

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA



**“ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE HDT, PARA CATALIZADORES W,
Ni-W, Mo, Co-Mo y Ni-Mo DEPOSITADOS SOBRE OXIDOS INORGANICOS MODIFICADOS”**

Tutor:

Prof. Carmelo Bolívar

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por la Br.
Johanny López Gamero para
optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Julio del 2011

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de grado titulado: **“Actividad y selectividad en la reacción de HDT, para catalizadores W; Ni-W; Mo, Co-Mo y Ni-Mo depositados sobre óxidos inorgánicos modificados”**. Presentado por la Br. Johanny López Gamero, 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)

Prof.Trino Romero
(Jurado)

Prof.José Córdova
(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 Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE HDT, PARA CATALIZADORES W, Ni-W, Mo, Co-Mo y Ni-Mo DEPOSITADOS SOBRE OXIDOS INORGANICOS MODIFICADOS”

Que presenta la Br. Johanny López Gamero, 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, Julio del 2011

Prof.Carmelo Bolívar

(Director)

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar dando las gracias a Dios por proporcionarme sabiduría, salud y por siempre sentir su presencia cada día de mi vida, sin la ayuda de él no hubiese podido alcanzar mis metas, gracias diosito. A los seres que más he amado en este mundo mis padres Juan y Gisela. A mis hermanos Johanna, Juan y Joancarlett por su cariño incondicional, por tolerarme y guiarme con sus consejos en esos momentos de decaimiento. A mí querida sobrina Jissell, por llenar mi vida de alegría con esa mirada y sonrisa desde que naciste. A Antonio, por estar ahí siempre, por soportarme sé que no ha sido fácil novio gracias por tu colaboración te quiero al infinito y mas allá.

A la Universidad Central de Venezuela, que me permitió conocer a personas maravillosas, desde el inicio de mi carrera hasta la culminación de ella como lo son mis grandes amigos Francis, Kamel, Mafer, Gleidys, Adriana, Pierina, Francia, Mailyn, Raiza y por su puesto a Maxixi, además de ser mi gran amigo fuiste mi compañía en el Laboratorio 141 sin ti no hubiese podido lograr este reto. A mi tutor el Prof. Carmelo Bolívar por compartir sus conocimientos académicos y brindarme la oportunidad de realizar el TEG en el laboratorio 141. A mi querida profesora Caribay Urbina por brindarme su apoyo y su buena disposición en el transcurso de mi trabajo especial de grado. A las chicas del laboratorio 141 Doris y Clarimar por formar parte del grupo de trabajo del laboratorio, donde realice mi trabajo especial de grado. A la empresa TOTAL OIL por el finaciamiento del proyecto “sílice modificadas y su aplicación como soportes de catalizadores nanodispersos” a través del proyecto LOCTI PO6 y CDCH de la UCV-Proyecto de grupo 03.00.6552.2006. Y por último a todas aquellas personas que estuvieron presentes a lo largo de mi carrera para poder optar por el título de Lic. en química.

Se estudiaron reacciones de hidrotratamiento empleando catalizadores en base a sulfuros de CoMo; NiMo; NiW y como carga fracciones de HVGO y VGO de crudos pesados de origen venezolano.

Los soportes empleados se caracterizaron mediante las técnicas de espectroscopia de IR, análisis textural, análisis termogravimétrico. Los catalizadores preparados se caracterizaron mediante el análisis termogravimétrico. Los productos de las reacciones de HDT del HVGO y VGO se caracterizaron mediante la densidad, viscosidad, gravedad API. La selectividad hacia la producción de fracciones livianas en productos de HDT se determinó mediante la técnica de destilación simulada.

A partir de la modificación de los soportes empleados con *γ-aminopropiltrietoxisilano* se hace posible la formación de una superficie de material carbónico *in situ*, la cual permite obtener catalizadores con alta dispersión y permite minimizar las interacciones metal-soporte.

Se obtuvieron curvas de tipo volcán para las reacciones de HDS, empleando los catalizadores preparados sin importar las fracciones de crudo utilizadas (HVGO y VGO); los catalizadores sintetizados con una carga metálica de 4%^P/P, muestran mayor conversión hacia reacciones de HDS que el catalizador comercial KF 757 CoMo con una carga metálica del 13,4%.

La transformación del HVGO y VGO al utilizar los catalizadores sintetizados, se encuentra dirigida hacia la producción de fracciones livianas como lo son naftas, kerosen y diesel.

De los resultados obtenidos se puede inferir que el soporte no influye sobre la actividad de los catalizadores preparados.

INDICE GENERAL

	Página
Índice general.	6
Índice de figuras.	10
Índice de tablas.	12
Capítulo I. Introducción.	13
Capítulo II. Revisión Bibliográfica.	14
2.1. Energía	14
2.2 Clasificación de energías.	16
2.2.1 Energía no renovables.	16
2.2.2 Energía a partir de combustibles fósiles.	17
2.2.3 Clasificación de crudos.	18
2.2.4 Utilidades.	20
2.2.5 Ventajas.	20
2.2.6 Desventajas.	21
2.2.7 Energía nuclear	22
2.2.8 Ventajas.	23
2.3 Energía renovables.	23
2.3.1 Energía solar	24
2.3.2 Ventajas.	26
2.3.3 Desventajas.	27
2.3.4 Aprovechamiento de la energía solar.	28

2.3.5 Energía eólica.....	
2.3.6 Ventajas.....	
2.3.7 <i>Desventajas</i>	
2.3.8 Energía hidráulica.....	
2.3.9 Ventajas.....	
2.3.10 Desventajas.....	
2.3.11 Energía a partir de combustible biomasa.....	
2.3.12 Ventajas	
2.3.13 Desventajas	
2.3.14 Energía geotérmica	
2.3.15 Ventajas	
2.3.16 Desventajas	
2.3.17 Energía mareomotriz	
2.3.18 Ventajas	

INDICE GENERAL

(Continuación)

2.3.19 Desventajas	34
3 Nuevas Tecnologías para la obtención de energía.....	35
3.1 Hidrotratamiento.....	37
3.1.2 Hidrodesulfuración (HDS)	38
3.1.3 Hidrodesnitrogenación (HDN)	40
3.2 Catalizadores de hidrotratamiento.....	42
3.2.1 Catalizadores soportados de W promovidos por Co y/o Ni.....	43
3.3 Modelos estructurales.....	45
3.3.3 Modelo de sinergia por contacto.....	45
3.3.4 Modelo de fase Co-Mo-S.....	46
3.4 Alúmina	47
3.5 Gel de sílice.....	48
Capítulo III. Antecedentes	50

Capítulo IV. Objetivos.....	51
4.1 <i>Objetivos General.....</i>	51
4.2 <i>Objetivos Específicos.....</i>	51
Capítulo V. Metodología Experimental.....	52
5.1 <i>Preparación de los catalizadores.....</i>	52
5.1.1 <i>Modificación del soporte.....</i>	53
5.1.2 <i>Técnicas de caracterización para el soporte modificado.....</i>	53
5.1.2.1 <i>Cuantificación de grupos aminos.....</i>	53
5.1.2.2 <i>Análisis textural</i>	53
5.1.2.3 <i>Análisis de IR</i>	54
5.1.2.4 <i>Análisis termogravimétrico.....</i>	56
5.2 <i>Preparación de los precursores catalíticos.....</i>	58
5.2.1 <i>Composición de los precursores catalíticos.....</i>	60
5.3 <i>Activación de los precursores catalíticos.....</i>	60
5.3.1 <i>Nomenclatura de los catalizadores diseñados.....</i>	62
5.4 <i>Actividad de los productos de HDS de los gasoleos.....</i>	62
5.5 <i>Características de los productos de HDS de los gasoleos.....</i>	64
5.5.1 <i>Determinación de azufre.....</i>	64
5.5.2 <i>Determinación de la densidad.....</i>	64
5.5.3 <i>Determinación de la viscosidad.....</i>	65
5.5.4 <i>Distribución de productos.....</i>	65
5.6 <i>Características de las fracciones de gasoleos de vacío.....</i>	

INDICE GENERAL

(Continuación)

5.6.1 <i>Propiedades fisicoquímicas de los gasoleos empleados.....</i>	66
5.6.2 <i>Propiedades fisicoquímicas de los gasoleos empleando KF757... ..</i>	65
Capítulo VI. Resultados y discusiones.....	68
6.1 <i>Caracterización de las series de catalizadores sintetizados.....</i>	68
6.1.1 <i>Análisis termogravimétrico.....</i>	68
6.2 <i>Caracterización del HVGO después de la reacción de HDT.....</i>	73
6.2.1 <i>Análisis de la conversión en la serie CoMoS soportados sobre γ-Al_2O_3</i>	73
6.2.2 <i>Análisis de selectividad de la serie CoMoS.....</i>	76
6.2.3 <i>Análisis del producto de HDT al emplear el catalizador 40Co-60Mo soportado sobre γ-Al_2O_3 y SiO_2.....</i>	79
6.2.3.1 <i>Efecto del soporte en la reacción de HDT de HVGO</i>	

utilizando el catalizador 40Co-60Mo	79
6.2.3.2 Análisis de selectividad empleando el catalizador 40Co-60Mo estudiando la viscosidad y °API.....	83
6.2.4 Análisis de la conversión en la serie NiMoS soportados sobre γ - Al_2O_3	84
6.2.5 Análisis de la selectividad de la serie de NiMoS	87
6.2.6 Análisis del producto de HDT al emplear el catalizador 50Ni-50Mo soportado sobre γ - Al_2O_3 y SiO_2	90
6.2.6.1 Efecto del soporte en la reacción de HDS de HVGO utilizando el catalizador 50Ni-50Mo	90
6.2.6.2 Análisis de selectividad empleando el catalizador 50Ni-50Mo estudiando la viscosidad y °API.....	92
6.2.7 Análisis de conversión en la serie NiWS soportado sobre γ - Al_2O_3	94
6.2.8 Análisis de la selectividad de la serie de NiWS.....	97
6.2.9 Efecto de soporte en la reacción de HDS de HVGO utilizando el catalizador 30Ni-70W	99
6.2.9.1 Análisis de la conversión de la reacción de HDS para el catalizador 30Ni-70W depositado sobre distintos soportes.....	94
6.2.9.2 Análisis de selectividad empleando el catalizador 30Ni-70W estudiando la viscosidad y °API.....	101
6.4 Caracterización de VGO despues de la reacción de HDT.....	104
6.4.1 Análisis de conversión en la serie de NiWS soportado por γ - Al_2O_3	104

INDICE GENERAL

(Continuación)

6.4.2 Análisis de selectividad de la serie NiWS	105
6.4.3 Análisis del producto de HDT al emplear el catalizador 30Ni-70W soportado por γ - Al_2O_3 y SiO_2	107
6.4.3.1 Efecto de soporte en la reacción de HDS de HVGO utilizando el catalizador 30Ni-70W.....	107
6.4.3.2 Análisis de selectividad empleando el catalizador 30Ni-70W estudiando la viscosidad y °API.....	110
Capítulo VII Conclusiones.....	112
Capítulo VIII Revisión bibliografica.....	113

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energía per cápita hasta el 2008.....	14
Figura 2. <i>Consumo de petróleo per cápita hasta el año 2008</i>	16
Figura 3. <i>Reservas probadas de petróleo hasta finales del 2007</i>	18
Figura 4. <i>Principales crudos por gravedad API.....</i>	19
Figura 5. <i>Vías de reacción propuestas para la Reacción de HDS del tiofeno</i>	39
Figura 6. <i>Deshidronitrogenación de la piridina</i>	40
Figura 7. <i>Hidrodesnitrogenación de la Quinolína.....</i>	41
Figura 8. <i>Representación esquemática de actividad en HDS del debenzotiofeno</i>	43
Figura 9. <i>Modelos de sinergia por contacto.....</i>	45
Figura 10. Modelos de las posibles fases presentes en catalizadores CoMoS.....	46

Figura 11. Estructura del SiO_2	49
Figura 12. Montaje para la modificación del soporte.....	52
Figura 13. Espectro IR de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin modificar.....	55
Figura 14. Espectro de IR de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada.....	56
Figura 15. Termograma de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin modificar	57
Figura 16. Termograma de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada	58
Figura 17. Equipo del sistema de sulfuración	61
Figura 18. Montaje del reactor Batch.....	63
Figura 19. Termograma del Cat 0,4Co-0,6Mo soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -GAPS.....	69
Figura 20. Termograma de Cat 0,4Co-0,6Mo soportado sobre SiO_2 -GAPS...	69
Figura 21. Termograma de Cat 0,5Ni-0,5Mo soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -GAPS	71
Figura 22. Termograma de Cat 0,5Ni-0,5Mo soportado sobre SiO_2 -GAPS	71
Figura 23. Termograma de Cat 0,3Ni-0,7Mo soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -GAPS	72
Figura 24. Termograma de Cat 0,3Ni-0,7Mo soportado sobre SiO_2 -GAPS.....	73
Figura 25. Conversión de la serie de CoMoS	76
Figura 26. Distribución de producto para la reacción HDT con la serie CoMoS.....	79
Figura 27. Conversión en HDS del catalizador 40Co-60Mo soportado en distintos soportes.....	82

INDICE DE FIGURAS

(Continuación)

Figura 28. Distribución de producto para la reacción HDT del catalizador 40Co-60Mo soportados por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2	84
Figura 29. Conversión de la serie de NiMoS.....	87
Figura 30. Distribución de los productos HDT con la serie de NiMoS.....	89
Figura 31. Conversión en HDS del catalizador 50Ni-50Mo soportado sobre distintos soportes.....	91
Figura 32. Distribución de producto para la reacción HDT del catalizador 50Ni-50Mo soportados por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2	93
Figura 33. Conversión en HDS de la serie de NiWS.....	96
Figura 34. Distribución de los productos HDT con la serie de NiWS.....	99
Figura 35. Conversión en HDS del catalizador 30Ni-70W soportado por	101

distintos soportes.....	
Figura 36. Distribución de producto para la reacción HDT del catalizador 30Ni-70W soportados por γ - Al_2O_3 y SiO_2	103
Figura 37. Conversión en HDS de la serie de NiW.....	105
Figura 38. Distribución de los productos HDT con la serie de NiWS en VGO.....	107
Figura 39. Conversión en HDS del catalizador 30Ni-70W soportado por distintos soportes en VGO.....	109
Figura 40. Distribución de producto para la reacción HDT del catalizador 30Ni-70W soportados por γ - Al_2O_3 y SiO_2 en VGO.....	111

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de crudos según su gravedad API.....	19
Tabla 2. Disponibilidad del combustible en el transporte moderno.....	36
Tabla 3. Grupos aminos por nm^2 de superficie.....	53
Tabla 4. Análisis textural del soporte.....	54
Tabla 5. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico.....	57
Tabla 6. Composición de los precursores catalíticos.....	60
Tabla 7. Condiciones de reacción para el proceso de sulfuración.....	61
Tabla 8. Condiciones para la reacción de HDS de los gasóleos.....	63
Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del HVGO	66
Tabla 10. Propiedades fisicoquímicas del VGO.....	66
Tabla 11. Propiedades fisicoquímicas del HVGO empleando el KF757.....	67
	74

Tabla 12. Propiedades fisicoquímicas del VGO empleando el KF757.....	77
Tabla 13. Conversión de la reacción de HDS empleando CoMoS.....	78
Tabla 14. Propiedades físicas de HVGO después de la reacción de HDT en la serie CoMoS.....	80
Tabla 15. Características de los principales tipos de fracciones de refinación.	80
Tabla 16. Análisis textural de los soportes modificados.....	83
Tabla 17. Conversión de los catalizadores 40Co-60Mo en distintos soportes.....	85
Tabla 18. Propiedades fisicoquímicas del HVGO después la reacción de HDT empleando el catalizador 40Co-60Mo en distintos soporte.....	88
Tabla 19. Conversión de la reacción de HDS empleando la serie NiMoS.....	90
Tabla 20. Propiedades físicas de HVGO después de la reacción de HDT en la serie de NiMoS.....	92
Tabla 21. Conversión del catalizador 50Ni-50Mo en distintos soportes.....	94
Tabla 22. Propiedades fisicoquímicas del HVGO después la reacción de HDT empleando el catalizador 50Ni-50Mo en distintos soporte.....	97
Tabla 23. Conversión de la reacción de HDS empleando la serie NiWS.....	100
Tabla 24. Propiedades físicas del HVGO después de la reacción de HDT en la serie NiWS	102
Tabla 25. Conversión en HDS del catalizador 30Ni-70W en distintos soportes.....	104
Tabla 26. Propiedades fisicoquímicas del HVGO después la reacción de HDT empleando el catalizador 30Ni-70Mo en distintos soporte	106
Tabla 27. Conversión de la reacción HDS empleando la serie NiWS en VGO.....	108
Tabla 28. Propiedades físicas del VGO en la reacción de HDT en la serie de NiWS.....	110
Tabla 29. Conversión en HDS del catalizador 30Ni-70W en distintos soportes	
Tabla 30. Propiedades fisicoquímicas del HVGO después la reacción de HDT empleando el catalizador 30Ni-70W en distintos soportes.....	

CAPITULO I

INTRODUCCION

En la obtención de la energía que requiere el planeta para generar electricidad y producir combustibles se utilizan diferentes fuentes: Solar, eólica, hidráulica, mareomotriz, geotérmica, nuclear, biomasa, baterías de hidrógeno. Estas se consideran

alternativas y se les denomina energías limpias debido a que provocan pocas ó ninguna emisión de CO_2 , SO_x y NO_x . Pero la más común y de mayor utilidad es la que se obtiene a partir del uso de combustibles fósiles el cual genera emisiones que se liberan a la atmósfera y pueden provocar cambios climáticos, lluvias ácidas, envenenamiento de aguas, entre otros problemas ambientales, que afectan la vida en el planeta.

La obtención de combustibles de origen fósil ha evolucionado, desarrollándose tecnologías para optimizar los procesos de refinación en la industria petrolera y diseñando catalizadores para producir combustibles limpios.

En la actualidad se desea lograr la mejora inmediata de la calidad del aire mediante el tratamiento de combustibles. Una de las vías que se utiliza con la finalidad de lograr este objetivo es el hidrotratamiento (HDT) catalítico de combustibles. Este es de uso frecuente en procesos de la industria de la refinación de petróleo.

La severidad de las nuevas normas legislativas sobre emisiones que afecta al ambiente, en el 2009, la EPA (Environmental Protection Agency) estipuló que el límite máximo permisible para el contenido de azufre en combustibles fuese de 10 ppm ^[7]. Esto ha incrementado el interés hacia el desarrollo de catalizadores más activos y selectivos utilizados en el proceso de HDT.

CAPITULO II

REVISION BIBLIOGRAFICA

2.1 Energía.

La energía es una magnitud física que se asocia con la capacidad que tiene la materia para producir trabajo mecánico, emitir luz, generar calor, entre otras. ^[1]

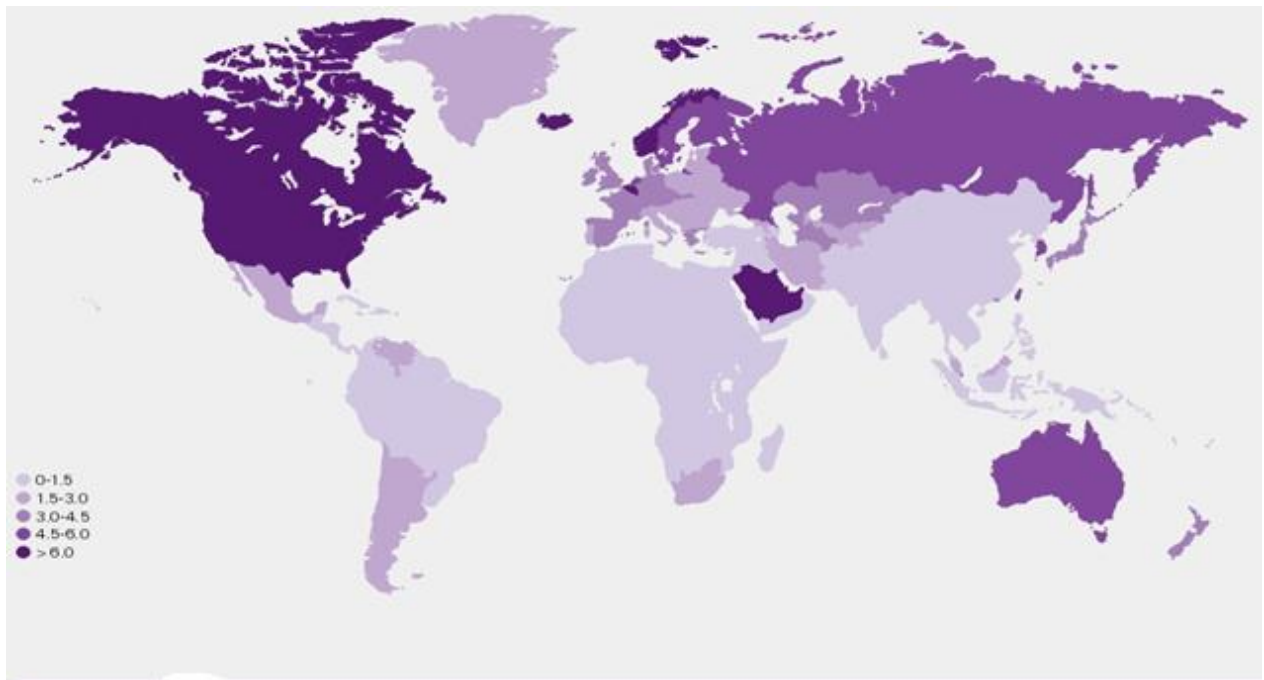


Figura 1 Consumo de energía per cápita hasta el año 2008 es mayor el consumo en los países del color purpura intenso ^[2]

El uso de la energía es necesario para la vida humana y contar con un suministro seguro y accesible es crucial para la sostenibilidad de las sociedades modernas. El uso de combustibles fósiles (no renovables) para producir energía enfrenta múltiples desafíos: El agotamiento de las reservas, el calentamiento global y otros problemas ambientales, los conflictos geopolíticos, militares y la significativa alza de los precios de los combustibles indican una situación insostenible que afectan un suministro seguro.

El mundo depende en gran medida del uso de los combustibles fósiles para satisfacer sus necesidades energéticas. Debido a ello se cuantifican la reservas para conocer el periodo de agotamiento de las actuales fuentes de energía más importantes como el carbón, petróleo, gas (que representan el 70% aproximadamente la demanda mundial de energía) ^[3].

Igualmente, en la actualidad las energías renovables y energía nuclear, sólo aportan el 13,5% y el 16% respectivamente, de las necesidades totales. Los recursos energéticos renovables como solares, eólicos, hidráulicas, biomasa, geotérmica y mareomotrices son abundantes, inagotables y no contaminantes, serian una posible solución a la creciente demanda de energía. ^[3]

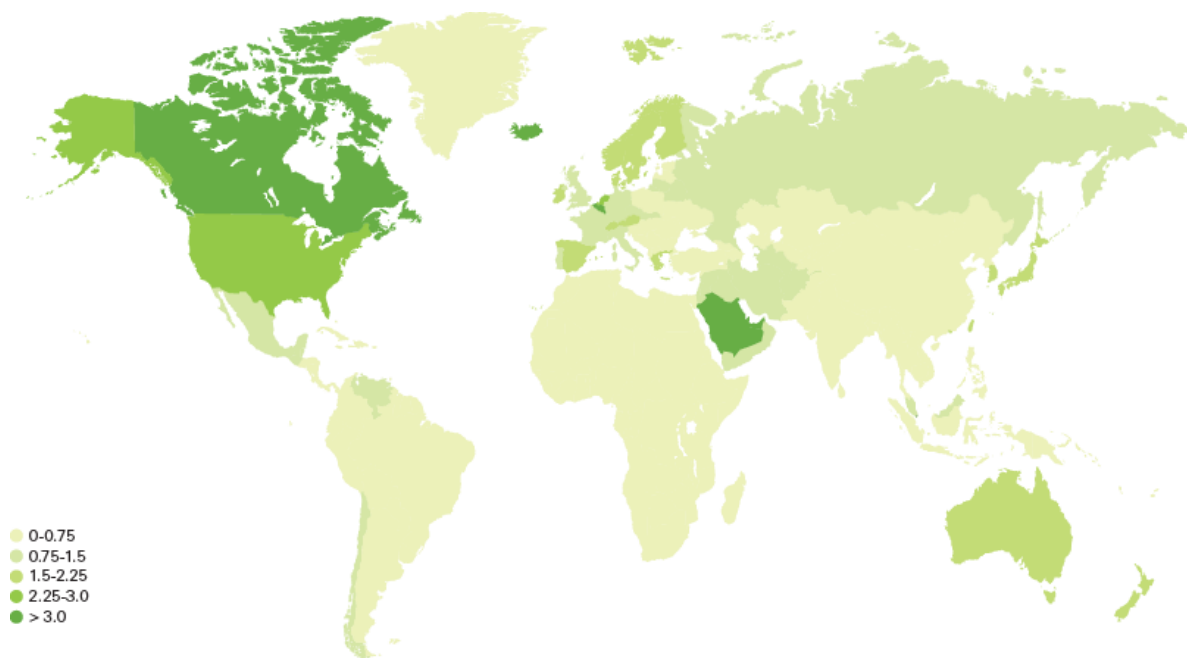


Figura 2 Consumo de petróleo per cápita hasta el 2008 es mayor el consumo en los países de color verde más intenso ^[2]

2.2 Clasificación de las fuentes de energía.

Las fuentes de energía se clasifican en: Renovables y no renovables. ^[3]

2.2.1 No renovables.

Son aquellas fuentes de energía cuyas reservas son limitadas y se agotan con el uso. Las principales la constituye la energía nuclear y los combustibles fósiles (el petróleo, el gas natural y el carbón) ^[3].

2.2.2 Energía a partir de combustible fósil.

Los combustibles fósiles se pueden utilizar en forma sólida (carbón), líquida (petróleo) o gaseosa (gas natural). Son provenientes de seres vivos que vivieron hace millones de años y que se han fosilizado formando carbón o hidrocarburos. En el caso del carbón se trata de bosques de zonas pantanosas, y en el caso del petróleo y el gas natural de grandes masas de plancton marino acumuladas en el fondo del mar. En ambos casos la materia orgánica se descompuso parcialmente en ausencia de oxígeno y acción de la temperatura, la presión y presencia de bacterias^[3].

La energía más utilizada en el mundo es la de origen fósil. Por lo que, es de suma importancia medir las reservas de combustibles fósiles del planeta. Se distinguen las “reservas identificadas” aunque no estén explotadas, y las “reservas probables”, que se podrían descubrir con las tecnologías futuras. Según los cálculos ^[2], el planeta puede suministrar energía durante 40 años más (si sólo se utiliza el petróleo) y más de 200 (si se sigue utilizando el carbón) ^[2]. Hay alternativas actualmente en estudio: la energía

mediante fusión–nuclear, las energías provenientes de recursos no renovables, las energías renovables, las baterías de hidrógeno [3].

