

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HDS UTILIZANDO CATALIZADORES
EN BASE A NiMo Y NiW EN GASOIL LIGERO”**

Tutores:

Prof. Carmelo Bolívar

Prof. Clarimar Camacho

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la *Br. Mariani Gutiérrez*,
para optar al título de Licenciada en
Química

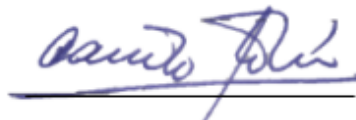
Caracas, febrero del 2018.

Yo Carmelo Bolívar, profesor investigador del Laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela

Certifico que el presente Seminario de Investigación, titulado:

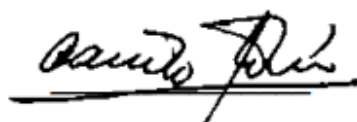
**“ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HDS UTILIZANDO CATALIZADORES
EN BASE A NiMo Y NiW EN GASOIL LIGERO”**

Que presenta la Br. Gutiérrez Mariani, para aspirar al título de Licenciado en Química, se realizó en el Laboratorio de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2016 y 2017, y con esta fecha autorizamos su presentación. Caracas, febrero del 2018.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Carmelo Bolívar', is written over a horizontal line.

Prof. Carmelo Bolívar

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio Cinético de la Reacción de HDS utilizando catalizadores en base a NiMo y NiW en gasoil ligero". Presentado por la *Br. Gutiérrez Mariani*, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciada en Química.



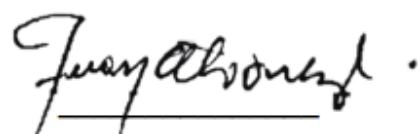
Prof. Carmelo Bolívar

(Tutor)



Dra. Pinto Susana

(Jurado)



Dr. Juan Álvarez

(Jurado)

Agradecimiento

Primeramente me gustaría agradecer a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizaje, experiencias y sobre todo felicidad.

Le doy gracias a mis padres Carmen y Harry por apoyarme en todo momento. Por los valores que me han inculcado, y sobre todo por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación, sacrificando y dando todo lo que tenían para que pudiese tener una mejor vida. En especial a mi madre querida, te quiero mucho.

A mi madrina Maira, quien con su cariño y muchísimo apoyo ha estado a mi lado motivándome a seguir adelante para no darme por vencida, te quiero muchísimo mi madrina bella, porque aparte de ser mi tía eres mi segunda madre. Y por supuesto, quiero agradecer a mis primas: Ariam, Ariamni y Ariamna y a mi hermana Mariangelly, porque han sido un pilar muy importante en mi vida, y transformaron esos días cargados de estrés en días de muchas risas y alegrías, las quiero un montón.

Le agradezco la confianza y todo el apoyo en aquellos momentos en que necesitaba consejos, animo y mucho cariño de parte de Norielys y Naudi, así como, de formar parte de mí vida y brindarme tan linda amistad, siempre los llevo en mi corazón

A mis tutores de tesis, ya que sin ellos no hubiese podido culminar este trabajo. Agradezco eternamente al profesor Carmelo Bolívar por su visión crítica en muchos aspectos cotidianos de la vida, por su rectitud profesional como docente y en especial por sus buenos consejos que me ayudaron a formarme como persona e investigadora. Asimismo, quiero agradecer a la profesora Clarimar por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos, paciencia y motivación me ha ayudado a que pueda culminar este Trabajo Especial de Grado. Igualmente, me encantaría agradecer a quienes han formado parte de mi formación profesional durante la estadía en el laboratorio 141, Gabriel, Prof. Juan, Victoria, Johanna y Andrea, estoy muy agradecida con ustedes.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE HDS UTILIZANDO CATALIZADORES EN BASE A NiMo Y NiW EN GASOIL LIGERO

Tutores Académicos: Prof. Carmelo Bolívar y Profa. Clarimar Camacho

Resumen

Palabras claves: hidrotratamiento, cinética, NiW, NiMo, gasoil, selectividad, hidrogenación, hidrodesulfuración.

En el presente trabajo de investigación se desarrolló un estudio cinético para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) en gasoil ligero empleando catalizadores a base de NiMo y NiW soportados en alúmina modificada en un reactor por carga. Con el objetivo de determinar los parámetros cinéticos, tales como: constante cinética (k), energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (A_0). El análisis realizado contempló el estudio de la concentración de azufre total presente en la carga, la especiación de compuestos organosulfurados por familia (F_{BT} y F_{DBT}) y compuestos más refractarios (DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT). En función a los resultados obtenidos, se podría asumir que a causa de la variada composición de compuestos organosulfurados presentes en este tipo de carga y a otras reacciones colaterales que se están llevando a cabo, es complicado tener una expresión de velocidad sencilla que sea ajustable a todas las reacciones de HDS. El estudio cinético con respecto a la concentración de azufre total, empleando los catalizadores a base de NiW y CoNiMo (KF-905) demostraron que el orden de reacción es cero y la energía de activación asociada a cada sistema es igual a 103 kJ/mol y 161 kJ/mol. En el caso de la reacción empleando el catalizador a base de NiMo se observó una posible desactivación del mismo, debido a la adsorción sobre la superficie de H_2S . Mientras que el estudio cinético con respecto a la PH_2 en la velocidad de reacción evidenció que la ruta de reacción es compleja, ya que los órdenes de reacción estimados fueron fraccionarios (0,16) al emplear el catalizador a base de NiW en el intervalo de 400-800 psi, mientras que para el catalizador comercial fue -0,05 y 0,08 en los intervalos de presión de H_2 de 400-600 psi y 600-800 psi, respectivamente.

Lista de siglas

Br	Reactor Batch
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	Dimetil dibenzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
FBR	Reactor de lecho fluidizado
FCC	Craqueo Catalítico Fluidizado
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HDNi	Hidrodesniquelación
HDV	Hidrodesvanización
HDA_{sph}	Hidrodesfaltenización
HID	Hidrogenólisis
HVGO	Gasóleo pesado al vacío
LCO	Aceite de ciclo ligero
LHVS	Velocidad espacial horaria del líquido
MDBT	Metil dibenzotiofeno
PH₂	Presión de hidrógeno
PDVSA	Petróleos de Venezuela Sociedad Anónima
RCAI	Reactor de mezcla completa con agitación interna
T	Temperatura
TBR	Reactor de lecho precolador
VGO	Gasóleo al vacío
F_{BT}	Familia de los benzotiofenos
F_{DBT}	Familia de los dibenzotiofenos

F_{C1-DBT}

Familia de los dibenzotiofenos mono-sustituidos

F_{C2-DBT}

Familia de los dibenzotiofenos di-sustituidos

F_{C3-DBT}

Familia de los dibenzotiofenos tri-sustituidos

Índice

Índice General	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	vii

Índice General

	Pág.
Capítulo 1. Introducción	2
Capítulo 2. Revisión bibliografica	
2.1. Hidrotratamiento.....	6
2.1.1. Hidrodesulfuración (HDS)	7
2.1.2. Fundamentos del proceso de HDS.....	10
2.1.2.1. Termodinámica de las reacciones de HDS.....	10
2.2. Cinética asociada al proceso HDS.....	13
2.3. Catalizadores utilizados en el proceso de HDT.....	15
Capítulo 3. Antecedentes	
3.1. Estudios realizados empleando catalizadores en base a NiMo y NiW.....	17
3.2. Estudios cinéticos en reacciones de HDT	18
3.3. Estudios realizados empleando los catalizadores sintetizados en el laboratorio de catálisis por sulfuros metálicos	22
Capítulo 4 Objetivos	24
Capítulo 5. Metodología experimental	
5.1. Activación de los precursores catalíticos.....	25
5.2. Reacciones de HDT.....	26
5.3. Análisis de gasoil antes y después de la reacción de HDT.....	27
5.3.1. Densidad.....	27
5.3.2. Viscosidad.....	27

5.3.3. Cromatografía de Gases.....	28
5.3.3.1. Compuestos organosulfurados.....	28
5.4. Cálculo del porcentaje de azufre.....	29
5.5. Cálculo para la conversión de azufre.....	30
5.6. Cálculo de la Actividad.....	30
5.7. Estudio de las variables del proceso.....	31
5.7. Cálculos de los parámetros cinéticos.....	32

Capítulo 6. Análisis de resultados

6.1. Caracterización de Gasoil Ligero.....	33
6.1.1. Origen de la carga a hidrotratar.....	33
6.1.2. Especiación de los compuestos organosulfurados presentes en la carga de gasoil.....	33
6.2. Estudio de la reacción de HDS empleando el catalizador en base a sulfuro de NiMo	
6.2.1. Variables del proceso.....	35
6.2.2. Análisis cinético.....	37
6.2.2.1. Con respecto a la concentración de azufre total presente en el gasoil.....	37
6.2.2.2. Análisis de la conversión para las familias organosulfuradas: F_{BT} y F_{DBT}...	40
6.2.2.3. Análisis de la conversión de las sub-familias organosulfuradas: F_{C1-DBT}, F_{C2-DBT} y F_{C3-DBT}.....	41
6.2.2.4. Análisis de la conversión de los compuestos: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT	
.....	42
6.2.3. Estudio de la selectividad hacia la HYD/DDS.....	43
6.2.4. Resumen acerca de las conversiones de los compuestos organosulfurados presentes en el gasoil.....	44
6.3. Estudio de la reacción deHDS empleando el catalizador en base a sulfuro de NiW	
6.3.1. Variables del proceso	46

6.3.1.1. Estudio de T y PH ₂ en la reacción de HDT.....	46
6.3.2. Análisis cinético	47
6.3.2.1. Con respecto a la concentración de azufre total.....	48
6.3.2.2. Con respecto a la concentración de azufre correspondiente a la familia de los BT y DBT	50
6.3.2.3. Con respecto a la concentración de azufre de los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.....	53
6.3.3. Estudio cinético con respecto a la presión de H ₂	54
6.3.3.1. Análisis de la conversión de las sub-familias organosulfuradas: F _{C1-DBT} , F _{C2-DBT} y F _{C3-DBT}	56
6.3.3.2. Análisis de la conversión de los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT..	57
6.3.4. Estudio de la selectividad (HYD/DDS).....	58
6.3.5. Discusiones finales	60
6.4. Estudio de la reacción de HDS empleando el catalizador comercial KF-906.....	61
6.4.1. Variables del proceso	61
6.4.2. Análisis cinético	62
6.4.2.1. Con respecto a la concentración de azufre total en el gasoil.....	62
6.4.2.2. Con respecto a la concentración de azufre correspondiente a las familias de los benzotiofenos (F _{BT}) y dibenzotiofenos (F _{DBT}).....	64
6.4.2.3. Con respecto a la concentración de azufre del DBT.....	66
6.4.3. Estudio cinético con respecto a la presión de hidrógeno.....	67
6.4.3.1. Análisis de la conversión de las sub-familias organosulfuradas: F _{C1-DBT} , F _{C2-DBT} y F _{C3-DBT}	70
6.4.3.2. Análisis de la conversión de los compuestos: 4-MDBT y 4,6-DMDB....	70
6.4.4. Estudio de selectividad de HYD/DDS.....	71
6.4.5. Resumen sobre las conversiones de los compuestos organosulfurados presentes en el gasoil.....	73

6.5. Comparación entre catalizadores.....	74
6.5.1. Comparación de actividades para cada catalizador evaluado.....	74
6.5.1.1. Análisis para la concentración de azufre total del gasoil.....	74
6.5.1.2. Análisis para la concentración de azufre contenida en las familias de BT y DBT.....	75
6.5.1.3. Análisis para los compuestos refractarios: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.....	76
6.5.2. Resumen de los parámetros cinéticos determinados para los catalizadores evaluados.....	77
Capítulo 7. Conclusiones	79
Capítulo 8. Recomendaciones.....	80
Capítulo 9. Bibliografía.....	81
Anexos.....	89

Índice de Figuras

	Pág.
Figura N°1. Orden de reactividad para algunos compuestos organosulfurados aromáticos	7
Figura N° 2. Mecanismo de la hidrodeshulfuración del DBT.....	8
Figura N° 3. Mecanismo de la hidrodeshulfuración del 4,6-DMDBT.....	9
Figura N° 4. Diagrama del equipo de sulfuración.....	25
Figura N° 5. Display del detector de Quimioluminiscencia (SCD).....	28
Figura N° 6. Curva de calibración para el cálculo del porcentaje de azufre.....	30
Figura N° 7. Cromatograma correspondiente al gasoil clasificado por familia de BT y DBT.....	37

Figura N°8. Cromatograma correspondiente a cada compuesto que se encuentra presente en el gasoil	34
Figura N°9. Efecto de la temperatura en la conversión de azufre total en la carga	36
Figura N° 10. Representación gráfica de la concentración final de azufre en el gasoil, en función del tiempo a una presión de 600 psi.....	37
Figura N° 11. Concentración final de H_2S por gramos de catalizador para cada temperatura de reacción estudiada.....	39
Figura N° 12. Efecto de la temperatura sobre la conversión de azufre en las familias F_{BT} y F_{DBT}	41
Figura N° 13. Conversión de azufre de las diferentes sub-familias de DBT contenidas en el diésel.....	41
Figura N° 14. Conversión de azufre de los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.	42
Figura N° 15. Representación de la selectividad y conversión de azufre total en función al tiempo a diferentes temperaturas	43
Figura N° 16. Efecto de la temperatura y presión de hidrógeno en la conversión de azufre total.....	47
Figura N° 17. a.) Concentración de azufre final en función al tiempo; b.) Ajuste lineal mediante el método integral para un orden de reacción igual a cero.....	49
Figura N° 18. Adaptación de datos experimentales al modelo integral para determinar ordenes de reacción: a.) Orden cero para la F_{BT} ; b.) Orden 1 para la F_{DBT}	51
Figura N° 19. Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius para el estudio cinético de la F_{BT}	53
Figura N° 20. Representación gráfica de la concentración de azufre final en función del tiempo para los compuestos de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.....	54
Figura N° 21. Efecto de la presión de hidrógeno en la reacción de HDS.....	55

Figura N° 22. Conversión de las sub-familias organosulfuradas presentes en el gasoil ligero.....	56
Figura N° 23. Conversión de los compuestos refractarios presentes en el gasoil... ..	57
Figura N° 24. Representación gráfica de la selectividad y conversión de azufre total en función al tiempo a diferentes temperaturas a una presión de hidrógeno de 800 psi.....	58
Figura N° 25. Efecto de las variables del proceso de HDT en la conversión de azufre total.....	62
Figura N° 26. Ajuste mediante el método integral de los datos experimentales obtenidos, para el análisis cinético de la reacción de HDS con un orden igual a cero.....	63
Figura N° 27. Representación lineal de los ajustes de los datos experimentales: a.) Orden uno para la F_{BT} , b.) Orden cero para la F_{DBT}	65
Figura N° 28. Representación gráfica del ajuste para orden cero de la concentración en azufre del DBT.....	66
Figura N° 29. Efecto de la presión de hidrógeno en la concentración final de azufre en el gasoil, durante 60 min a $T=340^{\circ}\text{C}$ para el catalizador comercial KF-905.....	67
Figura N° 30. Adaptación de los datos experimentales al modelo de velocidades iniciales para la HDS de azufre en gasoil a una temperatura de 340°C y 3600 segundos de reacción.....	68
Figura N° 31. Selectividad hacia los productos organosulfurados hidrogenados en la reacción de HDS de gasoil empleando el catalizador comercial KF-905.....	69
Figura N° 32. Conversión de azufre proveniente de la familia de los compuestos sustituidos	70
Figura N° 33. Conversión de azufre perteneciente a los compuestos: 4-MDBT y 4,6-DMDBT.....	71

Figura N° 34. Representación gráfica de la selectividad (HYD/DDS) y conversión de azufre total en función al tiempo a diferentes temperaturas a una presión de 800 psi.....	72
Figura N° 35. Comparación de la conversión de azufre total y la selectividad hacia la hidrogenación de compuestos organosulfurados de los catalizadores evaluados, a las condiciones en las que mostraron mayor actividad hacia la reacción de HDS.	75
Figura N° 36. Comparación de la conversión de azufre de la F_{BT} y F_{DBT} de los catalizadores evaluados a las condiciones en las que mostraron mayor actividad hacia la reacción de HDS.....	75
Figura N° 37. Comparación de la conversión de azufre de los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT empleando los catalizadores evaluados a las condiciones en las que mostraron mayor actividad hacia la reacción de HDS.....	76

Índice de tablas

	Pág.
Tabla N° 1. Constantes de equilibrio y Entalpías estándar de diversas reacciones de hidrotratamiento.....	11
Tabla N°2. Calores de reacción para el proceso de hidrotratamiento (HDT).....	13
Tabla N° 3. Composición típica de los catalizadores de HDT.....	15
Tabla N° 4. Reactividad relativa de los catalizadores de HDT	16
Tabla N° 5. Parámetros cinéticos obtenidos en diferentes trabajos reportados en la literatura para la reacción de HDT	20
Tabla N° 6. Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante disulfuro de carbono (CS_2),.....	26
Tabla N° 7. Condiciones para las reacciones de HDT variando la temperatura de reacción	26

Tabla N°8. Condiciones para las reacciones de HDT variando la presión de H_2	27
Tabla N° 9. Condiciones experimentales para el análisis cromatográfico de los compuestos organosulfurados	29
Tabla N° 10. Parámetros de operación del controlador de plasma.....	29
Tabla N° 11. Condiciones experimentales para la evaluación de las variables del proceso en los catalizadores en base a NiMo, NiW y KF-905 (CoNiMo)	31
Tabla N° 12. Propiedades fisicoquímicas del gasoil ligero.....	33
Tabla N° 13. Composición de las familias y los alquildibenzotiofenos en el gasoil ligero.....	35
Tabla N° 14. Resumen de las condiciones en las que se obtuvo una mejor conversión de azufre para las familias y compuestos organosulfurados empleando el catalizador en base a NiMo.....	44
Tabla N° 15. Órdenes de reacción obtenidos por el método integral para la concentración de azufre total	49
Tabla N° 16. Parámetros cinéticos estimados para un orden de reacción cero	50
Tabla N° 17. Ajuste de los datos experimentales mediante el método integral para la F_{BT} y F_{DBT}	51
Tabla N° 18. Constante cinética correspondiente a los compuestos de S_{total} , F_{BT} y F_{DBT}	52
Tabla N° 19. Parámetros cinéticos determinados para la reacción de HDS a partir de la variación de la presión de hidrógeno.....	55
Tabla N° 20. Condiciones de reacción a los mejores valores de conversión de azufre para la familia y compuestos organosulfurados.....	61
Tabla N° 21. Estimación de los órdenes de reacción para la concentración de azufre total en gasoil empleando el catalizador comercial KF-905.....	63
Tabla N° 22. Estimación de los parámetros cinéticos: constante de velocidad, energía de activación y factor pre-exponencial.....	64

Tabla N° 23. Ajustes lineales realizados mediante el método integral a la concentración de azufre correspondiente a la F_{BT} y F_{DBT} en la reacción de HDS de gasoil.....	64
Tabla N° 24. Estimación de los parámetros cinéticos correspondientes a la cinética de la familia de los BT y DBT.....	65
Tabla N° 25. Ajustes lineales realizadas a las concentraciones de azufre en el DBT mediante el método integral.....	66
Tabla N° 26. Parámetros cinéticos a las concentraciones de azufre en el DBT mediante el método integral	67
Tabla N° 27. Adaptación de los datos experimentales al modelo de velocidades iniciales para la HDS de azufre en gasoil a una temperatura de 340°C y 3600 segundos de reacción.....	69
Tabla N° 28. Cuadro resumen acerca de las condiciones que mostraron una mayor conversión en azufre empleando el catalizador comercial en base a CoNiMo.....	73
Tabla N° 29. Condiciones de reacción en las que se obtuvo mayor actividad para los catalizadores evaluados.....	74
Tabla N° 30. Cuadro resumen de los parámetros cinéticos calculados con respecto a la concentración de azufre.....	77
Tabla N° 31. Resumen de los parámetros cinéticos determinados con respecto a la presión de hidrógeno	78
Tabla N° 32. Resumen de los parámetros cinéticos determinados con respecto a la presión de hidrógeno	89
Tabla N° 33. Propiedades fisicoquímicas del gasoil ligero.....	89
Tabla N° 34. Composición de las familias y los alquildibenzotiofenos presentes en el gasoil.....	90

CAPÍTULO1. Introducción

La economía mundial se ha desarrollado gracias al petróleo como su recurso vital, por más de cien años. Éste es responsable de aproximadamente el 0,818% del producto interno bruto (PIB) mundial y representa un tercio del suministro de energía primaria de la humanidad ^[1]. A causa de la importancia del petróleo como fuente de energía, el mundo entero se ve afectado por sus fluctuaciones en el mercado.

Actualmente, una de las principales preocupaciones a nivel mundial es el creciente índice de contaminación en todos los ámbitos de la naturaleza: aire, agua, y tierra; la cual está directamente vinculada con las actividades industriales tendientes a satisfacer las necesidades de la sociedad moderna. Al mismo tiempo, a pesar de ser una sustancia orgánica, el petróleo es un compuesto complejo y que puede generar severos daños tanto para la salud de los seres vivos como para el planeta ^[2]. La alta dependencia que el mundo tiene hacia el petróleo, la inestabilidad que caracteriza el mercado internacional y los precios de este producto, han llevado a que se investiguen métodos que permitan mejorar la calidad de esta elemental sustancia.

La mayor parte de las reservas de petróleo en Venezuela corresponde a hidrocarburos pesados y extrapesados, que son difíciles y costosos de explotar, producir y refinar. Por lo general, mientras más pesados o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Los crudos pesados tienden a poseer mayores concentraciones de metales y otros elementos, lo que exige más esfuerzos para su mejoramiento y la disposición final de los residuos. La gran demanda, los altos precios del petróleo, y la declinación en la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, ha centrado su atención en la industria de muchos lugares del mundo para desplazarse hacia la explotación y mejoramiento de crudos pesados y extrapesados ^[3].

Una de las operaciones a gran escala más importantes en una refinería es el proceso de hidrotratamiento, el cual es utilizado principalmente para eliminar compuestos indeseables en diferentes fracciones del petróleo antes de un proceso de conversión y así mejorar la calidad de los productos refinados ^[4]. La aplicación de este proceso tiende a incrementar en importancia debido a diversos factores, como son el procesamiento de crudos cada vez más pesados, la producción de lubricantes de alta calidad y la utilización de combustibles de mayor calidad ecológica.

Por ejemplo, entre las especificaciones que la Unión Europea acordó en 1998 concernientes a la calidad del diésel, se encuentra la reducción del contenido de azufre a 350 ppm para el año 2000 y a 50 ppm para el año 2005. En el Reino Unido se prevé un incremento en el uso de diésel de bajo contenido de azufre, soportado por un incentivo en impuestos. Similares tendencias están siguiendo países como Alemania y Dinamarca. Se prevé que en un futuro no muy lejano se fijarán límites aún más estrictos en cuanto al contenido de azufre. La EPA en Estados Unidos está proponiendo reducir el límite del contenido de azufre de 500 ppm a 15 ppm ^[5]. Sin embargo lograr tan bajos niveles de concentración de azufre no es fácil debido a que los compuestos que permanecen en el diesel hidrotratado son altamente refractarios, como resultado de diversos factores relacionados principalmente con su estructura y propiedades químicas. El desarrollo de una nueva generación de catalizadores y una mayor comprensión de la cinética de las reacciones para la obtención de más bajos niveles de azufre en este producto a partir de diferentes cargas son retos interesantes para los investigadores tanto de la industria como de la academia.

1.1 Planteamiento del problema

La cinética química es una rama de la fisicoquímica que estudia la velocidad de las reacciones químicas, los factores que la afectan y el mecanismo por el cual transcurren. Actualmente, la aplicación de la cinética química es realizada en todas las

actividades productivas en las que toma lugar una reacción química; por ejemplo, en petróleo y la petroquímica. El estudio de reacciones químicas puede enfocarse desde dos aspectos. Primero, a los cambios cuantitativos que ocurren durante la reacción hasta alcanzar el estado final sin importar si la reacción ocurre lenta o rápidamente, mientras que el segundo enfoque se basa en la rapidez con la cual los reactivos son transformados en productos, teniendo en cuenta el tiempo como variable independiente.

La importancia de la cinética química radica en predecir la velocidad que tendrá una reacción en unas condiciones determinadas de presión, temperatura, concentración, catalizador, así como, en determinar y comprender el mecanismo por el que tiene lugar una reacción. La velocidad de una reacción está afectada por varios factores, entre los que más se destacan: la concentración de los reactivos, la temperatura, el catalizador y el estado físico de los reactivos.

Durante el proceso de HDT ocurren simultáneamente diferentes tipos de reacciones: hidrogenación, hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO), y cada una de ellas han sido analizadas en forma independiente para obtener una visión global del comportamiento de una carga real ^[4]. Sin embargo, aún existe la necesidad de estudiar sistemas de reacción con moléculas más complejas, así como en cargas reales, a fin de tener una mejor comprensión de los fenómenos que se llevan a cabo durante el proceso de hidrodesulfuración profunda, para de esta manera lograr el desarrollo de nuevos catalizadores y de esquemas de reacción más eficientes que permitan cumplir con las nuevas regulaciones ambientales.

Considerando lo expuesto previamente, se decidió plantear como visión de este Trabajo Especial de Grado el estudio cinético de la reacción de HDS de gasoil empleando catalizadores en base a NiW y NiMo, con el objetivo de estimar los parámetros cinéticos asociados a dicha reacción, así como para esclarecer algunos resultados observados en estudios anteriores, en los cuales, se propuso que estos

catalizadores se desactivaban durante la reacción en un reactor batch, posiblemente por el efecto inhibidor del sulfuro de hidrogeno (H_2S) generado como producto primario en la reacción.

Igualmente, el particular interés de estudiar la cinética de la reacción de HDS en gasoil, se debe a que esta carga ha sido caracterizada en nuestro grupo de laboratorio y se ha determinado que su composición corresponde mayoritariamente a compuestos organosulfurados pertenecientes a la familia de los dibenzotiofenos, específicamente a mono, di y tri-sustituidos. Siendo estos compuestos los más refractarios presentes en las fracciones de crudo y los que limitan alcanzar los niveles permitidos en las regulaciones ambientales de los combustibles actuales. Creemos que su estudio podría ser significativo para comprender las vías de reacción en tales sistemas y también para el desarrollo de catalizadores que permitan una desulfuración profunda.

Finalmente, el estudio de la cinética de la reacción de HDS es de gran importancia para el grupo, ya que nuestros catalizadores han demostrado una actividad comparable a la de los catalizadores comerciales, por lo que deseamos a futuro poder escalar el proceso, y el éxito de ese escalamiento dependerá inequívocamente de la correcta estimación de los parámetros que rigen la cinética de esta reacción.

CAPÍTULO 2. Revisión bibliográfica

A continuación se discute una breve revisión bibliográfica acerca de los conceptos básicos de la reacción de HDS, los fundamentos termodinámicos y cinéticos de la reacción, así como los catalizadores empleados comúnmente.

