

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES NACIONALES EN BASE A SULFUROS METÁLICOS HACIA REACCIONES DE HDS DE DIÉSEL MEDIANO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br: Pestana C, Gabriel L, M  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre de 2016

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES NACIONALES EN BASE A SULFUROS METÁLICOS HACIA REACCIONES DE HDS DE DIÉSEL MEDIANO**

TUTORES ACADÈMICOS: Profa. Clarimar Camacho  
Profa. Adriana García

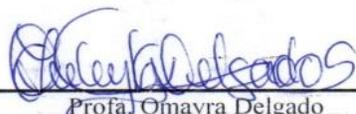
Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br: Pestana C, Gabriel L, M  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

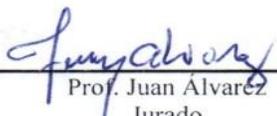
Caracas, Noviembre de 2016

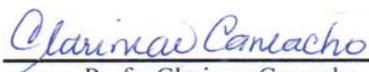
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Pestana Cartaya Gabriel Leonardo Maraju titulado:

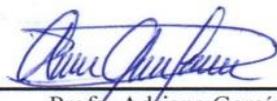
**“EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES  
SOPORTADOS EN BASE A SULFUROS METÁLICOS HACIA  
REACCIONES DE HDS DE DIÉSEL MEDIANO”**

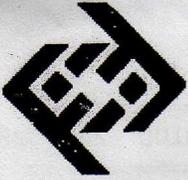
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Omayra Delgado  
Jurado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Juan Alvarez  
Jurado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Clarimar Camacho  
Tutor Académico

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Adriana García  
Tutor Académico



Caracas, 10 de noviembre de 2016

ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA

Los miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico presentado por el bachiller: **Pestana Cartaya Gabriel Leonardo Maraju C.I-V 19195291**, cuyo título es **“EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN BASE A SULFUROS METÁLICOS HACIA REACCIONES DE HDS DE DIÉSEL MEDIANO”** consideramos que merece ser reconocido con una **Mención Honorífica**.

Luego de finalizada la defensa pública y considerando que:

El trabajo de investigación genera un impacto desde el punto de vista académico, industrial y nacional. Debido a que facilita la comprensión de los siguientes aspectos:

- Caracterización de los compuestos organosulfurados contenidos en la fracción de diésel proveniente de un crudo liviano.
- Reactividad de los compuestos organosulfurados refractarios contenidos en la fracción de diésel.
- Condiciones de operación del proceso de HDT de diésel.
- Desarrollo de procesos orientados hacia la producción de solventes pesados, los cuales pudieran disminuir el gasto realizado en importaciones, así como cubrir la demanda nacional.

Acordado y firmado a los diez días del mes de noviembre del año 2016.

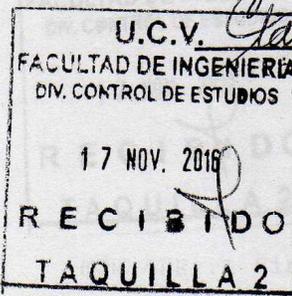
Prof. Omayra Delgado  
Jurado



Prof. Juan Alvarez  
Jurado

U.C.V. *Clarimar Camacho*  
Prof. Clarimar Camacho  
Tutor Académico

Prof. Adriana Garcia  
Tutor Académico



## DEDICATORIA

*“Un bigote incipiente cubría mi labio superior, era ya un hombre, y sin embargo, permanecía aun completamente inerte y no tenía ante mí fin alguno determinado. Lo único fijo en mí era mi voz interior, y la imagen de mi sueño. Sentía el deber de seguir ciegamente aquella guía, pero me era harto difícil, y todos los días me rebelaba contra él. A veces pensaba si estaría loco o no, sería quizá como los demás hombres. Más, por otro lado podía hacer todo lo que ellos hacían. Con un poco de aplicación y trabajo podía leer a Platón, resolver problemas trigonométricos y seguir un análisis químico. Solo una cosa me era imposible: Arrancar el oscuro fin oculto en mi interior y proyectarlo fuera de mí, en cualquier lado, como lo hacían otros que tenían la seguridad de querer llegar a ser profesores, jueces, médicos o artistas, y sabían aun cuanto tardarían en serlo y que ventajas les reportaría. Quizá llegase un día a ser algo semejante, pero ¿cómo podía saberlo ahora? Quizá tuviese que buscar y rebuscar el camino años y años y no llegase a nada, ni alcanzase ningún fin. Y quizá alcance un fin, pero un fin perverso, peligroso y temible... Quería tan solo intentar vivir aquello que tendía a brotar espontáneamente de mí. ¿Por qué había de serme tan difícil?”*

*Demian (1919) - Hermann Hesse*

***Dedico este Trabajo Especial de Grado a mis padres, a mi hermano y a la memoria de mis ancestros por ser la definición perfecta de familia, unión, amor, respeto, constancia, esfuerzo y felicidad...***

## AGRADECIMIENTOS

Principalmente quiero agradecer a mi familia por todo su apoyo y entendimiento, a mis padres Juan y Yumary por inculcarme valores y principios invaluable, por ser amigos incondicionales, quiero que sepan que me siento orgulloso de ser su hijo, a mi hermano Miguel por ser mi primer compañero en la vida ante cualquier adversidad, por ser motivo de esfuerzo para dar el ejemplo como hermano mayor, estoy orgulloso y me siento afortunado de tener un hermano letrado que lleva con honor su amor por el arte y la literatura, sinceramente gracias a mi familia y su presencia hoy en día he logrado culminar esta etapa tan importante en mi formación personal.

A mis demás familiares, abuelos, tío(a)s y primo(a)s, gracias por el apoyo en cada momento, en especial a mi prima Ana Paula Cartaya por ser la niña linda y divertida de la casa, ahora que eres grande y sabes leer te digo “cuando eras bebe hacías caritas en los anillos de benceno de mis guías de química orgánica”, gracias por esperarme cada viernes y recibirme en casa para jugar y alegrarme el día, algún día te tocara a ti seguir los pasos de tus primos universitarios, un abrazo pequeñita ¡Súper Pau!

Quiero agradecer a los profesores que hacen vida en nuestra excelentísima casa de estudios que vence las sombras, la magna e ilustre UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, especialmente en la Escuela de Ingeniería Química por su vocación y dedicación de ser parte del proceso de enseñanza, ejemplo y guía para la formación de profesionales competentes y de calidad en el área de procesos industriales, a pesar de las condiciones adversas y al continuo asedio que amenaza nuestra autonomía.

A la Prof. Adriana García por aceptarme como su tesista, por haberme recomendado para trabajar en la escuela de química de la facultad de ciencias, lugar donde logre cumplir mi objetivo el cual era: conocer y aprender los fundamentos básicos (y no tan básicos) de esa “caja negra” que en la facultad de ingeniería conocemos como “Catálisis”, muchas gracias por todo el apoyo y trabajo como tutora, en especial por su confianza y disposición para ayudarme a culminar este Trabajo Especial de Grado satisfactoriamente.

A la Prof. Clarimar Camacho por intentar enseñarme a trabajar de manera metodológica, ordenada y sistemática, por muy repetitivo y aburrido que parezca, los resultados se ven reflejados en este trabajo, también quiero agradecerle por el compartir y el aprendizaje mutuo debido a las diferentes perspectivas de la investigación, la visión científica e investigadora, en contraposición con la visión ingenieril... fue un aspecto interesante en el desarrollo de esta investigación.

A mis colegas Ingenieros de la HOC, Engelberto y Nohely, por la dedicación para culminar juntos las materias y nuestro diseño, también al Prof. Raúl Páez por compartir sus conocimientos en el área de la industria petrolera en distintos niveles, ¡fue un placer haber trabajado con ustedes!, Un agradecimiento especial a la Prof. Johliny Casanova por su amistad, por ofrecerme su apoyo incondicional, por tener siempre disponible una palabra de aliento, un consejo, ¡muchas gracias por todo!

Igualmente un agradecimiento a todas aquellas personas que compartieron buenos momentos conmigo en la escuela de ingeniería química, en la SEEIQ, también a mis alumnos del laboratorio de fisicoquímica. Un abrazo fraternal para Katte, Mafer, Alyan y Eliezer por ser hermanos UCEVISTAS de otras facultades, jamás olvidare esas conversaciones filosóficas debajo de un árbol, en tierra de nadie, plaza langosta o la biblioteca de ingeniería, gracias por la ayuda y el apoyo, mis respetos maestros!

Quiero agradecer a todas las personas que conocí en la facultad de ciencias durante el desarrollo de la tesis, en especial a los integrantes del centro de catálisis petróleo y petroquímica, a los integrantes del laboratorio 141, Yusbeyka, Marianny, Norielys, el Felipe y Victoria, un agradecimiento inmenso a mis hermanos de la camada del laboratorio 152, Francisco, Nelson, Manuel, Roger y Alan, más que amigos considero que somos familia! Nos seguiremos reuniendo en “le Petit Comité” cada viernes mientras la patria nos lo permita, un saludo a Johana por ser mi vecina de oficina, también a María (la novia de Alan) por compartir el paneton conmigo y a paulita por compartir con nosotros cada tarde después de sus clases de química, a Maryan por el apoyo desde Paraguaná en las Refinerías de Amuay y Cardón, un abrazo...

No podía faltar un agradecimiento especial a los Profes. Juan Álvarez y Carmelo Bolívar por brindarme su apoyo en cada una de las etapas de mi trabajo experimental y formación profesional, compartiendo sus invaluable conocimientos y experiencias de vida, todos hicieron mi estadía en ciencias una experiencia muy grata e inolvidable, ¡muchísimas gracias a todos!

Con cariño agradezco a María, Roxana por haber sido mis compañeras de trabajo en el laboratorio día y noche, por quejarse de mi música y dejarme ser parte de su investigación en distintos aspectos, fue divertido compartir con ustedes y conocer la perspectiva de un mundo diferente, espero que les vaya muy bien en su futuro y sean profesionales exitosas y felices en todos los ámbitos de su vida, (no necesito escribir algo más para demostrar lo que siento por ustedes, porque ya lo saben), también agradezco a Víctor, Andrea y Yoha por continuar la investigación en el proceso de HDT del diésel mediano, mucha suerte y éxito en sus trabajos futuros colegas!

Por último quiero agradecer a la directiva del laboratorio de catálisis por sulfuros metálicos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela por el financiamiento y el suministro de los materiales necesarios para realizar mi Trabajo Especial de Grado como parte del proceso de evaluación catalítica que está enmarcado en el proyecto de investigación denominado: “Revalorización de corrientes residuales de la Refinería San Roque mediante procesos de HDT para producir derivados no energéticos”.

Cito una de las reflexiones del Prof. Carmelo Bolívar que resume mi estadía en la facultad de ciencias, como una de las mejores decisiones que he tomado en mi vida... “Si vives con inteligencia el presente, tendrás un pasado feliz y un futuro esperanzador”.

Mis respetos y gran estima para todos, como diría el maestro Cerati, gracias totales!

Pestana C., Gabriel L. M.

**“EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES  
NACIONALES EN BASE A SULFUROS METÁLICOS HACIA  
REACCIONES DE HDS DE DIÉSEL MEDIANO”**

**Tutores académicos: Profa. Clarimar Camacho, Profa. Adriana García**  
**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.**

**2016, 77 p.**

**Palabras Claves:** hidrotratamiento (HDT), hidrodesulfuración (HDS), diésel mediano, catalizadores, NiMo, CoMo, CoNiMo, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, inhibición, H<sub>2</sub>S, *spillover*.

**Resumen.** En este trabajo se evaluó la actividad de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos en base a sulfuros metálicos de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo, NiFeMo y CoFeMo soportados en alúmina, en el proceso de hidrodesulfuración de diésel mediano empleando un reactor por cargas. Con el objetivo de establecer la influencia de la temperatura de reacción, la presión de hidrógeno y la fase activa de los catalizadores sobre el proceso, el análisis realizado contempla la especiación de compuestos organosulfurados por familias y compuestos refractarios. Los resultados sugieren que el catalizador en base a NiMo en condiciones poco severas, posee mayor actividad y selectividad hacia la reacción de HDS de diésel mediano, este resultado podría atribuirse al efecto de sinergia del Ni como metal promotor sobre el Mo; el cual, favorece el fenómeno de *spillover* de hidrógeno y mejora la desulfuración de compuestos refractarios impedidos estéricamente tales como 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Estudios previos han determinado un posible efecto inhibitor de la actividad como consecuencia de la producción de H<sub>2</sub>S, para esclarecer este efecto inhibitor, en esta investigación se realizaron estudios variando las condiciones de reacción, la masa de catalizador y el tiempo de residencia con el catalizador en base a NiMo, los resultados revelaron que efectivamente ocurre la inhibición de la actividad por la presencia de H<sub>2</sub>S, así que se sugiere para futuras investigaciones disminuir el tiempo de residencia y la masa de catalizador, así como el empleo de reactores de flujo continuo para contrarrestar el efecto inhibitor del H<sub>2</sub>S sobre la actividad de los catalizadores en el hidrotratamiento de diésel mediano.

## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>xv</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>3</b>
<b>FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	<b>3</b>
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	<b>3</b>
I.2 ANTECEDENTES .....	<b>7</b>
I.2.1. Catalizadores de HDT .....	<b>7</b>
I.2.1.1. Efecto del metal activo y promotor .....	<b>7</b>
I.2.1.2. Efecto del método de síntesis .....	<b>8</b>
I.2.1.3. Efecto de los aditivos .....	<b>8</b>
I.2.1.4. Efecto de nuevos metales promotores .....	<b>9</b>
I.2.1.5. Efecto de la adición de un segundo metal promotor .....	<b>10</b>
I.2.2. Catalizadores nacionales a ser empleados .....	<b>12</b>
I.2.2.1. Caracterización de los catalizadores .....	<b>12</b>
I.2.2.2. Estudios de la actividad de los catalizadores sobre destilados pesados .....	<b>13</b>
I.2.2.3. Estudios de la actividad de los catalizadores sobre destilados medios.....	<b>14</b>
I.3. OBJETIVOS .....	<b>15</b>
I.3.1. Objetivo General .....	<b>15</b>
I.3.2. Objetivos Específicos.....	<b>15</b>
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>16</b>
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
II.1. Hidrotratamiento (HDT) .....	<b>16</b>
II.1.1. Reacciones de HDT .....	<b>16</b>
II.1.2. Condiciones típicas de operación para proceso de HDT .....	<b>17</b>
II.1.3. Hidrodesulfuración (HDS).....	<b>19</b>
II.1.3.1. Reactividad de compuestos organosulfurados y mecanismos de HDS .....	<b>19</b>
II.2. Diseño experimental de las reacciones de HDT.....	<b>21</b>
II.2.1. Matriz de evaluación de los efectos de las variables sobre el proceso.....	<b>22</b>
II.2.2. Análisis e interpretación de resultados empleando el diseño experimental .....	<b>23</b>

<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>25</b>
MARCO METODOLÓGICO .....	25
III.1. Caracterización de diésel y productos .....	25
III.1.1. Cromatografía de gases .....	25
III.1.1.1. Destilación simulada.....	25
III.1.1.2. Análisis de compuestos organosulfurados .....	26
III.1.2. Densidad y gravedad API.....	27
III.2. Evaluación de catalizadores mediante la reacción de HDS .....	28
III.2.1. Sulfuración de catalizadores .....	28
III.2.2. Procedimiento de la reacción de HDT .....	29
III.3. Estudio del efecto de la variación de masa de catalizador y tiempo de reacción sobre la actividad del catalizador más activo.....	30
III.3.1. Variación de la actividad en función de la masa de catalizador .....	30
III.3.2. Variación de la actividad en función del tiempo de reacción.....	30
III.4. Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores nacionales con los catalizadores comerciales .....	31
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>32</b>
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	32
IV.1. Caracterización del diésel mediano .....	32
IV.1.1. Propiedades fisicoquímicas .....	32
IV.1.2. Distribución de compuestos organosulfurados .....	32
IV.1.2.1. Identificación de las familias y compuestos organosulfurados .....	33
IV.1.2.2. Cuantificación de las familias y compuestos organosulfurados .....	34
IV.2. Propiedades fisicoquímicas de las fracciones de diésel hidrotratadas.....	35
IV.3. Evaluación de la actividad de los catalizadores hacia la reacción de HDS de diésel mediano.....	37
IV.3.1. Análisis de la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS hacia en azufre total de la carga .....	37
IV.3.1.1. Análisis de los efectos de temperatura y presión mediante el método $2^k$ .....	38
IV.3.1.1.1. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre total .....	38
IV.3.1.1.2. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre total .....	39

IV.3.1.1.3. Efecto de la interacción de las variables temperatura y presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre total .....	40
IV.3.2. Análisis de la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de las familias organosulfuradas contenidas en la carga.....	41
IV.3.2.1. Análisis de los efectos de temperatura y presión mediante el método $2^{k1}$	42
IV.3.2.1.1. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre de las familias organosulfuradas .....	42
IV.3.2.1.2. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de las familias organosulfuradas.....	43
IV.3.2.1.3. Efecto de la interacción de las variables temperatura y presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de las familias organosulfuradas.....	44
IV.3.3. Análisis de la actividad evaluada en azufre de compuestos organosulfurados refractarios .....	45
IV.3.3.1. Actividad hacia la HDS de DBT .....	45
IV.3.3.2. Actividad hacia la HDS del 4-MDBT.....	46
IV.3.3.3. Actividad hacia la HDS del 4,6-DMDBT.....	47
IV.3.3.4. Análisis de los efectos de temperatura y presión mediante el método $2^{k1}$	48
IV.3.3.4.1. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre de los compuestos organosulfurados refractarios.....	48
IV.3.3.4.2. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de los compuestos organosulfurados refractarios .....	48
IV.3.3.4.3. Efecto de la interacción de las variables temperatura y presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de los compuestos organosulfurados refractarios.....	49
IV.3.4. Análisis de la influencia de la temperatura sobre la actividad de los catalizadores.....	51
IV.3.5. Análisis de la influencia de la presión de hidrógeno sobre la actividad de los catalizadores.....	54
IV.4. Comparación de la actividad hacia la reacción de HDS de los catalizadores evaluados .....	57
IV.4.1. Comparación de la actividad de los catalizadores nacionales evaluados .....	57
IV.4.1.1 Análisis general de la actividad de los catalizadores nacionales evaluados .....	58
IV.4.2. Comparación de la actividad de los catalizadores nacionales con la actividad de los catalizadores comerciales KF757 y KF905 .....	61

IV.5. Estudio del efecto de la variación de masa de catalizador y tiempo de reacción sobre la actividad del catalizador en base a NiMo.....	63
IV.5.1. Variación de las condiciones de reacción, temperatura y presión de hidrógeno .....	63
IV.5.2. Variación de la actividad de HDS en función de la masa de catalizador .....	64
IV.5.3. Variación de la actividad de HDS en función del tiempo de reacción .....	65
IV.6. Relación entre los estudios de caracterización realizados a los catalizadores nacionales y la actividad obtenida en la HDS de diésel.....	67
IV.6.1. Energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de Mo y la actividad en HDS .....	67
IV.7. Análisis del producto obtenido a partir de la reacción de HDS de la fracción de diésel mediano.....	70
IV.7.1. Calidad del posible solvente obtenido .....	70
IV.7.2. Disponibilidad de materia prima y posible capacidad de producción .....	71
IV.8. Propuesta de incorporación de la unidad de HDT a la Refinería San Roque.....	71
IV.9 Tecnologías de hidrotratamiento de diésel existentes.....	73
<b>CAPITULO V.....</b>	<b>76</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>76</b>
<b>CAPITULO VI.....</b>	<b>77</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>78</b>
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>84</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Diagrama de Bloques de la Refinería San Roque (Fuente propia). .....	4
Figura N° 2. Etapas del proceso de HDT planteado para obtener solventes alifáticos empleando diésel mediano como materia prima (Meyers, 2004) (Lynch, 2008). .....	5
Figura N° 3. Reactividad de compuestos organosulfurados típicos presentes en el diésel mediano (Bensch, 2013). .....	20
Figura N° 4. Mecanismo de reacción propuesto en HDS del DBT (Nikulshin, 2014). .....	21
Figura N° 5. Representación de la interacción de dos variables según el método $2^{K1}$ (Martin, 2006). .....	24
Figura N° 6. Cromatógrafo de gases, sistema de destilación simulada y análisis de azufre (CCPPQ). .....	25
Figura N° 7. Diagrama del sistema de sulfuración (Simonovis, 2009). .....	28
Figura N° 8. Montaje de reacción de HDT (Fuente propia). .....	29
Figura N° 9. Cromatograma correspondiente a los compuestos pertenecientes a la $f_{DBT}$ presentes en el diésel mediano (Fuente propia). .....	33
Figura N° 10. Actividad en azufre total empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia). .....	38
Figura N° 11. Efecto de la temperatura sobre la actividad evaluada en azufre total (Fuente propia). .....	39
Figura N° 12. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad evaluada en azufre total (Fuente propia). .....	39
Figura N° 13. Influencia de la interacción TxP sobre la actividad evaluada en azufre total para la reacción de HDS empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia). .....	41
Figura N° 14. Actividad evaluada en azufre para las familias de compuestos organosulfurados (Fuente propia). .....	42
Figura N° 15. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad evaluada por familias (Fuente propia). .....	43
Figura N° 16. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad evaluada por familias (Fuente propia). .....	43
Figura N° 17. Influencia de la interacción TxP sobre la actividad evaluada por familias para la reacción de HDS empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia). .....	45
Figura N° 18. Actividad evaluada en azufre para el DBT (Fuente propia). .....	46

Figura N° 19. Actividad evaluada en azufre para el 4-MDBT (Fuente propia). .....	46
Figura N° 20. Actividad evaluada en azufre para el 4,6-DMDBT (Fuente propia).....	47
Figura N° 21. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre de los compuestos refractarios (Fuente propia). .....	48
Figura N° 22. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad evaluada en compuestos refractarios (Fuente propia). .....	49
Figura N° 23. Influencia de la interacción TxP sobre la actividad evaluada en compuestos refractarios para la reacción de HDS empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia). .....	50
Figura N° 24. Actividad en azufre total y por familias de compuestos organosulfurados para la serie de catalizadores evaluados a las mejores condiciones de reacción (Fuente propia). ..	58
Figura N° 25. Actividad en compuestos organosulfurados refractarios para la serie de catalizadores evaluados a las mejores condiciones de reacción (Fuente propia). .....	58
Figura N° 26. Actividad en azufre total y por familias organosulfuradas para los catalizadores en base a NiMo, CoMo, CoNiMo y sus análogos comerciales (Fuente propia). .....	61
Figura N° 27. Evaluación de la actividad a condiciones intermedias de temperatura y presión de hidrógeno (Fuente propia). .....	63
Figura N° 28. Actividad para azufre total y azufre por familias en función de la masa de catalizador (Fuente propia).....	64
Figura N° 29. Actividad para compuestos refractarios en función de la masa de catalizador (Fuente propia). .....	65
Figura N° 30. Actividad para azufre total y por familias organosulfuradas en función del tiempo de reacción (Fuente propia). .....	65
Figura N° 31. Actividad para los compuestos organosulfurados refractarios en función del tiempo de reacción (Fuente propia). .....	66
Figura N° 32. Relación entre la conversión en azufre total y la energía de adsorción sobre los sitios Mo <sub>4c</sub> (Fuente propia). .....	68
Figura N° 33. Modelo propuesto para la reacción de HDS del DBT sobre un catalizador en base a CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> considerando el <i>spillover</i> de hidrógeno (Pimerzin, 2015). .....	69
Figura N° 34. Diagrama de flujo de proceso: Mejoramiento de diésel en dos etapas (Stanislaus, 2010). .....	72

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Condiciones típicas de operación para reacciones de HDS (Speight, 1999). .....	18
Tabla N° 2. Condiciones de operación de catalizadores convencionales de HDT (Fuente propia). .....	19
Tabla N° 3. Variables a estudiar en el diseño de experimentos (Fuente propia). .....	21
Tabla N° 4. Matriz de evaluación de la influencia de efectos para cada catalizador (Ferré, 2004). .....	22
Tabla N° 5. Matriz de evaluación de efectos para la comparación de dos catalizadores (Ferré, 2004). .....	23
Tabla N° 6. Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de destilación simulada (Camacho, 2014). .....	26
Tabla N° 7. Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de azufre (Camacho, 2014). .....	27
Tabla N° 8. Condiciones experimentales del detector SCD para el análisis de azufre (Camacho, 2014). .....	27
Tabla N° 9. Condiciones experimentales para la reacción de HDT del diésel mediano (Fuente propia). .....	29
Tabla N° 10. Proporción de catalizador propuesta para la variación de masa (Fuente propia). .....	30
Tabla N° 11. Variación del tiempo de reacción (Fuente propia). .....	31
Tabla N° 12. Propiedades fisicoquímicas del diésel mediano (Fuente propia). .....	32
Tabla N° 13. Concentración de azufre total de las muestras patrón (Fuente propia). .....	34
Tabla N° 14. Concentración de las familias de azufre presentes en el diésel mediano (Fuente propia). .....	34
Tabla N° 15. Concentración de compuestos refractarios presentes en el diésel (Fuente propia). .....	35
Tabla N° 16. Propiedades fisicoquímicas del diésel y de las muestras hidrotratadas empleando catalizadores bimetálicos (Fuente propia). .....	35
Tabla N° 17. Propiedades fisicoquímicas del diésel y de las muestras hidrotratadas empleando catalizadores trimetálicos (Fuente propia). .....	36
Tabla N° 18. Composición de la carga y posibles mecanismos de reacción (Fuente propia). ..	55

Tabla N° 19. Velocidades de reacción para distintos compuestos organosulfurados (Song, 2003).....	59
Tabla N° 20. Parámetros termodinámicos para la reacción de HDS de compuestos organosulfurados (Kabe, 2001).....	60
Tabla N° 21. Conversión en azufre total en función de la masa de catalizador (Fuente propia). .....	64
Tabla N° 22. Energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de Mo y los metales promotores Co, Ni y Fe (Camacho,2014).....	67
Tabla N° 23. Propiedades de solventes comercial, PDVSA (2014) y Shell (2016).....	70
Tabla N° 24. Porcentaje de rendimiento de las muestras hidrotratadas a las mejores condiciones (Fuente propia). .....	71
Tabla N° 25. Disponibilidad de materia prima y capacidad de producción (Fuente propia). ..	71
Tabla N° 26. Tecnología Stax propuesta por Albermarle (Battiston, 2016).....	73

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de hidrotratamiento catalítico son ampliamente utilizados en las refinerías para mejorar fracciones de crudo, a nivel industrial se utilizan catalizadores soportados en base a sulfuros metálicos, actualmente, uno de los principales retos en el área de investigación relacionada a la catálisis consiste en el desarrollo y en la mejora del diseño de los catalizadores empleados, con el objetivo de ofrecer catalizadores que favorezcan selectivamente la eliminación de los compuestos que son considerados impurezas o contaminantes, como el azufre.