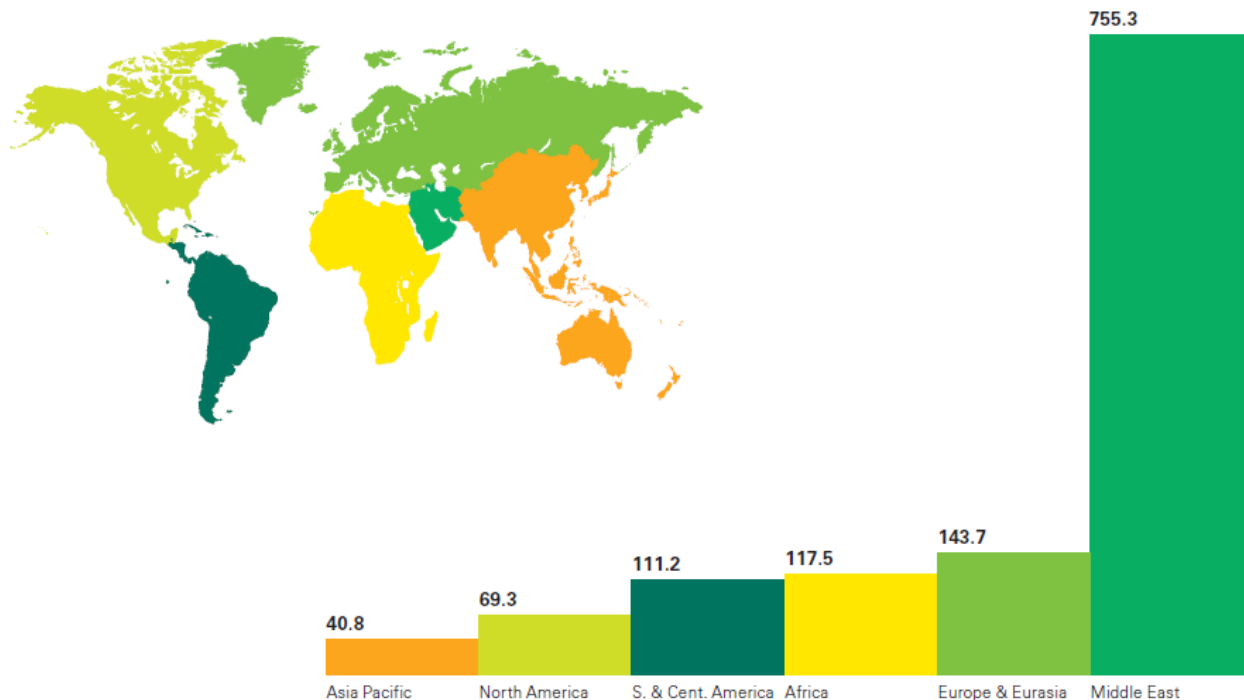


Figura 3 Reservas probadas de petróleo a finales de 2007 (de mil millones de barriles).
[2]

2.2.3 Clasificación de los Crudos.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su gravedad API (API es la abreviatura de la “American petroleum institute”) denota la fluidez de los crudos. La industria petrolera internacional adoptó hace años la nueva escala, usadas para comparar la densidad de los líquidos más livianos o pesados que el agua. De allí que la densidad de los crudos posee un valor de 0,75 a 1,1 g/cm³. Estos intervalos están comprendidos entre 57,2° y – 3° API.

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

$^{\circ}\text{API} = (141,5 / \text{gravedad específica}) - 131,5 \quad (1)$

Tabla 1. Clasificación de petróleo según su gravedad API ^[4]

Petróleo	Densidad (g/cm³)	Gravedad (°API)
Extra pesado	>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



Figura 4 Clasificación de los crudos a nivel mundial por gravedad API ^[4].

2.2.4 Usos.

El combustible fósil se utiliza directamente, quemándolo para obtener calor en hornos, estufas, calderas y motores. También se utiliza para generar electricidad en las centrales térmicas o termoeléctricas, en las cuales, con el calor generado al quemar estos combustibles se genera vapor de agua que, conducido a presión, es capaz de poner en funcionamiento un generador eléctrico, normalmente una turbina. ^[4]

2.2.5 Ventajas.

- Existencia de tecnologías de fácil operación.
- Disponibilidad a nivel mundial.
- El uso no depende de las condiciones atmosféricas.^[4]

2.2.6 Desventajas.

- Su uso produce la emisión de gases que contaminan la atmósfera y resultan tóxicos para la vida.
- Produce un agotamiento de las reservas a corto o mediano plazo.^[4]

2.2.7 Energía nuclear.

Para la obtención de energía nuclear, el núcleo atómico de elementos pesados como el uranio (U^{235}), puede ser desintegrado (fisión nuclear) liberando energía radiante. Esta se obtiene al desintegrar los átomos de minerales radiactivos en reacciones en cadena que se producen en el interior de un reactor nuclear.^[3]

Las centrales termonucleares aprovechan esta energía para producir electricidad mediante turbinas de vapor de agua.

2.2.8 Ventajas.

- Produce energía de forma continua.
- No genera emisiones de gases de efecto invernadero durante su funcionamiento, en comparación con la energía fósil.^[4]

2.2.9 Desventajas.

Costo: Cada una de las plantas tiene que satisfacer los requisitos de seguridad, que han cambiado continuamente desde los primeros años de desarrollo. Los diseños, por lo tanto, dieron lugar a un aumento de los costos del capital requerido para su construcción. La energía nuclear es más costosa que la generación de electricidad a partir de gas o de viento. El presupuesto económico que es necesario para instalar y mantener una planta de energía nuclear resulta costoso para cualquier país. ^[3]

Los residuos radiactivos: La minería y el manejo del uranio (U^{235}) es de alto riesgo y las fugas de radiación son propensas a ocurrir. La tercera preocupación del uso de la energía nuclear es el almacenamiento permanente de combustible radiactivo gastado. Este combustible nuclear es tóxico y su manejo y su eliminación es un problema ambiental en curso desde hace más de ocho décadas.

Seguridad: El uso de las plantas nucleares en los países desarrollados se ha convertido cada vez en un problema de gran complejidad, las plantas nucleares existentes se consideran seguras, sin embargo, hay reactores en funcionamiento en países de la antigua Unión Soviética que deben ser controlados con seguridad para evitar accidentes como el ocurrido en Chernóbil. Sin embargo existen plantas nucleares en funcionamiento que no poseen los sistemas de seguridad necesarios y son un peligro latente para la humanidad. ^[3]

Proliferación de armas nucleares: Otro de los problemas que genera el uso de la energía nuclear es poder evitar la proliferación de material, que podría ser desviado para uso en armas nucleares ^[3].

La energía nuclear es la fuente principal de energía en algunos de los principales países que se encuentran en desarrollo en el mundo y contribuye a casi el 16% de la demanda energética mundial ^[6].

La energía nuclear ha desempeñado un papel importante en la reducción del consumo mundial de petróleo, para la generación de electricidad en las últimas tres décadas ^[3].

El 33% de la electricidad de la Unión Europea es de origen nuclear, una cifra influida por el alto porcentaje francés. Este alto % del uso de energía nuclear se debe a una colectividad de países con pocos recursos energéticos fósiles. ^[6]

2.3 Energía Renovables.

Son aquellas fuentes de energía que pueden utilizarse de manera continua para generar energía, bien porque se regeneran fácilmente o porque son una fuente inagotable ^[3].

Las fuentes de energías renovables, tienen el potencial para proporcionar servicios energéticos, con emisiones casi nulas. Los recursos energéticos renovables como eólicos, mareomotrices, biomasa, solar, hidráulica y geotérmica son abundantes, inagotables y ampliamente disponibles. Estos recursos tienen la capacidad para satisfacer las demandas presentes y futuras de energía del mundo ^[3].

2.3.1 Energía solar.

Energía solar es la que llega a la Tierra en forma de radiación electromagnética procedente del sol, y generada por un proceso de fusión nuclear ^[1].

En el sol se producen constantemente reacciones de fusión: los átomos de hidrógeno se fusionan dando lugar a un átomo de helio, liberando una gran cantidad de energía. De ésta sólo una pequeña parte llega a la Tierra, pues el resto es reflejado hacia el espacio exterior por la presencia de la atmósfera terrestre ^[1].

La energía solar llega a la superficie de la Tierra por dos vías diferentes:

- Incidiendo en los objetos iluminados por el sol (radiación directa).
- Por reflexión de la radiación solar absorbida por el aire y el polvo atmosférico (radiación difusa).

2.3.2 Ventajas ^[1].

- Es inagotable a escala humana y no contaminante.
- Como se obtiene mediante procesos convenientes de concentración pueden alcanzarse con ella temperaturas hasta 3.000 °C, que en principio permiten poner en marcha ciclos termodinámicos de alto rendimiento.

2.3.3 Desventajas ^[1].

- Hasta ahora no se conocen sistemas de almacenamiento, por lo que tiene que ser transformada inmediatamente en otra forma de energía (calor, electricidad, biomasa).
- Su aprovechamiento exige disponer de sistemas de captación de grandes superficies y algunos de sus principales componentes son muy costosos, debido a la limitada disponibilidad de los materiales semiconductores.

2.3.4 El aprovechamiento de la energía solar puede hacerse mediante dos vías: térmica y fotovoltaica ^[1].

a) Vía térmica: Transforma la energía proveniente del sol en energía calorífica. Esta transformación puede darse a baja, media y alta temperaturas.

Transformación a baja temperatura: Se emplea generalmente para calefacción doméstica, climatización de locales, calentamiento de agua en hospitales, piscinas etc. Es necesario captar la energía solar, para lo que se dispone una serie de colectores planos que absorben la radiación solar y la transmiten en forma de calor para alimentar el sistema de calefacción.

Estas instalaciones constan de un conjunto de colectores de concentración de distintas formas:

- a) *Cilíndrico-parabólica:* recogen la energía solar y la transmiten a un fluido (aceite térmico).

b) Heliostatos: formados generalmente por espejos orientables de forma que la radiación incidente sea reflejada en un punto fijo.

Instalaciones a alta temperatura: Son las centrales termoeléctricas. La temperatura alcanzada es superior a 400°C. Están formadas por una amplia superficie de heliostatos sostenidos por soportes que reflejan la radiación solar y la concentran en un pequeño punto receptor. El receptor transmite la radiación solar en forma de calor a un fluido (agua, aire, metales líquidos) que circula por un circuito primario. Éste es enviado a un generador de vapor, el cual se coloca en movimiento un grupo turbina-alternador produciendo energía eléctrica. El rendimiento de estas instalaciones es aproximadamente del 20 % ^[1].

b) Conversión fotovoltaica: Los sistemas solares fotovoltaicos están formados por un conjunto de células solares o fotovoltaicas dispuestas en paneles que transforman directamente la energía solar en energía eléctrica ^[1].

Las celdas solares o fotovoltaicas son pequeños elementos fabricados con unos elementos semiconductores, silicio-germanio (Si-Ge). Al incidir sobre ellas, los fotones producen un movimiento de electrones en el interior de la celda y se genera entre sus extremos una diferencia de potencial que los convierte en un pequeño generador eléctrico. El costo de estas celdas es muy elevado y el rendimiento es bajo.

El desarrollo de estos sistemas está ligado a la técnica de los satélites artificiales. En una primera etapa, debido a la fiabilidad de su funcionamiento, su reducido peso y sus escasas necesidades de mantenimiento, estos sistemas fueron utilizados para cubrir las necesidades energéticas de los satélites ^[1].



Colectores Solares



Paneles fotovoltaicos

2.3.5 Energía eólica ^[1].

La energía eólica es la obtenida de la fuerza del viento, es decir, mediante la utilización de la energía cinética generada por las corrientes de aire. El término eólico viene del latín *Aeolicus* (griego antiguo “Αἰολος” / Aiolos), perteneciente o relativo a Éolo o Eolo, perteneciente o relativo al viento. La energía del aire está relacionada con el movimiento de las masas de aire que desplazan de áreas de alta presión atmosférica hacia áreas adyacentes de baja presión, con velocidades proporcionales (gradiente de presión).

Por lo que puede decirse que la energía eólica es una forma no-directa de energía solar, las diferentes temperaturas y presiones en la atmósfera, provocadas por la absorción de la radiación solar, son las que generan el movimiento en el viento.

El aerogenerador es un generador de corriente eléctrica a partir de la energía cinética del aire ^[1].



Aerogeneradores

2.3.6 Ventajas ^[1].

- No produce ningún tipo de alteración en los acuíferos ni por consumo, ni por contaminación por residuos o vertidos.
- No origina emisiones a la atmósfera.
- Requiere un tiempo de construcción inferior a medio año.
- Su instalación es compatible con otros usos del suelo.
- Las instalaciones son movibles, lo que permite recuperar totalmente la zona.
- Es una energía inagotable.
- Es una energía limpia, no contamina.
- No produce gases tóxicos.
- No contribuye al efecto invernadero, ni a la destrucción de la capa de ozono.
- Se ajusta a los compromisos adquiridos por el protocolo de Kioto.

2.3.7 Desventajas ^[1].

- La instalación de parque eólico genera una modificación del ecosistema debido a que la avifauna se ve afectada por el choque de las aves contra las aspas de los molinos,

produciendo unos efectos hasta hoy desconocidos sobre la modificación y el comportamiento habitual de migración y nidación.

- Distancia superior a 200 m de la vivienda de la zona por el impacto sonoro que ocasiona el ruido del giro del rotor, igual sucede con las plantas termoeléctricas, nucleares e hidroeléctricas.

Las zonas más propicias para la instalación de parques eólicos, son áreas expuestas a vientos fuertes así como las comarcas costeras y las grandes estepas ^[7].

El fomento de las fuentes de energía renovables en los mercados de electricidad ha aumentado el uso de forma significativa de la energía eólica.

La energía eólica a nivel mundial. (alrededor de 93GW) es el mayor contribuyente a la combinación de energías renovables ^[8].

En Dinamarca y en algunas de las regiones del norte de Alemania, la energía eólica proporciona actualmente 14-15% de la producción total de electricidad ^[9].

2.3. 8 Energía hidráulica.

La energía hidroeléctrica es la energía potencial acumulada en los saltos de agua que puede ser transformado en energía eléctrica. Las centrales hidroeléctricas aprovechan la energía de los ríos para colocar en funcionamiento unas turbinas que mueven un generador eléctrico ^[10].

Cabe destacar que en Venezuela 70 % de la energía eléctrica que se genera en la nación proviene de fuentes hídricas ^[11].

La hidroelectricidad es un recurso natural disponible en las zonas que poseen suficiente cantidad de agua, su desarrollo requiere de la construcción de pantanos, presas, canales de derivación y la instalación de grandes turbinas y el equipamiento necesario para generar electricidad ^[10].

En Venezuela las represas se encuentran ubicadas en el Estado Bolívar, y aprovechan el gran potencial del Río Caroní, que se encuentra a 100 kilómetros de la desembocadura en el río Orinoco y a 70 Kilómetros de Puerto Ordaz, la central hidroeléctrica, "Raúl Leoni", también conocida como Simón Bolívar, que produce 10 millones de kilowatios en sus dos salas de máquinas, haciéndola la segunda central hidroeléctrica del mundo, después de la central de Itaipú (Entre Brasil y Paraguay). Para producir este nivel de energía se necesitaría una producción y procesamiento petrolero de 300.000 barriles diarios.

La presa de concreto tiene una longitud de 1300 metros y una altura de 162 metros. Cuenta con un aliviadero de 3 canales, que permite la salida del exceso de agua en la época de lluvias (Mayo a Octubre) ^[12].

2.3.9 Ventajas

- Disponibilidad
- No contamina. No emite gases contaminantes
- Produce trabajo a temperatura ambiente
- Permite el aprovechamiento y almacenamiento de agua para regadíos ^[1].

2.3.10 Desventajas.

- Las represas son obstáculos insalvables
- Contaminación del agua
- Pérdida de la dinámica del río, especialmente curso debajo de la presa.

Esta requiere de una serie de condicionantes:

- Pluviosidades medidas anualmente favorables
- Lugar de emplazamiento, supeditado a las características y configuración del terreno por donde discurre la corriente de agua. ^[1]



Central Hidroeléctrica

2.3.11 Energía a partir de combustibles Biomasa.

Se obtiene a partir de materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial.

La biomasa es la energía solar almacenada en forma de materia orgánica. Mediante la fotosíntesis, el reino vegetal absorbe y almacena una parte de la energía solar que llega a la tierra; las células vegetales utilizan la radiación solar para formar sustancias orgánicas y el CO₂ presente en el aire. La actividad desarrollada por el equilibrio del reino animal incorpora, transforma y modifica dicha energía ^[13].

También existen diferentes tipos de residuos que se generan en diferentes actividades Industriales, agrícolas y urbanas que pueden ser utilizados como fuentes de biomasa ^[7]:

- Residuos de industrias forestales: ramas, cortezas, raíces, etc., cuyo origen proviene del mantenimiento y de la mejora de los montes y masas forestales.
- Residuos agrícolas: el más utilizado es la paja de cereales, en aquellos casos cuando se retira del campo y no afecte la fertilidad del suelo. Otros residuos agrícolas son obtenido tras la pode de frutales y viñedos.

- Residuos de las industrias agrícolas y agroalimentarias: son materia orgánica, que en grandes cantidades, desechan empresas de conservas vegetales, productos de aceites, vinos, frutos secos entre otros.
- Residuos biodegradables: son los que se transforman mediante degradación anaeróbica para convertirse en estado gaseoso.

2.3.12 Ventajas.

- El balance del CO₂ emitido a la atmósfera es neutro.
- No emite contaminantes sulfurados o nitrogenados al medio ambiente.
- El aprovechamiento energético permite convertir un residuo en un recurso.
- Contribuye a bajar el nivel de dependencia externa del abastecimiento de combustible.
- Es un importante campo de innovación tecnológica ^[1].

2.3.13 Desventajas.

- El rendimiento de las calderas de biomasa es inferior a los de las que usan los combustibles fósiles ^[7].
- Se necesita mayor cantidad de biomasa para lograr obtener la misma cantidad de energía por otras fuentes ^[7].

2.3.14 Energía geotérmica.

Tiene su origen en el calor interno de la tierra que ha sido producida, fundamentalmente en la desintegración de las sustancias radiactivas de su núcleo. Este calor tiende a difundirse en el interior hasta escapar por la superficie de la corteza terrestre ^[7].

Existe un gradiente térmico en la corteza terrestre de manera que cada 100m de profundidad la temperatura aumenta (33 °C), aunque este gradiente no es uniforme en todo el planeta. Por lo antes señalado la energía geotérmica es una energía difusa y de difícil aprovechamiento ^[1] [7].

Para su uso es necesario localizar las fuentes de manifestación del calor interno en la superficie mediante yacimientos de aguas calientes (geiseres, manantiales termales, fumarolas) ^[7].

Las perforaciones modernas en los sistemas geotérmicos alcanzan reservas de agua y de vapor, calentados por magma mucho más profundo, que se puede encontrar hasta en profundidades de 3000 m por debajo del nivel del mar. El vapor se purifica en la boca del pozo antes de ser transportado en tubos y aislados hasta las turbinas ^[7].

2.3.15 Ventajas.

- Producción de energía útil neta en caso de yacimientos grandes y de fácil acceso, y mucho menos dióxido de carbono por unidad de energía que los combustibles fósiles.
- El costo de producir electricidad en plantas geotérmicas es menor que el de las plantas de carbón y se ve disminuido aun más el costo en comparación al de las plantas nucleares nuevas ^[1].

2.3.16 Desventajas.

- Escasez de yacimientos de fácil acceso que pueden agotarse en pocas décadas si no son bien administrados.

- En algunas áreas el desarrollo geotérmico puede destruir o desgastar el ecosistema.
- La producción de esta energía causa contaminación entre moderada y elevada, por sulfuro de hidrogeno, amoniaco, mercurio y arsénico ^[7].

En zonas que podríamos llamar privilegiadas (Islandia ,Landerello –Italia, Nueva Zelanda) utilizan eficazmente esta fuente de energía. La principal planta geotérmica se encuentra en la Toscana, cerca de la ciudad de Pisa y es llamada Central Geotérmica de Larderello ^[7].

El aprovechamiento de la energía geotérmica se puede utilizar a diferentes temperaturas:

- *Baja temperatura*: Se aprovecha directamente el calor que emerge a menos de 100 °C en múltiples aplicaciones: calefacción, agua caliente doméstica y sanitaria, piscinas, invernaderos, secaderos, etc. El uso de esta energía tiene un inconveniente importante, y es que, debido al bajo nivel térmico del fluido, tiene que ser utilizado en aplicaciones directas del calor, por lo que el yacimiento debe estar cerca del centro de consumo.

- *Media y alta temperatura*: Para extraer la energía almacenada en la litosfera necesitamos la presencia de un fluido geotérmico intermedio (amoniaco o freón) que actúe como vehículo transportador de la energía. Los fluidos geotérmicos con una temperatura superior a 150 °C se emplean para la producción directa de electricidad, mediante distintos ciclos. Si la temperatura está comprendida entre 100 y 150 °C, el empleo de esta energía se usa en procesos industriales.

En la actualidad, las líneas de investigación se encaminan a realizar proyectos de transformación de energía geotérmica a baja temperatura, con inversiones menores y

sondeos menos profundos, con menores riesgos geológicos y los problemas de explotación y de montaje empresarial ^[1].

2.3.17 Energía mareomotriz.

La energía mareomotriz es la energía desarrollada por el movimiento de las aguas del mar. Las mareas son el resultado de la atracción gravitatoria ejercida por el sol y la luna sobre nuestro planeta. En algunos lugares el desnivel de las mareas alcanza con frecuencia varios metros de diferencia entre la marea baja y la alta (bajamar y plenamar). Las diferencias de alturas pueden aprovecharse en lugares estratégicos como golfos, bahías o estuarios, utilizando turbinas hidráulicas que se interponen en el movimiento natural de las aguas, junto con mecanismos de canalización y depósito, para obtener movimiento en un eje y mediante su acoplamiento a un alternador se puede utilizar el sistema para la generación de electricidad, transformando así la energía mareomotriz en energía eléctrica. El mayor desnivel entre mareas se encuentra en la Bahía de Fundy (Nueva Escocia) en la que la diferencia llega a ser de 16 metros ^[14].

2.3.18 Ventajas.

- La fuente de energía primaria no se agota por su explotación.
- Es limpia, ya que en la transformación energética no se producen subproductos contaminantes durante la fase de explotación ^[1].

2.3.19 Desventajas.

- Se emplea sólo en zonas costeras que reúnan determinadas condiciones topográficas y marítimas en las cuales el valor de amplitud del desnivel de las mareas sea

comparable a una instalación hidroeléctrica de escasa altura de caída de agua, pero de considerable masa de ésta.

- La construcción de la presa es de un alto nivel de inversión y alterar el ritmo de las mareas puede suponer impactos ambientales negativos en algunos de los más ricos e importantes ecosistemas como son los estuarios y las marismas ^[1].



Central eléctrica mareomotriz en el estuario del río Rance, al noroeste de Francia ^[3].

Otras formas de producir energía del mar es la undimotriz, que es la energía producida por el movimiento de las olas; y la energía debida al gradiente térmico oceánico, que marca una diferencia de temperaturas entre la superficie y las aguas profundas del océano ^[3].

3. Nuevas Tecnologías para la obtención de energía.

Las perspectivas de nuevas tecnologías como fuentes de energía para competir ó igualar a la energía obtenida a partir de combustible fósil, se encuentran en desarrollo y dependen de múltiples factores: la disponibilidad de recursos, reducción de costos, rendimiento termodinámico estable y tecnologías futuras, por lo tanto se encuentran en desventaja con esta fuente de energía de origen fósil ^[9].

Tipos de combustible	Disponibilidad	
	<i>Actualidad</i>	<i>Futuro</i>
Gasolina	Excelente	Escasa
Diesel	Excelente	Moderada
Biodiesel	Moderada	Excelente
Gas natural	Excelente	Moderada
Combustibles provenientes de celdas de hidrogeno	Escasa	Excelente

Tabla 2. La disponibilidad de combustibles de transporte moderno

La tabla 2 nos indica que el biodiesel como combustible en el futuro muestra excelente disponibilidad, sin embargo debemos señalar el combustible biodiesel consumido en cultivar una hectárea de “colza” contando con la preparación de la tierra, la siembra, el riego y la cosecha, se puede deducir que se obtiene menos combustible del que se consume en estas labores. Igualmente, para aumentar el rendimiento por hectárea, de forma que fuese favorable, se utilizan más fertilizantes, pesticidas y semillas transgénicas, lo que causarían riesgos biológicos. Por último, la necesidad de combustibles a partir de biodiesel para el transporte, mas, la merma de la superficie arbórea y la dedicada al cultivo de alimentos, a nivel mundial la tasa de crecimiento poblacional aumenta ^[15] (Las Naciones Unidas estiman que para el año 2150 la población mundial tendrá un tamaño entre 3.600 y 27.000 millones de habitantes ^[16]) y consecuencia a esto la superficie que debe utilizarse para obtención de alimentos será menor, afectando el nivel del consumo de alimentos requeridos para alimentar la

población mundial.

El uso de celdas de hidrógeno para obtener combustible permite el aprovechamiento del hidrógeno como una de las fuentes de energía con más futuro, siempre que la obtención del mismo proceda de fuentes de energía 100% renovables. El hidrógeno se obtiene de la electrólisis del agua, que permite obtener además oxígeno. La "combustión" del hidrógeno es además la recombinación del mismo con oxígeno, por lo que la cantidad de agua se mantiene.

Esta combinación enfrenta problemas, el primero es cómo generar la electricidad necesaria para obtener hidrógeno (lo ideal son energías limpias y renovables, pero estas no producirán la cantidad suficiente), por ello, generalmente se utilizan fuentes energéticas contaminantes y no renovables como el carbón para su producción. Otro aspecto es el almacenamiento y la peligrosidad de su uso^[17].

Actualmente, el transporte consume casi dos tercios de todas las fuentes de energía primaria, y es alimentado por combustibles derivados del petróleo; el uso de estos en motores de combustión interna (MCI), plantas termoeléctricas, entre otros, genera altas cantidades de CO_2 , SO_x y NO_x que son liberados a la atmósfera, esto resulta una desventaja significativa, al compararla con los combustibles derivados del petróleo y otros combustibles de fuentes de energía alternas (biomasa, celdas de hidrogeno)^[19].

Dadas las razones anteriores los entes reguladores del medio ambiente se han ocupado de fijar especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Las mayores restricciones fueron establecidas en el año 2009, cuando se restringieron los niveles máximos de azufre en 10 ppm para combustibles y 3000 ppm en combustibles para aviones (jet fuel), según la agencia EPA (Environmental Protection Agency)^[20].

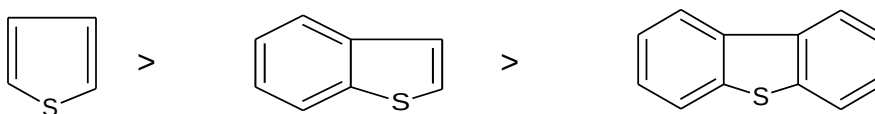
3.1 Hidrotratamiento (HDT).

Es el principal proceso de depuración en una refinería. El hidrotratamiento, es un proceso en el cual ocurre una serie de reacciones catalíticas, en presencia de hidrogeno, tales como: hidrogenación e hidrogenolisis, es estas reacciones se satura hidrocarburos insaturados y se eliminan heteroátomos (azufre,nitrógeno,oxigeno) y metales como vanadio y níquel.

El HDT requiere de altas presiones de hidrogeno y altas temperaturas, la conversión se realiza por lo general en un reactor de lecho fijo. Las reacciones de mayor interés que engloban el proceso de HDT son la hidrodeshidrosulfuración (HDS) e hidrodeshidronitrógeno (HDN) para el mejoramiento de los combustibles fósiles, la hidrodeshidroxigenación (HDO) para el mejoramiento de biocombustibles y la hidrodeshidrometalización (HDM) para la eliminación de metales pesados contaminantes (Ni, V) ^[21].El HDT usualmente implica un “pequeño cambio” en la estructura molecular del combustible. Este conjunto de reacciones representan los procesos catalíticos más importantes a nivel mundial y constituyen en un 36% de la venta anual de catalizadores ^{[22] [23]}.

3.1.1 Hidrodeshidrosulfuración (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 por presión reducida, reformado catalítico ^[24].La efectividad en 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 ^[24]:



Tiofeno

benzotiofeno (BT)

dibenzotiofeno (DBT)

Los compuestos de azufre tales como sulfuros, disulfuros, tioles y el tetrahidrotiofeno, muestran una reactividad mayor frente a HDS en comparación con el tiofeno, debido a que la densidad electrónica del azufre no está deslocalizada sobre el anillo insaturado, lo cual debilita el enlace C-S, y ocasiona que la reacción se lleve a cabo directamente vía hidrogenólisis ^[25].

