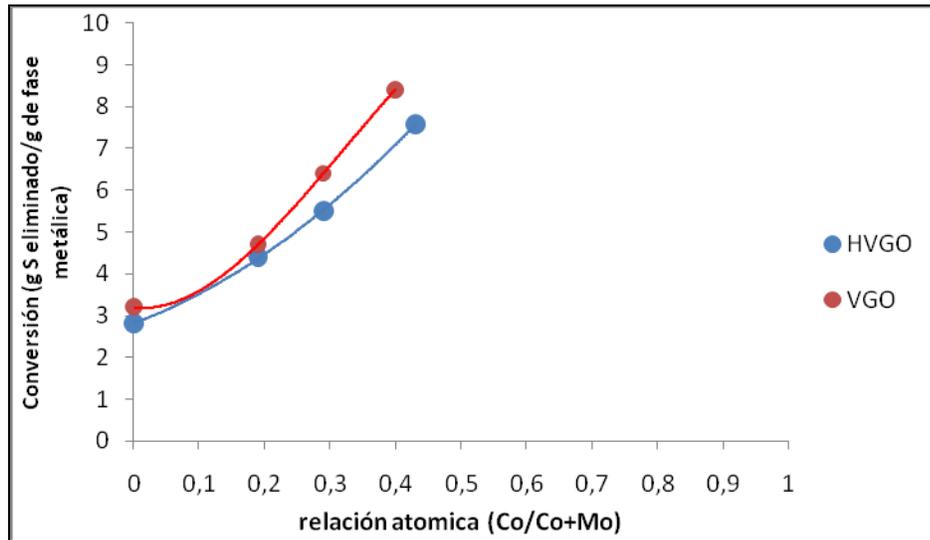
sílice se mantiene el porcentaje de residuo en la carga pero disminuye en 16% la obtención de productos livianos.



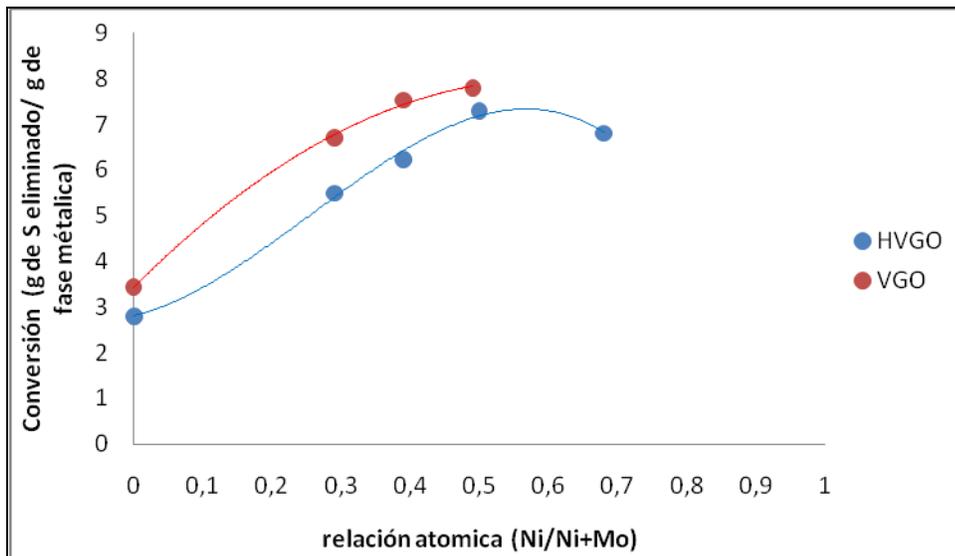
**Figura 49.** Distribución de fracciones de productos del VGO después de la reacción de HDT empleando los catalizadores CA (Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>) y CG(Co<sub>40</sub>Mo<sub>60</sub>)

### 6.9 Estudio de la conversión para los catalizadores sintetizados soportados por alúmina de la reacción HDS del HVGO y VGO.