En esta investigación se realizó la evaluación de la actividad hacia la reacción de HDS empleando catalizadores nacionales diseñados en base a sulfuros de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo, NiFeMo y CoFeMo, para hidrotratar diésel mediano proveniente de la Refinería San Roque en base a los lineamientos del proyecto de investigación propuesto por el Laboratorio de Catálisis mediante Sulfuros Metálicos, que consiste en la revalorización de corrientes residuales del sistema de Refinación Nacional para producir derivados no energéticos.

Estos catalizadores han sido evaluados en investigaciones previas utilizando reactores por carga mediante reacciones de HDS de gasóleos de vacío, residuos de destilación y aceites lubricantes usados, obteniendo resultados favorables en la conversión de compuestos organosulfurados refractarios y mayores actividades que los catalizadores comerciales utilizados de referencia.

Actualmente, esta línea de investigación perteneciente al área de hidrotratamiento catalítico en base a sulfuros metálicos tiene como objetivo determinar las condiciones de operación y el desempeño de los catalizadores diseñados para procesar cargas reales mejorando las propiedades y la calidad de los productos obtenidos, considerando la posibilidad de incorporar la tecnología al mercado, ofreciendo un amplio catálogo de fracciones que pueden ser hidrotratadas para obtener productos de mayor valor agregado utilizando tecnología nacional competente e incluso superior en comparación con los estándares industriales.

El presente Trabajo Especial de Grado consta de un primer capítulo que contiene los fundamentos de la investigación en donde se explica brevemente el planteamiento del problema y los antecedentes que generan el objetivo general y los objetivos específicos planteados en esta investigación, el segundo capítulo contiene algunos aspectos teóricos relevantes para comprender el desarrollo general del trabajo y el análisis de resultados, en el tercer capítulo se encuentra una breve descripción de la metodología experimental planteada para alcanzar los objetivos establecidos.

Posteriormente en el cuarto capítulo se describe con detalle el análisis y discusión de resultados, en base a la influencia de la presión de hidrógeno, la temperatura y el catalizador sobre la actividad hacia la reacción de HDS del diésel mediano empleando un reactor por cargas, los resultados obtenidos son analizados en función de la actividad evaluada en azufre total, familias de compuestos organosulfurados y compuestos refractarios con la finalidad de comprender la reactividad de las moléculas y establecer relaciones entre las variables operacionales. También se realizaron análisis de destilación simulada para caracterizar los productos y determinar el porcentaje de rendimiento del proceso. A partir del análisis general se muestra la selección del catalizador más activo hacia la reacción de HDS.

En el quinto y sexto capítulo respectivamente, se encuentran las conclusiones y las recomendaciones derivadas de los resultados obtenidos, finalmente se encuentra la sección de referencias bibliográficas y el apéndice donde se muestran algunas tablas, figuras y cálculos tipo necesarios para la realización de esta investigación.

## **CAPÍTULO I**

### **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Actualmente en Venezuela, existen corrientes del Sistema de Refinación Nacional que no están siendo aprovechadas, por esta razón el Ministerio del Poder Popular de Petróleo y Minería basándose en los lineamientos de la Ley Orgánica de Hidrocarburos y la Ley Orgánica de Hidrocarburos Gaseosos, realizó una propuesta para evaluar la revalorización de las mismas mediante su uso como materia prima en la industria nacional para obtener derivados del petróleo con fines no energéticos.

La selección de los cortes de interés se llevó a cabo para valorar preferentemente corrientes de refinación residuales, entre ellas se encuentra el diésel mediano proveniente de la Refinería San Roque, el cual puede ser clasificado como materia prima para la producción de solventes (Rey, 2014).

La Refinería San Roque está ubicada en el estado Anzoátegui y es el principal centro industrial de producción de parafinas a nivel nacional, fue diseñada para procesar 5800 BPD de crudo liviano parafinado (Salazar, 2003), actualmente, la composición del crudo alimentado a la refinería posee una baja composición de parafinas y un mayor contenido de azufre, lo cual genera problemas en el rendimiento y calidad de la parafina producida, causando pérdidas económicas significativas que amenazan el cese de operaciones de la refinería a largo plazo. Además, como puede observarse en la Figura N° 1, los cortes de hidrocarburos separados en la planta de crudo son mezclados de nuevo para producir un crudo reconstituido que es enviado a la Refinería de Puerto la Cruz.

Considerando el esquema de operación limitado de la refinería y observando el déficit de su principal fuente de ingresos, el cual es la venta de parafinas, se plantea mejorar la fracción de diésel mediano, mediante reacciones de hidrotratamiento orientadas hacia la producción de solventes nacionales con el objetivo de diversificar la cartera de productos de la refinería y mejorar la rentabilidad de sus operaciones.



**Figura N° 1.** Diagrama de Bloques de la Refinería San Roque (Fuente propia).

El interés por la producción de solventes está relacionado con la necesidad de sustituir importaciones en el país, fomentando el desarrollo mediante la producción nacional y la conversión profunda del crudo, las cantidades importadas de solventes orgánicos en los últimos 9 años ascienden a 800 Ton/año, sugiriendo un aumento en la demanda del producto a partir del año 2014, así mismo, se evidencia que el gasto necesario para cubrir dicha demanda a nivel nacional es de 3.500.000 \$ (Centro de Comercio Internacional, 2015)

El hidrotratamiento es un proceso catalítico ampliamente utilizado en las refinerías con el objetivo de mejorar las propiedades de los productos terminados para que cumplan con las especificaciones requeridas por los controles de calidad técnicos y ambientales, los catalizadores convencionales de los procesos de HDT tienen como fase activa sulfuros metálicos, soportados en alúmina y contienen sulfuros de metales de transición como promotores (Gary, 2001).

Con la iniciativa del Ministerio del Poder Popular de Petróleo y Minería, se propone aprovechar el potencial de la Refinería San Roque, transformando sus corrientes residuales para obtener productos refinados de mayor valor agregado, de esta manera el Laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos como parte del Centro

de Catálisis Petróleo y Petroquímica de la Universidad Central de Venezuela, plantea un proyecto de “Revalorización de corrientes residuales de la Refinería San Roque mediante procesos de hidrotratamiento para producir derivados no energéticos”, con el objetivo de promover el desarrollo científico tecnológico que permita utilizar los cortes de refinación residuales como materia prima para diversas aplicaciones industriales, con el objetivo de aumentar la actividad económica del país.

Uno de los objetivos del proyecto consiste en desarrollar un esquema de producción de solventes a partir del diésel mediano mediante procesos de hidrotratamiento en diferentes etapas, tal como se muestra en la Figura N° 2. En la primera etapa se utilizan catalizadores en base a sulfuros metálicos que favorecen reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrógenación (HDN) para eliminar heteroátomos de azufre y nitrógeno donde el producto obtenido puede considerarse un solvente pesado, la siguiente etapa comprende reacciones de hidro craqueo (HYD) que se llevan a cabo empleando catalizadores ácidos tales como zeolitas para disminuir la longitud de las cadenas de hidrocarburos presentes, con la finalidad de producir solventes livianos tipo espíritu mineral o solventes aromáticos, y por último se requiere una etapa de hidrodesaromatización (HDA) para saturar compuestos aromáticos y obtener solventes alifáticos (Lynch, 2008).



**Figura N° 2.** Etapas del proceso de HDT planteado para obtener solventes alifáticos empleando diésel mediano como materia prima (Meyers, 2004) (Lynch, 2008).

Teniendo en cuenta la complejidad del proceso, se limita el alcance de la presente investigación solo a la primera etapa del hidrotratamiento, que se encarga de eliminar los compuestos organosulfurados mediante la reacción de HDS, con el objetivo de orientar la investigación hacia la producción de solventes pesados, de esta

manera se propone este Trabajo Especial de Grado con la finalidad de evaluar en reacciones de HDT una serie de catalizadores en base a sulfuros metálicos, diseñados por el grupo de trabajo del Laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos con la visión de realizar la propuesta de incorporación del proceso de hidrotratamiento a la Refinería San Roque para producir solventes.

## **I.2 ANTECEDENTES**

### **I.2.1. Catalizadores de HDT**

Los catalizadores de HDT están constituidos principalmente por el soporte y los metales que conforman la fase activa, convencionalmente se utiliza alúmina como soporte, aunque también han sido sintetizados sobre mezclas de óxidos y zeolitas. Igualmente, para el diseño de catalizadores de HDT se han estudiado ampliamente: los métodos de síntesis, la modificación del soporte, la adición de nuevos promotores y la incorporación de aditivos (Stanislaus, 2010).

#### **I.2.1.1. Efecto del metal activo y promotor**

La actividad de los catalizadores convencionales de HDT ha sido descrita desde los años 80, Lacroix (1985) señaló que numerosas investigaciones asocian la actividad del catalizador para la reacción de HDS del tiofeno con la presencia de una fase mixta CoMoS y establecen que el efecto de sinergia causado por el promotor es dependiente de la cantidad de metal en la fase activa, se han definido relaciones atómicas óptimas para los catalizadores en base a CoMo y NiMo iguales a  $Co/(Co+Mo)=0,3$  y  $Ni/(Ni+Mo)=0,7$ , el autor sugiere que los catalizadores en base a NiW muestran un comportamiento similar, mencionando que la relación atómica debe ser igual a  $Ni/(Ni+W)=0,3$ . También, describe que el rol del metal promotor consiste en modificar la densidad electrónica en las láminas de  $WS_2$  o  $MoS_2$  incrementando la actividad de los sitios activos, y establece que para la formación de las fases mixtas de CoMoS, NiMoS y NiWS es de gran importancia el procedimiento de sulfuración.

En su estudio Chenguang (2015) sintetizó catalizadores de HDS mediante reacciones hidrotérmicas en base a sulfuros de CoMo, NiMo, NiW y CoW soportados por alúmina, para evaluar la actividad catalítica en reacciones de HDS de DBT y de diésel-FCC, en un micro reactor de lecho fijo de alta presión. Los resultados indicaron que los catalizadores en base a CoMo exhiben una alta actividad hacia reacciones de HDS y los catalizadores en base a NiMo presentaron altas actividades

en reacciones de HDS y HDN, el comportamiento fue atribuido a la formación de fases bien definidas y apiladas de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$  que fueron detectadas a través de la caracterización de los sólidos mediante DRX y HRTEM.

#### **I.2.1.2. Efecto del método de síntesis**

Mediante métodos de síntesis alternativos se ha evaluado el efecto de la composición y morfología de las fases activas. Nikulshin (2014) sintetizó catalizadores en base a  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de sales de amonio de Co, Mo empleando acetonitrilo, EDTA, ácido cítrico y tartárico como agentes quelantes, las técnicas de caracterización DRX, HRTEM y XPS mostraron una mejora significativa en la formación de una fase activa tipo II, los ensayos catalíticos se realizaron en reacciones de HDS y HID de moléculas modelo: hexeno, DBT y 4,6-DMDBT, así como en reacciones de HDT de una carga de diésel, los resultados muestran que la actividad depende del número, forma y ubicación de los sitios activos, estableciendo nuevas relaciones entre la estructura y la actividad hacia la HDS profunda del diésel.

#### **I.2.1.3. Efecto de los aditivos**

Los catalizadores en base a NiW han presentado mucho interés a causa de sus propiedades hidrogenantes, Tao (2014) realizó ensayos utilizando catalizadores en base a  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , añadiendo fósforo y ácido cítrico como aditivos, modificando la acidez y las propiedades estructurales de los sólidos para evaluar su influencia en la actividad de las reacciones de HDS de diésel proveniente de la unidad de FCC a 300 °C y una presión parcial de hidrógeno de 450 psi, los resultados indicaron que los aditivos proporcionan una mayor densidad y grado de apilamiento de la fase de  $\text{WS}_2$ , además, se evidenció mayores actividades hacia las reacciones de HDS de los compuestos organosulfurados más refractarios, tales como 4,6-DMDBT y DBT alquilados. En este trabajo se concluyó que la morfología de la fase activa influye en la selectividad de la reacción de HDS de los diferentes compuestos organosulfurados.

Pawelec (2000) estudió el empleo de sílice y fósforo como aditivos en la síntesis de catalizadores en base a NiW soportados sobre carbón activado, optimizando la carga metálica. En este trabajo se determinó que el carbón activado

disminuye la interacción entre el soporte y la fase metálica proporcionando una mayor área específica, los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en las reacciones de HDS y HYD de moléculas modelo (tiofeno y penteno), los resultados evidenciaron que los catalizadores en base a NiW, poseen mayor selectividad hacia las reacciones de HYD, como consecuencia, se atribuyó un efecto de sinergia del metal en la formación de la fase activa que favorece las reacciones de HDS mediante un mecanismo de hidrogenación y luego ruptura de los enlaces C-S.

#### **I.2.1.4. Efecto de nuevos metales promotores**

Se ha evaluado la posibilidad de reemplazar al Co y Ni utilizados como promotores en los catalizadores de HDT, Eijsbouts (2013) plantea sustituirlos por metales menos tóxicos, ya que la mayoría de los compuestos de estos metales han sido clasificados como cancerígenos. Los criterios que se establecieron para escoger nuevos metales promotores y evaluar su actividad fueron: propiedades periódicas de los metales, precio y disponibilidad en reservas naturales, de esta manera se pudo seleccionar V, Cr, Mn, Fe, Cu, Nb o Zn como posibles sustitutos.

La evaluación catalítica se realizó mediante reacciones de HDS a un gasóleo ligero para producir diésel de bajo contenido en azufre, los resultados demostraron que entre los posibles promotores estudiados como sustitutos, el Fe posee mayor actividad, aun cuando esta es la mitad de la actividad obtenida por los catalizadores promovidos con Ni y Co. En el trabajo se atribuye la baja actividad del Fe en comparación a Ni y Co a limitaciones del sistema donde se llevó a cabo la evaluación para alcanzar las velocidades espaciales requerida en la reacción.

Con los datos experimentales se realizó una simulación del proceso evaluando la velocidad espacial en función del tiempo y mediante los resultados obtenidos se determinó que para utilizar un catalizador en base a Fe, se requiere una disminución de la velocidad espacial del reactor para alcanzar las especificaciones del producto deseadas. En una refinería existente esto solo puede ser posible al aumentar el volumen del reactor, ya sea, adquiriendo nuevas unidades o disminuyendo el flujo de alimentación, lo cual se traduce en una disminución de la producción, generando

pérdidas económicas significativas. En ambos casos planteados se observa el impacto negativo en la economía del proceso.

Catalizadores no soportados en base a Fe y Mo fueron preparados por Karroua (1992), mediante el método de precipitación homogénea de sulfuros (HSP), la actividad catalítica para las reacciones simultáneas de HDS y HYD ha sido evaluada para catalizadores en base a FeMo con 0,15 y 0,30% en peso de Fe hacia moléculas modelo, como tiofeno y ciclohexeno, utilizando un reactor de flujo continuo a alta presión. Los resultados indicaron que la actividad catalítica no es proporcional a la cantidad de sitios activos del tipo FeMoS, sino a la presencia de sulfuros metálicos del tipo FeS<sub>2</sub>, se determinó que el Fe promueve muy poco la actividad en HDS y favorece más las reacciones de HYD, bajo la hipótesis de que su efecto promotor favorece el *spillover* de hidrógeno sobre el Mo.

#### **I.2.1.5. Efecto de la adición de un segundo metal promotor**

Navarro (2009), utilizó Ru y Pd como promotores en catalizadores comerciales en base a CoMo y NiMo soportados por alúmina con la finalidad de modificar la función del catalizador para eliminar azufre, nitrógeno y aromáticos simultáneamente, mejorando sus propiedades hidrogenantes, el estudio se llevó a cabo dopando catalizadores comerciales con distintas cantidades de Ru y Pd, los ensayos catalíticos se realizaron en un micro reactor de flujo continuo a alta presión, La actividad catalítica fue evaluada en reacciones de HDT de moléculas modelo, así como, para una corriente de gasoil con distintos porcentajes de azufre de 0,1 0,5 y 1,16% en peso, los resultados indicaron que la actividad de los catalizadores fue mayor al agregar 0,5% de Ru. Los catalizadores modificados en base a NiMo, presentaron mayor actividad y menor desactivación que los catalizadores modificados en base a CoMo, demostrando las ventajas de incorporar un segundo metal promotor al catalizador, también se determinó que la cantidad de azufre presente en la carga es un factor importante en la desulfuración, ya que el catalizador modificado con Ru en base a NiMo mostró una mayor actividad hacia reacciones de HDS y HDA de la carga que posee 0,5% en peso de azufre.

En su estudio Klimov (2015) sintetizó catalizadores en base a CoNiMo, con un contenido de 10% en peso de Mo, variando las cantidades de Co y Ni entre 0 y 3% optimizando la carga metálica y evaluando sus propiedades catalíticas en las reacciones de HDS de VGO, los resultados de la caracterización mediante HRTEM y XPS mostraron que la fase activa de los catalizadores trimetálicos está formada por una fase mixta de la forma CoNiMoS, la actividad de los catalizadores se evaluó en una planta piloto y los resultados para la reacción de HDS permitió establecer que la composición óptima de la fase metálica es de 1,8% Co, 1,2% Ni, obteniendo conversiones mayores que las obtenidas por los catalizadores en base a CoMo, NiMo y el catalizador comercial de referencia KF905 CoNiMo a las mismas condiciones de operación.

Distintos soportes han sido evaluados en reacciones de HDT para la preparación de catalizadores trimetálicos, Ninh (2014) en su estudio mediante técnicas de impregnación simultánea y sucesiva, utilizando complejos quelantes sintetizó catalizadores en base a sulfuros de molibdeno promovidos con Co y Ni soportados sobre óxidos de aluminio, sílice, titanio y zirconio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ ), la actividad catalítica fue evaluada en un reactor batch con la reacción de HDS de una carga modelo conformada por dodecano y 4,6-DMDBT, estas fueron comparados con catalizadores en base a NiMo y CoMo preparados con la misma metodología, los catalizadores trimetálicos presentaron una baja actividad para la reacción de HDS en comparación con los catalizadores bimetálicos.

Linares (2008) planteó en su investigación la incorporación de Fe y Ni como promotores en catalizadores sulfurados en base a Mo para mejorar la actividad en reacciones individuales y competitivas de HDT hacia DBT y 2 metil-naftaleno (2MN), el catalizador fue sintetizado utilizando MCM-41 mesoporosa como soporte, incorporando los metales mediante el método de impregnación consecutiva, con proporciones de 15, 25 y 35% de Fe, una cantidad fija de Ni y 15% en peso de molibdeno. La actividad para la reacción individual de HDS del DBT fue mayor que la observada en la reacción de HYD de 2MN, el catalizador más activo fue en base a

NiMo, seguido por el de NiFeMo, los resultados obtenidos fueron atribuidos a las condiciones de operación, de este modo es necesario estudiar el comportamiento de los catalizadores sulfurados en base a NiFeMo en condiciones más severas, mayor presión de hidrógeno y altas temperaturas.

### **I.2.2. Catalizadores nacionales a ser empleados**

Los catalizadores que se utilizaron en esta investigación fueron diseñados y evaluados en diferentes investigaciones realizadas por el grupo del Laboratorio de Catálisis mediante Sulfuros Metálicos (CSM) (Rincón (2007), López (2007), Camacho (2008), Simonovis (2009), Auza (2009), Tilleró (2011), Provenzano (2011), Camacho(2014)), estos catalizadores fueron sintetizados con un porcentaje menor al 5% de fase metálica, en base a sulfuros de CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo, CoFeMo y NiFeMo, soportados sobre alúmina o gel de sílice modificados, utilizando un método de síntesis alternativo que permite disminuir su interacción con la fase metálica y proporcionan una mejor dispersión del metal sobre la fase activa, garantizando una mayor actividad.

#### **I.2.2.1. Caracterización de los catalizadores**

Los catalizadores del Grupo han sido caracterizados mediante Análisis de Superficie Específica por el método B.E.T, Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Adsorción de CO mediante Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-TF). Los análisis termogravimétricos se realizaron para determinar la presencia de carbón en los catalizadores antes y después de reacción, se pudo determinar que después de reacción los catalizadores en base a NiMo y NiW evitaron la formación de coque sobre la superficie de los catalizadores (Auza, 2009; Simonovis, 2009).