2.1. Hidrotratamiento (HDT)

Uno de los procesos más importantes, dentro de la industria de la refinación del crudo, es sin duda el proceso de hidrotratamiento, que consiste principalmente en el tratamiento de las fracciones de petróleo en presencia de hidrógeno y un catalizador. Se aplica ampliamente para eliminar las impurezas, tales como heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno), PNAS (aromáticos polinucleares) y compuestos que contienen metales (principalmente de V y Ni). Durante el proceso de hidrotratamiento, las fracciones de crudo son tratadas empleando un catalizador e hidrógeno, con temperaturas comprendidas entre (200-450)°C y presiones entre 5-300 bar ^[6].

El HDT se utiliza para optimizar la calidad de los productos terminados y proteger del envenenamiento a los catalizadores ácidos y los conformados por metales nobles utilizados en procesos posteriores de la refinación, tales como el reformado y el craqueo catalítico. El hidrotratamiento se refiere a una variedad de procesos catalíticos de hidrogenación e hidrogenólisis, mediante los cuales se saturan los hidrocarburos insaturados y se remueve cerca del 90% de heteroátomos (S, N, O) y metales, de diferentes corrientes de petróleo dentro de una refinería.

La presencia de estas impurezas dentro del crudo, genera severas consecuencias en las diferentes estaciones y unidades de éste transita durante el proceso de refinación, causando el envenenamiento de los catalizadores por deposición de los metales o de coque, además de daños a los equipos y, por supuesto afectando la calidad de los productos que se comercializan en el mercado, los cuales deben cumplir con las medidas de control ambiental respecto a los contenidos de azufre y de

nitrógeno que causan la emisión de CO , SO_x , NO_x y de algunos hidrocarburos tóxicos, al ser usados en vehículos automotores, estas sustancias son las principales responsables de la lluvia ácida ^[7].

2.1.1. Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es un proceso en el que se remueve el átomo de azufre contenido en compuestos organosulfurados que están presentes en los destilados del petróleo y otras materias primas a través del tratamiento con hidrógeno gaseoso (a más de 200 atm de presión), produciéndose así la conversión a Sulfuro de Hidrógeno (H_2S). La dificultad para que ocurra la eliminación de azufre de los compuestos organosulfurados aumenta en el siguiente orden: parafinas < naftenos < aromáticos ^[8].

Los compuestos organosulfurados se pueden clasificar como: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y dibenzotiofenos sustituidos. La facilidad de eliminar el azufre de estos compuestos va a depender de la complejidad en su estructura, y siguen el siguiente orden de reactividad: mercaptanos > tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofenos ^[8].

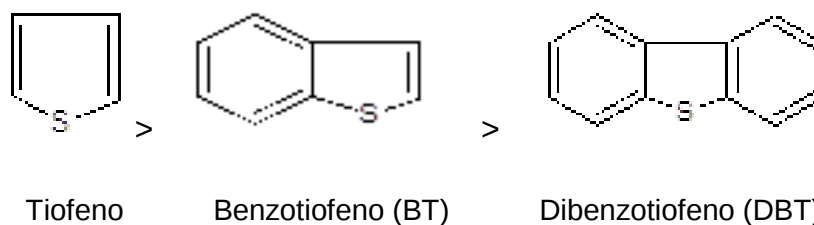


Figura N° 1. Orden de reactividad para algunos compuestos organosulfurados aromáticos ^[8]

El orden de reactividad en el proceso de HDS de los compuestos organosulfurados sin una estructura de conjugación, es mayor que aquellas moléculas que poseen una estructura de conjugación entre el par solitario del átomo de azufre y los electrones π del anillo aromático, ya que estos poseen una mayor densidad

electrónica en el átomo de azufre y el enlace C-H es mucho más débil. En el caso de los compuestos organosulfurados aromáticos, la reactividad desciende en el orden que se observa en la Figura N°1.

Los mecanismos propuestos en el proceso de HDS para el clivaje del enlace C-S de los compuestos organosulfurados, involucran una desulfuración directa o una vía en la que ocurre primero la hidrogenación y posteriormente la desulfuración del compuesto organosulfurado. Ambos mecanismos pueden ocurrir de forma paralela empleando sitios activos diferentes en la superficie del catalizador ^[9]. En caso de que una de las rutas predomine sobre la otra, se puede deber a la naturaleza de los compuestos organosulfurados, a las condiciones de reacción o al catalizador utilizado.

En la Figura N°2 se muestra el mecanismo de hidrodesulfuración para la molécula de dibenzotiofeno, mediante las rutas de hidrogenación y desulfuración directa.

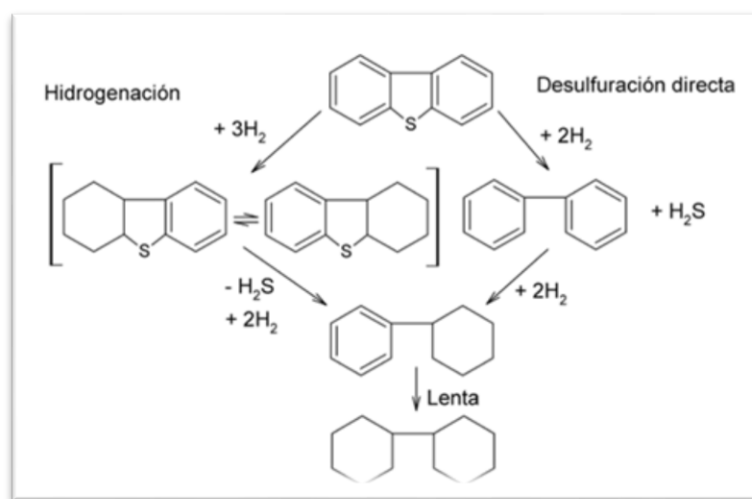


Figura N°2. Mecanismo de la hidrodesulfuración del DBT ^[10].

Se evidencia que mediante la ruta de desulfuración directa se obtiene como principal producto el bifenilo, el cual después se hidrogena para obtener

ciclohexilbenceno y dicitclohexilo. En la ruta de hidrogenación, el DBT se hidrogena de manera parcial y rápidamente forma el 1, 2, 3, 4-tetrahidrodibenzotiofeno y 1, 2, 3, 4, 5, 6- hexahidrodibenzotiofeno ^[10].

Por otra parte, el compuesto 4-MDBT se ve influenciado de manera similar por las dos vías de reacción mencionadas anteriormente ^[11]. Entre los compuestos organosulfurados contenidos en cargas reales, los alquil-dibenzotiofenos con grupos alquil cercanos al átomo de azufre (DBT sustituidos en la posición 4,6) son los más refractarios. El mecanismo de reacción para el compuesto 4,6-DMDBT se lleva a cabo probablemente por una hidrogenación preliminar de al menos un doble enlace, como se representa en la Figura N°3.

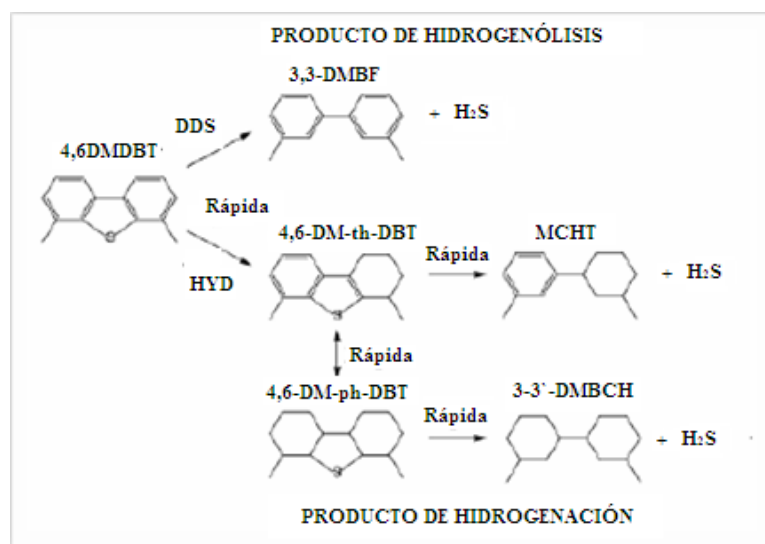


Figura N°3. Mecanismo de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT ^[12]

Este dihidrodibenzotiofeno podría entonces ser hidrogenado además en tetrahydro y hexahydro dibenzotiofeno o desulfurado por eliminación para proporcionar bifenilo ^[13]. Se ha demostrado que la hidrodesulfuración profunda de compuestos refractarios de azufre se lleva a cabo a través de la hidrogenación parcial del anillo fenílico vecino, moderando el efecto estérico de los grupos alquílicos en los anillos fenílicos.

Las rutas de desulfuración directa y de hidrogenación dependen en gran medida de la temperatura. Asimismo, el H_2S inhibe la ruta de desulfuración directa, pero la ruta de hidrogenación casi no se ve afectada ^[11].

En la Figura N°3 se muestra el esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT, y se aprecia que sigue dos rutas: la de hidrogenación (HYD) que produce el 4,6-dimetiltetra-hidrodibenzotiofeno (4,6-DM-th-DBT), este producto reacciona para producir después de un rompimiento del enlace C-S, el metilciclohexiltolueno (MCHT). De igual manera, el 4,6-DM-th-DBT se hidrogena para producir el producto completamente hidrogenado: 4,6-dimetil-perhidrodibenzotiofeno (4,6-DM-ph-DBT) que reacciona rápidamente para continuar con el rompimiento C-S y producir el 3,3-dimetilbiciclo-hexil (3,3-DMBCH). En la ruta de hidrogenólisis o también llamada desulfuración directa (DDS) se produce el 3,3-dimetilbifenilo (3,3-DMDBF) más sulfuro de hidrógeno (H_2S), único producto ^[12].

2.1.2. Fundamentos del proceso de HDS

2.1.2.1. Termodinámica de la reacción de HDS

Existen diferencias fundamentales en la eliminación de diversas impurezas, en gran parte debido a la estructura de las distintas moléculas reaccionantes, por ejemplo, la reacción de HDS es más rápida en comparación con la HDN y HDA, la causa se debe a que para la HDN el anillo aromático debe primero ser saturado, y luego se elimina el nitrógeno ^[14]. La mayoría de las reacciones son irreversibles con la excepción de HDA, que se limita al equilibrio en altas temperaturas, ya que en estas condiciones la reacción inversa de hidrogenación del nafteno queda favorecida.

Las reacciones de hidrotratamiento son exotérmicas, causando un aumento en la temperatura del reactor cuando la alimentación pasa a través del lecho del catalizador. El valor de ΔT en el reactor depende de la concentración de cada heteroátomo y la extensión de cada reacción durante el hidrotratamiento ^[14].

[illegible]

Las constantes de equilibrio de las diferentes reacciones de hidrotratamiento del mismo modo se muestran en la Tabla N°1. A partir de estos valores, se realizan las siguientes observaciones:

1. Los valores de las constantes de equilibrio (K_{eq}) en las reacciones de HDS y HDN son positivos en un amplio intervalo de temperaturas (dentro de los valores comúnmente reportados en una escala comercial), lo que indica que estas reacciones son esencialmente irreversibles y pueden proceder a la terminación si está presente en la cantidad estequiométrica de hidrógeno.
2. En general, al aumentar la temperatura, los valores de K_{eq} disminuyen, lo que está de acuerdo con la exotermicidad de las reacciones.

La mayoría de las reacciones de HDS son sencillas, excepto en el caso de compuestos organosulfurados aromáticos, los cuales deben comenzar con la apertura del anillo y la eliminación de azufre, seguido por la saturación de la olefina resultante. La vía de hidrogenación está sujeta a las limitaciones de equilibrio termodinámico. Por lo tanto, los productos intermedios parcialmente hidrogenados tienen concentraciones más bajas de equilibrio a temperaturas más altas. El mecanismo de HDS a través de la ruta de hidrogenación se vuelve limitado a bajas presiones y altas temperaturas.

La hidrogenación en compuestos de anillos aromáticos, es una reacción exotérmica cuyos rendimientos de equilibrio se ven favorecidos por las bajas temperaturas. La reducción máxima del aromático (es decir, la temperatura de reacción óptima) es una función de los tipos y la cantidad de compuestos aromáticos en la alimentación, velocidad espacial, la presión parcial de hidrógeno y el tipo de catalizador. La hidrogenación completa de los compuestos aromáticos no es posible, a causa del equilibrio, limitado por las condiciones típicas de hidrotratamiento.

Los calores de reacción del HDT han sido reportados en la literatura ^[11] con la intención de realizar modelado de reactores. Por ejemplo, estudios experimentales han

utilizado valores para el hidrotratamiento del gasóleo como los que se muestran a continuación:

Tabla N° 2. Calores de reacción para el proceso de hidrotratamiento (HDT)^[15]

Reacción	-ΔH reacción (kJ/mol)
<i>Hidrodesulfuración (HDS)</i>	251,000
<i>Hidrodesoxigenación (HDO)</i>	68,200
<i>Hidrodesnitrogenación (HDN)</i>	64,850
<i>Hidrocraqueo (HYC)</i>	41,000
<i>Hidrogenación (HDT)</i>	125,520

2.2. Cinética asociada al proceso HDS

El estudio cinético^[12] de los compuestos organosulfurados modelos ha permitido concluir que las reacciones son de primer orden con respecto al azufre, pero esto implica investigar más sobre las velocidades relativas de las reacciones de los compuestos contenidos en el petróleo.

Las diferentes estructuras de las moléculas organosulfuradas presentes en el crudo, hacen difícil obtener una expresión de velocidad general sencilla para todas las reacciones. Esto quiere decir que cada molécula tiene su propia expresión cinética de hidrodeshulfuración que la caracteriza, aun partiendo del hecho de que es compleja a causa de los sucesivos estados de equilibrio involucrados, los cuales son comúnmente controlados por limitaciones de la difusión interna, durante el proceso de HDT^[16].

Dentro de los compuestos organosulfurados, los más refractarios son los tiofénicos y esta es la razón por la que son elegidos como compuestos característicos de las corrientes ligeras.

El estudio cinético para la desulfuración del benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados es mucho más complejo que para el tiofeno, ya que en estos tipos de moléculas se deben considerar los efectos estéricos que son consecuencia de la estructura tridimensional de las mismas, por lo que, pueden requerir catalizadores y parámetros de proceso adicionales para la eliminación del azufre ^[16].

La información obtenida acerca de la cinética en compuestos modelos organosulfurados, se debe emplear cuidadosamente para estudios cinéticos con mezclas complejas, ya que por interferencias de los productos generados con otros componentes presentes en la mezcla, ya sean productos secundarios o terciarios, dan lugar a la formación de otros compuestos o productos primarios, y no se pudiese cumplir exactamente con lo previsto mediante los estudios con las moléculas modelos. Existe una gran cantidad de información acerca de la termodinámica de compuestos puros, así como de fracciones de crudos, que han revelado que a temperatura ambiente la reacción de hidrogenación de los compuestos organosulfurados para dar lugar a la formación de sulfuro de hidrógeno, está termodinámicamente favorecida y procederá completamente en presencia de una cantidad estequiométrica de hidrógeno. Los sulfuros, tiofenos sencillos y benzotiofenos son más fáciles de desulfurar que los dibenzotiofenos sustituidos y los tiofenos condensados de mayor peso molecular ^[16].

Muchos autores se han dedicado a estudiar los efectos de las moléculas inhibitoras en las reacciones de HDS y se han propuestos modelos cinéticos tratando de describirlos.

Para alimentaciones convencionales está documentado ^[17,18] que la reacción de HDS presenta un comportamiento aparente de segundo orden. Dicho comportamiento se debe a la composición de la materia prima que contiene compuestos azufrados, incluyendo tiofeno, benzotiofeno y DBT sustituido. Las reacciones de pseudo segundo orden observadas corresponden a la suma de varias reacciones de primer orden relacionadas con la reactividad de cada familia de compuestos azufrados. Después de

una relativa desulfuración profunda puede esperarse que la reacción sea de primer orden, si sólo queda la familia de alquil DBT's en la alimentación. En otros estudios realizados ^[19] se observa que el orden de reacción se incrementa conforme el contenido de azufre decrece. Esto puede indicar la importancia del rol de los inhibidores.

2.3. Catalizadores utilizados en el proceso de HDT

Los catalizadores más utilizados en el industria para producir combustibles ligeros con un índice menor de azufre son en base a CoMo y NiMo soportados en alúmina. El catalizador en base a CoMo es más atractivo para el mecanismo de HDS y el catalizador en base a NiMo muestra un papel más importantes en el mecanismo de HDN ^[20]. Los sulfuro de NiW, muestran una menor eficiencia en la HDS y HDN. No obstante, poseen una alta actividad de hidrogenación para el mecanismo de hidrocrackeo. En la Tabla N°3, se puede observar la composición típica de los catalizadores en el proceso de HDT.

Las claves para la eficiencia catalítica ^[21] de los catalizadores de HDT son:

- ✓ La dispersión de la fase del sulfuro metálico.
- ✓ El grado de sulfuración del metal.
- ✓ La presencia y localización de promotores de Co y Ni.

Los catalizadores de Mo promovidos por Ni o Co soportados por alúmina porosa (γ -alúminas) en el proceso de HDT se encuentran representados como NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃. La fase activa corresponde a los sulfuros metálicos ^[21].

Tabla N°3. Composición típica de los catalizadores de HDT ^[20]

Metal	HDS (% p/p)	HDN (% p/p)
Mo	12	25
Ni o Co	3	5
H₃PO₄	-	1
Al₂O₃	85	69

El uso de los catalizadores en base a CoMo y NiMo generalmente soportados en alúmina con o sin modificación a nivel comercial, tiene una gran dependencia con la capacidad del reactor, las condiciones de operación (presión y temperatura), el contenido de azufre y el tipo de crudo. Los catalizadores en base a CoMo muestran una mayor actividad que los catalizadores en base a NiMo, ya sea a altas o bajas presiones. Mientras que el catalizador en base a NiMo posee mayor actividad hidrogenante que el catalizador en base a CoMo, ya que a menores temperaturas y mayores presiones de H_2 se benefician las reacciones de hidrogenación y esto facilita la HDS ^[22]. En el pasado, distintos grupos han demostrado que los sulfuros basados en NiW, usados como catalizadores en el proceso de HDT poseen algunas ventajas en la conversión de las moléculas de dibenzotiofenos alquiladas, bajo condiciones de reacción más severas ^[21], lo mencionado se puede apreciar en Tabla N°4, donde se muestra un resumen de la reactividad relativa de los catalizadores de HDT.

Tabla N°4. Reactividad relativa de los catalizadores de HDT ^[16]

Catalizador	HDS	HDN	Hidrogenación de aromáticos
CoMo- Al_2O_3	excelente	buena	poca
NiMo- Al_2O_3	muy buena	muy buena	buena
NiW- Al_2O_3	buena	buena	excelente

CAPÍTULO 3. Antecedentes

A continuación se describirán estudios anteriores que sirvieron como base para el desarrollo experimental y discusión de resultados del presente trabajo.

3.1. Estudios realizados empleando catalizadores en base a NiMo y NiW

Los catalizadores más utilizados en procesos de HDS, son sistemas basados en MoS_2 ^[24]. Este compuesto posee una actividad sobresaliente para la HDS ^[25,26], y un costo relativamente bajo. Se ha demostrado que otros metales como Co y Ni, al ser combinados con el MoS_2 , aumentan su actividad de HDS. Además, se ha observado que la forma cristalina de las fases activas, la dinámica entre las intercapas presentes en la estructura de los metales de transición y las propiedades catalíticas de los sistemas Co(Ni)Mo/carbón(Al_2O_3), influyen sobre la actividad catalítica y las reacciones de hidrogenación ^[27]. Este tipo de sistemas catalíticos son muy activos para procesar crudos convencionales livianos, sin embargo presentan baja actividad frente a los compuestos organosulfurados altamente refractarios, como BT y DBT ^[28].

Resultados catalíticos han mostrado que los catalizadores de sulfuros binarios de metales de transición en base a CoMo poseen alta actividad hacia la desulfuración directa, mientras que el catalizador en base a sulfuro de NiMo posee una mayor actividad hidrogenante en las reacción de HDS y HDN de fracciones de diésel de FCC ^[29].

Se ha evaluado el comportamiento de una serie de catalizadores en base a NiWS no soportados hacia la HDS de DBT y la HYD de bifenilo en condiciones de presión moderadamente altas. Los resultados sugieren que la actividad puede estar relacionada con la presencia de una fase mixta "NiWS", en contraste con la especie "CoMoS" el catalizador "NiWS" promueve fuertemente la función de hidrogenación ^[30].

3.2. Estudios cinéticos en reacciones de HDT

Investigadores ^[31] desarrollaron un mecanismo cinético para la reacción de HDS del tiofeno sobre CoMo/ γ -Al₂O₃. Los datos experimentales fueron ajustados por el set de ecuaciones del modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), tanto para la hidrogenación del buteno como para la hidrogenólisis del tiofeno; en sus resultados se encuentra la excelente predicción de energías de activación, entalpías, energía libre de Gibbs y entropías de adsorción. Según los datos reportados en la literatura ^[32], se investigó la cinética de HDS catalizada por CoMo/MCM-41 a temperaturas entre (280- 340) °C a 5.0 MPa, encontrando que el orden de reacción según el modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) llegó a ser de primer orden con respecto a la concentración de DBT, si su adsorción es despreciable y su concentración es baja. Además dedujeron que la relación atómica Co/Mo, influye mayoritariamente en la constante de la hidrogenólisis que en la constante de hidrogenación, implicando que estas dos reacciones pueden llevarse a cabo en sitios activos separados, y que el dopaje de la matriz de Mo con Co podría incrementar favorablemente la hidrogenólisis.

En otro trabajo ^[10] se realizaron una serie de experimentos para la obtención de la cinética en las reacciones de hidrotratamientos térmicos y catalíticos en paralelo. Las reacciones consideradas fueron: HDS, HDN (básica y no básica), HDM, HDAs y rechazo de carbón. La reacción de HDS fue descrita por la cinética según el modelo LH, mientras las otras reacciones fueron modeladas con el enfoque de la ley de potencia. El modelo cinético desarrollado incorpora el factor de eficacia y una función de desactivación dependiente del tiempo para obtener los parámetros cinéticos intrínsecos. Se demostró que en condiciones de baja severidad, las reacciones ocurren por vía catalítica, mientras que en condiciones de alta severidad las reacciones térmicas son más favorecidas. Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor RCAI en las siguientes condiciones: (380- 420) °C; 9,8 MPa, 891 std m³/m³ de la relación de H₂/carga, 0.98- 2.56 g de carga/g cat y 200 h en tiempo de corrida.

De igual forma, se ha estudiado ^[33] el proceso HDT a escala piloto, empleando como carga el diésel y mezclas de éste con aceite liviano de ciclo (ALC) y Jet, en un reactor de lecho empacado, a temperaturas entre 300-450 °C, relación H₂/carga en el intervalo de 200-700 Nm³/m³, velocidades espaciales entre 0,3-1,5 h⁻¹ a una presión constante de 5,5 MPa y un catalizador comercial. Este estudio permitió el desarrollo de relaciones pseudo-cinéticas en función de las condiciones de operación y la composición de la carga. Los parámetros cinéticos y los órdenes de reacción fueron calculados mediante un algoritmo de optimización no lineal (Solver - Excel). Los resultados de paridad obtenidos entre las concentraciones experimentales y calculadas, presentan correlaciones superiores a 0,9 en la mayoría de los casos y con un alto porcentaje de repetitividad del método, las energías de activación calculadas para el azufre, nitrógeno y aromáticos fueron 58,4; 98,1 y 17,8 kJ/mol respectivamente, estos son valores cercanos a los reportados en la literatura para este tipo de reacciones en la HDS ^[34].

En la Tabla N° 5, se observa un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos en algunos trabajos reportados en la literatura para la reacción de HDT de diferentes fracciones de crudo.

Tabla N° 5. Parámetros cinéticos obtenidos en diferentes trabajos reportados en la literatura para la reacción de HDT

Autor	Condiciones de Operación	Reactor	Gravedad API	Catalizador	Reacción de HDT (orden de reacción)	Ea (kcal/mol)
M. Álvarez y colaboradores ^[33]	(300-450) °C, 5,5 MPa, (0,3-1,5) h ⁻¹ , H ₂ /carga (200-700) Nm ³ /m ³	Lecho empacado	Diésel y mezclas de aceite liviano de ciclo (ALC) y Jet	Comercial	HDS	58,4
Liu ^[35]					HDN (Calculado por el método de Langmuir-Hingshelwood)	117 y 123 (vía dos mecanismo de reacción)
Ronchin y Toniolo ^[36]					HDA (Calculado por el método de Langmuir-Hinshelwood)	19
Scamangas et al ^[37]	(350–400) °C, (5–10) MPa, (0.3–2.5) h ⁻¹ , flujo de H ₂ 0.08 std m ³ /h	TBR	10,7	CoMo/ γ - Al ₂ O ₃	HDS (2)	29
Papayannakos y Marangozis ^[38]	(325–400) °C, (3–10) MPa, (0.5–9) % mol H ₂ S, 14.8 g cat., 200 g carga	Br y Reciclo TBR	9,0	CoMo/ γ - Al ₂ O ₃	HDS (2,5)	36,1
Callejas y Martínez ^[39,40]	(375–415) °C, (10–15) MPa, (0.25–7.1) h ⁻¹ , 1781 std m ³ / m ³ H ₂ /carga	RCAI	18,15	NiMo/ γ - Al ₂ O ₃	HDS (0,5)	35,6
					HDNi (2,5)	47,7
					HDV (2,5)	45,3
					HDA sph (2,5)	41,5
					HDN (2,5)	39,3
					HDCCR (2,5)	66,3

Callejas y Martínez ^[41]	(375–415) °C, 12.5 MPa,, (2.7–7.1) h ⁻¹ , 1781 std m ³ /m ³ H ₂ /oil	RCAI	18.15	NiMo/ γ - Al ₂ O ₃	HDS (2)	68,6
					HDNi (1)	95,1
					HDV (1)	53,6
					HDN (0,5)	43,3
Oleck y Sherry ^[42]	(357–400) °C, 13.8 MPa,, 15 g cat., 300 g carga, 80 min tiempo de reacción	Br	20	CoMo/γ-Al ₂ O ₃	HDS (2)	45,1
					HDV (2)	38,2
Trejo y Ancheyta ^[43]	(380–420) °C, (6.8–9.8) MPa,, (0.33–1.5) h ⁻¹ , 891 std m ³ /m ³ H ₂ /crudo	FBR	20.9	NiMo/γ-Al ₂ O ₃	HDA sph (2,1)	32,6-48
Trasobares et al. ^[44]	(375–415) °C, (10–15) MPa, (0.12–0.56) h ⁻¹ , 1781 std m ³ / m ³ H ₂ /crudo	RCAI	Residuos HDT Maya	NiMo/γ-Al ₂ O ₃	HDCCR (1)	36.3
Martínez et al ^[45]	(425–475) °C, 15 MPa, tiempo de reacción entre (10–40) min	Reactor tubular discontinuo	Asfalto. Residuo de carbón	NiMo/γ-Al ₂ O ₃	HDCCR (4,7)	21,9

3.3. Estudios realizados empleando los catalizadores sintetizados en el laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos

Los catalizadores que se utilizaron en esta investigación fueron diseñados y evaluados en diferentes investigaciones ^[20;46-52] realizadas por el grupo del Laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos, mostrando mayor actividad que los catalizadores diseñados por métodos convencionales ^[51].