En las figuras 50 y 51 se puede apreciar la representación grafica de la conversión de la serie de catalizadores CoMo; NiMo hacia la reacción de HDS del HVGO y VGO, se observa un aumento de la conversión a medida que aumenta la relación atómica de Co y Ni, pero la serie de catalizadores sintetizados en VGO poseen mayor conversión que en HVGO, esto puede ser atribuido a que el VGO proviene de la destilación media por lo general contienen compuestos de azufre con menor grado de sustitución, por ejemplo: benzotiofenos mono y sustituidos, que son compuestos de estructuras mas simples y que no están presente en el HVGO, lo que facilita las reacciones de HDS.



**Figura 50.** Representación gráfica de la conversión para la reacción de HDS del HVGO y VGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) empleando los catalizadores CoMo en función de la relación atómica (Co/Co+Mo).

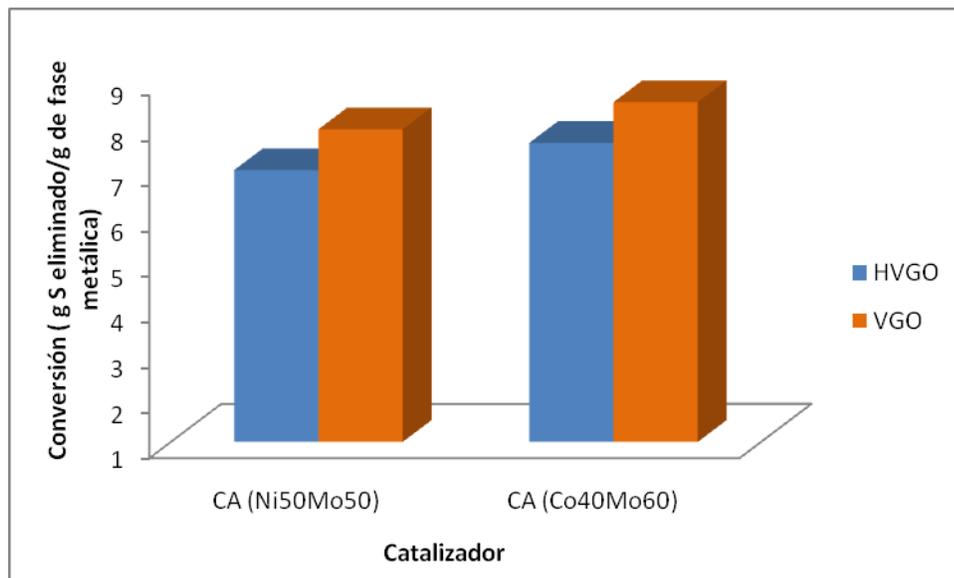


**Figura 51.** Representación gráfica de la conversión para la reacción de HDS del HVGO y VGO (expresada como gramos de S eliminado por gramos de fase metálica) empleando los catalizadores NiMo en función de la relación atómica (Ni/Ni+Mo)

### 6.10 Conversión para los catalizadores NiMo y CoMo en la reacción HDS del HVGO y VGO.

En la figura 52 se observa la comparación de la conversión de los catalizadores más activos de cada serie hacia la reacción de HDS de los dos gasóleos utilizados. Los resultados indican que los catalizadores CoMo resultan ser más eficaces para la reacción de HDS de ambas cargas que los catalizadores NiMo. En La literatura abierta<sup>[44,48]</sup>, se ha evidenciado que la presencia de Co como promotor favorece la HDS y la hidrogenación selectiva de olefinas mientras que los catalizadores NiMo son más eficientes para la reacción de HDN, por la capacidad hidrogenante del sulfuro de níquel.

Otros estudios <sup>[48]</sup>, explican que los catalizadores CoMo son atractivos para la HDS de hidrocarburos insaturados como las naftas de la FCC, caso contrario para los catalizadores NiMo que por poseer alta actividad hidrogenante son preferibles para HDS de corrientes de refinería que requieren hidrogenación extensa.



