

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO



MEJORAMIENTO DE FRACCIONES LIVIANAS DE CRUDO MEREY EMPLEANDO CATALIZADORES ARCILLO CARBONOSOS DE MOLIBDENO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Gil C. Marco J
Para optar al Título
De Ingeniero de Petróleo

CARACAS, ABRIL DE 2018

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MEJORAMIENTO DE FRACCIONES LIVIANAS DE CRUDO MEREY EMPLEANDO CATALIZADORES ARCILLO CARBONOSOS DE MOLIBDENO

TUTOR ACADÉMICO: Prof. René Rojas

TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Susana Pinto-Castilla

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Gil C. Marco J
Para optar al Título
De Ingeniero de Petróleo

CARACAS, ABRIL DE 2018

Caracas, Abril de 2018.

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el consejo de escuela de Ingeniería de Petróleo, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Marco Gil titulado:

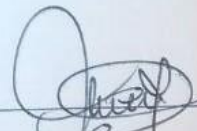
**“MEJORAMIENTO DE FRACCIONES LIVIANAS DE CRUDO MEREY
EMPLEANDO CATALIZADORES ARCILLOS CARBONOSOS DE
MOLIBDENO”**

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



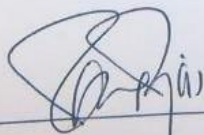
Ing. Richard Muñoz

Jurado



Ing. Francisco Yanes

Jurado



Lic. René Rojas

Tutor Académico



Dra. Susana Pinto-Castilla

Tutor industrial

DEDICATORIA

A la Señora Yulisbeth Carpio mi MADRE

A el Señor Jorge Torres mi PADRE

A mis hermanos Luis y Michel.

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer a tantas personas por la meta que estoy cumpliendo, que me da miedo no mencionar a alguna, si lo hago no es a propósito, es que son tantas que seguro olvido algún nombre.

El primer agradecimiento es a Dios por guiarme hasta llegar a esta etapa de mi vida profesional.

A mi madre la señora Yulisbeth Carpio quien ha sido mi guía y motor para llegar a la meta, al señor Jorge Torres mi papa, por siempre mostrarme palabras de apoyo cuando más las necesitaba, a mis hermanos Luis y Michel, este triunfo es para ustedes.

A mi amigo el señor Ronald Ramírez (poco pelos), por siempre estar allí y caminar conmigo en este tiempo tan importante, te debo mucho hermano.

Mis compañeros y amigos de la universidad, Carlos Hernández, Carlos Michinel, Braz, Rommina, Angélica, Wensy, Daniel Solaque, Gabriel de Abreu, Luis Quintero y mi amiga y casi hermana Roglis Ramos, porque iniciamos juntos y siempre estuvimos todos para todos.

A mis amigos Yennifer y Emmanuel, porque ustedes mejor que nadie conocen todos los tropiezos que sufrimos y aun así llegamos a la meta, siempre dándonos palabras de apoyo cuando más lo necesitábamos, por las noches sin dormir (estudiando), mis más sinceras gracias.

A la profesora Lebjulet Braganti (mi segunda mama), por ayudarme a ser un mejor profesional, por tus palabras de aliento, porque incluso estando lejos no dejas de estar pendiente de mí, muchísimas gracias lebju.

A la profe Magda Cuevas, por brindarme su amistad y demostrarme que encontramos amigos donde menos lo esperamos.

A mis tutores: el profesor Rene Rojas, por su paciencia y tiempo; a la Dra. Susana Pinto-Castilla por guiarme para que este trabajo pudiera realizarse, por introducirme a un mundo completamente nuevo como lo es la Catálisis, por abrirme las puertas al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas para poder realizar esta investigación, muchas gracias profes.

A los chicos de la U.C.G.D.Q, el T.S.U Eduardo Díaz, T.S.U Víctor Manrique, T.S.U Eleinne Severino, Lic. Jessica Rojas, Msc. Nelson Gomes, T.S.U Alfredo Fillipini, T.S.U Gabriela Añez a la Ing. Yraida Díaz y T.S.U. Brenda Gutiérrez del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies.

De INTEVEP a la Lic. Carmen Xegovia y Francisco por la destilación simulada, al Lic. Cesar Pazo por los análisis de azufre.

De la UCV al profesor Paulino Betancourt y Jorge Peñuela de la Facultad de Ciencias.

A los profesores de la de la escuela de Petróleo, por compartir sus conocimientos y ayudarme a tener una formación más integra. Muy especial a la prof Eliana Alvarado, aprendí mucho de usted profe.

No tendré palabras que describan mi agradecimiento a la máxima casa de estudio del país, la Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras, por formarme académicamente y como persona, infinitas gracias UCV.

Gil C. Marco J.

**MEJORAMIENTO DE FRACCIONES LIVIANAS DE CRUDO MEREY
EMPLEANDO CATALIZADORES ARCILLOS CARBONOSOS DE
MOLIBDENO**

Tutor Académico: Prof. René Rojas Tutor Industrial: Dra.Susana Pinto-Castilla

Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería de Petróleo.

Año 2018, 95 pág.

Palabras claves : Hidrotratamiento, catalizadores, propiedades fisicoquímicas

Resumen

En el presente trabajo se obtuvo mediante destilación atmosférica las fracciones livianas del crudo Merey, se determinaron sus características fisicoquímicas como: gravedad API, densidad, color ASTM, destilación simulada, contenido de azufre, contenido de agua. Fueron puestas a reacción en una unidad de hidrotratamiento en un reactor de lecho fijo a alta presión (30 atm) y una temperatura de 350 °C, con un flujo de alimentación de 0,25ml /min. Se utilizó como agente presulfurante disulfuro de carbono (CS₂), la reacción evaluada fue hidrodesulfuración HDS, los catalizadores usados en estas reacciones estuvieron compuestos por una fase metálica de molibdeno (Mo) y soportada en arcilla (vermiculita), se emplearon las siguientes series de sólidos MoS1-E3, MoS1-E4, MoS2-E3 y MoS2-E4, los primeros con un contenido metálico superior a los MoS2, también se realizó una reacción con un catalizador industrial, un blanco y una reacción con solo el soporte como catalizador. Al final del proceso catalítico se determinaron nuevamente las características fisicoquímicas de las muestras hidrotratadas, donde se concluyó que el catalizador MoS1-E3 fue el más eficiente, al evaluar la respuesta catalítica de la arcilla se mostró una preferencia hacia la hidrogenación más que a la remoción del azufre en las moléculas sulfuradas, por lo que se concluyó que la fase metálica fue la responsable de la conversión mostrada. La evaluación del sólido MoS1-E3 indicó resultados superiores a los mostrados.

incluso por el catalizador industrial. De donde se evidencia su potencialidad para ser usado en los procesos de mejoramiento de crudo pesado.

INDICE GENERAL

CONTENIDO	PÁGINA
AGRADECIMIENTOS.....	iii
RESUMEN.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	v
INDICE DE TABLAS.....	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	
1.1 Planteamiento del Problema.....	3
1.2 Objetivos.....	5
1.2.1 Objetivo General.....	5
1.2.2 Objetivos Específicos.....	5
1.3 Alcance de la Investigación	5
1.4 Justificación de la Investigación.....	6
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO	
2.1 El Petróleo en Venezuela.....	7
2.2 El Petróleo.....	8
2.2.1 Componentes de los Hidrocarburos.....	9
2.2.2 Composición química de los hidrocarburos.....	10
2.2.3 Compuestos heteroatómicos presentes en los hidrocarburos	10
2.2.4 Propiedades Básicas del Petróleo.....	14
2.3 Crudo Merey.....	17
2.4 Mejoramiento de crudo pesado y extrapesado.....	17

2.4.1 Desalación / Deshidratación.....	18
2.4.2 Destilación Atmosférica.....	18
2.4.2.1 Parámetros termodinámicos que afectan la destilación atmosférica	19
2.4.3 Hidrotratamiento (HDT).....	20
2.4.3.1 Hidrodesulfuración (HDS).....	21
2.4.3.1.1 Descripción del Proceso de Hidrodesulfuración.....	22
2.4.3.2 Catalizadores para hidrotratamiento.....	23
2.4.3.2.1 Catálisis.....	23
2.4.3.1.2.1.1 Catálisis Heterogénea.....	24
2.4.3.1.2.1.2 Catalizador.....	24
2.4.3.1.2.1.2.1 Partes de un Catalizador.....	25
CAPITULO III. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	28
CAPITULO IV METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
4.1 Tipo de Investigación.....	32
4.2 Diseño de la Investigación	33
4.3 Obtención de las fracciones atmosféricas.....	33
4.3.1 Deshidratación del crudo.....	33
4.3.2 Destilación atmosférica del crudo.....	34
4.4 Caracterización del crudo y de la fracción obtenida por el proceso de destilación.....	35
4.4.1 Destilación simulada.....	35
4.4.2 Determinación de la densidad de la fracciones.....	36
4.4.3 Gravedad API de las fracciones.....	37
4.4.4 Índice de color del corte ASTM D-1500.....	37
4.4.5 Viscosidad de la fracción de crudo.....	38
4.4.6 Calculo del factor K_{uop}	39
4.4.7 Contenido de Azufre	39
4.5 Catalizadores.....	41
4.5.1 Sistemas arcillo-carbonosos de molibdeno.....	41

4.5.2 Catalizador industrial.....	41
4.5.3 Corridas realizadas	42
4.6 Proceso de hidrotratamiento.....	42
4.7 Caracterización de la fracción después del proceso de hidrotratamiento	46
4.7.1 Índice de color ASTM D-1500.....	46
4.7.2 Densidad, gravedad API y gravedad específica.....	46
4.7.3 Destilación Simulada	46
4.7.4 Contenido de Azufre	46
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1 Caracterización de las fracciones de Crudo.....	47
5.1.1 Destilación Simulada del crudo Merey norma ASTM D-7169....	48
5.1.2 Densidad y Gravedad API.....	48
5.1.3 Destilación simulada de las fracciones de petróleo norma ASTM D-2887	50
5.1.4 Color ASTM.....	52
5.1.5 Factor de caracterización K_{uop}	52
5.1.6 Viscosidad de la fracción atmosférica.....	53
5.2 Caracterización de las fracciones después del proceso de hidrotratamiento	53
5.2.1 Densidad, gravedad API, gravedad específica.....	53
5.2.2 Color ASTM.....	54
5.2.3 Destilación Simulada	58
5.2.4 Factor caracterización K_{uop} para las fracciones atmosféricas..	62
5.2.5 Análisis discriminado de Azufre	63
5.2.5.1 Conversión del catalizador.....	63
5.2.5.2 Selectividad del catalizador.....	63
CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	67
6.1 Conclusiones.....	67
6.2 Recomendaciones.....	68

CAPITULO VII. REFERENCIA BIBLIOGRAFICAS	69
ANEXOS.....	75

INDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	PÁGINA
Figura N°1. Países con las mayores reservas probadas de crudo a nivel mundial.....	8
Figura N°2. Grupos que conforman los Hidrocarburos.....	9
Figura N°3. Compuestos Sulfurados	11
Figura N°4. Compuestos Aromáticos	12
Figura N°5. Compuestos Nitrogenados.....	13
Figura N°6. Esquema General de Mejoramiento de Crudo.....	18
Figura N°7. Destilación Atmosférica – topping.....	19
Figura N°8. Proceso de Hidrodesulfuración HDS.....	22
Figura N°9. Reacción química con y sin catalizador.....	24
Figura N°10. Equipo para la deshidratación de crudo por destilación.....	33
Figura N° 11. Destilación simple a presión atmosférica.....	34
Figura N°12.Densímetros Digitales (a) PAAR DMA-35 y (b) RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL.....	36
Figura N°13. Equipo para la determinación de color en productos derivados del petróleo ASTM D-1500	37
Figura N°14. Equipo para la determinación de viscosidad.....	38
Figura N°15. Esquema planta Operación proceso Hidrotratamiento Catalítico (HDS).....	46
Figura N°16. Grafica de (a) verdaderos puntos de ebullición del crudo Merey y (b) porcentaje de rendimiento de los diferentes cortes presentes en el crudo Merey.....	47
Figura N°17.Verdaderos puntos de ebullición de la fracción atmosférica	51

obtenida del crudo Merey	
Figura N°18. Porcentaje de volumen destilado para la fracción obtenida...	51
Figura N° 19. Escala de color ASTM D1500 con muestra de la fracción ...	52
Figura N°20. Escala de color ASTM D-1500 y muestra de la fracción obtenida del HDT con catalizador industrial	52
Figura N°21. Escala de color ASTM D-1500 y muestra de la fracción obtenida del HDT con catalizador MoS ₂ E4.....	57
Figura N° 22. Escala de color ASTM D-1500 y muestra de la fracción obtenida del HDT con catalizador MoS ₁ E3.....	58
Figura N°23. Escala de color ASTM D-1500 y muestra de la fracción obtenida del HDT con catalizador MoS ₂ E3.....	59
Figura N°24. Escala de color ASTM D-1500 y muestra de la fracción obtenida del HDT con catalizador MoS ₁ E4.....	59
Figura N°25. Escala de color ASTM D-1500 y muestra de la fracción obtenida del HDT con arcilla sin molibdeno (Mo).....	60
Figura N°26. Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción hidrotratada con todos los catalizadores.....	61
Figura N°27. Fracciones atmosféricas presentes en las muestras después de hidrotratamiento catalítico.....	62
Figura N°28. Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción hidrotratada con todos los catalizadores.....	63
Figura N°29. Fracciones atmosféricas presentes en las muestras después de hidrotratamiento catalítico	64
Figura N°30. Familias de compuestos sulfurados presentes en las muestras después del proceso de hidrotratamiento	66
Figura N°31 .Familias de compuestos sulfurados presentes en las muestras después del proceso de hidrotratamiento	67

INDICE DE TABLAS

CONTENIDO	PÁGINA
TABLA 1. Composición media del Petróleo.....	9
TABLA 2. Clasificación del Petróleo según su °API.....	16
TABLA 3. Clasificación de los crudos de acuerdo al factor Kuop.....	19
TABLA 4. Descripción de las familias sulfuradas discriminadas con el análisis de azufre	42
TABLA 5. Condiciones de operación para las reacciones de hidrotratamiento	44
TABLA 6. Resultados obtenidos de la determinación de propiedades físicas del crudo Merey y sus cortes	48
TABLA 7. Propiedades determinadas de la mezcla obtenida.....	49
TABLA 8. Factor K_{uop} para crudo Merey y su fracción atmosférica.....	55
TABLA 9. Propiedades determinadas a las muestras hidrotratadas con los catalizadores	55
TABLA 10. Factor K_{uop} para fracciones hidrotratadas.....	64
TABLA 11. Porcentaje de Conversión de Azufre.....	65

INTRODUCCIÓN

El petróleo constituye un recurso energético muy importante para el mundo actual, desde su descubrimiento la mayor parte de los esfuerzos para su explotación han estado orientados hacia los crudos livianos, por su abundancia y relativa facilidad de explotación. Sin embargo en la actualidad las mayores reservas de petróleo las constituyen los hidrocarburos pesados, estos crudos poseen características fisicoquímicas ($^{\circ}$ API, viscosidad, color, contenido de heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados) que los vuelven más difíciles de tratar que los crudos livianos.

En el caso de Venezuela, sus mayores reservas las constituyen los crudos pesados. Lo cual hace inherente el desarrollo de nuevas tecnologías que faciliten el tratamiento de estos hidrocarburos. Para el proceso de producción de crudo pesado, al ser estos altamente viscosos, se mezclan con un crudo de menor viscosidad y mayor gravedad API o se diluyen con nafta.

Una vez que el crudo es diluido, se somete a un proceso de destilación primaria para la obtención de fracciones más livianas de estos hidrocarburos, tales como nafta ligera y pesada, diésel, kerosene y gasóleo liviano.

Posterior a la obtención de estas fracciones primarias, son sometidas a una serie de complejos procesos tales como el hidrotratamiento que constituye uno de los tratamientos para la eliminación de compuestos orgánosulfurados, nitrogenados y aromáticos además de metales pesados de las corrientes en los mejoradores.

En función de ello, se estudió en el presente trabajo un proceso para el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de las fracciones atmosféricas obtenidas en el proceso de destilación primaria de un crudo Merey las cuales fueron llevadas a una unidad de hidrotratamiento a escala laboratorio. Se utilizaron diferentes sólidos catalíticos, conformados por sistemas monometálicos híbridos arcillos-

metalocarbonoso, para ser empleados como soporte de catalizadores constituidos por molibdeno.

La presente investigación se basó en la potencialidad de estos catalizadores para ser empleados en las unidades de hidrotreatmento de los mejoradores industriales.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El petróleo es una materia prima primordial en la industria de refinación, está constituido por una mezcla de hidrocarburos cuyas moléculas se componen de carbono e hidrogeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos tales como nitrógeno, oxígeno y azufre, metales como vanadio, níquel, hierro y cobre. Además contiene sedimentos orgánicos y agua [1].

En el caso de Venezuela, las mayores reservas están constituidas por crudos pesados y extrapesados, que son difíciles y costosos de producir y refinar [2]. Por sus características físicas y químicas tales como alta viscosidad, alto contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados (hierro, níquel, vanadio y cobre) deben ser llevados a procesos de mejoramiento. Además, estos elementos pueden quedar remanentes en los productos de refinación como contaminantes, debiendo ser removidos hasta niveles de concentración internacionalmente aceptables y comercialmente favorables [3].

Durante el mejoramiento del crudo se obtienen cortes más ligeros del petróleo (< 350 °C), como son: el gas combustible, gasolina de destilación, nafta ligera y pesada, kerosene, diesel, gasóleo atmosférico y residuo atmosférico [4]. Estas fracciones son sometidas a unos tratamientos catalíticos que buscan mejorar su calidad, dentro del cual destaca el hidrotratamiento (HDT).