Estos catalizadores se estudiaron a través de reacciones de HDS de gasóleos de vacío, residuos de destilación, alcanzando resultados favorables en la conversión de compuestos organosulfurados refractarios y mayores actividades que los catalizadores comerciales utilizados como referencia ^[46]. La caracterización de los catalizadores sintetizados se realizó mediante el uso de las técnicas de Área Específica, Espectrometría IR de Transformada de Fourier, Análisis Textural, Análisis Químico Elemental y Análisis Termogravimétrico ^[51-53]. Los catalizadores sintetizados además mejoraron notablemente algunas de las propiedades físicas de los gasóleos, obteniéndose una disminución en la viscosidad y densidad, mayor gravedad API y un aumento del porcentaje de destilado para la producción de nafta, diesel, kerosén y gasóleo ^[53].

El estudio de la reactividad de las diferentes familias organosulfuradas contenidas en las fracciones de kerosene ^[46], diésel ^[51], gasoil ^[52], VGO, HVGO y bases lubricantes ^[47], ha demostrado que los catalizadores en base a NiMo y NiW, muestran una alta actividad para la desulfuración de las cargas que poseen una mayor concentración de las familias de los DBT, mientras que los catalizadores en base a CoMo y CoNiMo son más adecuados para cargas que poseen una mayor concentración de las familias de los benzotiofenos, benzonaftatiofenos y fenantrotiofenos. Los resultados obtenidos, establecieron que los catalizadores sintetizados en base a NiMo y NiW por su alta actividad hidrogenante e hidrogenolizante son de gran utilidad para cargas que posean una alta concentración de moléculas organosulfuradas que

requieran ser previamente hidrogenadas para luego ser desulfuradas, como los MDBT, DMDBT y dibenzotiofenos sustituidos en posiciones 4 y 6. Mientras que los catalizadores en base a CoMo y CoNiMo, favorecen las reacciones de desulfuración directa de las familias menos impedidas ^[32].

Continuando con el estudio de los catalizadores sintetizados en el laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos, en una investigación reciente ^[53] se evaluó la cinética de la reacción de HDS de una carga de gasoil ligero y se observó una disminución de la actividad al aumentar el tiempo de reacción, alcanzando la mayor actividad a los 7200 s. La disminución en la actividad podría estar relacionada con una posible inhibición de la reacción de HDS por parte de la producción de H_2S , dado que se utilizó un reactor por cargas.

Capítulo 4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Estudiar la cinética de la reacción de HDS de gasoil ligero en un reactor discontinuo, empleando catalizadores en base a sulfuros metálicos de NiMo y NiW soportados sobre alúmina.

4.2. Objetivos Específicos

- Evaluar el comportamiento de la reacción de HDS de gasoil ligero empleando catalizadores en base a NiMo y NiW en función del tiempo.
- Evaluar la reacción de HDS de gasoil ligero empleando catalizadores en base a NiMo y NiW a diferentes temperaturas.
- Estimar los parámetros cinéticos: orden de reacción, constante de velocidad y energía de activación para la reacción de HDS de gasoil ligero empleando catalizadores en base a NiMo y NiW.
- Comparar la eficiencia de los catalizadores empleados en la reacción de HDS con respecto al catalizador comercial trimetálico CoNiMo.

CAPÍTULO 5. Marco Metodológico

5.1. Activación de los precursores catalíticos

Los precursores catalíticos en base a NiMo y NiW fueron suministrados por el Laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos y su actividad ha sido determinada en trabajos anteriores [20, 46, 48, 49, 50].

La activación se realizó en un equipo de sulfuración, como el que se muestra en la Figura N° 4, este equipo consta de un saturador que permite establecer la composición constante de H_2/CS_2 necesaria para activar al precursor, mediante una mezcla frigorífica de hielo/NaCl (-20 °C). Es importante señalar que la concentración total de CS_2 estuvo en exceso con relación a la cantidad estequiométrica para garantizar la sulfuración completa de las especies.

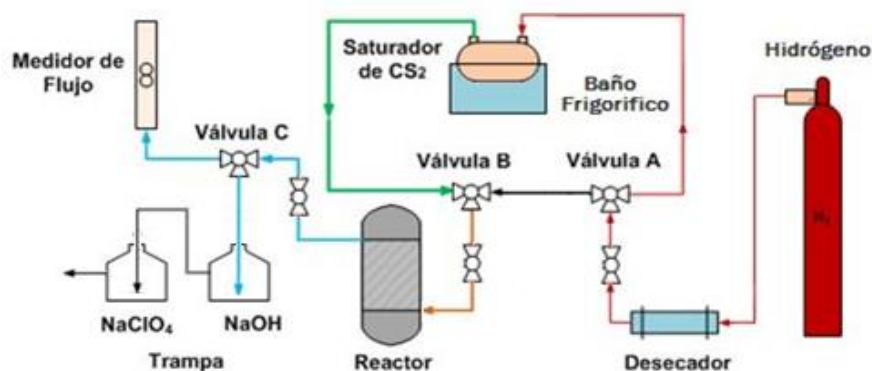


Figura N° 4. Diagrama del equipo de sulfuración ^[48]

El proceso de activación de los precursores catalíticos se realizó en un reactor de flujo continuo, en forma de U, fabricado en acero inoxidable a altas temperaturas, empleando una manta de calentamiento, utilizando disulfuro de carbono (CS_2) como agente sulfurante y un controlador de temperatura para calentar progresivamente 10°C/min, es importante mencionar que la activación del catalizador comenzó una vez

el sistema alcanzó la temperatura de 180°C hasta llegar los 400°C, luego se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora y 40 minutos. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla N° 6.

Tabla N° 6. Condiciones de reacción del proceso de sulfuración empleando como agente sulfurante disulfuro de carbono (CS₂)

Parámetros	Especificación
Masa de precursor (mg)	500
Temperatura (°C)	400
Tiempo (min)	140
Rampa de calentamiento (°C/min)	10
Flujo de H ₂ (mL/s)	0,5

5.2. Reacciones de HDT

Se estudió la cinética en la reacción de HDS de la corriente de gasoil proveniente de la Refinería San Roque empleando los catalizadores en base a NiMo, NiW y el catalizador comercial KF-905 (CoNiMo), en un reactor tipo batch con una agitación continua de 200 rpm. Las condiciones para cada catalizador son las que se muestran a continuación en la Tabla N°7 y 8. En ella se observa que las reacciones fueron realizadas durante diferentes lapsos de tiempos, como se indica en la tabla N°7.

Tabla N° 7. Condiciones de reacción para el proceso de HDT de gasoil

Masa de catalizador (g± 0,001)	0,050				
Masa de gasoil (g± 0,001)	30,000				
Tiempo de reacción (min)	15	30	60	90	120
Catalizador	Temperatura (°C)				
Comercial (KF-905)	320	330	340	350	
NiW	--	330	340	350	
NiMo	320	330	340	--	

Es necesario mencionar que se abarco un mayor rango análisis para la temperatura empelando el catalizador comercial, ya que este fue empleado con la finalidad de establecer como un patrón de comparación entre resultados obtenidos con los catalizadores de estudio, que serían el catalizador en base a NiMo y NiW.

Tabla N° 8. Condiciones para las reacciones de HDT de gasoil variando la presión de H_2

Masa de Gasoil (g± 0,001)	30,000				
Masa de catalizador (g± 0,001)	0,050				
Temperatura (°C)	340				
Tiempo de reacción (min)	60				
Presión de H_2 (psi)	400	500	600	700	800

5.3. Análisis de gasoil y los productos

5.3.1. Densidad

La densidad se determinó mediante el uso de un picnómetro previamente calibrado con agua a 26 °C. Esta magnitud fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\text{masa pignómetro (g)} - \text{masa de picnómetro vacío (g)}}{\text{volumen del picnómetro (mL)}} \quad (\text{ec. 1})$$

5.3.2. Viscosidad

La viscosidad se determinó con un viscosímetro marca Brookfield modelo DVII + PRO. Todas las medidas se realizaron a una temperatura de 40 °C y 100 °C siendo la velocidad de rotación del eje 70 y 200 rpm respectivamente, utilizando el husillo modelo SC4 número 18.

5.3.3. Cromatografía de Gases

5.3.3.1. Compuestos organosulfurados

La cuantificación de las familias y de los compuestos organosulfurados se realizó mediante la técnica de Cromatografía de Gases. El equipo empleado es Marca Agilent Technologies modelo 7890, acoplado a un detector de Quimioluminiscencia (SCD) de la serie 355 como se muestra en la Figura N° 5.

Signal	Display	
☐ 1	0.00	Ozono ☐ On
☒ 100	☐ Presion	Pump ☐ On
0	☒ mV	Main ☐ On
Atenuacion		

Figura N° 5. Display del detector de Quimiluminiscencia (SCD)

Las condiciones de separación cromatográfica se muestran en la Tabla N° 9, mientras que en la Tabla N° 10, se encuentran los parámetros de trabajo, empleando el detector de Quimioluminiscencia ^[54].

Tabla N° 9. Condiciones experimentales para el análisis cromatográfico de los compuestos organosulfurados

Parámetros	Condiciones
Columna	DB-, 1,30 m de longitud, 320 µm de diámetro y 1 µm de espesor
Temperatura del inyector (°C)	250
Flujo de Helio (ml/min)	2,4
Volumen de inyección (µl)	1
Split	10:1
Temperatura inicial del horno (°C)	40
Rampa de calentamiento 1 (°C/min)	10
Temperatura 1 (°C)	250 (isotérmico durante 16,5 min)
Rampa de calentamiento 2(°C)	10
Temperatura 2 (°C)	300 (isotérmico durante 10 min)
Temperatura del SCD (°C)	800

Tabla N° 10. Parámetros de operación del controlador de plasma

Temperatura (°C)	800
Flujo de hidrógeno (SCCM)	40
Flujo de aire (SCCM)	65
Presión máxima (psi)	400-460

El tratamiento de las muestras antes de efectuar el análisis de azufre fue realizado empleando los siguientes instrumentos:

1. Deshidratación del gasoil con MgSO_4 .
2. Filtración de la muestra con un filtro milipore de (0,25 -0,45) nm.

5.4. Cálculo del porcentaje de azufre

Para calcular el porcentaje de azufre total y específico se procedió a construir una curva de calibración, mediante la relación de la concentración de azufre total de

una serie de muestras que funcionaron como patrones con respecto al área obtenida en los cromatogramas, como se muestra en la Figura N°6.



Figura N° 6. Curva de calibración para el cálculo del porcentaje de azufre

El porcentaje total de azufre se calculó con la ecuación de la recta expresada por la siguiente manera:

$$\text{Área} = a (\text{Conc.S}) + b \text{ (ec. 2)}$$

$$\text{Concentración de azufre (S)} = \frac{(\text{Área} - b)}{a} \text{ (ec. 3)}$$

5.5. Cálculo de la conversión de azufre presente en el gasoil

Una vez determinado el porcentaje total de azufre en las muestras se procedió a determinar el valor de la conversión.

$$\text{ConversionS (\%)} = \frac{[S]_i - [S]_f}{[S]_i} * 100\% \text{ (ec. 4)}$$

5.6. Cálculo de la actividad

La actividad se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$a = \frac{\text{moles transformados}}{\text{tiempo (a)} \times \text{masa del catalizador (g)}} \text{ (ec. 5)}$$

5.7. Estudio de las variables del proceso

Como se mencionó anteriormente, el hidrotratamiento es el proceso clave de mejoramiento empleado en las refinerías para reducir el contenido de azufre y otros elementos en las fracciones de petróleo a fin de producir combustibles más limpios usando diversas condiciones de operación. Por lo tanto, los experimentos cinéticos se diseñaron para centrarse en el estudio de los efectos que tienen los compuestos que conforman la carga en el proceso de hidrodesulfuración, Así bien, una vez determinada la actividad y concentración de azufre total presente después de someterla a la reacción de HDS, se procedió a realizar un análisis de las variables del proceso que intervienen en el sistema, con la intención de ver el efecto que tienen cada una de las condiciones de trabajo con que se lleva a cabo la reacción de HDS y así mejorar los resultados en el análisis cinético de la reacción en función a cada uno de los catalizadores utilizados. Es por ello que para el siguiente estudio se analizaron las variables que se muestran en la Tabla 11.

Tabla N° 11. Condiciones experimentales para la evaluación de las variables del proceso en los catalizadores en base a NiMo, NiW y KF-905 (CoNiMo)

Catalizador	Variables evaluadas	Intervalo de análisis
NiMo	Temperatura	(310-350)°C
	Presión de Hidrógeno	(400-800) psi
	Velocidad de agitación	(100-400) rpm
NiW	Temperatura	(330-370)°C
	Presión de Hidrógeno	(400-800) psi
	Velocidad de agitación	200 rpm
Cat. Comercial KF-905 (CoNiMo)	Temperatura	(320-350)°C
	Presión de Hidrógeno	(400-800) psi
	Velocidad de agitación	200 rpm

5.8. Cálculos de los parámetros cinéticos

El modelo cinético que se propuso para llevar a cabo este estudio fue obtenido a través de la Ley de las Potencias. Los métodos de análisis cuantitativos que se utilizaron fueron el método integral y el método de las velocidades iniciales. El método integral fue empleado para estimar el orden de reacción correspondiente a la concentración de azufre, mientras que el método de las velocidades iniciales se utilizó para determinar el orden de reacción con respecto al hidrógeno. Debe resaltarse, que el estudio cinético con respecto a la concentración de azufre se realizó para el contenido de azufre total, el contenido de azufre en las familias organosulfuradas y para los siguientes compuestos refractarios contenidos en el gasoil: DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT.

Una vez determinado el orden de reacción se procedió a calcular el resto de los parámetros cinéticos, tales como: Energía de Activación (E_a) y Factor pre-Exponencial (A_o) mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_i(T) = A_o e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ (ec.6)}$$

En dónde: **Ao** es el Factor pre-Exponencial, **Ea** corresponde a la energía de Activación (kJ/mol), **R** es la Constante Universal de Gases (kJ/molK), **T** representa la temperatura absoluta (en Kelvin) y **k** constante cinética.

CAPÍTULO 6. Análisis de Resultados

6.1. Caracterización del Gasoil Ligero

6.1.1. Origen de la carga a hidrotratar

En la siguiente sección se muestra una breve descripción acerca de la procedencia del gasoil ligero utilizado para realizar los análisis de hidrotratamiento, la cual es proveniente de la columna de destilación atmosférica de la Refinería San Roque. Las propiedades fisicoquímicas (Tabla N° 12), así como, la especiación y cuantificación del gasoil ligero se describen a continuación, con la finalidad de establecer una relación entre las características de la carga y la actividad de los catalizadores evaluados.

Tabla N° 12. *Propiedades fisicoquímicas del gasoil ligero* ^[52]

Propiedades	Magnitud
Intervalo de ebullición (°C)	(230-378)
Viscosidad cst 40°	5
Viscosidad cst 100°	2
Índice de viscosidad	276
Contenido de azufre (ppm)	1871
Densidad (g/ml)	0,8548
Contenidos de aromáticos	37,6

6.1.2. Especiación de los compuestos organosulfurados presentes en la carga de gasoil

La identificación se realizó mediante los tiempos de retención, empleando como referencia a los trabajos de investigación realizados previamente ^[47 y 52]. En la Figura N° 7 se identifican las familias organosulfuradas contenidas en el gasoil, las cuales

correspondieron a las familias de los benzotiofenos sustituidos y dibenzotiofenos sustituidos, identificadas como F_{BT} y F_{DBT} , respectivamente. Un análisis más detallado se aprecia en la Figura N° 8, donde se identifican los compuestos organosulfurados presentes en esta carga, es importante resaltar que la composición de este corte corresponde básicamente a compuestos refractarios pertenecientes a la familia de los dibenzotiofenos. Dentro de la familia de los DBT se encuentran una sub-clasificación, la cual corresponde a los DBT mono-sustituido (C_1 -DBT), DBT di-sustituidos (C_2 -DBT) y DBT tri-sustituidos (C_3 -DBT).

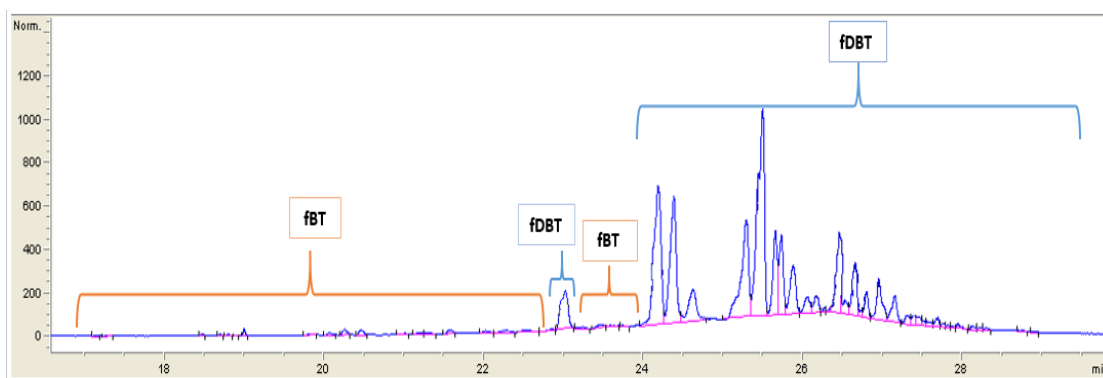


Figura N°7. Cromatograma correspondiente a las familias F_{BT} y F_{DBT} contenidas en el gasoil.

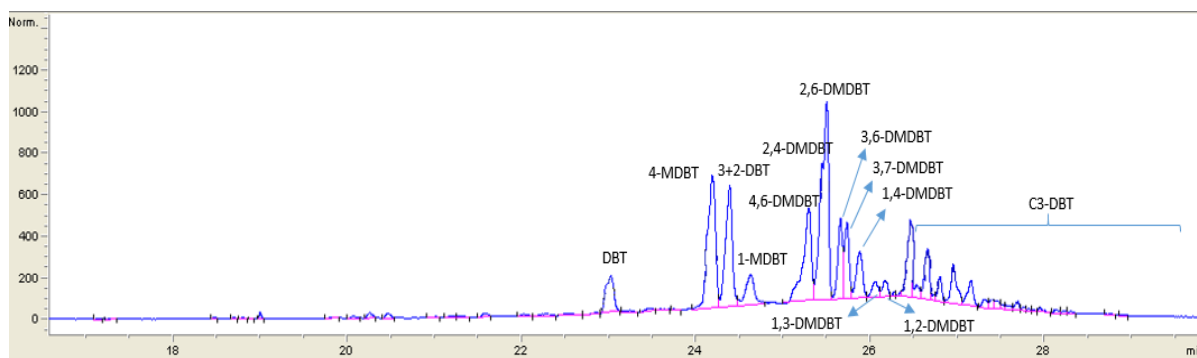


Figura N°8. Identificación de los compuestos organosulfurados presentes en el gasoil.

En la Tabla N° 13, se muestra la composición de azufre distribuido por familia y compuestos refractarios que se encuentran presentes en mayor concentración en el gasoil: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

Tabla N°13. Composición de las familias y los alquildibenzotiofenos presentes en el gasoil

	Nombre	Gasoil (ppm S)±5%
Compuestos	4-MDBT	299
	4,6-DMDBT	214
	DBT	91
Familia	BT	99
	DBT	1772

6.2. Estudio de la reacción de HDS empleando el catalizador en base a sulfuro de NiMo

6.2.1. Variables del proceso

Las variables del proceso de HDT, tales como: temperatura, presión de hidrógeno y velocidad de agitación fueron evaluadas a fin de comprender su efecto en la cinética de la reacción y eliminación de azufre. El efecto de la temperatura de reacción en la conversión fue evaluado en un intervalo de temperatura de (310-350)°C, manteniendo constante la presión de H₂ (600psi) y la velocidad de agitación (200 rpm); en el caso de la presión de H₂ se estudió el efecto en el intervalo de (400-800)psi, a una temperatura constante de 320°C y una velocidad de agitación de 200 rpm, y el efecto de la velocidad de agitación se evaluó en el intervalo de (100-400)rpm, a una temperatura constante de 320°C y una presión de H₂ de 600psi, en ella fue necesario evaluar la velocidad de agitación a fin de evaluar problemas de difusión en el sistema al emplear el catalizador en base a NiMo.

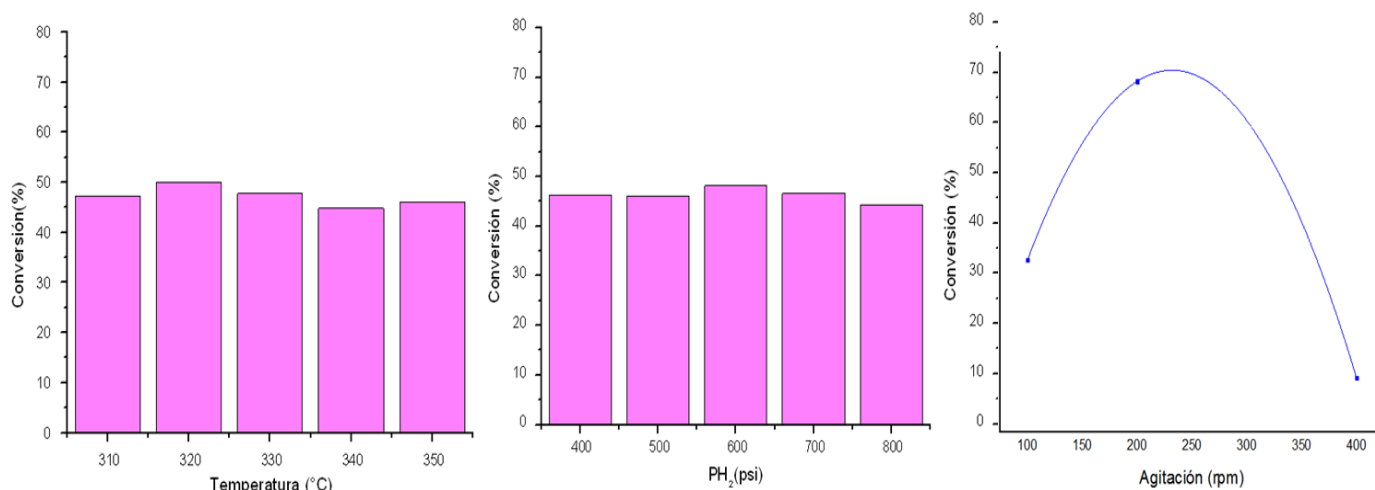


Figura N° 9. Efecto de las variables del proceso de HDS en la conversión de azufre total de la carga.

En la Figura N° 9, se muestra el efecto de cada una de las variables en la conversión del azufre total de la carga, es interesante notar que la conversión no varía significativamente al cambiar las condiciones de temperatura y presión de H₂. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por las Ingenieros Carreño y Oviedo en el año 2016 ^[52], donde propusieron que probablemente se estaba inhibiendo la actividad del catalizador a causa del H₂S generado como producto primario en la reacción. Mientras que, la conversión cambia bruscamente con la variación de la velocidad de agitación, lo que nos sugiere que para esta reacción pueden haber problemas de difusión, si no se elige la velocidad de agitación adecuada (200rpm).

La temperatura suele tener un efecto positivo en la conversión de HDS, sin embargo, un aumento muy alto puede conducir a la pérdida de actividad y acortamiento de la vida útil del catalizador. En los resultados observados, se evidenció que la conversión aumenta ligeramente a mayores valores de temperatura y luego se mantiene constante, esto podría sugerir que durante ese intervalo de temperatura opera todo el proceso de HDT, estando esto de acuerdo con resultados reportados en la literatura ^[55].

Los resultados obtenidos en cuanto al efecto de la presión de H_2 , han sido descritos en trabajos previos ^[55, 56], en los mismos se explica que un aumento excesivo de la presión de H_2 sólo produciría la saturación de la superficie del catalizador y cualquier aumento en la presión parcial del mismo, afectaría la conversión en HDT en un margen muy pequeño. Igualmente, Botchwey ^[56] concluyó en su estudio sobre el efecto del H_2S en la actividad catalítica, que un aumento excesivo de la PH_2 puede dar como resultado un nivel relativamente alto a las concentraciones de amoníaco y sulfuro de hidrógeno en los alrededores del catalizador, el cual tiende a presentar un efecto perjudicial sobre la actividad del catalizador.

6.2.2. Análisis cinético

6.2.2.1. Con respecto a la concentración de azufre total en el gasoil

En la Figura N°10 se observa una vez finalizada la reacción de HDS el comportamiento de la concentración de azufre final presente en la carga de gasoil en función al tiempo.

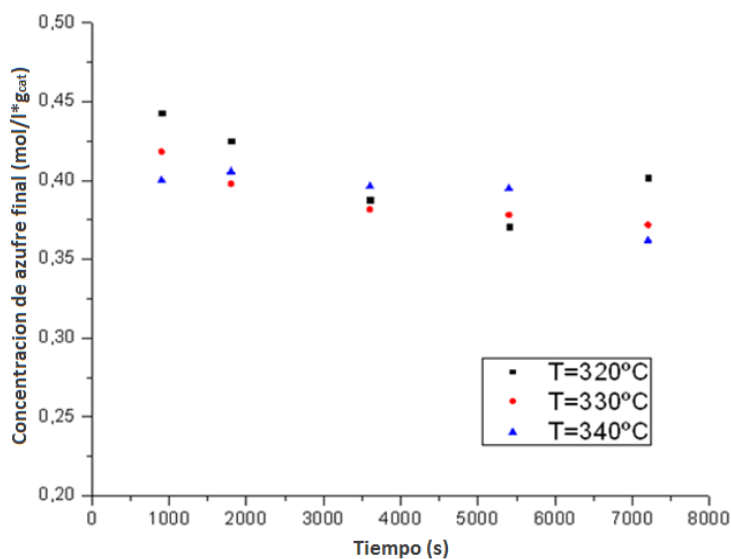


Figura N° 10. Representación gráfica de la concentración final de azufre en el gasoil en función del tiempo a una presión de 600 psi.

Se determinó que no hubo una variación significativa de las mismas al transcurrir el tiempo de reacción, llevando este resultado a suponer que ocurrió un envenenamiento del catalizador; por lo que no fue posible estimar la cinética de la reacción.

En términos generales, la disminución de actividad puede deberse a cuatro factores. Primero, el reactivo puede generar un producto lateral que se deposite y desactive la superficie del catalizador, esto se denomina *desactivación en paralelo*. Un segundo factor, es que un producto de la reacción puede descomponerse, o seguir reaccionando, para producir una sustancia que se adsorbe sobre la superficie y la desactiva, por lo que este fenómeno se denomina *desactivación en serie*. Tercero, una impureza en la alimentación puede depositarse o reaccionar sobre la superficie dando una sustancia que ataca a la superficie y la desactiva, denominado como *desactivación lateral* ^[57].