Los análisis de XPS evidenciaron la presencia de los sulfuros metálicos, mientras que los estudios de adsorción de CO sobre los átomos de Mo revelaron que la adición de un segundo o tercer metal promotor afecta la energía de adsorción sobre el Mo, determinándose además que existe una relación entre la energía de adsorción y la actividad mostrada por los catalizadores, Camacho (2014).

### **I.2.2.2. Estudios de la actividad de los catalizadores sobre destilados pesados**

La actividad de catalizadores en base a sulfuros de Mo, CoMo, NiMo, CoNiMo, CoFeMo y NiFeMo ha sido determinada hacia reacciones de HDS de gasóleos de vacío. La carga y los productos de reacción fueron caracterizados mediante cromatografía de gases, por destilación simulada y análisis específico de azufre, los resultados indicaron que en general el VGO tiene mayor conversión en azufre que el HVGO, Camacho (2014) planteó que esto es a causa de la concentración y complejidad de los compuestos organosulfurados presentes en el HVGO, correspondientes mayoritariamente a la familia de los benzonaftatofenos (BNT), los cuales impiden la desulfuración de familias más reactivas.

La especiación de los compuestos organosulfurados permitió establecer la reactividad de los mismos en gasóleos de vacío. El orden de reactividad de las familias fue: benzotiofenos ( $f_{BT}$ ) > benzonaftatofenos ( $f_{BNT}$ ) > fenantrotiofenos ( $f_{FNT}$ ) = dibenzotiofenos ( $f_{DBT}$ ), así mismo, se propuso que la reactividad de los compuestos organosulfurados está relacionada con la fase activa del catalizador y se pueden enunciar los siguientes aspectos:

- Los catalizadores en base a CoMo y CoNiMo son más efectivos hacia la eliminación de compuestos del tipo  $f_{BT}$  y  $f_{BNT}$ , probablemente asociado a la mayor capacidad desulfurante del Co, la cual favorece el mecanismo de HDS vía DDS.
- Los catalizadores en base a NiMo y NiFeMo fueron más activos hacia la desulfuración de la familia de los  $f_{DBT}$  que el resto de los catalizadores, a causa de la actividad hidrogenante del Ni, la cual favorece el mecanismo de HDS por hidrogenación de ese tipo de compuestos.
- La adición de Fe como segundo metal promotor aumentó la actividad en la reacción de HDS, quizás por su alta capacidad hidrogenolizante hacia moléculas de gran tamaño como  $f_{BNT}$ ,  $f_{FNT}$  y  $f_{DBT}$  alquilados.

### **I.2.2.3. Estudios de la actividad de los catalizadores sobre destilados medios**

Con respecto al mejoramiento de destilados medios, Tiller y col (2011) y Armas (2014) publicaron trabajos de asesorías técnicas realizados para la empresa Motorkote de Venezuela C.A., en los que se llevaron a cabo la recuperación de aceites lubricantes usados mediante reacciones de HDT. Según los resultados reportados, se logra recuperar considerablemente las propiedades de las bases lubricantes obtenidas, se puede resaltar el aumento del índice de viscosidad que posiblemente se debe a la hidrogenación de los hidrocarburos insaturados presentes en la carga.

Los análisis indicaron que los compuestos organosulfurados presentes en los aceites lubricantes usados pertenecen a la familia de los benzotiofenos y dibenzotiofenos. Para estas reacciones se evaluaron catalizadores bi y trimetálicos, los resultados Tiller y col (2011) mostraron que el catalizador en base a NiMo fue el más activo de todos los catalizadores evaluados hacia el HDT de aceites lubricantes, comprobándose el efecto hidrogenante del Ni en la HDS de moléculas de la  $f_{DBT}$ . Mientras que el catalizador en base a CoNiMo fue el más activo de los catalizadores trimetálicos hacia la desulfuración de la  $f_{DBT}$  Armas (2014).

### **I.3. OBJETIVOS**

Para llevar a cabo este trabajo de investigación se plantean los siguientes objetivos.

#### **I.3.1. Objetivo General**

- Evaluar la actividad de catalizadores en base a sulfuros metálicos soportados: CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo, NiFeMo y CoFeMo, hacia procesos de hidrotratamiento de diésel mediano de la Refinería San Roque para obtener solventes.

#### **I.3.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar el diésel mediano y los productos de reacción mediante las siguientes técnicas: Destilación Simulada, Cromatografía de Gases acoplada a un detector de quimioluminiscencia, determinar la Densidad y la Gravedad API.
- Realizar las reacciones de Hidrotratamiento (HDS) a la fracción de diésel variando la temperatura de reacción y la presión de hidrógeno para cada catalizador.
- Determinar la influencia de las variables de operación; temperatura, presión de hidrógeno y la fase activa de cada catalizador sobre la actividad de la reacción de HDS de diésel mediano mediante un diseño de experimentos  $2^k$ .
- Realizar reacciones de hidrotratamiento (HDS) a la fracción de diésel empleando el catalizador más activo, variando la masa de catalizador y el tiempo de reacción.
- Comparar la actividad catalítica de los catalizadores nacionales con la actividad de catalizadores comerciales de referencia.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

A continuación se describe una breve revisión bibliográfica relacionada con los procesos de HDT, la cual servirá de referencia para la interpretación y discusión de los resultados experimentales obtenidos.

#### II.1. Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento es un proceso industrial de tratamiento catalítico, al cual son sometidos el petróleo y sus derivados, con la finalidad de saturar hidrocarburos, eliminar compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados, empleando hidrógeno y catalizadores soportados de sulfuros metálicos, bajo condiciones severas de operación: temperaturas entre 300-380 °C y presiones de hidrógeno entre 600-1200 psi (Ertl, 2008).

Este proceso es utilizado para mejorar la calidad de los productos terminados, obtener productos de mayor valor agregado y para evitar el envenenamiento de los metales nobles y catalizadores ácidos utilizados en procesos de refinación aguas abajo, tales como el reformado y el craqueo catalítico (Bensch, 2013).

##### II.1.1. Reacciones de HDT

En los procesos de HDT pueden ocurrir varias reacciones que dependen de la naturaleza de la carga, los catalizadores y las condiciones de operación. La hidrogenación se define como la adición de hidrógeno a una carga de hidrocarburos para saturar compuestos aromáticos (HDA) u olefinas (HID), las reacciones de hidrogenación son específicas y pueden ser clasificadas en destructivas o no destructivas.

Las reacciones no destructivas comprenden la hidrogenación simple de compuestos insaturados o aromáticos y otro tipo de reacciones que se encarguen de eliminar heteroátomos o moléculas contaminantes de la alimentación a tratar, por ejemplo: hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidronitrógeno (HDN),

hidrodesoxigenación (HDO), estas reacciones se llevan a cabo bajo condiciones moderadas de operación y generalmente se utilizan para mejorar la calidad del producto sin alterar su intervalo de ebullición.

Las reacciones de hidrogenación destructiva se conocen como hidrogenólisis o hidrocrqueo, consisten en la ruptura del enlace carbono-carbono a elevadas presiones de hidrógeno para transformar hidrocarburos pesados en productos saturados de bajo punto de ebullición, estas reacciones ocurren a condiciones severas de operación y tienen como consecuencia la producción de coque debido a la descomposición de hidrocarburos de mayor peso molecular (Speight, 1999).

### **II.1.2. Condiciones típicas de operación para proceso de HDT**

En la literatura se ha reportado las variables relacionadas con las reacciones de HDT (Speight, 1999), de manera general se ha establecido que las propiedades de la carga son determinantes para establecer las condiciones de operación, especialmente el punto de ebullición, ya que complejidad de los compuestos organosulfurados aumenta con el aumento del punto de ebullición de los destilados del petróleo (Bensch, 2013).

Al evaluar la reacción de hidrodesulfuración del diésel se determinó que a bajas temperaturas  $T < 340$  °C predomina la ruta de hidrogenación, alcanzando un máximo en 300 °C, mientras que a altas temperaturas  $T > 340$  °C se favorece el mecanismo de desulfuración directa, Stanislaus (2010), sin embargo, se ha demostrado que reacciones de hidrocrqueo ocurren al incrementar la temperatura sobre 400 °C, provocando una mayor velocidad de desactivación de los catalizadores por la formación y deposición de coque (Speight, 2006).

La presión parcial de hidrógeno se relaciona directamente con el consumo de hidrógeno en la reacción, Stanislaus (2010) indicó que la velocidad de la reacción de HDS aumenta con presiones de hidrógeno elevadas observando una disminución de la deposición de coque, en general, para cargas ligeras la reacción de desulfuración

directa se ve favorecida a presiones bajas 200 – 400 psi H<sub>2</sub>, mientras que las reacciones de hidrogenación se ven favorecidas a presiones altas 600 – 900 psi de H<sub>2</sub>.

La relación entre el flujo volumétrico de alimentación con el volumen del catalizador se define como velocidad espacial (LHSV), el recíproco de este parámetro proporciona el tiempo de residencia de la mezcla reaccionante en el reactor (Speight, 2006), generalmente, una disminución en la LHSV provoca un aumento en el grado de desulfuración a causa de un mayor tiempo de contacto entre la carga y el catalizador, una de las ventajas de disminuir la LHSV es que se puede disminuir la temperatura de operación (Stanislaus, 2010). En la Tabla N° 1, se muestran valores típicos de las condiciones de operación dependiendo del tipo de carga.

**Tabla N° 1.** Condiciones típicas de operación para reacciones de HDS (Speight, 1999).

Carga	Intervalo de ebullición (°C)	Condiciones de operación		
		Temperatura (°C)	P H <sub>2</sub> (psi)	LHSV(h <sup>-1</sup> )
Nafta	70 – 170	300 – 370	100 – 450	5 – 8
Querosén	160 – 240	330 – 370	150 – 500	4 – 6
Gasoil	240 – 350	340 – 400	150 – 700	2 – 6
Gasoil de vacío	350 – 650	360 – 400	450 – 800	1 – 3

Con el objetivo de optimizar las condiciones de operación de los reactores de HDT, Chandak (2014), realizó ensayos en una planta piloto utilizando una mezcla de LGO y HDT-GO empleando catalizadores en base a CoMo y NiMo, para obtener diésel de bajo contenido en azufre, en esta investigación se estudió el impacto del cambio de las condiciones del proceso en la desactivación del catalizador, los resultados sugieren que es posible alcanzar la desulfuración profunda con el incremento de la temperatura hasta 332 °C. Se evaluó también, el efecto de la disminución de la presión de hidrógeno desde 780 hasta 480 Psi, y se determinó que a bajas presiones ocurre una disminución del ciclo de vida del catalizador, por la deposición de coque.

Los efectos de las variables de operación dependen a su vez del catalizador a utilizar, en la Tabla N° 2, se observa un resumen de las condiciones para reacciones de HDS con fracciones de hidrocarburos empleando catalizadores convencionales.

**Tabla N° 2.** Condiciones de operación de catalizadores convencionales de HDT (Fuente propia).

Autor	Carga (ppm S)	Catalizador	Condiciones de operación				Producto (ppm S)
			T (°C)	P H <sub>2</sub> (psi)	H <sub>2</sub> /oil (NI/I)	LHSV (h <sup>-1</sup> )	
Chandak	LGO 753	CoMo	312- 332	480- 780	190	1	6-12
Xiujuan	Diésel 1860	NiW	300	450	600	1,5	58
Nikulshin	SRGO LCO 3200	CoMo	320- 360	600	500	2	32- 90
Chenguang	Diésel 3680	NiMo CoMo NiW NiMo <sub>(Comercial)</sub>	340	900	600	1	31 176 80 618
Navarro	SRGO 5259	NiMoHR348 RuNiMo	280- 360	225- 450	-	2,2	262 525
Klimov	VGO 8640	KF905 CoMo NiMo	345- 390	650- 1350	500	1	85 108 109

**Nota:** LGO light gasoil, SRGO straight run gasoil, LCO light cycle oil, VGO Vacuum gasoil.

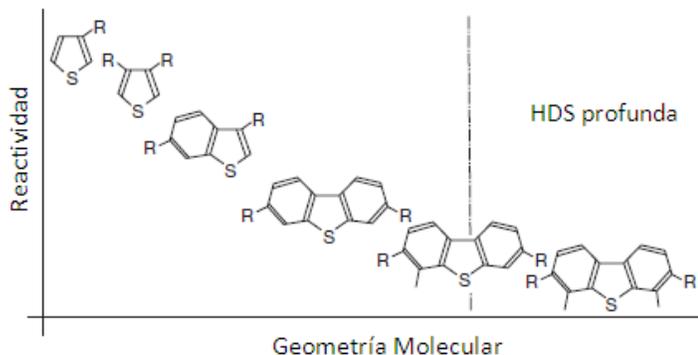
### II.1.3. Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es un proceso que permite disminuir la concentración de azufre presente en hidrocarburos, mediante su reacción con hidrógeno. Stanislaus (2010) resumió una serie de trabajos en los cuales se ha investigado la desulfuración profunda para fracciones de diésel enfocados hacia la producción de combustibles limpios y plantea que es posible la desulfuración de la mayoría de los compuestos organosulfurados, pertenecientes a las familias de los benzotiofenos y dibenzotiofenos que son conocidas por ser moléculas refractarias y complejas, modificando las condiciones de operación o desarrollando tecnologías para mejorar las propiedades de los catalizadores empleados convencionalmente.

#### II.1.3.1. Reactividad de compuestos organosulfurados y mecanismos de HDS

La reactividad de las moléculas organosulfuradas es dependiente del tamaño de las mismas, como se puede apreciar en la Figura N° 3. Los compuestos organosulfurados son más estables a medida que su tamaño estructural es mayor, su

reactividad disminuye a medida que poseen grupos sustituyentes de gran tamaño (Jalandha & Kumar, 2010).

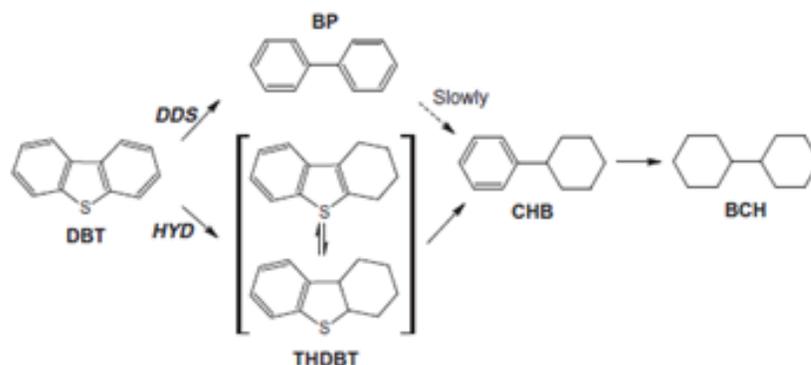


**Figura N° 3.** Reactividad de compuestos organosulfurados típicos presentes en el diésel mediano (Bensch, 2013).

La baja reactividad de las moléculas organosulfuradas más complejas o refractarias a la desulfuración se debe al impedimento estérico de los sustituyentes alquílicos que desfavorecen la interacción entre el átomo de azufre y los sitios activos del catalizador (Stanislaus, 2010).

Existen varios mecanismos propuestos para la desulfuración del tiofeno y moléculas complejas, los más aceptados, señalan que existen dos vías de reacción. El primer mecanismo consiste en la ruptura del enlace C-S de los compuestos organosulfurados por una vía directa llamada desulfuración directa (DDS), mientras que la segunda consiste en la hidrogenación del compuesto organosulfurado (HYD) en un primer paso y luego la hidrogenólisis del enlace C-S (Nikulshin, 2014), estos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente y dependen de la naturaleza de los compuestos organosulfurados, de las condiciones de operación y del catalizador empleado.

En la Figura N° 4, se indica el mecanismo de reacción del DBT y se pueden apreciar las posibles vías de HDS de esta molécula.



**Figura N° 4.** Mecanismo de reacción propuesto en HDS del DBT (Nikulshin, 2014).

## II.2. Diseño experimental de las reacciones de HDT

El método  $2^k$  consiste en el diseño de una estrategia experimental adecuada con el fin de explorar una zona definida del dominio experimental con el menor número de experimentos posibles. El diseño permite determinar a través de una matriz la influencia de “K” variables en un proceso, así como su interacción entre ellas. En la Tabla N° 3, se definen las variables y niveles del dominio experimental como: los valores discretos o continuos que se desean evaluar (Ferré, 2004).

**Tabla N° 3.** Variables a estudiar en el diseño de experimentos (Fuente propia).

Variables a estudiar	Dominio Experimental	
	Nivel inferior (-)	Nivel Superior (+)
Temperatura (°C)	300	320
Presión de Hidrógeno (psi)	600	800
Catalizador	A	B

En la Tabla N° 3, se coloca catalizador A y B, como valores discretos que serán definidos por los metales que comprenden la fase activa de los catalizadores, de esta manera en este estudio se tomaran pares de catalizadores para comparar la actividad entre ellos, el criterio de comparación será evaluar la actividad en función de los sitios activos Mo y W, así como de los promotores Co, Ni y Fe.

El diseño de experimentos se construye organizando las variables desde el nivel inferior hasta el superior, luego se añade otra columna donde se ubica la

respuesta obtenida para cada experimento, la respuesta es el parámetro sobre el que se evaluarán los efectos individuales y sus interacciones, (Galbiati, 2007).

### II.2.1. Matriz de evaluación de los efectos de las variables sobre el proceso

Por ejemplo, para aplicar el método  $2^{k1}$  con  $K=2$ , evaluando el efecto de la temperatura y presión de hidrógeno para cada catalizador individualmente, así como la interacción entre estas variables, se realiza el diseño representado en la Tabla N° 4. La información que se obtiene a partir de la aplicación del diseño con  $K=2$ , produce una matriz 4x4, que consiste en el valor promedio de la respuesta (X), la evaluación de la influencia de las dos variables principales: temperatura (T) y presión de hidrógeno (P) y la interacción entre ellas (TxP).

**Tabla N° 4.** Matriz de evaluación de la influencia de efectos para cada catalizador (Ferré, 2004).

Orden N°	T (°C)	PH <sub>2</sub> (psi)	Actividad en S (mol/gcat*tiempo)	X	T	P	TxP
1	300	600	X1	+	-	-	+
2	320	600	X2	+	+	-	-
3	300	800	X3	+	-	+	-
4	320	800	X4	+	+	+	+

También se puede ampliar el diseño de experimentos  $2^{k1}$  con  $K=3$ , evaluando el efecto de la temperatura, presión de hidrógeno y comparar el desempeño de dos catalizadores entre sí, así como la interacción entre estas variables, en este caso se realiza el diseño representado en la Tabla N° 5.

El diseño de experimentos con  $K=3$ , produce una matriz 8x8, que proporciona el valor promedio de la respuesta (X), la evaluación de la influencia de las tres variables principales: temperatura (T), presión de hidrógeno (P) y fase activa del catalizador (C), las interacciones de dos variables: (TxP), (TxC) y (PxC) y por último la interacción de tres variables: TxPxC.

En ambos casos, la ponderación de los efectos se calcula mediante operaciones algebraicas con las repuestas obtenidas en cada experiencia, considerando los signos definidos para cada efecto ubicado en las columnas de cada matriz presentadas en las Tablas N° 4 y 5, (Ramos, 2008).

**Tabla N° 5.** Matriz de evaluación de efectos para la comparación de dos catalizadores (Ferré, 2004).

Orden N°	T (°C)	PH <sub>2</sub> (psi)	C	Actividad en S (mol/gcat*tiempo)	X	T	P	C	TxP	TxC	PxC	TxPxC
1	300	600	CoMo	X1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	320	600	CoMo	X2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	300	800	CoMo	X3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	320	800	CoMo	X4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	300	600	NiMo	X5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	320	600	NiMo	X6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	300	800	NiMo	X7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	320	800	NiMo	X8	+	+	+	+	+	+	+	+

### II.2.2. Análisis e interpretación de resultados empleando el diseño experimental

Para analizar los resultados que proporciona el diseño de experimentos se hace un tratamiento estadístico en función de una tabla ANOVA (análisis de la varianza) que permite determinar la influencia y el contraste de las variables estudiadas en el proceso (Galbiati, 2007). Aunque a causa de la poca disponibilidad de reactivos necesarios para llevar a cabo los ensayos catalíticos y las técnicas de caracterización a los productos de reacción, se aplicara el diseño de experimentos según el método  $2^{k1}$  sin réplicas.

Este método factorial sin réplicas, permite emplear un método de análisis más sencillo, que consiste en construir una gráfica de las estimaciones de los efectos en un diagrama de Pareto o sobre un diagrama de escala de probabilidad normal para determinar si el efecto es significativo o despreciable (Ramos, 2008).

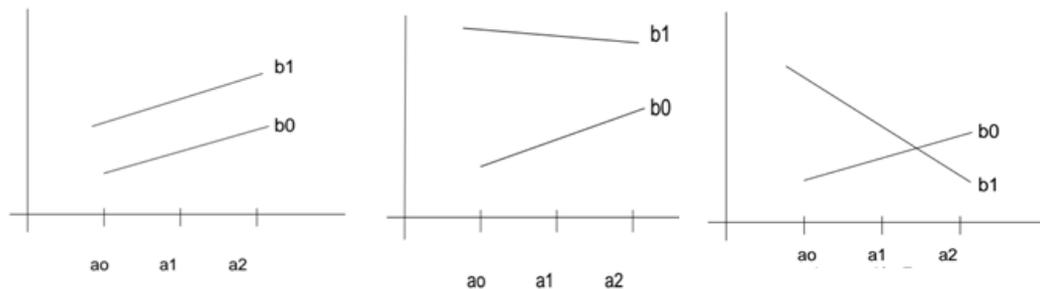
El diagrama de Pareto permite establecer un orden de relevancia en las causas que generan un problema, se basa en el principio de Pareto conocido como ley 80-20, o “pocos vitales, y muchos triviales” el cual separa el 20% de los elementos que generan el 80% del efecto, el principio también puede aplicarse considerando otros porcentajes como por ejemplo 95-5, dependiendo de las características y necesidades del estudio (Levine, 2006).

Con la representación de un diagrama de escala de probabilidad normal, se establece que los efectos despreciables tienen una distribución normal, con media cero y varianza  $\sigma^2$ , y estos tienden a caer a lo largo de una línea recta en el gráfico, mientras que los efectos significativos tendrán medias distintas de cero por lo tanto, estarán lejos de la vecindad de la línea recta en el gráfico (Ramos, 2008).

Una vez determinadas las variables significativas, se pueden utilizar gráficas complementarias para analizar y mostrar los resultados de manera conjunta sistemática y ordenada, a través de las gráficas de los efectos promedio y de las gráficas de interacción de variables (Gutiérrez, 2004).

Las gráficas de los efectos principales se definen como el cambio en la respuesta producidos por el cambio en el nivel de ese factor, promediado sobre la respuesta obtenida en los niveles de otro factor (Pagura, 2015). Ellas representan la magnitud individual de cada efecto causado por el cambio de las variables principales como una línea recta o barras, donde la magnitud del efecto es proporcional a la longitud de las mismas.

Las gráficas de interacción, muestran un contraste en cada efecto estimado, en el caso de interacción de dos variables se realiza el estudio en función de la diferencia de las pendientes de las rectas que se grafican (Marín, 2006), de manera general como se observa en la Figura N° 5, se puede explicar que si las rectas son paralelas indican que no existe interacción entre las dos variables, si las rectas se cruzan entre si muestran fuerte interacción y si las rectas se cruzan fuera del intervalo evaluado, o en algún extremo del mismo indican que existe una interacción débil.