Este tratamiento ha figurado como uno de los procesos catalíticos más eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos sulfurados, nitrogenados y aromáticos de las corrientes dentro del mejorador [5]. Los flujos de entrada que se manejan en este proceso son los hidrocarburos seleccionados de la destilación primaria, convirtiendo a los compuestos de azufre en sulfuro de hidrógeno, el cual se elimina de forma

gaseosa y en hidrocarburos desulfurados [4], todos estos compuestos son contaminantes ambientales y en la medida que las regulaciones ambientales sean más estrictas, las exigencias del hidrotratamiento serán mayores. Esto explica el gran aumento en el interés por los procesos y catalizadores de HDT en los últimos años y la aparición de nuevos catalizadores que ofrecen mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales [6].

De este proceso se desprende la siguiente interrogante ¿Es posible realizar un mejoramiento de las fracciones atmosféricas del crudo Merey utilizando catalizadores soportados en materiales arcillos-carbonosos de molibdeno?

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

Estudiar un proceso de mejoramiento de las fracciones atmosféricas de crudo Merey empleando catalizadores arcillo-carbonosos de molibdeno en procesos de hidrotratamiento.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar las características fisicoquímicas del crudo Merey tales como, ° API, densidad, destilación simulada y contenido de agua por destilación).
- Obtener las fracciones atmosféricas del crudo (kerosene, gasóleo atmosférico) mediante el proceso de destilación atmosférica y determinar sus características fisicoquímicas (° API, densidad, contenido de azufre, color ASTM).
- Evaluar las características fisicoquímicas de las fracciones sometidas al proceso de hidrotratamiento catalítico (°API, densidad, contenido de azufre, color ASTM).
- Comparar las características fisicoquímicas de las fracciones sometidas al proceso de hidrotratamiento respecto a las fracciones destiladas.
- Evaluar la respuesta catalítica de cuatro (4) sólidos constituidos por molibdeno (Mo) soportados en materiales arcillo-carbonosos y un catalizador comercial en reacciones de hidrotratamiento catalítico a alta presión en las fracciones obtenida.

1.3 ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

Los catalizadores han sido ampliamente utilizados en la industria de la refinación; sin embargo los catalizadores soportados en materiales arcillo-carbonosos de molibdeno no han sido empleados para el mejoramiento de las de las fracciones livianas de crudo, nafta, kerosene, diesel y gasóleo atmosférico. Específicamente, estos buscan mejorar las propiedades fisicoquímicas de las mencionadas fracciones durante el

proceso de hidrotratamiento a nivel de laboratorio bajo condiciones de alta presión, por ello se carece de referencia bibliográfica en nuestro país sobre la utilización de estos catalizadores en estos procesos. Los resultados que se obtengan contribuirán al desarrollo de nuevas tecnologías para la industria nacional.

1.4 JUSTIFICACION DE LA INVESTIGACIÓN

En el proceso de hidrotratamiento, la corriente o flujo de entrada está constituido por las fracciones provenientes de la destilación primaria, durante este proceso se busca eliminar los compuestos de azufre así como el contenido de metales pesados. La utilización de catalizadores arcillo-carbonosos de molibdeno para llevar a cabo este proceso con una mayor eficiencia, constituiría una mejora significativa en las propiedades fisicoquímicas de los productos resultantes de este tratamiento.

Este tipo de catalizadores son económicos y se pueden elaborar en el país, no se han empleado para este fin, lo cual de resultar exitoso el objetivo planteado, se estaría en presencia de un nuevo producto para uso comercial que pueda competir con los catalizadores existentes en el mercado, los cuales son importados y costosos.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

El petróleo constituye el recurso energético no renovable más importante en la actualidad. Se originó de la materia orgánica proveniente de los restos de plantas y animales de origen marino y terrestre, que fueron depositadas por corrientes fluviales y en menor proporción por el viento en cuencas sedimentarias [7,8]. La etimología de la palabra petróleo, petro = roca y oleo= aceite, gramaticalmente significa aceite de roca. Si este aceite se analiza para verificar su constitución química-orgánica, por contener el elemento carbono (C) en sus moléculas, se encontrará una extensa variedad de compuestos formados con el hidrógeno (H) denominados hidrocarburos [9].

2.1 El petróleo en Venezuela

Venezuela posee reservas probadas de crudo, que para el año 2015, se ubicaron en 300.878 MMBLS. La distribución de reservas por cuencas es la siguiente: 20.330 MMBLS Maracaibo - Falcón; 1.088 MMBLS Barinas - Apure; 279.117 MMBLS Oriental y 343 MMBLS Carúpano. La FPO Hugo Chávez forma parte de la cuenca Oriental y sus reservas son 270.703 MMBLS de crudo, de las cuales 2 MMBLS corresponde a gas húmedo, 76 MMBLS a crudo condensado, 1.609 MMBLS a crudo liviano, 1.202 MMBLS a crudo mediano, 8.299 MMBLS a crudo pesado y 259.515 MMBLS a crudo extrapesado [12].

La República cuenta con reservas probadas de gas natural que ascienden a 201.349 MMMPC (34.715 MMBPE) al cierre de diciembre 2015, de los cuales 64.916 MMMPC (11.192 MMBPE) están asociados a la FPO Hugo Chávez, razón por la cual se confirma que las arenas existentes allí no son bituminosas sino petrolíferas. Por otra parte, del total de reservas probadas de gas natural, 36.452 MMMPC (6.285 MMBPE) están asociadas a crudo extrapesado presente en la cuenca Oriental [12].

Con estas cifras Venezuela dispondría de las mayores reservas probadas de crudo en el mundo como se indica en la figura 1.

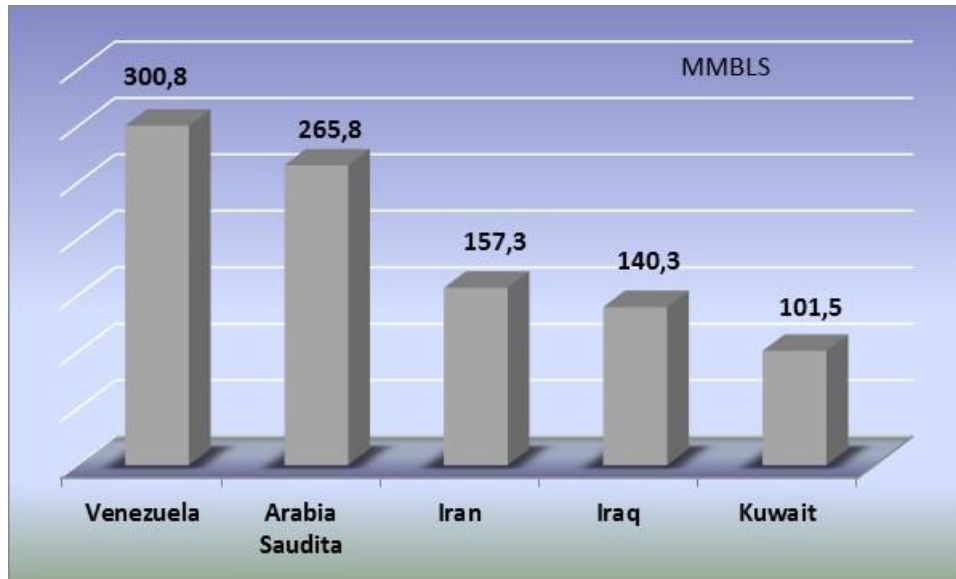


Figura N° 1. Países con las mayores reservas probadas de crudo a nivel mundial (Datos tomados de [4])

2.2 Petróleo

Constituye la materia principal de la industria de la refinación del petróleo, es un compuesto de origen orgánico, generalmente más denso que el agua de un olor fuerte y característico [13]. Está constituido por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, cuyas moléculas se componen de carbono e hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre (sulfuro de hidrógeno, mercaptanos R-SH, disulfuros y polisulfuros (RS-S-R)_n), ácidos nafténicos, compuestos órgano metálicos, además de contener sedimentos inorgánicos y agua [6,14]. En la y tabla 1 puede apreciarse la composición general de una muestra de petróleo:

Tabla N°1. Composición media del petróleo.

COMPONENTES	% PESO
CARBONO	84-87
HIDRÓGENO	11-14
AZUFRE	0-5
NITRÓGENO	0-0,2
OXÍGENO	0-0,5

2.2.1 Componentes de los hidrocarburos

Pueden definirse dos grandes grupos de hidrocarburos: alifáticos y cíclicos, dentro de los primeros se ubican los saturados e insaturados. Cuando todas las valencias de los átomos de carbono se comparten con otros átomos, es saturado; cuando hay falta de hidrógeno es insaturado y se pueden compartir dos y hasta tres valencias entre un átomo de carbono con otro átomo. Los hidrocarburos cíclicos, se dividen a su vez en dos grupos importantes naftenos y aromáticos [7]:

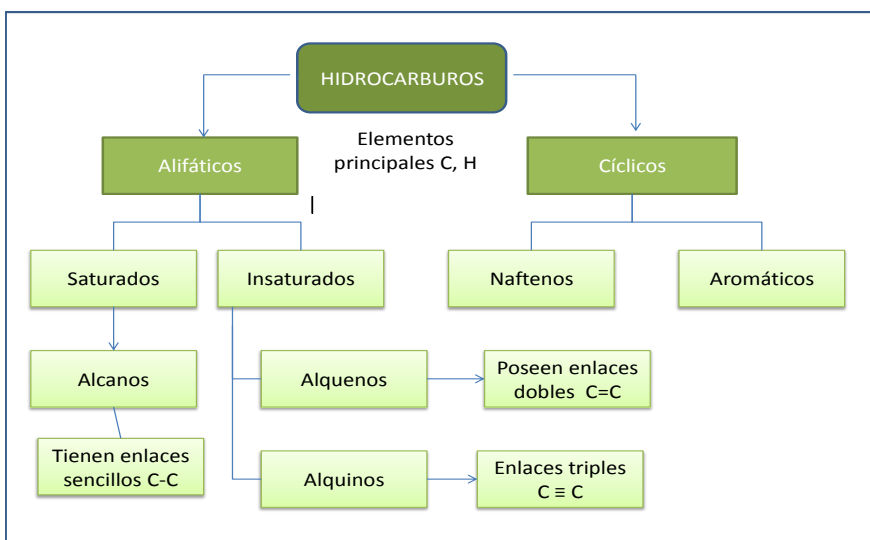


Figura N°2. Grupos que conforman los hidrocarburos (datos tomados de [15]).

2.2.2 Composición química de los hidrocarburos

Depende de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos. Su importancia radica en las características particulares que cada uno de estos elementos le añade al petróleo. Así pueden clasificarse en:

- **Parafínicos:** Su componente principal es la parafina. Son muy fluidos y de color claro. Se encuentran generalmente en Pensilvania, West Virginia y centro de los Estados Unidos [12,15].
- **Nafténicos:** Sus componentes principales son los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Son petróleos muy viscosos y de coloración oscura. Generan una gran cantidad de residuos tras el proceso de refinación. Generalmente contienen gran proporción de fracciones volátiles. Se encuentran generalmente en Perú, California y el Golfo de México [14,15].
- **Asfálticos:** Contienen gran cantidad de azufre y una cantidad relativamente alta de alquitrán y asfalto. Se pueden encontrar en México, Venezuela, California y el Caribe [15].
- **Mixtos:** Ciertos crudos tienen tan similares los contenidos de nafta, parafinas y asfaltos que resulta imposible clasificarlos en una sola de estas clases, ejemplos son: Kansas, Oklahoma y Texas [15].

Ningún crudo es netamente nafténico, asfáltico o parafínico en su composición química, sino que contienen proporciones de los otros tipos, caracterizándose por la predominancia del compuesto en mayoría [15].

2.2.3 Compuestos heteroatómicos presentes en el petróleo

- **Compuestos de azufre:** El azufre es el heteroátomo más abundante en el petróleo. Su concentración puede variar entre 0,1 y más del 8% en peso, puede estar presente en forma inorgánica (S elemental), ácido sulfhídrico H_2S , sulfuro de carbonilo (oxisulfuro de carbono) o formando parte de moléculas orgánicas (figura 3) tales como:

- Sulfuros, intercalándose en una cadena saturada $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$ (Propil pentil sulfuro) o como sulfuros cíclicos teniendo 4 o 5 átomos de carbono en el ciclo.
- Disulfuros, de formula general $\text{R-S-S-R}'$, presentes sobre todo en las fracciones ligeras.
- Tioles o mercaptanos, $\text{C}_n\text{-S-H}_{2n-1}$ (se encuentran en las fracciones de bajo punto de ebullición), en los que el hidrógeno ligado al azufre tiene carácter ácido.
- Tiofenos y sus derivados, presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de 250°C , constituyen un grupo importante de compuestos sulfurados. En estos el azufre se inserta en ciclos aromáticos [15].

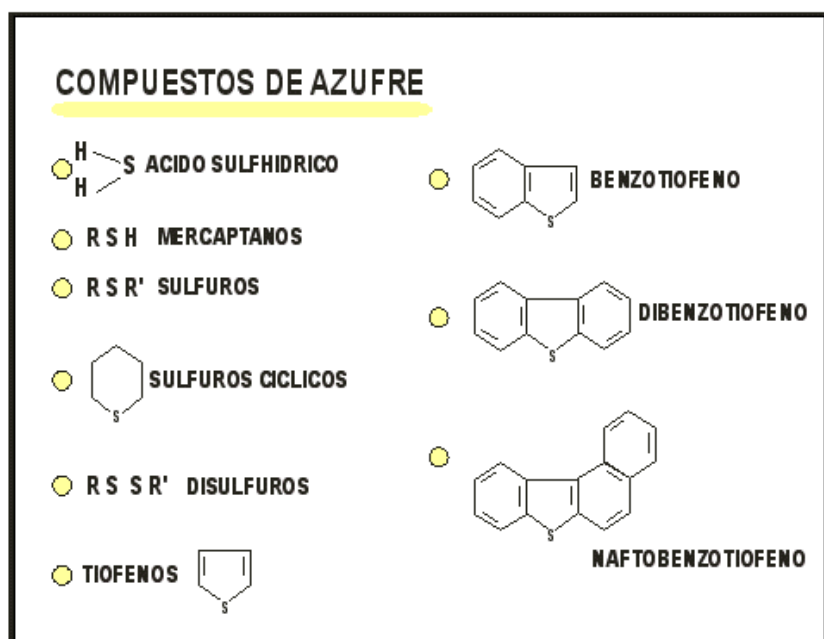


Figura N° 3. Diferentes grupos que conforman los compuestos sulfurados [18]

El conocimiento de estos productos es importante ya que son contraproductos por varios motivos: olor desagradable, producción de SO_2 durante el proceso de combustión, corrosión de las tuberías y envenenamiento de los catalizadores durante el proceso de refinación.

- **Compuestos aromáticos:** Están presentes en gran proporción en el petróleo. La presencia en su fórmula de uno o más ciclos, con tres enlaces conjugados (figura 4) les confiere notables propiedades. Así los compuestos como el benceno, tolueno, xileno son materias primas fundamentales en la industria petroquímica, mientras que sus homólogos superiores deterioran la actividad de los catalizadores por su capacidad de formar coque. Estos compuestos reciben este nombre debido a los olores intensos, generalmente agradables que presentan en su mayoría [15,18].

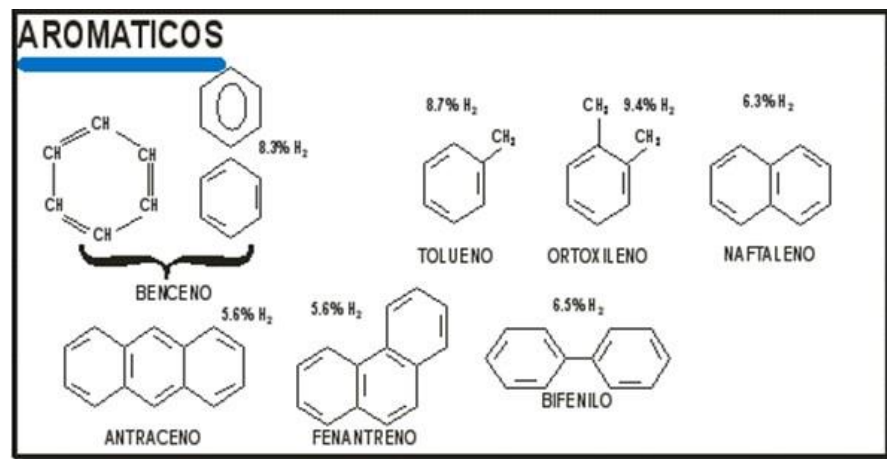


Figura N° 4. Diferentes grupos que conforman los compuestos aromáticos [18]

- **Compuestos Nitrogenados:** En los crudos, el nitrógeno se ubica principalmente en las fracciones de punto de ebullición superior a 250° C, estando especialmente concentrado en las resinas y asfáltenos [15]. Algunas de las estructuras características de estos N-compuestos se muestran en la figura 5.

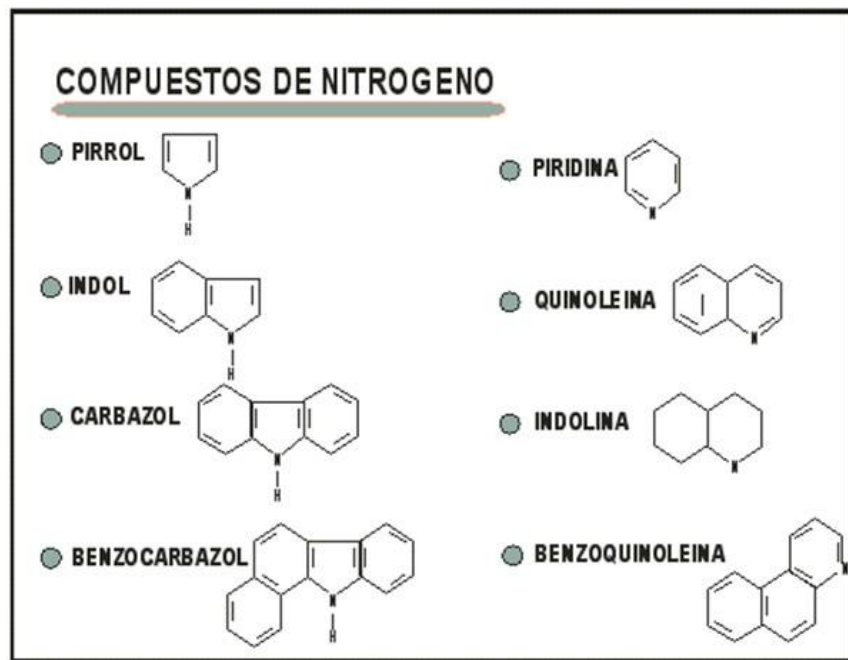


Figura. N° 5. Diferentes grupos que conforman los compuestos nitrogenados [18]

2.2.4 Propiedades básicas del Petróleo

Según sea el origen del petróleo, son diferente su composición y características , tener conocimiento de sus propiedades permite una diferenciación entre los crudos en términos de ligero o pesado según el valor de los grados API, rendimiento en destilación mediante su curva TBP y el contenido de azufre que permite una primera valoración en sus dificultades de procesamiento [5,19].