Un cuarto fenómeno relacionado con la disminución de la actividad del catalizador implica la modificación o sinterización en la estructura de la superficie del catalizador, causada por la exposición del catalizador a condiciones extremas. Este tipo de disminución en la actividad depende del tiempo que el catalizador esté en reacción a través de altas temperaturas, y puesto que no se ve afectada por los materiales en la corriente gaseosa, se denomina *desactivación independiente* ^[57].

En función a lo descrito anteriormente, se puede deducir que la posible causa que impide realizar el estudio cinético para la reacción de HDS empleando el catalizador en base a NiMo, es debido a que se esté generando una desactivación en paralelo, debido a la producción de H₂S, el cual este se adsorbe sobre la superficie del catalizador, justificación que está en concordancia con los resultados reportados en otro trabajo ^[52]. En función a lo mencionada anteriormente, es necesario mencionar que los metales de transición, y en este caso de manera muy especial el níquel, forman especies superficiales muy estables con compuestos de azufre, aun en muy pequeñas

concentraciones. Entre estos compuestos se puede mencionar el H_2S , CS_2 , MeSH , EtSH , Me_2S , tiofeno, MoS ^[58].

Con la finalidad de comprender más acerca de este efecto, se calculó la concentración de H_2S en el reactor para cada experiencia y se observó, que la concentración se mantiene relativamente constante para cada temperatura estudiada, como se evidencia en la Figura N° 11. Al comparar, el valor de la concentración final de H_2S generado por gramo de catalizador con el realizado previamente en otro estudio ^[52], se determinó que los valores eran los mismos, aun cuando ambas experiencias se llevaron a cabo con volúmenes de reacción y masa de catalizador completamente diferentes.

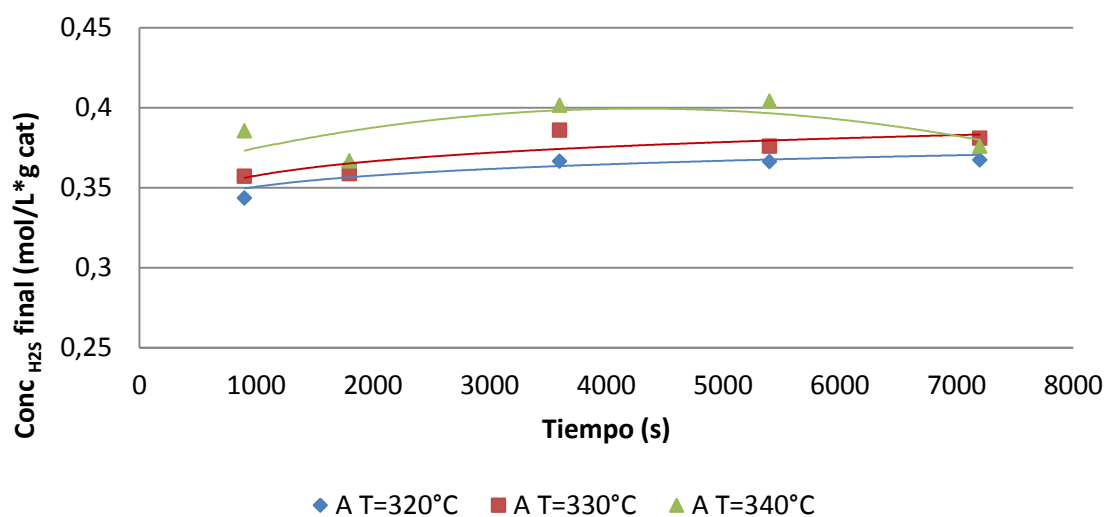


Figura N° 11. Concentración final de H_2S por gramos de catalizador para cada temperatura de reacción estudiada.

En el caso específico de la quimisorción de H_2S sobre el níquel, el calor de adsorción es del orden de 150 kJ/mol , mientras que el calor de reacción para la formación de sulfuro de níquel másico es de 80 kJ/mol . Esto significa que una vez formado el sulfuro de níquel superficial, se convierte en un sistema tan estable que impide cualquiera de las transformaciones químicas que forman parte de un ciclo

catalítico; aún más, una vez que se forma una monocapa de esta naturaleza resulta imposible formar la fase de sulfuro másico; quedando el sitio activo en esas condiciones completamente envenenado. El sulfuro másico tiene actividad catalítica para muchas reacciones, el sulfuro superficial no posee actividad alguna; concentraciones en H_2S del orden de 50ppm en H_2 son capaces de cubrir y envenenar en un 100% la superficie del níquel ^[59].

Para finalizar, otra posible causa que genera la disminución en la actividad, es debido a una desactivación en serie, ya que debido a la diversidad de compuestos presentes en la carga los producto formado sobre la superficie del catalizador siguen reaccionando para la producción de otra sustancia que a la larga se deposita sobre la superficie del catalizador, este posible producto formado es el carbón, obstaculizando la reacción en la fase activa ^[57].

6.2.2.2. Análisis de la conversión de las familias organosulfuradas: F_{BT} y F_{DBT}

Con la finalidad de analizar el comportamiento de la actividad del catalizador en base a NiMo con respecto a las diferentes familias organosulfuradas, se representó gráficamente la conversión de azufre para la F_{BT} y F_{DBT} en función del tiempo, a cada una de las temperaturas estudiadas que se mostró en la tabla N°7. En la Figura N° 12, se puede notar que la conversión para ambas familias se mantiene prácticamente constante.

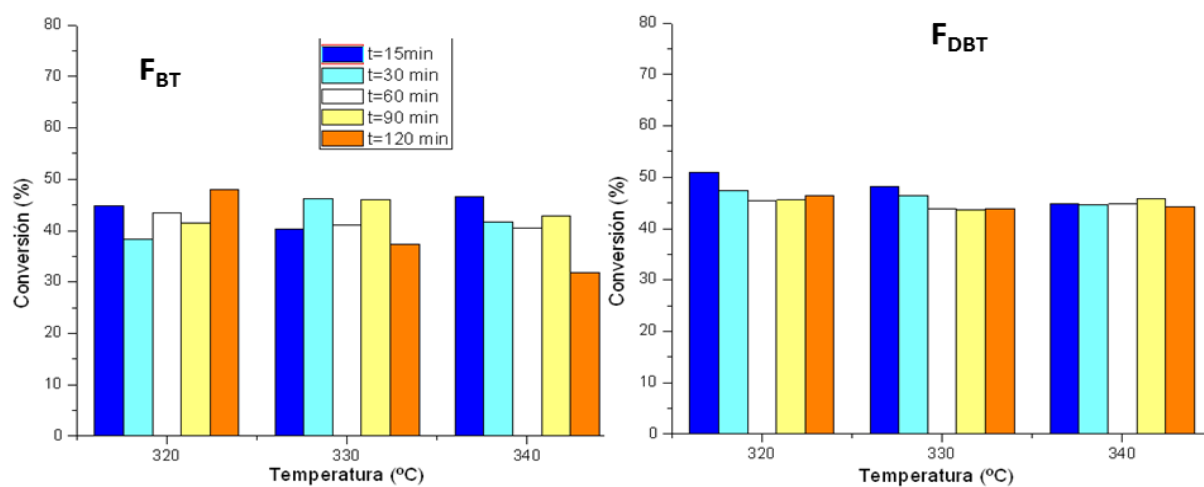


Figura N° 12. Efecto de la temperatura sobre la conversión de azufre en las familias F_{BT} y F_{DBT} .

6.2.2.3. Análisis de la conversión de las sub-familias organosulfuradas: F_{C1-DBT} , F_{C2-DBT} y F_{C3-DBT}

La conversión de azufre para cada una de las sub-familias organosulfuradas se muestra en la Figura N° 13, en la misma se aprecia que la conversión de cada sub familia se mantiene constante al variar la temperatura en el tiempo.

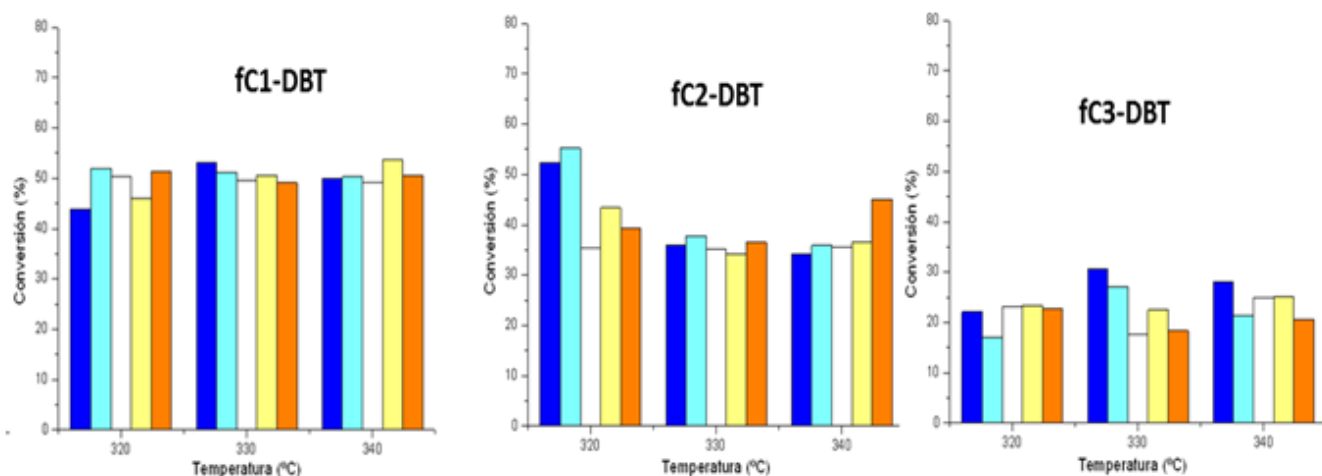


Figura N° 13. Conversión de azufre de las diferentes sub-familias de DBT contenidas en el diésel.

También se puede comprobar que la conversión de azufre en las familias disminuye a medida que aumenta el número de sustituyentes en la molécula de DBT, lo que indica que a medida que aumenta el número de sustituyente se hace más complicado la eliminación de azufre, y por ello disminuye el porcentaje de conversión en la misma.

6.2.2.4. Análisis de la conversión de los compuestos: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT

El análisis de la conversión de los compuestos refractarios organosulfurados, permitió establecer que la concentración de azufre del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT se mantiene constante al variar la temperatura y el tiempo. Se aprecia en la figura N° 14 de igual manera que la conversión del DBT es menor a la del 4-MDBT y 4,6-DMDBT, lo cual se debe a que la concentración de estos dos últimos compuestos en el gasoil es mayor y podría estar ocurriendo una mayor transformación de esas moléculas.

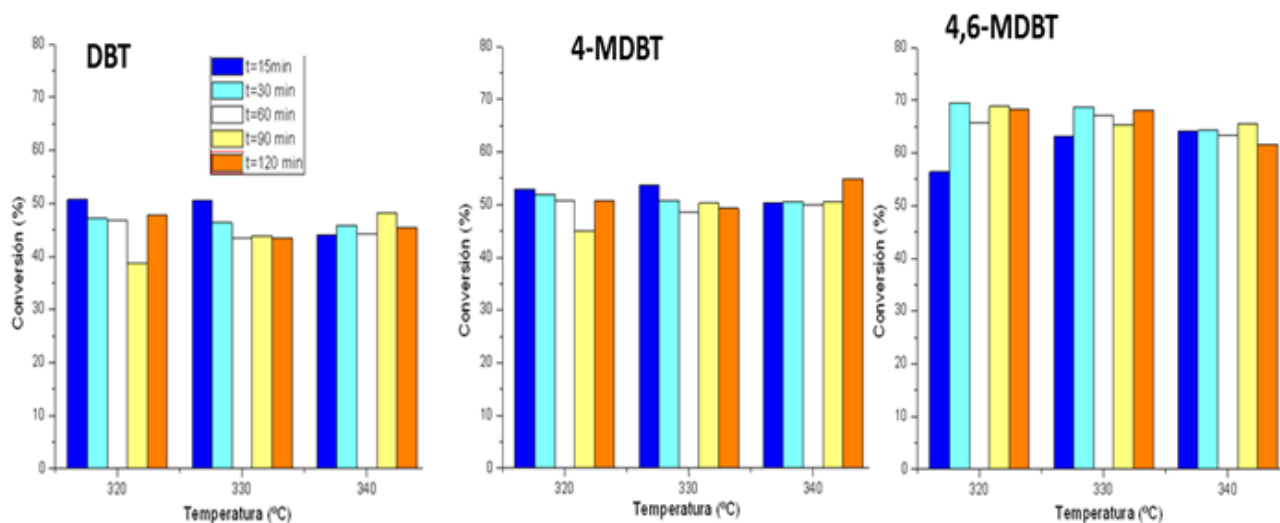


Figura N° 14. Conversión de azufre para los compuestos: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

6.2.3. Estudio de la selectividad hacia la HYD/DDS

Se observa en la Figura N° 15 el efecto que tiene la temperatura sobre la selectividad hacia la HYD/DDS y la conversión de azufre presente en la carga de gasoil, a diferentes tiempos de reacción y una presión de hidrógeno de 600 psi. Con este estudio se pretendió establecer una relación entre los productos de desulfuración vía hidrogenación en función a la desulfuración directa para el caso del azufre total después de la reacción de HDT.

A partir de los gráficos mostrados se puede inferir que la selectividad hacia la obtención de los compuestos organosulfurados hidrogenados disminuye al aumentar la temperatura, al igual que la conversión de azufre total del gasoil, se considera que esto puede deberse a que probablemente a mayor temperatura se estén favoreciendo otras reacciones de HDT y esto cause una menor actividad en HDS.

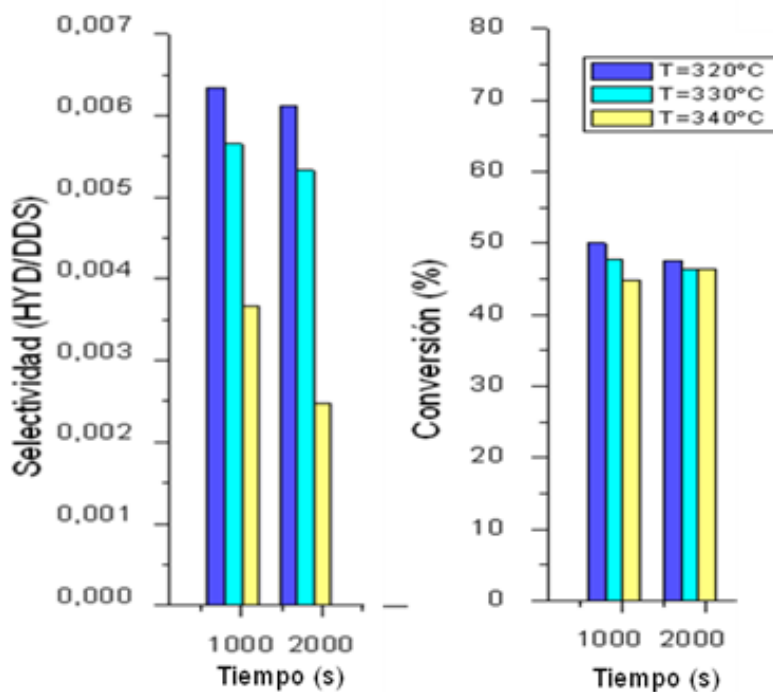


Figura N° 15. Representación gráfica de la selectividad y conversión de azufre total en función del tiempo a diferentes temperaturas

6.2.4. Resumen sobre las conversiones de los compuestos organosulfurados presentes en el gasoil

En la Tabla N° 14, se resumen las condiciones de reacción a las que se obtuvieron las conversiones más altas de azufre de la serie para las familias y compuestos organosulfurados presentes en el gasoil empleando el catalizador en base a NiMo. Se puede resaltar que en las mismas, fue posible discernir las diferentes condiciones de reacción que hacen más favorables la conversión de los compuestos organosulfurados contenidos en el gasoil, siendo esto interesante, porque da una idea general de como es el comportamiento de cada uno de los compuestos en una mezcla compleja y evidencia que en este caso la reactividad de cada molécula depende de las condiciones de temperatura, presión de hidrógeno, catalizador, así como de la composición de cada uno de los compuestos en la carga. Seguidamente, se discutirán algunos aspectos relevantes:

Tabla N° 14. Resumen de las condiciones en las que se obtuvo una mayor conversión de azufre para las familias y compuestos organosulfurados empleando el catalizador en base a NiMo

Compuesto	Temperatura (° C)	Tiempo (s)	Conversión (%)
F_{BT}	320	900	44,847
F_{DBT}	320	900	50,992
DBT	320	900	50,682
F_{C2-DBT}	320	1800	55,267
F_{C3-DBT}	330	900	30,701
F_{C1-DBT}	330	900	53,120
4-MDBT	340	7200	54,973

1. A la temperatura de 320°C alcanzan la mayor conversión la F_{BT} , F_{DBT} , DBT y F_{C2-DBT} .
2. A la temperatura de 330°C se observa que la mayor conversión la obtienen la F_{C1-DBT} , F_{C3-DBT} .
3. A la temperatura de 340°C alcanza la mayor conversión el 4-MDBT.

La concentración de las especies es determinante en una mezcla compleja y en este caso, explica la razón por la cual pareciera que para moléculas con menor reactividad como lo es el 4,6-DMDBT, se obtiene la mayor conversión. Para el caso particular de esta molécula organosulfurada, un factor que no se ha mencionado es que la alta conversión de esta molécula no implica una alta selectividad hacia la desulfuración de la molécula, a causa de las condiciones de presión y temperatura a las que se observa dicha conversión, lo más probable es que ocurra la hidrogenación de los compuestos organosulfurados y esta a su vez sea la razón por la cual la selectividad observada hacia la obtención de los productos hidrogenados, es mayor durante los primeros 900 segundos de reacción. En general, se considera que los sitios activos de la hidrodesulfuración se encuentran en los átomos de molibdeno o tungsteno localizados en los planos de borde de los cristales laminares de sulfuro de molibdeno. Una promoción efectiva del sulfuro de molibdeno o tungsteno se efectúa cuando el promotor (Ni o Co) se enlaza mediante puentes de azufre a estos átomos de borde. Adicionalmente pueden existir fases aisladas de níquel o cobalto sulfuradas y fases en interacción con el soporte formando aluminatos de níquel o cobalto los cuales son totalmente inactivos. Aunque existen varios modelos para representar los sitios activos son varias (en el caso de la hidrogenación) vacantes de azufre en los planos cristalinos de borde ^[59].

El hecho de que los sitios activos de estos catalizadores se encuentran sólo en los planos cristalinos de borde implica que las reacciones de hidrogenación sean

sensibles a la estructura y por lo tanto la actividad catalítica y la selectividad de las partículas de sulfuro de molibdeno o tungsteno ^[59].

De acuerdo con estudios realizados, la actividad catalítica de hidrodesulfuración está relacionada con la fuerza de enlace de los átomos de azufre localizados en los bordes de los cristales de MoS_2 . La función del promotor es la de disminuir la fuerza de enlace del átomo de azufre mediante una transferencia de carga (electrones) al átomo de molibdeno o tungsteno. Esta transferencia de carga facilita, en la atmosfera de hidrógeno que prevalece a condiciones de reacción, que se formen más fácilmente las vacantes de azufre, que son los sitios activos de hidrodesulfuración e hidrogenación. Es en esta vacante de azufre donde la molécula a hidrodesulfurar se coordina mediante el átomo de azufre y donde tiene lugar el rompimiento de los enlaces carbón-azufre para producir un hidrocarburo y sulfuro de hidrógeno como productos ^[59].

6.3. Estudio cinético de la reacción de HDS empleando el catalizador en base a sulfuro de NiW

6.3.1. Variables del proceso

6.3.1.1. Estudio de la temperatura y presión de hidrógeno en la reacción de HDT

Al analizar la Figura N° 16, se aprecia que la conversión en azufre total de la carga de gasoil, aumenta ligeramente al incrementar la temperatura y la presión del sistema, manteniéndose constante después de alcanzar una presión de H_2 igual a 600 psi y una temperatura de 350°C , con una velocidad de agitación siempre constante de 200 rpm. Estos resultados estan en concordancia, con los resultados reportados previamente en el trabajo de las ingerieros Carreño y Oviedo ^[52].

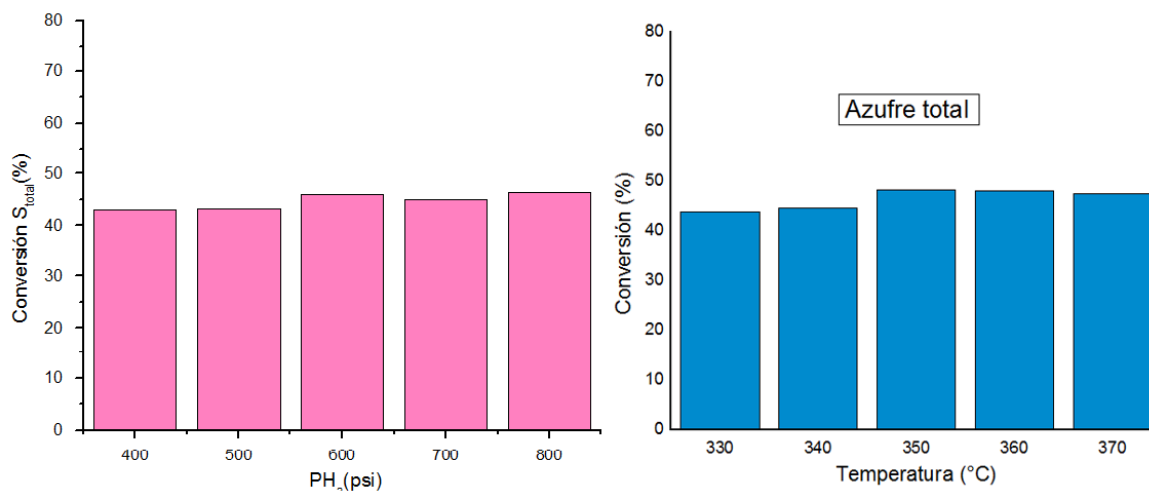


Figura N° 16. Efecto de la temperatura y la presión de hidrógeno en la conversión de azufre total.

6.3.2. Análisis cinético

Los parámetros cinéticos fueron determinados a través del mejor ajuste de los datos experimentales (coeficiente de regresión lineal cercano a 1) asumiendo el orden de reacción e integrando la ecuación diferencial para obtener la ecuación integrada de velocidad, es decir, utilizando la solución general para cada valor de orden de reacción obtenida fue empleado el método integral. El análisis cinético que se describirá a continuación, fue realizado considerando primero la concentración de azufre total en el diésel, segundo la concentración de azufre por familia organosulfurada y por último la concentración en azufre del compuesto DBT, un análisis más completo no fue posible de realizar, debido a la complejidad de este tipo de carga y a la competencia de las diferentes reacciones que ocurren durante el HDT, como lo son la HDN y HDA.

La forma de la ecuación integrada depende de la ecuación de velocidad asumida, y para reacciones de órdenes sencillos, la expresión se puede integrar fácilmente para obtener la ecuación integrada. A continuación se muestran las ecuaciones integradas para una reacciones de orden 0, 1 y 2.

$$\text{Orden cero: } C_S = C_{So} - k_S t \quad (\text{ec.7})$$

$$\text{Orden uno: } \ln \frac{C_{So}}{C_S} = k_S t \quad (\text{ec.8})$$

$$\text{Orden dos: } \frac{1}{C_S} - \frac{1}{C_{So}} = k_S t \quad (\text{ec.9})$$

6.3.2.1. Con respecto a la concentración de azufre total en el gasoil

En la Figura N° 17 se observa como varía la concentración final de azufre una vez que ocurrió la reacción de HDS. Asimismo, se evidencia claramente que el comportamiento a las temperaturas de 330°C y 350°C es el que se esperaría normalmente, es decir la concentración en azufre disminuye con el tiempo, sin embargo a la temperatura de 340°C ocurre un comportamiento contrario al esperado, ya que se aprecia un ligero aumento de la concentración al pasar de 900s a 1800s, manteniéndose luego constante. Estos resultados podrían deberse a que probablemente a 340°C otras reacciones estén en competencia con la reacción de HDS y las mismas estén más favorecidas termodinámicamente a esa temperatura. En la literatura está expuesto que la similitud estructural (aromaticidad) entre los heterociclos de azufre y los compuestos de nitrógeno, oxígeno y aromáticos presentes en una carga a hidrotratar, pueden interactuar con los sitios activos en más o menos la misma forma. Como consecuencia, existe una fuerte competencia entre las diferentes reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación de los anillos aromáticos ^[60].

Es necesario mencionar que los resultados mostrados indican que un aumento en la temperatura favorece el porcentaje de conversión de azufre como se esperaba. Sin embargo, la tasa de aumento en la HDS tiende a ser ligeramente lenta en rangos de temperatura más altas en comparación con los rangos de temperaturas más bajos ^[60]. Por lo tanto, es bastante obvio a partir de la figura N° 17 que un aumento de 20 °C en la temperatura de 330 °C a 340°C solo genera como resultado una ligera disminución en la conversión, lo que sugiere que el proceso de HDS funciona aproximadamente a los 330 °C.

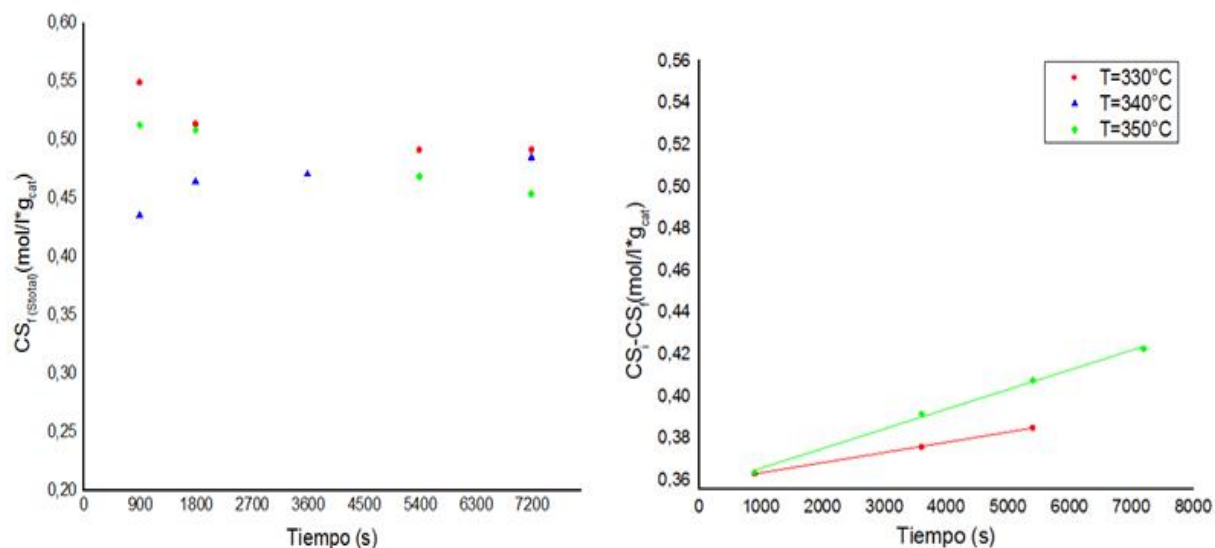


Figura N°17. a.) Concentración de azufre final en función del tiempo **b.)** Ajuste lineal mediante el método integral para un orden de reacción igual a cero.