**Figura N° 5.** Representación de la interacción de dos variables según el método  $2^{K1}$  (Martin, 2006).

## CAPÍTULO III

### MARCO METODOLÓGICO

Para cumplir los objetivos de la siguiente investigación se plantea la siguiente metodología experimental que se describe a continuación.

#### III.1. Caracterización de diésel y productos

##### III.1.1. Cromatografía de gases

Se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 7890-A, como se muestra en la Figura N° 6, para la caracterización del diésel y los productos de las reacciones de HDT, en este equipo se realizaron los análisis de destilación simulada y la detección de los compuestos organosulfurados, dependiendo del análisis se modificaron las condiciones de operación, la columna y el tipo de detector para garantizar la validez del método.



**Figura N° 6.** Cromatógrafo de gases, sistema de destilación simulada y análisis de azufre (CCPPQ).

##### III.1.1.1. Destilación simulada

El método definido según la norma ASTM (American Society for Testing and Materials) es el método D2887, el cual establece que los hidrocarburos son eluidos de un adsorbente no polar en orden con respecto a su punto de ebullición y puede ser

aplicado para analizar muestras de diésel, gasoil, aceites ligeros, etc, empleando un detector de ionización a la llama (FID), las muestras fueron diluidas al 4% en disulfuro de carbono y las condiciones de operación del equipo establecidas para el análisis se muestran en la Tabla N° 6.

**Tabla N° 6.** Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de destilación simulada (Camacho, 2014).

Parámetros	Condiciones		
<b>Columna DB 2887 100% dimetilpolisiloxano</b>	Longitud	Espesor	Diámetro
	10 m	530 µm	3 µm
<b>Temperatura del inyector</b>	250 °C		
<b>Flujo de He</b>	7,5 mL/min		
<b>Volumen de inyección</b>	1 µL		
<b>Split</b>	10:1		
<b>Temperatura inicial del horno</b>	35 °C		
<b>Rampa de calentamiento</b>	15 °C/min		
<b>Temperatura final</b>	350 °C		
<b>Temperatura del FID</b>	300 °C		

Este análisis también permitió determinar el índice de cetanos del diesel, que según la norma ASTM D4737 se puede calcular aplicando una correlación en función de la temperatura a la que se obtienen distintos porcentajes de destilado (Stanislaus, 2010).

### III.1.1.2. Análisis de compuestos organosulfurados

Los compuestos organosulfurados se identificaron mediante la técnica de cromatografía de gases utilizando un detector de quimioluminiscencia de azufre (SCD) Agilent series 355.

La cuantificación de compuestos organosulfurados se realizó a través de los datos obtenidos mediante la cromatografía de gases, aplicando el método de normalización de área, en el cual la concentración de cada compuesto se determinó relacionando el área de cada pico con el área total del cromatograma, como se muestra en la (Ec.1).

$$ppm S_i = \frac{\%A_i}{\%A_{total}} * ppm S_{total} \quad (Ec.1)$$

En donde: ppmS<sub>i</sub> corresponde a la concentración de azufre del compuesto “i” presente en el diésel mediano, %A<sub>i</sub> es el área del pico correspondiente al compuesto “i”, %A<sub>total</sub> es el área total del cromatograma, y ppmS<sub>a</sub> es la concentración total de azufre presente en el diésel mediano en ppm.

A continuación en la Tabla N° 7 se muestran las condiciones de operación del cromatógrafo para el análisis de los compuestos organosulfurados.

**Tabla N° 7.** Condiciones experimentales del cromatógrafo para el análisis de azufre (Camacho, 2014).

<b>Parámetros</b>	<b>Condiciones</b>		
<b>Columna DB-1</b>	Longitud	Espesor	Diámetro
	30 m	320 μm	1 μm
<b>Temperatura del inyector</b>	250 °C		
<b>Flujo de He</b>	2,4 mL/min		
<b>Volumen de inyección</b>	1 μL		
<b>Split</b>	10:1		
<b>Temperatura inicial del horno</b>	40 °C		
<b>Rampa de calentamiento</b>	10 °C/min		
<b>Temperatura final</b>	250 °C		

Las condiciones de operación del detector específico de quimioluminiscencia (SCD) se establecen en el controlador dual del plasma SCD, las especificaciones para su operación se muestran en la Tabla N° 8.

**Tabla N° 8.** Condiciones experimentales del detector SCD para el análisis de azufre (Camacho, 2014).

<b>Parámetros</b>	<b>Condiciones</b>
<b>Temperatura</b>	800 °C
<b>Presión</b>	400 torr
<b>Flujo de aire</b>	68 sccm
<b>Flujo de hidrógeno</b>	42 sccm

### III.1.2. Densidad y gravedad API

La densidad es la masa determinada que ocupa una unidad de volumen de un material a una temperatura específica. El método del picnómetro es rutinariamente utilizado para medir la densidad de muestras provenientes de la refinación y tratamiento del petróleo, empleando este método se pesó un volumen determinado de la muestra y se determinó la densidad mediante la (Ec.2).

$$\rho = \frac{\text{Masa picnometro lleno} - \text{Masa picnometro Vacio}}{\text{Volumen del picnometro}} \quad (\text{Ec.2})$$

La gravedad API (American Petroleum institute) proporciona una magnitud de la fluidez de las sustancias indicando lo pesado o liviano que es un fluido, es una medida utilizada comúnmente para expresar la densidad de petróleo y de fracciones de hidrocarburos, este parámetro fue calculado mediante la (Ec.3).

$$API = \frac{141,5}{\text{Gravedad Especifica (60°F)}} - 131,5 \quad (\text{Ec.3})$$

## III.2. Evaluación de catalizadores mediante la reacción de HDS

### III.2.1. Sulfuración de catalizadores

Los catalizadores de HDT fueron diseñados y suministrados por el Laboratorio de Catálisis y Sulfuros Metálicos de la Facultad de Ciencias de la UCV. Estos precursores catalíticos se encontraban en forma de óxidos metálicos, por lo que fue necesario activarlos empleando el montaje optimizado por Simonovis (2009), el cual se muestra en la Figura N° 7.

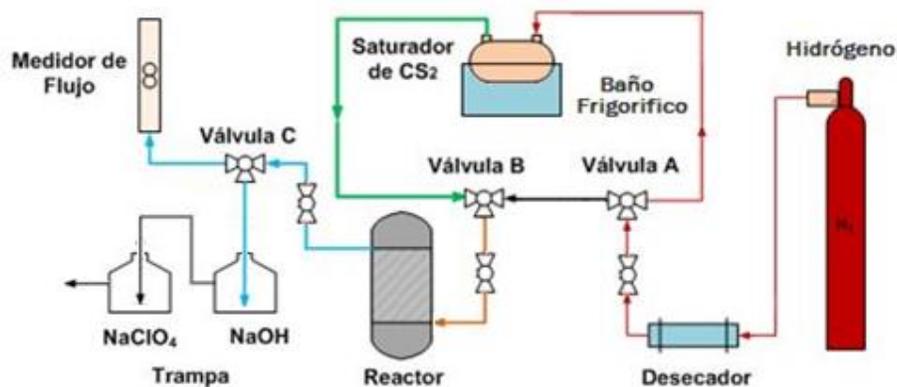


Figura N° 7. Diagrama del sistema de sulfuración (Simonovis, 2009).

En el saturador una corriente de 0,5 mL/s de hidrógeno ( $H_2$ ) se burbujea con disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) a bajas temperaturas en un baño frigorífico, con el fin de establecer la relación  $H_2/CS_2$  necesaria para la reacción de sulfuración que se realizó en el reactor de flujo continuo a altas temperaturas empleando una manta de

calentamiento y un controlador para calentar progresivamente 10 °C/min por 40 minutos y mantener la temperatura de reacción a 400 °C durante 1 hora y 40 minutos, en el reactor se cargaron aproximadamente 500 mg de precursor catalítico, Simonovis (2009).

### III.2.2. Procedimiento de la reacción de HDT

La reacción de HDT de diésel mediano se realizó utilizando un reactor tipo batch con agitación continua modelo Parr 4590 de 150 mL de capacidad, un controlador Parr modelo 4380 acoplado al horno de calentamiento, como se muestra en la Figura N° 8, y las condiciones de reacción se presentan en la Tabla N° 9.



**Figura N° 8.** Montaje de reacción de HDT (Fuente propia).

**Tabla N° 9.** Condiciones experimentales para la reacción de HDT del diésel mediano (Fuente propia).

<b>Parámetros</b>	<b>Especificaciones</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	300 - 320
<b>Rampa de calentamiento (°C/min)</b>	10
<b>Presión de hidrógeno (psi)</b>	600 - 800
<b>Tiempo de reacción (h)</b>	4
<b>Masa de catalizador (mg)</b>	100
<b>Masa de diésel (g)</b>	30
<b>Velocidad de agitación (rpm)</b>	200

La conversión de los compuestos organosulfurados para las reacciones de HDT se determinó mediante la (Ec.4), en dónde: ppmSi es la concentración inicial de azufre, y ppmSf es la concentración final de azufre, ambas expresadas en ppm.

$$\%Conversion_S = \frac{ppmS_i - ppmS_f}{ppmS_i} * 100 \quad (Ec.4)$$

La actividad se relaciona con la capacidad del catalizador para aumentar la velocidad de las reacciones involucradas, se calculó mediante la (Ec.5), y fue el parámetro sobre el cual se determinó los efectos de las variables del proceso.

$$actividad = \frac{moles\ transformados\ (mol)}{tiempo\ (s) \times masa_{cat}\ (g)} \quad (Ec.5)$$

### III.3. Estudio del efecto de la variación de masa de catalizador y tiempo de reacción sobre la actividad del catalizador más activo

#### III.3.1. Variación de la actividad en función de la masa de catalizador

Se estudió la variación de la actividad en función de la masa de catalizador para determinar la mejor relación: masa de catalizador/masa de hidrocarburo, para la reacción de HDS, con el objetivo de determinar la masa de catalizador que proporciona una conversión en azufre entre el 10 y 20%. En la Tabla N° 10, se muestran las condiciones de reacción y las proporciones de la masa de catalizador

**Tabla N° 10.** Proporción de catalizador propuesta para la variación de masa (Fuente propia).

Parámetros	Especificaciones		
Masa de Catalizador (mg)	25	50	200
Temperatura (°C)	300		
Presión de hidrógeno (psi)	400		
Tiempo de reacción (h)	4		
Masa de diésel (g)	30		
Velocidad de agitación (rpm)	200		

#### III.3.2. Variación de la actividad en función del tiempo de reacción

Con el objetivo de establecer el tiempo de residencia óptimo y evaluar el efecto de inhibición de la actividad del catalizador causado por la producción de H<sub>2</sub>S

en la reacción de HDS, se estudió la actividad en función del tiempo de reacción, con el catalizador más activo a las condiciones favorables de operación.

Esta experiencia fue realizada empleando la masa de catalizador que produce una conversión en S menor al 20%, que resultaron ser 25 mg según la variación de masa determinada en la experiencia anterior, así mismo en la Tabla N° 11. Se muestran las condiciones de reacción y la variación del tiempo evaluada.

**Tabla N° 11.** Variación del tiempo de reacción (Fuente propia).

<b>Parámetros</b>	<b>Especificaciones</b>			
<b>Tiempo de Reacción (h)</b>	2	6	8	10
<b>Temperatura (°C)</b>	300			
<b>Presión de hidrógeno (psi)</b>	400			
<b>Masa de catalizador (mg)</b>	25			
<b>Masa de diésel (g)</b>	30			
<b>Velocidad de agitación (rpm)</b>	200			

#### **III.4. Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores nacionales con los catalizadores comerciales**

Los catalizadores comerciales que se utilizaran como referencia para comparar los resultados obtenidos en el proceso de HDT con los catalizadores sintetizados en el laboratorio, provienen de la compañía Albermarle y pertenecen a la serie de catalizadores STARS® (Super Tipe II Active Reaction Sites), los catalizadores en base a CoMo (KF757) y CoNiMo (KF905) contienen entre 12 y 24 % de fase metálica y fueron diseñados para ofrecer gran estabilidad en condiciones de operación severas para la producción de diésel de bajo contenido en azufre y para realizar el tratamiento previo de una corriente de diésel para FCC, en donde se requieren altos niveles de HDS para producir gasolina con un bajo contenido de azufre (Albermarle, 2012).

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### IV.1. Caracterización del diésel mediano

El diésel mediano utilizado en este trabajo de investigación, proviene de la columna de destilación atmosférica de la Refinería San Roque. En esta sección se describen las propiedades fisicoquímicas del diésel, con la finalidad de establecer la relación entre las características de la carga y la actividad de los catalizadores evaluados.

##### IV.1.1. Propiedades fisicoquímicas

De manera comparativa, en la Tabla N° 12, se muestran las propiedades fisicoquímicas del diésel mediano de la Refinería San Roque y las especificaciones del diésel mediano que se comercializa como combustible en Venezuela según la norma COVENIN (1998), donde se puede observar que el diésel mediano de la Refinería San Roque contiene un alto contenido de azufre en comparación con los estándares comerciales, y a pesar que las demás propiedades están dentro de los parámetros establecidos el diésel estudiado, no es apto para utilizarlo como combustible debido a las regulaciones que limitan las emisiones de azufre al medio ambiente.

Tabla N° 12. Propiedades fisicoquímicas del diésel mediano (Fuente propia).

Diésel mediano	Intervalo de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Gravedad API	% de azufre	Índice de cetanos
San Roque	210-338	0,8475	35	0,113	42
Norma COVENIN	242 – 346	0,82 - 0,86	33 – 41	0,03 - 0,05	43 - 50

##### IV.1.2. Distribución de compuestos organosulfurados

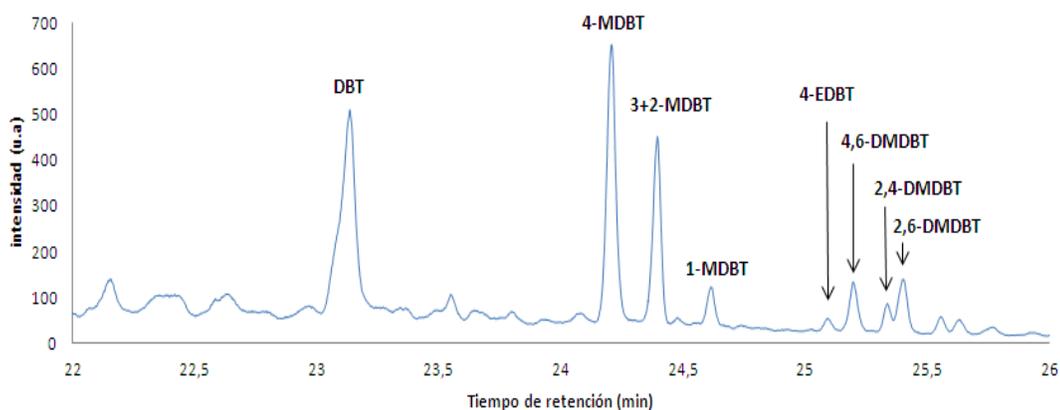
La identificación de los compuestos es de interés a nivel industrial, ya que se deben conocer los compuestos que se desean eliminar mediante el hidrotratamiento. El análisis de azufre permitió determinar la actividad de los catalizadores propuestos para llevar a cabo el proceso.

#### IV.1.2.1. Identificación de las familias y compuestos organosulfurados

A través del análisis de azufre por cromatografía de gases, empleando un detector de quimioluminiscencia (SCD), se logró identificar y cuantificar los compuestos organosulfurados, los compuestos fueron identificados mediante su tiempo de retención empleando como patrón el tiempo de retención reportado en investigaciones previas (Camacho, 2014). Los compuestos organosulfurados contenidos en el diésel mediano de la Refinería San Roque se dividen en dos grupos: la familia de los benzotiofenos ( $f_{BT}$ ) y la familia de los dibenzotiofenos ( $f_{DBT}$ ).

En el apéndice A, en la Tabla N°A.1, se muestran los tiempos de retención que fueron utilizados para identificar los compuestos organosulfurados mediante cromatografía de gases. También se incluye la estructura molecular de los mismos para resaltar que son moléculas complejas con estructuras aromáticas de gran tamaño.

En total se identificaron alrededor de 20 compuestos organosulfurados en el diésel mediano, en varios trabajos Chenguang (2015), Tao (2014), Song (2003) se han reportado composiciones similares para fracciones diésel provenientes de diferentes refinerías. En la Figura N° 9, se muestra un cromatograma del diésel mediano en donde se identifican los compuestos organosulfurados más refractarios como lo son: DBT, 4-MDBT y DMDBT di-sustituídos en posiciones 4,6; 2,4 y 2,6.



**Figura N° 9.** Cromatograma correspondiente a los compuestos pertenecientes a la  $f_{DBT}$  presentes en el diésel mediano (Fuente propia).

#### IV.1.2.2. Cuantificación de las familias y compuestos organosulfurados

La concentración de azufre total de las muestras empleadas como patrones para la cromatografía de gases, fue determinada en el Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, mediante la combustión de azufre total en un equipo marca Elementar, modelo Trace SN Cube, con un detector UV marca Horiba, modelo DPSA-370, los resultados reportados se muestran en la Tabla N° 13.

**Tabla N° 13.** Concentración de azufre total de las muestras patrón (Fuente propia).

<b>Muestra</b>	<b>S (ppm)</b>	<b>S (%)</b>
<b>Diésel</b>	1127	0,113
<b>DT3</b>	492	0,049
<b>DB3</b>	476	0,048
<b>DT7</b>	500	0,050
<b>DB7</b>	787	0,079
<b>DT11</b>	434	0,043
<b>DB11</b>	823	0,082
<b>DKFT2</b>	343	0,034

A partir de los datos de azufre total se realizó la calibración del cromatógrafo de gases y pudo determinarse la concentración de azufre de cada compuesto organosulfurado, siguiendo el método de análisis propuesto por Camacho (2014). Las concentraciones obtenidas por familias se indican en la Tabla N° 14 y se puede apreciar que las concentraciones de ambas familias presentes en el diésel mediano son similares.

**Tabla N° 14.** Concentración de las familias de azufre presentes en el diésel mediano (Fuente propia).

<b>Muestra</b>	<b>f<sub>BT</sub> (ppm S)</b>	<b>f<sub>DBT</sub> (ppm S)</b>	<b>Total (ppm S)</b>
<b>Diésel</b>	552	575	1127

La concentración de los compuestos refractarios se muestra en la Tabla N° 15, en la que se puede observar que al comparar las concentraciones de los DMDBT sustituidos apreciamos que el DBT y el 4 MDBT están en mayor concentración, mientras que los sustituidos en posiciones 4,6; 2,4 y 2,6 en concentraciones relativamente bajas.

**Tabla N° 15.** Concentración de compuestos refractarios presentes en el diésel (Fuente propia).

Compuesto	Concentración (ppm S)
DBT	193
4-MDBT	155
3+2-MDBT	92
1-MDBT	22
4,6-DMDBT	24
2,4-DMDBT	12
2,6-DMDBT	31

#### IV.2. Propiedades fisicoquímicas de las fracciones de diésel hidrotratadas

En la Tabla N° 16, se muestran las propiedades fisicoquímicas de los productos de reacción obtenidos empleando los catalizadores bimetalicos, los resultados de la destilación simulada indican que no existe variación significativa en el intervalo de ebullición de las muestras, de la misma manera, la densidad y la gravedad API se mantienen después del tratamiento, solo se evidencia disminución en la cantidad de azufre con respecto a la concentración inicial en el diésel mediano.

**Tabla N° 16.** Propiedades fisicoquímicas del diésel y de las muestras hidrotratadas empleando catalizadores bimetalicos (Fuente propia).

Muestra	T (°C)	P (psi)	Intervalo de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Gravedad API	% de azufre
<b>Diésel</b>	-	-	210-338	0,8475	35	0,113
<b>CoMo</b>	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>210-336</b>	<b>0,8492</b>	<b>35</b>	<b>0,045</b>
	320	600	213-336	0,8499	35	0,060
	300	800	214-336	0,8497	35	0,064
	320	800	213-334	0,8495	35	0,053
<b>NiMo</b>	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>210-331</b>	<b>0,8482</b>	<b>35</b>	<b>0,024</b>
	320	600	211-336	0,8442	36	0,068
	300	800	218-332	0,8489	35	0,071
	320	800	211-336	0,8483	35	0,063
<b>NiW</b>	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>214-334</b>	<b>0,8455</b>	<b>36</b>	<b>0,066</b>
	320	600	210-333	0,8486	35	0,073
	300	800	210-336	0,8485	35	0,084
	320	800	209-335	0,8482	35	0,078
<b>KF757</b>	300	600	175-483	0,8476	35	0,039
	320	600	213-335	0,8473	35	0,030
	300	800	-	-	-	-
	<b>320</b>	<b>800</b>	<b>211-347</b>	<b>0,8468</b>	<b>36</b>	<b>0,006</b>

El intervalo de ebullición, la densidad y la gravedad API son propiedades que se relacionan con la composición de los hidrocarburos presentes en la carga, por lo tanto, al no existir cambios en estas propiedades, es indicio de que no han ocurrido reacciones de hidrocraqueo de las cadenas de hidrocarburos características del diésel (Speight, 2006), esto puede atribuirse a una de las bondades del catalizador, que consiste en la alta selectividad hacia las reacciones de hidrodesulfuración.

En la Tabla N° 17, se muestran las propiedades fisicoquímicas obtenidas para las muestras hidrotratadas empleando los catalizadores trimetálicos, donde se puede observar el mismo comportamiento en comparación con las propiedades de las muestras hidrotratadas empleando los catalizadores bimetálicos, en general, no se observa variación significativa del intervalo de ebullición ni de la densidad después del hidrotratamiento, y de igual manera es importante resaltar la disminución de la concentración en azufre de las muestras.

**Tabla N° 17.** Propiedades fisicoquímicas del diésel y de las muestras hidrotratadas empleando catalizadores trimetálicos (Fuente propia).

Muestra	T (°C)	P (psi)	Intervalo de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)	Gravedad API	% de azufre
<b>Diésel</b>	-	-	210-338	0,8475	35	0,113
<b>CoNiMo</b>	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>214-335</b>	<b>0,8474</b>	<b>35</b>	<b>0,035</b>
	320	600	210-336	0,8459	36	0,053
	300	800	210-334	0,8491	35	0,084
	320	800	210-336	0,8481	35	0,069
<b>NiFeMo</b>	300	600	210-336	0,8492	35	0,084
	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>210-332</b>	<b>0,8496</b>	<b>35</b>	<b>0,072</b>
	300	800	214-333	0,8489	35	0,087
	320	800	225-326	0,8495	35	0,084
<b>CoFeMo</b>	300	600	210-335	0,8497	35	0,083
	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>229-336</b>	<b>0,8468</b>	<b>36</b>	<b>0,067</b>
	300	800	210-335	0,8512	35	0,092
	320	800	229-323	0,8501	35	0,083
<b>KF905</b>	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>211-336</b>	<b>0,8427</b>	<b>36</b>	<b>0,026</b>
	320	600	210-336	0,8474	35	0,040
	300	800	216-335	0,8443	36	0,048
	320	800	211-335	0,8460	36	0,028

Un comportamiento diferente se aprecia en el caso de las muestras hidrotratadas con los catalizadores en base a NiW (Tabla N°16) y CoFeMo (Tabla N° 17) en donde se observa un aumento de 1 grado API, indicando una mejora en cuanto a la densidad y calidad del producto, es importante mencionar que los catalizadores comerciales evaluados, KF757 y KF905, también producen esta mejoría.