- Densidad Grados API: También llamada gravedad API (Instituto Americano de Petróleo), corresponde a una función especial de la densidad relativa (gravedad específica) a 60/60° F [5].

$$\circ \text{ } ^{\circ}API = \frac{141,5}{Sp.Gr_{60}^{60^{\circ}F}} - 131,5 \quad \text{Ecuación n}^{\circ}1$$

Esta determinación es aplicable al petróleo, productos de petróleo o mezcla de productos de petróleo y no petrolíferos manejados como líquidos, que tengan una presión de vapor Reid de 26 lb o menos [19]. La tabla 2 muestra la clasificación establecida del petróleo a partir de su gravedad API.

Tabla N°2. Clasificación del petróleo según su ° API [21]

Tipo de Crudo	Densidad (gr/cc)	Grados API
Livianos	0,83-0,87	>31,1
Medianos	0,87-0,92	22,9-31,1
Pesados	0,92-1,0	10-22,9
Extrapesados	>1,0	<10

- Contenido de Azufre: Se expresa como tanto por ciento en peso de azufre y varía desde menos de un 0,1% hasta más de un 5%. Los crudos con un contenido mayor al 0,5% de azufre requieren generalmente un procesado más extenso que los que poseen un contenido en azufre inferior. Al crudo con un alto contenido de azufre (mayor al 0,5) se le conoce como crudo amargo y al de menor contenido, como crudo dulce. Realmente no existe una línea divisoria clara entre los crudos dulces y amargos, sin embargo el valor señalado es el utilizado como criterio estándar [19,20].
- Punto de Fluidez: Es un indicador aproximado de la parafinidad y aromaticidad relativa del crudo, el punto de fluidez más bajo corresponde a un mínimo contenido de parafinas y a un máximo contenido en aromáticos.
- Viscosidad: Indica la resistencia que opone un fluido, en este caso el crudo, al flujo interno. Se obtiene por varios métodos y se le designa por diferentes valores de medición. Usualmente se expresa en poise o centipoise (0,01 poise), Stokes, aunque en ocasiones puede encontrarse este dato en segundo Saybolt Furol. La viscosidad es un parámetro especialmente importante para apreciar las posibilidades de bombeo de los productos y definir el tipo de

régimen en los conductos [8, 19,42]. Así se define la viscosidad cinemática y dinámica por la siguientes ecuaciones :

$$V_{1,2} = C * T_{1,2} \quad \text{Ecuación n}^\circ 2$$

Donde:

C: constante de calibración del viscosímetro ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$)

$T_{1,2}$: tiempo (s)

V: viscosidad cinemática ($\text{mm}^2 \text{seg}^{-1}$)

$$\mu = V * \rho * 10^{-3} \quad \text{Ecuación n}^\circ 3$$

Donde:

V: Viscosidad Cinemática ($\text{mm}^2 \text{seg}^{-1}$)

ρ : Densidad (kg m^{-3})

μ : Viscosidad dinámica (cp)

- Color: Por transmisión de la luz, los crudos pueden llegar a tener color amarillo pálido, tonos de rojo y marrón hasta llegar a negro. Los crudos pesados y extrapesados son negros casi en su totalidad, el crudo con alto contenido de cera son livianos y de color amarillo, incluso el condensado puede llegar a tener un color blanquecino, lechoso y a veces se usa en el campo como gasolina cruda [8].
- Olor: El olor de los crudos es aromático, como el de la gasolina, kerosene u otros derivados. Si el crudo contiene azufre tiene un olor fuerte y repugnante, si contiene sulfuro de hidrógeno, los vapores son irritantes, tóxicos y hasta mortales [8].
- Intervalo de destilación: El intervalo de ebullición del crudo, proporciona una premisa de los diferentes productos presentes. El tipo más útil de destilación se conoce como puntos de ebullición verdaderos (PEV, siglas en ingles TBP) y generalmente se refiere a una destilación realizada en un equipo que logra un grado de fraccionamiento razonable [19].

- Factor de caracterización Kuop: También conocido como factor de caracterización de Watson, parte del principio que la densidad está ligada a la relación H/C (por tanto a su carácter químico) y que su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de carbono.

Así se ha definido para los hidrocarburos puros que dependen únicamente de su punto de ebullición y de su densidad:

$$k_{uop} = \frac{\left(\frac{T}{1.8}\right)^{1/3}}{S} \quad \text{Ecuación n}^\circ 4$$

Siendo T la temperatura en kelvin y S la densidad relativa estándar a 60° F. para extender esta ecuación a mezclas más complejas de hidrocarburos, ha sido necesario introducir el concepto de temperatura media ponderada de ebullición calculada a partir de la destilación ASTM o TBP. La temperatura media ponderada se define a partir de la temperatura a la que destila el 10, 20, 50, 80,90 % del producto estudiado. En la ecuación del K_{uop} sustituirá a la temperatura de ebullición del compuesto. Se define de la siguiente forma:

- a) Para un crudo , la temperatura media ponderada (en volumen) es :

$$T = \frac{T_{20}+T_{50}+T_{80}}{3} \quad \text{Ecuación n}^\circ 5$$

- b) Para una fracción de petróleo, a partir de su curva de destilación ASTM la temperatura media ponderada (en volumen) es :

$$T = \frac{T_{10}+2T_{50}+T_{90}}{4} \quad \text{Ecuación n}^\circ 6$$

Donde T_i ($i= 10, 20, 50, 80,90$) representa la temperatura a la cual ha destilado un $i\%$ del producto. Este factor definirá, al igual que para los productos, el carácter químico de la fracción. Se trata de un indicador

bastante valioso y muy utilizado, aunque proporciona menos precisión que la obtenida por métodos más modernos [15,19 21].

La clasificación de los crudos según el factor Kuop se muestra en la tabla 3:

Tabla N° 3. Clasificación de los crudos de acuerdo al factor Kuop [15]

BASE	Kuop (ad)
Parafinica	> 12,2
Intermedia	11,45 – 12,2
Nafténica	10,5 – 11,5
Aromática	< 10,5

2.3 Crudo Merey

Es la denominación comercial de un crudo pesado de 16 ° API, producto de un proceso de mezcla de crudos del oriente de Venezuela. Por ser un blend pesado, el Merey 16 requiere una conversión profunda en el proceso de refinación [4].

2.4 Mejoramiento de crudo pesado y extrapesado

Son procesos desarrollados con la finalidad de incrementar las características fisicoquímicas de los crudos pesados y extrapesados como la gravedad API, contenido de azufre y metales pesados con el objeto de hacer más rentable la explotación de este tipo de crudo, a través de un crudo diluido con características de calidad superiores al crudo original [11]. El esquema general que describe los procesos que se llevan a cabo en los mejoradores, se muestra en la figura 6 :

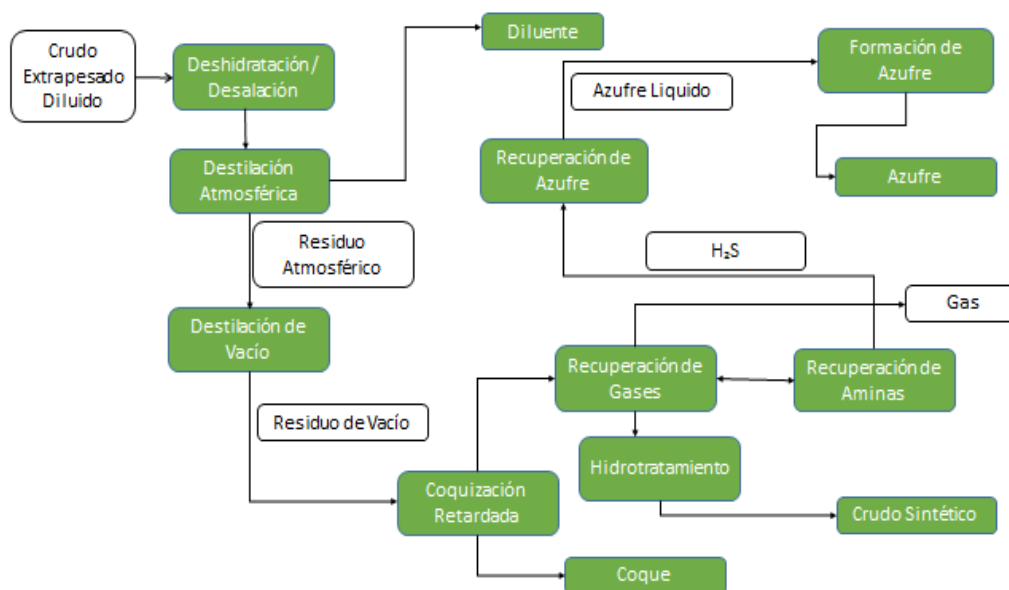


Figura N° 6. Esquema general de un proceso de mejoramiento de crudo pesado.
(Modificado de [11])

2.4.1 Desalación / Deshidratación

Constituyen los primeros tratamientos a los cuales se somete el crudo después de su extracción. El proceso de desalación consiste en lavar el crudo con agua limpia o fresca, esto permite extraer las sales (NaCl , KCl y MgCl_2) del crudo. Luego se remueve el agua (deshidratación) para dejar un crudo seco y de baja salinidad [15,16].

2.4.2 Destilación atmosférica

El proceso consiste en la separación de mezclas según el punto de ebullición de sus componentes. Vaporizando los hidrocarburos del crudo y luego condensándolos en cortes definidos. Modificando fundamentalmente la temperatura, a lo largo de la columna fraccionadora. Se utiliza para extraer los hidrocarburos presentes de forma natural en el crudo, sin afectar la estructura molecular de los componentes [22, 23,24]. Posteriormente el crudo se destila en diferentes fracciones adecuadas a su

utilización (Figura 7). Los principales productos de esta destilación son: nafta, diésel, kerosene, gasóleo atmosférico y residuo atmosférico [17].



Figura N° 7. Diferentes procesos que se llevan a cabo en el proceso de destilación atmosférica [18]

2.4.2.1 Parámetros termodinámicos que afectan la destilación atmosférica

Los parámetros termodinámicos que gobiernan la destilación son la temperatura y presión del sistema, por tal motivo se consideran como variables del proceso todas aquellas que puedan afectar el equilibrio entre las fases vapor-líquido [23]:

- **Temperatura de Transferencia:** Es la máxima temperatura a la que se eleva el crudo para vaporizarlo, el rendimiento en destilados depende de esta variable.
- **Presión de Trabajo:** Es la presión a la cual se produce la operación. Si bien afecta directamente el equilibrio líquido-vapor, generalmente se trabaja a la menor presión posible y por ende no se varía frecuentemente.

- Temperatura de Cabeza: Es la temperatura en la zona superior de la columna fraccionadora, se controla con el reflujo de cabeza, este reflujo es la fuente fría que genera la corriente de líquidos que se contactan con los vapores, produciéndose el equilibrio líquido vapor.
- Temperatura del Corte: Es la temperatura a la cual se realiza la extracción lateral de un combustible. Esta temperatura es controlada con el reflujo de cabeza y reflujo circulantes. Estos últimos tienen un efecto semejante al reflujo de cabeza y además precalientan el crudo.
- Inyección de Vapor: El vapor o (incondensables) en las fraccionadoras disminuye la presión parcial de los hidrocarburos, estableciendo nuevos equilibrios vapor-líquidos, favoreciendo la vaporización de los componentes más volátiles. Esto se aplica tanto en la columna fraccionadora principal como en los strippers de los cortes laterales [24].

2.4.3 Hidrotratamiento (HDT)

Es un proceso empleado para el mejoramiento de productos de petróleo el cual reduce los contaminantes presentes en los hidrocarburos [25]. Consiste en hacer reaccionar una fracción de petróleo (desde nafta ligera hasta residuo de vacío) con hidrógeno y en presencia de un catalizador, eliminando los heteroátomos (átomos diferentes al hidrógeno y carbono) presentes en las moléculas orgánicas, sin alterar notablemente el intervalo de ebullición de la carga inicial [26,27]. A grandes rasgos el proceso podría resumirse en tres etapas importantes:

- a. Hidrogenación de compuestos olefínicos y aromáticos policíclicos.
- b. Hidrogenólisis de moléculas orgánicas con enlaces C-S, C-N, C-O, C-M (M: metal).
- c. Ruptura del enlace que contiene al heteroátomo [29].

Dependiendo de la naturaleza del heteroátomo, el respectivo proceso puede ser denominado de diferente manera, así para el enlace C-S se llama hidrodeshulfuración

(HDS), enlace C-N hidrodeshidrogenación (HDN) y para enlaces C-M (M: metal) se denomina hidrodeshidrogenación (HDM) [28].

2.4.3.1 Hidrodeshidrogenación (HDS)

Es el proceso establecido para la eliminación de compuestos de azufre. En este proceso el compuesto orgánico reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador, eliminando el azufre en forma de H₂S, según el siguiente esquema de reacción [25,31].



Donde:

C_xH_yS: Compuesto orgánico de azufre

C_xH_{y+n}: Compuesto orgánico desulfurado

El nivel de desulfuración depende de varios factores pudiendo mencionarse; la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), la selectividad y actividad del catalizador utilizado (concentración y tipos de sitios activos, propiedades del soporte), las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno) y el diseño del proceso [30].

En general, la remoción de azufre se encuentra entre el 90 y 95 % de eficiencia. En lo que respecta al tipo de compuestos, los alifáticos y no heterocíclicos (tioles, sulfuros y disulfuros) son altamente reactivos, no presentan resistencia a la HDS y pueden ser removidos completamente de las fracciones de petróleo sin mucha dificultad y de forma exotérmica con el hidrógeno. Mientras, los compuestos aromáticos y poliaromáticos sustituidos que incluyen: tiofeno, benzotiofenos y

dibenzotiofenos, presentan una baja reactividad y son difíciles de remover, esta tendencia aumenta si la molécula contiene grupos alquilo adyacentes al átomo de azufre (efecto estérico) [26, 30,33].

2.4.3.1.1 Descripción del Proceso de HDS

En una simplificación del proceso industrial, la carga es presurizada por arriba de la sección del reactor, es mezclado con gas caliente recirculado y precalentado a la temperatura de entrada del reactor. La carga caliente y el gas recirculado se ponen en contacto con el catalizador dentro del reactor a una temperatura entre 290° y 455°C, los intercambiadores de calor son utilizados para enfriar el efluente del reactor. El líquido desulfurado que se obtiene como producto, es separado del gas de recirculación a una presión menor que la correspondiente a la sección del reactor. El sulfuro de hidrogeno y algunos hidrocarburos ligeros son removidos del gas de recirculación [26]. Un esquema típico del proceso de desulfuración de nafta se muestra en la figura N°8.

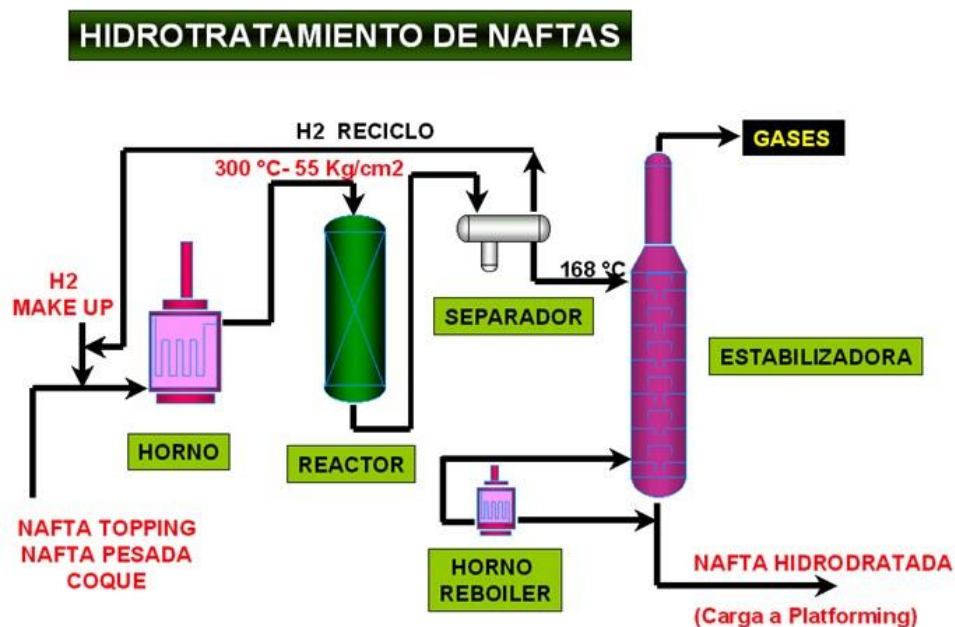


Figura N° 8. Esquema general del proceso de hidrodesulfuración de naftas [32]

2.4.3.2 Catalizadores para hidrotratamiento

El proceso de hidrotratamiento de cualquier fracción de petróleo, debe realizarse mediante la ayuda de un catalizador, por lo tanto se hace imprescindible describir algunos aspectos importantes sobre la catálisis, así como del catalizador empleado y las bases teóricas que soportan el estudio.