En la Figura N° 17-b, también pueden apreciarse los resultados obtenidos al ajustar los datos experimentales a un orden de reacción igual a 0, corroborándose que los mismos se adaptan con buena exactitud al ajuste lineal planteado, en la Tabla N° 15, se puede notar que el valor de R^2 a las dos temperaturas estudiadas fue de 0,999 para este orden de reacción. Por lo que, es posible afirmar que el orden de reacción con respecto a la concentración de azufre total cuando se emplea el catalizador en base a NiW es cero.

Tabla N°15. Órdenes de reacción obtenidos por el método integral para la concentración de azufre total

		Valor de R^2		
Familia	Orden de reacción (n)	T=330°C	T=340°C	T=350°C
S total	0	0,9998	--	0,9986
	1	0,6273	--	0,7866
	2	0,9949	--	0,9976

Los valores de las constantes de velocidad fueron estimados mediante el método integral y los valores se encuentran reportados en la Tabla N° 16 y se distingue, que al aumentar la temperatura de 330°C a 350°C, la constante de velocidad aumenta un poco más del doble su valor, lo cual está de acuerdo con lo esperado. Mediante la ecuación de Arrhenius se obtuvo que la E_a para la reacción de HDS fué de 103 kJ/mol y el factor pre-exponencial de $4,0 \times 10^3$, es necesario mencionar que dichos resultados en cuanto a la energía de activación presentan un comportamiento similar a lo reportado en la literatura ^[60].

Tabla N° 16. Parámetros cinéticos estimados para un orden de reacción cero

(T±1)°C	(k ±Δk)	Ea (kJ/mol)	A _o
330	$(4,87 \pm 0,10) \times 10^{-6}$ mol/l	103 ± 5	$(4,0 \pm 0,4) \times 10^3$
350	$(9,4 \pm 0,3) \times 10^{-6}$ mol/l		

6.3.2.2. Con respecto a la concentración de azufre correspondiente a las familias de los benzotiofenos (F_{BT}) y dibenzotiofenos (F_{DBT})

El análisis cinético con respecto a la concentración de azufre en las dos principales familias organosulfuradas contenidas en gasoil, permitió determinar que en el caso de la F_{BT} , el orden de reacción se ajusta mejor a una reacción de orden igual a cero (ver Figura N° 18-a), concordando con el valor obtenido con respecto a la concentración de azufre total. Sin embargo, a partir de la Tabla N° 17, se puede observar un aspecto interesante: a 330°C los datos se ajustan mejor a una ecuación de segundo orden, mientras que a 350°C el ajuste mejora si se considera una reacción de primer orden. Estos resultados podrían indicar a su vez que ocurre un cambio de mecanismo al variar la temperatura de la reacción, por lo que el orden de reacción varía con la temperatura.

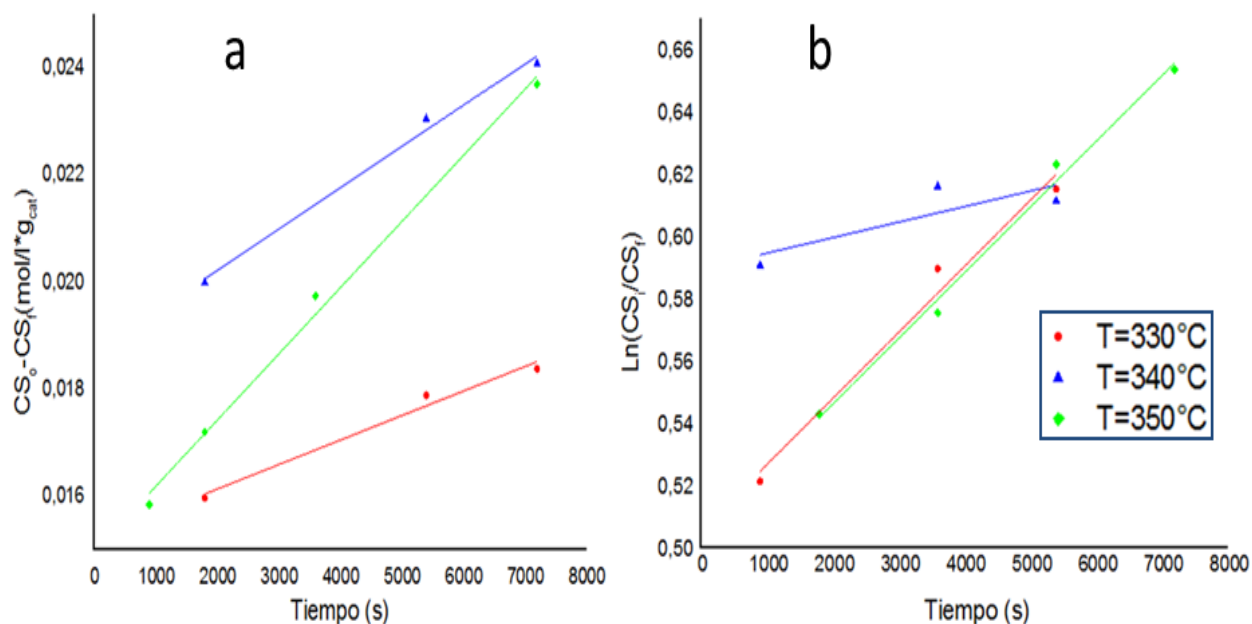


Figura N° 18. Adaptación de datos experimentales al modelo integral para determinar orden de reacción: **a.)** Orden cero para la F_{BT} ; **b.)** Orden 1 para la F_{DBT}

Al analizar los resultados obtenidos mediante el método integral para la F_{DBT} (Figura 18-b), se aprecia que los datos experimentales medidos a las tres temperaturas de reacción se ajustan en promedio a una reacción de primer orden. De igual forma, es necesario mencionar que a condiciones de reacción muy elevadas la concentración se mantiene prácticamente constante, por lo que se sugiere trabajar a condiciones menos severas.

Tabla N°17. Ajustes de los datos experimentales mediante el método integral para las F_{BT} y F_{DBT}

		Valor de R^2		
Familia	Orden de reacción (n)	T=330°C	T=340°C	T=350°C
F_{BT}	0	0,9904	0,9960	0,9973
	1	0,9914	0,9792	0,9997
	2	0,9923	0,9682	0,9962
F_{DBT}	0	0,9614	0,9582	0,9913
	1	0,9899	0,8360	0,9964
	2	0,9928	0,7620	0,9763

Es interesante destacar que a 340°C, los ajustes obtenidos poseen grandes desviaciones, lo que podría deberse a lo que se explicó anteriormente, es decir, probablemente se estén favoreciendo otras reacciones de HDT.

Una vez estimados los valores de los órdenes de reacción y las constantes de velocidad, fueron calculados los parámetros de Arrhenius. Para el caso de la F_{BT} , se obtuvo que la E_a fue de 155 kJ/mol y un factor pre-exponencial igual a $1,23 \times 10^7$. Sin embargo, para la F_{DBT} no fue posible estimar el resto de los parámetros, ya que las constantes de velocidad calculadas para un orden cero mostraron ser las mismas a 330°C y 350°C, lo que parece indicar que la reacción no es sensible a los cambio de temperatura. Sin embargo, consideramos que lo que está ocurriendo es un cambio en el orden de reacción y del mecanismo por la variación en la temperatura de reacción, como ya lo habíamos mencionado.

Tabla N° 18. Constante cinética correspondiente a los compuestos de pertenecientes a: F_{BT} y F_{DBT}

Familia	(T±1)°C	(k ±Δk)	Ea (kJ/mol)	Ao
F_{BT}	330	$(4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$ mol/l	155±3	$(1,23 \pm 0,03) \times 10^7$
	340	$(7,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$ mol/l		
	350	$(1,24 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$ mol/l		
F_{DBT}	330	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ s ⁻¹	-	-
	350	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ s ⁻¹		

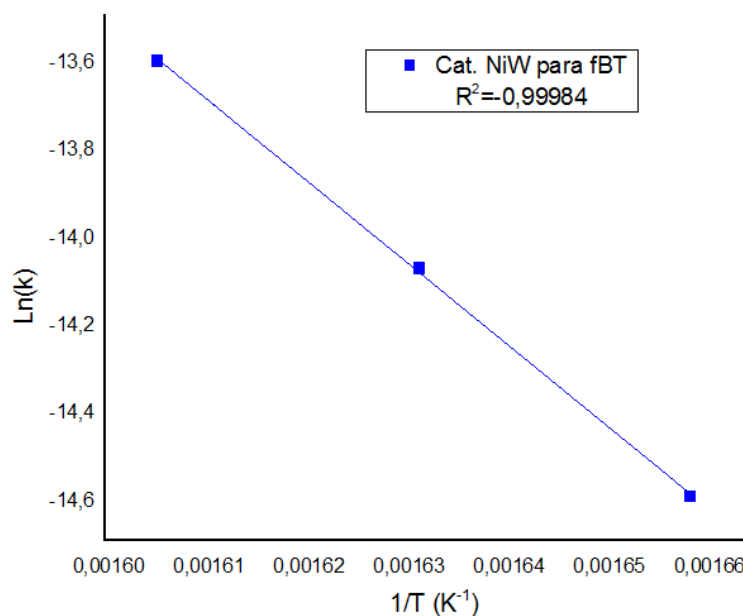


Figura N° 19. Representación gráfica de la ecuación de Arrhenius para el estudio cinético de la F_{BT}

6.3.2.3. Con respecto a la concentración de azufre de los compuestos: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT

El análisis cinético en función de los compuestos más refractarios no fue posible realizarlo, debido a que los datos obtenidos mostraron poca variación con respecto a la concentración final de azufre, como se aprecia en la Figura N° 20.

En función a los resultados arrojados, se podría decir que la variada composición de compuestos organosulfurados presentes en el gasoil, hace complicado tener una expresión de velocidad sencilla que sea ajustable a todas las reacciones de HDS. Lo que significa que cada compuesto organosulfurado posee su propia expresión cinética, la cual es compleja, a causa de los diferentes estados de equilibrio que están implicados en la reacción de HDS ^[61].

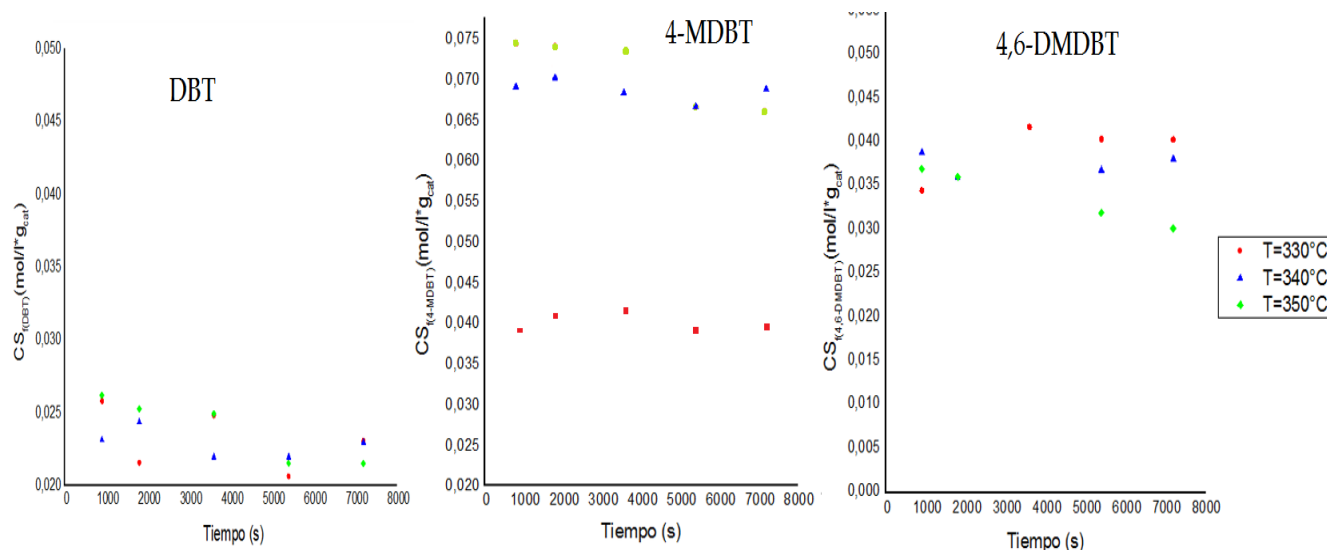


Figura N° 20. Representación gráfica de la concentración de azufre final en función del tiempo para los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

6.3.3. Estudio cinético con respecto a la presión de hidrógeno

Continuando con el análisis cinético en la reacción de HDS, se realizó un estudio variando la presión de hidrógeno. Para este estudio fue necesario implementar el método de velocidades iniciales a fin de obtener una estimación del orden de reacción y la constante de velocidad.

Como se puede notar en la Figura N°21, a medida que aumenta la presión de hidrógeno en la reacción de HDS, la concentración final de azufre en el gasoil disminuye, lo que indica una dependencia entre la velocidad de reacción y la presión de hidrógeno. Esta dependencia parece indicar que un aumento de la PH_2 favorece la reacción de HDS empleando el catalizador en base a NiW, dichos resultados presenta una discrepancia con los reportados en la Figura N° 16, ya que los experimentos fueron llevados a cabo frente a diferentes temperaturas.

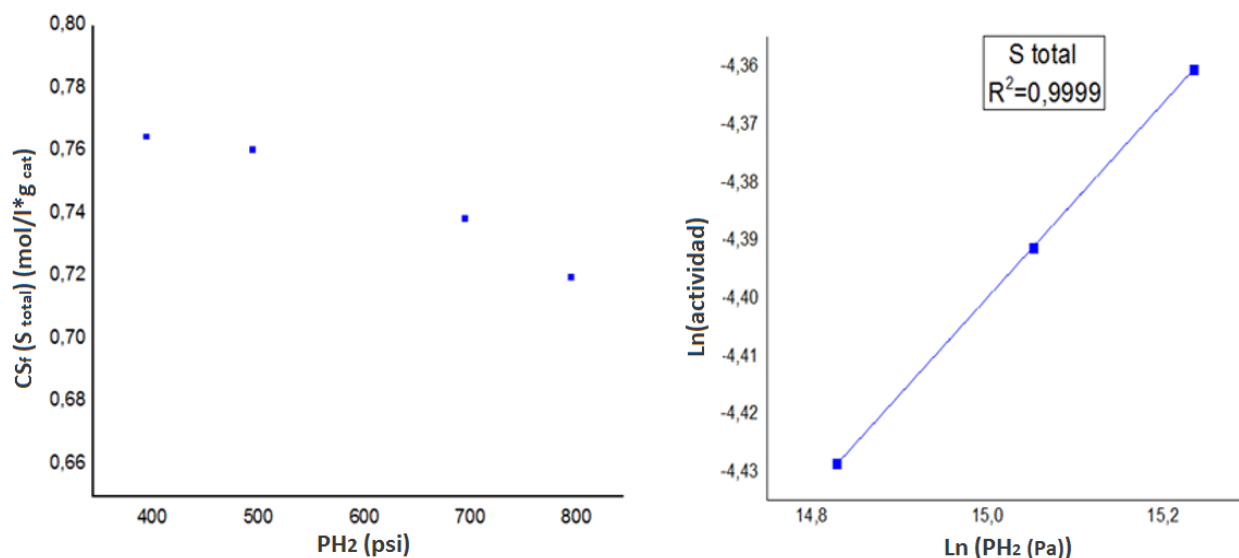


Figura N° 21. Efecto de la presión de hidrógeno en la reacción de HDS.

Luego de aplicar el método de las velocidades iniciales a las reacciones de HDS en las que se varió la presión de hidrógeno, se obtuvo que el orden de la reacción con respecto a la PH_2 es de 0,16; mientras que la constante de velocidad fue $9,9 \times 10^{-4}$ mol/l. Estos resultados evidencian la dependencia de la velocidad de reacción y la complejidad del mecanismo de reacción, por lo que se está presente frente a una reacción compleja, ya que el orden de reacción obtenido fue fraccionario.

Tabla N° 19. Parámetros cinéticos determinados para la reacción de HDS a partir de la variación de la PH_2

Parámetro	Valor estimado
n	$(1,678 \pm 0,002) \cdot 10^{-1}$
k	$(9,9 \pm 0,9) 10^{-4}$ mol/l

6.3.3.1. Análisis de la conversión de las sub-familias organosulfuradas: F_{C1-DBT} , F_{C2-DBT} y F_{C3-DBT}

En esta sección se discutirá sobre los resultados obtenidos para la conversión de las diferentes sub-familias en las que se dividió a los compuestos que conforman la familia de los DBT. En la Figura N° 22, se observa como varía la concentración final de azufre en el tiempo para cada una de las temperaturas estudiadas. Con el análisis de estos resultados, nos permite establecer que la conversión de azufre disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono en los sustituyentes que están presentes en el DBT. De igual manera, se aprecia que cada sub-familia alcanza la mayor conversión a una temperatura específica, por ejemplo, la F_{C1-DBT} posee la mayor conversión a 330°C, mientras que la F_{C2-DBT} y la F_{C3-DBT} a 350°C y 340°C, respectivamente.

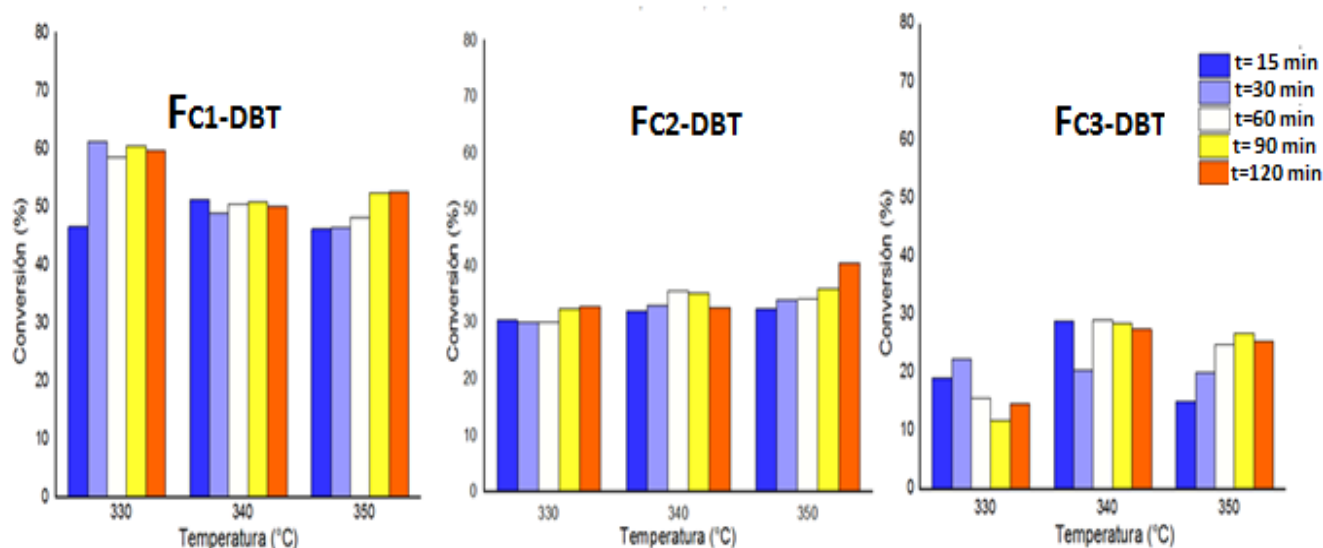


Figura N° 22. Conversión de las sub-familias organosulfuradas presentes en el gasoil ligero

6.3.3.2. Análisis de la conversión de los compuestos: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT

Analizaremos ahora la conversión de azufre para algunos de los compuestos que se encuentran en mayor concentración en la carga de gasoil y son considerados refractarios: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

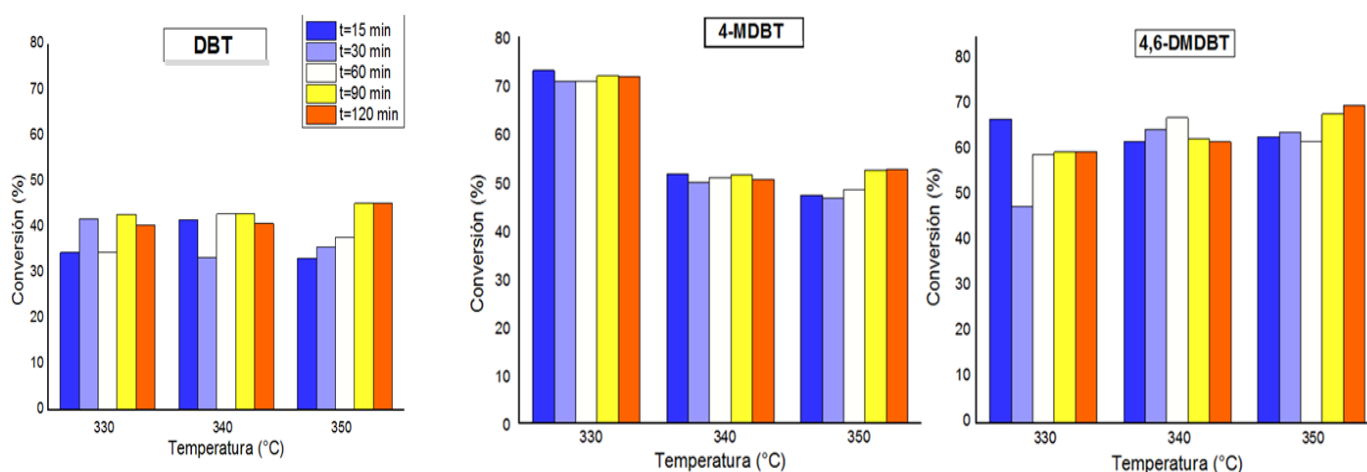


Figura N° 23. Conversión de los compuestos refractarios presentes en el gasoil.

En la Figura N° 23 se muestra una representación gráfica de la conversión porcentual de azufre en función de la temperatura y en ella se observa:

- La conversión de DBT se mantiene prácticamente constante para todas las temperaturas y tiempos estudiados.
- La conversión más alta del 4-MDBT se obtiene a 330°C, al aumentar la temperatura la conversión disminuye a la mitad del valor obtenido a 330°C.
- La conversión del 4,6-DMDBT aumenta ligeramente con la temperatura, encontrándose un mayor valor a 350°C y 120 minutos de reacción.
- Al comparar la conversión de los tres compuestos, se observa que la conversión del 4-MDBT y 4,6-DMDBT son más altas que para el DBT, esto pareciera indicar

que estas especies son más reactivas, sin embargo no es así, la razón por la cual es mayor la conversión se debe a que estas especies tienen una concentración más alta en azufre que el DBT y por factores cinéticos su velocidad es mayor.

6.3.4. Estudio de la selectividad (HYD/DDS)

En la Figura N° 24, se detallan las representaciones gráficas correspondientes; primero al estudio de la selectividad con respecto a la relación: concentración de azufre proveniente de los productos hidrogenados/concentración de azufre desulfurado y segundo a la conversión de azufre total en el gasoil.

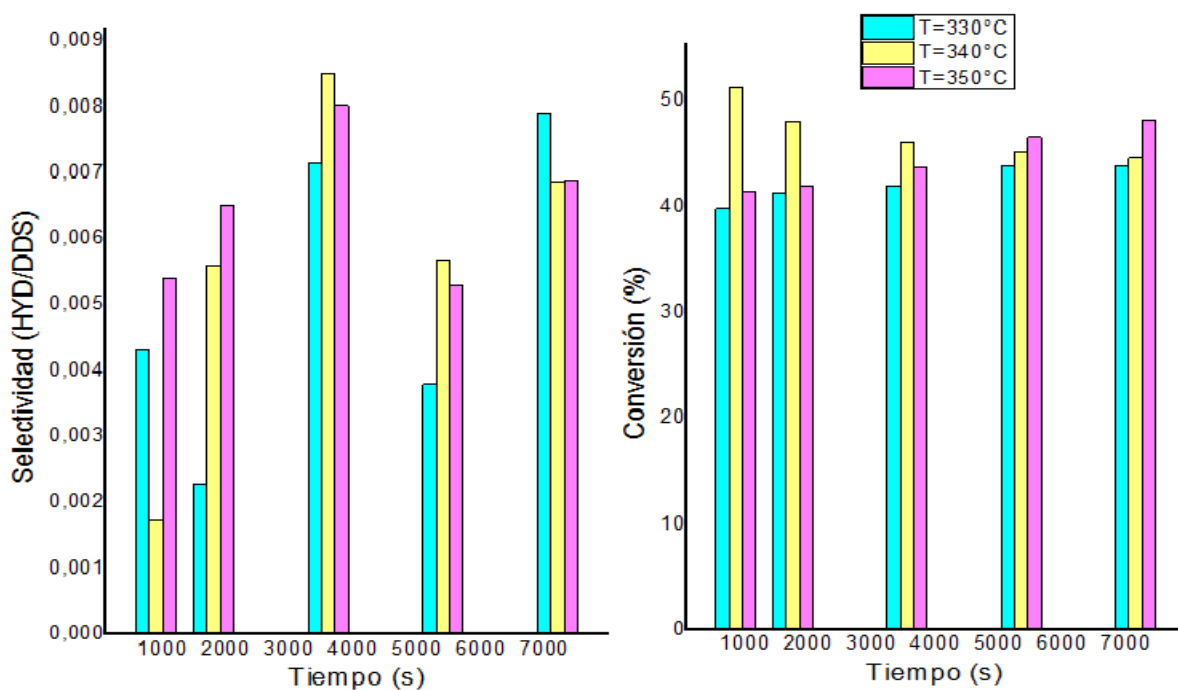


Figura N° 24. Representación gráfica de la selectividad y conversión de azufre total en función del tiempo a diferentes temperaturas a una presión de H_2 de 800 psi

Al analizar las gráficas asociadas a la selectividad se aprecia lo siguiente:

- Al incrementar la temperatura, aumenta la concentración de los productos organosulfurados hidrogenados.
- Al transcurrir el tiempo de reacción hasta 3600 segundos aumenta la concentración de los productos organosulfurados hidrogenados, luego de este tiempo se aprecia que la selectividad hacia los productos hidrogenados disminuye y vuelve a aumentar a los 7200 min de reacción.

Por otra parte se podría decir que en la conversión total de azufre en el gasoil, se observa que con excepción de los resultados a 340°C, un aumento en la temperatura y el tiempo de reacción incrementa la conversión.