Para la hidrodesulfuración de tiofeno han sido propuestas tres vías de reacción:

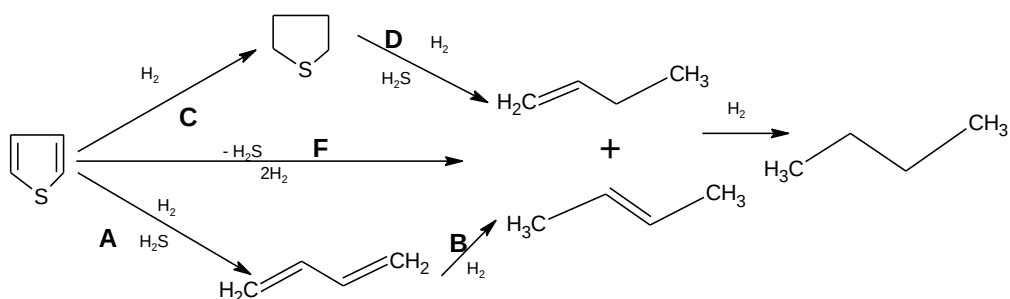
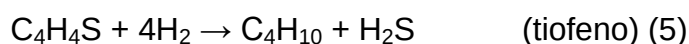
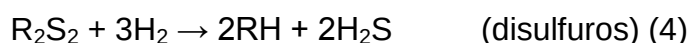
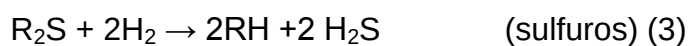


Figura 5. Vías de reacción propuestas para la reacción de HDS del tiofeno (adaptado de la referencia ^[26]).

En la vía de reacción (A-B) primero ocurriría la desulfuración del anillo y posteriormente la hidrogenación, mientras que en las rutas C y D se lleva a cabo en primer lugar la hidrogenación de los dobles enlaces y luego la desulfuración. En la vía de reacción F la desulfuración y la hidrogenación ocurren simultáneamente ^[26].

Las reacciones típicas de hidrodesulfuración para algunas familias de hidrocarburos presentes en el crudo podrían ser las siguientes:



3.1.2 Hidrodesnitrogenación (HDN).

El proceso de hidrodesnitrogenación es más difícil en comparación con el de hidrodesulfuración, previamente debe ocurrir la hidrogenación del anillo nitrogenado para que luego ocurra el clivaje del enlace C-N, como se ve representado en la siguiente reacción:

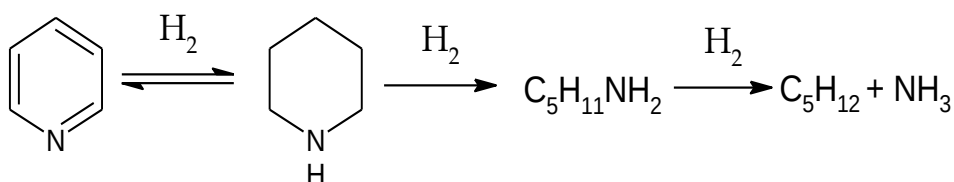
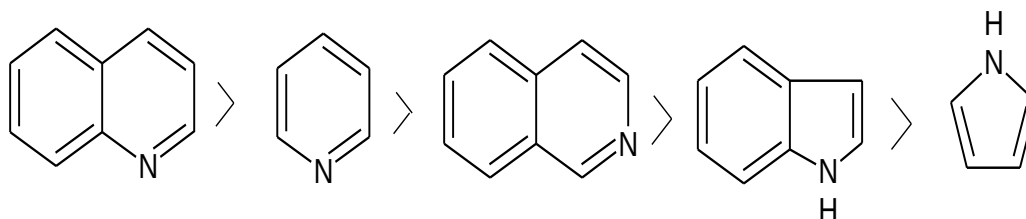


Figura 6. Deshidronitrogenación de la piridina.

Es evidente que las condiciones de presión y temperatura para este proceso son más severas. El grado de hidrodesnitrogenación se ve afectado por el equilibrio termodinámico de la hidrogenación ^[27].

Se ha determinado el siguiente orden de reactividad para distintos anillos nitrogenados [21].



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

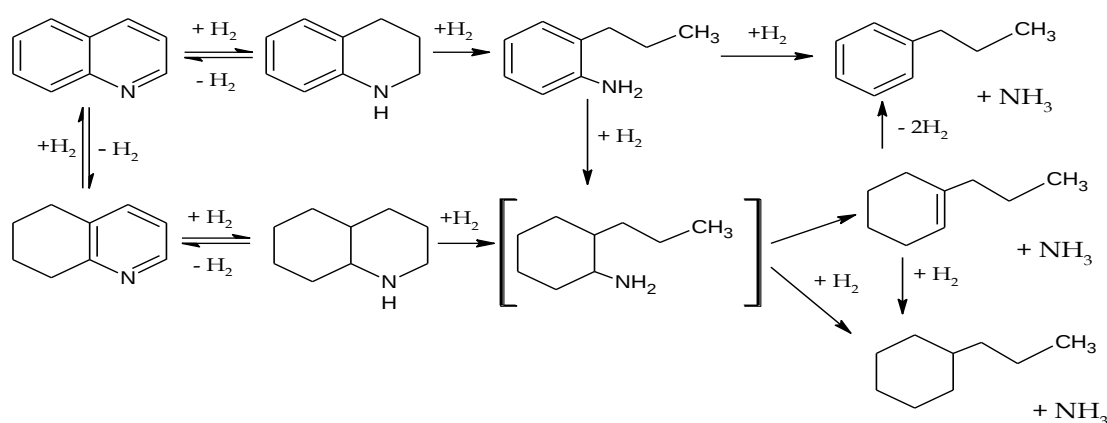


Figura 7. Hidrogenación de la Quinolina [21].

Este es sólo uno de muchos estudios sobre HDN realizados que han permitido demostrar que la mayoría de las vías de reacción siguen el mecanismo propuesto en a Figura 7: (1) hidrogenación del anillo nitrogenado, (2) ruptura de uno de los enlaces C-N formandose una amina intermediaria, (3) hidrogenólisis de la amina para formar hidrocarburos y amoniaco.

3.2 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 automotores. Ello condujo al empleo de catalizadores en base a sulfuros de tungsteno o molibdeno promovidos por cobalto o níquel, igualmente bajo la forma de sulfuros, ^[25] normalmente son soportados por alúmina porosa. La actividad y la selectividad de los catalizadores se han optimizado modificando el soporte utilizando aditivos tales como fósforo, potasio o bien eliminando el soporte.

Catalizadores de sulfuros de metales de transición tales como Os, Ir, Ru y Rh igualmente poseen actividades catalíticas elevadas frente a HDS como se puede apreciar en la figura 8; pero son muy costosos y el tiempo de vida media es muy corto ya que son fácilmente desactivados por los compuestos de azufre y nitrógeno ^[21].

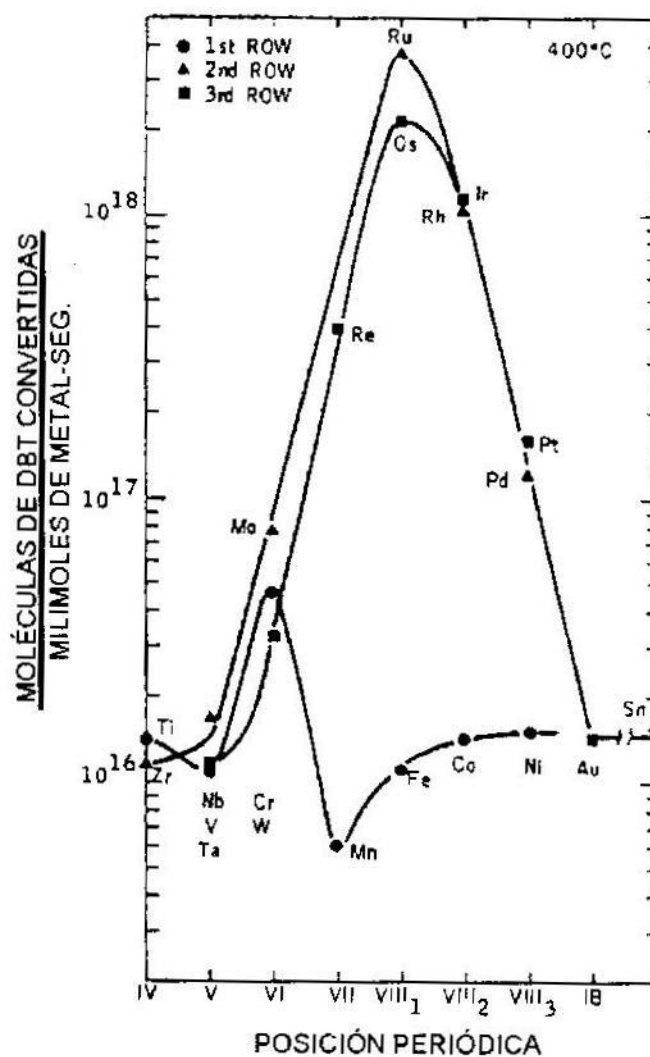


Figura 8. Representación gráfica de la actividad en HDS del dibenzotiofeno vs. Posición Periódica de los sulfuros de metales de transición. (Adaptado de la referencia [21])

3.2.1 Catalizadores soportados de W promovidos por Co y/o Ni.

Distintos grupos de investigación [26,27,28] han demostrado que los sulfuros basados en Ni-W, utilizados como catalizadores de HDT, poseen algunas ventajas en la conversión

de compuestos tipo dibenzotiofeno sustituido bajo condiciones severas de reacción. La eliminación de estos compuestos es necesaria para la producción de combustible diesel ^[29,30] ultra bajo en azufre. La fase activa en los catalizadores promovidos por sulfuro de níquel no necesariamente es similar a la fase CoMoS ^[23].

Existen diferencias considerables entre los catalizadores de Mo y los de W y la influencia del Ni ó Co como promotores. En comparación con los catalizadores de Mo, los catalizadores en base a W poseen una mayor resistencia a la sulfuración, atribuida a la elevada energía del enlace W-O en comparación con el enlace Mo-O, lo que implica un requerimiento de mayores temperaturas para la transformación completa del óxido de W al sulfuro ^[31].

Otra diferencia entre los catalizadores en base a W y los catalizadores en base a Mo es el efecto promotor de Co ó Ni. El Ni ejerce un efecto promotor mayor que el Co en los catalizadores de W. En muchos casos parece tener poco o ningún efecto la adición de Co ^[32]. Reindhout, Zuo y colaboradores plantean que el Ni puede ser totalmente sulfurado, y su transformación a NiS se completa antes de que la sulfuración de W comience. La sulfuración completa a mayores temperaturas conduce a apilamientos de WS₂ permitiendo la redispersión de las especies de sulfuro de Ni y la formación de estructuras tipo NiWS ^[27,33]. La existencia de tales análogos de la fase CoMoS, ha sido demostrada para los catalizadores NiW soportados en alúmina, carbón y sílica-alúmina ^[32]; sin embargo algunos autores han demostrado que para catalizadores en base a NiS y WS el NiS y el WS no se encuentran en una fase mixta ^[21]. La diferencia crucial entre catalizadores promovidos con Co y los promovidos con Ni, es que el sulfuro de níquel exhibe una mayor capacidad hidrogenante que el sulfuro de cobalto debido a su gran dispersión. El NiS es capaz de adsorber moléculas de H₂, romper homolíticamente el enlace H-H, y generar gran cantidad de radicales H·, que luego migran en fase adsorbida e interaccionan con el WS₂ en superficie generando vacancias electrónicas por desorción de H₂S ^[21]. Estas vacancias permiten la adsorción de moléculas organosulfuradas para su posterior desulfuración.

3.3 Modelos estructurales que explican la reactividad de los catalizadores de HDS.

3.3.1 Modelo de la Sinergia por Contacto o Control Remoto

Este modelo propone que la actividad y selectividad del sólido optimizado están relacionadas con la presencia de dos fases distintas y que ocurre una sinergia por contacto entre ambas fases durante la reacción catalítica ^[38]. Un control remoto de la fase activa localizada sobre la estructura cristalina hexagonal de MoS_2 (o WS_2) es ejercida por la segunda fase la cual es capaz de activar el hidrógeno. El papel fundamental del hidrógeno activado no es participar directamente en la hidrogenólisis o en la HYD sino el de modificar el sitio activo. Este hidrógeno activado reduce a la fase de sulfuro de molibdeno. Este modelo depende fundamentalmente del estado de oxidación del catión Mo ó W ^[39].

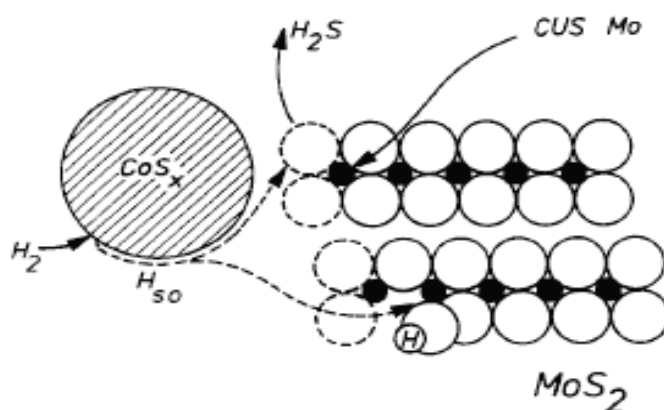


Figura 9. Representación esquemática del modelo de control remoto: la formación de centros HYD (CUS Mo) y bandas de hidrogenólisis carbón-heteroátomos (MoSH vecinas a CUS Mo) por acción del excedente de hidrógeno (H_{so} en los bordes de MoS_2) ^[40].

3.3.2 Modelo de la fase Co-Mo-S.

Mediante la observación directa de la fase Co-Mo-S con distintas técnicas espectroscópicas fue posible obtener una mejor descripción de la estructura de los catalizadores en base a sulfuros de cobalto y sulfuro de molibdeno y plantear una nueva explicación al efecto del promotor. La fase Co-Mo-S posee una estructura tipo MoS_2 en donde los átomos de cobalto se encuentran en los bordes de los cristales del sulfuro mixto, generando vacancias electrónicas por la pérdida de átomos de azufre como H_2S . La estructura de la fase no tiene una estequiometría Co: Mo: S establecida, ya que se ha observado que catalizadores típicos CoMo soportados en Al_2O_3 exhiben fases tipo Co_9S_8 en el entramado de la alúmina^[21].

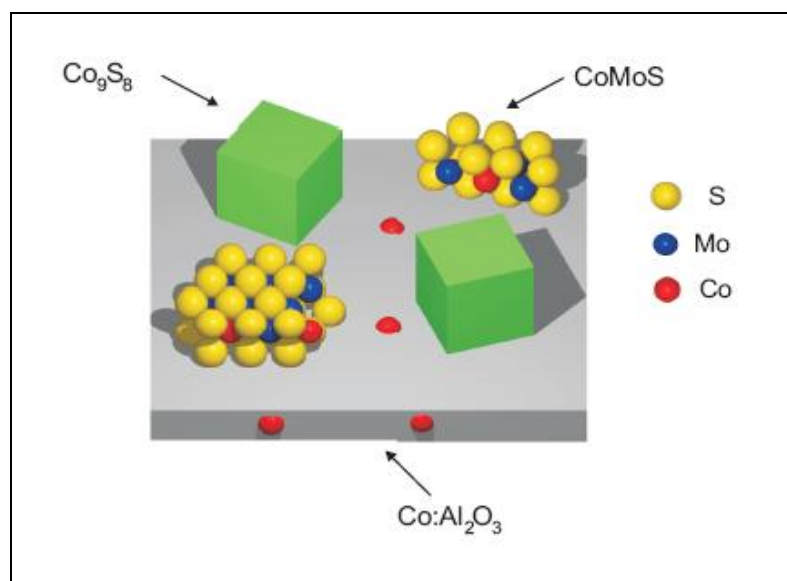


Figura 10. Modelos de las posibles fases presentes en catalizadores CoMoS^[41].

La preparación de los catalizadores soportados de hidrotratamiento involucra el control de parámetros como el soporte, el método de impregnación, la incorporación de aditivos, la temperatura de calcinación y el método de activación, que son capaces de afectar su estructura y morfología ^[21].

3.4 Alúmina.

La alúmina es uno de los soportes más ampliamente utilizados en la mayoría de los catalizadores comerciales de hidrodesulfuración (HDS), debido a su sobresalientes propiedades tanto mecánicas como texturales y a su capacidad para mantener la fase activa del metal dispersa, que permanezca estable durante el proceso involucrado y además facilite la redispersión de la fase activa durante la regeneración ^[42]. Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño diminuto. La estructura en forma de octaedro de alúmina, en el cual 6 grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro, algunas veces el aluminio es sustituido por hierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una hoja o lámina conocida como hoja de alúmina u octaédrica. Al igual que el gel de sílice la alúmina posee características físicas extraordinarias como lo son: resistencia química a ácidos, bases, metales y halógenos, así como alta área superficial específica ($100\text{-}600\text{m}^2/\text{g}$), entre otras ^[42].

Existen varios tipos de alúminas, según el método de preparación y deshidratación, entre las cuales podríamos mencionar: alúmina activada o adsorbente, la α -alúmina, la β -alúmina, la γ -alúmina, la η -alúmina, la χ -alúmina, la κ -alúmina, la θ -alúmina ^[42].

El tipo de alumina que se utiliza frecuentemente es la γ -alúmina, activada a baja temperatura a 200 °C con un área específica de 100 a 300 m²/g. El agua puede estar presente indistintamente en forma de grupo hidroxilo o de agua absorbida. Un calentamiento a 300 °C elimina la mayor parte de agua absorbida y origina la formación de grupos oxidrilos, los cuales a su vez pueden eliminarse mediante calentamiento a unos 800 °C ^[42].

3.5 El Gel de Sílice

El gel de sílice ha encontrado amplio uso y aplicaciones como soporte para catalizadores y como adsorbente en separaciones cromatográficas, debido principalmente a su inercia química y a su gran superficie específica ^[43].

Ha sido descrito como una condensación polimérica amorfa del ácido silícico, 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 ^[44].

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 esferoidales 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 átomos de silicio; con un diámetro aproximado de 10 nm, como puede observarse en el esquema representado en la figura 11 ^[44,45].

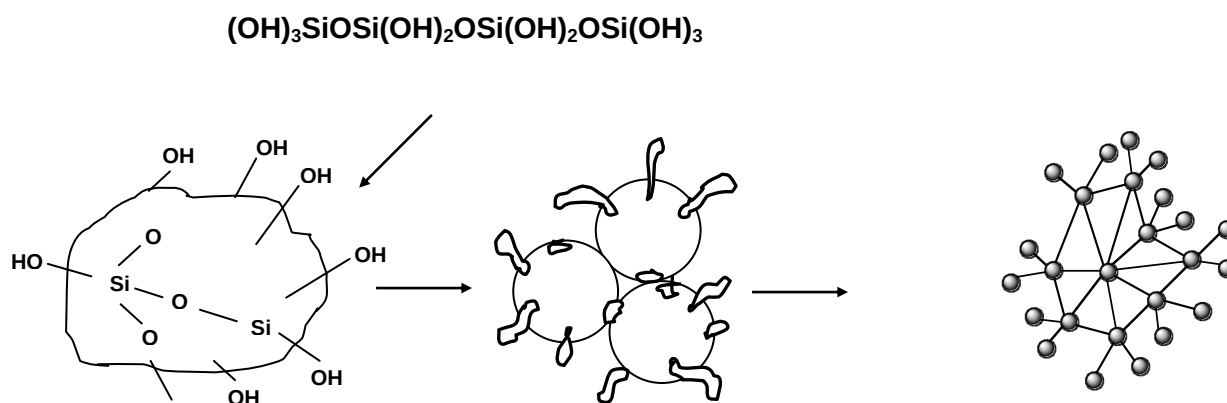


Figura 11 Estructura del Gel de Sílice ^[43].

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 ^[45].

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 m²/g, con alto potencial como catalizador o soporte catalítico ^[46, 47].

CAPITULO III

Antecedentes

La alúmina ha sido utilizada ampliamente como soporte de catalizadores de hidrotratamiento debido a sus propiedades mecánicas y texturales y por su relativo bajo costo ^[21]. Sin embargo es capaz de interaccionar con la fase metálica afectando la actividad del catalizador. Se han realizado estudios sobre el efecto de otros soportes tales como TiO₂ (titania), ZrO₂ (zirconia) y zeolitas ^[48].

El empleo de agentes modificantes organometálicos como el GAPS(γ -aminopropiltriethoxisilano) en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento, permite generar un material carbónico, *in situ*, que ayuda a minimizar las interacciones metal-soporte ^[42].

Estudios recientes recomiendan utilizar ^[42] compuestos organosulfurados en el proceso de activación de precursores catalítico en base a óxidos de tungsteno soportados por gel de sílice y γ -alúmina modificadas con GAPS.

Trabajos previos ^{[42],[23],[24],[26]}, y realizados en nuestro laboratorio, han determinado que la actividad de los catalizadores en base a Mo, Ni-Mo, W, Ni-W y Co-Mo soportados sobre gel de sílice y sepeolita, 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.

CAPITULO IV

Objetivos

4.1- Objetivo General.

Estudiar la actividad de los catalizadores en base a los metales Ni-W , Co-Mo, Ni-Mo y preparados mediante métodos de adsorción e intercambio iónico, soportado por alúmina o gel de sílice previamente modificados con γ -aminopropiltrietoxisilano, para la reacción de HDS de fracciones de gasóleo de alto vacío (HVGO) y Gasóleo de vacío (VGO) de un crudo de origen venezolano.

4.2- Objetivos Específicos.

- Modificación del soporte con γ -aminopropiltrietoxisilano.
- Preparación de los precursores catalíticos mediante adsorción consecutiva de iones Ni^{2+} , Co^{2+} y MoO_4^{-2} , WO_4^{-2} variando las relaciones atómicas de los iones.
- Activación de los precursores catalíticos empleando disulfuro de carbono como fuente de azufre.
- Caracterización de los precursores y catalizadores.
- Evaluación de la conversión de HVGO y/o VGO al emplear los catalizadores preparados en la reacción de HDS.
- Comparación y discusión de los resultados obtenidos en cuanto a la conversión con un catalizador comercial utilizado como referencia *KF757*.

*Metodología Experimental***5.1 Preparación de los catalizadores.****5.1.1 Modificación del soporte.**

Se emplearon 20 g de alúmina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ marca Saint-Gobaint (estrudada) como soporte. Se sometió a un reflujo durante dos (2) horas con tolueno en atmosfera de N_2 ^[14], posteriormente se agregó el agente modificante γ -aminopropil-trietoxisilano (γ -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 la estufa a 110 °C por un lapso de 12 horas. El montaje a utilizar se representa en la figura 12.

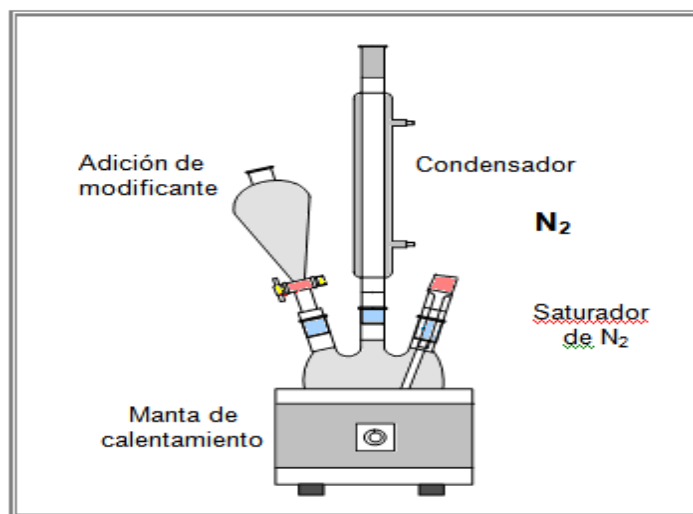


Figura 12. Montaje para la modificación del soporte^[24].

5.1.2 Caracterización del soporte

5.1.2.1 Cuantificación de grupos aminos en la superficie del soporte.

La determinación de los grupos aminos presentes en la supercie de los soportes modificados se realizó titulando con NaOH la solución remanente, luego de haber tratado una establecida masa del soporte modificado con 10 ml de HCl (1M) para la formación de los clorhidratos^[43].

Tabla 3 .Grupos NH₂ por nm² de superficie del soporte

Soporte	NH ₂ /nm ² de superficie
γ-alúmina (modificada)	3

El número de grupos aminos por nm² de superficie en la γ-alúmina fue de 3 como se observa en la tabla 3. Para la γ-alúmina modificada con γ-APS se ha reportado en trabajos previos, un valor entre 2 y 3 grupos NH₂ por nm² ^[42]. Lo cual concuerda con el reportado en la tabla 3.

5.1.2.2 Analisis Textural : El área específica, el volumen de poros y el diámetro promedio de poro de la γ-alúmina antes y después de modificación se calculó a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno empleando el método B.E.T. Se determinó en un equipo FLOWSORB II 2300, marca Micromeritics, modelo ASAP-2010, mediante la adsorción de N₂ a una temperatura de −196 °C. Para estas medidas se empleó una mezcla de N₂-He (30/70 vol) y una masa de 100 mg de muestra, con tratamiento previo con N₂ 60mL/s, a 250°C durante 2 horas, previo al análisis.

Los valores de área específica B.E.T, el volumen de poro y el promedio de tamaño de poro obtenidos se pueden ver reflejados en la tabla 4. En la misma se observa una disminución del área específica B.E.T, volumen de poro y promedio de tamaño de la γ-

alúmina después de la modificación, lo cual se puede atribuir a la aglomeración de los grupos aminos en los canales del soporte ^[50].

Tabla 4. Análisis Textural del soporte

γ -alúmina	Área específica (m ² /g) ($\pm 10\%$)	Volumen de poro (cm ³ /g) ($\pm 10\%$)	Diámetro de poro (nm) ($\pm 10\%$)
sin modificar	254	0,77	10,0
Modificada	208	0,53	9,9

5.1.2.3 Análisis mediante IR-TF.

Se utilizó un equipo de Espectroscopia de IR con transformada de Fourier, marca Nicolett, modelo 380. Las muestras se analizaron en forma de pastilla con Bromuro de Potasio (KBr). Se empleó un intervalo espectral de 4000-400 cm⁻¹ y una resolución de 4cm⁻¹. El uso de esta técnica permite identificar los grupos funcionales presente en la muestra para determinar si ocurre el proceso de modificación de la superficie del soporte.

Los espectros de IR de la γ -alúmina antes y después de modificar con el agente γ -aminopropiltrietoxisilano se muestran en la figura 13 y 14. La banda ancha a 3441,5cm⁻¹ que se encuentra en el espectro de la γ -alúmina estrudada (figura 16), corresponde a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos que están presentes en la superficie del soporte.

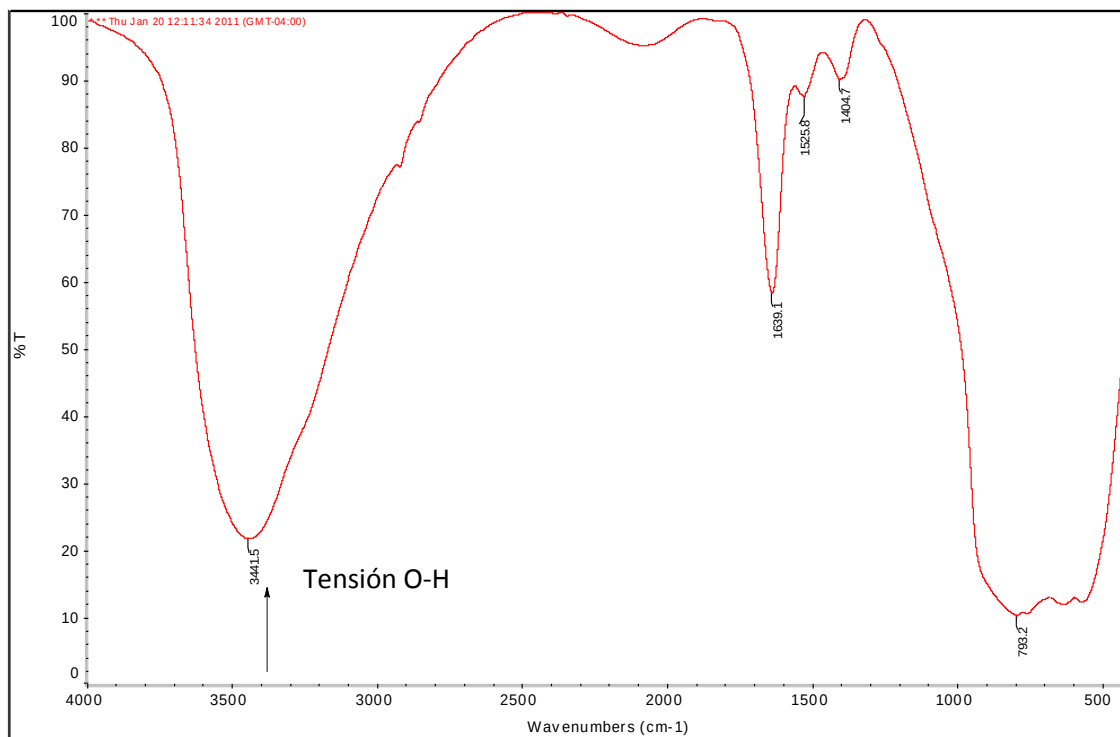


Figura 13. Espectro de IR-TF de la γ -alúmina sin modificar.