2.4.3.2.1 Catálisis

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. Ocurriendo la aceleración de una reacción química por la influencia de sustancias que, sin modificarse, pueden crear un camino alternativo, termodinámicamente posible, donde la interacción de los reactivos sea más eficiente [29,34]. Una reacción química puede llevarse a cabo por varias etapas elementales, durante las cuales reaccionan moléculas de reactivo, cada etapa tiene una velocidad asociada y la velocidad global de la reacción es determinada por la etapa más lenta. Cuando una reacción química es catalizada, la etapa elemental más lenta (en ausencia del catalizador) es sustituida por varias etapas elementales más rápidas (menos energéticas). De esta manera la reacción se lleva a cabo por un nuevo camino a través de varias etapas elementales con menor energía de activación [28], como se muestra en la figura N°9

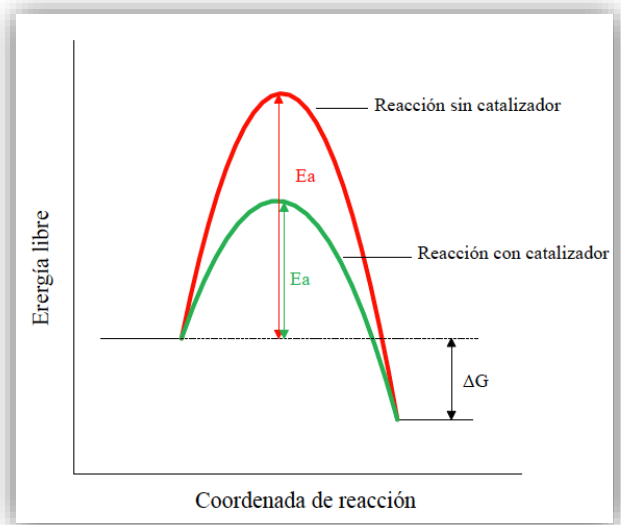


Figura N° 9. Proceso de una reacción química con y sin catalizador [32]

La catálisis se puede clasificar en dos grandes grupos dependiendo de las fases de las sustancias reaccionantes con respecto al catalizador, estas son: homogénea y heterogénea.

2.4.3.2.1.1 Catálisis Heterogénea

El catalizador forma una fase distinta a los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación, generándose de esta manera dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. Para la reacción química, al menos uno de los reactivos debe ser absorbido químicamente. Habitualmente el catalizador es un sólido mientras que los reactivos son líquidos o gases [27,35].

2.4.3.2.1.2 Catalizador

Es aquella sustancia (compuesto o elemento) capaz de acelerar una reacción química permaneciendo el mismo inalterado. Su función es disminuir la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar los productos, de manera que logran acelerar una reacción química, dirigiéndola hacia la obtención de productos

específicos e incluso reducir las reacciones colaterales [27,29]. Para ello, se requiere que el catalizador cumpla con las siguientes propiedades [31]:

- Que sea activo; es decir, con buena velocidad de reacción, para aumentar la transformación de la molécula.
- Selectivo, para obtener buenos rendimientos del producto deseado.
- Estable a lo largo de la reacción.

Entre las características más importante de un catalizador se encuentran:

- No puede actuar en reacciones termodinámicamente inviables.
- Para una reacción en equilibrio el catalizador no debe modificar el valor de la constante de equilibrio, como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa. En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa.
- El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad del proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.
- El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo en lapsos cortos de tiempo se puede decir que permanece inalterado [27,28].

2.4.3.2.1.2.1 Partes de un Catalizador

Los catalizadores heterogéneos están constituidos generalmente por diferentes elementos que cumplen funciones específicas en su respuesta catalítica [29]:

- Fase Activa: Es la responsable de la actividad catalítica, puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo se caracteriza porque ella

sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarles buenas propiedades mecánicas [31].

- Soporte: son sustancias generalmente inactivas, que al incorporarlas en los catalizadores, logran conferirles resistencia a las condiciones de reacción (estabilidad térmica, resistencia mecánica y dureza) [29]. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área específica elevada. Debe considerarse la interacción entre el soporte y la fase activa, a fin de seleccionar uno cuya interacción sea favorable entre ambos, para el proceso catalítico [28,31]. La forma física puede ser en esferas, extrudados, pellets, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal.
- Promotor: son sustancias químicas que se adicionan en pequeñas proporciones al soporte o a la fase activa, para mejorar su actividad, selectividad y estabilidad. Poseen muy baja o ninguna actividad catalítica por si solos, pero al acompañar a la fase activa, forman uniones sinérgicas [29,31].

En la industria petrolera, en especial para las reacciones de HDT, los catalizadores heterogéneos son ampliamente usados. Consisten por lo general de molibdeno soportado sobre un material de gran área superficial, comúnmente γ -alúmina, promovido por cobalto o níquel. Estos catalizadores son activos en estado sulfurado, siendo sulfurados, en algunos casos, con la corriente de alimentación que contiene azufre [25,36]. La actividad de estos catalizadores en los procesos de hidrotratamiento ha sido motivo de extensas investigaciones, debido a la importancia de su aplicación para remover azufre, nitrógeno, oxígeno e incluso metales del petróleo y sus derivados [36]. La selección de los catalizadores dependerá del objetivo del proceso y de la naturaleza de la carga; es así que los catalizadores Co-Mo son selectivos para la remoción de azufre, mientras que los de Ni-Mo son

selectivos para la remoción de nitrógeno y para las reacciones de hidrogenación. Para una carga de nafta, kerosene, diésel, gasóleo atmosférico y gasóleo de vacío el catalizador tiene un tiempo de vida de 3 a 4 años [16].

CAPITULO III

ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

El gran desarrollo de la industria química y en particular de la petroquímica, se debe principalmente a los procesos que son llevados a cabo de forma catalítica. Se han desarrollados numerosos catalizadores para llevar a cabo el proceso de hidrodesulfuración (HDS) en fracciones de petróleo, con la finalidad de reducir el contenido de azufre en estas fracciones, el cual es altamente tóxico, corrosivo y contaminante ambiental (problemas de salud, lluvia ácida, etc.).

Para países como Venezuela, el cual depende básicamente de su renta petrolera y es poseedor de las mayores reservas de petróleo extrapesado en el mundo, se hace primordial la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores cada vez más eficientes, con la finalidad de poder mejorar la respuesta de los procesos catalíticos aplicados a estos crudos.

Ahora bien, es importante tomar en cuenta las investigaciones bibliográficas que se han desarrollados sobre los procesos antes mencionados, de esta forma se presentan algunos trabajos previos con respecto a el estudio de los catalizadores de molibdeno en el mejoramiento de crudos.

- Morales A. Salazar J, Mata A. Rosa Brussin M. (1987). “**EN LA RAMA DE LA CATÁLISIS**” [37]. En este trabajo se muestran los resultados de la actividad catalítica de la arcilla (Clorita-Caolinita) para las principales reacciones que ocurren en un petróleo pesado durante el proceso de hidrotratamiento: HDM, hidrocrqueo y HDS. Las pruebas de actividad catalítica fueron realizadas en un sistema de flujo continuo con reactor de lecho fijo. Los resultados de actividad para las reacciones de HDM, HDS y HC (hidrocrqueo) en función del tiempo de uso del catalizador A2 (producto de tratar la arcilla con H_2SO_4 y calcinada a 550°

C), permitieron un aumento de la gravedad de 12 a 18 (°API) y una disminución de la viscosidad cinemática de 630 a 30 cSt. a 60°C. Una disminución de 30 por ciento en el contenido de Carbón Conradson y azufre mientras que el vanadio disminuyó en un 70 %, el níquel y los asfáltenos disminuyeron en un 50%, el nitrógeno en 25 % y el residuo de vacío disminuyo en un 32%.

- Colín L. José A. (1997). **“HIDROTRATAMIENTO DE COMPUESTOS AROMÁTICOS CON CATALIZADORES Ni-Mo-S SOPORTADOS EN ARCILLAS PILAREADAS CON CATIONES DE Al Y Zr”** [38]. En el cual se sintetizó una arcilla con oligómeros de aluminio y zirconio, los soportes se impregnaron mediante la técnica de humedad incipiente con molibdeno como fase activa, a su vez se prepararon mediante impregnación secuencial catalizadores de Ni-Mo con una relación molar igual a 0,3. De la misma manera se prepararon catalizadores soportados en alúmina por la misma técnica de impregnación y con el mismo contenido de molibdeno, para tener una referencia de comparación en la actividad. Se realizó la evaluación catalítica de los sistemas MoS₂ y Ni-Mo-S soportados tanto en arcillas pilareadas como en alúmina en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Adicionalmente, se probaron catalizadores a base de MoS₂ en la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno, concluyendo que la hidrodeshulfuración fue 50 % mayor para los catalizadores soportados en PILC-Al y 25 % mayor para catalizadores de Al₂O₃ que en los catalizadores de MoS₂/PILC-Zr. Se observó un aumento en la actividad por la incorporación del promotor de níquel en la hidrogenación de naftaleno, para todos los catalizadores sintetizados.
- Rincón Maritza (2007). **“ACTIVIDAD DE CATALIZADORES W Y Ni-W SOPORTADOS POR SEPIOLITA EN EL HIDROTRATAMIENTO DE FRACCIONES DE CRUDO”** [39]. En este trabajo se sintetizaron catalizadores en base a Ni-W por el método de intercambio iónico, se estudió el comportamiento en el hidrotratamiento del HVGO e hidrodeshulfuración del

dibenzotiofeno. Los sólidos preparados se caracterizaron mediante la técnica de espectrometría IR, Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Transmisión, análisis textural, análisis termogravimétrico y medida de la densidad del HVGO sometido a HDT. La actividad de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno fue obtenida mediante el uso de cromatografía de gases. Los valores de actividad catalítica en las reacciones con catalizadores en base a W-Ni con una relación atómica $R > 0,4$ y una carga metálica de 4% p/p, fue aproximadamente 30% mayor que la actividad del catalizador comercial KF7571,5E CoMo con una carga metálica del 13%. Se observó una selectividad hacia los productos desulfurados en la reacción de HDS del dibenzotiofeno. En función de ello se plantea que el mecanismo estuvo dirigido hacia la hidrodesulfuración directa, con la posible existencia de un mecanismo de reacción que implica la intervención de H^* , provenientes probablemente de un proceso de Spill-over, facilitado por el NiS altamente disperso.

- Mijares K. Rafael E. (2011). ***“CORRELACIÓN ENTRE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HDS DE TIOFENO Y TIPO DE CATALIZADOR”*** [40]. A través de la síntesis de catalizadores de Ni-Mo, Mo, vanadio soportado, niobio-molibdeno y níquel. Se describe mediante el uso de grafica de correlación, por cada característica del catalizador, el efecto del metal escogido, así como de diversos pretratamientos sobre la constante de velocidad de reacción para cada catalizador y se observó una mayor actividad catalítica para los catalizadores de molibdeno, así como un efecto positivo sobre la constante de velocidad de reacción de los catalizadores al ser sometidos a tratamientos de carburación y nitruración.

- Provenzano Maximiliano. (2011). ***“ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA , ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN CATALIZADORES EN BASE A Fe-Mo y Fe-W SOPORTADOS Y ACTIVADOS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS DE AZUFRE EN EL HIDROTRATAMIENTO DE FRACCIONES DE CRUDO”*** [41]. Se sintetizaron catalizadores en base a FeMo y FeW depositados sobre SiO₂ modificado con γ -aminopropiltriétoxosilano (GAPS), se caracterizaron mediante las técnicas: análisis termogravimétrico, Microscopía Electrónica de Transmisión, Espectroscopía Mössbauer y actividad en la hidrodesulfuración. Se estudió el comportamiento de los catalizadores en las reacciones de hidrotratamiento de la fracción de crudo HVGO, comparándolo con el catalizador comercial KF-757, mediante el estudio de la actividad catalítica para la reacción de hidrodesulfuración. Se determinó la cantidad de azufre presente en las cargas antes y después de la reacción de HDS mediante la técnica de cromatografía de gases, se pudo constatar que en la mayoría de los casos, los catalizadores preparados fueron más activos que el catalizador comercial y se aprecian cambios notables en las propiedades físicas y químicas de los productos en la reacción de HDT, esto se determinó evaluando varias propiedades físicas como densidad, viscosidad y gravedad API de los productos de reacción.

CAPITULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La investigación está definida como una actividad encaminada a la solución de problemas. Su objetivo consiste en hallar respuestas a preguntas mediante el empleo de procesos científicos. En este sentido se identifican tipos y diseños de investigación [42].

4.1 Tipo de investigación

Según la clasificación de Dankhe una investigación puede ser exploratoria, descriptiva, correlacional o explicativa. La investigación desarrollada en el presente trabajo especial de grado, de acuerdo a la clasificación antes descrita, consiste en un estudio de tipo explicativo [43]. La investigación explicativa se enfoca en buscar el porqué de los hechos mediante el establecimiento de relaciones causa-efecto. En este sentido los estudios explicativos pueden ocuparse tanto de la determinación de la causa (investigación post facto) como de los efectos (investigación experimental), mediante la prueba de hipótesis. Sus resultados y conclusiones constituyen el nivel más profundo de conocimientos [42].

También permite clasificarla como descriptiva, esto debido a que busca caracterizar un hecho o fenómeno, con el fin de establecer su estructura o comportamiento. Los resultados de este tipo de investigación se ubican en un nivel intermedio, en cuanto a la profundidad de conocimientos se refiere.

Para el caso de la presente investigación, se busca probar si los catalizadores arcillo-carbonosos de molibdeno pueden mejorar las propiedades físicas y químicas de la fracción de petróleo en estudio.

4.2 Diseño de la investigación

Es la estrategia general que adopta el investigador para responder al problema planteado [42]. En atención al diseño, la investigación se clasifica en: documental, de campo y experimental.

El presente trabajo está basado en un diseño de tipo experimental, el cual consiste en someter a un objeto o grupo de individuos a determinadas condiciones, estímulos o tratamientos (variable independiente), para observar los efectos o reacciones que se producen (variable dependiente)[44]. En esta investigación la variable independiente se corresponde con los catalizadores ya sintetizados y la variable dependiente, con los cortes de crudo generados.

4.3 Obtención de las fracciones atmosféricas

4.3.1 Deshidratación del crudo

El proceso consistió en precalentar la muestra hasta una temperatura de 80 °C, conectar el balón de 1 litro con la carga precalentada al equipo y aumentar la temperatura hasta 110 °C, esto con el propósito de asegurar la eliminación total del agua en la muestra (figura 10). En un balón de 500ml se recolecto el destilado, al presentar una cantidad apreciable de crudo se procedió a separarlo y añadirlo a la muestra inicial.



Figura N° 10. Equipo para la deshidratación en crudos por destilación

4.3.2 Destilación Atmosférica del Crudo

El ensayo consistió en colocar el crudo deshidratado en un balón de destilación, precalentarlo hasta 80°C. Para la generación de las fracciones de crudo por destilación simple (un solo plato), se procedió a instalar el balón en el equipo de destilación a una presión de vacío (3 – 5 mmHg), esto con el objeto de disminuir los puntos de ebullición de los componentes de la muestra, sin embargo se realizaron cálculos para la equivalencia de temperaturas a presión atmosféricas a las presiones de vacío señaladas. Con este método se obtuvo dos tipos de destilados, los cuales dependieron de los puntos de ebullición requeridos. El primero fue desde 200°C hasta 250°C (kerosene) y el segundo a partir de 250° hasta 343 °C (gasóleo atmosférico). La destilación se llevó a cabo por un periodo de 3 horas aproximadamente por carga, para un total de cuatro (4) cargas.

Al observar la poca cantidad de muestra obtenida se procedió a realizar una mezcla, la cual se definió como fracción atmosférica. La figura 11 muestra el equipo utilizado para el proceso de destilación.



Figura. N° 11.Equipo para el proceso de destilación simple a presión atmosférica

4.4 Caracterización del crudo y de la fracción obtenida por el proceso de destilación.

4.4.1 Destilación Simulada

Este proceso fue realizado bajo la norma ASTM D-7169 [45] para el crudo y ASTM D- 2887-16 [46] para la fracción, el cual suministra los puntos de ebullición de los diferentes compuestos presentes en la muestra.

4.4.2 Determinación de la densidad de las fracciones

Se realizó bajo la norma ASTM D-4052-16 utilizando un densímetro digital marca DENSITY-METER DMA35. A temperatura ambiente y luego se procedió a su corrección a la temperatura estándar para ensayos normalizados de 15 °C (Figura 12-a). Para la determinación de la densidad de la mezcla se utilizó un densímetro digital marca RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL (Figura 12-b).

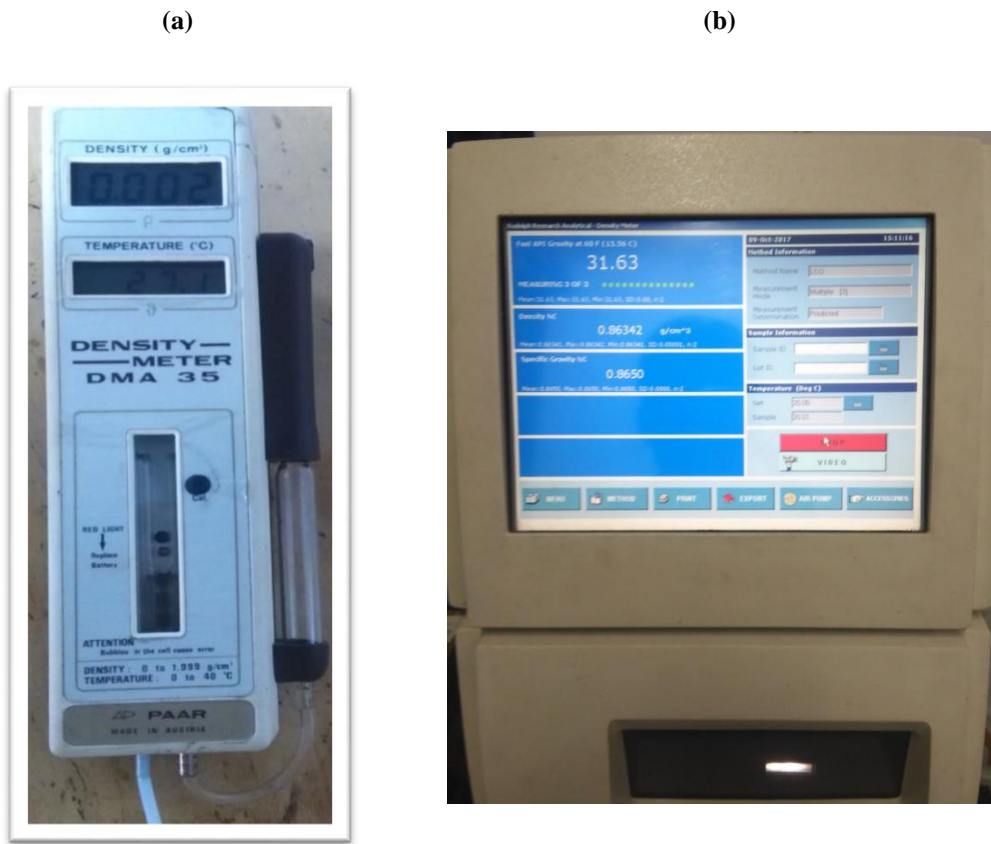


Figura N° 12. Densímetros digitales (a) PAAR DMA-35 y (b)RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL

4.4.3 Gravedad API de las fracciones

Haciendo uso de la ecuación N°1 y de la gravedad específica determinada a partir de la medición de la densidad a 15°C, se procedió a calcular el valor de gravedad API.