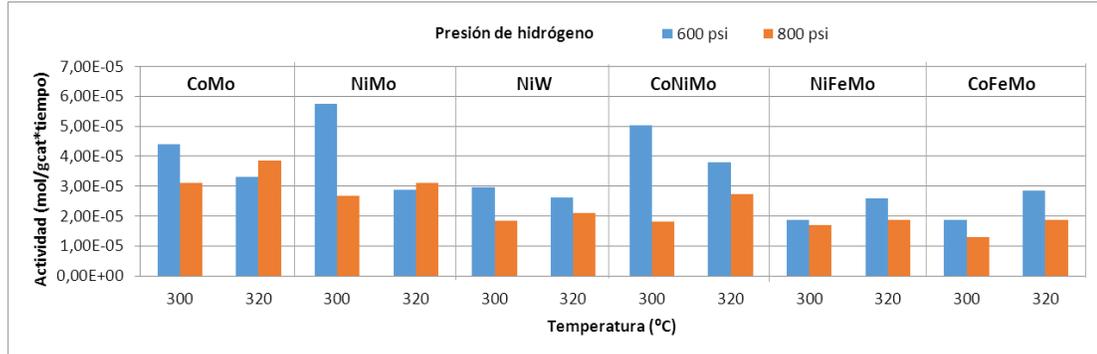
### **IV.3. Evaluación de la actividad de los catalizadores hacia la reacción de HDS de diésel mediano**

#### **IV.3.1. Análisis de la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS hacia en azufre total de la carga**

La actividad evaluada en azufre total para la reacción de HDS del diésel mediano empleando los catalizadores diseñados se muestra en la Figura N° 10, a partir de la misma podemos inferir lo siguiente:

- Las reacciones realizadas a una temperatura de 300 °C y una presión de hidrógeno de 600 psi, mostraron mayor actividad que las llevadas a cabo a la misma temperatura, pero a 800 psi, en todos los catalizadores ensayados.
- Las reacciones a 320 °C mostraron mayor actividad a 600 psi de hidrógeno que las reacciones a 800 psi, para la mayoría de los catalizadores empleados, con excepción de los catalizadores en base a CoMo y NiMo, en donde la mayor actividad a esta temperatura se obtuvo a 800 psi.
- Al comparar los catalizadores bimetálicos en base a CoMo, NiMo y NiW, podemos notar que el catalizador en base a NiMo posee la mayor actividad a condiciones de reacción relativamente bajas: 300 °C y 600 psi de hidrógeno.
- Al comparar los catalizadores trimetálicos en base a CoNiMo, CoFeMo y NiFeMo, podemos notar que el catalizador en base a CoNiMo fue el más activo de dicha serie, a las condiciones de reacción de 300 °C y 600 psi.

Un análisis de los resultados obtenidos permite establecer el siguiente orden de actividad bajo las mejores condiciones de reacción obtenidas para cada catalizador:



**Figura N° 10.** Actividad en azufre total empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia).

#### IV.3.1.1. Análisis de los efectos de temperatura y presión mediante el método 2<sup>k1</sup>

El cálculo de los efectos de temperatura y presión sobre la actividad de los catalizadores se realizó mediante la combinación algebraica de las actividades obtenidas para cada catalizador a los diferentes niveles experimentales, tal como lo indica el método. Sin embargo, por la imposibilidad de realizar réplicas de los experimentos, el criterio que se utilizó para considerar significativo o no el efecto de una variable fue que hubiese una variación de 5% en los valores obtenidos (este valor ha sido comprobado en los trabajos realizados en el laboratorio y representa la reproducibilidad de la actividad de los catalizadores en las reacciones de HDT en varias cargas).

##### IV.3.1.1.1. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre total

En la Figura N° 11, se pueden observar los resultados obtenidos mediante el método 2<sup>K1</sup> para la serie de catalizadores evaluados, considerando el cambio de temperatura de la reacción desde 300 hasta 320 °C, los resultados indican que aumentar la temperatura desfavorece la actividad de catalizadores en base a CoMo, NiMo, NiW y CoNiMo, mientras que favorece la actividad de los catalizadores

trimetálicos promovidos con Fe. Por último, no se observa un efecto significativo en la actividad de los catalizadores en base a NiW y CoNiMo al aumentar la temperatura. La magnitud del efecto de la temperatura sobre la actividad de la reacción de HDS es mayor para los catalizadores en el siguiente orden:

CoFeMo>NiFeMo>NiMo>CoMo>NiW>CoNiMo

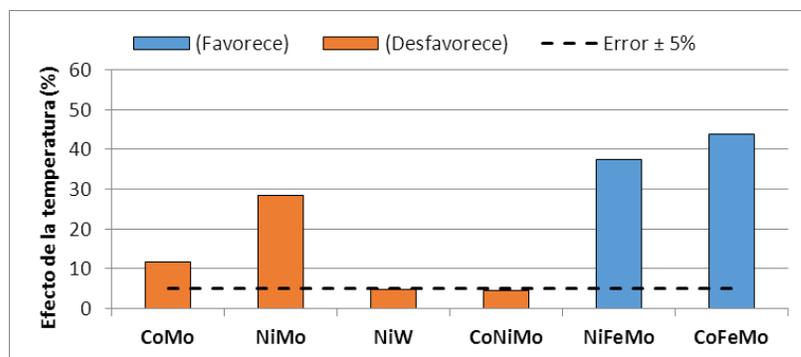


Figura N° 11. Efecto de la temperatura sobre la actividad evaluada en azufre total (Fuente propia).

#### IV.3.1.1.2. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre total

El efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en la reacción de HDS determinado mediante el método  $2^{K1}$  se representa en la Figura N° 12, de manera general, se puede establecer que al aumentar la presión de hidrógeno se produce un efecto desfavorable sobre la actividad de los catalizadores, la magnitud del efecto es mayor para los catalizadores en el siguiente orden:

NiW>CoNiMo>CoFeMo>NiFeMo>NiMo>CoMo.

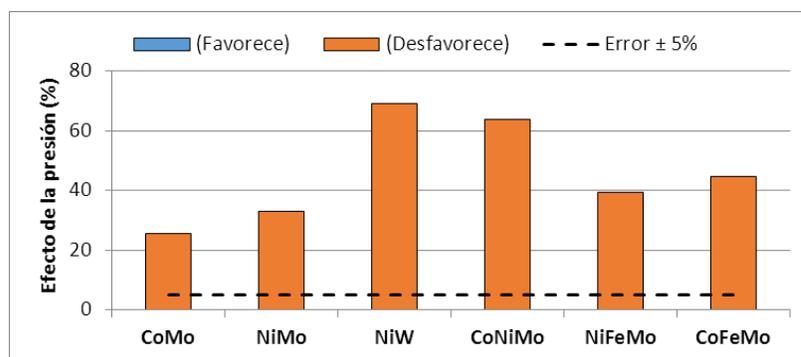


Figura N° 12. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad evaluada en azufre total (Fuente propia).

#### **IV.3.1.1.3. Efecto de la interacción de las variables temperatura y presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre total**

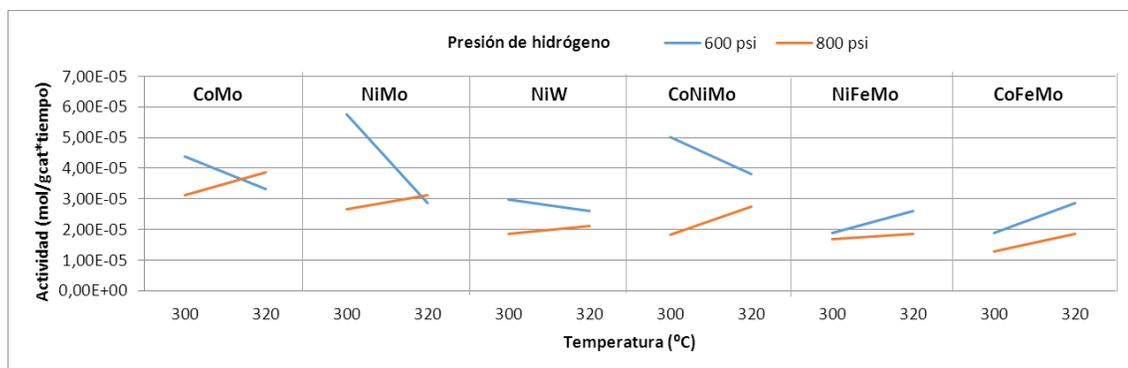
Para determinar el efecto de interacción de las variables TxP sobre la actividad de la reacción de HDS empleando el método  $2^{K1}$  se elaboró una representación gráfica de la actividad en función de los niveles de temperatura y presión de hidrógeno evaluados como se muestra en la Figura N° 13. La representación de los resultados mediante este método, nos permite inferir si la combinación de los efectos afecta la actividad de los catalizadores, para ello debemos observar si las rectas graficadas tienden a cortarse o se mantienen paralelas, en el primer caso estaríamos en presencia de una fuerte interacción de las variables, mientras que en el segundo caso, no se consideraría la interacción entre las variables estudiadas. De manera general, se observó que la actividad de los catalizadores no se afectó por la interacción de T y P, con la excepción de los catalizadores en base a CoMo y NiMo, en donde parece significativa la interacción de T y P sobre la actividad.

Las curvas obtenidas para los catalizadores bimetálicos y el catalizador trimetálico en base a CoNiMo nos evidencian los aspectos descritos a continuación.

- Aumentar la temperatura de reacción a presión constante de 600 psi produce una disminución de la actividad de los catalizadores.
- Aumentar la temperatura de reacción a presión constante de 800 psi genera un aumento sobre la actividad de los catalizadores.
- A 300 °C se observa un efecto considerable de la presión de hidrógeno sobre la actividad, siendo siempre 600 psi la condición más favorable.
- Al aumentar la temperatura hasta 320 °C la actividad se mantiene constante, a pesar de que la presión de hidrógeno varíe.

Al analizar el efecto de interacción TxP sobre la actividad de los catalizadores trimetálicos promovidos con hierro se observa un comportamiento diferente con respecto al resto de los catalizadores, tal como se muestra en la figura, en este caso se

puede apreciar que al emplear el catalizador en base a NiFeMo, no se evidencia variación significativa sobre la actividad al aumentar la temperatura a los niveles de presión estudiados, mientras que cuando se emplea el catalizador en base a CoFeMo, se produce un ligero aumento en la actividad al aumentar la temperatura a cualquier nivel de presión evaluado.



**Figura N° 13.** Influencia de la interacción TxP sobre la actividad evaluada en azufre total para la reacción de HDS empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia).

#### IV.3.2. Análisis de la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de las familias organosulfuradas contenidas en la carga

La actividad de los catalizadores hacia la desulfuración de las  $f_{BT}$  y  $f_{DBT}$ , mantiene la misma tendencia observada para azufre total. Las actividades más altas se aprecian a 300 °C y 600 psi de hidrógeno. En la Figura N° 14, podemos notar que existe una mayor selectividad de los catalizadores en base a CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo y NiFeMo hacia la HDS de la  $f_{DBT}$ , a cualquiera de las condiciones trabajadas. Al analizar el efecto de las variables de operación sobre la actividad del catalizador en base a CoFeMo se observa un comportamiento en la selectividad similar con respecto al resto de los catalizadores, tal como se muestra en la Figura N° 14, hay una mayor selectividad hacia la HDS de la  $f_{DBT}$ .

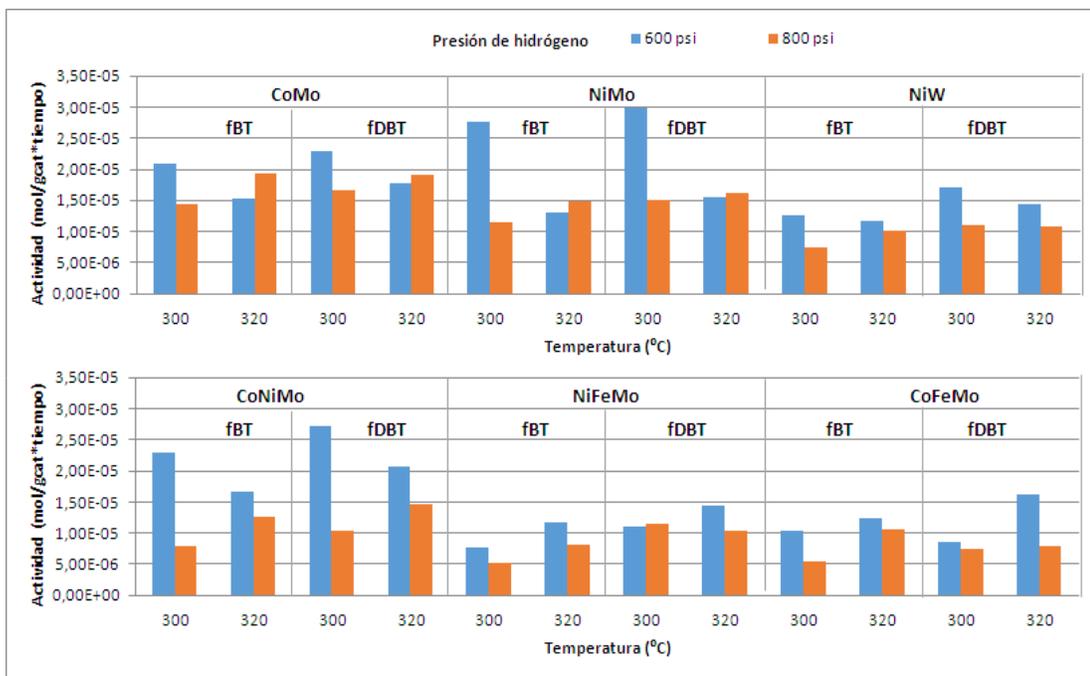


Figura N° 14. Actividad evaluada en azufre para las familias de compuestos organosulfurados (Fuente propia).

#### IV.3.2.1. Análisis de los efectos de temperatura y presión mediante el método $2^{k1}$

##### IV.3.2.1.1. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre de las familias organosulfuradas

Los resultados obtenidos del efecto de la temperatura sobre la actividad de HDS de las familias organosulfuradas se muestran en la Figura N° 15. El análisis reveló que un aumento de la temperatura desfavorece entre un 20-30% la actividad de los catalizadores en base a CoMo, NiMo y CoNiMo hacia la eliminación de la  $f_{DBT}$ , pero favorece entre un 40-50% la actividad de los catalizadores en base a NiFeMo y CoFeMo hacia la eliminación de la  $f_{BT}$  y entre un 20-30% la eliminación de la  $f_{DBT}$ . En el caso del catalizador en base a NiW se observa que un aumento de la temperatura favorece la HDS de la  $f_{BT}$ , aunque desfavorece la actividad de la  $f_{DBT}$ .

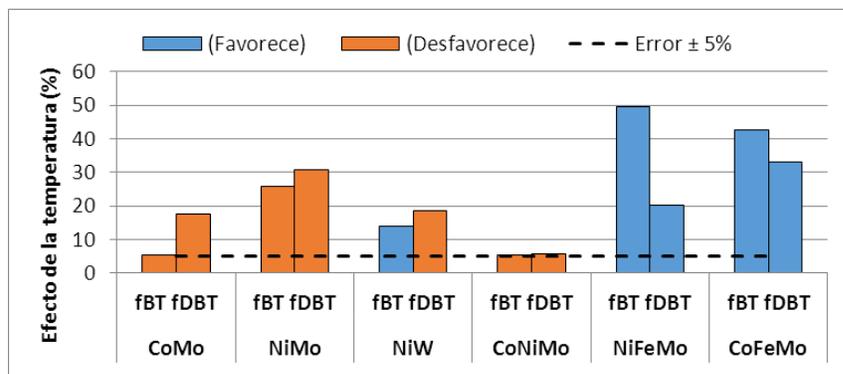


Figura N° 15. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad evaluada por familias (Fuente propia).

#### IV.3.2.1.2. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de las familias organosulfuradas

El efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre para las familias organosulfuradas se muestra en la Figura N° 16 y se puede establecer en general, que al aumentar la presión de hidrógeno se produce un efecto desfavorable sobre la actividad de los catalizadores, siendo la  $f_{DBT}$  la más afectada por dicho aumento. En la misma figura, se aprecia que la actividad de los catalizadores en base a NiW y CoNiMo se ve desfavorecida considerablemente en comparación al resto de los catalizadores con el aumento de la presión de  $H_2$ .

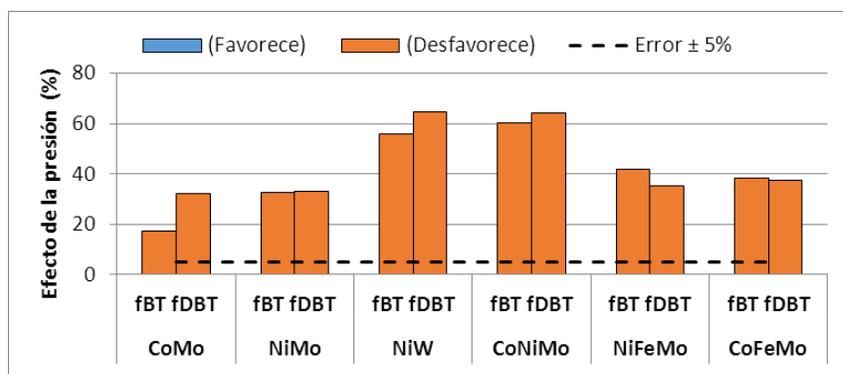


Figura N° 16. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad evaluada por familias (Fuente propia).

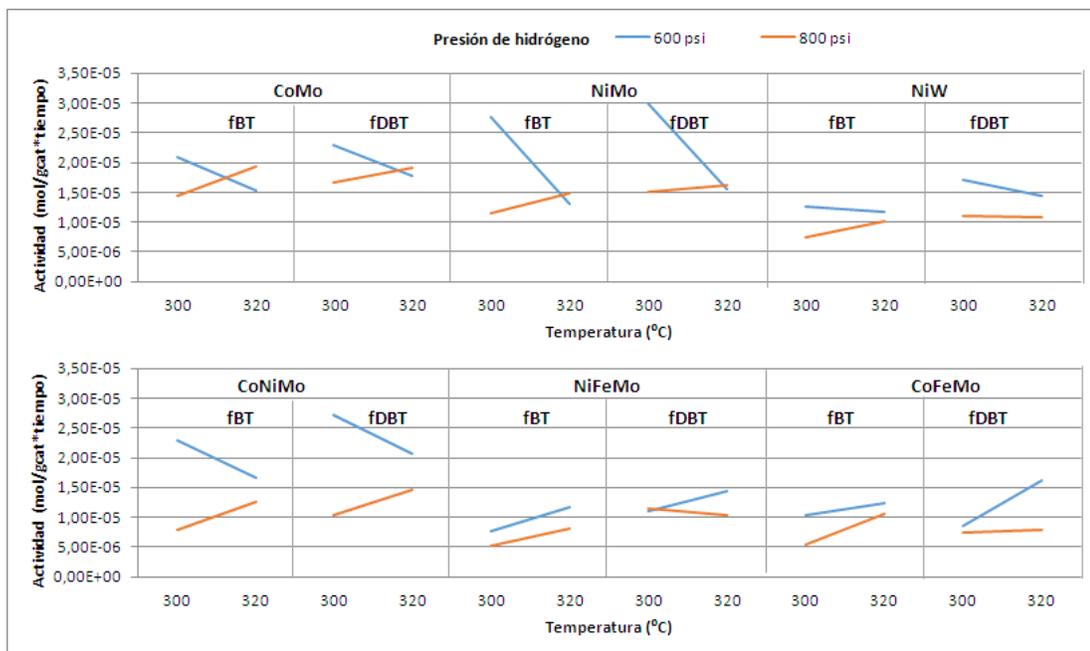
#### **IV.3.2.1.3. Efecto de la interacción de las variables temperatura y presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de las familias organosulfuradas.**

El efecto de interacción de las variables TxP sobre la actividad hacia la reacción de HDS de las familias de compuestos organosulfurados se muestra en la Figura N° 17. En esta figura se puede observar claramente la semejanza del comportamiento de la interacción entre la temperatura y la presión de hidrógeno para la  $f_{BT}$  con el comportamiento de la interacción evaluado en azufre total, en este caso se observa que la interacción es fuerte para los catalizadores en base a CoMo y NiMo, a partir de las curvas obtenidas se puede inferir lo siguiente:

- En general, empleando los catalizadores en base a CoMo y NiMo a 320 °C, se observa que indiferentemente de la presión de hidrógeno evaluada, la actividad tiende a un mismo valor para los compuestos de la  $f_{DBT}$ .
- Para el catalizador en base a NiW, se observa que no existe variación significativa en la actividad al aumentar la temperatura a presiones bajas para la  $f_{BT}$  y a presiones altas para la  $f_{DBT}$ .
- El efecto de interacción TxP parece ser similar sobre la actividad de ambas familias empleando el catalizador en base a CoNiMo.

De la misma manera, tal como en azufre total se observa que los catalizadores promovidos con Fe, poseen un comportamiento diferente sobre la influencia de TxP sobre la actividad de las familias, de la figura obtenida se puede inferir lo siguiente:

- Al emplear los catalizadores en base a NiFeMo y CoFeMo a temperaturas bajas (300 °C), no se evidencia un cambio significativo sobre la actividad de la  $f_{DBT}$  al aumentar la presión de hidrógeno
- Para la  $f_{DBT}$  empleando los catalizadores en base a NiFeMo y CoFeMo a temperaturas altas (320 °C) se observa un efecto significativo sobre la actividad al aumentar la presión de hidrógeno.
- Para ambos catalizadores promovidos con Fe se produce un aumento en la actividad de la  $f_{BT}$  al aumentar la temperatura a cualquier nivel de presión.



**Figura N° 17.** Influencia de la interacción TxP sobre la actividad evaluada por familias para la reacción de HDS empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia).

En general, de la figura anterior se puede sugerir que el comportamiento en azufre total, parece ser similar al comportamiento de los compuestos de la  $f_{BT}$ .

### IV.3.3. Análisis de la actividad evaluada en azufre de compuestos organosulfurados refractarios

#### IV.3.3.1. Actividad hacia la HDS de DBT

El comportamiento de la actividad de los catalizadores sobre la HDS del DBT es similar al observado para la  $f_{DBT}$ , como se puede apreciar en la Figura N° 18. Las condiciones óptimas de HDS son 300 °C y 600 psi de  $H_2$  empleando los catalizadores en base a CoMo, NiMo, NiW y CoNiMo, se aprecia que la mayor actividad corresponde al catalizador en base a NiMo. En cuanto a los catalizadores en base a NiFeMo y CoFeMo, se aprecia que la mayor actividad en el caso del primero se genera a 300 °C, 800 psi, mientras que para el segundo es a 320 °C y 600 psi de  $H_2$ .

El orden de actividad de los catalizadores hacia la reacción de HDS del DBT se puede establecer como:

NiMo>CoMo=CoNiMo>NiW>NiFeMo>CoFeMo.

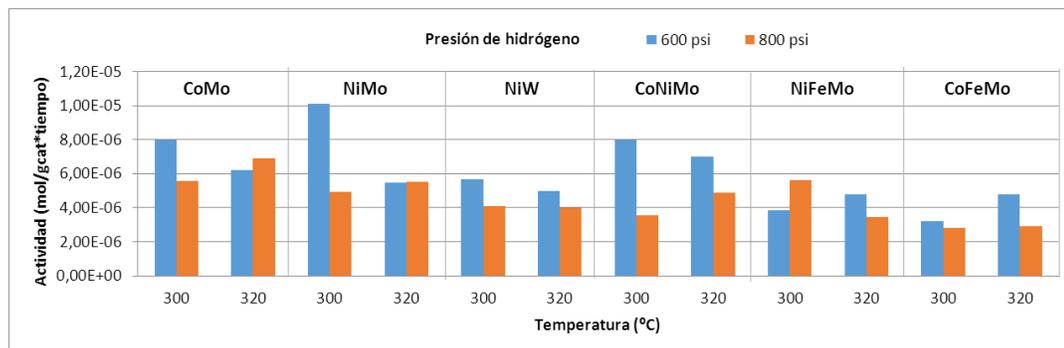


Figura N° 18. Actividad evaluada en azufre para el DBT (Fuente propia).