El espectro de IR de la γ -alúmina modificada ocurre un ensanchamiento de la banda que se encuentra a $2923,6 \text{ cm}^{-1}$ como se observa en la figura 14, se debe a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H. Las bandas a $1564,9 \text{ cm}^{-1}$ y $1496,6 \text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a las vibraciones de flexión de los enlace N-H y C-N correspondiente [51].

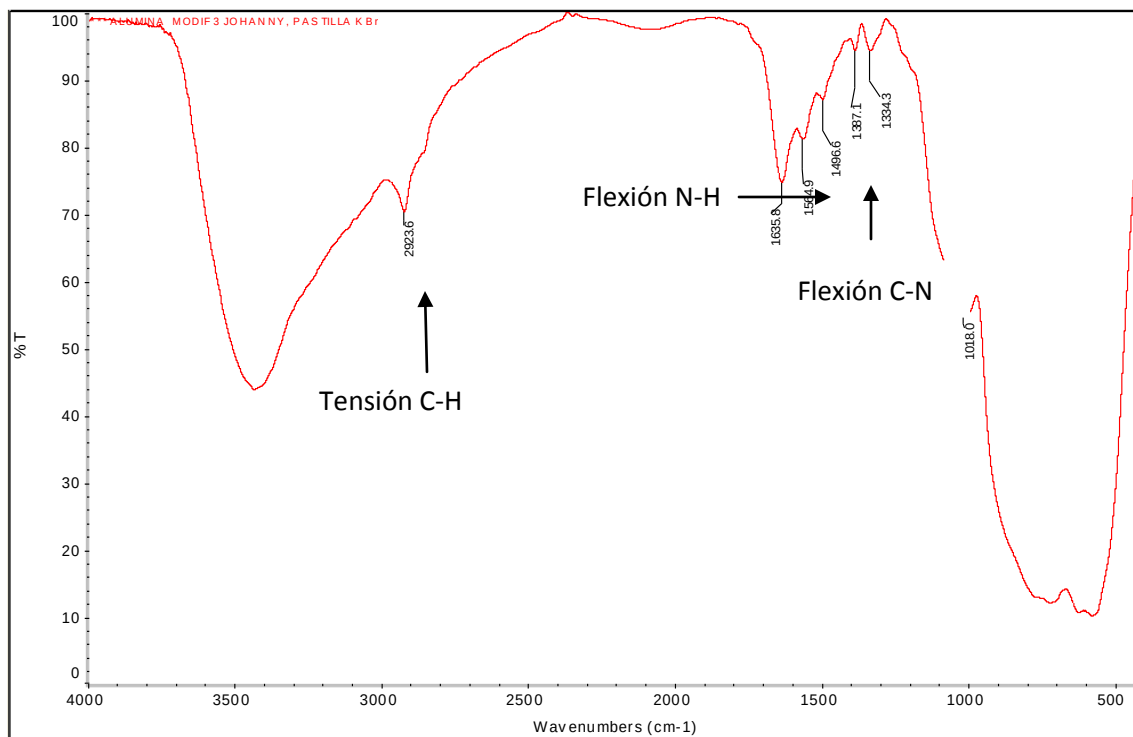


Figura 14. Espectro de IR-TF de la γ -alúmina modificada.

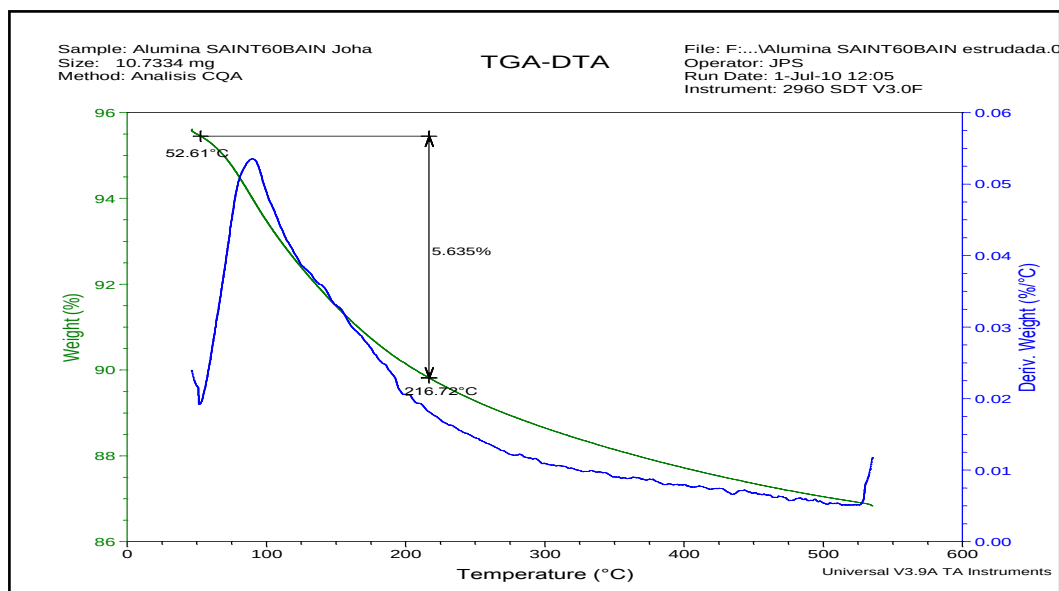
5.1.2.4 Analisis Termogravimetrico.

La determinación de las pérdidas de peso en función de la temperatura, fueron determinadas mediante un analizador silmutáneo TGA-DTA modelo 2960 TA Instruments. La γ -alúmina sin modificar y modificada fueron sometidas a un análisis termogravimétrico con el fin de determinar el grado de hidratación del soporte sin modificar y la temperatura de descomposición térmica del γ -APS. Las condiciones experimentales para este analisis se observan en la tabla 5:

Tabla 5. Condiciones experimentales para el análisis termogravimétrico

Masa de muestra (mg)	7-10
Intervalo de Temperatura (°C)	27-550
Tiempo isoterma (min)	90
Rampa de calentamiento 1 (°C/min)	10
Flujo de N₂ (mL/min)	60
Rampa de calentamiento 2 (°C/min)	10
Flujo de aire (mL/min)	60
Intervalo de Temperatura (°C)	27-1020

Los resultados de los análisis termogravimétricos de la γ -alúmina sin modificar y después de modificar, se presentan en las figuras 15 y 16. En la figura 15 se observa una sola pérdida de peso en el intervalo de temperatura 52-216 °C, puede ser atribuida al agua fisisorbida [42,51].

**Figura 15.** Termograma de la γ - alúmina sin modificar en atmósfera de N₂.

Después de la modificación de γ -alúmina, se observa en el termograma (figura 16) tres pérdidas de peso: la primera en el intervalo de temperatura 54-147 °C, la cual se debe a la pérdida de agua fisisorbida y resto del solvente (tolueno) utilizados en la modificación; la segunda y la tercera pérdida se observa en el intervalo de temperatura 264-378 °C; 378-557 °C se puede suponer que se debe a la pérdida de amoniaco proveniente de la descomposición del agente modificante [42]

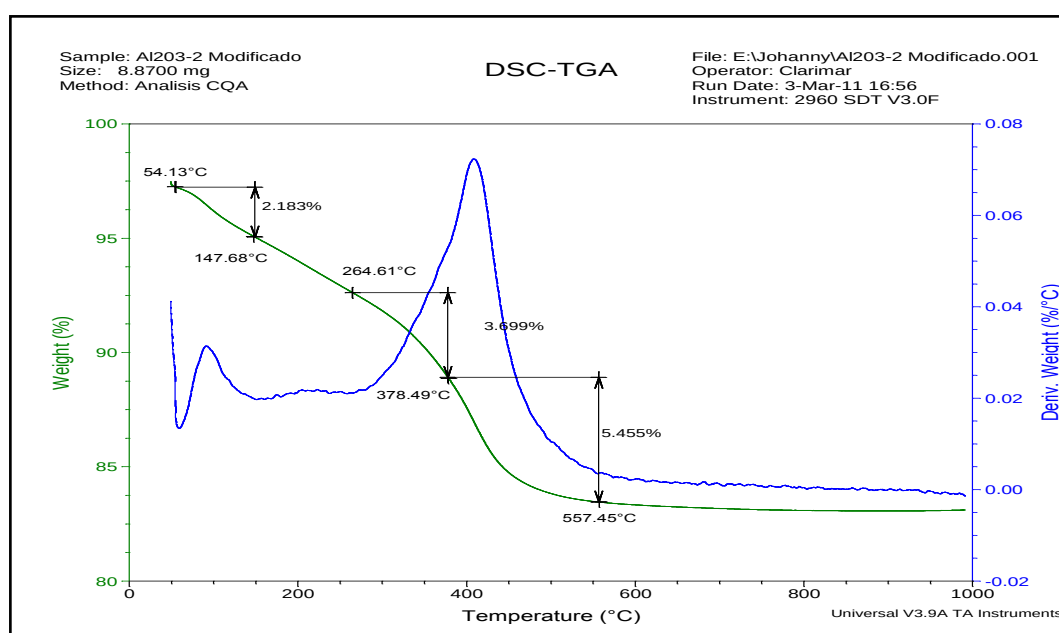


Figura 16. Termograma de la γ -alúmina saint-gobain (estrudada) modificada en atmósfera de N_2 .

5.2 Preparación de los precursores catalíticos.

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

- 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 5 g de sólido; agitando por (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 (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 llevó a cabo el intercambio iónico entre los clorhidratos formados y los iones molibdatos MoO_4^{2-} y tungstato WO_4^{2-} al tratar el sólido con soluciones de tetramolibdato de amonio ó tungstato de amonio con la concentración apropiada para la obtención de la fase metálica deseada. El proceso se realizó bajo agitación durante dos (2) horas a 50°C, se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en la estufa por 12 horas a 80°C.

5.2.1 Composición de los precursores catalíticos

En la tabla 6 se muestra el porcentaje de fase metálica total y el porcentaje de cada metal en los precursores catalíticos sintetizados.

Tabla 6. Composición de los precursores catalíticos

Precursor	% de fase metálica total ($\pm 0,1$)	%p/p atómico Co ($\pm 0,1$)	% p/p atómico Mo ($\pm 0,1$)
Co-Mo	4,0	20,2	79,7
	4,0	30,0	70,0
	4,0	40,6	59,3
	4,0	60,7	39,2
Mo	4,0		99,8
Precursor	% de fase metálica total ($\pm 0,1$)	% p/p atómico Ni ($\pm 0,1$)	% p/p atómico Mo ($\pm 0,1$)
Ni-Mo	4,0	29,7	70,2
	4,0	40,1	59,8
	4,0	50,2	49,7
	4,0	70,0	29,9

Precursor	% de fase metálica total ($\pm 0,1$)	% p/p atómico Ni ($\pm 0,1$)	% p/p atómico Mo ($\pm 0,1$)
Ni-W	4,0	29,3	70,6
	4,0	39,4	60,5
	4,0	50,1	49,8
W	4,0		99,9

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 (CS_2) en un reactor de flujo continuo en forma de U fabricado en acero, estudios anteriores determinaron el flujo ideal de operación con lo que se logra maximizar la actividad, logrando establecer una importante variable operacional dando como resultado 1,5(ml/seg) el flujo ideal para los precursores sintetizados en base los metales de Co-Mo y 0,5 (ml/seg) para los precursores

sintetizados en base a los metales de Ni-W; Ni-Mo ^[52,24]. El equipo empleado para esta reacción se muestra en la figura 17.

Tabla 7. Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante disulfuro de carbono (CS_2).

Masa de precursor (mg)	600±0,1
Temperatura (°C)	400±50
Tiempo (h)	2:20'±5'
Rampa de calentamiento (°C/min)	10±0,5
Flujo de (CS_2)/H_2 (mL/s)	0,5 -1,5
Velocidad espacial (CS_2)/H_2 (L/g.h)	3

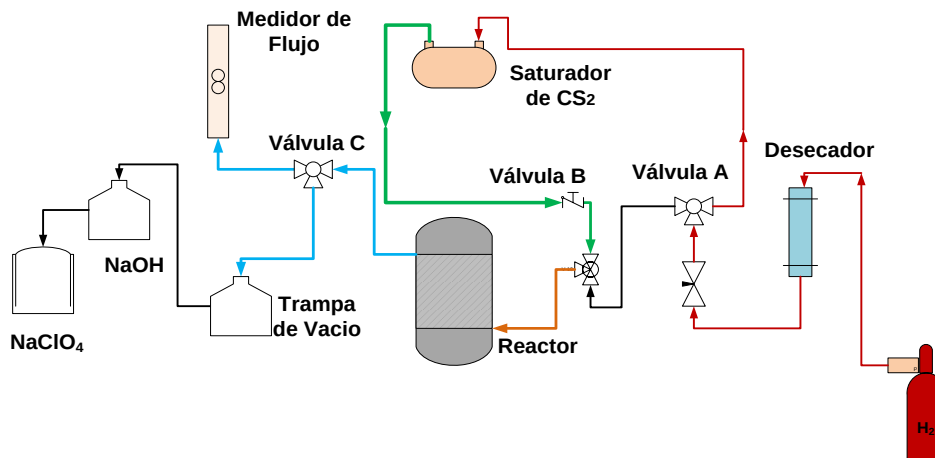


Figura 17. Equipo del sistema de sulfuración ^[23].

Este equipo consta de un saturador que permite establecer la composición de la mezcla H_2/CS_2 necesaria para activar el precursor, mediante una mezcla frigorífica hielo/ NaCl (-18 °C 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 Nomenclatura de los catalizadores preparados.

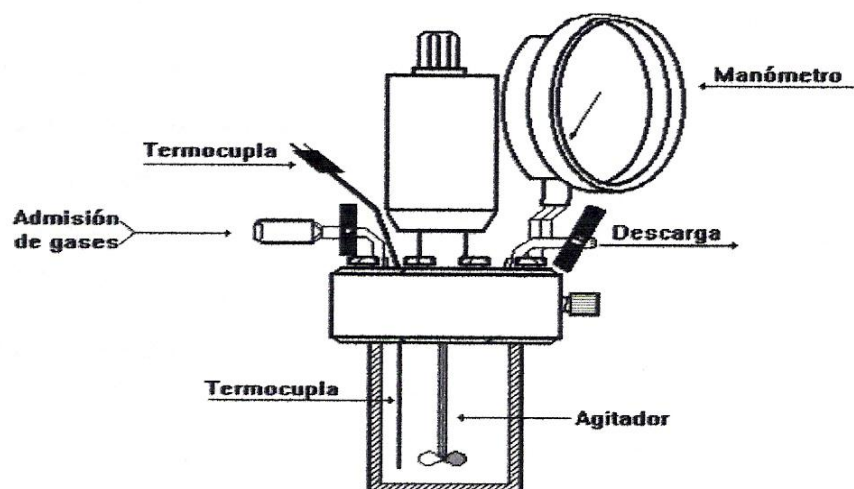
20Co-80Mo = 20,23 % de Co 79,77 % de Mo, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 0,2
 30Co-70Mo = 30,00 % de Co 70,00 % de Mo, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 0,3
 40Co-60Mo = 40,63 % de Co 59,36 % de Mo, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 0,4
 60Co-40Mo = 60,77 % de Co 39,23 % de Mo, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 0,6
 100 Mo = 99,82 % de Mo, Rel-Atómica (Co/Co+Mo)= 1
 30Ni-70Mo = 29,75 % de Ni 79,24 % de Mo, Rel-Atómica (Ni/Ni+Mo)= 0,3
 40Ni-60Mo = 40,17 % de Ni 58,82 % de Mo, Rel-Atómica (Ni/Ni+Mo)= 0,4
 50Ni-50Mo = 50,28 % de Ni 49,72 % de Mo, Rel-Atómica (Ni/Ni+Mo)= 0,5
 70Ni-30Mo = 70,00 % de Ni 29,90 % de Mo, Rel-Atómica (Ni/Ni+Mo)= 0,7
 30Ni-70W = 29,34 % de Ni 70,65 % de W, Rel-Atómica (Ni/Ni+W) = 0,3
 40Ni-60W = 39,45 % de Ni 60,54 % de W, Rel-Atómica (Ni/Ni+W)= 0,4
 50Ni-50W = 50,20 % de Ni 49,89 % de W, Rel-Atómica (Ni/Ni+W) = 0,5
 100 W = 99,91 % de W, Rel-Atómica (Ni/Ni+W)= 1

5.4 Actividad de catalizadores en la reacción de HDS para el VGO y HVGO.

La reacción se llevó a cabo en un reactor “tipo batch” (por carga) en condiciones descritas en la siguiente tabla.

Tabla 8. Condiciones para la reacción de HDS del VGO y HVGO.

<i>Temperatura (°C)</i>	380± 5
<i>Rampa de Calentamiento (°C/min)</i>	10,0± 0,5
<i>Presión de carga de H₂ (psi)</i>	800± 50
<i>Tiempo de reacción (h)</i>	4:40' ± 5'
<i>Presión total (psi)</i>	1400± 50
<i>Masa del catalizador (mg)</i>	500± 0,1
<i>Masa de fracción de crudo (g)</i>	30± 0,1

**Figura 18.** Montaje del reactor "Batch" para las reacciones de HDS del HVGO y VGO ^[35]

5.5 Caracterización de los gasóleos de vacío antes y después de la reacción de HDT.

5.5.1 Determinación de Azufre.

Las determinaciones experimentales de azufre se realizaron en un equipo, marca Agilent technologies 7890 GC system; se empleó una columna de azufre DB-1 de largo 30 m, espesor de película 1 μm , diámetro 0,320 cm. Se inyectaron 1 μL de la muestra, previamente diluida en tolueno la cual es transportada por el gas inerte (Helio) a un flujo 2,43 ml/min, llega a un plasma a 800°C en presencia de oxígeno para lograr la combustión completa. La emisión quimiluminiscente es definida para cada especie, y es proporcional a la concentración de azufre en la muestra original, la concentración de azufre se obtiene integrando las áreas que proporciona el cromatograma. Dichos análisis son comparados con la curva de calibración, ésta curva de calibración se construyó al utilizar diluciones del HVGO y VGO en tolueno en un intervalo de 0,85-1,73 %S, se obtuvo así los valores en porcentaje de azufre para las muestras.

5.5.2 Determinación de la densidad

La densidad se determinó mediante el uso de un picnómetro el cual fue calibrado con agua a 25 °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 las muestras. Luego con el volumen calibrado del picnómetro y mediante la ecuación (2), se determinó la densidad del gasóleo.

$$\rho = \text{masa gasóleo(g)}/\text{volumen de gasóleo (mL)} \quad (2)$$

5.5.3 Determinación de la viscosidad.

La determinación de la viscosidad se realizó en un viscosímetro Brookfield modelo DVII + PRO al utilizar la extensión termocell y 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.

5.5.4 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, detector FID (detector de ionización de llama) ,con un inyector modelo 7683B, columna diseñada específicamente para la destilación simulada utilizando el metodo ASTM D2887, modelo DB-2887 (con una fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano) diseñada específicamente para el análisis de destilación simulada de hidrocarburos según el metodo ASTM D288. Para realizar el análisis los gasóleos fueron diluidos en disulfuro de carbono (CS₂) al 2%.

5.6 Origen de los gasóleos de vacio utilizados.

Las fracciones de gasóleo de vacio (HVGO) y (VGO) utilizadas, son de origen Venezolano proveniente de INTEVEP. La procedencia del crudo se desconoce, no fué suministrada por INTEVEP.

5.6.1 Propiedades físicas y química de la fracciones de gasóleo de vacio (HVGO) y (VGO)

En la tabla 9 se observa la densidad, gravedad API, viscosidad, contenido de azufre expresado en (ppm) del HVGO e intervalo de temperaturas de ebullición. La determinación de todos estos parámetros se detalla en la sección 5.5.

Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del HVGO virgen

	Densidad (g/mL) Temperatura 25 °C	Gravedad °API	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C	Intervalo de Teb (°C)	Contenido de azufre en ppm
HVGO	0,9406 ± 0,0001	19,0±0,2	555 ± 1	378-502	2050±21

En la tabla 10 se observa la densidad, gravedad API, viscosidad, contenido de azufre en ppm del VGO e intervalo de puntos de ebullición. La determinación de estos parámetros se detalla en la sección 5.5.

Tabla 10. Propiedades fisicoquímicas del VGO virgen

	Densidad (g/mL) Temperatura 25 °C	Gravedad °API	Viscosidad (Cp) Temperatura 30 °C	Intervalo de Teb (°C)	Contenido de azufre en ppm
VGO	0,9202 ± 0,0002	20,0±0,2	328 ± 1	135-504	2090±21

5.7 Catalizador Comercial.

Como catalizador de referencia se utilizó el catalizador comercial KF757 1,5 E (13,4% CoMo) de la compañía Albemarle Catalyst.

5.7.1 Propiedades fisicoquímicas del HVGO y VGO después de la reacción HDT empleando el catalizador KF757.

En la tabla 11 se puede observar la densidad, gravedad API, viscosidad, concentración de azufre en ppm del HVGO después de la reacción de HDT e intervalo de puntos de ebullición. La determinación de estos parámetros se detalla en la sección 5.5.

Tabla 11. Propiedades fisicoquímicas del producto de HDT en HVGO con el Catalizador KF757.

Catalizador	Densidad (g/ml) Temperatura 25 °C	Gravedad °API	Viscosidad (Cp.) Temperatura 30 °C	Intervalo de Teb (°C)	Contenido de azufre remanente ppm
KF757	0,9108 ± 0,0003	24,0±0,2	77± 1	46-497	850±21

En la tabla 12 se observa la densidad, gravedad API, viscosidad, ppm de azufre remanente del VGO después de la reacción de HDT e intervalo de puntos de ebullición. La determinación de estos parámetros se detalla en la sección 5.5.

Tabla 12. Propiedades fisicoquímicas del producto de HDT en VGO con el Catalizador KF757.

Catalizador	Densidad (g/ml) Temperatura 25 °C	Gravedad °API	Viscosidad (Cp.) Temperatura 30 °C	Intervalo de Teb (°C)	ppm de azufre remanente
KF757	0,9198 ± 0,0003	23±0,2	119 ± 1	305-504	1070±21

CAPITULO VI

Resultados y discusión

6.1 Caracterización de las series de catalizadores preparados.

6.1.1 *Análisis termogravimétrico.*

Las figuras 19 y 20 corresponden a los termogramas de los catalizadores 40Co-60Mo soportados por γ -alúmina y gel de sílice sintetizados en el laboratorio y en ambos se presentan dos pérdidas de peso: la primera pérdida de masa se indica en el intervalo de temperatura de (60–111) °C y puede ser atribuida a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador. Una segunda pérdida se observa en el intervalo de temperaturas de (314-653) °C esta pérdida puede ser atribuida a la oxidación de la materia carbónica, posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido y a la formación de óxidos de Co y Mo ^[50].

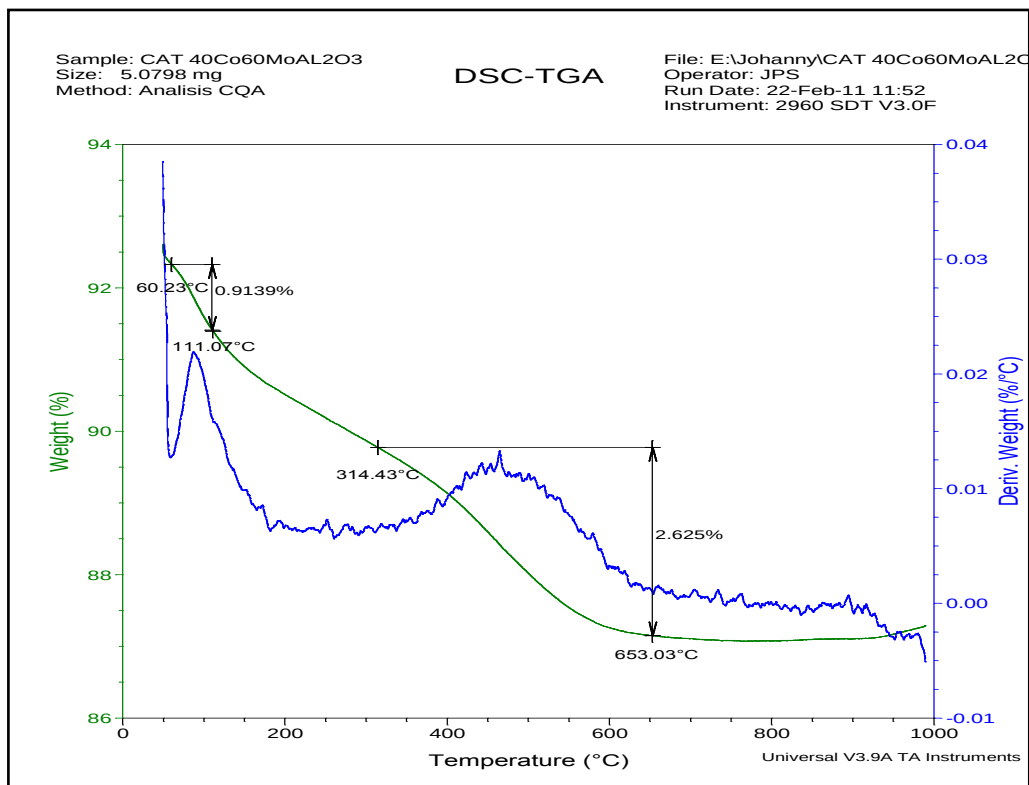


Figura 19. Termograma correspondiente al catalizador 40Co-,60Mo soportado por γ - Al_2O_3 en atmósfera de aire.

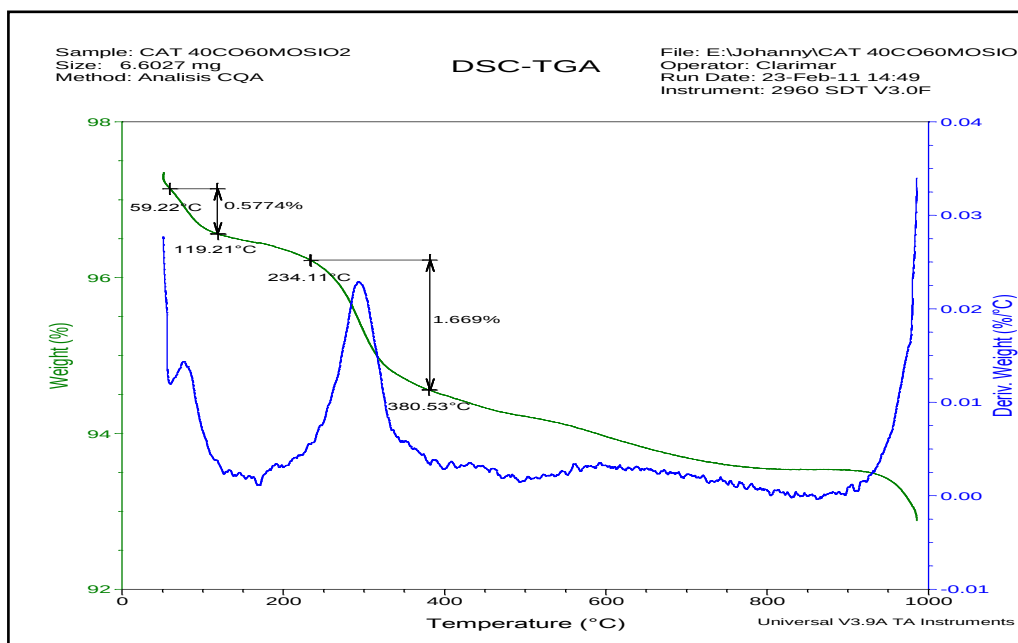


Figura 20. Termograma correspondiente al catalizador 40Co-60Mo soportado por SiO_2 en atmósfera de aire.