4.4.4 Índice de color del corte ASTM D-1500

La medición del índice de color se realizó haciendo uso del colorímetro marca FISHER COLORIMETER (Figura 13), bajo la norma ASTM D-1500 [47]. En dos tubos de ensayo se procedió a colocar una porción de la muestra y una cantidad de agua destilada de 50ml cada una. Se inspeccionaron bajo una fuente de luz artificial (diurna) dentro del colorímetro y se comparó el color con una serie de vidrios de colores patrón hasta determinar el vidrio que igualara mejor a la muestra.



Figura N° 13. Equipo para la determinación del color en productos derivados del petróleo Norma ASTM D-1500.

4.4.5 Viscosidad de la fracción de crudo

En este ensayo se utilizó un viscosímetro de OBBELOHDE (Figura 14), en el cual se agregaron 20 ml de muestra, posteriormente con una pera se realizó vacío hasta que el nivel de muestra estuviera en el aforo indicado. Utilizando un cronómetro se midió el tiempo de caída del corte entre los aforos del viscosímetro y se reportó el valor de tiempo en segundos, este proceso se realizó por triplicado. Aplicando la norma ASTM D-445,04 [48] se calculó la viscosidad cinemática y dinámica a la temperatura deseada utilizando las ecuaciones 2 y 3, para esta investigación se realizó la medición a 25 °C.



Figura N° 14. Viscosímetro capilar para la determinación de viscosidad dinámica.

4.4.6 Calculo del factor K_{uop}

Para la determinación del factor de caracterización de Watson, se determinó a través de las curvas de verdaderos puntos de ebullición (TBP) tanto para el crudo como para las fracciones obtenidas la temperatura del porcentaje de destilado requerido. Con el uso de las ecuaciones n°5 y n°6, se calculó la temperatura media ponderada, posteriormente utilizando la ecuación n° 4 se determinó el valor del factor K_{uop} .

4.4.7 Contenido de Azufre

Se realizó un análisis discriminado de azufre a cada compuesto sulfurado presentes en la fracción destilada, en contenido del mismo se determinó en partes por millón (ppm). A través de este análisis también se obtuvo el contenido de azufre total de la muestra. Este ensayo se realizó con el método de determinación de compuestos azufrados en fracciones pesadas del petróleo por cromatografía de gases con detección selectiva de azufre, el equipo necesito un volumen de muestra de 1 μ L, las condiciones iniciales de corrida fueron temperatura de 35 °C, presión = 4,33 psi, flujo de 1,877 ml/min con un tiempo de corrida de 76,5 min.

Las señales obtenidas en los diferentes cromatogramas, fueron agrupadas por familias de compuestos sulfurados, de ésta manera se obtuvo lo siguiente:

Tabla N° 4. Descripción de las familias sulfuradas discriminadas con el análisis de azufre.

Familia	Compuestos
INORGÁNICOS	Sulfuro de carbonilo, azufre elemental, sulfuro de hidrogeno.
SULFUROS	Disulfuro de carbono, dimetilsulfuro, etilmetilsulfuro, dietilsulfuro, difenilsulfuro, dipropilsulfuro, dibutilsulfuro, n-metildifenilsulfuro.
MERCAPTANOS	Metilmercaptano, etilmercaptano, n-propilmercaptano, isobutilmercaptano, n-butylmercaptano, n-hexilmercaptano, n-heptilmercaptano.
TIOFENOS	Tiofenos, n-metiltiofenos, C4-tiofenos, C3-tiofenos, C2-tiofenos.
TETRAHIDROTIOFENOS	Tetrahidrotiofenos.
BENZOTIOFENOS	Benzotiofenos, n-metilbenzotiofeno, n-dimetildibenzotiofeno, n-trimetilbenzotiofenos.
DIBENZOTIOFENOS	Dibenzotiofenos, n-metildibenzotiofenos, n-etildibenzotiofenos, n-trimetildibenzotiofenos
➤ 15 C	Compuestos con un contenido de carbono mayor a 15.

4.5 Catalizadores

4.5.1 Sistemas arcillo-carbonosos de molibdeno

Estos catalizadores fueron proporcionados por el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química – IVIC. Se empleó como soporte una vermiculita que fue dispersada en una solución de heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$. En cuanto al contenido metálico, se tomaron en consideración dos parámetros:

- (1) Mayor contenido de Mo (S1) - Las mismas cantidades atómicas de molibdeno incorporadas en un catalizador convencional de Co o Ni (4)-Mo (12)/ Al_2O_3 .
- (2) Menor contenido de Mo (S2) - La capacidad de intercambio catiónico de la arcilla empleada como soporte (3 %m/m).

Para representar estas variables se emplearán los códigos MoS1 y MoS2, respectivamente. En cuanto al tratamiento térmico, se incrementó la temperatura hasta alcanzar los 700°C , en un ambiente reductor/carburante, manteniéndola constante por 2 h (E3) o 1 h (E4). De esta manera se generaron los sistemas: MoS1-E3, MoS1-E4, MoS2-E3 y MoS2-E4.

La caracterización de estos materiales indicó que, en general, se formaron fases carburadas de Mo y en el caso del sistema MoS2-E3, se observó la formación de estructuras híbridas arcillo- carbonosos, encontrándose distribuido el metal entre los nanotubos [49].

4.5.2 Catalizador Industrial

Como patrón de referencia se empleó el catalizador industrial AERO 3A (3%Ni-15%Mo/ Al_2O_3), el mismo fue pulverizado y tamizado entre 30-60 mesh.

4.5.3 Corridas realizadas

Una vez que el sistema de reacción se puso a punto, se llevaron a cabo los diferentes ensayos con las condiciones de operación previamente descritas. Es así que se realizaron las siguientes corridas:

1. Blanco: A fin de corroborar que se estaba trabajando en condiciones de estado estacionario y que se podía despreciar la conversión que pudiera ocurrir por efecto térmico, se realizó una corrida completa sin colocar ningún tipo de catalizador en el lecho del reactor.
2. Arcilla: con el propósito de determinar si la conversión dada fue producto del soporte o de la fase metálica presente.
3. Catalizador Industrial: Los resultados obtenidos con el catalizador industrial fueron empleados como patrón de comparación, a fin de evaluar la potencialidad de los materiales de molibdeno preparados en el laboratorio.

Sistemas arcillo-carbonosos de molibdeno

4.6 Proceso de Hidrotratamiento (HDT)

Los ensayos de hidrotratamiento se llevaron a cabo en estado estacionario en una unidad de lecho fijo en modo de flujo descendente. En la figura 14 se muestra un esquema detallado de la planta utilizada a escala laboratorio.

Para ello, se colocaron 0,3 g de cada catalizador en un reactor de flujo continuo. El reactor fue cargado con carborundo (SiC) y lana de vidrio. El mismo se colocó en un horno que lo cubría completamente. Inicialmente, los catalizadores

fueron sometidos a un proceso de presulfuraron *in situ* por dos (2) horas a 350° C y presión atmosférica. Los ensayos catalíticos se realizaron de manera consecutiva, es decir se sometieron los catalizadores a procesos continuos de presulfuración y reacción. De ésta manera, la solución de disulfuro de carbono (CS₂) o la fracción atmosférica de crudo, ingresaron por la corriente 1 (C-1) al sistema, la cual fue recirculada mediante una bomba de pistón a alta presión hasta obtener la presión adecuada; dándole paso al reactor al abrir la válvula (V-3). La corriente 2 (C-2) permitió el ingreso del hidrógeno a la unidad mediante las válvulas V-4 y V-5, el cual es sometido a un control de presión, hasta alcanzar las condiciones de sulfuración o reacción, según sea el caso. Antes de entrar al reactor en la corriente 3 (C-3), se encuentra una válvula de seguridad (V-13) previendo cualquier sobrepresión en la alimentación del gas. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4 (C-4), la cual ingresa a un condensador y de allí es enviada a un separador de gases por la corriente 5 (C-5). Por el fondo del separador se envía una corriente 7 (C-7) para la recolección de los productos líquidos. La corriente 6 (C-6) sale del separador y transporta los productos finales hacia la válvula de aguja donde a su salida, se encuentra una división de la corriente de los productos, una parte va dirigida a un medidor de flujo y la otra hacia las trampas de NaOH para neutralizar los gases producidos (H₂S). Las condiciones de operación se muestran en la siguiente tabla:

TABLA N°5. Condiciones de operación para las reacciones de hidrotratamiento

Procesos	Sulfuración	Hidrotratamiento
Alimentación	CS ₂	Fracción Atmosférica
Concentración (% p/p)	15	-----
Temperatura (° C)	350	350
Presión (atm)	1	30
Flujo alimentación (ml/min)	0,04	0,025
Flujo H₂ (ml/min)	60	45

Es importante señalar que se recolectaron cuatro (4) muestras líquidas en intervalos de una (1) hora, además se utilizó heptano como solvente para limpiar el sistema una vez concluida cada reacción.

4.7 Caracterización de la fracción después del Proceso de Hidrotratamiento

4.7.1 Índice de color ASTM D-1500

En este ensayo se compararon las muestras obtenidas del proceso de hidrotratamiento con la escala de color que indica la norma ASTM D-1500.

4.7.2 Densidad, Gravedad API y gravedad Específica

Este procedimiento se realizó en el densímetro digital marca RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL. En el equipo se inyectó un volumen de muestra de 2 ml recolectada por cada hora y catalizador probado.

4.7.3 Destilación Simulada

Este ensayo se realizó bajo la norma ASTM D2887, se determinaron los diferentes puntos de ebullición de los componentes presentes en la fracción, así como determinar el porcentaje de rendimiento de los volúmenes asociados a cada muestra hidrotratada con los distintos catalizadores utilizados. Siguiendo la misma metodología usada para los ensayos realizados a la fracción sin hidrotratar y al crudo.

4.7.4 Contenido de Azufre

En este ensayo se realizó un análisis discriminado de azufre en las fracciones generadas después del proceso catalítico, se pudo determinar el contenido de azufre en partes por millón (ppm) asociado a cada molécula sulfurada presente en las fracciones. Según la metodología descrita en 5.4.3

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de las Fracciones de Crudo

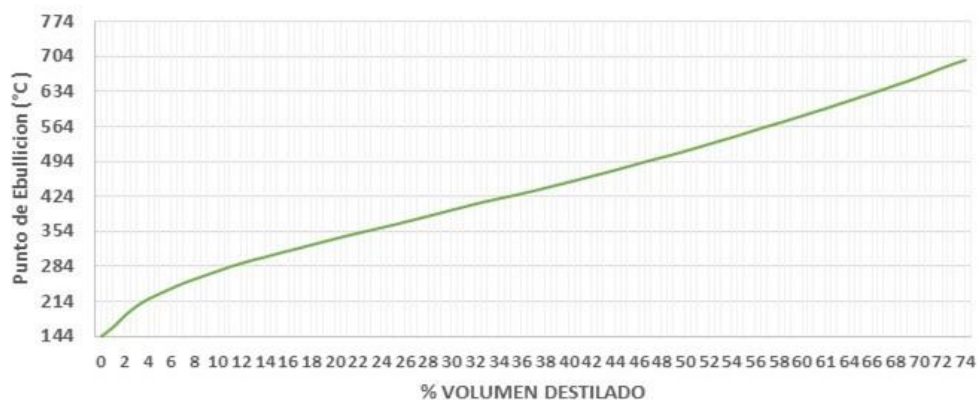
5.1.1 Destilación Simulada del crudo Merey

A través de este proceso se establecieron los intervalos de ebullición de las fracciones en el crudo Merey, construyéndose la curva de verdaderos puntos de ebullición (TBP, por sus siglas en inglés) que se aprecia en la figura 16-a, además de reportar el porcentaje de volumen destilado a obtener (Figura 16-b).

El volumen de destilado obtenido se calculó a partir de los porcentajes acumulados en función de la temperatura que se presenta en la figura N°16. Para esta investigación se utilizó un rango de temperatura entre (150-250) y (250°C-343°C), es decir, la temperatura a la cual destila lo que se denomina fracción atmosférica, obteniéndose un porcentaje de rendimiento del 7% y 14% respectivamente.

Es importante señalar que el volumen de destilado obtenido mediante el proceso de destilación atmosférica se correspondió al esperado teóricamente mediante la curva TBP.

A



B

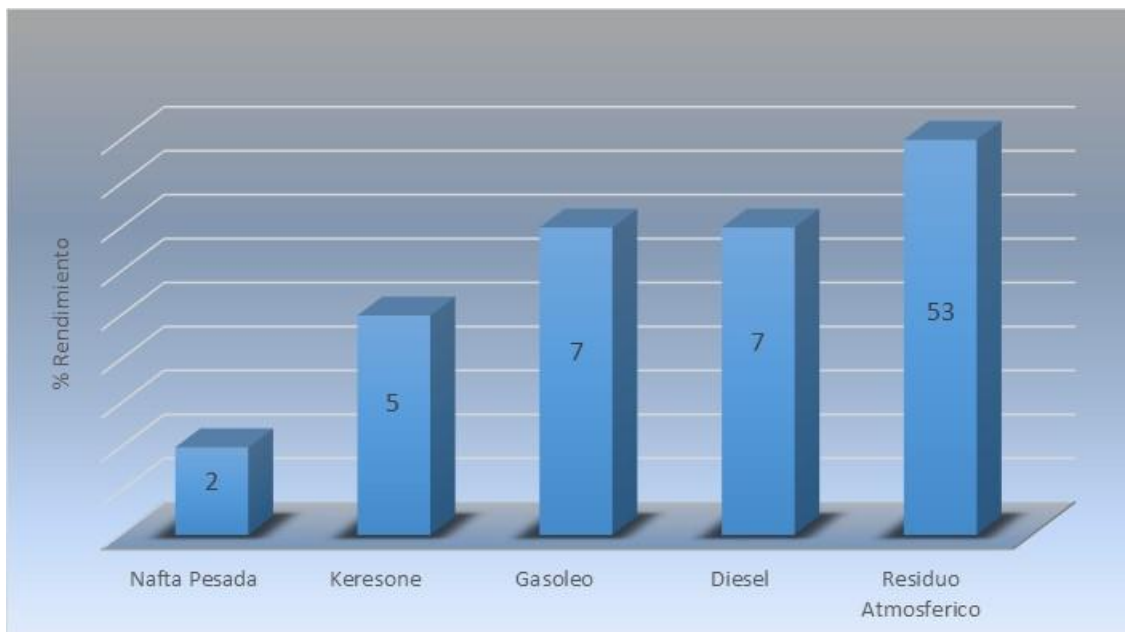


Figura N° 16. Gráficos de: a) Verdaderos puntos de ebullición del crudo Merrey (TBP) y b) porcentajes de rendimiento de los diferentes cortes presentes en el crudo Merrey.

5.1.2 Densidad y gravedad API

Estas pruebas se realizaron para cada fracción obtenida por el proceso de destilación atmosférica. Se realizaron un total de cuatro (4) cargas de crudo Merrey, las cuales fueron pesadas en una balanza; posteriormente se calculó la densidad y el volumen de

forma analítica. Al obtener los diferentes cortes por carga se procedió a determinar la densidad a la temperatura de trabajo, densidad a temperatura estándar y gravedad API, todos los resultados se resumen en la tabla N° 6.

Tabla N°6. Resultados obtenidos de la determinación de las propiedades físicas del crudo Merey y sus diferentes cortes

CARGA	1	2	3	4
Masa $\pm 0,01$ (g)	670,0	573,8	460,9	389,1
Volumen $\pm 0,001$ (ml)	698,99	598,45	480,74	405,87
Volumen de Destilado 7% $\pm 0,001$ (ml)	48,92	41,89	33,65	28,41
Volumen de Destilado 14% $\pm 0,001$ (ml)	97,85	83,78	67,30	56,82
Densidad $\pm 0,00001$ (g ml ⁻¹)	0,9588	0,9588	0,9588	0,9588
Densidad de Destilado 14% (g ml ⁻¹)	0,874 @28°C	0,872 @27,2°C	0,837 @26,4 °C	0,818 @ 26,1 °C
Densidad de Destilado 14% A 15 °C	0,8828	0,8803	0,8826	0,8820
Gravedad API 14%	28,7	29,2	29,1	29

Como se observa en la tabla N°6 los valores reportados de densidad y gravedad API de los cortes obtenidos para las diferentes cargas destiladas son valores muy

similares, además el porcentaje de rendimiento de los productos destilados fue 7% Y 14% respectivamente lo que ofrece una muy limitada cantidad de muestra, en función de ello se procedió a unificar los diferentes cortes para obtener una mezcla de productos finales, la misma fue denominada fracción atmosférica. Ahora bien, esta nueva muestra fue caracterizada de la misma manera que las fracciones previamente descritas. Los resultados de las propiedades físicas medida se ofrecen a continuación en la tabla N°7

TABLA N°7. Propiedades determinadas de la mezcla obtenida

PROPIEDAD	MEZCLA
Densidad (g ml⁻¹)	0,854 @20°C
Densidad de Destilado A 15 °C (g ml⁻¹)	0,861
Gravedad API 15 ° C	31,63
Gravedad Especifica	0,8674

5.1.3 Destilación Simulada de la fracciones

Con este ensayo se pudo conocer los intervalos de puntos de ebullición de los diferentes componentes presentes en el corte final obtenido.