Al comparar tanto los resultados de selectividad y conversión de azufre total, se puede inferir que a medida que aumenta el tiempo, el mecanismo de desulfuración vía hidrogenación comienza a ser más significativo, hasta cierto punto de la reacción, por lo tanto se podría inferir que:

- Al transcurrir los 900 segundos de reacción, el compuesto 4-MDBT pudiese estar empezando a hidrogenarse al alcanzar una temperatura de 330°C, así como también para la familia de los DBT tri-sustituídos (F_{C3-DBT}).
- Seguidamente al pasar los 1800 segundos de reacción a una temperatura de 330°C, empieza a ser significativa la hidrogenación de los compuestos pertenecientes a la familia de los DBT mono-sustituídos (F_{C1-DBT}).
- Mientras que al alcanzar los 3600 segundos de reacción, los compuestos de la F_{BT} , F_{DBT} y el DBT comienzan a hidrogenarse a una temperatura de 340°C.
- Una vez alcanzado los 3600 segundos de reacción, empieza a ocurrir la desulfuración de estos compuestos organosulfurados hidrogenados. El

aumento en la selectividad hacia los productos hidrogenados durante los 7200 segundos de reacción, puede deberse a que probablemente otros grupos de moléculas organosulfuradas, tales como la F_{C2-DBT} y el 4,6-MDMBT se están hidrogenando y desulfurando, ya que la conversión aumenta para este tiempo.

La alta selectividad del catalizador en base a NiW hacia la hidrogenación de los compuestos organosulfurados es congruente con otras investigaciones, donde señalan que la presencia de promotores como el Ni favorece la hidrogenación previa de compuestos impedidos estéricamente para una posterior ruptura del enlace C-S a menores condiciones de temperatura y presión de hidrógeno ^[62].

6.3.5. Resumen sobre las conversiones de los compuestos organosulfurados presentes en el gasoil

En la Tabla N° 20, se resumen las condiciones de reacción a las que se obtuvieron las conversiones más altas de azufre para las familias y compuestos organosulfurados presentes en el gasoil empleando el catalizador en base a NiW y a partir de la misma se podrían destacar algunos aspectos relevantes:

1. A la temperatura de 330°C alcanzan la mayor conversión la F_{C1-DBT} , F_{DBT} , los compuestos de DBT y 4-MDBT
2. A la temperatura de 340°C se observa que la mayor conversión la obtienen la F_{C3-DBT} y F_{BT} .
3. A la temperatura de 350°C alcanza la mayor conversión los compuestos de F_{C2-DBT} y 4,6-MDBT.

Tabla N° 20. Condiciones de reacción a los mayores valores de conversión de azufre para las familias y compuestos organosulfurados

Familia	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Conversión (%)
4-MDBT	330	900	73,10
F_{C1-DBT}	330	1800	61,33
F_{DBT}	330	5400	45,96
DBT	330	5400	47,48
F_{C3-DBT}	340	900	29,07
F_{BT}	340	3600	51,16
F_{C2-DBT}	350	7200	40,54
4,6-DMDBT	350	7200	69,92

6.4. Estudio cinético de la reacción de HDS empleando el catalizador comercial KF-905

6.4.1. Variables del proceso

Al igual que para los catalizadores sintetizados en el laboratorio, se estudió para el catalizador comercial KF-905 la influencia de las variables del proceso en la conversión de azufre total de la carga, para ello se estudió el efecto en un intervalo de temperatura comprendido entre (320-350)°C a una presión constante de 800 psi. El efecto de la presión de hidrógeno se evaluó en un intervalo de (400-800)psi, manteniendo constante la temperatura en 340°C. Al observar la Figura N° 25, se detalla que no existe un cambio significativo en la conversión al variar las variables del proceso en los intervalos seleccionados.

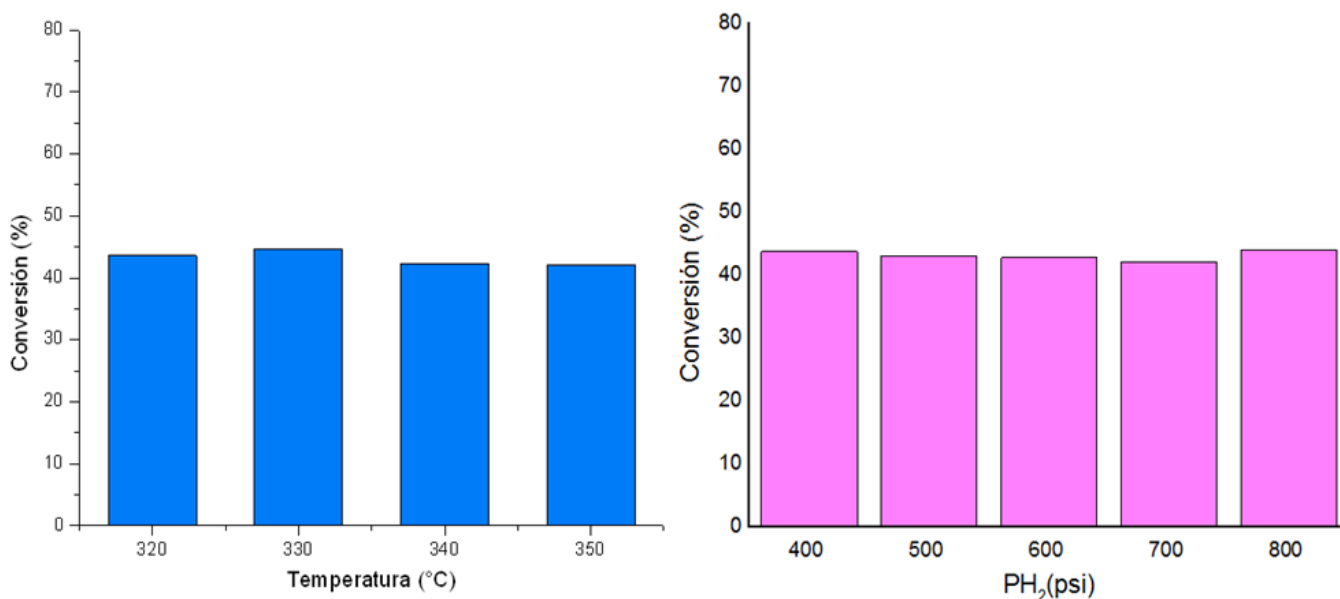


Figura N°25. Efecto de las variables del proceso de HDT en la conversión de azufre total.

6.4.2. Análisis cinético

6.4.2.1. Con respecto a la concentración de azufre total en el gasoil

Se realizó el análisis cinético con respecto a la concentración de azufre total presente en la carga aplicando el método integral, el cual permitió determinar que el mejor orden que se ajusta a los datos experimentales es cero (Figura N° 26) ^[60]. Sin embargo, en la Tabla N° 20 también se aprecia que para la temperatura de 340°C, el valor del coeficiente de correlación posee una mayor desviación; al igual que para el catalizador en base a NiW, este valor de R^2 mejora al aumentar el valor de n , dando como orden para esta reacción igual a cero.

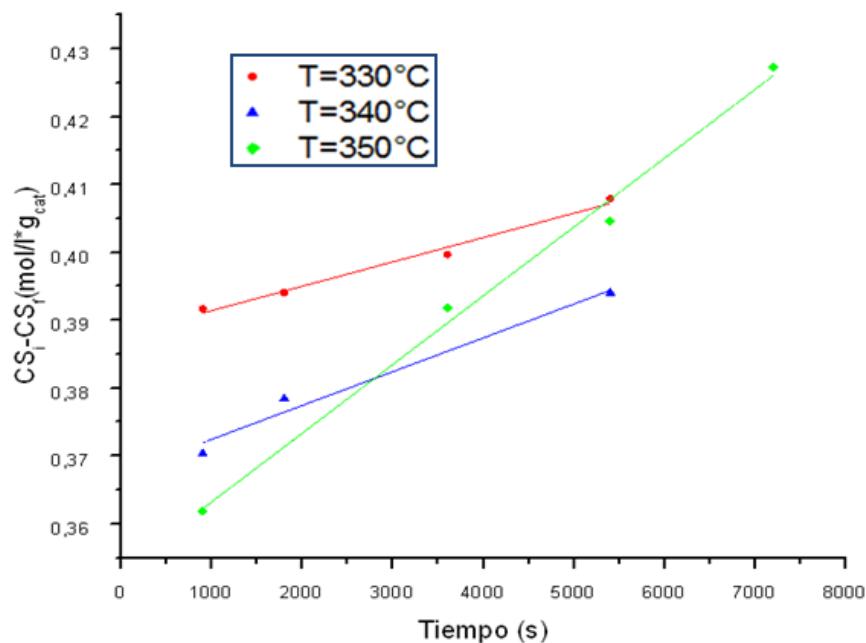


Figura N°26. Ajuste mediante el método integral de los datos experimentales obtenidos, para el análisis cinético de la reacción de HDS con un orden igual a cero.

Al considerar que el orden de reacción para la HDS del gasoil empleando el catalizador comercial KF-905 en base a CoNiMo es igual a cero, se determinó el valor de la constante de velocidad para cada temperatura y a partir de esta se determinó el valor de la energía de activación y el factor pre-exponencial, los cuales fueron 161 kJ/mol y $2,85 \cdot 10^8$ respectivamente.

Tabla N° 21. Estimación de los órdenes de reacción para la concentración de azufre total en gasoil empleando el catalizador comercial KF-905

		Valor de R ²			
	Orden de reacción (n)	T=320°C	T=330°C	T=340°C	T=350°C
Azufre total	0	--	0,9935	0,9884	0,9962
	1	--	0,8291	0,9928	0,9810
	2	--	0,94667	0,9979	0,9617

Por otra parte, una vez determinado el valor de la constante de velocidad, indicando el orden de la reacción para el caso de la concentración de azufre total en la carga, se tiene el resto de parámetros cinéticos. Tales como la energía de activación y el factor pre-exponencial, dichos resultados .

Tabla N° 22. Estimación de los parámetros cinéticos: Constante de Velocidad, Energía de Activación y Factor pre-Exponencial

	T (°C)	Constante cinética ($k \pm \Delta k$) mol/l	Ea $\pm \Delta Ea$ (kJ/mol)	Ao $\pm \Delta Ao$
Azufre total	330	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	161 $\pm$ 35	$(2,85 \pm 0,02) \times 10^8$
	340	$(5,0 \pm 0,8) \times 10^{-6}$		
	350	$(1,01 \pm 0,06) \times 10^{-5}$		

6.4.2.2. Concentración de azufre correspondiente a las familias de los benzotiofenos (F_{BT}) y dibenzotiofenos (F_{DBT})

El análisis cinético de las familias organosulfuradas pudo realizarse satisfactoriamente. En la Tabla N° 23, se aprecian los diferentes ajustes obtenidos mediante el método integral a partir de los datos experimentales. Estos ajustes calculados mostraron que la reacción de HDS para la F_{BT} es de primer orden, mientras que para la F_{DBT} es de orden cero, cuando se emplea el catalizador comercial KF-905 en base a CoNiMo.

Tabla N° 23. Ajustes lineales realizados mediante el método integral a la concentración de azufre correspondiente a la F_{BT} y F_{DBT} en la reacción de HDS de gasoil

Familia organosulfurada	Valor de R^2			
	Orden de reacción (n)	T=330°C	T=340°C	T=350°C
F_{BT}	0	0,9637	0,9057	0,9958
	1	0,9639	0,9994	0,9998
	2	0,9641	0,9366	0,9464
F_{DBT}	0	0,9406	0,9999	0,9999
	1	0,9482	0,7903	0,9896
	2	0,5869	0,0953	0,9589

Determinados los órdenes de reacción, se calculó las constantes cinéticas a cada temperatura estudiada para la F_{BT} y F_{DBT} , las mismas se muestran en la Tabla N° 24, igualmente fueron determinadas las energías de activación asociadas a la reacción de HDS de cada familia, arrojando para la F_{BT} es 117 kJ/mol, mientras que para la F_{DBT} es 140 kJ/mol, como era de esperarse la E_a de esta última es mayor, debido a la complejidad de la estructura molecular de los compuestos que la conforman.

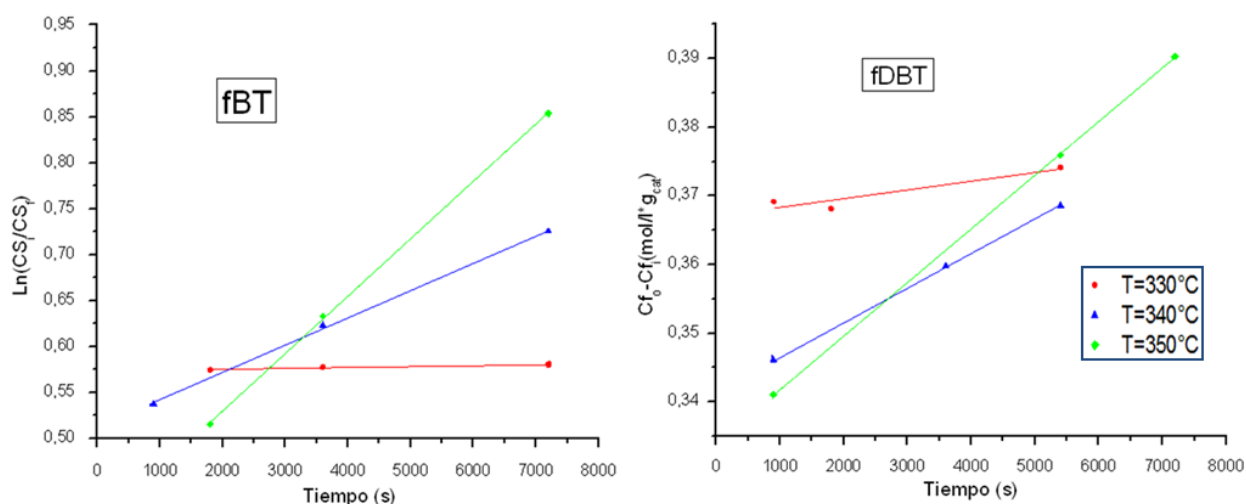


Figura N° 27. Representación lineal en los ajustes de los datos experimentales: **a.)** Orden uno para la F_{BT} ; **b.)** Orden cero para la F_{DBT} .

Tabla N° 24. Estimación de los parámetros cinéticos correspondientes a la cinética de la F_{BT} y F_{DBT}

Familia organosulfurada	T (°C)	Constante cinética ($k \pm \Delta k$)	$E_a \pm \Delta E_a$ (kJ/mol)	$A_o \pm \Delta A_o$
F_{BT}	330	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	117 ± 38	$(4,42 \pm 0,01) \times 10^5$
	340	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		
	350	$(6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$		
F_{DBT}	330	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$	140 ± 22	$(4,33 \pm 0,05) \times 10^8$
	340	$(5,06 \pm 0,07) \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$		
	350	$(7,82 \pm 0,06) \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$		

6.4.2.3. Con respecto a la concentración de azufre del DBT

El análisis cinético con respecto a la concentración de azufre del DBT mostró que los datos se ajustan linealmente para un orden de reacción igual a cero para todas las temperaturas, como se aprecia en la Figura N° 28 y en la Tabla N° 25. La energía de activación determinada para la reacción de HDS del DBT en la fracción de gasoil fue de 165 kJ/mol, esto se puede ver detalladamente en la Tabla N° 26.

Tabla N° 25. Ajustes lineales realizados a las concentraciones de azufre en el DBT mediante el método integral.

Compuesto	Orden de reacción (n)	Valor de R ²			
		T=320°C	T=330°C	T=340°C	T=350°C
DBT	0	0,9930	0,9975	0,9989	0,9973
	1	0,9978	0,9556	0,9976	0,9998
	2	0,9556	0,9976	0,9998	0,9976

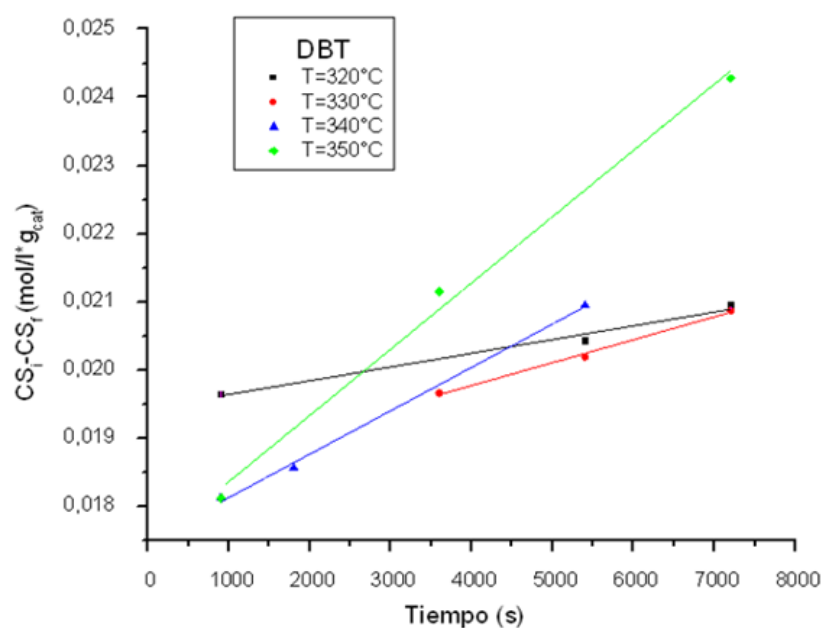


Figura N° 28. Representación gráfica del ajuste para orden cero de la concentración en azufre del DBT.

Tabla N° 26.Parámetros cinéticos a las concentraciones de azufre en el DBT mediante el método integral.

Compuesto/familia	T (°C)	Constante cinética ($k \pm \Delta k$)	$E_a \pm \Delta E_a$ (kJ/mol)	$A_o \pm \Delta A_o$
DBT	320	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	165 $\pm$ 8	$(6,36 \pm 0,01) \times 10^7$
	330	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$		
	340	$(6,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$		
	350	$(9,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$		

6.4.3. Estudio cinético con respecto a la presión de hidrógeno

En la Figura N° 29, se observa el efecto que ejerce la variación en la presión de hidrógeno sobre la conversión de azufre presente en la carga de gasoil, este estudio se realizó bajo un tiempo de reacción de 3600 segundos a una temperatura de 340°C.

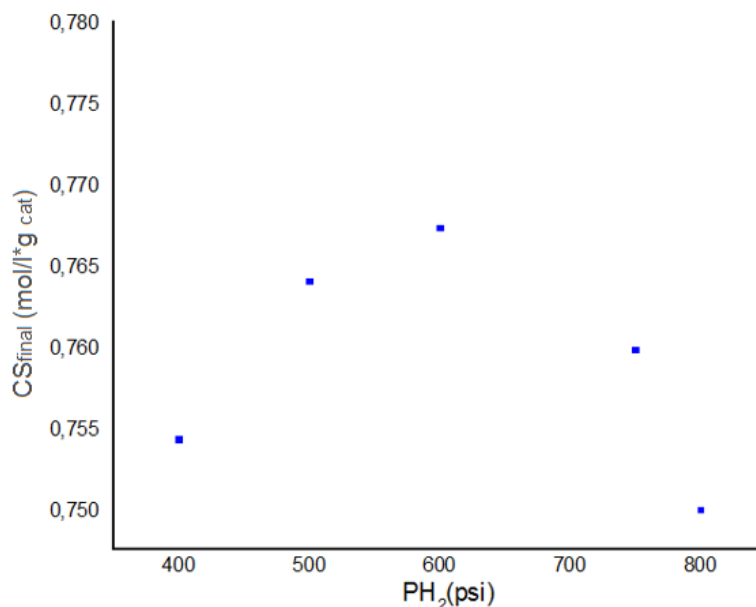


Figura N° 29. Efecto de la presión de hidrógeno en la concentración final de azufre en el gasoil, durante 60 min a $T=340^\circ\text{C}$ para el catalizador comercial KF-905

Se aprecia que la concentración de azufre final alcanza un máximo cuando la presión de hidrógeno es de 600 psi, posterior a ello, disminuye progresivamente a medida que aumenta la PH_2 . Este tipo de comportamiento deja en evidencia un cambio en el orden de reacción y/o en el mecanismo de reacción, asociado posiblemente a dos factores: Primero, la presencia de dos promotores Co y Ni, los cuales favorecen la actividad en HDS a diferentes condiciones de PH_2 . Segundo, a las diferentes reacciones que entran en competencia con la HDS durante el HDT.

Continuando con el estudio de la cinética en la reacción de HDS para el catalizador comercial, se procedió a utilizar el método de las velocidades iniciales para determinar el orden de reacción y la constante cinética al variar la presión inicial de H_2 . La representación gráfica obtenida al ajustar de los datos experimentales mediante el método de las velocidades iniciales se muestra en la Figura N° 30.

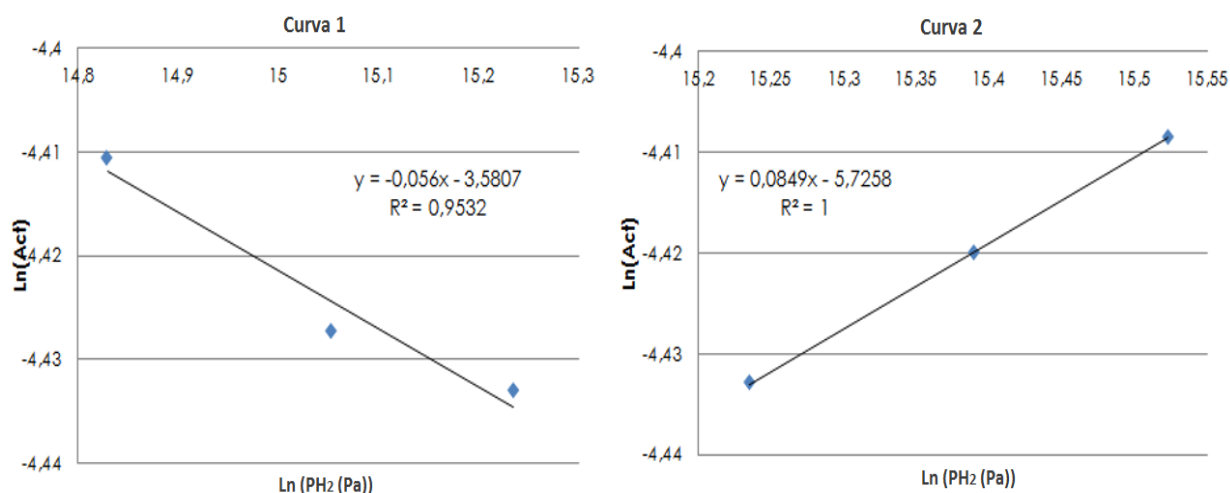


Figura N° 30. Adaptación de los datos experimentales al modelo de velocidades iniciales para la HDS de azufre en gasoil a una temperatura de 340°C y 3600 segundos de reacción.

Donde la relación del $\ln(\text{actividad})$ en función del $\ln(PH_2)$ generó dos ajustes, como era de esperarse. El primer ajuste posee un orden negativo igual a 0,056 y el segundo un ajuste positivo igual a 0,090, indicando que la temperatura de reacción

considerada (340°C) y en un intervalo de PH_2 de (400-600) psi, la reacción posiblemente se lleve vía desulfuración directa, mientras que para un intervalo de (600-800) psi siga un mecanismo vía hidrogenación.

Tabla N° 27. *Parámetros cinéticos de la linealidad en la recta $\ln(PH_2)$ en función al $\ln(act)$ al variar la presión para el catalizador comercial KF-905*

Parámetro	Valores estimado para curva 1	Valores estimado para curva 2
N	$(-5,60 \pm 0,03) \times 10^{-2}$	$(8,5 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
K	$(-8,62 \pm 0,03) \times 10^{-1} \text{ mol/l}$	$(3,00 \pm 0,03) \text{ mol/l}$

Al analizar la selectividad de esta serie de reacciones, se evidenció mediante la Figura N° 31, que el intervalo de presión de hidrógeno trabajado de (400-600) psi y la selectividad hacia la obtención de los productos organosulfurados hidrogenados es menor que cuando se trabaja en el intervalo de (600-800) psi, lo que indica a altas presiones de hidrógeno la reacción se ve favorecida hacia el mecanismo de desulfuración directa.

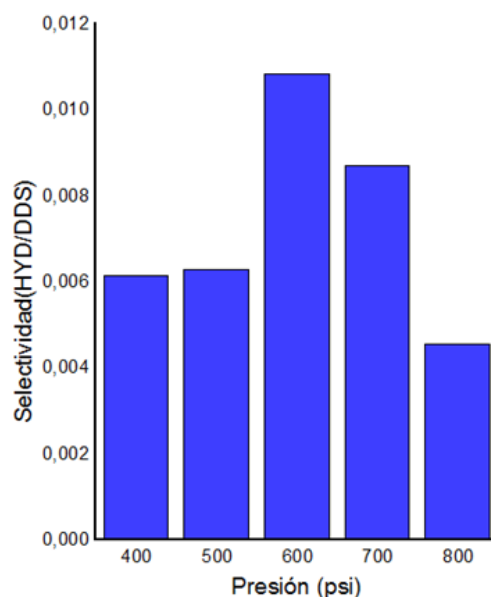


Figura N° 31. *Selectividad hacia los productos organosulfurados hidrogenados en la reacción de HDS de gasoil empleando el catalizador comercial KF-905.*

6.4.3.1. Análisis de la conversión de las sub-familias organosulfuradas: F_{C1-DBT} , F_{C2-DBT} y F_{C3-DBT}

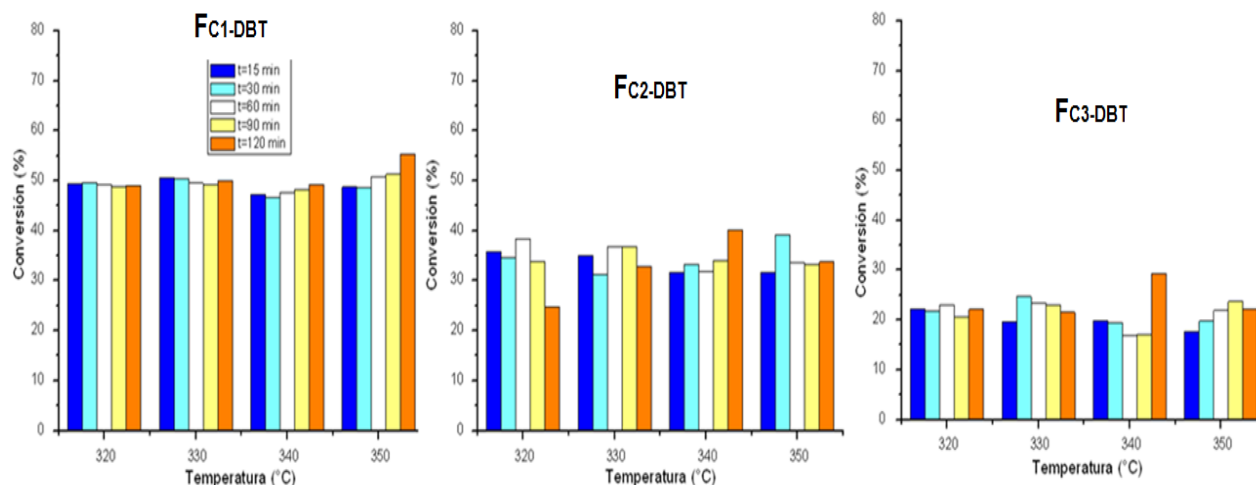


Figura N° 32. Conversión de azufre proveniente de la familia de los compuestos sustituidos

El análisis de los resultados obtenidos, permite establecer que la conversión de azufre disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono en los sustituyentes que están presentes en el DBT. De igual manera, se puede apreciar que no existe una diferencia significativa en las conversiones alcanzadas para cada sub-familia al variar la temperatura. Sin embargo, se puede notar que las mayores conversiones para cada sub-familia ocurren a un tiempo de 120 min y las temperaturas a la que esto se lleva a cabo son: 350°C para la F_{C1-DBT} y 340°C para la F_{C2-DBT} y F_{C3-DBT} .