#### IV.3.3.2. Actividad hacia la HDS del 4-MDBT

La tendencia observada en la Figura N° 19, se corresponde con lo discutido anteriormente, es decir, la mayor actividad se obtiene a las condiciones más bajas de reacción. Es relevante señalar que la actividad del catalizador trimetálico en base a CoNiMo es mayor que la del resto de los catalizadores, se podría decir que la adición de Co y Ni como metales promotores favorece la desulfuración de moléculas impedidas estéricamente. Otro aspecto de interés en la Figura N° 19, es la baja actividad de los catalizadores en base a CoFeMo.

En general se puede establecer que la actividad hacia la HDS del 4-MDBT de los catalizadores posee el siguiente orden:

CoNiMo>NiMo>CoMo>NiW=NiFeMo>CoFeMo.

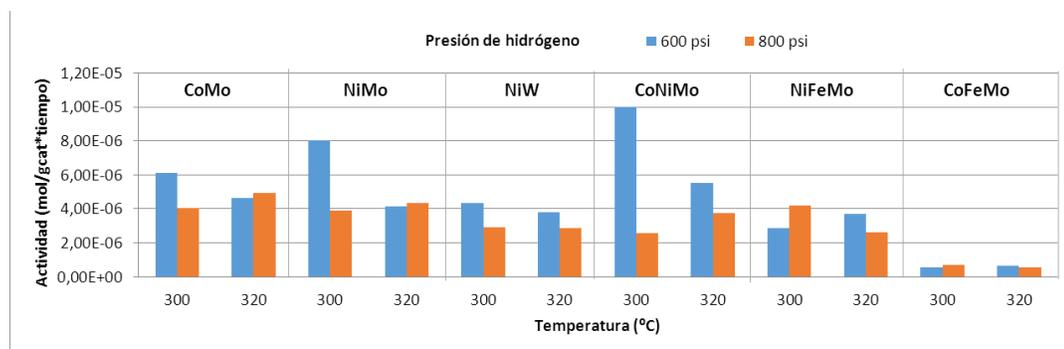


Figura N° 19. Actividad evaluada en azufre para el 4-MDBT (Fuente propia).

#### IV.3.3.3. Actividad hacia la HDS del 4,6-DMDBT

Igualmente, se podría proponer que las condiciones más favorables para la HDS del 4,6-DMDBT son consistentes con las condiciones más favorables determinadas para el análisis de la actividad en azufre total y en azufre por familias es decir 300 °C y 600 psi de hidrógeno. Sin embargo, se observa que con el catalizador en base a NiFeMo a 320 °C y 600 psi de H<sub>2</sub> se obtienen mayores actividades para la HDS del 4,6-DMDBT que para el resto de los catalizadores, este resultado ha sido obtenido anteriormente en el HDT de gasóleos de vacío (Camacho, 2014).

Como se observa en la Figura N° 20, El orden de actividad de los catalizadores para la HDS del compuesto 4,6-DMDBT a las mejores condiciones de reacción es: NiFeMo>NiMo>CoNiMo>CoMo>NiW>CoFeMo.

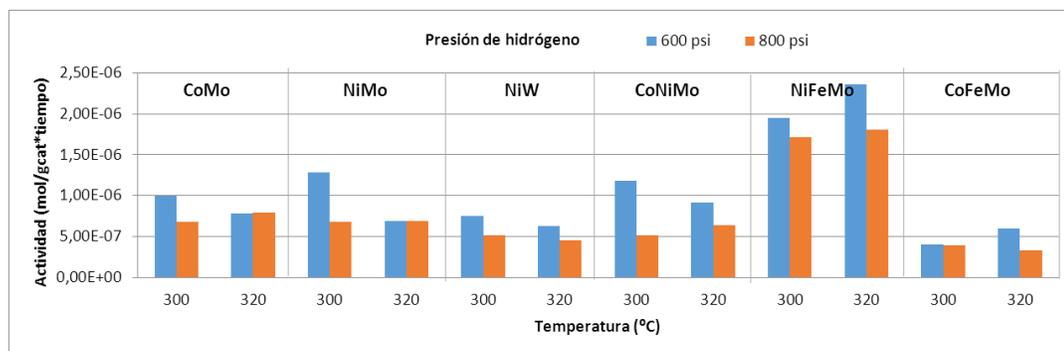


Figura N° 20. Actividad evaluada en azufre para el 4,6-DMDBT (Fuente propia).

A partir de los resultados mostrados se puede observar que los catalizadores que proporcionan mayor actividad para los compuestos refractarios son el catalizador en base a NiMo para el compuesto DBT, el catalizador en base a CoNiMo para el compuesto 4-MDBT y el catalizador en base a NiFeMo para la HDS del compuesto 4,6-DMDBT. Es interesante mencionar que los catalizadores más activos hacia la desulfuración de compuestos refractarios contienen Ni como metal promotor, esto permite comprobar cómo se ha reportado en la literatura abierta que se requieren mecanismos de hidrogenación para alcanzar mayores actividades hacia la desulfuración de compuestos refractarios presentes en cargas reales (Azizi, 2013).

#### IV.3.3.4. Análisis de los efectos de temperatura y presión mediante el método 2<sup>k1</sup>

##### IV.3.3.4.1. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre de los compuestos organosulfurados refractarios

En la Figura N° 21, se muestran los resultados obtenidos para el análisis del efecto de la temperatura en la actividad de los catalizadores hacia la HDS de los compuestos organosulfurados refractarios. En la figura, se ha de notar que aumentar la temperatura empleando los catalizadores en base a CoMo, NiMo, NiW, CoNiMo y NiFeMo desfavorece la actividad hacia la eliminación de los compuestos organosulfurados, mientras que se favorece cuando se utilizan catalizadores en base a CoFeMo. Igualmente, se puede evidenciar que un aumento de la temperatura en las reacciones con catalizadores bimetálicos desfavorece mayoritariamente la HDS del 4,6-DMDBT, pero esta tendencia parece invertirse cuando se llevan a cabo las reacciones con catalizadores trimetálicos.

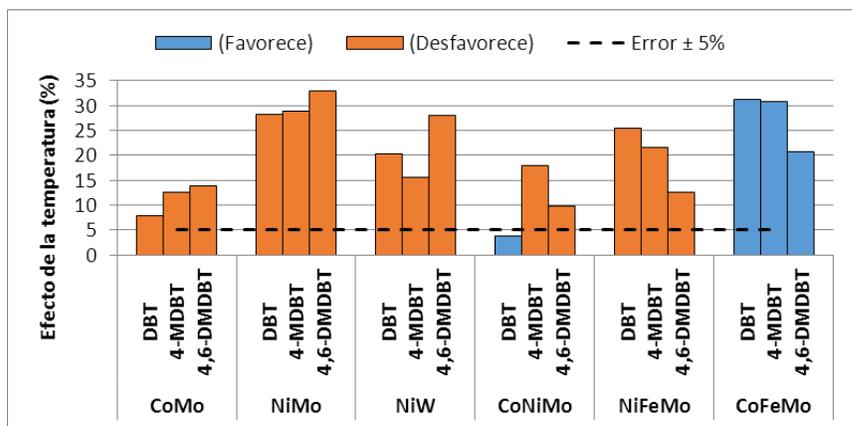


Figura N° 21. Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad en azufre de los compuestos refractarios (Fuente propia).

##### IV.3.3.4.2. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de los compuestos organosulfurados refractarios

El efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de los compuestos organosulfurados refractarios, se aprecia en la Figura N° 22. Los resultados mostraron que un incremento de la presión de H<sub>2</sub>

disminuye la actividad de los catalizadores, siendo más considerable el efecto para los catalizadores en base a NiW y CoNiMo.

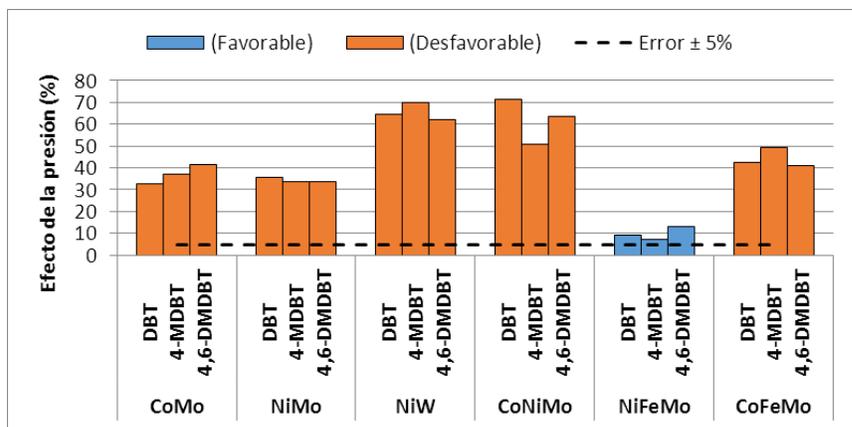


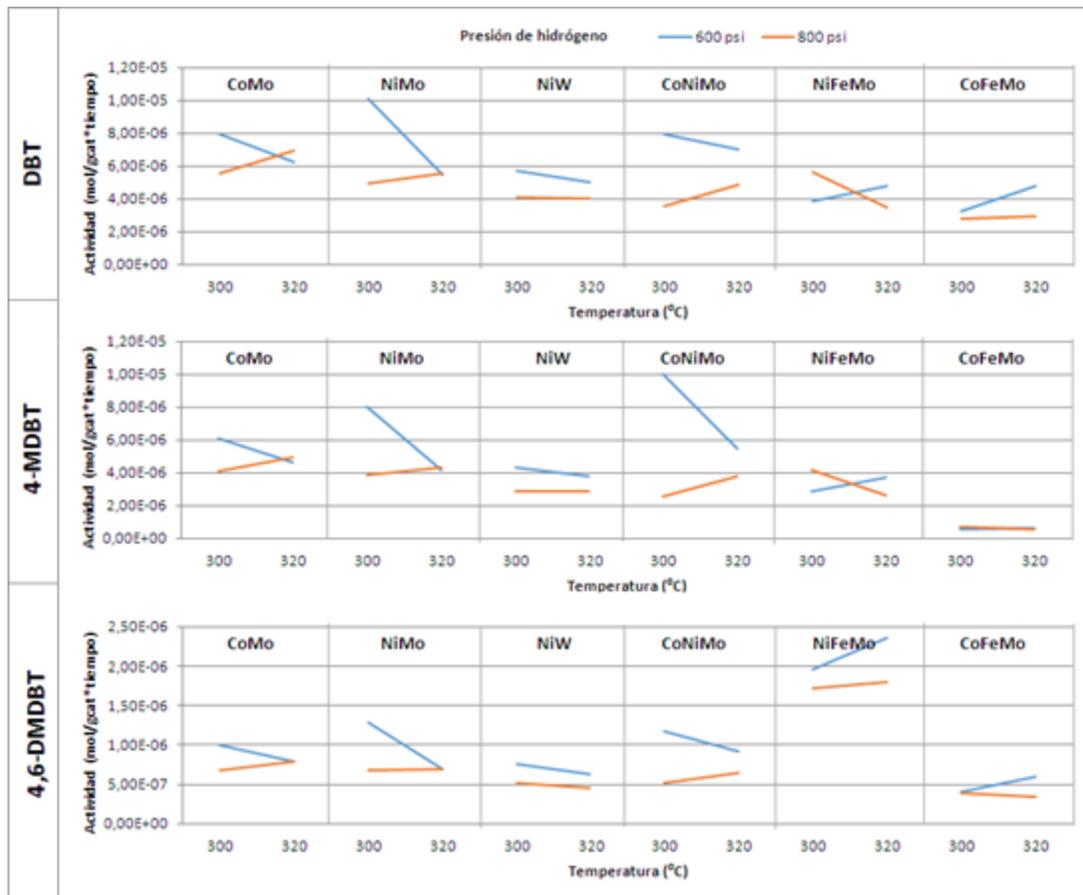
Figura N° 22. Efecto de la presión de hidrógeno sobre la actividad evaluada en compuestos refractarios (Fuente propia).

#### IV.3.3.4.3. Efecto de la interacción de las variables temperatura y presión de hidrógeno sobre la actividad en azufre de los compuestos organosulfurados refractarios

El efecto de interacción de las variables TxP sobre la actividad hacia la reacción de HDS de compuestos organosulfurados refractarios se muestra en la Figura N° 23, en esta figura se puede apreciar que la influencia de la interacción TxP del compuesto DBT es similar a la influencia observada anteriormente para la  $f_{DBT}$  para los catalizadores evaluados, con excepción del catalizador trimetálico en base a NiFeMo, en este caso aislado se observa que la influencia del compuesto 4,6-DMDBT sobre la interacción es similar para la  $f_{DBT}$ , de los resultados obtenidos se puede inferir:

- En general a altas temperaturas se observa que indiferentemente de la presión de hidrógeno se obtiene la misma actividad alcanzando un estado de equilibrio para los compuestos refractarios empleando los catalizadores en base a CoMo y NiMo.

- Al emplear el catalizador en base a NiW, se observa que al aumentar la presión de hidrógeno se produce un aumento sobre la actividad sin importar la temperatura.
- Se observa un efecto de compensación de las variables T y P sobre la actividad evaluada de los compuestos refractarios empleando los catalizadores en base a CoNiMo.



**Figura N° 23.** Influencia de la interacción TxP sobre la actividad evaluada en compuestos refractarios para la reacción de HDS empleando los catalizadores nacionales (Fuente propia).

De la misma manera que en el análisis de azufre total y en azufre por familias, en la figura anterior se puede observar que los catalizadores promovidos con Fe, poseen un comportamiento diferente sobre el efecto de interacción TxP sobre la actividad de los compuestos organosulfurados refractarios y de los gráficos obtenidos se puede inferir lo siguiente:

- Al emplear el catalizador en base a NiFeMo, no se evidencia interacción sobre la actividad del compuesto 4,6-DMDBT, mientras que los compuestos DBT y 4-MDBT muestran un efecto de interacción significativo
- Al emplear el catalizador en base a CoFeMo se observa que no hay variación en la actividad de los compuestos DBT y 4,6-DMDBT a temperaturas bajas, a cualquier presión de hidrógeno evaluada, mientras que el efecto de la presión se hace evidente a temperaturas altas.

#### **IV.3.4. Análisis de la influencia de la temperatura sobre la actividad de los catalizadores**

La tendencia general en la reacción de HDS al variar la temperatura indicó que: un aumento de 300 a 320 °C desfavorece la actividad aun cuando la presión de hidrógeno aumentó de 600 a 800 psi, además, se determinó que se establece un equilibrio químico a 320 °C, ya que la actividad se mantuvo constante al variar la presión de hidrógeno (Herbert, 2005).

La condición de equilibrio se puede explicar considerando dos posibles perspectivas; una basada en las limitaciones termodinámicas, y otra basada en la aplicación de un modelo cinético, a continuación se describen ambas perspectivas.

**Termodinámica:** por ser la HDS una reacción exotérmica, al aumentar la temperatura de 300 a 320 °C se desfavorece el equilibrio hacia la formación de los productos. Se ha determinado que la entalpía de la reacción de HDS de mercaptanos, sulfuros y compuestos heterocíclicos en fase gas se hace más exotérmica e irreversible al aumentar la complejidad de la molécula, por ejemplo, la entalpía de reacción del propanotiol es -13 kcal/mol, mientras que del tiofeno es -68 kcal/mol. De acuerdo con la exotermicidad de la reacción de HDS, la constante de equilibrio de la reacción disminuye cuando aumenta la temperatura (Martin, 1999).

**Cinética:** en distintas investigaciones, Hiroshi (2001), Boahene (2013), Song (2003), Stanislaus (2010) han propuesto, que la red compleja de reacciones de HDS

se puede expresar mediante un modelo cinético general de Langmuir-Hinshelwood, tal como se muestra en la ecuaciones N° 6 y 7.

En donde  $r_0$  y  $r_x$  representan la velocidad de reacción en función de la conversión de compuestos organosulfurados, en los cuales se asume que en el sistema hay 0% y X% de H<sub>2</sub>S, respectivamente.

$$r_0 = \frac{k_0 K_S P_S}{1 + K_S P_S} \quad (\text{Ec. 6})$$

Los modelos cinéticos consideran la etapa limitante de la velocidad de reacción, a la adsorción, reacción de la especie azufrada y a la desorción de los productos, También consideran la inhibición provocada por algunas especies agregando un término de sumatoria en el denominador (Martin 1999).

$$r_x = \frac{k_x K_S P_S}{1 + K_S P_S + K_{H_2S} P_{H_2S}} \quad (\text{Ec. 7})$$

En cada caso se tiene que  $k_0$  y  $k_x$  son las constantes cinéticas de la reacción,  $K_S$  y  $K_{H_2S}$  son las constantes de equilibrio de adsorción de los compuestos organosulfurados y el H<sub>2</sub>S, mientras que  $P_S$  y  $P_{H_2S}$  son las presiones parciales de los compuestos organosulfurados y el H<sub>2</sub>S respectivamente.

Según Martin (1999), los términos de adsorción de las especies sobre el catalizador son función de la temperatura, mientras que la velocidad de reacción es función de la concentración de los compuestos organosulfurados. Mediante el empleo de las condiciones de reacción adecuadas, es posible determinar la importancia de los parámetros en competencia que intervienen en el denominador de la ecuación N° 7, de esta forma, se puede suponer que operar a temperaturas de reacción elevadas, de acuerdo con la definición de equilibrio, favorece el equilibrio de adsorción de otras moléculas afines a los sitios activos.

Analizando el modelo cinético propuesto en la ecuación N° 7, se puede establecer que a 300 °C la concentración de H<sub>2</sub>S es relativamente baja, así que el

término  $K_{H_2S}P_{H_2S}$  es despreciable y es posible que la velocidad de reacción sea mayor, mientras que a 320 °C se favorece un aumento en la presión parcial de  $H_2S$  y se hace considerable el efecto inhibitor del mismo produciendo una disminución en la velocidad de reacción y en la actividad.

El efecto inhibitor del  $H_2S$  aumenta cuando se aumenta la temperatura, según Ancheyta (1999), quien evaluó la temperatura de reacción entre 340, 350 y 360 °C, para el proceso de HDT de una fracción constituida por una mezcla de LCO y LGO, esta tendencia observada se justificó porque los compuestos refractarios son desulfurados a temperaturas altas produciendo mayor cantidad de  $H_2S$ .

La composición de la carga es otro de los factores determinantes en la influencia de la temperatura sobre la cinética de la reacción, ya que la mayoría de los estudios realizados en HDT se basan en la reactividad de moléculas modelo, por ejemplo Kabe (2001) reporta que los compuestos pertenecientes a la  $f_{DBT}$  se adsorben con mayor fuerza sobre los sitios activos del catalizador en el siguiente orden,  $DBT < 4-MDBT < 4,6-DMDBT$ , y determinan que el efecto inhibitor del  $H_2S$  parece ser mayor sobre la desulfuración del DBT, y mucho menor para compuestos como el 4,6-DMDBT, este compuesto es usualmente utilizado para describir el comportamiento de los compuestos refractarios presentes en cargas reales.

De esta manera para comparar con el tratamiento de cargas reales, Hiroshi (2001) realizó un estudio en el que llevó a cabo reacciones de HDT a 350 °C y 750 psi, empleando LGO con una concentración elevada en compuestos organosulfurados refractarios y un LGO que contenía una menor concentración de este tipo de compuestos, los resultados señalan que el LGO con un mayor contenido de compuestos aromáticos refractarios mostró un menor efecto retardante por la concentración de  $H_2S$ .

A pesar de que el comportamiento observado con el aumento de la temperatura en general fue similar para los catalizadores en base a CoMo, NiMo, NiW y CoNiMo, para cada catalizador existen diferencias del efecto inhibitor del

H<sub>2</sub>S sobre la actividad en la reacción de HDS, estas diferencias están relacionadas a las propiedades de los metales que conforman la fase activa que influyen sobre el equilibrio de adsorción de reactivos y productos.

(Chenguang, 2015) evaluó catalizadores en base a CoMo, NiMo y NiW en la reacción de HDS del DBT a 260 y 280 °C, los resultados muestran que a presiones de hidrógeno altas y a 260 °C, la conversión disminuye en el siguiente orden: CoMo>NiW>NiMo, y que el catalizador en base a CoMo proporciona una mayor selectividad hacia las reacciones de HDS del DBT por el mecanismo de DDS, seguido por el NiMo y luego el NiW, pero el catalizador en base a NiW proporciona mayor selectividad hacia el mecanismo de HYD, seguido por el catalizador en base a NiMo y luego el catalizador en base a CoMo, estos resultados son comparables con los obtenidos en el HDT del diésel mediano, ya que la mayoría de los compuestos organosulfurados pertenecientes a la  $f_{DBT}$  a elevadas temperaturas posiblemente reaccionaron mediante el mecanismo de DDS.

Con respecto a la mayor actividad obtenida empleando el catalizador en base a NiMo, se puede inferir que el mecanismo de DDS del DBT se ve favorecido y es predominante a 300 °C, aunque también se debe considerar que paralelamente se lleva a cabo el mecanismo de HYD que puede causar un aumento en la actividad de reacción desulfurando compuestos refractarios. En el caso del catalizador en base a CoMo, se puede establecer que el mecanismo de DDS del DBT se ve favorecido a altas temperaturas, mientras que para el catalizador en base a NiW el mecanismo predominante a 300 °C es el de HYD mientras que el mecanismo de DDS es despreciable (Homma, 2005).

#### **IV.3.5. Análisis de la influencia de la presión de hidrógeno sobre la actividad de los catalizadores**

Los resultados indican que al aumentar la presión de hidrógeno se produce una disminución en la actividad cuando se opera el reactor a cualquier temperatura para los catalizadores en base a NiW, CoNiMo, NiFeMo y CoFeMo, sin embargo, se

observa una excepción empleando los catalizadores en base a CoMo y NiMo en la que un aumento de la presión de hidrógeno produce un aumento ligero en la actividad, aunque ese aumento en la actividad no es significativo en comparación con la actividad obtenida a bajas presiones de hidrógeno y a bajas temperaturas como consecuencia de las condiciones de equilibrio explicadas anteriormente.

Los catalizadores de HDT poseen baja actividad en presencia de compuestos heterocíclicos aromáticos, a concentraciones por debajo de 50 ppm requieren mayores temperaturas y presiones o menores velocidades espaciales para disminuir la concentración de azufre hasta 15 ppm. A altas temperaturas existen problemas operacionales que inhiben la actividad, tal como lo es la deposición de coque y el cambio de la superficie definido como sinterización, la hidrogenación de aromáticos es un factor crítico para mejorar la calidad del combustible, porque la reducción de aromáticos produce un mayor número de cetanos (Gupta, 2015).

La composición de la carga mostrada en la Tabla N° 18, podría explicar la relación observada entre la presión de hidrógeno y la actividad de los catalizadores, ya que se puede apreciar que los compuestos presentes en una mayor concentración en el diésel tienen una mayor selectividad hacia las reacciones que ocurren vía DDS sobre los que reaccionan vía HYD, por lo que se ven favorecidas a bajas presiones de hidrógeno.