De la figura 17 se puede observar un punto inicial de ebullición (PIB) de 136,3 °C y un punto final de ebullición de 445,9 °C. Además se conoce el rendimiento de los componentes presentes en la fracción.



Figura. N° 17. Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción atmosférica obtenida.

A partir de la figura 18 se observan los diferentes volúmenes obtenidos de las fracciones atmosféricas presentes en la muestra generada. Observándose un mayor porcentaje hacia los productos medios de la destilación (kerosene, diésel, gasóleo).

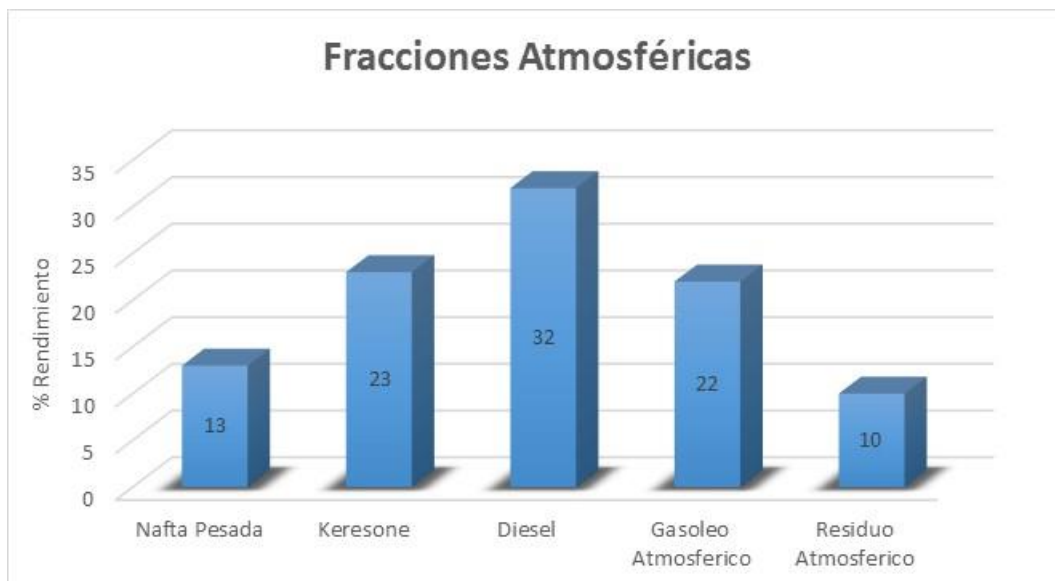


Figura N° 18. Porcentaje de volumen destilado para la fracción atmosférica obtenida.

5.1.4 Color ASTM

Para este ensayo se utilizó el método de prueba estándar para color ASTM D1500 para productos de hidrocarburos, el cual arrojó un valor de “ 1.ASTM COLOR”, recordando que esta escala varía desde un valor de 0,5 hasta 8, como muestra la figura N° 19.

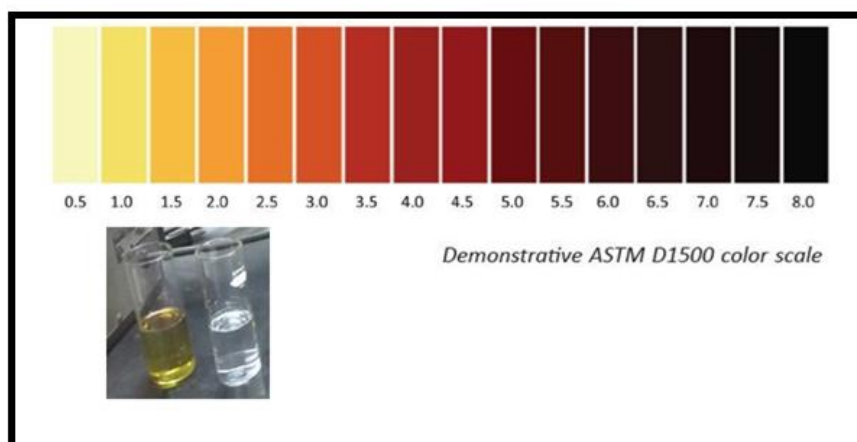


Figura. N°19.Escala de color ASTM D1500 con muestra de la fracción obtenida.(escala obtenida de [45])

De esta prueba se infiere que a mayor valor numérico en la escala, mayor será el porcentaje de impurezas y contaminantes presentes en el corte. Al obtener un valor bajo en el corte, la cantidad de contaminantes posiblemente sea menor, el color amarillo probablemente se deba a la presencia de compuestos sulfurados en la fracción.

5.1.5 Factor caracterización K_{uop}

A partir de la ecuación 4 y empleando los valores obtenidos de las ecuación 5 se calculó el factor de K_{uop} , tanto para el crudo Merey como para la fracción atmosférica obtenida (Tabla 8). De ésta manera puede apreciarse que se corresponde a un crudo de base aromática, manteniéndose la misma base en la fracción.

TABLA N° 8. Factor K_{uop} para crudo Merey y su fracción atmosférica

Fluido	Factor de K_{uop}
Crudo Merey	7,69
Fracción atmosférica	7,78

5.1.6 Viscosidad de la fracción atmosférica

De los cálculos realizados se determinó una viscosidad cinemática $\mu=3,3040 \text{ mm}^2 \text{ seg}^{-1}$ y una viscosidad dinámica $\eta = 2,844 \text{ cp}$.

5.2 Caracterización de las fracciones después del hidrot ratamiento

5.2.1 Densidad, gravedad API y gravedad específica

Esta prueba se realizó para la fracción obtenida, por cada muestra de catalizador (Tabla 9). Cabe destacar que los resultados obtenidos a partir del blanco, confirmaron que se estaba trabajando en condición de estado estacionario. Además de permitir despreciar los resultados obtenidos por conversión térmica, ubicándose estos valores en el error experimental de la medida. Los resultados se muestran en la tabla siguiente:

CATALIZADOR	° API	DENSIDAD (g cc⁻¹)	GRAVEDAD ESPECIFICA
INDUSTRIAL	41,46	0,8141	0,8155
MoS1-E3	54,92	0,7543	0,7557
MoS1-E4	51,38	0,7690	0,7705
MoS2-E3	39,34	0,8342	0,8321
MoS2-E4	34,89	0,8464	0,8480
ARCILLA	43,47	0,8046	0,8061
FRACCION ATMOSFERICA	31,63	0,861	0,8650

TABLA N°9. Propiedades determinadas a las muestras hidrot ratadas con los catalizadores.

Se puede notar en la tabla anterior que los valores de gravedad API muestran resultados superiores a los indicados para la fracción inicial. Los catalizadores MoS1-E3 y MoS1-E4 mostraron valores superiores incluso al catalizador industrial, los MoS2-E3 y MoS2-E4 exhibieron resultados superiores a la fracción atmosférica. En cuanto al ensayo con la arcilla se observan valores relativamente mayores de gravedad API, lo que indica que los metales presentes en la estructura de la arcilla, están promoviendo ciertas reacciones de HDT que favorecen la formación de compuestos más livianos en la fracción.

5.2.2 Color ASTM

En este ensayo se aplicó la norma ASTM D-1500, para cada muestra obtenida en la reacción de hidrotratamiento con cada uno de los diferentes catalizadores estudiados. Los resultados se presentan a continuación:

En la figura 20 se aprecia el color de las muestras correspondiente a un valor de “1.ASTM COLOR”, lo cual indica la poca presencia de contaminantes o componentes más pesados, se presume el color amarillo corresponde al contenido de moléculas de azufre presentes en la muestra.

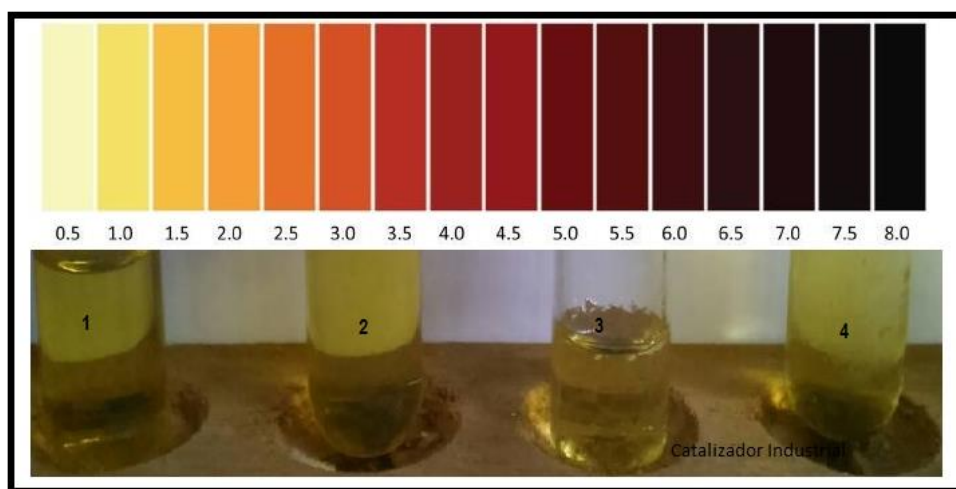


Figura N° 20. Escala de color ASTM D-1500 con muestra obtenida del HDT con catalizador industrial.

Según la figura 21 se observa al realizar la comparación entre la escala ASTM D-1500 y lo obtenido por el ensayo que las muestras corresponden a un valor de “1 ASTM COLOR”.

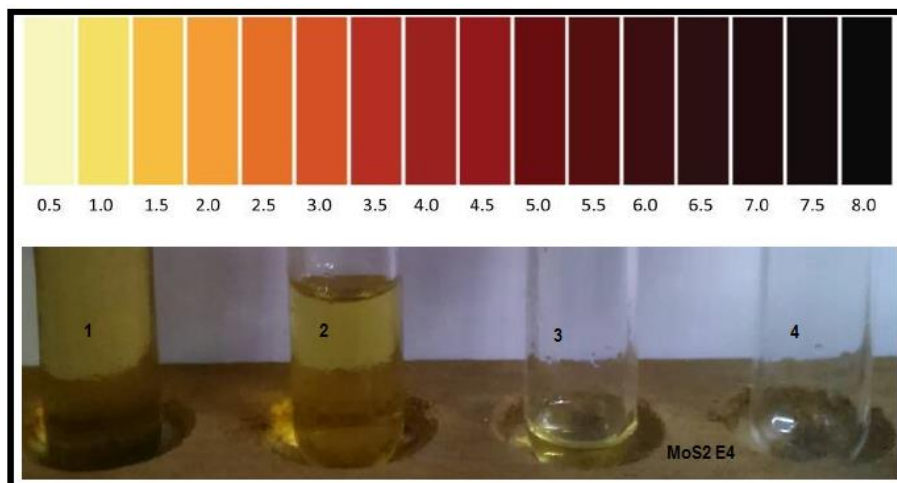


Figura N° 21. Escala de color ASTM D-1500 con muestra obtenida del HDT con catalizador MoS₂ E₄.

A partir de la figura 22 se realiza la comparación versus la escala de color obteniéndose un color de “0.5 ASTM COLOR”, lo cual en comparación con las figuras 20 y 21 representa una mejora debido a que se infiere un menor contenido de moléculas sulfuradas y de más alto contenido de compuestos livianos.

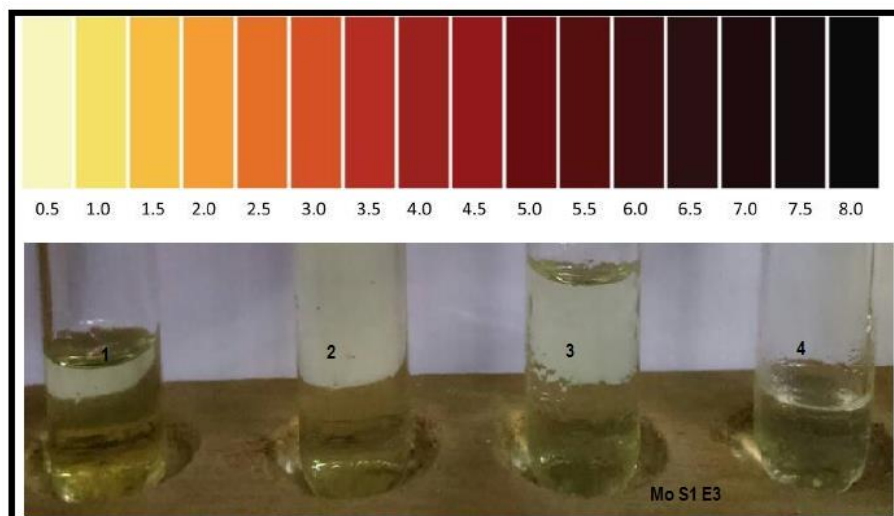


Figura N° 22. Escala de color ASTM D-1500 con muestra obtenida del HDT con

catalizador MoS1 E3.

Se observa (Figura 23) que para las muestras el color correspondiente según la escala sería “1 ASTM COLOR”. Es importante señalar que es un valor igual al obtenido por el catalizador industrial.

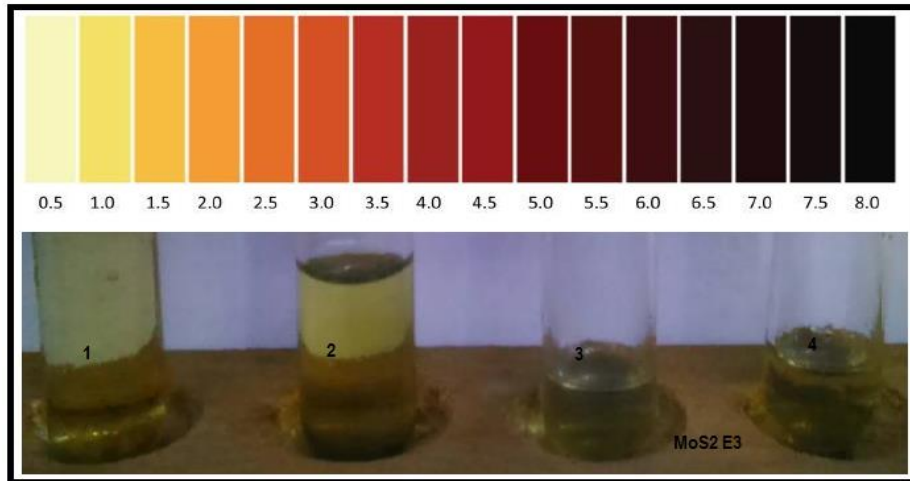


Figura N° 23. Escala de color ASTM D-1500 con muestra obtenida del HDT con catalizador MoS2 E3.

La figura 24 indica que las muestras les corresponde un valor de “ASTM COLOR < 1”, Se observa una disminución del color para las muestras en comparación con el catalizador industrial.

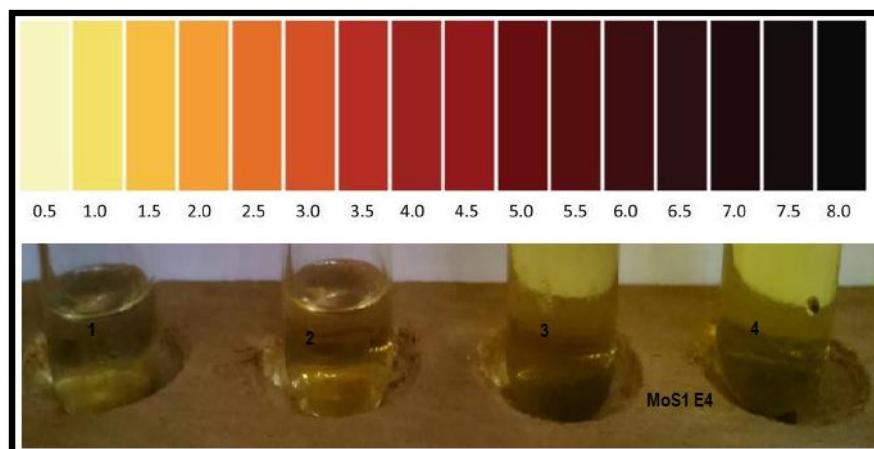


Figura. N° 24. Escala de color ASTM D-1500 con muestra obtenida del HDT con catalizador MoS1 E4.

De la figura 25 se observa una alternabilidad del color en las muestras obtenidas, sin embargo todas se pueden agrupar en un valor de “ASTM COLOR <1” cabe destacar que para las muestras 3 y 4 se observa una trazas de color oscuro posiblemente correspondiente a compuestos más pesados que no fueron eliminados por la reacción, lo cual constituye un contaminante para estos cortes obtenidos, se puede inferir que esto se deba a la falta del molibdeno como metal activo en la reacción establecida.

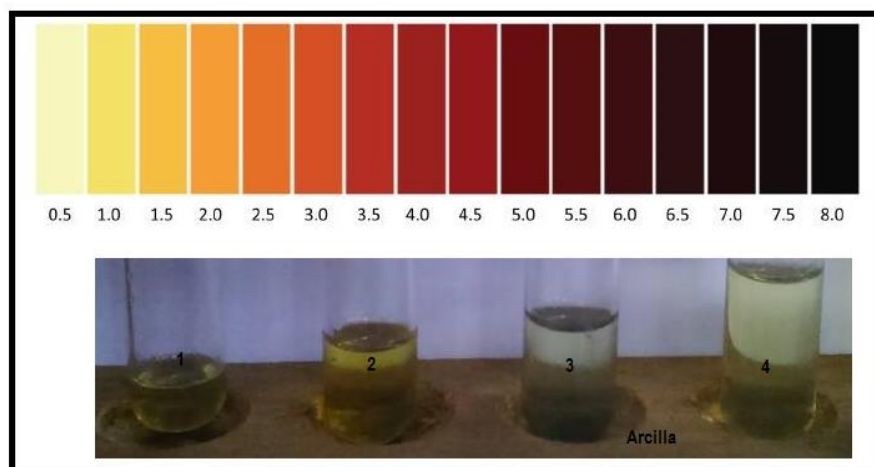


Figura N° 25. Escala de color ASTM D-1500 con muestra obtenida del HDT con arcilla sin molibdeno (Mo)

5.2.3 Destilación Simulada

Con este análisis se determinaron los diferentes puntos de ebullición para la muestras tratada con cada catalizador y se establecieron los porcentajes de las fracciones atmosféricas presentes. Se muestra a continuación resultados de los cuatro catalizadores soportados, catalizador industrial, la arcilla y la fracción atmosférica.