Las figuras 21 y 22 corresponden a los termogramas de los catalizadores 50Ni-50Mo soportados por γ -alúmina y gel de sílice sintetizados en el laboratorio. En el termograma del catalizador de 50Ni-50Mo soportado por γ -alúmina, se pueden observar dos pérdidas de peso: la primera pérdida de masa se observa en el intervalo de temperaturas de (116-231) °C podría ser atribuida a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del soporte. Una segunda pérdida que se indica en el intervalo de temperaturas de (231-383) °C esta se podría atribuir a moléculas de CO₂ desorbidas ^[50] producto de la oxidación de la materia carbónica y posibles hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido. Para el catalizador 50Ni-50Mo soportado por gel de sílice figura 22 se presentan cuatro pérdidas de masa: la primera pérdida de masa se indica en el intervalo de temperaturas de (62-109) °C esta podría ser atribuida a la eliminación de moléculas de agua fisisorbidas en la superficie del catalizador. Una segunda pérdida de masa se muestra dentro del intervalo de temperaturas (177-352) °C se puede atribuir a moléculas de CO₂ desorbidas ^[50] producto de la oxidación de la materia carbónica y presencia hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido. La tercera pérdida de peso en intervalo de temperaturas de (352-594) se atribuye a la eliminación de la capa carbónica generada en el proceso de activación sobre la superficie del sólido. Una última pérdida es observada en el intervalo de temperatura de (594-755) °C se podría atribuir a la deshidroxilación del soporte.

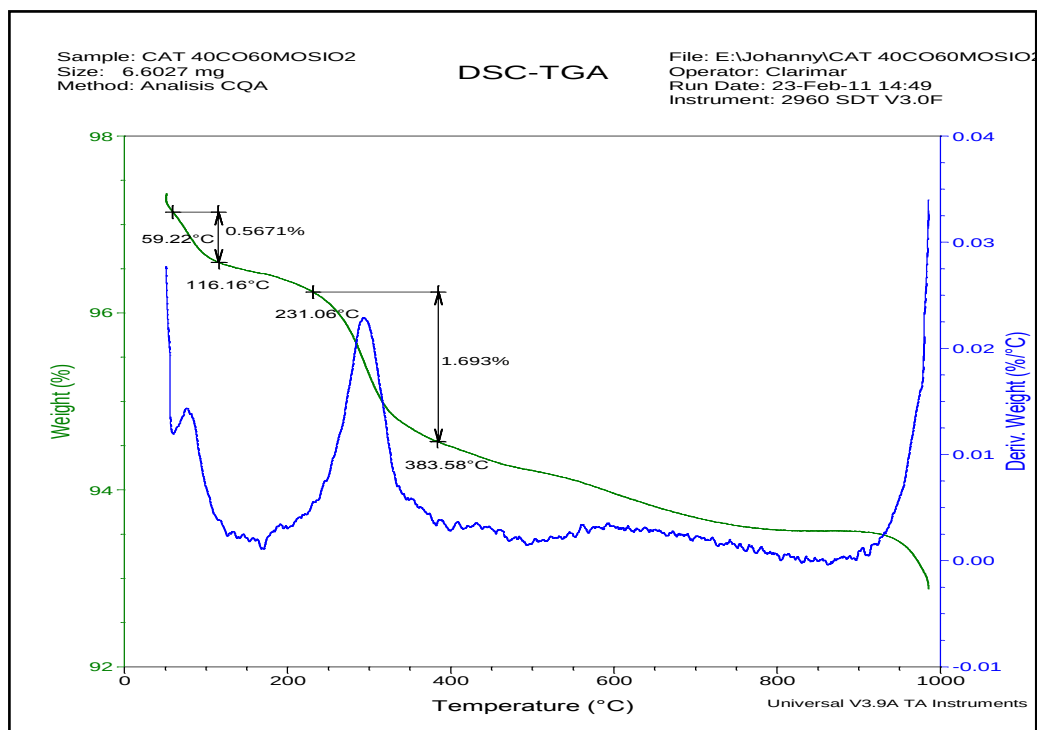


Figura 21. Termograma correspondiente al catalizador 50Ni-50Mo soportado por γ -Al₂O₃ en atmósfera de aire.

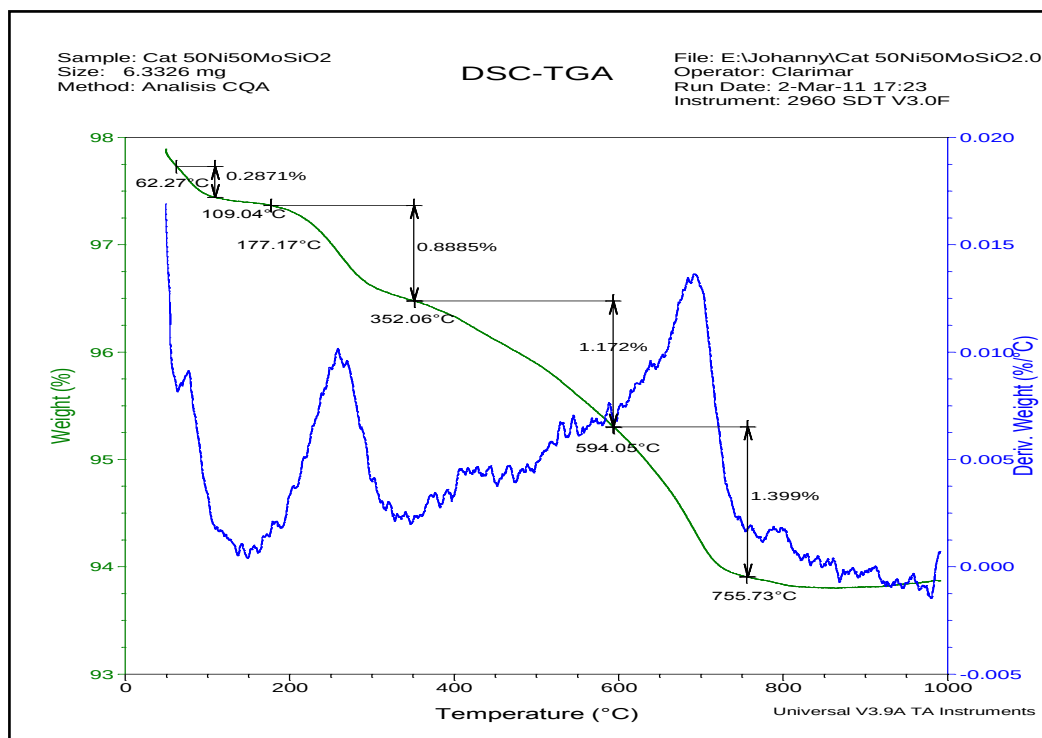


Figura 22. Termograma correspondiente al catalizador 50Ni-50Mo soportado por SiO₂ en atmósfera de aire.

Las figuras 23 y 24 corresponden a los termogramas de los catalizadores 30Ni-70W soportados por γ -alúmina y gel de sílice sintetizados en el laboratorio y en ambos se presentan tres pérdidas de peso: la primera pérdida de masa se indica en el intervalo de temperaturas de (58-175) °C se puede atribuir a la eliminación de agua adsorbida en la superficie del catalizador; la segunda pérdida se observa en el intervalo de temperatura (175-407) °C esta podría atribuirse a las moléculas de CO₂ desorbidas producto de la oxidación de la materia carbónica y presencia de hidrocarburos livianos generados en el proceso de activación sobre la superficie del sólido. Y la última pérdida corresponde al intervalo de temperatura (416-602) °C puede ser atribuida a la deshidroxilación del soporte.

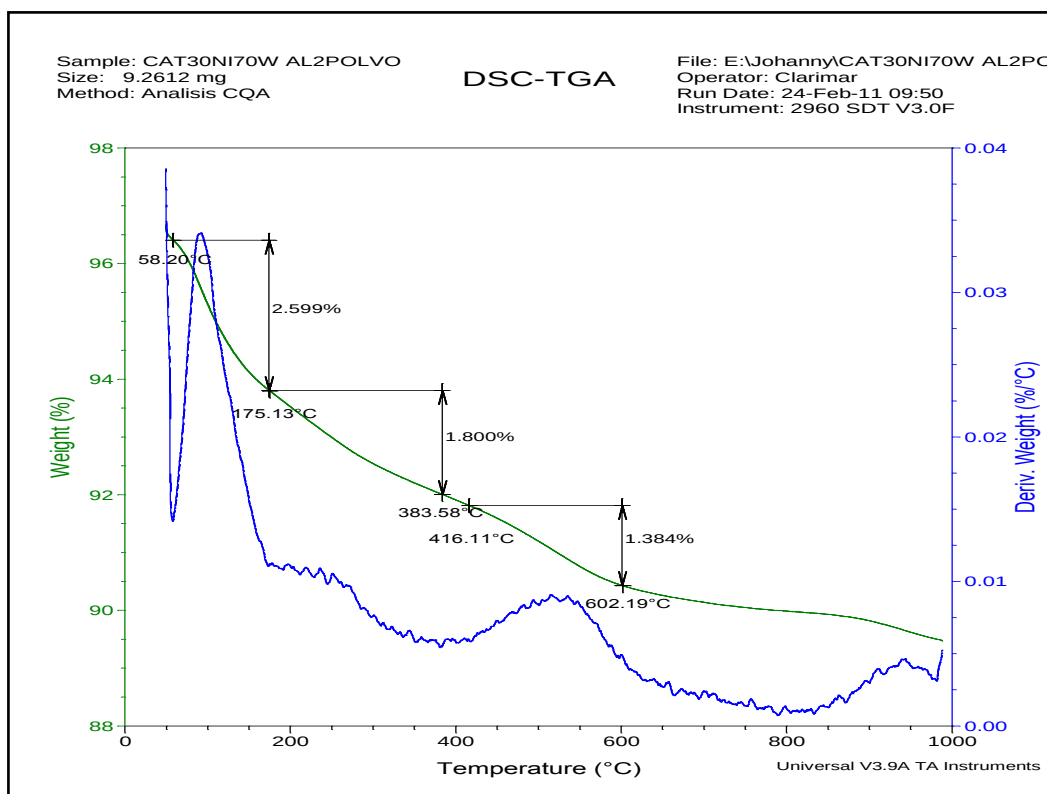


Figura 23. Termograma correspondiente al catalizador 30Ni-70W soportado por γ -Al₂O₃ en atmósfera de aire.

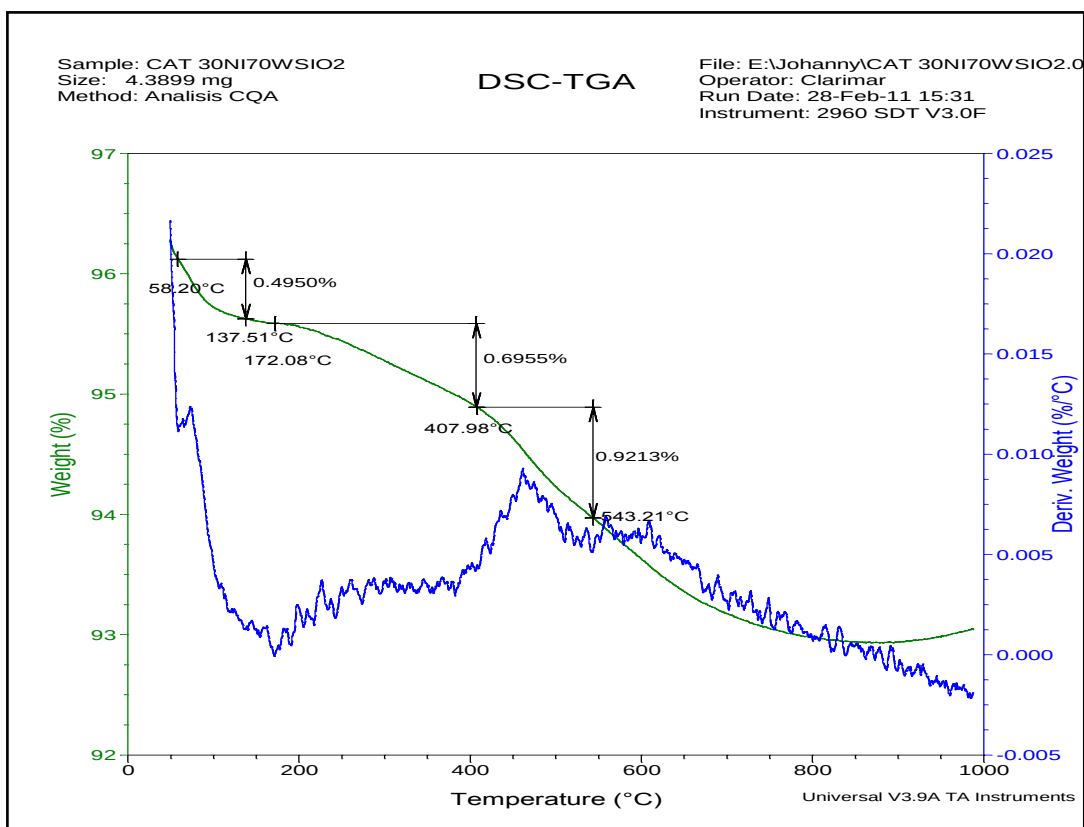


Figura 24. Termograma correspondiente al catalizador 30Ni-70W soportado por SiO_2 en atmósfera de aire.

6.2 Caracterización de la carga HVGO después de las reacciones de HDT.

6.2.1 Análisis de la actividad para la serie de catalizadores en base a sulfuros CoMo soportado por γ -alúmina en las reacciones de HDS del HVGO.

En la tabla 13 se observa el contenido de azufre expresado en ppm, del HVGO después de las reacciones de HDS empleando la serie de catalizadores en base a CoMoS, y el catalizador comercial (KF757). La conversión expresada como g S eliminado/ g fase metálica se calculó mediante las ecuaciones 3 y 4.

- conversión catalítica expresada por gramo de catalizador:

$$\text{Conversión HDS} = \text{g de S eliminado} / \text{g de catalizador} \quad (3)$$

- Conversión catalítica expresada por gramo de fase metálica:

$$\text{Conversión HDS} = \text{g de S eliminado} / \text{g de fase metálica} \quad (4)$$

Tabla 13. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores de sulfuros de CoMo soportado por γ -alúmina en la carga HVGO

Catalizador	contenido de Azufre remanente ppm * (± 20 ppm)	Conversión HDS (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
20%Co-80%Mo	1450	4,4
30%Co-70%Mo	1240	5,9
40%Co-60%Mo	1030	7,4
60%Co-40%Mo	1160	6,3
100% Mo	1490	2,3
KF757(CoMo)	850	2,4

*Contenido de S presente en el HVGO virgen: 2050 ppm

En la figura 25 se representa gráficamente la conversión en HDS de la serie de catalizadores en base a CoMo, en función de la relación atómica (Co/Co+Mo). Se puede observar un aumento en la conversión de los compuestos contentivos de azufre presentes en el HVGO a medida que se incrementa la relación atómica del Co hasta obtener la relación atómica con la que se logra la mayor sinergia con la fase del (MoS)^[26,55], que corresponde al catalizador 40Co-60Mo, el que posee mayor conversión de azufre al ser comparado con sus homólogos pertenecientes a la serie; también se puede observar en la figura una diferencia significativa en la conversión en HDS al

comparar el catalizador más activo con el catalizador comercial, a pesar de que el catalizador sintetizado posee 3 veces menos cantidad de fase metálica que el catalizador de referencia ^[23]. Se debe considerar que los valores de porcentaje de fase metálica de los catalizadores sintetizados son valores nominales y no reales por lo que la relación atómica estimada puede ser distinta a 0,4.

Los catalizadores promovidos por Co, sintetizados con el método de preparación de adsorción e intercambio favorecen las reacciones de HDS vía desulfuración directa ^[42]. En la literatura abierta diferentes estudios demuestran que al utilizar el Co como promotor se demostró un aumento en la velocidad de reacción en el paso del clivaje del enlace C-S, mientras que tiene poco o ningún efecto el paso de la hidrogenación, debido a la escasa capacidad hidrogenante del CoS.

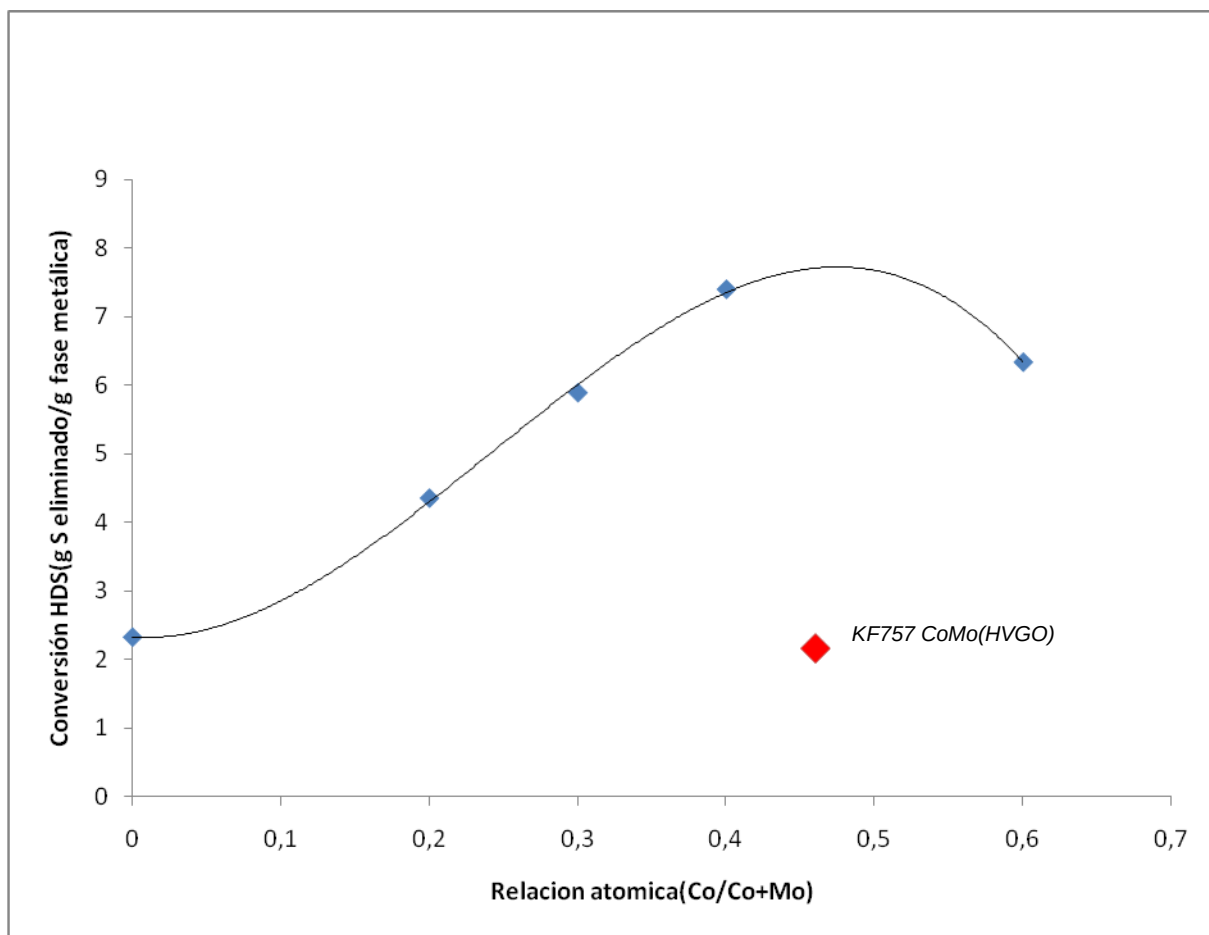


Figura 25. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores CoMo y el catalizador comercial (KF757) expresada por g de S eliminado/g de fase metálica para la carga HVGO.

6.2.2 Análisis de selectividad hacia la producción de fracciones livianas empleado la serie de catalizadores de sulfuros CoMo en las reacciones de HDT de HVGO estudiando la viscosidad y °API.

Las propiedades físicas del HVGO y VGO antes de las reacciones de HDT se muestran en el capítulo V en las tablas 9,10 página 66.

Tabla 14. Propiedades físicas del HVGO después de la reacción HDT empleando la serie de catalizadores CoMo soportados sobre γ -alúmina.

Catalizador	Densidad (g/mL) T=25 °C ($\pm 0,0001$)	Gravedad °API ($\pm 0,3$)	Viscosidad (Cp) T=30 °C (± 1 Cp)	Intervalo de Teb (°C)
20%Co-80%Mo	0,9187	22,0	155	189-477
30%Co-70%Mo	0,9230	22,0	151	153-479
40%Co-60%Mo	0,9206	23,0	129	187-484
60%Co-40%Mo	0,9319	20,0	269	102-504
100%Mo	0,9249	21,0	152	142-484
****	0,9406	19,0	555	378-502
KF-757	0,9101	24,0	77	46-497

**** **HVGO virgen**

En la tabla 14 se puede observar una disminución en la viscosidad de los productos de reacción y un aumento en la gravedad °API en comparación con la de HVGO virgen, esto implica una mejora tangible en la calidad del crudo original al emplear los catalizadores preparados de CoMo en la reacción HDT. Obteniéndose con el catalizador 40Co-60Mo una menor viscosidad y mayor gravedad °API en comparación a sus homólogos de la serie CoMo, al relacionar la disminución de la viscosidad y el aumento de la gravedad API del catalizador más activo (40Co-60Mo) con la del catalizador comercial (KF757) se puede apreciar que no existe diferencia significativa a pesar de que el catalizador sintetizado posee 3 veces menos cantidad de fase metálica que el catalizador comercial ^[23].

En la figura 26 se observa la distribución de los productos de reacción de hidrotratamiento empleando los catalizadores en base CoMo se caracterizan por no poseer residuales en comparación con el HVGO virgen, a excepción del producto obtenido empleando el catalizador de relación atómica 0,6 en el cual se observa un aumento en el residual de 9% a 10% respecto al del crudo original. Esto se podría atribuir a la aglomeración de cristales de CoS que pueden formar especies de mayor

tamaño por el incremento de la concentración de Co lo cual no permitiría una dispersión favorable de la fase activa (CoMoS) por saturación de sulfuros de cobalto ^[54].

También se puede observar en la distribución de producto (figura 26) la presencia de fracciones livianas como el diesel al emplear el catalizador más activo (40Co-60Mo) en la reacción de HDT. Al comparar la distribución de producto obtenida con el catalizador más activo con la del catalizador comercial se puede apreciar que no hay diferencias significativas en cuanto a la distribución de producto. El empleo de los catalizadores en base a CoMo resultaría atractivo para la industria de la refinación de gasóleos provenientes de crudos pesados.

Tabla 15. Algunas Características de los principales productos obtenidos durante los procesos de refinación ^[53]

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

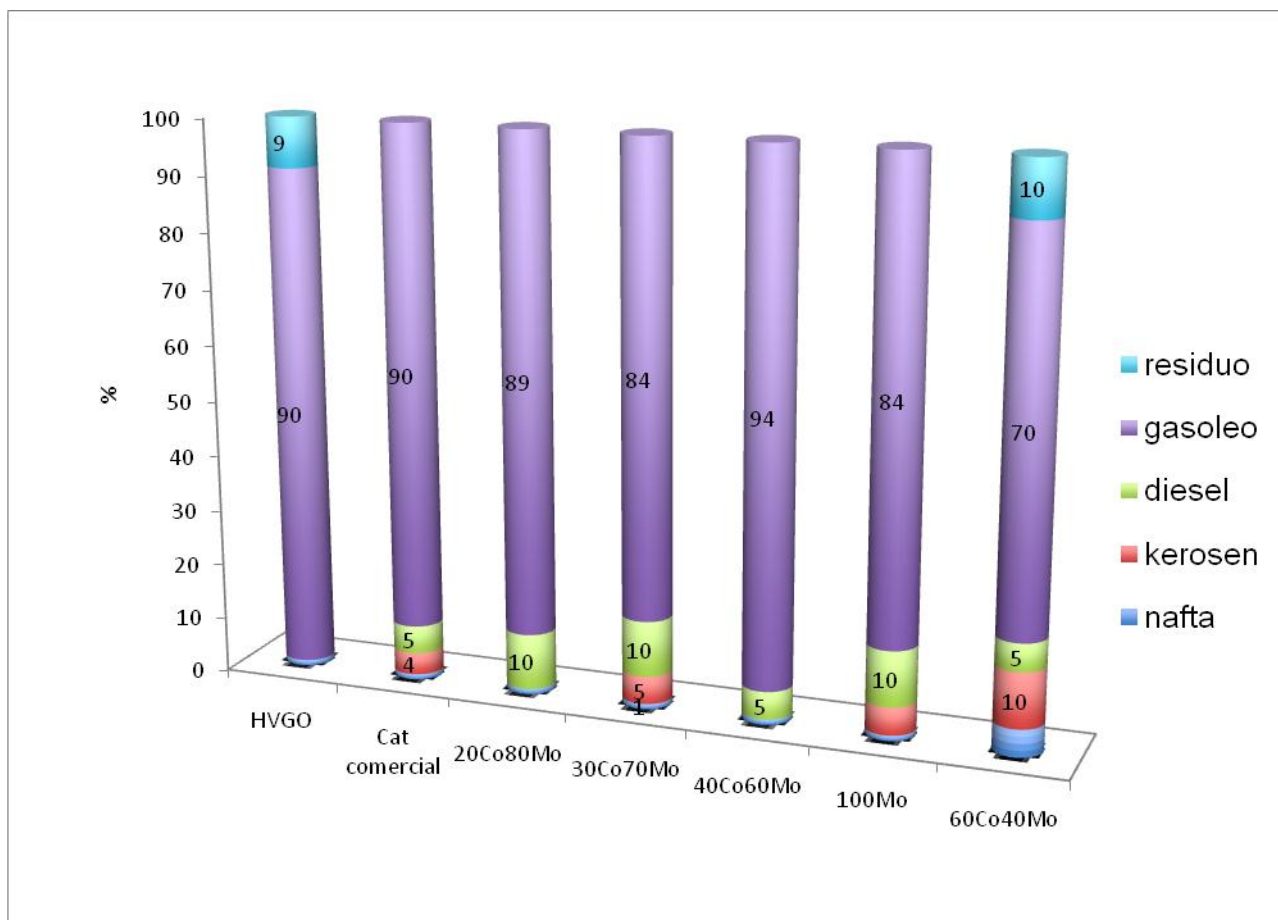


Figura 26. Distribución de productos para la reacción de HDT empleando la serie de catalizadores CoMo soportados por γ -alúmina para la carga HVGO.

6.2.3 Análisis de la actividad del catalizador 40Co-60Mo depositado sobre diferentes soportes.

Se estudió el efecto del soporte en la conversión en HDS del HVGO utilizando los catalizadores de CoMo, para ello se preparó el catalizador más activo de la serie de CoMoS que fue el de 40Co-60Mo y se soportó por γ -alúmina y gel de sílice. En la tabla 16 se muestra las características texturales y los grupos aminos por nm^2 de los soportes empleados.

Tabla 16. Características texturales de los soporte modificados con el agente modificante γ -aminopropil-trietoxisilano

Soporte modificado	Grupos aminos por nm ² de superficie	Área específica(m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
γ -alúmina (saint-gobaint)	3	208	0,53	9,9
Gel de sílice (Glassven)	5	149	1,09	9,5

6.2.3.1 Efecto del soporte en la reacción de HDS de HVGO utilizando el catalizador 40Co-60Mo.

En la tabla 17 se observan la concentración expresada en ppm de azufre remanente y la conversión en HDS del HVGO empleando el catalizador preparado 40Co-60Mo soportado sobre alúmina y gel de sílice. La conversión se determinó mediante las ecuaciones 3 y 4 que se encuentran en la pagina 71.