6.4.3.2. Análisis de la conversión de los compuestos: 4-MDBT y 4,6-DMDBT

Al comparar la conversión de los tres compuestos se observa, que la conversión del 4-MDBT y 4,6-DMDBT son más altas que para el DBT, esto pareciera indicar que estas especies son más reactivas, como se ha mencionado anteriormente, la razón por la cual es mayor la conversión podría deberse a que estas especies tienen una

concentración más alta en azufre que el DBT y por factores cinéticos su velocidad es mayor.

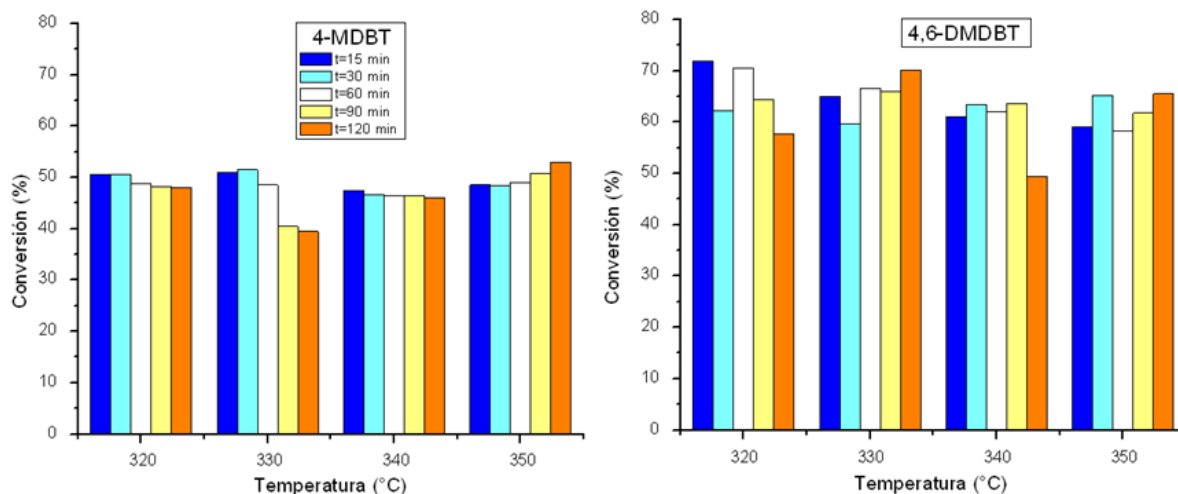


Figura N° 33. Conversión de azufre perteneciente a los compuestos: 4-MDBT y 4,6-DMDBT

6.4.4. Estudio de la selectividad (HYD/DDS)

Al analizar la selectividad hacia la obtención de productos organosulfurados hidrogenados que se detalla en la Figura N° 34, se evidencia que posiblemente podría estar ocurriendo que:

- Durante los 5400 segundos de reacción, se observó como la selectividad hacia la hidrogenación aumentó, a las temperaturas de 320°C y 340°C. Por lo que se presume, que en ese tiempo de reacción los compuestos de la familia de los DBT (F_{BT}), DMDBT y los compuestos di-sustituidos (F_{C2-DBT}) y tri-sustituidos del DBT (F_{C3-DBT}) se están convirtiendo por vía hidrogenación. Sin embargo, luego se observa como disminuye la selectividad y aumenta la conversión de azufre total a los 7200 segundos, por lo que probablemente parte de esos compuestos hidrogenados están siendo desulfurados.

- La conversión de azufre total presente en la carga, se mantiene prácticamente constante a las temperaturas de 330°C y 340°C.

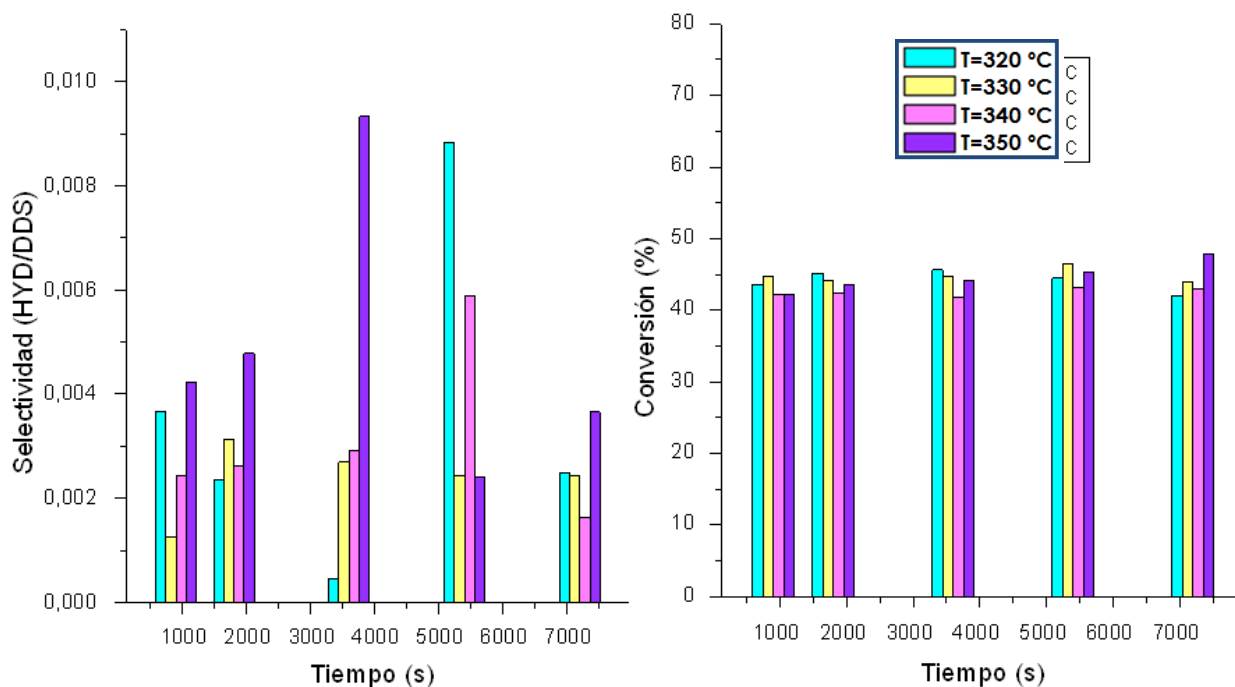


Figura N° 34. Representación gráfica de la selectividad de HYD/DDS y conversión de azufre total en función al tiempo a diferentes temperaturas a una presión de 800 psi

- Al alcanzar una temperatura de 350°C durante un tiempo de 7200 segundos, los compuestos que poseen una mayor conversión son los 4-MDBT, DBT y los compuestos mono-sustituidos de la familia de los DBT (F_{C1-DBT}). Lo que indica que estos compuestos a esa temperatura son desulfurados de forma directa, sin ser hidrogenados previamente.

6.4.5. Resumen sobre las conversiones de los compuestos organosulfurados presentes en el gasoil

En la Tabla N° 28, se resumen las condiciones de reacción a las que se obtuvieron las conversiones más altas de azufre para las familias y compuestos organosulfurados presentes en el gasoil empleando el catalizador comercial y a partir de la misma se podrían destacar algunos aspectos relevantes:

Tabla N° 28. Cuadro resumen acerca de las condiciones que mostraron una mayor conversión en azufre empleando el catalizador comercial en base a CoNiMo

Compuesto/familia	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Conversión (%)
4,6-DMDBT	320	900	71,82
F _{BT}	320	3600	50,81
F _{DBT}	320	3600	45,68
F _{C2-DBT}	340	7200	40,04
F _{C3-DBT}	340	7200	29,33
F _{BT}	350	7200	57,42
F _{C1-DBT}	350	7200	55,37
DBT	350	7200	55,85
4-MDBT	350	7200	53,01

6.5. Comparación entre los catalizadores sintetizados

6.5.1. Comparación de las conversiones y selectividades de los catalizadores evaluados

Con la finalidad de tener una referencia del desempeño de los catalizadores sintetizados en el laboratorio, se decidió establecer una comparación de los resultados obtenidos con estos y el catalizador comercial KF-905 en base a CoNiMo, a las condiciones en donde se obtuvo la mayor conversión en azufre (Tabla N° 29). Es conocido que esta comparación posee muchas variantes, ya que las fases metálicas y el contenido metálico son diferentes, pero se realizó básicamente para evaluar la eficiencia en la transformación de las moléculas organosulfuradas.

Tabla N° 29. Condiciones de reacción en las que se obtuvo mayor actividad para los catalizadores evaluados

Catalizador	Tiempo (segundos)	Temperatura (°C)	Presión (psi)
NiMo	900	320	600
NiW	900	340	800

6.5.1.1. Análisis para la concentración de azufre total del gasoil

Al analizar la Figura N° 35, se pueden extraer las siguientes interpretaciones:

- El catalizador en base a NiMo mostró una mayor actividad ($5,56 \cdot 10^{-2}$ mol/g_{cat}* tiempo) y selectividad hacia la hidrogenación de los compuestos organosulfurados que el catalizador KF-905.
- El catalizador en base a NiW obtuvo una mayor conversión ($5,7 \cdot 10^{-4}$ mol/g_{cat}* tiempo) y selectividad hacia la hidrogenación de los compuestos organosulfurados que el catalizador KF-905.

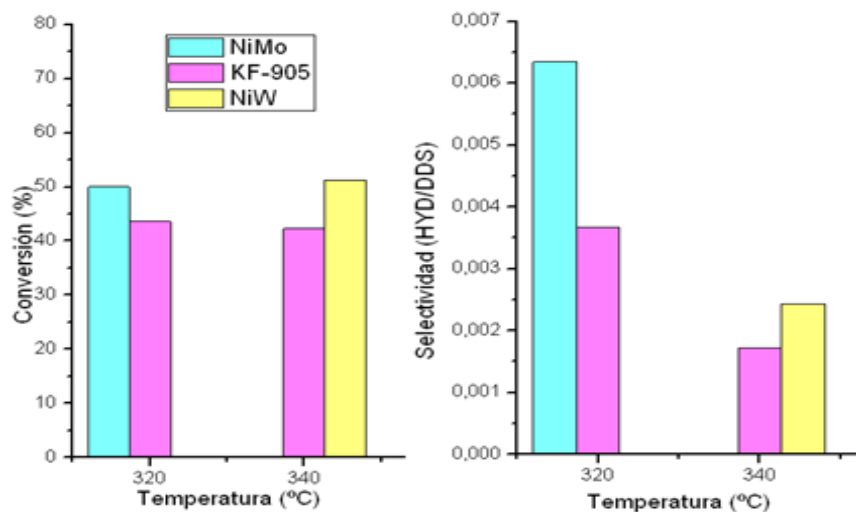


Figura N° 35. Comparación de la conversión de azufre total y la selectividad hacia la hidrogenación de compuestos organosulfurados de los catalizadores evaluados, a las condiciones en las que mostraron mayor actividad hacia la reacción de HDS.

6.5.1.2. Análisis para la concentración de azufre contenida en las familias de BT y DBT

Al comparar la conversión del azufre contenido en las familias organosulfuradas como se muestra en la Figura N° 36, se puede inferir:

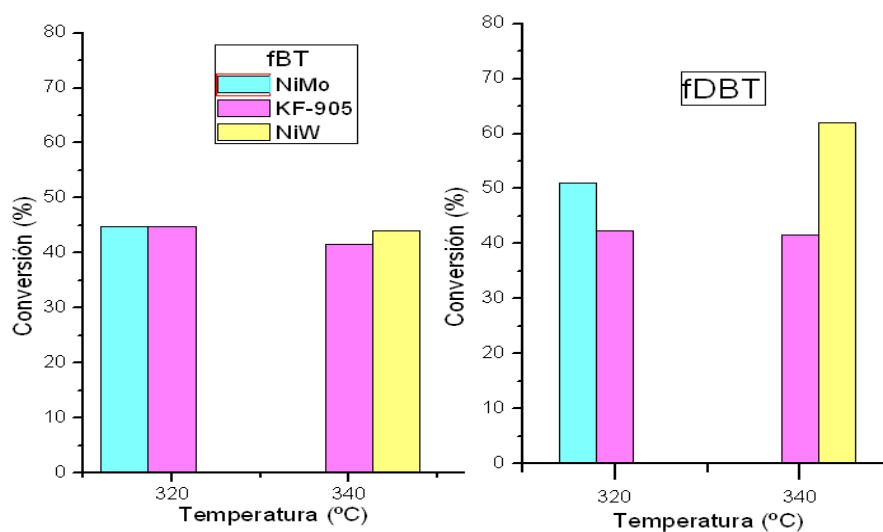


Figura N° 36 Comparación de la conversión de azufre de la F_{BT} y F_{DBT} de los catalizadores evaluados a las condiciones en las que mostraron mayor actividad hacia la reacción de HDS.

- Las conversiones de azufre para la F_{BT} no difieren significativamente ($1,4 \cdot 10^{-4}$ mol/g_{cat}*tiempo) al variar el catalizador empleado.
- Mientras que para los compuestos que conforman a la F_{DBT} los catalizadores en base a NiMo y NiW posee una mayor conversión que el catalizador comercial. En especial para el catalizador en base a NiW.

6.5.1.3. Análisis para los compuestos refractarios: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT

En la Figura N° 37, se detallan las conversiones de azufre pertenecientes a los compuestos: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, de la misma se puede resaltar:

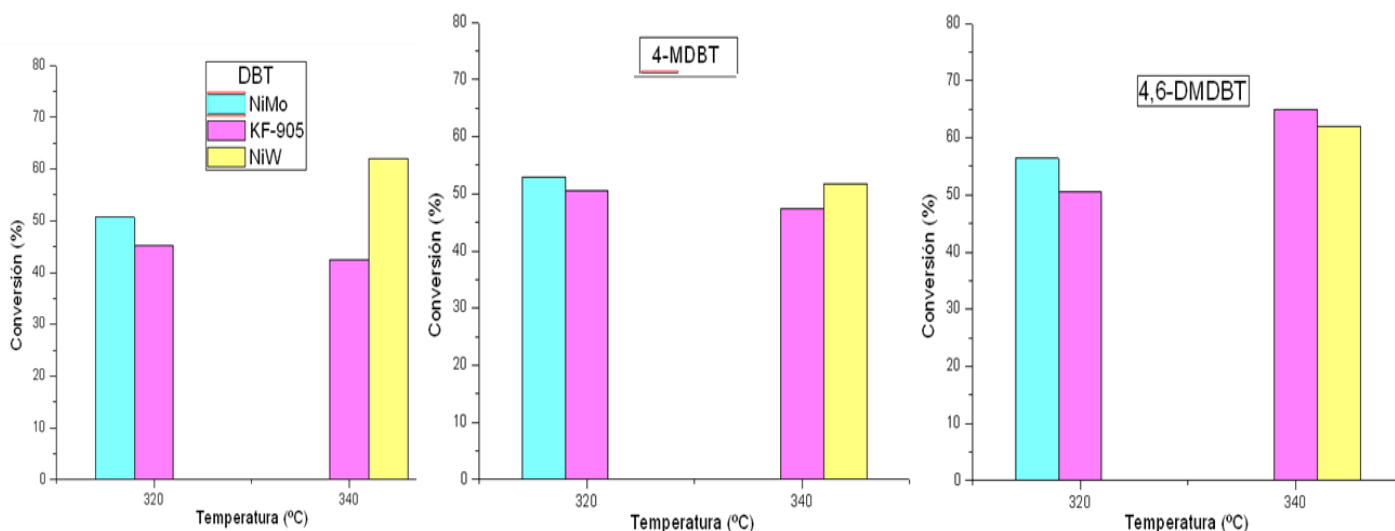


Figura N° 37. Comparación de la conversión de azufre de los compuestos DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT empleando los catalizadores evaluados a las condiciones en las que mostraron mayor actividad hacia la reacción de HDS.

- Los catalizadores en base a NiMo y NiW posee mayor conversión de azufre para el DBT que el catalizador comercial.
- La conversión de azufre para el 4-MDBT no varía significativamente al cambiar el catalizador y temperatura.
- El catalizador en base a NiMo mostró una mayor conversión de azufre para el 4,6-DMDBT que el catalizador comercial, sin embargo, este último mostró una mayor

Tabla N° 31. Resumen de los parámetros cinéticos determinados con respecto a la presión de hidrógeno

Catalizador	(Orden de reacción (n))	K
Comercial	$(6,80 \pm 0,03) \times 10^{-1}$	$(3,33 \pm 0,03) \times 10^{-2}$ mol/l
NiW	$(1,678 \pm 0,002) \times 10^{-1}$	$(9,9 \pm 0,9) \times 10^{-4}$ mol/l

CAPÍTULO 7. Conclusiones

- El sistema por carga efectivamente limita la cinética química del proceso de HDS, en especial cuando es empleado el catalizador en base a NiMo, ya que este se ve fuertemente inhibido por la adsorción de H_2S sobre los sitios activos del catalizador.
- La complejidad del gasoil, se debe no solamente al alto contenido de compuestos organosulfurados refractarios, sino también a la presencia de compuestos nitrogenados y aromáticos, por ello el estudio cinético de la reacción de HDS es complicado, debido a los diferentes estados de equilibrio y productos colaterales que se generan durante la reacción.
- El estudio cinético con respecto a la concentración de azufre total de la carga empleando los catalizadores en base a NiW y CoNiMo (KF-905) demostró que el orden de la reacción es cero y la energía de activación asociada a cada sistema es igual a 103 kJ/mol y 161 kJ/mol, lo cual indicaría que el catalizador sintetizado en el laboratorio logra disminuir la barrera energética en la reacción de HDS con respecto al catalizador comercial.
- La selectividad hacia la obtención de productos organosulfurados hidrogenados, aumenta en los primeros minutos de reacción en todos los catalizadores evaluados y disminuye considerablemente después de ese tiempo, corroborando que el mecanismo de reacción vía hidrogenación juega un rol importante durante la transformación de los compuestos organosulfurados.

Recomendaciones

- El sistema por carga, limita el estudio cinético en la reacción de HDS, por lo que se propone realizar un análisis en la carga de gasoil ligero con un sistema de flujo continuo, partiendo de las condiciones de operación empleadas en esta investigación.
- Se recomienda llevar a cabo un estudio cinético analizando los compuestos nitrógenados y aromáticos presentes en el gasoil, con el fin de determinar cómo afecta su presencia de sobre la reacción de HDS en el proceso de HDT.

Bibliografía

- [1] Banco mundial, Renta del petróleo (% del PIB) [Internet]: 2004[actualizado 13 septiembre 2008; citado 9 agosto 2016]. Disponible en: <https://datos.bancomundial.org/indicador/NY.GDP.PETR.RT.ZS?end=2015&start=1970&view=map>.
- [2] Jeff Conant y Pam Fadem. *Guía comunitaria para la salud ambiental*. EEUU. Berkeley, California: Hesperian Health guides; 2011. Pág. 506-507,
- [3] Observatorio Petróleo Sur, Soberanía, Energía, justicia ambiental[Internet]. Chile: Edward Hanzlik [actualizado 12 septiembre 2008; citado 9 agosto 2016]. Disponible en: <http://www.opsur.org.ar/blog/2009/09/12/tecnologias-para-desarrollar-yacimientos-de-crudo-pesado/>.
- [4] J.G. Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Inc. New York: Marcel Dekker; 1991.
- [5] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Tops@. *Mechanical work makes important contributions to surface chemistry at steps*. Appl. Cat. A: General. **1999**; **2**(189) 205.
- [6] Mochida, I. & Choi, K.-H. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. **2004**; **47**: 145-163.
- [7] Canedo, J., Carvajal, J., Cordero, J., Fernández, M., Rodríguez, S. "Hidrotratamiento". Universidad Central de Venezuela (2006)
- [8] Z Huang., W Bensch., L Kienle., S Fuentes., G Alonso., C Ornelas. *SBA-15 as Support for Ni-MoS₂ HDS Catalysts Derived from Sulfur-containing Molybdenum and Nickel Complexes in the Reaction of HDS of DBT: An All Sulfide Route*. Catal. Lett. 2009; **127**(1-2): 132-142.

Speight, J.G. *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc; 2000.

[9] Topsoe, H., Clausen, B. S., Masoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*. Vol 11. New York, Heidelberg, Verlag: Springer; 1996.

[10] Jiménez, G., Aguilar, R., León, E., Maya, R. *Scaling- up of instantaneous data of complex kinetics*. *Fuel*. 2007; 86:1278 -1281.

[11] Martínez, J.; Ancheyta, J. *Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil*. *Fuel*. 2014; 138: 27-36.

[12] M. Egorova and R. Prins. *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/alfa- Al_2O_3 , CoMo/alfa- Al_2O_3 , and Mo/alfa- Al_2O_3 catalysts*. *Journal of Catalysis*. 2004; 224:278-287.

[13] PDVSA, Petróleo de Venezuela, S.A. [Internet]: Caracas, 2014. [actualizado 08 febrero 2015; citado 10 agosto 2016]. Disponible en: <http://www.pdvsa.com>.

[14] Ali, M.F., Al-Malki, A., El- Ali, B., Martinie, G., & Siddiqui, M.N. *Deep desulphurization of gasolina and diésel fuels using non- hydrogen consuming techniques*. 2006 *Fuel*, 85(10-11), 1354-1363.

[15] Tarhan, O. M. *Catalytic Reactor Design*. [Internet]: 1er ed. New York: McGraw – Hill; 1983. [Actualizado 14 diciembre 2007; citado 15 agosto 2016]. Disponible en: https://books.google.co.ve/books?id=M6ZTAAAAMAAJ&q=Tarhan,+M.O.+1983.+Catalytic+Reactor+Design&dq=Tarhan,+M.O.+1983.+Catalytic+Reactor+Design&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiv9KKv1_jYAhVRuVMKHUd_AH4Q6AEIKTAA

[16] Speight, J. *The desulfurization of heavy oils and residual*. 2ed. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York, 1999.

- [17] Vrinat M., Gachet C.G., de Mourgues L. *Catalysis by zeolites*, ed. Imelik, Elsevier, Amsterdam; 1980. p. 213-219.
- [18] Bataille F., Lemberon J., Michaud P., Perot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breysse M. y Kastelan S. *Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties*. J. Catal. 2000; 191 (29): 409-422.
- [19] Breysse M. Portefaix J.L., Vrinat M. *Support effects on hydrotreating catalysts*. Catal. Today. 1991; 10(4): 489-505.
- [20] López, J. A. *Hidrotratamiento (HDT) de gasóleo de vacío (VGO) utilizando catalizadores Ni-Mo, Co-Mo soportados, preparados mediante intercambio iónico y adsorción*. Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela; 2007.
- [21] Breysse, M., Djega-Mariadassou, G. S., Pessayre, C., Geantet, M., Vrinat, G. y Lemaire, M., *Overview of support effects in hydrotreating catalysts*. Catal. Today. 2003; 86(1-4):5-16.
- [22] Ho, T.C., *Deep HDS of diesel fuel: Chemistry and Catalysis*. Catal. Today. 2004; 98(1-3):3-18.
- [23] Breysse, M., Djega-Mariadassou, G. S., Pessayre, C., Geantet, M., Vrinat, G. y Lemaire, M., Catal. Today. 2011; 3: 2743-2748.
- [24] Ertl, G.; Knözinger, H. & Weitkamp, J. *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2 ed, Europa: Wiley-VCH, 2008. p.4270
- [25] Pecoraro, T.A. & Chianelli, R.R. *Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides*. J. Catalysis. 1981; 67(2): 430-445.

- [26] Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Masoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis*. Science and Technology. Vol 11, Eds. Springer, **1996**.
- [27] Nikulshin, P.A.; Salnikov, V.A.; Mozhaev, A.V.; Minaev, P.P.; Kogan, V.M. & Pimerzin, A.A. Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀- heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions. *J.Catalysis*. 2014; 309: 386-396.
- [28] Furimsky, E. *Metal Carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing*. Applied Catalysis. 2003; 240(1-2):1–28.
- [29] Chenguang, L., Huan, L., Changlong, Y., Xueping, Z., Bin, L., Xuehui. Li., Yanpeng L., Yunqi Liu. *Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties of binary transition- metal sulfide catalysts*. Fuel. 2015; 154: 88–94.
- [30] M. Lacroix,; M. Vrinat and M. Breyse. *Unsupported nickel tungsten sulfide catalysts: Part 1: Catalytic behavior in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions*. Applied Catalysis. 1985; 21(1):73-83.
- [31] Olafadehan, O.A. & Oghenekaro, S.O. *Kinetic Models for Hydrogenolysis of Thiophene on Co-Mo/alfa-Alumina Catalyst*. Petroleum Science and Technology. 2008; 26: 278-297.
- [32] Wang, Y., Sun, Z., Wang, A., Ruan, L., Lu, M., Ren, J. et al. *Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/MCM-41*. Ind. Eng. Chem. Res. 2004; 43(10): 2324-2329.
- [33] Álvarez, M., Hoyos, L., Zambrano, L. *Modelado del proceso de hidrotratamiento de diésel*. Ion. 2012; 25.

- [34] Vriant, M., Breysse, M., Geantet, C., Ramirez, J., Mssoth, F.E. *Effect of MoS₂ morphology on the HDS on the HDS activity of hydrotreating catalysts*. Catal. Lett.1994; 26(1-2), 25-35.
- [35] Liu, Q., Zhang, Q.*Effects of Nitrogen and Aromatics on Hydrodesulfurization of Light Cycle Oil Predicted by a System Dynamics Model*.Ener. & Fuels. 2008; 22(2): 860-866.
- [36] Ronchin, L.; Toniolo, L. *Catal. Today*. 48, 255-4, **1999**.
- [37] Scamangas, A.; Papayannakos, N.; Marangozis, J.*Catalytic hydrodesulfurization of a petroleum residue*. Chem Eng Sci.1982 ; 37(12):1810–1812.
- [38] Papayannakos, N., Marangozis, J.*Changes in Apparent Reaction Order and Activation Energy in the Hydrodesulfurization of Real Feedstocks*. Chem Eng Sci.1984 ; 39(1), 1051–1061.
- [39] Callejas, MA.; Martínez, MT. *Hydroprocessing of a Maya Residue. II. Intrinsic Kinetics of the Asphaltenic Heteroatom and Metal Removal Reactions*.Energy Fuels. 2000;14(6) : 1309-1313.
- [40] Trasobares, S., Callejas, MA., Benito, AM., Martínez, MT., Severin, D., Brouwer, L. Kinetic of Conradson Carbon Residue Conversion in the Catalytic Hydroprocessing of a Maya Residue. Ind. Eng. Chem. Res. 1998 ; 37(1): 11–17.
- [41] Callejas, MA.andMartínez, MT. *Hydroprocessing of a Maya Residue Intrinsic Kinetics of Sulfur-, Nitrogen-, Nickel- and Vanadium-Removal Reactions*.Energy Fuels. 1999;13(3): 629-636.
- [42] Oleck, SM.and Sherry HS. Fresh Water Manganese Nodules as a Catalyst for Demetalizing and Desulfurizing Petroleum Residua. Ind Eng Chem Proc Des Dev. 1977; 16(4): 525–528.