De la figura 26 se observa que en todos los casos los catalizadores disminuyen los intervalos de ebullición de los componentes presentes en las muestras con respecto a

la fracción inicial. Sin embargo, los sólidos catalíticos MoS1-E3 y MoS1-E4 disminuyen en un rango más amplio los compuestos presentes en la muestra, que el catalizador industrial. También se muestra como aumenta el porcentaje de volumen destilado para los compuestos más livianos como nafta en los sólidos soportados, mientras que la arcilla exhibe un comportamiento similar al catalizador industrial.

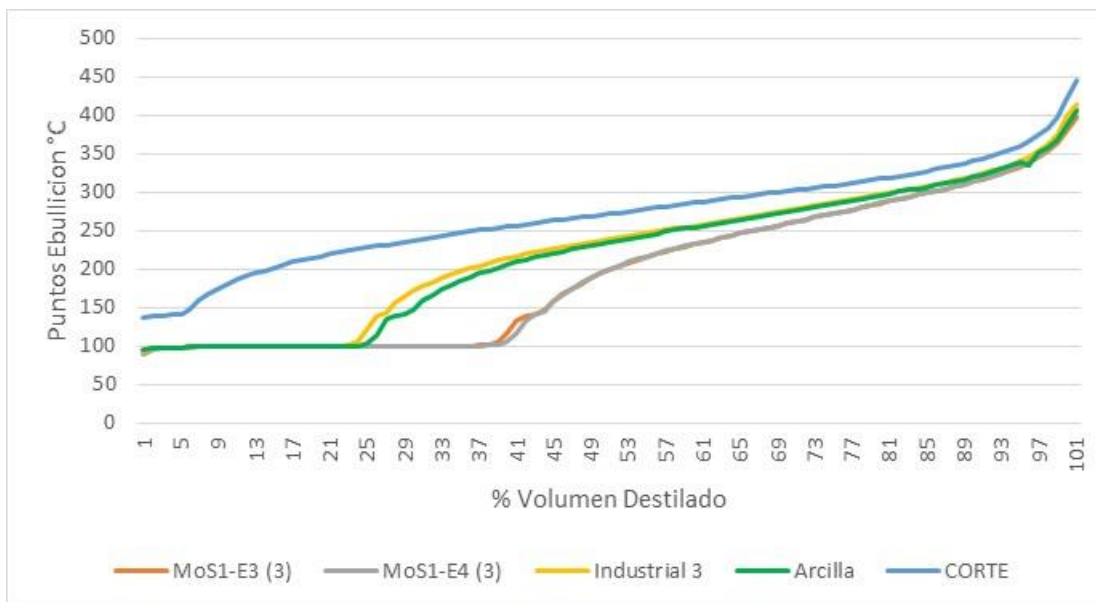


Figura N° 26. Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción con todos los catalizadores.

De la figura 27 se observa un aumento significativo de los componentes más livianos, el catalizador industrial muestra un aumento con respecto al corte del 21 % los MoS1-E3 y MoS1-E4 de 37% y la arcilla de 24 % en la fracción denominada nafta , sin embargo para el kerosene y diésel los catalizadores están por debajo en rendimiento con respecto al industrial (5%) para el gasóleo el MoS1-E3 exhibe el mismo rendimiento del catalizador industrial, cabe señalar la disminución de los residuos atmosféricos para los catalizadores de molibdeno en comparación con el corte inicial y el catalizador industrial.

Es importante señalar la relación existente entre los valores reportados de gravedad API y la disminución de los puntos de ebullición en las curvas de verdaderos puntos de ebullición (TBP), con el aumento en el rendimiento obtenido de los compuestos más livianos presentes en las muestras que fueron hidrotratadas con los sólidos MoS1-E3 y Mo-S1-E4. Cabe destacar que, en este aspecto, los catalizadores sintetizados tuvieron resultados superiores a los mostrados por el catalizador industrial.

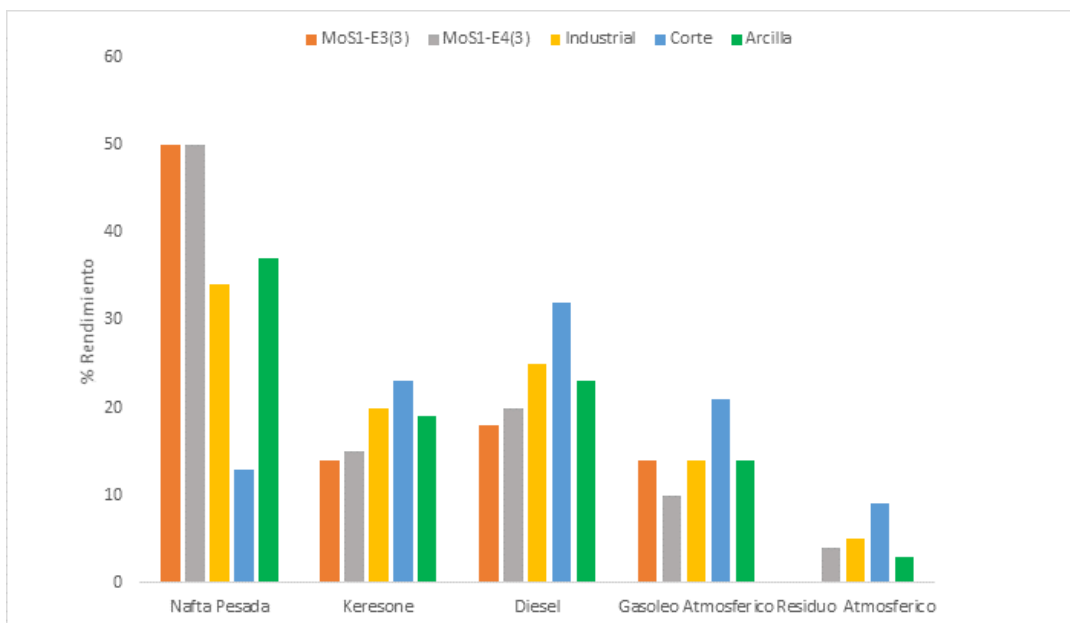


Figura N° 27. Fracciones atmosféricas presentes en las muestras después de hidrotratamiento catalítico.

A partir de la figura 28 se observa como las muestras hidrotratadas catalíticamente exhiben una disminución de sus puntos de ebullición, lo que permite inferir un mayor porcentaje de volumen destilado y componentes livianos, presentes en las mismas, a su vez las muestras hidrotratadas con los sólidos MoS2-E3 y MoS2-E4 siempre muestran intervalos de ebullición por debajo del corte atmosférico. Además la arcilla muestra un porcentaje de volumen destilado mayor a los sólidos soportados y al corte inicial, es importante señalar que los catalizadores MoS2-E3 y MoS2-E4 poseen un cuarto del contenido metálico del catalizador industrial.

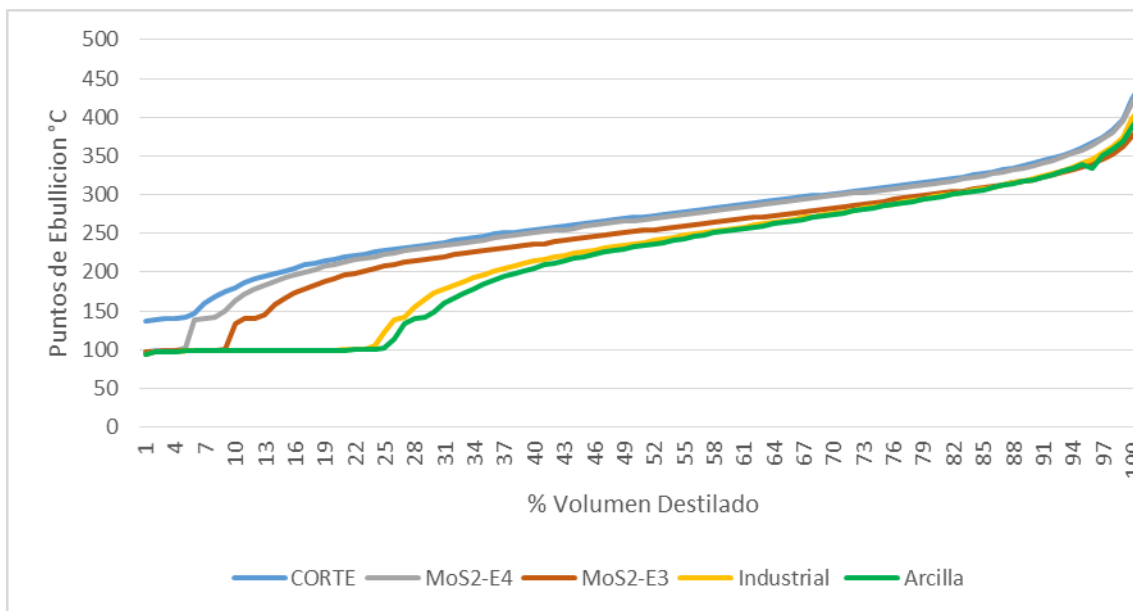


Figura N° 28. Puntos de ebullición de diferentes componentes presentes en la fracción hidrotratada con todos los catalizadores.

De la figura 29 se observa un aumento porcentual de 21 %, 8%, 3% y 24% de la fracción llamada nafta para los catalizadores MoS2-E4, MoS2-E4, industrial y la arcilla con respecto al corte, para la fracción del kerosene el sólido MoS2-E3 muestra un aumento del 3% con respecto al corte y 6% con respecto al industrial, para las fracciones diésel y gasóleo atmosférico se exhiben porcentajes superiores al catalizador industrial. Es notable señalar que el valor del residuo atmosférico del catalizador MoS2-E4 con respecto al corte no varió, mientras que el sólido MoS2-E3 disminuyó el contenido de residuo atmosférico en un 5%, lo que indica una mayor eficiencia con respecto al catalizador industrial.

Es importante destacar que pese al poco contenido metálico de estos catalizadores de molibdeno, los mismos exhiben un alto potencial para la disminución del residuo atmosférico y el aumento de la nafta y el diésel, presentando en la mayoría de los casos mejoras incluso que el sólido industrial.

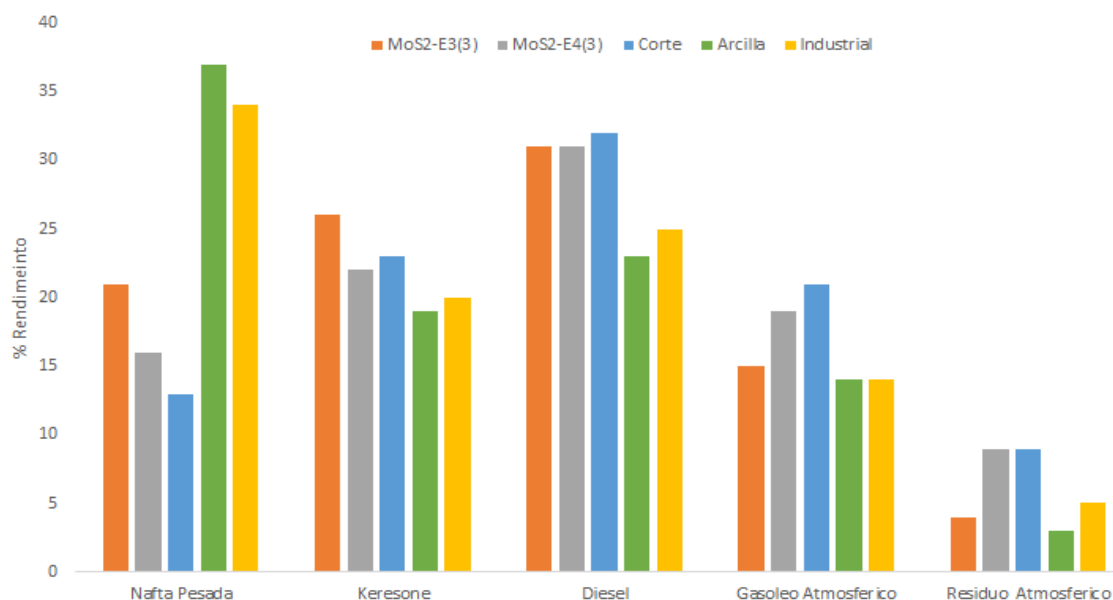


Figura N° 29. Fracciones atmosféricas presentes en las muestras después de hidrotatamiento catalítico.

5.2.4 Factor caracterización K_{uop} para las fracciones atmosféricas

A partir de la clasificación descrita en la tabla n°3, se puede afirmar que las muestras de las fracciones tratadas con los diferentes catalizadores mantuvieron una base aromática. Esta indicación es importante debido a la alta conversión hacia productos ligeros como la nafta pesada, debido a que la misma necesita alto contenido de compuestos aromáticos para una mayor estabilidad.

TABLA N°9. Factor de caracterización para fracciones hidrotatadas

Catalizador	K_{uop}
INDUSTRIAL	7,897
MoS1-E3	8,411
MoS1-E4	8,254
MoS2-E3	8,000
MoS2-E4	7,868

5.2.5 Análisis Discriminado de Azufre

Este ensayo se realizó con la finalidad de evaluar la conversión y selectividad de los catalizadores utilizados.

5.2.5.1 Conversión

De la tabla n°8 se observa la mayor conversión de compuestos sulfurados la reporta el catalizador MoS1-E3, el cual es un valor muy superior a los todos los demás sólidos y 10% mayor que la conversión mostrada por el catalizador industrial. Importante destacar que este cálculo se realizó con base el contenido total de azufre en la muestra original.

TABLA N°11. Porcentaje de Conversión de Azufre

Catalizador	% Conversión
Industrial	60,05
MoS1-E3	70,14
MoS1-E4	23,51
MoS2-E3	41,13
MoS2-E4	32,73
Arcilla	11,35

5.2.5.2 Selectividad del Catalizador

A partir de los resultados obtenidos por cromatografía de gases, se logró evaluar la distribución de compuestos sulfurados (porcentaje relativo) que quedaron remanentes luego del tratamiento catalítico. Es éste sentido en la figura 30 se conoce la distribución de compuestos sulfurados presentes en la fracción atmosférica, donde se exhiben un mayor contenido de compuestos complejos como benzotiofenos, naftotiofenos , dibenzotiofenos y compuestos cuyo número de carbono es superior a 15. De la muestra tratada con el catalizador industrial observamos un mayor contenido de moléculas tipo dibenzotiofenos y benzotiofenos que las mostrada por el

corte, lo cual demuestra la imposibilidad del mismo para tratar con este tipo de moléculas, sin embargo para los sólidos MoS1-E3 y MoS1-E4 se puede apreciar una importante disminución porcentual para estas familias, a su vez un aumento en las familias más sencillas como sulfuros, mercaptanos (H₂S con enlaces dobles) y tiofenos. Para la arcilla se muestra un importante aumento hacia los tetrahidrotiofenos y los naftotiofenos además de una disminución apreciable de los dibenzotiofenos.

Importante los valores mostrados por los sólidos MoS1-E3 y MoS1-E4 debido a su preferencia a hidrotratar moléculas complejas presentes en el corte y transformarlas en compuestos de cadenas más sencillas, además de mantener invariable las moléculas aromáticas (naftotiofenos) y de tener un correlación con los valores de rendimiento para las fracciones livianas mostradas en la destilación simulada y a su vez los valores de gravedad API.

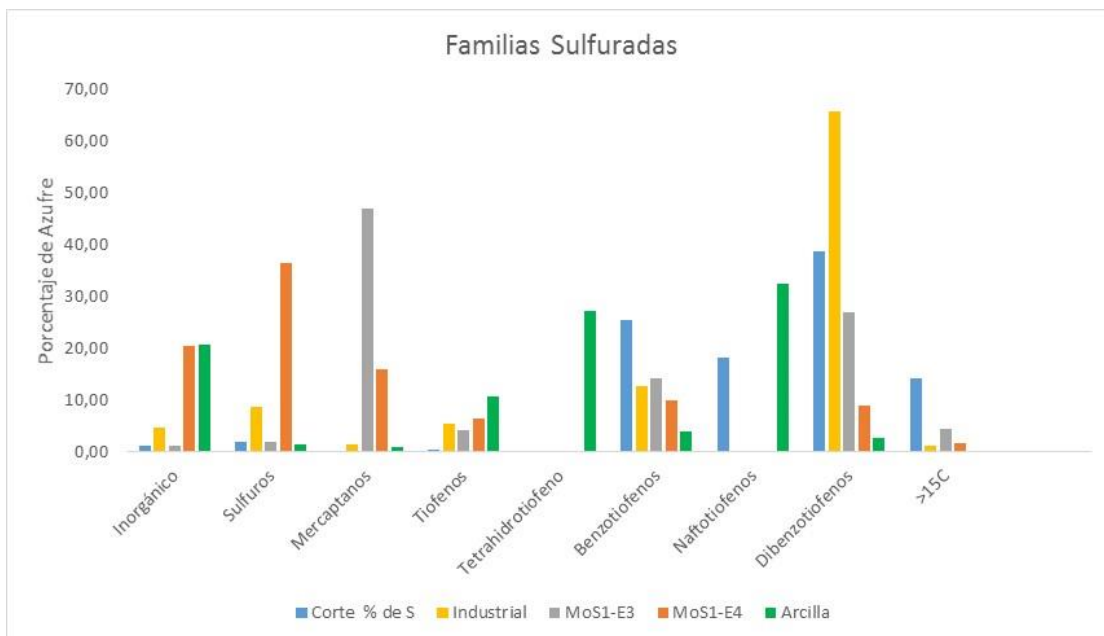


Figura N° 30. Familias de compuestos sulfurados presentes en las muestras después del proceso de hidrotratamiento.