**Figura 52.** Conversión para la reacción de HDS del HVGO y VGO empleando los catalizadores NiMo y CoMo soportado sobre alúmina.

**CAPITULO VII*****Conclusiones***

---

- La modificación de la superficie del soporte con  $\gamma$ -APS constituye una gran ventaja para la preparación de catalizadores porque permite la formación de material carbónico in situ, lo que posiblemente minimiza la interacción metal-soporte y proporciona una mejor dispersión de la fase metálica.
- El método de preparación de los catalizadores mediante adsorción e intercambio iónico y la formación de material carbónico in situ permitió sintetizar catalizadores que poseen mayor conversión hacia la reacción de HDS que los catalizadores comerciales a pesar de tener un contenido 3 veces menor de fase metálica que éstos, mejorando así la rentabilidad del proceso.
- Los catalizadores sintetizados además de eliminar azufre de los gasóleos de vacío mejoraron algunas propiedades fisicoquímicas de los mismos, como lo son aumento de la gravedad API y disminución de la viscosidad y la densidad, lo cual resulta de gran interés para el hidrotratamiento de gasóleos de vacíos provenientes de crudos pesados.

## CAPITULO VIII

---

**Referencias Bibliográfica**

---

- [1] Alvez, G; Garcia, R; Arriagada, R y Cid, R. Bol.Soc.Chil.Quím.vol44 n.3 Concepción Sept. 1999.
- [2] [http://www.ugr.es/~quimica/PROYECTO\\_FIN\\_DE\\_CARRERA/lista\\_proyecto/p15\\_5.htm](http://www.ugr.es/~quimica/PROYECTO_FIN_DE_CARRERA/lista_proyecto/p15_5.htm) (02 de Octubre 2009).
- [3] Altamirano, E; Reyes , J.A; Morrieta, F; Vinat,M. Catalysis today 133-135 (2008)
- [4] [http://catarina.udlap.mx/u\\_di\\_a/tales/documentos/mqi/gomezsmi/capitulo2.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_di_a/tales/documentos/mqi/gomezsmi/capitulo2.pdf) (02 de Octubre 2009)
- [5] EPA, Enviromental Protection Agency, April13,2001.<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-AIR/2001/april/day-13/a8927.htm/> (enero,2011)
- [6] <http://www.si-educa.net/basico/ficha99.html> (diciembre del 2010)
- [7] Urpi,J. Tecnología y margen de refino del petróleo. Edición Díaz de Santos. España (2008)
- [8] Topsoe, H; Clausen, B. S; Masoth, F. E; Hydrotreating Catalysis. Sciencie and Technology. Ed. Springer (1996).
- [9] [http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/BUENOS\\_AIRES/petroleo-y-gas/htm/hidrod.htm](http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/BUENOS_AIRES/petroleo-y-gas/htm/hidrod.htm). (10 de Octubre 2009)
- [10] Reinhoudt, H.R.; Boons, C.H.M.; Van Langeveld, A.D.; Van Veen, J.A.R.; Sie S.T. y Moulijn, J.A., *Appl. Catal. A* **207**, 25 (2001).
- [11] Ho,T.C. Catal. Today 98,3 (2004)