**Tabla N° 18.** Composición de la carga y posibles mecanismos de reacción (Fuente propia).

Familia	Compuesto	Concentración (ppm S)	Posible mecanismo de reacción	
			DDS	HYD
$f_{BT}$	BT sustituidos	552	+	
$f_{DBT}$	DBT	193	+	-
	DBT sustituidos	382		+
<b>Total</b>		<b>1127</b>	<b>745</b>	<b>382</b>

La presión de hidrógeno es una de las variables del proceso más importantes, porque afecta a la conversión de HDT directamente, por ejemplo en el estudio del proceso de HDT de nafta, Boahene (2013) reportó que por debajo de cierta presión

parcial de hidrógeno, es imposible reducir los compuestos de nitrógeno y azufre hacia los niveles requeridos para utilizar la nafta como alimentación a un reformador, incluso cuando la temperatura de operación aumenta, como consecuencia, fue evaluado el efecto de la presión parcial de hidrógeno en la hidrogenación de HVGO a una temperatura de 388 °C variando la presión de hidrógeno, y como era de esperarse al aumentar la presión de H<sub>2</sub> se obtuvo un aumento en la conversión en azufre y nitrógeno, a causa del aumento de la actividad catalítica.

Según Chandak (2014), la variación del consumo de hidrógeno puede ser explicada mediante la determinación de la concentración de compuestos aromáticos y compuestos nitrogenados en la alimentación y en los productos de reacción, ya que el consumo de hidrógeno se debe a todas las reacciones que ocurren en el reactor: HDA, HDN y HDS, a pesar de esto, en la reacción de HDS no existe un cambio significativo en su contribución hacia el consumo global de hidrógeno a cualquier presión y temperatura, sin embargo en esta investigación no es posible realizar una comparación entre estas reacciones ya que no se conocen las concentraciones de los compuestos aromáticos y compuestos nitrogenados que seguramente están presentes en el diésel.

Un cambio en la presión parcial de hidrógeno produce variaciones en los mecanismos de reacción para las dos posibles rutas de HDS, a elevadas presiones de hidrógeno se favorece la desulfuración de compuestos refractarios sustituidos en posiciones impedidas estéricamente por el mecanismo de hidrogenación, uno de los beneficios de operar a presiones de hidrógeno elevadas empleando un reactor de flujo continuo es que se desplaza el equilibrio asociado a las reacciones de saturación de aromáticos, por lo tanto se favorece la desulfuración de compuestos organosulfurados sustituidos y se reduce la inhibición de los catalizadores causada por el H<sub>2</sub>S.

Ho (2003) evaluó la reacción de HDS empleando catalizadores convencionales de HDT, sus resultados sugieren que la HDS de compuestos refractarios es fuertemente dependiente del camino de hidrogenación, como resultado

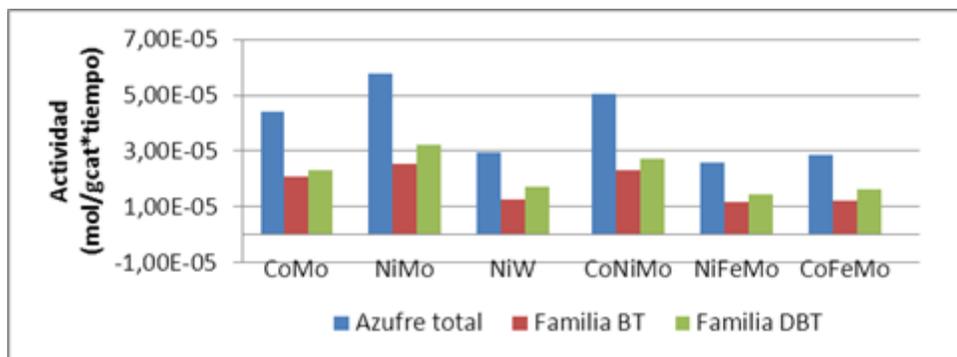
la reacción es demandante en hidrógeno y su velocidad puede ser inhibida posiblemente por razones termodinámicas a presiones muy bajas de hidrógeno y a temperaturas muy altas. El consumo de hidrógeno está altamente relacionado con la presencia de compuestos aromáticos y/o nitrogenados que compiten con los compuestos organosulfurados refractarios desfavoreciendo la actividad y la selectividad hacia la reacción de HDS.

La presión parcial de hidrógeno puede ser clasificada en tres grupos dependiendo de su severidad, baja (200-400 psi), media (400-600 psi) y alta (600-900 psi), las unidades que operan a presiones bajas son empleadas para hidrotreatar cargas que sean fáciles de desulfurar como por ejemplo SRGO tratada con catalizadores en base a CoMo para favorecer el mecanismo de desulfuración directa, las unidades de presión media pueden ser empleadas para manejar destilados medios, empleando catalizadores en base a CoMo y NiMo dependiendo del grado de desulfuración requerido así como la disponibilidad de hidrógeno, las unidades de alta presión son efectivas para hidrotreatar cargas como el LCO y LGO que contengan una mayor concentración de compuestos refractarios sustituidos, compuestos aromáticos y especies de nitrógeno, en este caso los catalizadores en base a NiMo son preferidos para facilitar la eliminación de los compuestos refractarios vía el mecanismo de hidrogenación, ya que son más activos hacia la reacción de HDN que puede inhibir fuertemente la reacción de HDS, Stanislaus (2010).

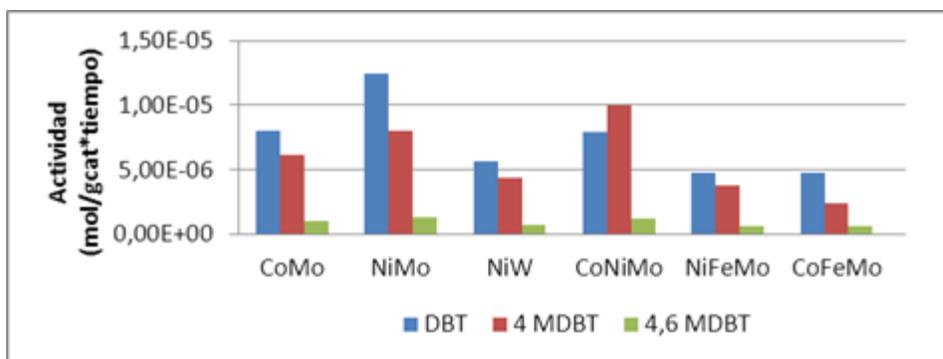
#### **IV.4. Comparación de la actividad hacia la reacción de HDS de los catalizadores evaluados**

##### **IV.4.1. Comparación de la actividad de los catalizadores nacionales evaluados**

En resumen, los resultados obtenidos para la actividad de los catalizadores hacia HDS en azufre total, azufre por familias y compuestos refractarios a las mejores condiciones se representaron gráficamente en las Figuras N° 24 y 25. Al comparar los catalizadores nacionales se puede observar que el catalizador en base a NiMo, fue el catalizador con mayor actividad de la serie de catalizadores nacionales.



**Figura N° 24.** Actividad en azufre total y por familias de compuestos organosulfurados para la serie de catalizadores evaluados a las mejores condiciones de reacción (Fuente propia).



**Figura N° 25.** Actividad en compuestos organosulfurados refractarios para la serie de catalizadores evaluados a las mejores condiciones de reacción (Fuente propia).

#### IV.4.1.1 Análisis general de la actividad de los catalizadores nacionales evaluados

En la Tabla N° 19, se muestran algunas constantes de velocidad reportadas por Song (2003), para la reacción de HDS de gasoil empleando catalizador comercial en base a CoMo KF757. En general según la reactividad en HDS, los compuestos contenidos en la carga, se pueden clasificar dependiendo de la constante de velocidad de reacción de pseudo primer orden. En nuestros resultados pudimos observar que la actividad de la carga está asociada a la actividad de la  $f_{BT}$  por encontrarse en mayor concentración, así como del DBT, el cual es el componente mayoritario de la  $f_{DBT}$ . Al comparar los resultados reportados por Song, se observa que estos compuestos mayoritarios en el diésel mediano exhiben una mayor velocidad de reacción en comparación con los alquil DBT sustituidos.

**Tabla N° 19.** Velocidades de reacción para distintos compuestos organosulfurados (Song, 2003).

Compuesto	Alquil BT	DBT	Alquil DBT	
			no impedidos	impedidos
Velocidad de reacción ( $h^{-1}$ )	36	8	3	1

Los catalizadores promovidos con Ni tienen un incremento limitado en su actividad al aumentar la temperatura a 320 °C, la causa puede ser el fuerte efecto inhibitor sobre la reacción de HDS causado por la interferencia de otros compuestos presentes en la carga tales como: compuestos aromáticos y compuestos de nitrógeno, también es relevante considerar la desactivación del catalizador por la deposición de coque proveniente de la polimerización de compuestos aromáticos y/o la descomposición de hidrocarburos, por esta razón aunque los catalizadores en base a CoMo y NiMo son activos para la hidrogenación e hidrogenólisis operando a altas temperaturas, en estas condiciones no se alcanza el nivel de desulfuración profunda esperado (Azizi, 2013). Comparando nuestros resultados con los resultados obtenidos en trabajos previos empleando catalizadores en base a NiW y NiMo, se puede establecer que los catalizadores en base a W muestran una menor actividad en HDS, pero una mayor selectividad hacia la reacción de hidrogenación, Macias (2009).

En los catalizadores promovidos con Fe se observa que el aumento de la temperatura podría ser una opción para mejorar la actividad, porque produce un aumento en la velocidad de reacción de HDS, ya que el aumento de la temperatura favorece las reacciones que requieren una mayor energía de activación.

Para justificar la interferencia de compuestos refractarios en la adsorción de los compuestos organosulfurados más sencillos sobre los sitios activos (Vrinat, 2012) ha planteado dos hipótesis, la primera sugiere que la transformación del 4-MDBT y el 4,6-DMDBT está limitada por el paso de adsorción, esto implica que la ubicación de los sustituyentes alquílicos impiden estéricamente la adsorción del compuesto sobre el sitio activo por el átomo de azufre, la segunda hipótesis asume que la adsorción de los compuestos DBT sobre los sitios activos se lleva a cabo por la nube de electrones del sistema aromático, en este caso los sustituyentes no impiden el

paso de adsorción, sin embargo el paso posterior de eliminación del enlace C-S está impedido.

Las energías de activación y los calores de reacción del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT reportadas se muestran en la Tabla N° 19, en su investigación Kabe (2001), propone que el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT pueden adsorberse mediante los electrones pi de los anillos aromáticos, más fuerte que el DBT y que la ruptura del enlace C-S de un DBT adsorbido es impedida por el efecto estérico de los grupos metilo, por lo tanto como se observa en la Tabla N° 20, el calor de adsorción es menor para el compuesto DBT. En el estudio también compararon las reactividades de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT bajo condiciones de desulfuración profunda, empleando un catalizador en base a CoMo y la conversión disminuyó en el siguiente orden DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT.

**Tabla N° 20.** Parámetros termodinámicos para la reacción de HDS de compuestos organosulfurados (Kabe, 2001).

<b>Parámetro/Catalizador</b>	<b>DBT</b>	<b>4-MDBT</b>	<b>4,6-DMDBT</b>	
<b>Energías de activación (Kcal/mol)</b>	NiMo	25	-	31
	CoMo	26	31	40
	NiW	25	-	33
<b>Calor de adsorción (kcal/mol)</b>	NiMo	10	-	16
	CoMo	12	20	21
	NiW	12	-	15

En la tabla anterior puede observarse que los catalizadores promovidos con Ni ofrecen una menor energía de activación y menor calor de adsorción en comparación con los catalizadores promovidos con Co.

Estudios previos realizados por Mochida (1999) han demostrado que sobre los catalizadores industriales de HDS en base a CoMo y NiMo, los compuestos refractarios de azufre particularmente el 4,6-DMDBT son desulfurados mediante el mecanismo de hidrogenación, también reportan que los grupos alquil-sustituidos en las posiciones 4 y 6 del DBT bloquean fuertemente el mecanismo de hidrogenólisis, como consecuencia la energía de activación hacia la reacción de HDS aumenta.

#### IV.4.2. Comparación de la actividad de los catalizadores nacionales con la actividad de los catalizadores comerciales KF757 y KF905

La comparación de la actividad de los catalizadores evaluados con la actividad de los catalizadores de referencia es una etapa importante en este trabajo de investigación, ya que con el diseño de los catalizadores se ha tratado de alcanzar la actividad de los catalizadores empleados comercialmente para ofrecer una tecnología competitiva con los estándares industriales. En la Figura N° 26, se muestran las actividades obtenidas por los catalizadores en base a CoMo, CoNiMo y sus análogos comerciales con la finalidad de establecer semejanzas o diferencias en el comportamiento entre ellos, de la misma manera, se muestra la actividad del catalizador en base a NiMo, el cual como fue mencionado antes, posee la mayor actividad de la serie evaluada.

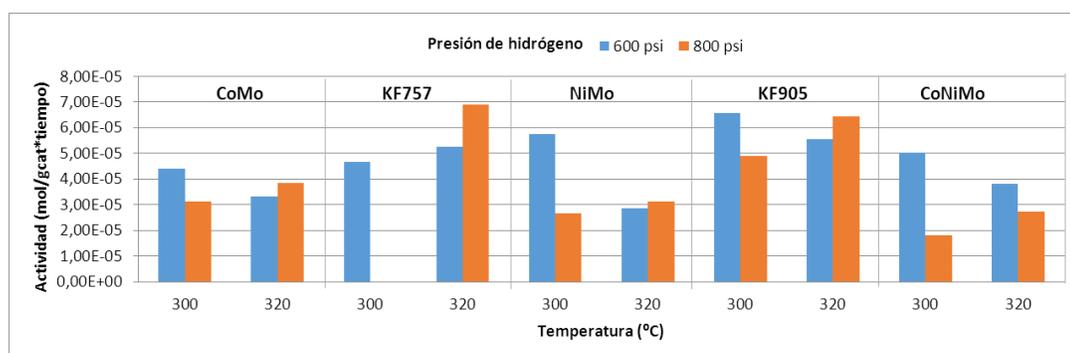


Figura N° 26. Actividad en azufre total y por familias organosulfuradas para los catalizadores en base a NiMo, CoMo, CoNiMo y sus análogos comerciales (Fuente propia).

Al comparar el catalizador en base a CoMo con su análogo KF757, podemos notar que el comportamiento de la actividad a las condiciones estudiadas es similar. En la figura anterior se aprecia que a 300 °C y 600 psi de H<sub>2</sub> las actividades no difieren significativamente, pero al aumentar la temperatura a 320 °C se hace evidente el aumento de la actividad del catalizador KF757 en un 40% con respecto al catalizador en base a CoMo. Es importante mencionar que no se logró evaluar la actividad del catalizador comercial KF757 a 300°C y a 800 psi por una falla en el

horno de calentamiento durante la reacción y no fue posible repetir el ensayo por falta de catalizador.

La comparación del catalizador en base a CoNiMo con el KF905 reveló que el comportamiento de la actividad a 300 °C es el mismo para ambos catalizadores, aunque la actividad del comercial es 25% superior. Un aumento de temperatura a 320 °C y de presión a 800 psi de H<sub>2</sub>, mejora la actividad de los catalizadores, aunque, este valor sigue siendo menor al obtenido a condiciones menos severas.

Por último, la comparación entre el catalizador en base a NiMo y los catalizadores KF757 y KF905 estableció que el comportamiento del catalizador nacional a las condiciones de T y P evaluadas es el mismo, a pesar de que la actividad de los catalizadores comerciales es mayor entre un 20-30% que la del catalizador sintetizado en el laboratorio.

Los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado son comparables con los estudios realizados por Battiston, (2016) quien reportó que los catalizadores hidrogenantes permiten operar a bajas temperaturas, igualmente para sustentar la selección del catalizador más activo, se puede mencionar según Battiston que Albermarle diseñó el catalizador KF880 en base a NiMo para el HDT de destilados medios por su alta capacidad de HYD que maximiza la eliminación de compuestos de nitrógeno y compuestos organosulfurados refractarios, así como la saturación de aromáticos.

Un parámetro de importancia durante la comparación es la composición de la fase metálica de ambos catalizadores, ya que los catalizadores comerciales evaluados contienen alrededor de 3-8 veces mayor contenido de carga metálica que los catalizadores diseñados en el laboratorio, los ensayos catalíticos fueron realizados empleando la misma masa de catalizador, por lo tanto, al observar la diferencia en las actividades, se debe considerar que con menor cantidad de fase metálica se obtuvieron actividades similares entre el catalizador en base a NiMo y el catalizador comercial en base a CoNiMo KF905. Desde el punto de vista económico, este

resultado es relevante, ya que una disminución en el contenido de carga metálica implica la reducción de costos en el proceso de manufactura del catalizador, y consecuentemente una disminución en el costo del mismo.

#### IV.5. Estudio del efecto de la variación de masa de catalizador y tiempo de reacción sobre la actividad del catalizador en base a NiMo

##### IV.5.1. Variación de las condiciones de reacción, temperatura y presión de hidrógeno

Se realizaron una serie de reacciones de HDT empleando el catalizador en base a NiMo a fin de determinar las condiciones óptimas de temperatura y presión de  $H_2$ , los resultados obtenidos se muestran en la Figura N° 27, en la misma se nota que existe un máximo en la actividad a 300 °C y 600 psi.

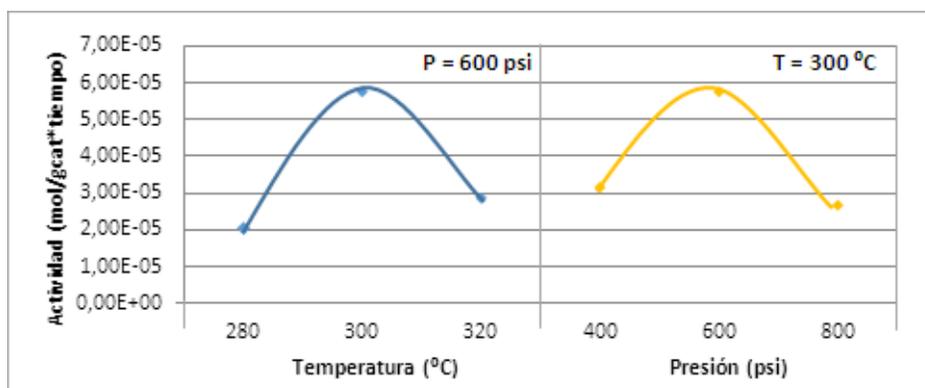


Figura N° 27. Evaluación de la actividad a condiciones intermedias de temperatura y presión de hidrógeno (Fuente propia).

La actividad obtenida a 280 °C y 600 psi es menor a la obtenida a 300 °C y 400 psi de  $H_2$ , sugiriendo esto que la magnitud de la temperatura de reacción es el parámetro más influyente sobre la actividad en la reacción de HDS del diésel. Es posible que a temperaturas por debajo de 300 °C las reacciones estén termodinámicamente impedidas y el sistema no posea la energía suficiente para favorecer los mecanismos de reacción, de la misma manera se sugiere que la presión de hidrógeno de 400 psi, limita la actividad hacia las reacciones de HDS.

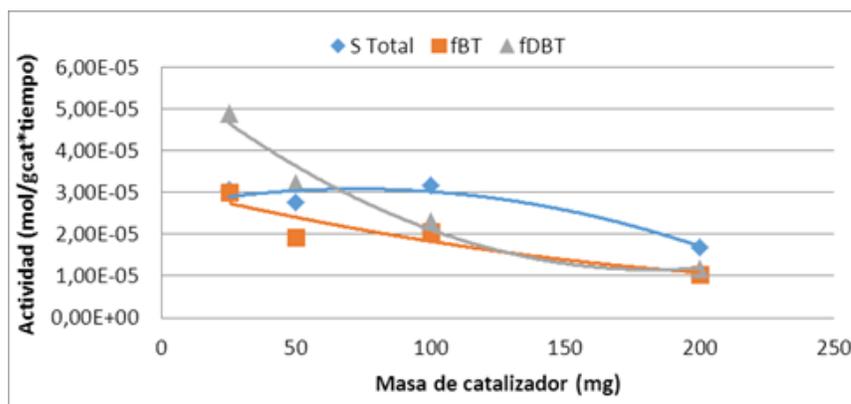
#### IV.5.2. Variación de la actividad de HDS en función de la masa de catalizador

La masa del catalizador fue variada en las reacciones de HDT a fin de determinar la cantidad necesaria para obtener una conversión en azufre total entre 10 y 25%, los valores de masa del catalizador estuvieron entre 25-200 mg. Tal como puede observarse en la Tabla N° 21, Una conversión de 13% se obtuvo al emplear una masa de 25 mg, por lo que se decidió hacer el estudio en función del tiempo con esta masa de catalizador.

**Tabla N° 21.** Conversión en azufre total en función de la masa de catalizador (Fuente propia).

Masa de catalizador (mg)	Conversión en S (%S)
25	13
50	22
100	53
200	56

En la Figura N° 28, podemos apreciar como disminuye la actividad en HDS del catalizador al aumentar la masa del catalizador, este comportamiento es de esperarse, ya que por el tipo de reactor suponemos que existe una inhibición de los sitios activos a causa de la concentración del H<sub>2</sub>S que no puede ser eliminada.



**Figura N° 28.** Actividad para azufre total y azufre por familias en función de la masa de catalizador (Fuente propia).

Un comportamiento similar se observa para los compuestos refractarios tal como se muestra en la Figura N° 29, en general se aprecia mayor actividad para compuestos como el DBT y 4-MDBT al disminuir la masa de catalizador.

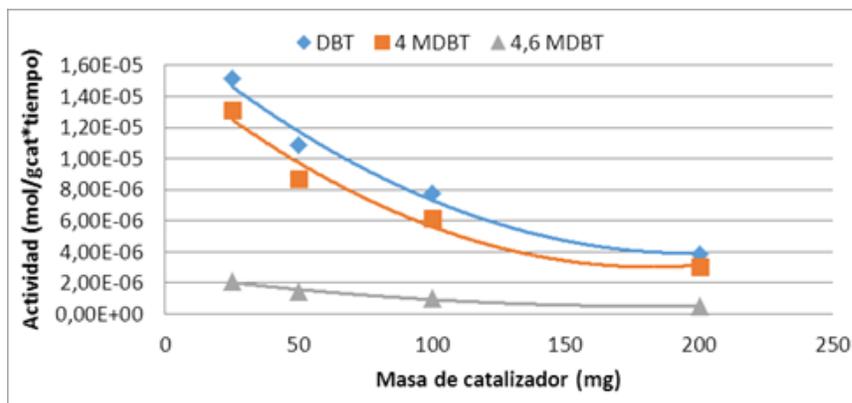


Figura N° 29. Actividad para compuestos refractarios en función de la masa de catalizador (Fuente propia).

#### IV.5.3. Variación de la actividad de HDS en función del tiempo de reacción

La experiencia de variación del tiempo de reacción se realizó empleando 25 mg de catalizador, 300 °C y 400 psi de hidrógeno, los resultados obtenidos se muestran en las Figuras N° 30 y 31, en donde puede observarse la influencia del tiempo de reacción sobre la actividad hacia la reacción de HDS.

En la Figura N° 30, se puede observar que la actividad en azufre total y en familias organosulfuradas es mayor si el tiempo de residencia es de 2 horas, también puede observarse una tendencia de disminución de la actividad en función del aumento progresivo del tiempo de reacción, este comportamiento es similar para la actividad evaluada en compuestos refractarios, como se muestra en la Figura N° 31.