Tabla 17. Conversión en HDS empleando el catalizador 40Co-60Mo en la carga HVGO

Catalizador 40Co-60Mo Soportado sobre:	Contenido de azufre remanente ppm * (± 20)	ConversiónHDS (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
γ -alúmina (saint-gobaint)	1030	7,4
Gel de sílice (Glassven)	870	8,0
Catalizador comercial KF757	850	2,4

*Contenido de S presente en el HVGO virgen: 2050 ppm

En la representación grafica (figura 27) se observa la conversión en HDS empleando el catalizador de relación atómica 0,4 variando los soportes y empleando la misma carga (HVGO), se puede observar un aumento en la conversión de azufre, cuando el catalizador 40Co-60Mo se encuentra soportado por gel de sílice. En trabajos anteriores [23,35,52], se evidencia que las interacciones metal-soporte se minimizan por el método de preparación de los precursores, la modificación del soporte representa un papel fundamental en la coordinación e intercambio de iones y a su vez, permite la formación de material carbónico *in situ* cuando se activa el catalizador, la materia carbónica actuará como soporte de los metales, aumentando la dispersión de los mismos y minimizando la interacción directa con el soporte [42].

En la tabla 16 se observan las características texturales de los soportes empleados y se debe resaltar que la concentración de grupos aminos del gel de sílice modificado es mayor al ser comparado con la concentración de grupos aminos de la γ -alúmina modificada, lo que podría atribuir un mayor contenido de metales en catalizador soportado por gel sílice modificado que el depositado sobre γ -alúmina modificada; la hipótesis planteada se puede corroborar realizando un estudio mediante la técnica de microscopia electrónica de los catalizadores sintetizados y un análisis elemental a los catalizadores, ya que todos los cálculos fueron realizados utilizando los valores nominales y se desconocen los valores reales.

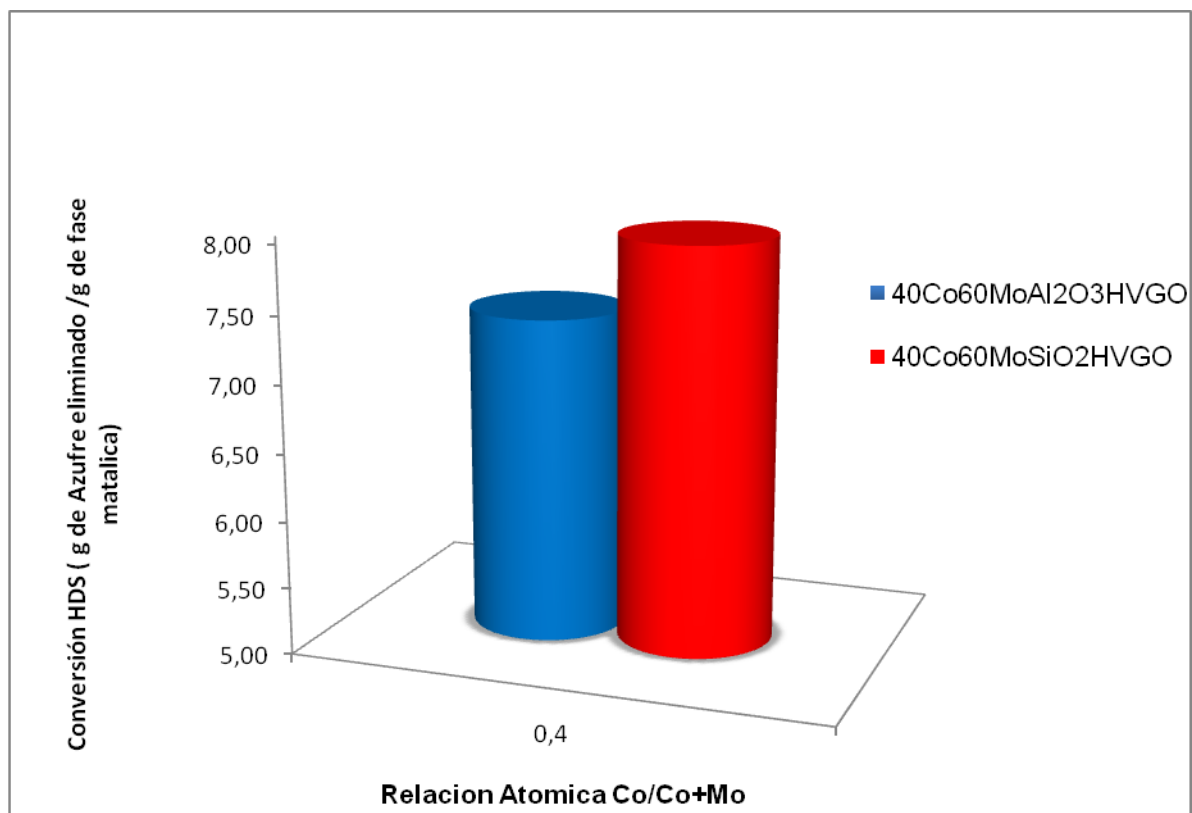


Figura 27. Conversión en HDS empleando el catalizador 40Co-60Mo soportado por γ -alúmina y gel de sílice para la carga HVGO.

6.2.3.2 Análisis de la viscosidad y gravedad API de la carga hidrotratada empleando el catalizador 40Co-60Mo depositado sobre distintos soportes para la carga HVGO y su selectividad hacia la producción de fracciones livianas.

Tabla 18. Propiedades fisicoquímicas del HVGO después de la reacción HDT empleando el catalizador de 40Co-60Mo soportado por γ -alúmina y gel de sílice.

Catalizador	Densidad (g/mL) T=27 °C ($\pm 0,0001$)	°API ($\pm 0,3$)	Viscosidad (Cp) T=30 °C (± 1)	ppm de Azufre remanente (± 20)	Intervalo de Teb (°C)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
40Co-60Mo (Al ₂ O ₃)	0,9206	23,0	129	1030	187-484	7,4
40Co-60Mo (SiO ₂)	0,9218	22,0	134	870	98-503	8,0
KF757	0,9198	24,0	77	850	47-497	2,4

*Contenido de S presente en el HVGO virgen: 2050 ppm

Al emplear el catalizador 40Co-60Mo depositado sobre distintos soportes no se observa diferencia apreciables en la gravedad API, se mantiene la tendencia que se muestra en el apartado 6.2.2, en la cual se observó que los productos obtenidos empleando los catalizadores en base a CoMo se obtiene una disminución en la viscosidad y un aumento apreciable en la gravedad API en comparación con la de HVGO virgen, esto implica una mejora tangible en la calidad de la carga al emplear los catalizadores sintetizados.

La distribución de productos de reacción de HDT utilizando el catalizador de 40Co-60Mo en diferentes soportes se exponen en la figura 28, ésta refleja que al someter el HVGO a la reacción de HDT con el catalizador 40Co-60Mo soportado por γ -Al₂O₃ no

posee la fracción de residuales, también se observa la producción de fracciones livianas 1% de naftas y 5% de kerosen. Sin embargo, el catalizador de la misma composición soportado por SiO_2 , muestra una disminución de solo un 3% de residuales presentes en el HVGO, el producto HDT obtenido utilizando el catalizador soportado por SiO_2 se observa la producción de fracciones livianas en un 9% de naftas , 15 % kerosen , 10% diesel.

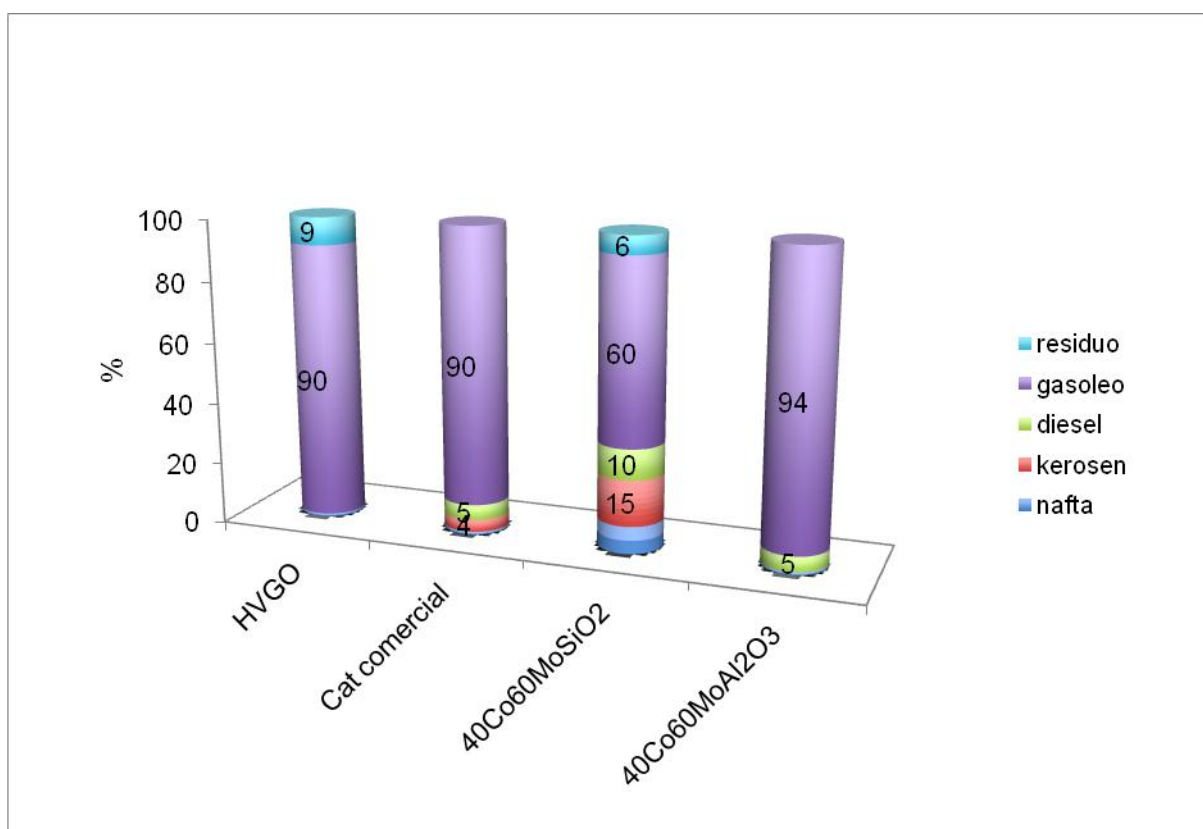


Figura 28. Distribución de productos para la reacción de HDT empleando el catalizador 40Co-60Mo depositado sobre γ -alúmina y SiO_2 en la carga HVGO.

6.2.4 Análisis de la actividad para la serie de catalizadores en base a sulfuros NiMo soportados por γ -alúmina en las reacciones de HDS del HVGO.

En la tabla 19 se observa la concentración de azufre expresada en ppm de azufre remanente presentes en el HVGO después del tratamiento de HDS empleando la serie de catalizadores NiMoS preparados en el laboratorio y el catalizador comercial (KF757).

Tabla 19. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores de sulfuros de NiMo soportado por γ -alúmina en la carga HVGO

Catalizador	Contenido de Azufre remanente ppm (± 20)	Conversión HDS(g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
30%Ni-70%Mo	1280	5,6
40%Ni-60%Mo	1230	6,0
50%Ni-50%Mo	1120	6,9
70%Ni-30%Mo	1350	5,0
100% Mo	1490	2,3
KF757(CoMo)	850	2,4

**Contenido de S presente en el HVGO virgen: 2050 ppm*

En la figura 29 se muestra la conversión del HVGO en las reacciones de HDS en función de la relación atómica (Ni/Ni+Mo), se observa un aumento de la conversión en HDS a medida que se incrementa la concentración del metal promotor Ni, hasta obtener la relación (Ni/Ni+Mo) con la que se alcanza la mayor sinergia con la fase del (MoS), que corresponde al catalizador 50Ni-50Mo de relación atómica es 0,5, se debe resaltar 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 resultados obtenidos con la serie de catalizadores de NiMo muestran la misma tendencia en la forma de la curva observada para la serie de CoMo.

Los resultados experimentales evidencian el efecto promotor que ejerce el Ni sobre el Mo, observándose claramente un efecto de sinergia, ya que las actividades de los

catalizadores bimetálicos son mayores a la del catalizador mono metálico. Los catalizadores promovidos con Ni favorecen las reacciones de HDS vía hidrogenación [55,54].

En el modelo de spill-over se propone que el sulfuro de níquel ejerce un efecto promotor sobre los catalizadores en base a MoS_2 , lo cual podría explicar el aumento en la conversión catalítica de los catalizadores bimetálicos preparados con relación al catalizador mono metálico. El níquel por su mayor capacidad hidrogenante podría facilitar la formación de la especie $\text{H}^\cdot$ favoreciendo que la reacción ocurra vía spill-over [56].

En la figura 29 la conversión del HVGO al emplear el catalizador 50Ni-50Mo, el cual sería el más activo de la serie comparado con sus homólogos. Para este catalizador se evidencia una mayor conversión catalítica respecto a la observada para el catalizador comercial (KF757), a pesar de que éste posee un mayor porcentaje de fase metálica alrededor de 13,4 % a diferencia de los catalizadores sintetizados que poseen un aproximado de 4 % de fase metálica [54]. Trabajos realizados [23] en nuestro laboratorio, proponen que la alta actividad catalítica de los catalizadores preparados en comparación a la actividad del catalizador comercial se puede atribuir a la metodología experimental aplicada; La modificación del soporte con γ -aminopropiltriethoxisilano proporciona una superficie carbónica [53,54] que minimiza la interacción entre la fase

activa y el soporte, permitiendo una mejor dispersión de los sulfuros metálicos.

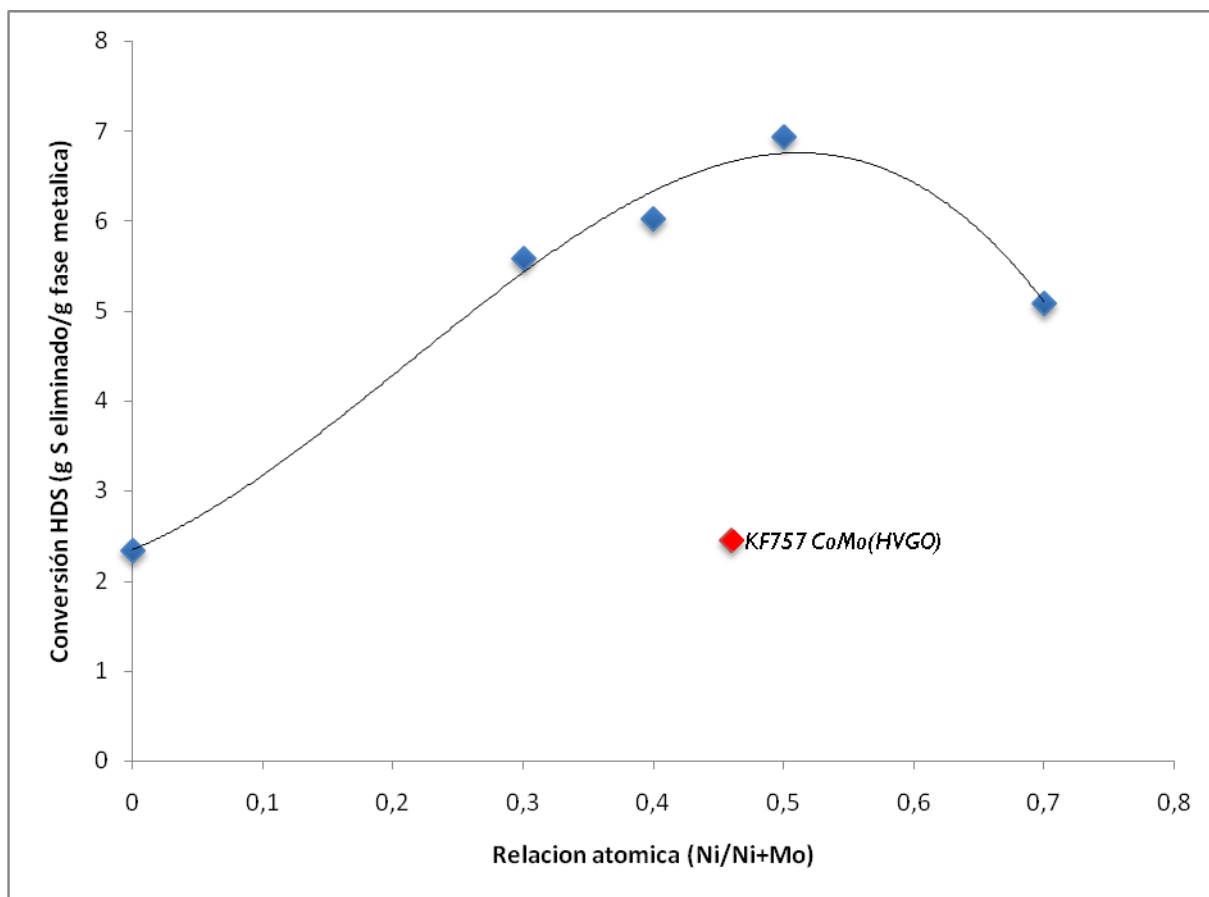


Figura 29. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores NiMo y el catalizador comercial (KF757) expresada por gramo S eliminado/gr de fase metálica para la carga HVGO.

6.2.5 Análisis de selectividad hacia la producción de fracciones livianas empleando la serie de catalizadores de sulfuros NiMo en las reacciones de HDT de HVGO estudiando la viscosidad y °API.

Las propiedades físicoquímicas del HVGO y VGO antes de las reacciones de HDT se muestran en el capítulo V en las tablas 9,10 en página 66.

Tabla 20. Propiedades físicas del HVGO después de la reacción HDT empleando la serie de catalizadores NiMo soportado por γ -alúmina.

Catalizador	Densidad (g/mL) T=25 °C ($\pm 0,0004$)	Gravedad °API ($\pm 0,2$)	Viscosidad (Cp) T=30 °C (± 1)	Intervalo de Teb (°C)
30Ni-70Mo	0,9030	25,0	80	125-504
40Ni-60Mo	0,9080	24,0	278	134-504
50Ni-50Mo	0,8760	30,0	61	116-497
70Ni-30Mo	0,9367	26,0	67	102-504
100Mo	0,9249	21,0	152	107-503
****	0,9406	19,0	555	378-502
KF-757	0,9101	24,0	77	46-497

**** **HVGO virgen**

En la tabla 20 se pueden apreciar cambios en la viscosidad y gravedad API de los gasóleos al ser hidrotratados con los catalizadores de sulfuros de NiMo sintetizados, se produce una disminución de la viscosidad y un aumento de la gravedad API del producto de reacción, esto implica una mejora tangible en la calidad del gasóleo. Los cambios observados en la viscosidad y gravedad API al emplear la serie de sulfuros de NiMo son diferentes a los observados anteriormente con la serie de sulfuros de CoMo.

Los productos de reacción obtenidos con el catalizador 50Ni-50Mo, poseen menor viscosidad y mayor gravedad API que el obtenido 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 ^[54,56].

En la distribución de productos (figura 30) se observa que para los productos de reacción utilizando catalizadores que poseen un contenido del metal promotor Ni por debajo del 50%, el porcentaje de la fracción de residuo aumenta respecto al porcentaje presente en el HVGO virgen. A diferencia de los catalizadores cuyo contenido de Ni

sobrepasa el 50% en donde se observa una disminución en el porcentaje del residual. El aumento apreciable en la gravedad API y en el porcentaje de las fracciones livianas: naftas, kerosen y diesel, presentes en los productos de reacción de los de catalizadores NiMo en comparación con los obtenidos con la serie de sulfuros. Como se podrían atribuir a la capacidad hidrogenante del níquel ^[61]. Para los productos de reacción de los catalizadores NiMo de relaciones atómicas $r = 0,5$; $0,7$; se observa una mayor producción de fracciones livianas en comparación con el producto obtenido con el catalizador comercial de referencia (KF757)

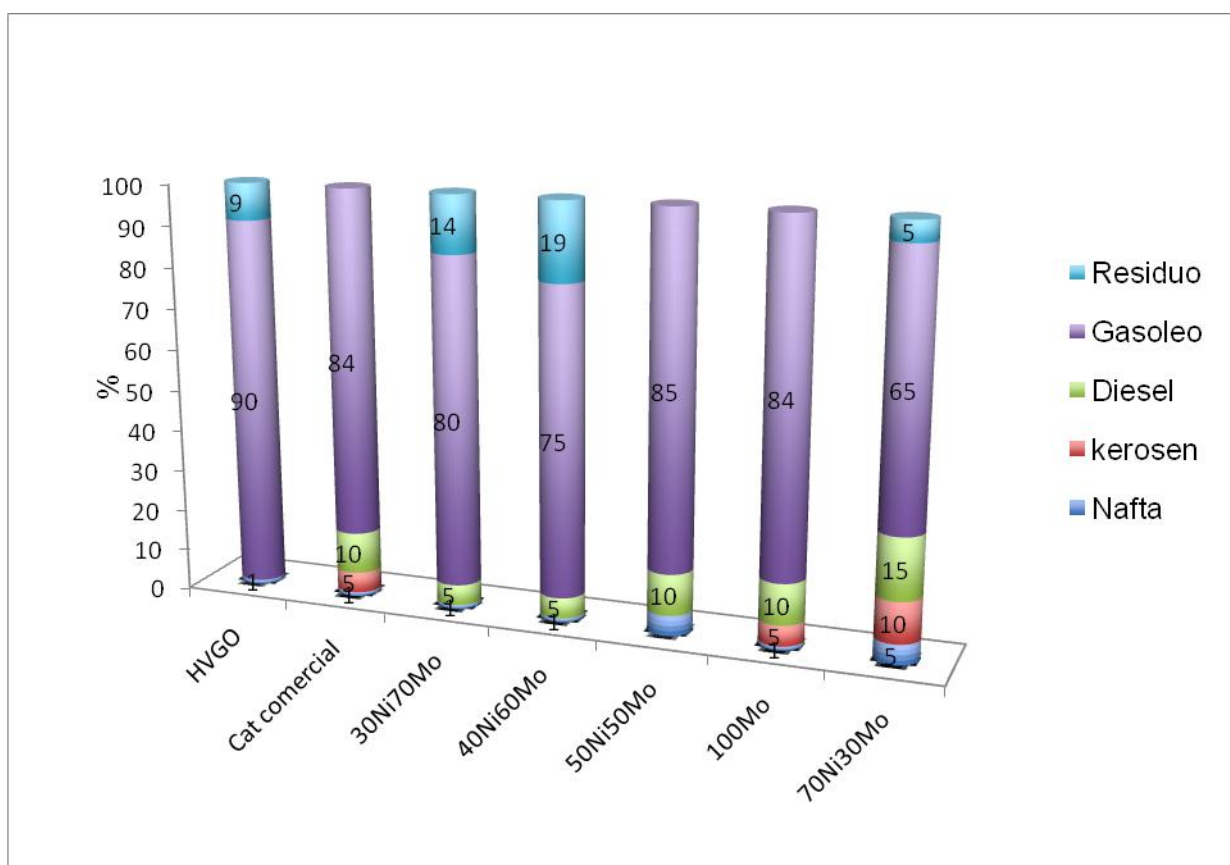


figura 30. Distribución de productos para la reacción de HDT empleando la serie de catalizadores NiMo soportados por γ -alúmina para la carga HVGO.

Las características de los principales tipos de fracciones de refinación se indican en tabla 15, página 78.

6.2.6 Análisis de la actividad del catalizador 50Ni-50Mo depositado sobre diferentes soportes.

Se estudió 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 de sulfuros de NiMo que fue el de 50Ni-50Mo y se soportó por γ -alúmina y gel de sílice.

6.2.6.1 Efecto del soporte en la reacción de HDS de HVGO utilizando el catalizador 50Ni-50Mo.

En la tabla 21 se observa el contenido de azufre remanente en la carga, después de la reacción de HDS (expresado en ppm) y la conversión obtenida utilizando el catalizador preparado 50Ni-50Mo depositado sobre alúmina y gel de sílice. La conversión se determinó mediante las ecuaciones 3 y 4 que se encuentran en la página 74.

Tabla 21. Conversión en HDS empleando el catalizador 50Ni-50Mo en la carga HVGO.

Catalizador 50Ni-50Mo Soportado sobre:	ppm de Azufre remanente* (± 20)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
γ -alúmina (saint-gobaint)	1120	6,9
Gel de sílice (Glassven)	970	7,3
Catalizador comercial KF757	850	2,4

*Contenido de S presente en el HVGO virgen: 2050 ppm

En la figura 31 se representa la conversión en HDS obtenida con el catalizador 50Ni-50Mo en distintos soportes y para la misma carga. Observándose que las diferencias en cuanto a la conversión en HDS no son significativas al variar el soporte, por lo tanto, se puede apreciar que el soporte no debe estar jugando un papel importante en la eliminación de azufre de la carga, estudios realizados empleando catalizadores másicos indican que la relación atómica 0,5 es la apropiada para catalizadores en base a NiMo^[60]. Estos resultados podrían evidenciar que realmente la fase metálica de los catalizadores sintetizados en este trabajo no interacciona con el soporte y se comporta de manera similar a los catalizadores másicos, 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 distinta a 0,5.

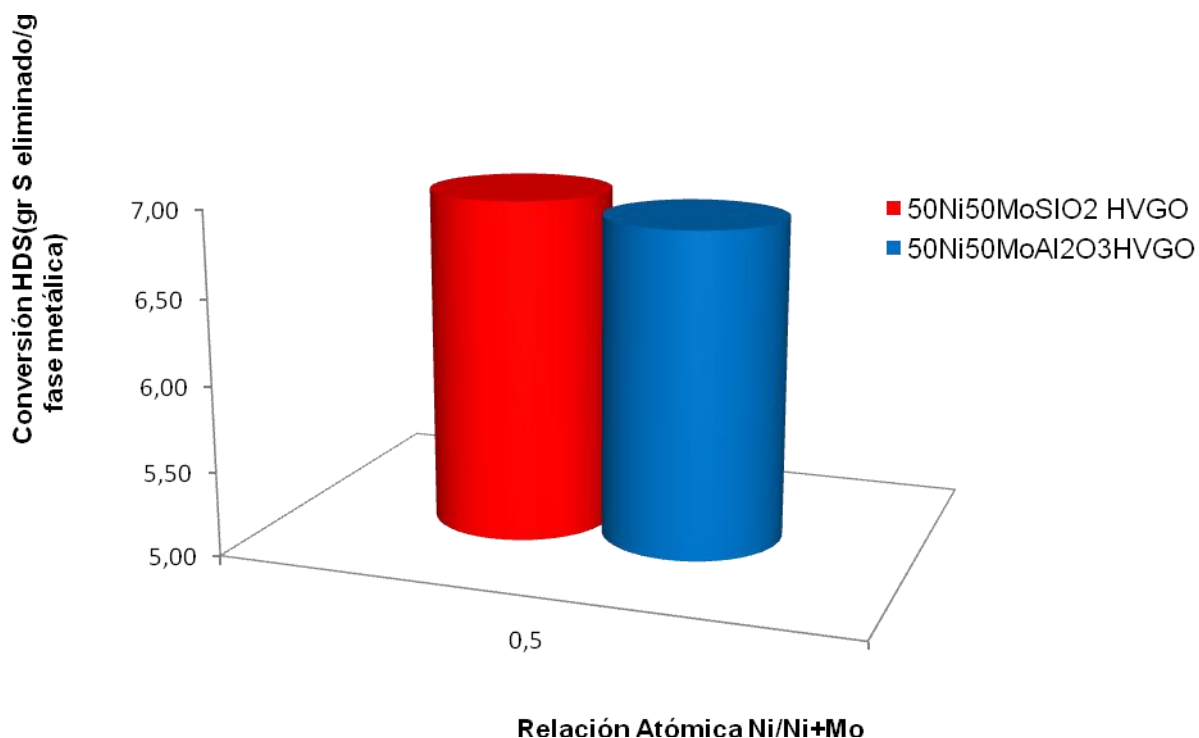


Figura 31. Conversión en HDS empleando el catalizador 50Ni-50Mo soportado por alúmina y gel de sílice para la reacción de HDT para la carga HVGO.

6.2.6.2 Análisis de la viscosidad y gravedad API de la carga hidrotratada empleando el catalizador 50Ni-50Mo depositado sobre distintos soportes para la carga HVGO y su selectividad hacia la producción de fracciones livianas.