- [43] Trejo, F. and Ancheyta J. *Kinetic of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude*. Catal. Today. 2005; 109(1-4): 99–103.
- [44] Trasobares, S., Callejas, MA., Benito, AM., Martínez, MT., Severin, D., Brouwer, L. *Upgrading of a Petroleum Residue Kinetics of Conradson Carbon Residue Conversion*. Ind Eng Chem Res. 1999; 38(3): 938-943.
- [45] Martínez, MT., Benito, AM., Callejas, MA., Trasobares, S. *Kinetics of Sulfur Removal from a Liquid Coal Residue in Thermal, Hydrithermal and Hydrocatalytic Cracking*. Energy Fuels. 1998; 12(2): 365-370.
- [46] Camacho, C. *Actividad de nano-catalizadores de W y CoW soportados sobre SiO_2 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados en la reacción de HDT de HVGO*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas. 2008.
- [47] Camacho, C. *Actividad de catalizadores bimetalicos y trimetalicos depositados sobre soportes modificados hacia reacciones de HDS de gasóleos de vacío*. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2014.
- [48] Simonovis, J. *Actividad de catalizadores W, Co-W y Ni-W soportados en sepiolitas y activados con compuestos orgánicos de azufre en el hidrotratamiento de fracciones de crudo*. Trabajo Especial de Grado. Universidad central de Venezuela, 2008.
- [49] Tilleró, D. *Actividad de catalizadores en base a Co-Mo y Ni-Mo soportados por óxidos inorgánicos modificados con compuestos orgánicos*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2011.
- [50] Provenzano, M. *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, Caracas, 2011.

- [51] Pestana, G. *Evaluación de la actividad de catalizadores nacionales en base a sulfuros metálicos hacia reacciones de HDS de diésel mediano*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2016.
- [52] Carrero, M y Oviedo, R. *Evaluación de la actividad de catalizadores nacionales hacia reacciones de HDS de gasoil ligero a fin de incorporar el proceso de HDT a la Refinería San Roque para obtener aceites blancos*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2016.
- [53] Ali, M.F. *Deep desulphurization of gasolina and diésel fuels using non-hydrogen consuming techniques*. Fuel, 2006; 85(10-11):1354-1363,
- [54] Armas, F., Camacho, C. *Manual para realizar análisis de cromatografía de gases empleando el detector SCD*. Caracas- Venezuela, 2003.
- [55] Boahene, P.E., Soni, K.K., Dalai, A.K. & Adjaye, J. *Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst*. Applied Catalysis A: General. **2011**; 402 (1–2): 31-40.
- [56] Botchwey, C., Dalai, A.K. & Adjaye, J. *Simulation of a Two-Stage Micro Trickle-Bed Hydrotreating Reactor using Athabasca Bitumen-Derived Heavy Gas Oil over Commercial Catalyst: Effect of H₂S on Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, **2006**; 4 (1). 1342-.1542.
- [57] Octave Levenspiel. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Tercera Edición. México: Limusa Wiley; 2004.
- [58] Alstrup I., Rostrup-Nielsen J., Roen S., App. Catal., 119(1989)97 y Ferretti O.A., Farinal.H., Procesos. **1982**; 91:13.
- [59] Topsøe, H. & Clausen, B. S. (1986). Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. Applied Catalysis, 25 (1–2), 273-293.

- [60] Philip E. Boahene, Kapil K. Soni, Alay K. Dalai, John Adjaye. Hydroprocessing of heavy gas oils using FeW/SBA-15 catalysts: Experimentals, optimization of metals loading, and kinetics study. Catalysis Today 207 (2013)101-111.
- [61] Ferretti O.A., Marecot P., Demichelli M., Gonzalez M., Duprez D., Barbier J., Bull.Soc.Chim. Fr.**1990**; 127: 347.
- [62] O.V. Klimov.,K.A. Nadeina.,P.P. Dik.,G.I. Koryakina., V.Yu. Pereyma.,M.O. Kazakov.,S.V. Budukva.,E.Yu. Gerasimov.,I.P. Prosvirin., D.I. Kochubey., A.S. Noskov.CoNiMo/Al₂O₃ catalysts for deep hydrotreatment of vaccum gasoil. Catalysis Today.2015;27:156-63.

Apéndice

Propiedades Fisicoquímicas

En la tabla N° 32, se encuentran las propiedades fisicoquímicas del gasoil y se puede notar que este posee un intervalo de punto de ebullición, viscosidad densidad relativamente bajo en comparación a otras cargas provenientes del crudo, por lo que lo hace más ligero.

Tabla N° 32. *Propiedades fisicoquímicas del gasoil ligero* ^[1]

Propiedades	Magnitud
Intervalo de ebullición (°C)	(230-378)
Viscosidad cst 40°	5
Viscosidad cst 100°	2
Índice de viscosidad	276
Contenido de azufre (ppm)	1871
Densidad (g/ml)	0,8548
Contenidos de aromáticos	37,6

Tabla N° 33. *Composición de las familias y los alquildibenzotiofenos presentes en el gasoil*

	Nombre	Gasoil (ppm S)±5%
Compuestos	4-MDBT	299
	4,6-DMDBT	214
	DBT	91
Familia	BT	99
	DBT	1772
	C1-DBT	572
	C2-DBT	693
	C3-DBT	216
	Total	1871

- **Curva de calibración**

Tabla N° 34. Valores del porcentaje de azufre presente en patrones y promedio de áreas obtenidas para curva de calibración

Patrón	% S (ppm)	Promedio Área
G4B R2	1005	31401
G4T R2	956	25109
G2T R2	1046	35595
G12T R1	969	27289

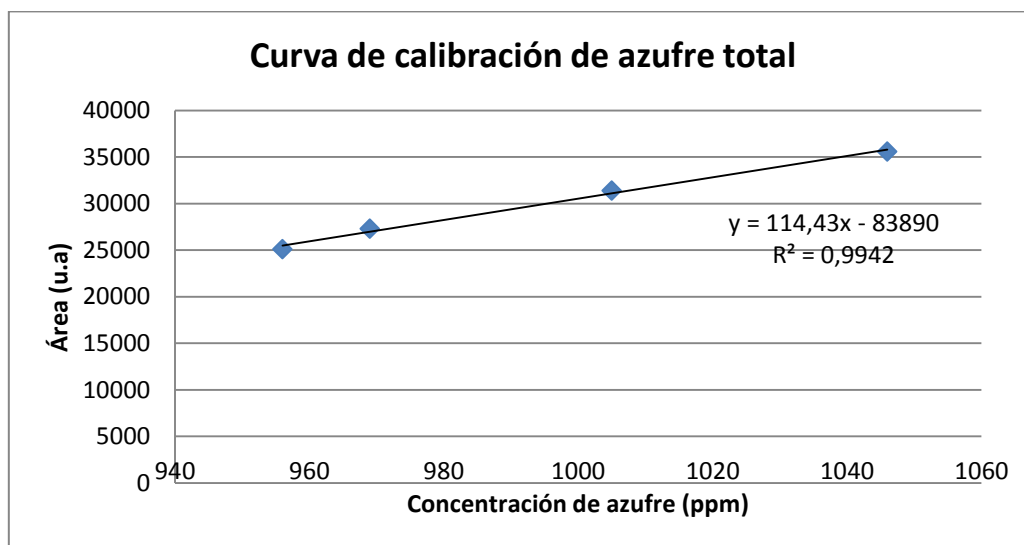


Figura N°39. Curva de calibración para la concentración de azufre total

Cálculos modelos utilizados

A continuación se muestra un ejemplo de los cálculos realizados para determinar la actividad a partir de la concentración de compuestos organosulfurados

- 1) Cálculo de la concentración de azufre total presente en el gasoil y en las muestras hidrotratadas, empleando la curva de calibración representada anteriormente en la Figura N° 38.

$$y = 114,43x - 83890$$

Dónde: y = Área total obtenida por la integración de cada cromatograma, mientras que x = concentración de azufre (ppm)

Ejemplo: Muestra R19, gasoil hidrotratado empleando el catalizador en base a NiW a 800 psi y a una temperatura de 330°C, el área del cromatograma obtenida a través de la integración fue de 45058 (u.a) entonces empleando la ecuación anterior se obtiene la concentración de azufre en ppm:

$$x = \frac{(45058 + 83890)}{114,43} = 1126,87 \text{ ppm}$$

Por lo tanto la concentración final en azufre total para la muestra de gasoil hidrotratado R19 será de 1127 ppm.

La conversión de los compuestos organosulfurados para las reacciones de HDT se determinó mediante la ec. 3, en dónde: ppm Si es la concentración inicial de azufre presente en la carga, y ppm Sf es la concentración final de azufre:

$$\% \text{ Conversión } S = \frac{\text{ppm Si} - \text{ppm Sf}}{\text{ppm Si}}$$

Sustituyendo la concentración inicial del gasoil liviano 1871 ppm y la concentración de azufre total de la muestra de R19 de gasoil hidrotratada R19 igual a 1127 ppm, al sustituirla en la ecuación anterior se obtiene la conversión de azufre total.

En las tablas que se muestran a continuación la concentración de azufre total y por familia de compuestos organosulfurados

Tabla N°35 Cálculos de diferentes parámetros frente a la variación de temperatura para S total empleando catalizador en base a NiW a 800 psi

Temperatura (°C)	Nombre del archivo	Promedio áreas	S total	CSi/ g _{cat} (moles/l*g)	Csf(moles/ L*g _{cat})	% Conversion	tiempo (min)
330	Muestra R19	45058	1127	0,91	0,55	39,76	15
	Muestra R20	41675	1098	0,88	0,51	41,34	30
	Muestra R22	40260	1085	0,89	0,52	42,00	60

	Muestra R23	36222	1050	0,88	0,49	43,88	90
	Muestra R21	36293	1051	0,88	0,49	43,85	120
340	Muestra R24	20428	912	0,89	0,44	51,26	15
	Muestra R25	27368	973	0,89	0,46	48,02	30
	Muestra R26	31522	1009	0,86	0,46	46,08	90
	Muestra R27	33376	1025	0,86	0,47	45,21	60
	Muestra R28	34618	1036	0,88	0,49	44,63	120
350	Muestra R29	41424	1095	0,88	0,51	41,45	15
	Muestra R30	40317	1086	0,88	0,51	41,97	30
	Muestra R31	36501	1052	0,89	0,50	43,75	60
	Muestra R32	30661	1001	0,88	0,47	46,48	90
	Muestra R33	27014	969	0,88	0,45	48,19	120
360	Muestra R74	27437	973	0,89	0,46	47,99	120
370	Muestra R75	28752	985	0,91	0,48	47,37	120

Tabla N°36. Valores obtenidos para determinar el orden de reacción y constante cinética para el catalizador en base a NiW

Temperatura (°C)	Nombre del archivo	tiempo (seg)	Ln(Csi/Cs f)	1/CSf-1/CSi	CSf-Csi	Conversión (%)	Actividad
330	Muestra R19	900	0,51	0,72	0,36	39,76	0,00044
	Muestra R22	3600	0,54	0,81	0,38	42,00	0,00012
	Muestra R23	5400	0,58	0,89	0,38	43,88	0,00008
	Muestra R21	7200	0,58	0,89		43,85	0,00006
340	Muestra R24	900	0,72	1,18	0,46	51,26	0,00057
	Muestra R25	1800	0,65	1,03	0,43	48,02	0,00027
	Muestra R26	5400	0,62	0,99	0,40	46,08	0,00009
	Muestra R27	3600	0,60	0,96	0,39	45,21	0,00013
	Muestra R28	7200	0,59	0,92	0,39	44,63	0,00006
350	Muestra R29	900	0,54	0,81	0,36	41,45	0,00046
	Muestra R30	1800	0,54	0,83		41,97	0,00023
	Muestra R31	3600			0,39	43,75	0,00012
	Muestra R32	5400	0,63	0,99	0,41	46,48	0,00009
	Muestra R33	7200	0,66	1,06	0,42	48,19	0,00007

Tabla N° 37. Cálculos de diferentes parámetros frente a la variación de temperatura para alguna de las familias en los compuestos organosulfurados para el catalizador en base a NiMo

Temperatura (°C)	Nombre del archivo	Promedio áreas	S total	CS _i (moles /l* _{g_{cat}})	CS _f (moles /L* _{g_{cat}})	tiempo (min)	Conversión (%)
310	Muestra R76	29023	987	0,83	0,44	15	47,25
320	Muestra R1	23136	936	0,89	0,44	15	49,00
	Muestra R2	28324	981	0,89	0,47	30	47,57
	Muestra R4	33520	1026	0,86	0,47	60	45,15
	Muestra R11	35974	1048	0,84	0,47	90	43,00
	Muestra R5	31982	1013	0,88	0,47	120	45,86
330°C a 100 rpm	Muestra R73	29072	987	0,84	0,44	15	47,22
330	Muestra R6	27964	978	0,88	0,46	15	47,74
	Muestra R7	30974	1004	0,86	0,46	30	46,34
	Muestra R9	36900	1056	0,88	0,49	60	43,57
	Muestra R10	35972	1048	0,86	0,48	90	44,00
	Muestra R12	37532	1061	0,86	0,49	120	43,27
330°C a 100 rpm	Muestra R72	25231	954	0,86	0,44	15	49,02
340	Muestra R13	34313	1033	0,89	0,49	15	44,78
	Muestra R14	31045	1005	0,88	0,47	30	46,30
	Muestra R15	37143	1058	0,91	0,52	60	43,45
	Muestra R16	37464	1061	0,91	0,52	90	43,30
	Muestra R17	38232	1067	0,84	0,48	120	42,94
350	Muestra R77	31525	1009	0,83	0,45	15	46,08

Tabla N° 38. Cálculos de diferentes parámetros frente a la variación de temperatura para alguna de las familias en los compuestos organosulfurados para el catalizador comercial KF-905 a 800 psi

Temperatura (°C)	Nombre del archivo	Promedio áreas	S total	CS _i (moles/l* _{g_{cat}})	CS _f (moles/ L* _{g_{cat}})	tiempo (min)	Conversión (%)
320	Muestra R34	36765	1055	0,89	0,50	15	43,63
	Muestra R35	33648	1027	0,89	0,49	30	45,09
	Muestra R36	32575	1018	0,88	0,48	60	45,59
	Muestra R37	35008	1039	0,88	0,49	90	44,45
	Muestra R37,2	40117	1084	0,91	0,53	120	42,06
330	Muestra R38	34475	1035	0,88	0,48	15	44,70
	Muestra R39	35785	1046	0,89	0,50	30	44,09

	Muestra R40	34430	1034	0,89	0,49	60	44,72
	Muestra R41	30514	1000	0,88	0,47	90	46,55
	Muestra R42	36247	1050	0,89	0,50	120	43,87
340	Muestra R43	39678	1080	0,88	0,51	15	42,27
	Muestra R44	39522	1079	0,89	0,51	30	42,34
	Muestra R45	40690	1089	0,91	0,53	60	41,80
	Muestra R47	37683	1063	0,91	0,52	90	43,20
	Muestra R46	38248	1068	0,84	0,48	120	42,94
350	Muestra R48	40026	1083	0,86	0,50	15	42,11
	Muestra R49	37004	1057	0,89	0,50	30	43,52
	Muestra R53	35636	1045	0,91	0,51	60	44,16
	Muestra R50	33252	1024	0,89	0,49	90	45,27
	Muestra R51	27799	976	0,89	0,47	120	47,82

Tabla N° 39. Valores obtenidos para determinar el orden de reacción y constante cinética para el catalizador comercial KF-905

Temperatura (°C)	Nombre del archivo	tiempo (seg)	Ln(Csi/Csf)	1/CSf-1/CSi	CSf-Csi
320	Muestra R34	900	0,57	0,866009829	0,3899
	Muestra R35	1800	0,60	0,918657473	0,4030
	Muestra R36	3600	0,61	0,956173553	0,3995
	Muestra R37	5400	0,59	0,913253173	0,3895
	Muestra R37,2	7200	0,55	0,796114453	0,3836
330	Muestra R38	900	0,60	0,922500304	0,3917
	Muestra R39	1800	0,581391606	0,88226316	0,3940
	Muestra R40	3600	0,592781308	0,905185844	0,3997
	Muestra R41	5400	0,626435024	0,993951489	0,4079
	Muestra R42	7200	0,577539703	0,87456979	0,3921
340	Muestra R43	900	0,549382514	0,835607254	0,3704
	Muestra R44	1800	0,550642128	0,821665594	0,3784
	Muestra R45	3600	0,541223906	0,78740543	0,3812
	Muestra R47	5400	0,565659221	0,834006273	0,3940
	Muestra R46	7200	0,561020117	0,892423949	0,3620
350	Muestra R48	900	0,546573169	0,846337072	0,3619
	Muestra R49	1800	0,571262479	0,862095671	0,3890
	Muestra R53	3600	0,582638114	0,86706397	0,4027

	Muestra R50	5400	0,602787679	0,925541039	0,4046
	Muestra R51	7200	0,650456798	1,025356809	0,4274

Tabla N°40. Cálculos de diferentes parámetros frente a la variación de presión de hidrógeno para algunas de las familias en los compuestos organosulfurados para el catalizador en base a NiW

	Nombre de archivo	ppm de S	CSi/ gcat (moles/l*g)	CSf(moles /L*g cat)	tiempo (seg)	Conversión (%)	Actividad
F _{BT}	400NiW	56	0,04636	0,02604	3600	43,825	0,00012
	500NiW	51	0,04636	0,02400	3600	48,238	0,00013
	600NiW	52	0,04547	0,02397	3600	47,279	0,00013
	700NiW	52	0,04673	0,02444	3600	47,700	0,00013
	800NiW	58	0,04636	0,02707	3600	41,620	0,00012
F _{DBT}	400NiW	1013	0,82986	0,47435	3600	42,840	0,00012
	500NiW	914	0,82986	0,42808	3600	48,415	0,00013
	600NiW	960	0,81391	0,44082	3600	45,839	0,00013
	700NiW	983	0,83643	0,46410	3600	44,514	0,00012
	800NiW	948	0,82986	0,44411	3600	46,484	0,00013
DBT	400NiW	52	0,04262	0,02432	3600	42,940	0,00012
	500NiW	47	0,04262	0,02181	3600	48,825	0,00014
	600NiW	49	0,04180	0,02266	3600	45,783	0,00013
	700NiW	50	0,04295	0,02380	3600	44,603	0,00012
	800NiW	57	0,04262	0,02687	3600	36,947	0,00010
F _{C1-DBT}	400NiW	298	0,26788	0,13952	3600	47,916	0,00013
	500NiW	261	0,26788	0,12217	3600	54,393	0,00015
	600NiW	282	0,26273	0,12971	3600	50,631	0,00014
	700NiW	289	0,27000	0,13654	3600	49,430	0,00014
	800NiW	320	0,26788	0,14964	3600	44,138	0,00012
F _{C2-DBT}	400NiW	468	0,32455	0,21905	3600	32,506	0,00009
	500NiW	424	0,32455	0,19880	3600	38,747	0,00011
	600NiW	442	0,31831	0,20311	3600	36,192	0,00010
	700NiW	457	0,32711	0,21557	3600	34,100	0,00009
	800NiW	386	0,32455	0,18084	3600	44,279	0,00012
F _{C3-DBT}	400NiW	164	0,10116	0,07694	3600	23,942	0,00007
	500NiW	152	0,10116	0,07120	3600	29,612	0,00008
	600NiW	152	0,09921	0,06992	3600	29,523	0,00008

	700NiW	160	0,10196	0,07569	3600	25,765	0,00007
	800NiW	155	0,10116	0,07243	3600	28,394	0,00008
4-MDBT	400NiW	153	0,14003	0,07174	3600	48,766	0,00014
	500NiW	135	0,14003	0,06320	3600	54,865	0,00015
	600NiW	146	0,13734	0,06704	3600	51,188	0,00014
	700NiW	150	0,14113	0,07077	3600	49,858	0,00014
	800NiW	171	0,14003	0,07986	3600	42,970	0,00012
4,6-DMDBT	400NiW	81	0,10022	0,03802	3600	62,066	0,00017
	500NiW	69	0,10022	0,03246	3600	67,615	0,00019
	600NiW	77	0,09829	0,03517	3600	64,222	0,00018
	700NiW	79	0,10101	0,03717	3600	63,207	0,00018
	800NiW	79	0,10022	0,03717	3600	62,916	0,00017

Tabla N°41. Cálculos de diferentes parámetros frente a la variación de presión de hidrógeno para algunas de las familias en los compuestos organosulfurados para el catalizador en base a NiMo

	Nombre de archivo	Ppm de S	CSi/ gcat (moles/l*g)	Csf(moles /L*g cat)	tiempo (seg)	Conversión (%)	Actividad
F _{BT}	400KF	48	0,04636	0,02229	3600	51,926	0,00014
	500KF	47	0,04636	0,02202	3600	52,496	0,00015
	600KF	46	0,04547	0,02131	3600	53,138	0,00015
	700KF	48	0,04673	0,02267	3600	51,495	0,00014
	800KF	52	0,04636	0,02430	3600	47,588	0,00013
F _{DBT}	400KF	960	0,82986	0,44952	3600	45,833	0,00013
	500KF	965	0,82986	0,45204	3600	45,529	0,00013
	600KF	924	0,81391	0,42452	3600	47,842	0,00013
	700KF	965	0,83643	0,45530	3600	45,565	0,00013
	800KF	1005	0,82986	0,47078	3600	43,270	0,00012
DBT	400KF	46	0,04262	0,02165	3600	49,206	0,00014
	500KF	47	0,04262	0,02186	3600	48,705	0,00014
	600KF	45	0,04180	0,02057	3600	50,797	0,00014
	700KF	47	0,04295	0,02213	3600	48,473	0,00013
	800KF	48	0,04262	0,02231	3600	47,649	0,00013
F _{C1-DBT}	400KF	275	0,26788	0,12882	3600	51,910	0,00014
	500KF	282	0,26788	0,13212	3600	50,678	0,00014
	600KF	269	0,26273	0,12372	3600	52,910	0,00015

	700KF	284	0,27000	0,13415	3600	50,314	0,00014
	800KF	280	0,26788	0,13097	3600	51,108	0,00014
F _{C2-DBT}	400KF	451	0,32455	0,21117	3600	34,932	0,00010
	500KF	448	0,32455	0,21000	3600	35,296	0,00010
	600KF	424	0,31831	0,19483	3600	38,792	0,00011
	700KF	449	0,32711	0,21215	3600	35,146	0,00010
	800KF	485	0,32455	0,22718	3600	30,002	0,00008
F _{C3-DBT}	400KF	158	0,10116	0,07399	3600	26,853	0,00007
	500KF	158	0,10116	0,07416	3600	26,692	0,00007
	600KF	151	0,09921	0,06942	3600	30,025	0,00008
	700KF	156	0,10196	0,07377	3600	27,645	0,00008
	800KF	159	0,10116	0,07455	3600	26,303	0,00007
4-MDBT	400KF	144	0,14003	0,06757	3600	51,744	0,00014
	500KF	146	0,14003	0,06849	3600	51,088	0,00014
	600KF	140	0,13734	0,06453	3600	53,015	0,00015
	700KF	150	0,14113	0,07084	3600	49,807	0,00014
	800KF	146	0,14003	0,06852	3600	51,068	0,00014
4,6-DMDBT	400KF	79	0,10022	0,03699	3600	63,093	0,00018
	500KF	75	0,10022	0,03535	3600	64,731	0,00018
	600KF	68	0,09829	0,03105	3600	68,407	0,00019
	700KF	82	0,10101	0,03863	3600	61,755	0,00017
	800KF	87	0,10022	0,04069	3600	59,396	0,00016

Tabla N°42. Cálculos de diferentes parámetros frente a la variación de presión para algunas de las familias en los compuestos organosulfurados para el catalizador comercial durante 30 min

	Nombre de archivo	ppm de S	CS _i / gcat (moles/l*g)	CS _r (moles/L*g cat)	Conversión (%)	Actividad
F _{BT}	400KF	50	0,05	0,02	49,13	0,00014
	500KF	51	0,05	0,02	48,40	0,00013
	600KF	49	0,04	0,02	50,87	0,00014
	700KF	54	0,05	0,02	45,90	0,00013
	800KF	48	0,05	0,02	51,92	0,00014
F _{DBT}	400KF	1003	0,83	0,47	43,39	0,00012
	500KF	1040	0,84	0,49	41,31	0,00011
	600KF	1012	0,81	0,46	42,88	0,00012
	700KF	1030	0,84	0,49	41,87	0,00012

	800KF	1000	0,83	0,47	43,56	0,00012
<i>DBT</i>	400KF	50	0,04	0,02	45,32	0,00013
	500KF	49	0,04	0,02	46,56	0,00013
	600KF	49	0,04	0,02	46,10	0,00013
	700KF	52	0,04	0,02	42,82	0,00012
	800KF	47	0,04	0,02	48,47	0,00013
<i>F_{C1-DBT}</i>	400KF	294	0,27	0,14	48,62	0,00014
	500KF	293	0,27	0,14	48,80	0,00014
	600KF	291	0,26	0,13	49,06	0,00014
	700KF	297	0,27	0,14	48,01	0,00013
	800KF	290	0,27	0,14	49,32	0,00014
<i>F_{C2-DBT}</i>	400KF	455	0,37	0,21	34,32	0,00010
	500KF	515	0,32	0,24	25,67	0,00007
	600KF	463	0,32	0,21	33,18	0,00009
	700KF	477	0,33	0,23	31,13	0,00009
	800KF	461	0,32	0,22	33,54	0,00009
<i>F_{C3-DBT}</i>	400KF	171	0,10	0,08	20,93	0,00006
	500KF	159	0,10	0,07	26,37	0,00007
	600KF	169	0,10	0,08	21,92	0,00006
	700KF	171	0,10	0,08	20,82	0,00006
	800KF	168	0,10	0,08	22,21	0,00006
<i>4-MDBT</i>	400KF	156	0,14	0,07	47,73	0,00013
	500KF	152	0,14	0,07	49,01	0,00014
	600KF	156	0,14	0,07	47,97	0,00013
	700KF	159	0,14	0,08	46,88	0,00013
	800KF	154	0,14	0,07	48,41	0,00013
<i>4,6-DMDBT</i>	400KF	76	0,10	0,04	64,48	0,00018
	500KF	91	0,10	0,04	57,27	0,00016
	600KF	77	0,10	0,04	64,20	0,00018
	700KF	88	0,10	0,04	58,90	0,00016
	800KF	75	0,10	0,05	65,04	0,00018