- [12] Schulz, H. Schon, M., Rahman, N.M. (1986). In: Studies in Surface, Science and Catalysis, vol. 27. "Catalytic Hydrogenation, a Modern Approach", Carveny L. (ed) Elseiver, Amsterdam, p. 204.
- [13] Guichard, B; Roy-Auberger, M; Devers,E; Legens, C; Raybaud, P. Catalysis. Today 130(2008).
- [14] Song, C. Catal.Today 86, 211-263 (2003).
- [15] Speight,J. The desulfurization of heavy oils and residua. Segunda edición (2000).
- [16] Knudsen, K.G., Cooper, B.H., Topsoe, B.H, Appl. Catal. A 189,205 (1999).
- [17] Breyse, M; Djega-Mariadassou, G.S; Pessayre, C; Geantet, M; Vrinat, G y Lemaire, M; Catal. Today 84, 109 (2003).
- [18] Speight, James. The Chemistry and Technology of Petroleum. Four Edition. Taylor and Francis Group (2007).
- [19] Delmon, B; Barry, H; Mitchell, P; Int. Conf on chemistry and uses of molybdenum (1979).
- [20] Zuo, D.; Li, D; Nie, H.; Shi, Y.; Lacroix, M. y Vrinat, M. J., *Catal. A* **211**, **179** (2004).
- [21] Delmon, B; Grange, P; in M. Farinha Portela; Proc 2nd. Conference on industrial catalysis, P.83 (1988).
- [22] Jae Hyun Koh, Jung Joon Lee, Heeyeon Kim, Ara Cho, Sang Heup Moon; Applied Catalysis B: Environmental 86 (2009).
- [23] Eijsbouts,S.Appl.Cat.A.158,53-92 (1997).
- [24] Mingfeng Li , Huifeng Li, Feng Jiang, Yang Chu, Hong Nie, Fuel 88 (2009).
- [25] Cotton, A;Wilkinson,G. editorial Limusa, Química inorgánica avanzada. México (1976).
- [26] Atkings,P; Shriver,D y Langford,C. Química Inorganica. Ed Reverte,S.A (1998).

- [27] Silva, Y. Tesis Doctoral. Sintesis de matices poliméricos funcionalizadas para la preparación de adsorbentes complejos, UCV (1996).
- [28] Leal, O; Bolivar, C; Ovalles, C; Garcia , J and Espidel, Y. Inorg chem. Acta 240,183-189 (1995).
- [29] Leal, O; Bolivar, C; Sepulveda, G; Molleja, G; Martinez and Esparroza, L. Us patent N° 5.087.5.97, Feb,11 (1995).
- [30] Leal, O. Trabajo de ascenso a la categoría de profesor asociado UCV, (1989).
- [31] Hagenbach, G., Delmon, B., CR Acad Sc Paris, t 273 Série C, 1489, (1971).
- [32] Skoog, DA; Holler, F.J, Nieman, T.A. Analisis Instrumental. Editorial Mc Graw hill. Madrid (2001).
- [33] Ball, D. Fisicoquímica. International Thomson Editores. Mexico, (2004).
- [34] <http://www.biodisol.com/medio-ambiente/petroleo-hidrocarburos> (Enero 2010)
- [35] Martí, M., Tesis Especial de Grado, Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, (2006).
- [36] López, J.A., Tesis de Maestría. Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería Química Universidad Central de Venezuela, (2007).
- [37] Rincón, M., Tesis Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela (2007).
- [38] Auza, J; Tesis de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, (2009).
- [39] Simonovis,J. Tesis de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, (2009).
- [40] Krauss, R. "Petróleo y Gas Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo", Cap. 78 (2005).

- [41] Camacho, C., Tesis Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, (2008).
- [42] Zhao,H., Hu, J., Wang,J., Lihui, Z., Liu, H. Acta Phys – chim., Sin 23, (2007).
- [43] Fripiat, J.J; Uytterhoeven, J.J. Phys. Chem 66,800 (1962).
- [44] Sylvette Bruneta, Damien Mey, Guy Pérot, Christophe Bouchy, Fabrice Diehl; Applied Catalysis A: General 278 (2005).
- [45] Kaluza, L., Gulkova,D., Solcova., Zilkova,N., Cejka, J. Applied Catalysis A: General 351, (2008).
- [46] Lipollis, L. Tesis Doctoral. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela, (2010).
- [47] Bowker, M. The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis. Oxford Science Publications, (1998).
- [48] Babich,V., Moulijn, J. Review Article. Fuel 82 (2003).