Tabla 22. Propiedades fisicoquímicas del HVGO después de la reacción HDT empleando el catalizador de mayor conversión en la serie de NiMo soportado por γ -alúmina y gel de sílice.

Catalizador	Densidad (g/mL) T= 27 °C ($\pm 0,0004$)	°API ($\pm 0,2$)	Viscosidad (Cp) T=30 °C (± 1)	ppm de Azufre remanente (± 20)	Intervalo de Teb (°C)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,3$)
50%Ni-50%Mo (Al ₂ O ₃)	0,8760	30,0	61	1120	116-497	6,9
50%Ni-50%Mo (SiO ₂)	0,9302	21,0	325	970	141-504	7,4
KF757	0,9101	24,0	77	850	47-497	2,4

La distribución de productos de reacción de HDT utilizando el catalizador de 50Ni-50Mo soportado por γ -Al₂O₃ y SiO₂ se representa en la figura 32, se puede observar que el soporte empleado influye en la distribución de los productos, debido a que no se exhibe residuo en el gasóleo hidrotratado al emplear el catalizador soportado por γ -Al₂O₃, a diferencia del producto obtenido empleando el catalizador soportado por SiO₂ en el cual se observa 19% en la fracción de residuales, esto pareciera indicar que podrían ocurrir reacciones de alquilación y polimerización durante la reacción de HDT al emplear el catalizador 50Ni-50Mo soportado por SiO₂, lo cual se refleja en el aumento de fracción de residuo observado en la distribución del productos figura 32.

Se puede apreciar en la tabla 22 que al cambiar el soporte empleando la misma relación atómica de 0,5 la viscosidad y la gravedad API varían significativamente, estos resultados son congruentes con lo observado en la distribución de producto figura 32.

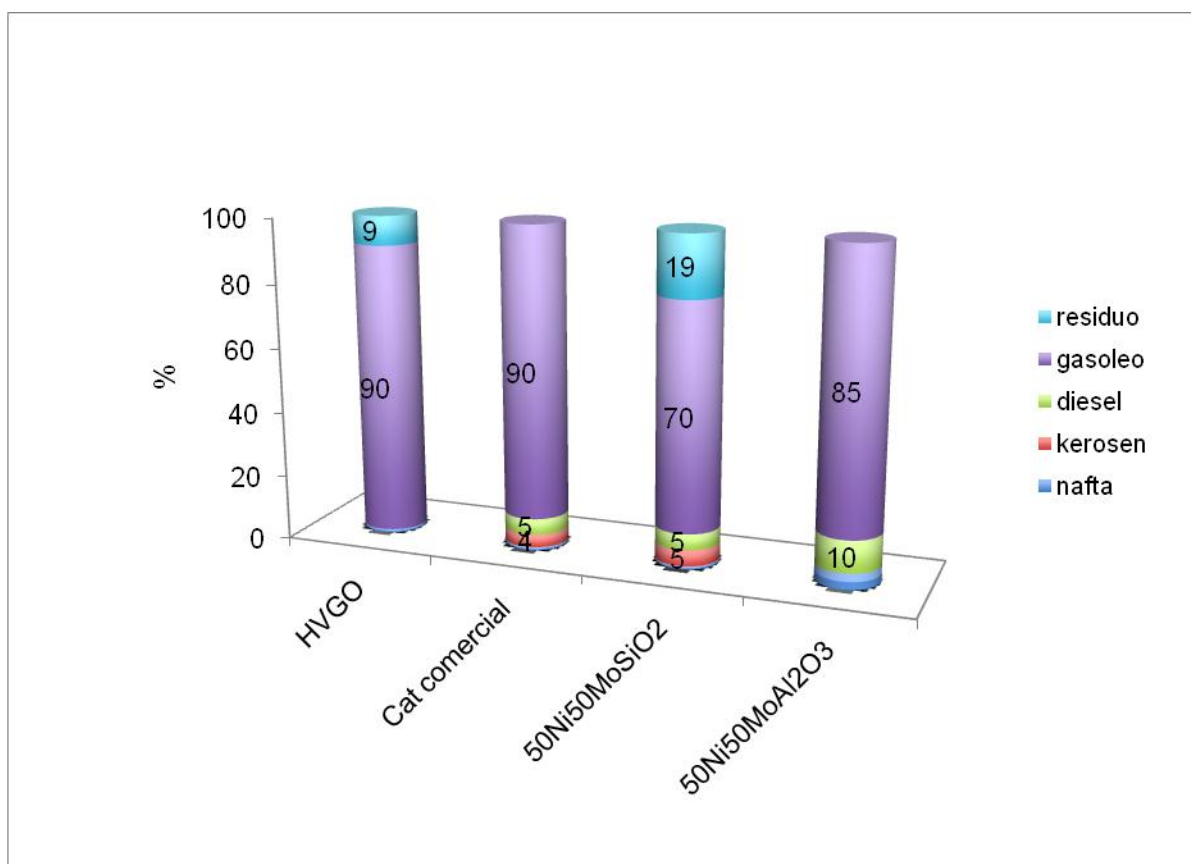


Figura 32. Distribución de productos para la reacción de HDT empleando el catalizador 50Ni-50Mo depositado sobre γ -alúmina y SiO_2 para la carga HVGO.

6.2.7 Análisis de la actividad para la serie de catalizadores en base a sulfuros NiW soportado por γ -alúmina en las reacciones de HDS del HVGO.

En la tabla 23 se observa la concentración de azufre remanente (expresado en ppm) presente en el HVGO después de la reacción HDS para la serie de catalizadores de sulfuros NiW preparados en el laboratorio y el catalizador comercial (KF757).

Tabla 23. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores de sulfuros de NiW soportado por γ -alúmina en la carga HVGO

Catalizador	Contenido de Azufre remanente ppm (± 20)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
30%Ni-70%W	1310	5,9
40%Ni-60%W	1410	4,5
50%Ni-50%W	1730	2,2
100% W	1840	1,4
KF757(CoMo)	850	2,4

*Contenido de S presente en el HVGO virgen: 2050 ppm

En la figura 33 se muestra la conversión del HVGO para las reacciones de HDS expresada como (g de S eliminado/g de fase metálica) en función de la relación atómica (Ni/Ni+W), al utilizar la serie de catalizadores en base a Ni y W, se varía la composición metálica hasta obtener la relación atómica con la que se logra la mayor sinergia con la fase del (WS_2). En la representación grafica se puede observar que a medida que aumenta la relación atómica de Ni disminuye la conversión del HVGO para las reacciones de HDS. Empleando el catalizador 30Ni-70W se exhibe la mayor conversión en HDS, se debe resaltar 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 0,3. Los resultados obtenidos con la serie de

catalizadores de NiW muestran la misma tendencia en la forma de la curva mostrada en la serie de sulfuros de CoMo y NiMo.

Igualmente se puede observar en la figura 33 que la conversión en HDS al emplear un catalizador con una relación atómica $(\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo})=0,3$ es de 5,9 g S eliminado/g fase metálica, mientras que la del catalizador *KF757 CoMo* es de 2,4 g S eliminado/g fase metálica, se aprecia un aumento en la actividad al emplear el catalizador sintetizado con respecto al catalizador comercial de referencia

La menor conversión en HDS de la carga, que poseen la serie de catalizadores en base a NiW en comparación con la serie CoMo y NiMo antes mostrada se puede atribuir a que existen diferencias considerables entre los catalizadores de Mo y los de W. Los catalizadores a base de W poseen una mayor resistencia a la sulfuración en comparación con la requerida para los catalizadores de Mo, atribuida a la elevada energía del enlace W-O, lo que implica un requerimiento de mayores temperaturas para la transformación completa del óxido de W al sulfuro ^[31].

Reindhout, Zuo y colaboradores plantean que el Ni puede ser totalmente sulfurado, y su transformación a NiS se completa antes de que comience la sulfuración de W. La sulfuración completa a mayores temperaturas conduce a apilamientos de laminas de WS_2 permitiendo la redispersión de las especies de sulfuro de Ni y la formación de estructuras tipo NiWS ^[27,33]. La existencia de tales análogos con la fase CoMoS, ha sido demostrada para los catalizadores NiW soportados en alúmina, carbón y sílica-alúmina ^[27,32]. Sin embargo, en trabajos realizados en nuestro laboratorio empleando el mismo método de preparación se evidenció mediante la técnica de microscopía electrónica que catalizadores bimetálicos soportados por sepiolita en base a NiW exhiben láminas cuyas distancias interplanares son iguales a las mostradas en la micrografía correspondiente al catalizador monometálico en base a WS_2 , lo que podría indicar que el níquel no se encuentra intercalado en la estructura laminar WS_2 ^[23]. Podríamos

proponer el modelo spill-over ya hemos utilizado el mismo método de preparación en el trabajo presente.

Con los resultados de conversión en HDS obtenidos en la serie de NiW mostrados en la tabla 23, se prueba la teoría de que los catalizadores en base a los sulfuros de Ni y W posee menor actividad en las reacciones de HDS al ser comparada con la actividad obtenida empleando los catalizadores en base a CoMo y NiMo, los catalizadores de NiW son altamente efectivos en reacciones de hidrocrackeo ^[61] las cuales no fueron estudiadas en el presente trabajo.

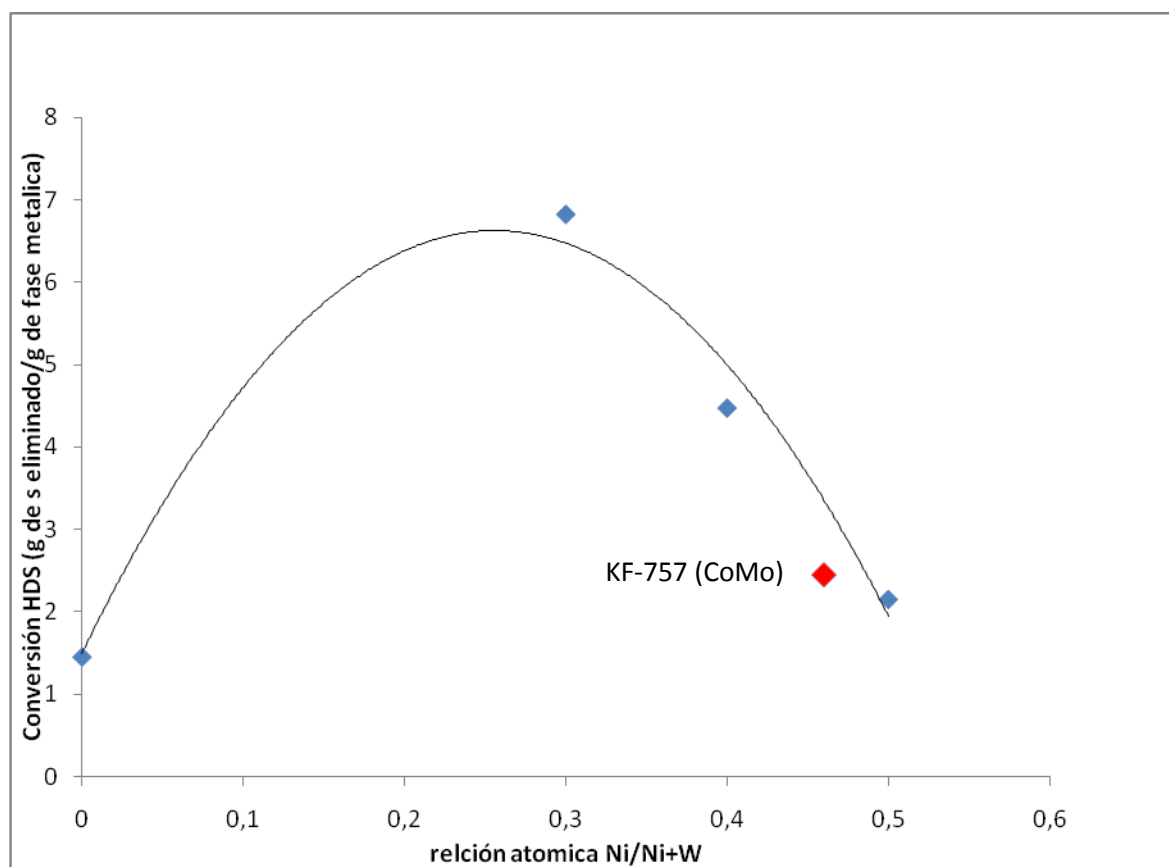


Figura 33. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores NiW y el catalizador comercial (KF757) expresada por g de S eliminado/ g de fase metálica para la carga HVGO.

6.2.8 Análisis de selectividad hacia la producción de fracciones livianas empleando la serie de catalizadores de sulfuros NiW en las reacciones de HDT de HVGO estudiando la viscosidad y °API.

Las propiedades físicoquímicas del HVGO y VGO antes de las reacciones de HDT se muestran en el capítulo V en las tablas 9,10 en página 66.

Tabla 24. Propiedades físicas del HVGO después de la reacción HDT empleando la serie de catalizadores NiW soportados por γ -alúmina.

Catalizador	Densidad (g/mL) T= 25 °C ($\pm 0,0005$)	Gravedad °API ($\pm 0,2$)	Viscosidad (Cp) T=30 °C (± 2)	Intervalo de Teb (°C)
30%Ni-70%W	0,9128	23,0	66	115-478
40%Ni-60%W	0,9140	22,0	80	140-476
50%Ni-50%W	0,9188	22,0	97	160-478
100%W	0,9253	21,0	148	167-478
****	0,9406	19,0	555	378-502
KF-757	0,9101	24,0	77	47-497

**** HVGO virgen

Al emplear la serie de catalizadores sintetizados de sulfuros de NiW al igual que las series de CoMoS, NiMoS la viscosidad de la carga producto disminuye y la gravedad API aumenta en comparación con la carga virgen lo que representa una mejora tangible en la calidad del HVGO.

En la tabla 24 se puede observar que al emplear el catalizador 30Ni-70W los valores de viscosidad y gravedad API de la carga tratada no presentan diferencias significativas, al ser comparados con los valores reportados empleando el catalizador comercial (KF757).

Al emplear el catalizador de relación atómica 0,3, se observa en la tabla 24 un incremento de 4 °API del crudo original (HVGO), una disminución de (555 a 80) Cp en la viscosidad, estos resultados son justificados en la figura 34, el HVGO virgen posee un 9% de residuales y al someterlo a la reacción de HDT con el catalizador 30Ni-70W se elimina la fracción de residuales, se podría relacionar la eliminación del residuo del HVGO tratado con la disminución de la viscosidad del producto. El aumento de la °API se podría atribuir a la presencia de combustibles livianos como naftas, kerosen y diesel que no se encuentran presentes en el HVGO virgen.

El hecho de que se observe con la serie de NiWS una mejor distribución de productos en comparación con la distribución de productos obtenidos con las series CoMoS y NiMoS, podría atribuirse a las propiedades hidrocraqueantes e hidrogenantes, que caracterizan a los catalizadores en base a los sulfuros de Ni y W [61].

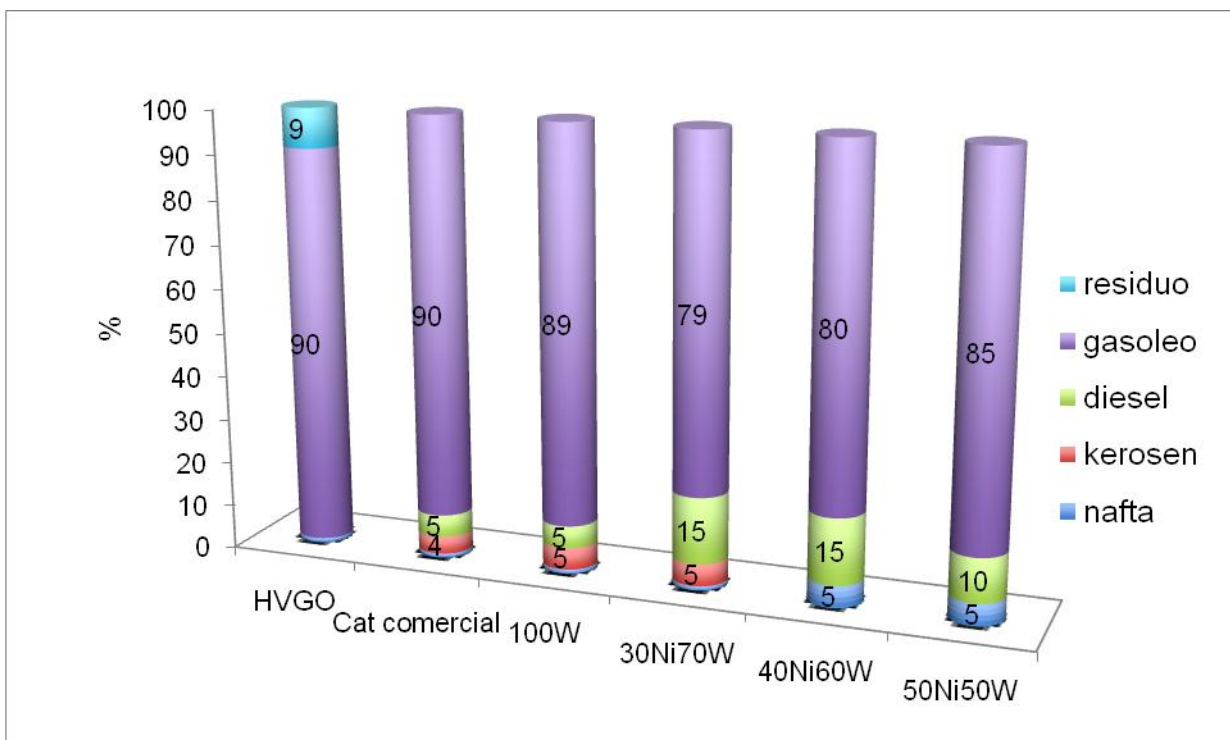


Figura 34. Distribución de productos para la reacción de HDT empleando la serie de catalizadores NiW soportado por γ -alúmina en la carga HVGO.

6.2.9 Análisis la actividad del catalizador 30Ni-70W depositado sobre diferentes soportes.

Se estudió el efecto del soporte en la conversión en HDS del HVGO, utilizando los catalizadores de NiW, para ello se preparó el catalizador más activo de la serie de sulfuros de NiW que fue el de 30Ni-70W y se soporta por γ -alúmina y gel de sílice.

6.2.9.1. Efecto del soporte en la reacción de HDS de HVGO utilizando el catalizador 30Ni-70W.

En la tabla 25 se observa la concentración de azufre expresada en ppm de azufre remanente y la conversión en HDS utilizando el catalizador 30Ni-70W soportados sobre alúmina y gel de sílice. La conversión se determinó mediante las ecuaciones 3 y 4 que se encuentran en la pagina 74.

Tabla 25. Conversión en HDS empleando el catalizador 30Ni-70W en la carga HVGO.

Catalizador 30%Ni-70%W Soportado sobre:	Contenido de Azufre remanente ppm [*] (±20)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) (±0,4)
γ -alúmina (saint-gobaint)	1310	5,9
Gel de sílice (Glassven)	1180	6,8
Catalizador comercial KF757	850	2,4

^{*}Contenido de S presente en el HVGO virgen: 2050 ppm

En la figura 35 se observa la conversión en HDS al emplear el catalizador 30Ni-70W en distintos soportes y misma carga, se aprecia un aumento de 0,9 g S eliminado/ g de fase metálica cuando en el catalizador se utiliza gel de sílice como soporte, cuando el soporte empleando es γ -alúmina, esta diferencia en la conversión en HDS no resulta significativa y puede estar englobada dentro del error de detección de azufre del equipo utilizado.

Por lo que el soporte aparentemente no debería influir sobre la eliminación de azufre de la carga.

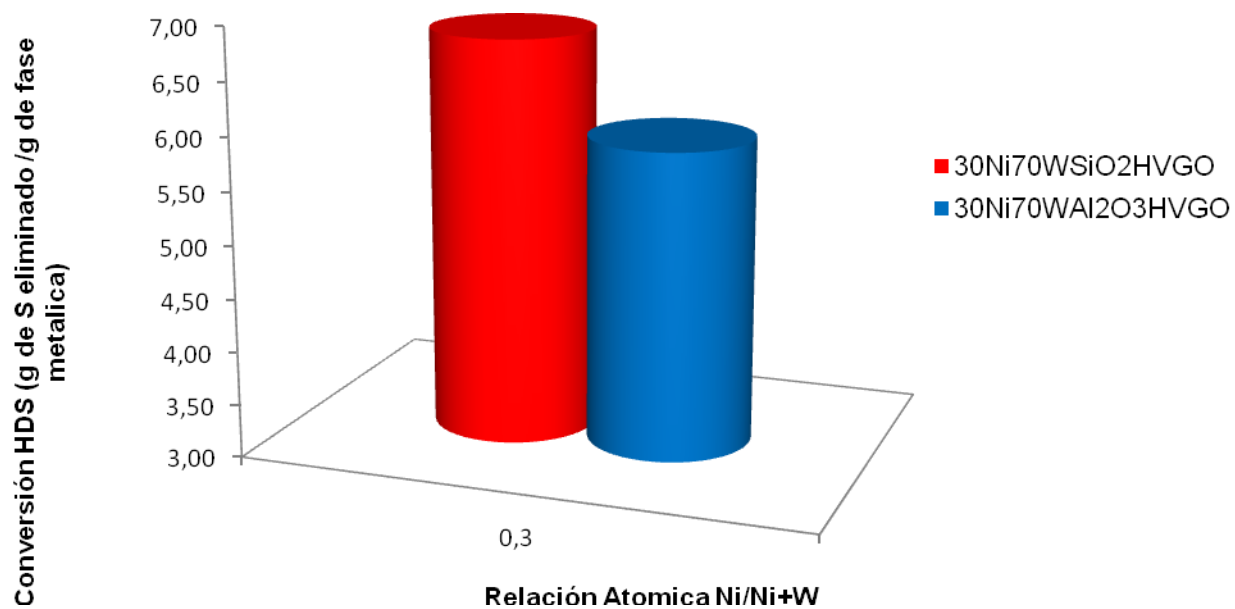


Figura 35. Conversión en HDS empleando el catalizador 30Ni-70W soportado por alúmina y gel de sílice para la carga HVGO.

6.2.9.2 Análisis de la viscosidad y gravedad API de la carga hidrotratada empleando el catalizador 30Ni-70W depositado sobre distintos soportes para la fracción de HVGO y su selectividad hacia la producción de fracciones livianas.

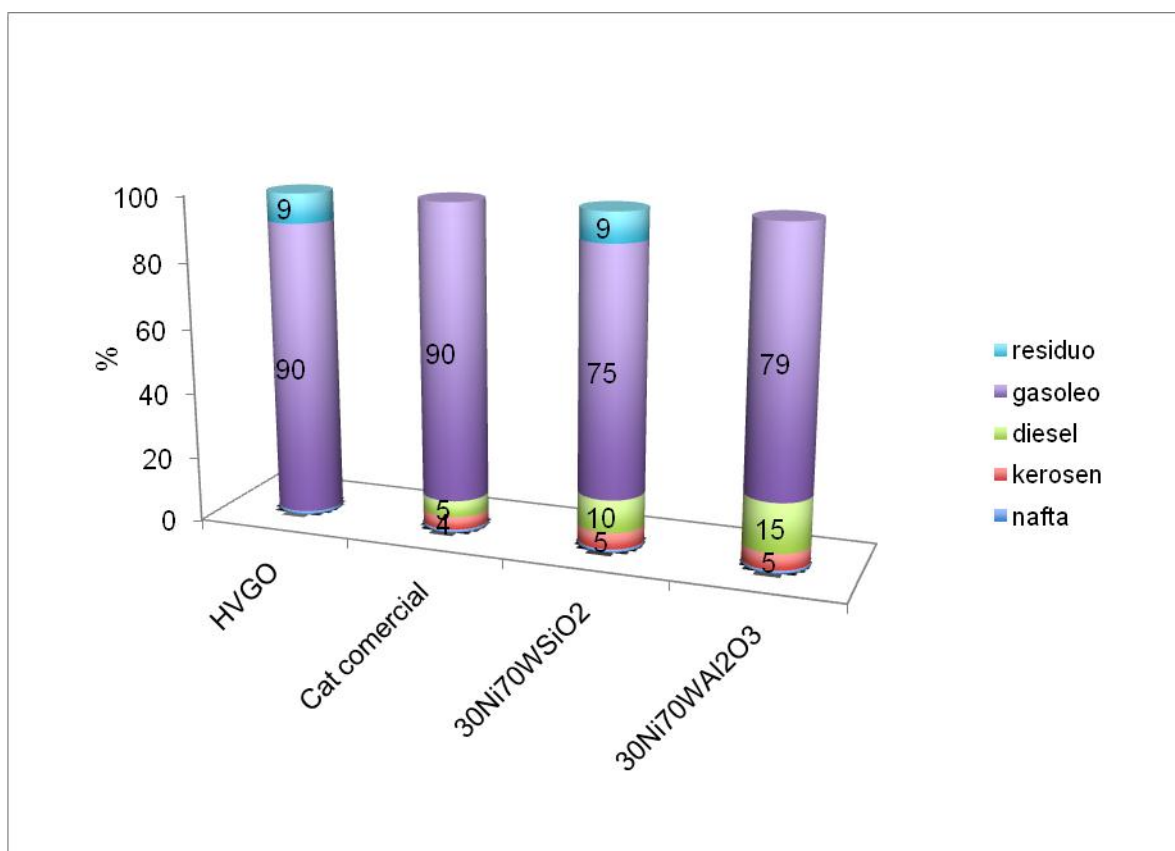
Tabla 26. Propiedades fisicoquímicas del HVGO después de la reacción HDT empleando el catalizador 30Ni-70W soportados por γ -alúmina y gel de sílice.

Catalizador	Densidad (g/mL) T=27 °C ($\pm 0,0005$)	°API ($\pm 0,2$)	Viscosidad (Cp) T=30 °C (± 2)	ppm de Azufre remanente (± 20)	Intervalo de Teb (°C)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
30%Ni-70%W (Al ₂ O ₃)	0,9128	23,0	66	1310	115-478	5,9
30%Ni-70%W (SiO ₂)	0,9212	22,0	244	1180	118-504	6,8
KF757	0,9101	24,0	77	850	47-497	2,4

En la tabla 26, se puede apreciar que la gravedad API del HVGO tratado con el catalizador soportado por γ -Al₂O₃ es mayor, con respecto a la gravedad API del HVGO tratado con el catalizador soportado por SiO₂. También se puede observar que al utilizar el catalizador soportado por γ -Al₂O₃, se obtiene menor viscosidad que la obtenida empleando el catalizador soportado por gel de sílice.

La distribución de producto de reacción de HDT utilizando el catalizador de 30Ni-70W soportado por γ -Al₂O₃ se elimina la fracción de residuo y aumenta en un 20% las fracciones livianas en comparación con el HVGO virgen, en cambio la carga virgen sometida a la reacción de HDT con el catalizador soportado por SiO₂ se mantiene el porcentaje de residuo en la carga y disminuye en un 5% la fracción de diesel al ser comparado con la distribución de producto del HVGO hidrotratado con γ -Al₂O₃.

El aumento sustancial de los combustibles livianos del HVGO virgen al ser hidrotratados con la serie de catalizadores en base a los sulfuros de NiW, se puede atribuir a que los catalizadores en base a NiW se caracterizan por ser hidrocraqueantes y poseen las funciones de hidrogenación y craqueo, el componente activo de NiS que actúa como promotor realiza la función de la hidrogenación, mientras que el WS_2 realiza la funciones de craqueo ^[61].



Figu

ra 36. Distribución de producto para la reacción de HDT empleando el catalizador 30Ni-70W depositado sobre γ -alúmina y SiO_2 para la carga HVGO.

6.4 Caracterización de la carga VGO después de las reacciones de HDT.

6.4.1 Análisis de la actividad en la serie de catalizadores en base a sulfuros NiW soportado por γ -alúmina en las reacciones de HDS del VGO.

En la tabla 27 se observa la concentración expresada en ppm de azufre remanente presentes en el VGO después del tratamiento de HDS para la serie de catalizadores de sulfuros NiW preparados en el laboratorio y el catalizador comercial (KF757).