Los resultados obtenidos con los catalizadores de bajo contenido metálico se muestran en la Figura 31. Se observa un contenido de moléculas complejas altas para el corte destilado y para el catalizador industrial, donde se puede apreciar la dificultad

del sólido industrial para tratar a estas familias de moléculas, sin embargo los catalizadores MoS₂-E3 y MoS₂-E4 muestran una buena disminución para este tipo de moléculas, en el caso del MoS₂-E3 y la arcilla llegan a transformar a los benzotiofenos, varían los naftotiofenos y convierten hacia moléculas del tipo tetrahidrotiofenos.

Cabe señalar que las respuestas mostradas por los sólidos MoS₂-E3 y MoS₂-E4 muestran una relación con su valor de gravedad API, además de exhibir los mayores puntos finales ebullición descritos por la curva TBP. Es importante destacar el carácter hidrogenante de la arcilla y del catalizador MoS₂-E3.

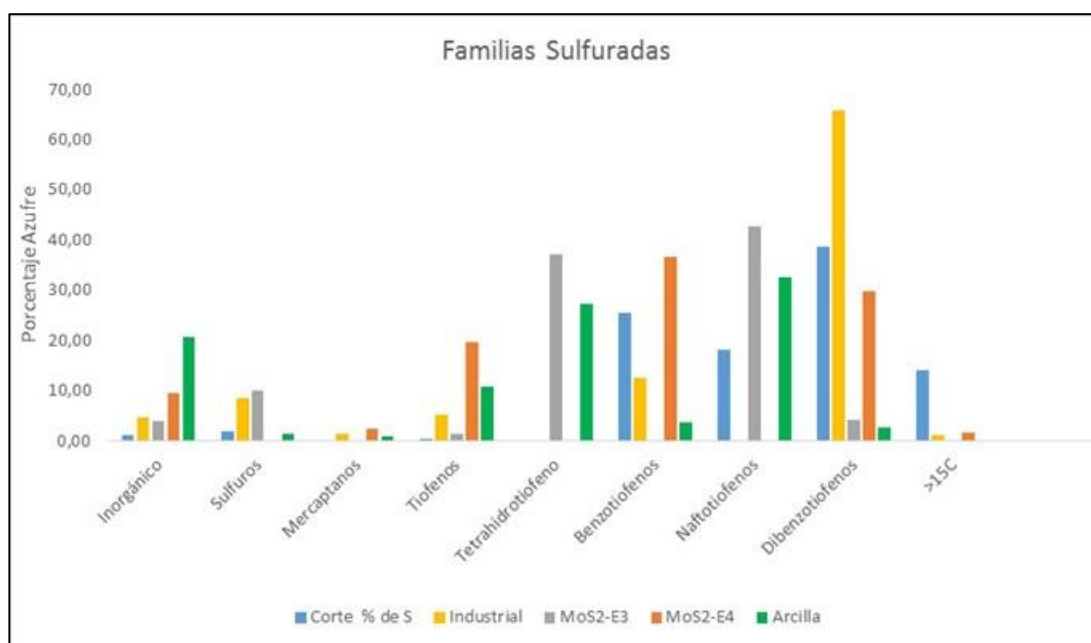


Figura N° 31. Familias de compuestos sulfurados presentes en las muestras después del proceso de hidrotratamiento.

Puede apreciarse que en los sistemas catalíticos de Mo, el mecanismo de reacción se inclina hacia la ruta de desulfuración directa, a excepción del catalizador MoS₂-E3 y de la arcilla en la que se sigue la ruta de hidrogenación.

Una vez evaluada la conversión y selectividad de los catalizadores es importante destacar su potencialidad a ser aplicados en procesos de mejoramiento de crudo, esto debido a que muestran una mayor selectividad en el proceso de desulfuración de moléculas complejas donde el catalizador industrial se dificulta, incluso el catalizador MoS1-E3 muestra una conversión mayor al sólido industrial, de igual forma mejora todas las demás características fisicoquímicas evaluadas tales como color ASTM, densidad y gravedad API sin cambiar la composición química de la fracción atmosférica.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

- Se determinaron las características fisicoquímicas del crudo Merey siendo clasificado como un crudo pesado, con contenido de agua mínimo (trazas), intervalos de ebullición altos y porcentaje de destilados atmosféricos bajos.
- A partir del proceso de destilación simple se obtuvo la fracción atmosférica del crudo Merey, se determinó su valor de densidad, gravedad API, contenido de azufre en partes por millón, se realizó un análisis discriminado de azufre donde se mostraron el contenido porcentual de las diferentes familias de compuestos sulfurados presentes en la fracción y finalmente se calculó el factor K_{uop} donde se concluyó que la fracción era liviana y de base aromática.
- Se determinaron las características fisicoquímicas de la fracción sometida al proceso de hidrotratamiento catalítico, tales como gravedad API, densidad, color ASTM, contenido de azufre total, análisis discriminado de azufre, además se realizó una destilación simulada y se caracterizó la fracción por el factor K_{uop} . Concluyendo que la fracción era de base aromática, liviana con bajo contenido de impureza.
- Las evaluaciones de las características fisicoquímicas de la fracción atmosférica sometida al proceso de hidrotratamiento catalítico, indicaron valores de gravedad API superiores al mostrado por la fracción atmosférica obtenida por el proceso de destilación simple, el índice de color mostró rangos de valores de 0.5 y 1 ASTM COLOR, lo que indicó bajo contenido de impurezas, los valores iniciales y finales de punto de ebullición fueron inferiores a los de la fracción atmosférica observándose un incremento porcentual en el rendimiento de los compuestos más livianos como nafta pesada. En todos los casos el contenido de azufre fue inferior al reportado por

la fracción destilada, el análisis discriminado de azufre mostró una reducción porcentual en el contenido de las familias de compuestos sulfurados presentes en la fracción.

- De los cuatro (4) sólidos evaluados constituidos por molibdeno se encontró que el MoS1-E3 fue el que demostró una mayor eficiencia en las reacciones de hidrotratamiento catalítico, mejorando las propiedades fisicoquímicas de la muestra en valores superiores a la fracción atmosférica inicial, presentando una conversión del 70% en el contenido de azufre e indicando una preferencia de transformación de moléculas complejas (dibenzotiofenos) hacia moléculas más sencillas como tiofenos. Todos los sólidos demostraron una mayor capacidad para tratar con moléculas complejas que el catalizador industrial, además de seguir una ruta de hidrodesulfuración directa con excepción del MoS2-E3 y la arcilla que mostraron una ruta de hidrogenación. Los catalizadores de la serie MoS1-E3 y MoS1-E4 demostraron ser más eficiente en la mejora de las propiedades fisicoquímicas que los catalizadores MoS2-E3 y MoS2-E4, esto se debió al mayor contenido metálico presentes en los sólidos MoS1.

6.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda la continuación del estudio de mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas hacia las fracciones pesadas del crudo Merey.
- Es recomendable contar con un contenido de crudo Merey aceptable para garantizar la existencia de la misma a lo largo de la fase experimental.
- Determinar las características fisicoquímicas presentes en el residuo atmosférico a través de un proceso de destilación de vacío.

CAPITULO VIII

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Caracterización de tipos de crudos.pdf. Documento en línea. Disponible en <http://educaciones.cubaeduca.cu/medias/pdf/2428.pdf>

[2] Fernández R; L. Pérez; (junio 2012) *.Descripción de los procesos de mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados a nivel de superficie aplicado en la faja petrolífera del Orinoco.* Trabajo Especial de Grado. Universidad de Oriente. Maturín Venezuela.

[3] La comunidad Petrolera. [Página web en línea]. Consultado en mayo 2017. Disponible en www.lacomunidadpetrolera.com

[4] Ministerio del Poder Popular de Petróleo. [Página web en línea]. Consultado mayo 2017. Disponible en www.menpet.gob.ve/pode2003/definiciones.html

[5] Tovar M, (Octubre 2003). *Evaluación de Catalizadores soportados de Pd-Mo para el hidrotatamiento profundo de light Cicle oíl.* Trabaja Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas Venezuela.

[6] Rodríguez H. Miguel (2007). *Modelación de un Reactor de HDT de crudo pesado y su aplicación en integración energética.* Trabajo Especial de Grado. Instituto Mexicano del petróleo. México

[7] Esper J. s/f. El Petroleo.pdf. Documento en línea. Disponible en www.monografias.com/trabajos/petroleo2/petroleo2.html.

[8] Origen y Formación del Petróleo y gas.pdf. Documento en línea. Disponible:<http://usuarios.geofisica.unam.mx/gvazquez/geoquimpetrolFI/zonadesplegar/Clases/clase5origenpetroleo.pdf>

[9] Barberii E. (1998).El pozo ilustrado (4ta ed).Caracas

- [10] El petróleo en el mundo.pdf. Documento en línea. Disponible en: http://www.bdigital.unal.edu.co/1477/3/189_-_2_Capi_1.pdf.
- [11] Geología Petrolera de Venezuela. PowerPoint. Facultad de Ingeniería. División de Postgrado. Universidad del Zulia. Venezuela.
- [12] Petróleos de Venezuela. (Página web en línea). Disponible en: www.Pdvsa.com. Consultado julio 2017
- [13] Pinto Castilla S. *Síntesis y caracterización de sistemas Nanoestructurados soportados a base de Vanadio. Estudio de reactividad en hidrot ratamiento catalítico*. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas
- [14] Zambrano A. Propiedades Composición y estructura química. PowerPoint. Curso crudos Pesados. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- [15] Wauquier J.P. El refin o del Petróleo (vol. 1). Pdf
- [16] Ramírez Vanessa (2008). *Evaluación del proceso de desalación actual del crudo Mery*. Trabajo especial de grado. Universidad Simón Bolívar. Venezuela
- [17] Nieto Mederos F. (2004). *Desarrollo de un modelo dinámico de una planta piloto de hidrot ratamiento*. Trabajo de grado de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. México DF.
- [18] Hidrocarburos Aromáticos [página web en línea] consultado agosto 2017. Disponible en: www.alonsoformula.com/orgánica/aromaticos.htm
- [19] Rojas R. Alma D. Petróleo y la Petroquímica.pdf. Documento en línea. Disponible en: http://educ ommons.anahuac.mx:8080/eduCommons/ingenieria-quimica/petroleoypetroquimica/Tema03_Caracterizacion%20del%20petroleo.pdf.
- [20] Gary H. James .Refino de petróleo. Edición español. Barcelona: REVERTE.

[21] El petróleo y sus derivados.pdf. Documento en línea. Disponible: <http://profesores.fib.unam.mx/13prof/Carpeta%20energ%EDa%20y%20ambiente/Petroleo%20y%20Derivados.pdf>.

[22]Galvanic Applied Sciencies.powerpoint. Disponible en: www.galvanic.com

[23] Destilación Primaria y Secundaria. Universidad Nacional de San Marcos. Perú. Disponible en <https://es.slideshare.net/deyven/destilacion-primaria-y-secundaria>.

[24] Fernández J. (2012) *Formulación de un modelo matemático para estimar el volumen recobrado de los principales productos en torres de destilación atmosféricas*. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Cartagena. Colombia.

[25] Morales E. (2015) *.Hidrodesulfuración de gasóleo ligero primario con un catalizador comercial reactivado*. Trabajo Especial de Grado. Instituto Politécnico Nacional .México

[26] García J. (2015). *Efecto de la reactivación in situ de un catalizador gastado NiMoP en la formación de sulfuros metálicos*. Instituto Politécnico Nacional .México DF.

[27] Pérez Karlyn (2007). *Efecto del carbón activado [mCa] como soporte en la actividad catalítica de los precursores tiovandato de amonio $[NH_4VS_4]$ y tiomolibdato de amonio $[(NH_4)_2(MoS_4)]$* . Trabajo Especial de Grado. Instituto Universitario de Tecnología Industrial Rodolfo Leoro Arismendi. Caracas Venezuela.

[28] Echeverría M. Jauregui R. (2012) *Hidrodesulfuración de tiofeno con catalizadores basados en heteropoliácidos de tungsteno y molibdeno de estructuras tipo keggín soportados en MCM-41*. trabajo especial de Grado. Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivera Palacios. Caracas .Venezuela.

[29] Castillo M. (2002) *.Hidrodesulfuración de tiofeno empleando complejos tiomolibdatos. Soportados en sílice carburados o nitrados como catalizadores*. Trabajo Especial de Grado. Universidad De Carabobo. Venezuela

- [30] Pérez M. Monedero M. (2013). *Estudio de catalizadores soportados a base carburos y nitruro de Niobio y molibdeno, en los procesos de hidrotratamiento*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- [31] Cedeño S. (2002). *Catalizadores soportados a diferentes concentraciones sobre silica y su efecto en la HDS de tiofeno*. Informe de Pasantías .Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Palacio. Venezuela
- [32] El Petróleo y sus avances. [Página web disponible en línea]. Disponible en <https://informationandtruth.wordpress.com/2016/12/01/hidrotratamiento/>. Consultado mayo 2017
- [33] Passini L. Hidrotratamiento de Nafta y Diésel en refinería Bahía Blanca: atendiendo a los futuros límites del azufre.pdf Petrobras. Argentina
- [34] Moll K. (2006). *Síntesis y caracterización física y química de complejos de tomolibdato y tiotungstato para su utilización en el proceso de Hidrodesulfuración (HDS)*. Trabajo de Pasantías. Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Palacio. Venezuela
- [35] Chang Raymond. (2006) Principios Esenciales de Química General (4ta ed.). España: McGraw-Hill
- [36] Avilan A. (2000). *Síntesis y caracterización de carburos de Molibdeno a partir de tiomolibdatos de amonio*. Trabajo Especial de grado. Universidad de Carabobo. Venezuela.
- [37] Rosa-Brussini M. (1993) En la rama de la Catálisis. Caracas Venezuela. 99 pag.
- [38] Colín L. José A. (1997). “*Hidrotratamiento de compuestos aromáticos con catalizadores Ni-Mo-S soportados en arcillas pilareadas con cationes de Al y Zr*”. Trabajo de grado de maestría .Universidad Autónoma Metropolitana. México

- [39] Rincón Maritza (2007). “*Actividad de catalizadores W y Ni-W soportados por sepiolita en el hidrotratamiento de fracciones de crudo*”. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas Venezuela.
- [40] Mijares K. Rafael E. (2011). “*Correlación entre actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno y tipo de catalizador*”. Trabajo especial de grado. Universidad Simón Bolívar. Caracas. Venezuela.
- [41] Provenzano Maximiliano. (2011). “*Estudio de la morfología, actividad y selectividad en catalizadores en base a Fe-Mo y Fe-W soportados y activados con compuestos orgánicos de azufre en el hidrotratamiento de fracciones de crudo*”. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Venezuela.
- [42] Arias F. (2006). El proyecto de investigación (5ta ed.) Caracas, Venezuela: Episteme.
- [43] Tipos y diseños de investigación. S/f. [página web en línea]. Disponible en: <http://catarina.udlap.mx>
- [44] Planificación de proyectos/f. [página web en línea]. Disponible en: <http://planificaciondeproyectosemirarismendi.blogspot.com>.
- [45] Norma ASTM D-7169 Standard test for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography.
- [46]. Norma ASTM D-2887-16 Determinación de la distribución del rango de ebullición de fracciones de petróleo por cromatografía de gases.
- [47] Norma ASTM D-1500 Método de prueba estándar para color ASTM de productos de petróleo (escala color ASTM).
- [48] Norma ASTM D-445,04 Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity).

[49] Dra .Susana Pinto-Castilla, síntesis y caracterización de carburos de molibdeno Soportados en materiales arcillo-carbonosos. XXI Congreso venezolano de catálisis.

ANEXOS

Cálculos tipo

- **Viscosidad**

$$V_1 = 0,1059 \frac{mm^2}{seg^2} * 30,8 s = 3,2617 \frac{mm^2}{seg}$$

$$V_2 = 0,1059 \frac{mm^2}{seg^2} * 31,3 s = 3,3146 \frac{mm^2}{seg}$$

$$V_3 = 0,1059 \frac{mm^2}{seg^2} * 31,5 s = 3,3359 \frac{mm^2}{seg}$$

$$V_{Prom} = 3,3040 \frac{mm^2}{s} \quad \text{Viscosidad Cinemática}$$

$$\mu = 3,3040 \frac{mm^2}{s} * 861 \frac{kg}{m^3} * 10^{-3}$$

$$\mu = 2,844 \text{ cp} \quad \text{Viscosidad Dinámica}$$

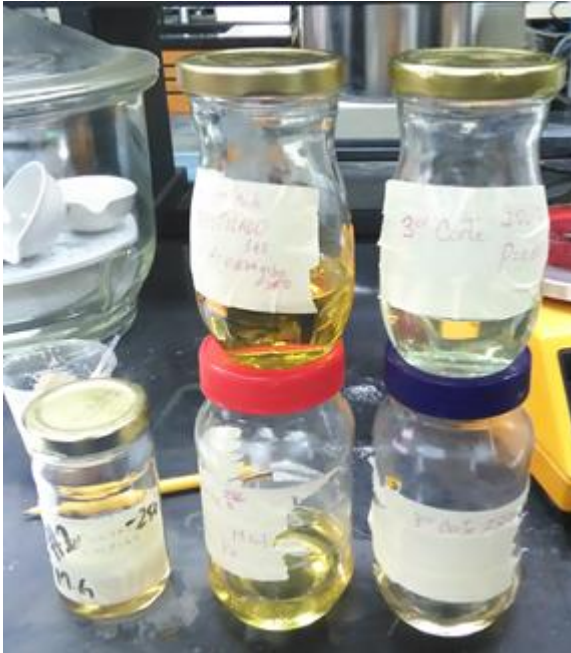
- **Factor Caracterización K_{UOP}**

$$T_{mp} = \frac{99,2 + 199,6 + 288,2}{3}$$

$$T_{mp} = 468,81 \text{ k}$$

$$K_{uop} = \frac{\left(\frac{468,81}{1,8}\right)^{\frac{1}{3}}}{0,8155} = 8,2540$$

- **Fracciones Destiladas**



- **Destilado final**



- **Planta Hidrotratamiento**



- **Fracciones después del hidrot ratamiento catalítico**