Tabla 27. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores de sulfuros de NiW soportado por γ -alúmina para la carga VGO

Catalizador	Contenido de Azufre remanente ppm* (± 20)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
30Ni-70W	1320	4,7
40Ni-60W	1700	2,5
50Ni-50W	1850	1,4
100 W	1840	1,7
KF757(CoMo)	1070	2,2

*Contenido de S presente en el VGO virgen: 2090 ppm

En la figura 37 se muestra la conversión en las reacciones de HDS en función de la relación atómica (Ni/Ni+W), al utilizar esta serie de catalizadores, se observa un aumento en la conversión en HDS cuando la relación atómica es igual a 0,3. También se observa en la figura 37 que el catalizador sintetizado de relación atómica (Ni/Ni+W)=0,3 posee mayor conversión en HDS que el catalizador comercial KF757, teniendo el comercial 3 veces más porcentaje de fase metálica. Se observa la misma tendencia en la forma de la curva en la conversión de HDS para ambos gasóleos (HVGO y VGO) empleando la serie de catalizadores NiWS.

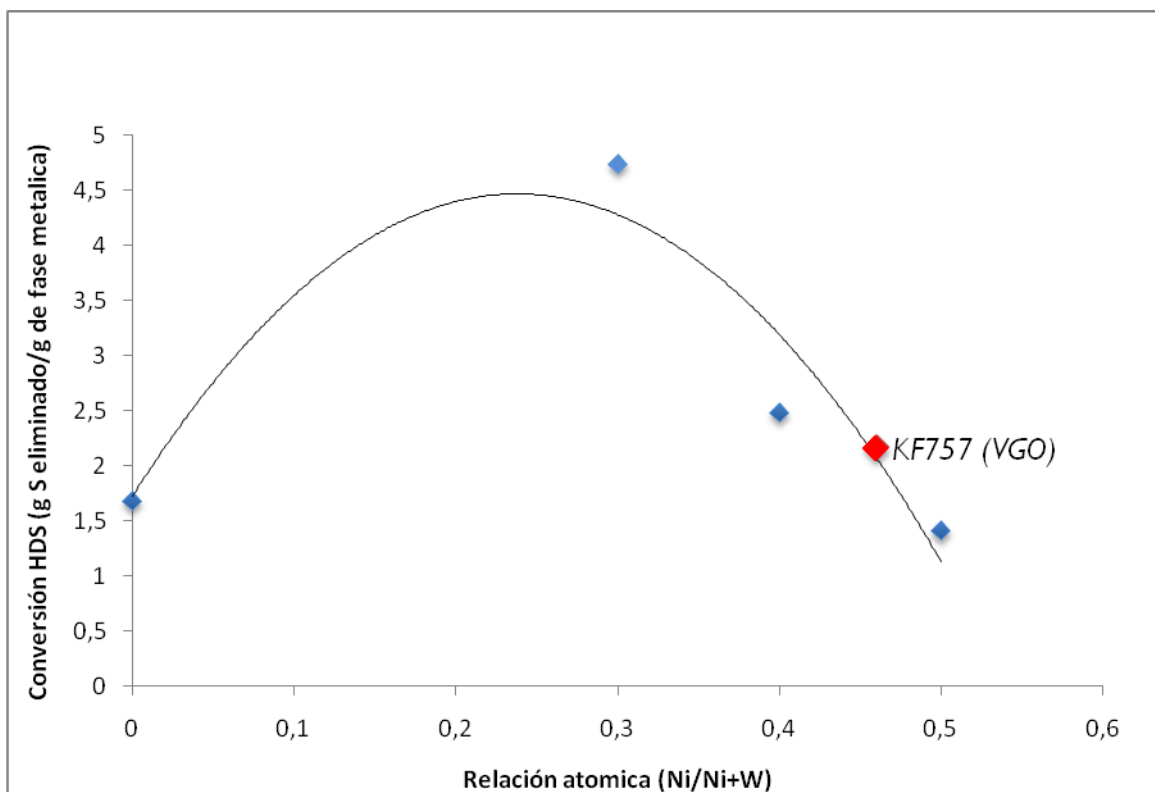


Figura 37. Conversión en HDS empleando la serie de catalizadores NiW soportados por γ -alúmina y el catalizador comercial (KF757) expresada por g de S eliminado/ g de fase metálica para la carga VGO.

6.4.2 Análisis de selectividad hacia la producción de fracciones livianas empleando la serie de catalizadores de sulfuros NiW en las reacciones de HDT de VGO estudiando la viscosidad y °API.

Las propiedades fisicoquímicas del HVGO y VGO antes de las reacciones de HDT se muestran en el capítulo V en las tablas 9,10 en la página 66.

Tabla 28. Propiedades físicas del VGO después de la reacción HDT empleando la serie de catalizadores de sulfuros NiW soportados sobre γ -alúmina.

Catalizador	Densidad (g/mL) T=27 °C ($\pm 0,0006$)	Gravedad °API ($\pm 0,2$)	Viscosidad (Cp) T= 30 °C (± 1)	Intervalo de Teb (°C)
30%Ni-70%W	0,9127	23,0	106	110-504
40%Ni-60%W	0,9296	21,0	236	138-504
50%Ni-50%W	0,9211	22,0	122	127-504
100%W	0,9275	22,0	141	129-504
****	0,9202	20,0	328	135-504
<i>KF-757</i>	0,9198	23,0	119	305-504

**** **VGO virgen**

Las propiedades físicas del VGO hidrotratado empleando la serie de catalizadores de NiW soportado por γ -alúmina se muestra en la tabla 28, se puede apreciar una disminución en la viscosidad y un incremento de la °API al ser comparada con los valores obtenidos para la carga virgen.

Se observa en la figura 38 la carga tratada (VGO) empleando el catalizador de 30Ni-70W, al comparar el VGO tratado con el catalizador comercial de referencia (*kF757*), se puede apreciar un incremento en la producción de fracciones livianas en un 6% de naftas 10% de kerosene y 15% de diesel al emplear el catalizador con relación atómica 0,3, lo cual no se observa con el catalizador comercial. También se puede apreciar en la figura 38 que al emplear el catalizador de 30Ni-70W la distribución VGO tratado es la que exhibe mayor disminución de la fracción de residuo en comparación al VGO virgen, esto resulta congruente con los valores obtenidos de gravedad API y viscosidad reflejados en la tabla 28.

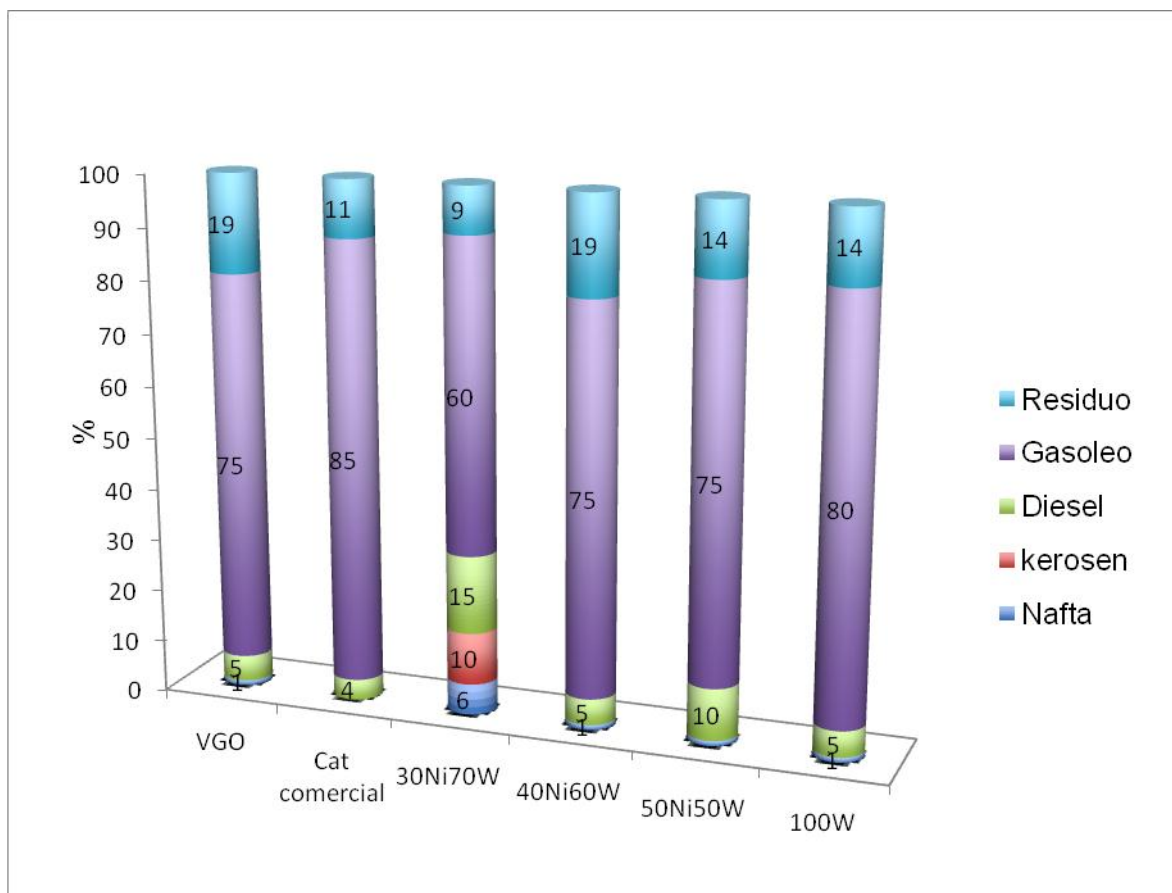


Figura 38. Distribución de productos para la reacción de HDT empleando la serie de catalizadores NiW soportado por γ -alúmina en la carga VGO

6.4.3 Análisis la actividad del catalizador 30Ni-70W depositado sobre diferentes soportes.

Se estudió el efecto del soporte en la conversión en HDS del VGO utilizando los catalizadores de NiW, para ello se preparó el catalizador más activo de la serie de sulfuros de NiW que resultó ser el catalizador 30Ni-70W soportándolo por γ -alúmina y gel de sílice.

6.4.3.1. Efecto del soporte en la reacción de HDS de VGO utilizando el catalizador 30Ni-70W.

En la tabla 29 se observa el contenido de azufre remanente y la conversión en HDS del VGO empleando el catalizador 30Ni-70W soportado por alúmina y gel de sílice. La conversión se determinó mediante las ecuaciones 2 y 3 que se encuentran en la página 74.

Tabla 29. Conversión en HDS empleando el catalizador 30Ni-70W para la carga VGO.

Catalizador 30Ni-70W Soportado sobre:	Contenido de Azufre remanente ppm * (± 20)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
γ -alúmina (saint-gobaint)	1320	4,7
Gel de sílice (Glassven)	1310	4,8
Catalizador comercial KF757	850	2,4

*Contenido de S presente en el VGO virgen: 2090 ppm

En la figura 38 se representa gráficamente la conversión en HDS para el VGO empleando el catalizador 30Ni-70W en diferentes soportes y misma carga, se observa que la conversión no varía significativamente de un catalizador a otro. Los resultados obtenidos al emplear el catalizador NiW de relación atómica (Ni/Ni+W)= 0,3 depositado sobre distintos soportes en la HDS del VGO, demuestran que la tendencia es similar a la observada en las series previamente mostradas CoMo, NiMo, NiW, cuando la carga es HVGO, por lo que el soporte no debe influir de forma apreciable sobre la reacción de HDS de los gasóleos empleados.

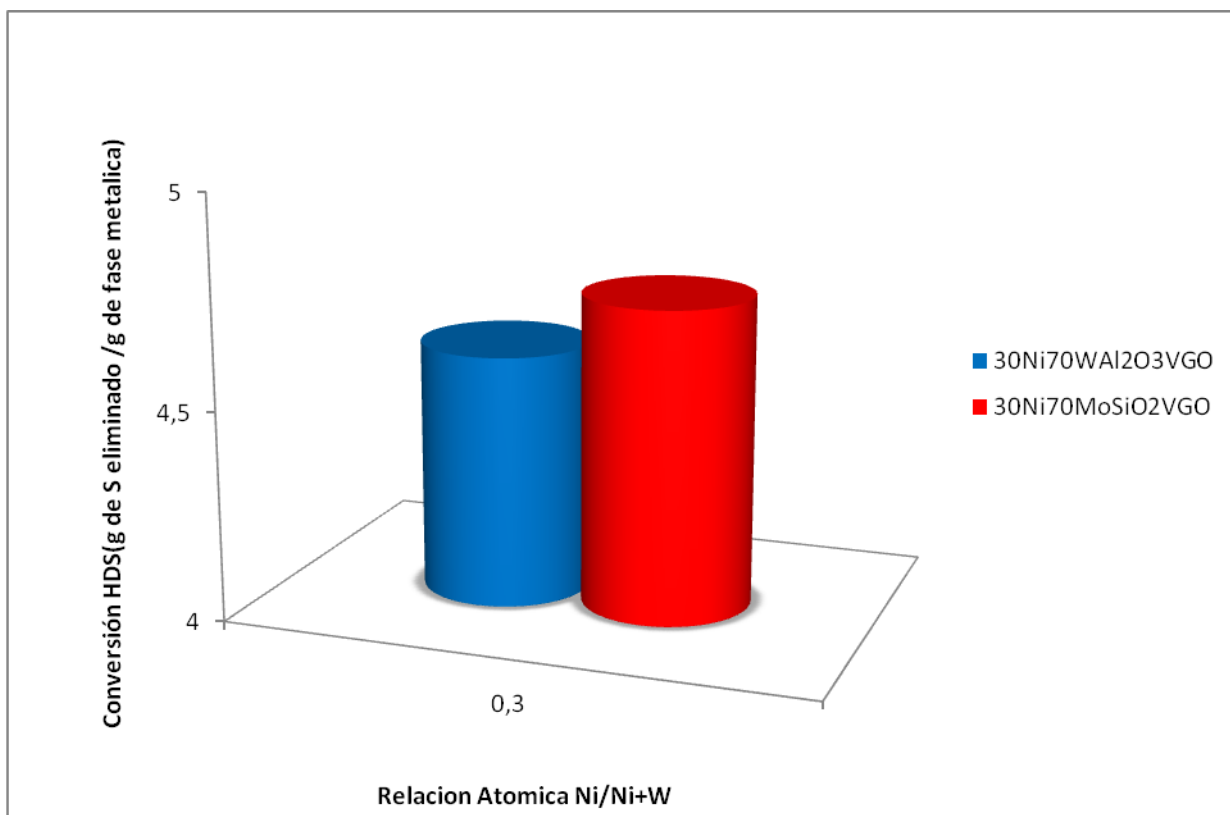


Figura 39. Conversión en HDS empleando el catalizador 30Ni-70W soportado por alúmina y gel de sílice para la carga VGO.

6.4.3.2 Análisis de la viscosidad y gravedad API de la carga hidrotratada empleando el catalizador 50Ni-50Mo depositado en distintos soportes para la carga VGO y su selectividad hacia la producción de fracciones livianas.

Tabla 30. Propiedades fisicoquímicas del VGO después de la reacción HDT empleando el catalizador de 30Ni-70W soportados por γ -alúmina y gel de sílice.

Catalizador	Densidad (g/mL) T=25 °C ($\pm 0,0005$)	°API ($\pm 0,2$)	Viscosidad (Cp) T= 30 °C (± 1)	ppm de Azufre remanente (± 21)	Intervalo de Teb (°C)	Conversión (g S eliminado/g fase metálica) ($\pm 0,4$)
30%Ni-70%W (Al ₂ O ₃)	0,9127	23,0	106	1310	110-504	4,6
30%Ni-70%W (SiO ₂)	0,9207	22,0	218	1320	119-504	4,7
KF757	0,9198	23,0	119	1070	305-504	2,4

Al analizar la representación gráfica (figura 40) se aprecian diferencias resaltantes en los productos de HDT empleando el catalizador 30Ni-70W en distintos soportes y misma carga, una de las diferencias es que al utilizar γ -Al₂O₃ como soporte la cantidad de residuales presentes en el VGO disminuye hasta un 10%, esto se puede atribuir a la mejor dispersión de la fase activa empleando como soporte γ -alúmina, utilizando como soporte SiO₂ se puede observar la mayor remoción de contaminantes azufrados en tabla 30, lo que podría atribuirse a que el SiO₂ modificado posee mayor cantidad de grupos amino por unidad de superficie, lo que conduciría a una mayor cantidad de fase metálica depositada empleando este soporte.

Otra diferencia apreciable cuando es utilizado como soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene mayor porcentaje de productos livianos en comparación con el la carga hidrotratada empleando el catalizador soportado por gel de sílice, también es importante resaltar que con respecto al VGO virgen el catalizador soportado por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye la fracción de residuo hasta un 9 %.

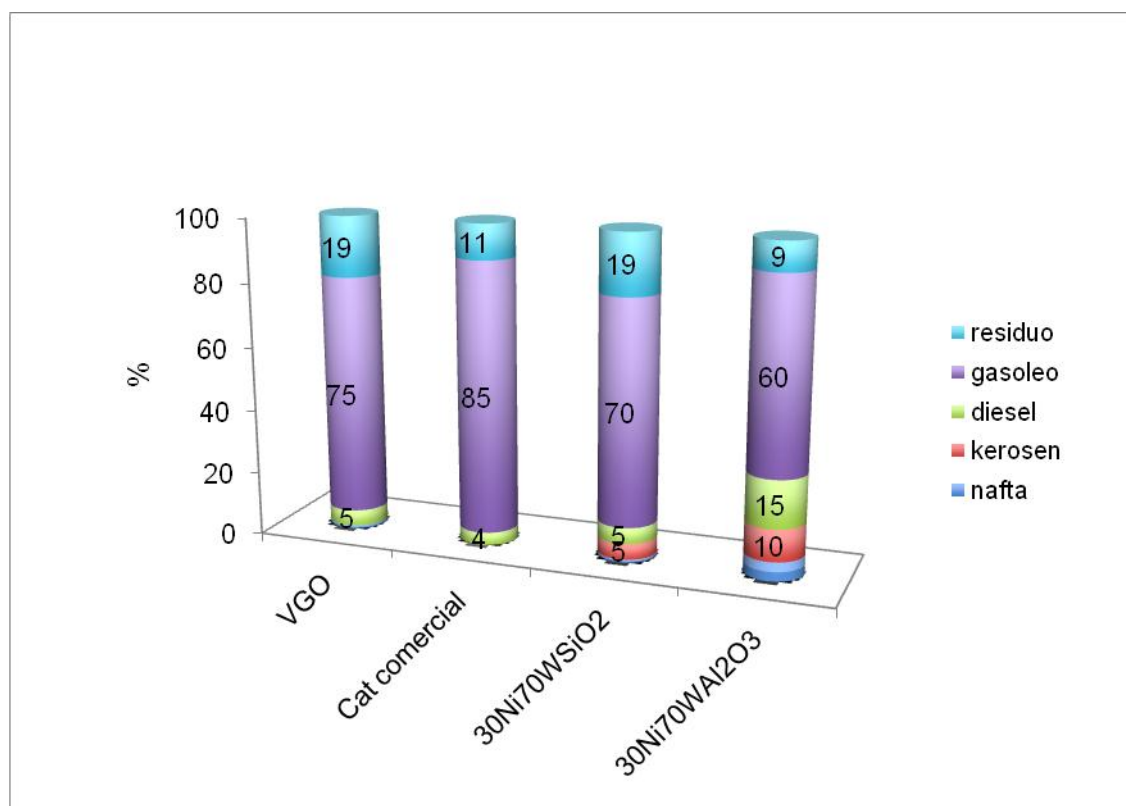


Figura 40. Distribución de producto para la reacción de HDT empleando el catalizador 30Ni-70W depositado sobre γ -alúmina y SiO_2 en la carga VGO.

CAPITULO VII

Conclusiones

- La modificación de la superficie del soporte con γ -aminopropiltriethoxisilano constituye una etapa determinante en la preparación de los catalizadores, ya que permite la formación de material carbónico “in situ” durante el proceso de activación, lo que posiblemente minimiza las interacciones metal-soporte y proporciona una mejor dispersión de la fase activa.
- Se puede inferir que el soporte no influye sobre la actividad de los catalizadores preparados debido a que no se observaron diferencias significativas en la reacciones de HDS de gasóleos de los catalizadores depositados sobre γ -alúmina y gel de sílice, por lo que se podría apreciar ausencia de interacciones entre la fase metálica y el soporte, obteniéndose un comportamiento similar a los catalizadores másicos.
- Se comprueba que el soporte utilizado sólo funciona como sostén del material carbónico y a su vez favorece la estabilidad de la fase metálica.
- Los catalizadores sintetizados exhibieron mayor actividad que el catalizador comercial de referencia en las reacciones de HDS de las cargas empleadas (HVGO yVGO), a pesar de que el catalizador sintetizado posee 3 veces menos cantidad de fase metálica que el catalizador comercial.

Capítulo VIII

Referencias Bibliográficas

- [1] <http://www.foronuclear.org/> febrero 2010
- [2] British Petroleum statistical 119hem. Junio (2008)
- [3] M.asif, t. Muneer el suministro de energía, su demanda y las cuestiones de seguridad para economías desarrolladas y emergentes 11,1387 (2007)
- [4] www.pdvsa.com. Febrero 2010
- [5] Petróleo y otros datos estadísticos; cuadragésima novena edición. PODE (2006)
- [6] Jue Lan T; N Shabbir; H. Gheewala, El Programa Conjunto de la escuela de postgrado de Energía y Medio Ambiente, de la Universidad Rey Mongkut de Tecnología Tailandia. (2008)
- [7] [http:// www. Nuclear Services Section, Government & Public Affairs, ANSTO](http://www.NuclearServicesSection.Government&PublicAffairs.ANSTO) Febrero 2010.
- [8] [http://www.miliarium.com/monografias/Construccion Verde/Energias](http://www.miliarium.com/monografias/ConstruccionVerde/Energias) febrero 2010
- [9] Hannes Weigt., The potential for fossil capacity replacement and cost saving 86, 1863 (2009)
- [10] Nazim Z.; Muradova.; T. Nejat Veziroglu 74,2922 (2009).
- [11] <http://www.monografias.com/trabajos/energiasalter/> febrero 2010.
- [12] <http://www.vtv.gov.ve/noticias-ciencia-y-salud/3028> febrero 2010
- [13] http://www.soberania.org/Images/guri_2031.jpg

- [14] Altafulla, J; Tesis doctoral. Universidad Central de Venezuela (2005).
- [15] Energy Conversion and Management 14–34 (2009).
- [16] http://www.portalplanetasedna.com.ar/petroleo_1.htm
- [17] <http://www.un.org/es/>
- [18] D.K. Ross.; Hydrogen storage: “The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars” (2006)
- [19] R. Huirache-Acuna.; M.A. Albiter B. C. Ornelas A.; “Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV)” (2006)
- [20] <http://www.epa.gov/fedrgstr/epa-air/2001/april/day-13/a8927.htm> abril (2010)
- [21] Topsoe, H; Clausen, B. S; Masoth, F. E; “Hidrotreating Catalysis Science and Technology”. Vol 11, Eds. Springer (1996).
- [22] Silvy, r.p, joilgas, 81(2002). shelley, s., 120hem..eng., 101, 67(1994).
- [23] Rincón, M., tesis especial de grado. universidad central de Venezuela (2007).
- [24] Simonovis, J tesis de grado. Universidad central de Venezuela, (2009)
- [25] Song, c., catal.today 86, 211-263 (2003).
- [26] López, J.A., Tesis de Maestría. Universidad Central de Venezuela, (2007).
- [27] Reinhoudt, H.R.; Troost, R.; Van Langeveld, A.D.; Sie S.T; Van Veen, J.A.R. y Moulijn, J.A., *Fuel Proc. Technol.*, 61, 133 (1999).
- [28] Kabe, T.; Aoyama, Y.; Wang, D.; Ishihara, A.; Qian, W.; Hosoya, M. y Zhang, Q., *Appl. Catal. A* 209, 237 (2001).
- [29] Breysse, M.; Djega-Mariadassou, G. S.; Pessayre, C.; Geantet, M.; Vrinat, G. y Lemaire, [M., *Catal. Today* 84, 109 (2003).
- [30] Ho, T.C., *Catal. Today* 98, 3 (2004).
- [31] Burwell, R.L., *J. Chem. Technol*, 370 (1974).

- [32] Van der Meer, Y. E.; Hensen, J.M.; Van Veen J.A.R. y Van der Kraan, A.M., *J. Catal.* 228 , 433 (2004).
- [33] Zuo, D. ; Li, D ; Nie, H. ; Shi, Y. ; Lacroix, M. y Vrinat, M. J., *Catal. A* 211, 179 (2004).
- [34] Cotton, A.;Wilkinson, G. “Química Inorgánica Avanzada”, Eds. Limusa. 1017-1018 (1999).
- [35] Tillero,D, Tesis Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela., (2011).
- [36] Karmer, P.C.J.; Rothenberg, G. Hydrotreating. Supplementary information for the course: Catalysis, Theory and Applications. (2004)
- [37] Hallie, H, “*Kentjen Catalysts Symposium*”, p. 58, Amsterdam, (1982)
- [38] Grange,P; Vanhaeren, X. *Catalysis Today* 36, 375-391(1997).
- [39] Delmon, B.; Barry, H.; Mitchell, P.C.H., *Int. Conf. On Chemistry and Uses of Molybdenum* (1979).
- [40] B. Delmon; P. Grange; in M. Farinha Portela (Ed.), *Proc. 2nd Conference on Industrial Catalysis*, p. 83. (1988).
- [41] Shiflett W.K.A., *Proc. 5th Int. Conf. AIChE.*, 11–14, 101–122 (2002).
- [42] Camacho, C., Tesis Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela (2008).
- [43] Leal,O; Bolivar C; Sepulveda,G; Molleja,G;Martínez and Esparroza,L.Us patent N° 5.087.5.97, Feb,11 (1995)
- [44] Silva Y., Tesis Doctoral (UCV). Síntesis de matrices Poliméricas Funcionalizadas para la preparación de Adsorbentes Complejos. Venezuela (1996).

- [45] Leal, O. Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Asociado. UCV. Venezuela. (1989).
- [46] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W., J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., *Nature* 359, 710 (1992).
- [47] Yanagisawa, T., Shimizu, K., Kato, C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, 988 (1990).
- [48] Tenatarov, *Chem (Fund)* 3, 154 (1984).
- [49] Schwars, J.; Contescu, C and Contescu, A, *Chem. Rev.* 95, 477 (1995).
- [50] Leal, O., Bolívar, C., Ovalles, C., García J. and Espidel Y., *Inorg. Chem. Acta*, 240, 183 (1995).
- [51] Huiling Zhao,Jun Hu.jianjun Wang"CO₂ Capture by the amine-modified mesoporous materials;Shanghi (2007)
- [52] Auza, J;Tesis especial de Grado, Universidad central de Venezuela (2009)
- [53] Spight,james.The chemistry and tehcnology of petroleum.Four Edition.taylor and francis Group (2007)
- [54] Isao Mochida;Kinya sakanishi,"Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalysts" catalysis volume 29 (1996)
- [55] Celine Fontaine, Yilda Romero, Antoine Daudin "Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline" France (2010)
- [56] E. Rodriguez, A. Jimenez, "Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization" catalysis volume 16 (2007)
- [57] L.P. Nielsen, S.V. Christensen, H. Topsøe, B.J. Clausen, *Catal. Lett.* 67 (2000)
- [58] J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Laegsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S.

Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, J. Catal. 221 510–522 (2004).

[59] Farag H, Mochida I, Sakanis K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes CoMo-based carbon and alumina catalysts. *Appl Catal: General*;194:147–57 (2000).

[60] Lipolis, L., Tesis doctoral ;Universidad Central de Venezuela (2010)

[61] A.M. Alsobaai, R. Zakaria, B.H. Hameed. Characterization and hydrocracking of gas oil on sulfided NiW. *J Catal*;693: 8-25 (2006)

[62] Paul Grange, Xavier Vanhaeren vb; Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges *Catalysis Today* 36, 375-391 (2007).

[63] Wang A, Wang Y, Kabe T, Chen Y, Ishihara A, Qian W. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts I. Sulfided Co–Mo catalysts. *J Catal*;199:19–29.(2009)

[64] V. Rabarahoela-Rokotovao, S. Brunet, G. Pérot, F. Diehl, *Appl. Catal. A: Gen.* 306;34–44.(2006)