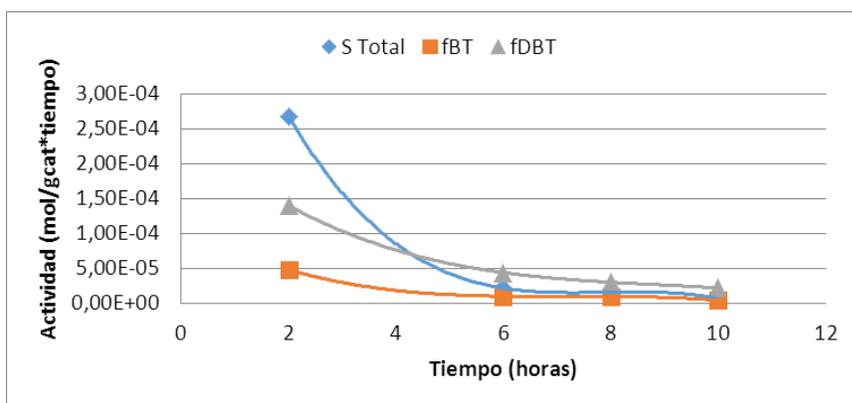
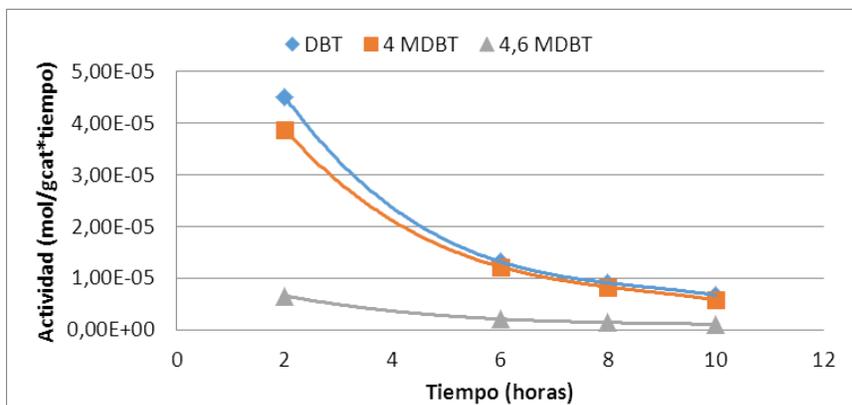


Figura N° 30. Actividad para azufre total y por familias organosulfuradas en función del tiempo de reacción (Fuente propia).



**Figura N° 31.** Actividad para los compuestos organosulfurados refractarios en función del tiempo de reacción (Fuente propia).

Según la ecuación de diseño del reactor batch el tiempo de residencia es un parámetro clave para alcanzar la conversión deseada, en esta experiencia además de modificar el tiempo de reacción, se está empleando menor cantidad de catalizador, eso podría explicar la razón por la cual la actividad disminuye a medida que aumenta el tiempo de reacción, ya que probablemente los sitios activos del catalizador se inhiben por la presencia de  $H_2S$  en el sistema. Este comportamiento se justifica mediante distintos estudios, entre ellos se puede mencionar a (Navarro, 2009) quien claramente ha reportado que en reactores de flujo continuo se minimiza en alto grado la inhibición por la acumulación de  $H_2S$  en el sistema.

Muchos autores han reportado la inhibición de la actividad causada por un aumento en la presión parcial de  $H_2S$  en el sistema de reacción, una de las posibles razones de este comportamiento radica en la estructura de los sitios activos y en las características de la molécula de  $H_2S$ , Egorova, (2004) indica que los átomos de Mo y Co en los ejes de azufre de los catalizadores de Mo y CoMo respectivamente se encuentran tetraédricamente coordinados con átomos de azufre, por lo tanto, tienen mucha afinidad hacia la adsorción de compuestos organosulfurados y el  $H_2S$  no es la excepción. Como se ha discutido muchas veces, el  $H_2S$  luego de disociarse heterolíticamente sobre la superficie del catalizador se combina con los átomos de azufre para formar grupos  $SH^-$ , y algunos compuestos como los aromáticos o los nitrogenados pueden adsorberse sobre los grupos  $SH^-$  e impedir la adsorción de

compuestos organosulfurados como el DBT y 4,6-DMDBT, lo que trae como consecuencia un impedimento a los sitios activos de hidrogenación. El eje de azufre de los catalizadores en base a NiMo tiene la misma estructura que en el catalizador en base a CoMo, sin embargo los sitios de Ni en el eje metálico del catalizador en base a NiMo difícilmente son cubiertos por los grupos SH.

#### **IV.6. Relación entre los estudios de caracterización realizados a los catalizadores nacionales y la actividad obtenida en la HDS de diésel**

##### **IV.6.1. Energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de Mo y la actividad en HDS**

Considerando que la actividad determinada mediante los ensayos catalíticos depende de la fase activa de los catalizadores empleados, se analizó la actividad hacia la reacción de HDS en función de la energía de adsorción de CO, con la finalidad de determinar la influencia de los sitios activos de los catalizadores sobre la actividad. La energía de adsorción de CO fue reportada en trabajos anteriores para la serie de catalizadores evaluados y se muestran en la Tabla N° 22, Camacho (2014).

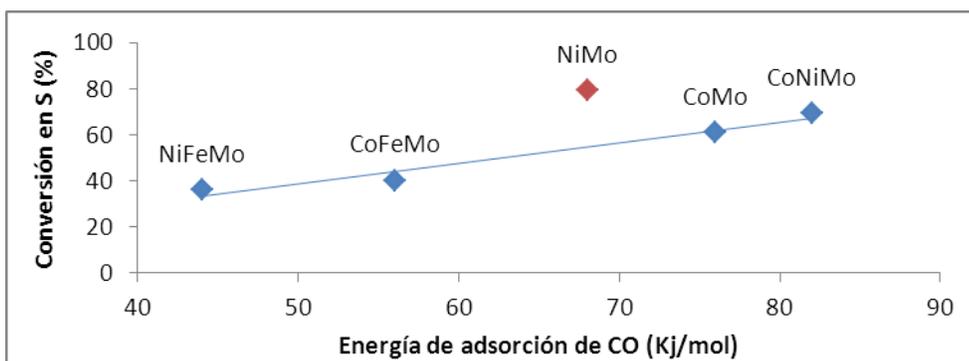
**Tabla N° 22.** Energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de Mo y los metales promotores Co, Ni y Fe (Camacho,2014).

Catalizador	Energía de adsorción de CO (Kj/mol) $\pm$ 20 %			
	Mo <sub>4c</sub>	Co <sub>4c</sub>	Ni <sub>4c</sub>	Fe
<b>CoMo</b>	76	90	-	-
<b>NiMo</b>	68	-	90	-
<b>CoNiMo</b>	82	30	50	-
<b>CoFeMo</b>	56	60	-	90
<b>NiFeMo</b>	44	-	70	80

El estudio de adsorción de CO es una técnica de caracterización de catalizadores en la cual, mediante un análisis del espectro infrarrojo con transformada de Fourier (IR- TF), es posible identificar los sitios activos disponibles en el catalizador. Además, esta técnica permite estimar la fuerza de adsorción de la molécula de CO sobre los sitios activos, Camacho (2014).

Un sitio activo tiene mayor carencia electrónica a medida que aumenta la energía del enlace metal azufre (M-S) ya que el azufre le resta densidad electrónica al metal que conforma el sitio activo, de la misma manera los metales promotores favorecen este fenómeno, ejerciendo un efecto sinérgico que permite aumentar la energía (M-S), en general, el enlace Mo-S es más fuerte para catalizadores promovidos con Co, en comparación con los catalizadores promovidos con Ni (Krebs, 2008).

En la Figura N° 32, se observa que al agregar Ni, Co como metales promotores a catalizadores bimetalicos en base a Mo y el catalizador trimetalico en base a CoNiMo, aumenta la energía de adsorción sobre los sitios activos de Mo, aunque también se nota que al agregar Fe como segundo metal promotor a catalizadores en base a CoMo y NiMo se produce una disminución de la energía de adsorción de CO sobre los sitios activos de Mo. Parece evidente que un aumento en la energía de adsorción de CO sobre los sitios activos está relacionado con un aumento en la conversión de azufre total. Es interesante apreciar que el catalizador en base a NiMo no se ajusta a la tendencia lineal obtenida para el resto de los catalizadores.

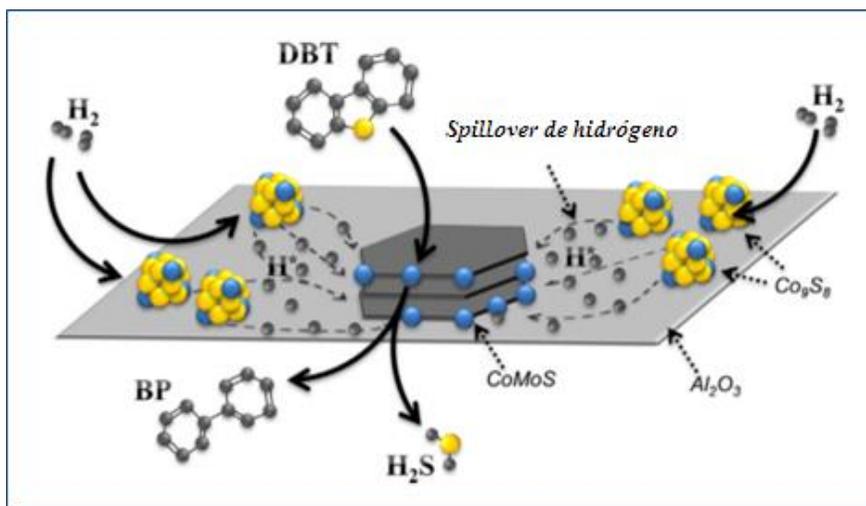


**Figura N° 32.** Relación entre la conversión en azufre total y la energía de adsorción sobre los sitios  $Mo_{4c}$  (Fuente propia).

Los resultados obtenidos para la relación de la energía de adsorción entre la conversión por familias y por compuestos organosulfurados muestran la misma tendencia que para el caso de azufre total, tal como se observa en el apéndice F.

La tendencia lineal podría justificar la mayor conversión de moléculas de azufre vía desulfuración directa ya que al haber una mayor energía de adsorción sobre los sitios activos de Mo aumenta la carencia electrónica del sitio activo favoreciendo el mecanismo de DDS. En el caso del catalizador en base a NiMo el aumento en la conversión podría ser explicado por una contribución del mecanismo de HYD a la reacción de HDS, gracias al efecto *spillover* de hidrógeno sobre los sitios activos promovidos con Ni.

El efecto del *spillover* en las reacciones de HDT es investigado usualmente en reactores de lecho fijo empleando capas separadas de catalizador, y se ha demostrado que los sulfuros de Co, Ni y Fe pueden favorecer el efecto de *spillover* de hidrógeno como donantes, mientras que los sulfuros de molibdeno serian quienes reciben al hidrógeno, Pimerzin, (2015). En la Figura N° 32, se puede observar un modelo de este fenómeno.



**Figura N° 33.** Modelo propuesto para la reacción de HDS del DBT sobre un catalizador en base a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> considerando el *spillover* de hidrógeno (Pimerzin, 2015).

Los sulfuros de los metales promotores localizados en la superficie del catalizador promueven el *spillover* de hidrógeno, y modifican la eficiencia de la fase activa en la reacción de HDS de compuestos refractarios, los valores de HYD/DDS para el catalizador evaluado son mayores gracias al aumento de la constante de equilibrio de la reacción de HYD.

## IV.7. Análisis del producto obtenido a partir de la reacción de HDS de la fracción de diésel mediano

### IV.7.1. Calidad del posible solvente obtenido

A partir de las curvas de destilación simulada fue posible determinar el porcentaje de rendimiento del proceso de HDT, el rendimiento se define como la cantidad en volumen que se puede obtener de una fracción según su intervalo de ebullición, considerando como referencia el intervalo de ebullición del producto de interés. En la Tabla N° 23, se expresan los diferentes tipos de solventes presentes en el mercado y sus especificaciones, en función de estas últimas se plantea la posibilidad de obtener un solvente del tipo Disol Pesado o Shellsol 90.

**Tabla N° 23.** Propiedades de solventes comercial, PDVSA (2014) y Shell (2016).

Nombre Comercial	Intervalo de Ebullición (°C)	Densidad (g/mL)	Azufre (ppm)	Aromáticos (ppm)	Tipo de solvente
<b>Disol Pesado</b>	<b>227 – 289</b>	<b>0,858</b>	<b>0,05</b>	-	Alifáticos
Disol Liviano	189 – 255	0,843	0,01	-	
Stoddard	149 – 208	0,800	-	-	
Alquisol	115 – 260	0,740	-	-	
<b>Shellsol 90</b>	<b>212 – 271</b>	<b>0,818</b>	<b>0,01</b>	<b>0,002</b>	Espíritu blanco
Shellsol T	186 – 211	0,761	< 0,5	0,01	Isoparafinas
Shellsol A150	176 – 215	0,895	-	> 99	Aromáticos
Shellsol 15	159 – 207	0,793	-	17,5	Espíritu mineral

En la Tabla N° 24, puede observarse el rendimiento del proceso de HDT para los solventes obtenidos, el rendimiento para obtener un solvente del tipo Disol sería en promedio un 60% en volumen y de 38% para un solvente tipo Shellsol 90. Tomando como base el rendimiento obtenido y las especificaciones de los solventes con respecto a la concentración de azufre, planteamos la producción de un solvente tipo Disol.

**Tabla N° 24.** Porcentaje de rendimiento de las muestras hidrotratadas a las mejores condiciones  
(Fuente propia).

Condiciones de operación			Destilados	
Catalizador	Temperatura (°C)	Presión (psi)	Disol pesado	Shellsol 90
			Intervalo de ebullición	
			(227 – 289 °C)	(212 – 271 °C)
			% Destilado	
CoMo	300	600	61	38
NiMo	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>62</b>	<b>39</b>
NiW	300	600	59	38
KF57	320	800	57	37
CoNiMo	300	600	59	38
NiFeMo	320	600	62	39
CoFeMo	320	600	63	-
KF905	300	600	59	39

#### IV.7.2. Disponibilidad de materia prima y posible capacidad de producción

Considerando un balance de masa sencillo para el proceso de HDT de diésel mediano se pudo estimar las cantidades de solvente a producir en la Refinería San Roque, como se aprecia en la Tabla N° 25, la producción anual de solventes sería igual a 20.500 Ton/año lo que permitiría cubrir la demanda interna de solventes (400 Ton/año) y exportar el excedente.

**Tabla N° 25.** Disponibilidad de materia prima y capacidad de producción (Fuente propia).

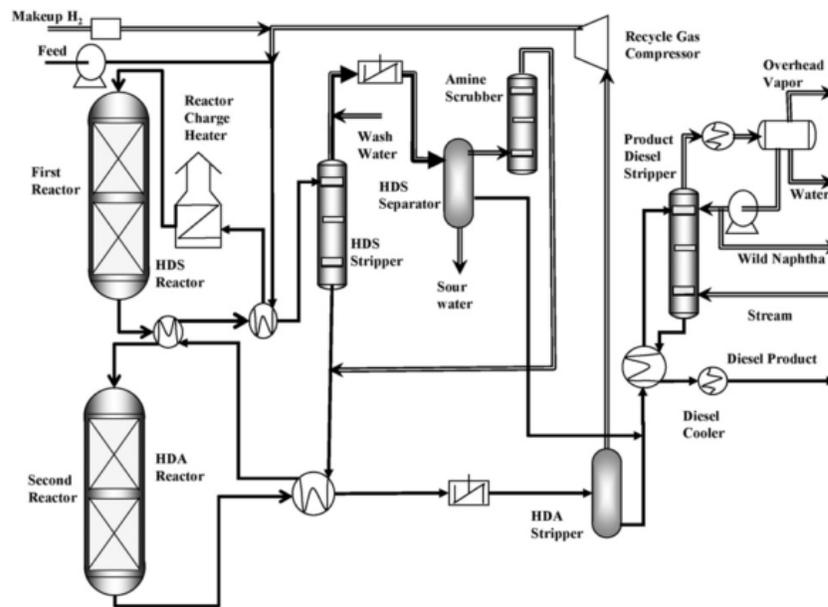
Diésel mediano (BPD)	Solvente (BPD)	Solvente (Ton/año)
<b>696</b>	418	20.500

#### IV.8. Propuesta de incorporación de la unidad de HDT a la Refinería San Roque

Una vez realizada la evaluación catalítica de los catalizadores diseñados en el Laboratorio de Catálisis por Sulfuros Metálicos hacia la reacción de HDS del diésel mediano a las condiciones de operación estudiadas, se puede sugerir que el empleo de estos catalizadores es recomendable para ser incorporados en la Refinería San Roque, sin embargo, los ensayos catalíticos realizados solo ofrecen una idea somera del comportamiento de los sólidos catalíticos en un sistema de reacción que no es el

adecuado para su escalamiento industrial, por lo tanto, se propone a partir de este Trabajo Especial de Grado evaluar el comportamiento de estos catalizadores en reactores de flujo continuo para minimizar los efectos de la inhibición por  $H_2S$ .

En la Figura N° 34, se muestra un diagrama de flujo del proceso que podría implementarse en caso de que los resultados de las investigaciones posteriores sean favorables como los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.



**Figura N° 34.** Diagrama de flujo de proceso: Mejoramiento de diésel en dos etapas (Stanislaus, 2010).

En general la alimentación se precalienta y se mezcla con hidrógeno para entrar en contacto en un primer reactor donde se favorecen las reacciones de HDS, los productos de reacción y el hidrógeno remanente son enviados a una segunda etapa de reacción donde se favorecen las reacciones de HDA, posteriormente se utilizan separadores para retirar el  $H_2S$  de la corriente gaseosa, donde se encuentra el producto hidrotratado, el efluente rico en  $H_2S$  es enviado a una planta de tratamiento de aguas ácidas, mientras que la corriente que contiene los productos desulfurados es enviada hacia otro tambor de separación para eliminar aromáticos y recuperar el hidrógeno que se recircula al primer reactor, el producto obtenido en este caso es enfriado y bombeado hacia los tanques de almacenamiento, dependiendo de las

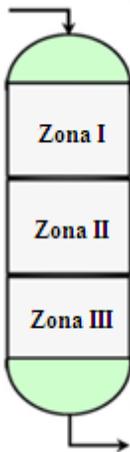
especificaciones del producto se establecerán las condiciones de operación y los catalizadores para alcanzar el grado de desulfuración y mejoramiento de la fracción requerido.

Incorporar una unidad de HDT a una refinería existente implica realizar una inversión considerable que debe estudiarse con mesura para determinar la factibilidad técnica y económica del proyecto, con la finalidad de estimar la inversión requerida, la capacidad de producción, la disponibilidad de materia prima, despacho de productos, los costos de operación, a partir de esta información se puede determinar el flujo de caja neto y la tasa interna de retorno que será el parámetro financiero que indicara si es factible o no la incorporación de la tecnología a nivel industrial.

#### IV.9 Tecnologías de hidrotratamiento de diésel existentes

La tecnología STAX desarrollada por Albermarle para el hidrotratamiento de diésel, considera el diseño de reactores de lecho combinado para eliminar compuestos específicos durante el proceso, con el objetivo de aumentar la actividad global de los catalizadores, para este tipo de tecnología se plantea el desarrollo de una unidad de hidrotratamiento dividida en tres zonas tal como se muestra en la Tabla N° 26.

**Tabla N° 26.** Tecnología Stax propuesta por Albermarle (Battiston, 2016)

<ul style="list-style-type: none"> <li>• HDS de compuestos organosulfurados sencillos vía DDS</li> <li>• Conversión vía HYD de compuestos poli aromáticos y compuestos nitrogenados</li> <li>• Catalizador con poca afinidad hacia la adsorción de los precursores de coque</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrogenación limitada por la inhibición de los compuestos nitrogenados</li> <li>• HDS vía ruta de hidrogenación, sin embargo la HDN puede ser un factor crítico</li> <li>• Catalizador con una alta actividad en HDN/HYD</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zona libre de la inhibición por compuestos de nitrógeno</li> <li>• Catalizador con alta actividad hacia la reacción de HYD</li> <li>• Se controla la actividad en HYD según los objetivos operacionales</li> </ul>	

En la zona N° I se llevan a cabo reacciones primarias de hidrogenación de olefinas y conversión de compuestos sencillos de azufre vía hidrodesulfuración directa (DDS), luego inicia la hidrogenación de compuestos aromáticos y especies de nitrógeno, el principal riesgo operacional considera la deposición de coque y la condensación de compuestos aromáticos, por lo tanto se prefiere el uso de un catalizador que no tenga mucha actividad hacia los precursores de coque.

En la zona II los compuestos de nitrógeno, y aromáticos inhiben la ruta de HYD por lo tanto a medida que se elimina compuestos nitrogenados se favorece la HDS de compuestos refractarios, mientras que compuestos di aromáticos se saturan en mono aromáticos, en ambas zonas pero no se saturan para formar naftenos debido a la inhibición de la HYD.

La selección del catalizador de la zona II es crítica para la estabilidad y actividad si la presión es baja o si ocurren limitaciones termodinámicas para la reacción de hidrogenación, se prefiere por lo tanto un catalizador con alta actividad en DDS, pero si las condiciones lo permiten se prefiere un catalizador con capacidad hidrogenante. En esta zona la velocidad de eliminación de azufre disminuye a causa de la presencia de compuestos refractarios que necesitan ser transformados, la DDS de compuestos refractarios no impedidos estéricamente se favorece en la zona II pero para eliminar azufre de compuestos impedidos se sugiere emplear un catalizador que tenga una habilidad hidrogenante. Este mecanismo de HYD es la principal ruta de la reacción de HDS a presiones altas, en general cuando las reacciones no están limitadas termodinámicamente.

En la zona N° III, al eliminar el nitrógeno se aumenta la hidrogenación de compuestos mono y di aromáticos, y compuestos organosulfurados refractarios remanentes, incluyendo los impedidos estéricamente. La ausencia de compuestos nitrogenados mejora la actividad de cualquier catalizador pero más aun de los que tienen capacidad hidrogenante.

El mejor catalizador o sistema catalítico será aquel que ofrezca un mejor balance en los objetivos operacionales, mayor actividad en HDS, mejoras de la carga hidrotratada por un aumento en el número de cetanos, o mayor rendimiento, considerando las limitaciones principales como la concentración de hidrógeno y la duración del ciclo. El estudio de esta tecnología no está limitado a la compañía Albermarle, se tiene conocimiento de que compañías como UOP y Criterion Catalysts también están realizando este tipo de estudios lo que nos permite inferir que es una alternativa viable para mejorar el rendimiento en las operaciones industriales de mejoramiento de fracciones de hidrocarburos, por lo tanto podría recomendarse estudiar este tipo de sistemas con los catalizadores evaluados en este Trabajo Especial de Grado.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

1. Los catalizadores evaluados son selectivos hacia la reacción de HDS, no alteran el intervalo de ebullición, la densidad y la gravedad API del diésel mediano, lo que los hace atractivos para ser empleados en procesos de producción de especialidades químicas como solventes.
2. Mediante el análisis de azufre realizado es posible establecer la reactividad de los compuestos organosulfurados presentes en el diésel mediano de la siguiente manera  $f_{BT} > f_{DBT}$ , el orden establecido confirmó que el comportamiento de la carga está asociado a los componentes mayoritarios de la misma.
3. Los ensayos catalíticos realizados a las mejores condiciones de operación muestran que el catalizador en base a NiMo fue el más activo hacia la reacción de HDS del diésel mediano, este comportamiento se atribuye a la habilidad del Ni para favorecer el efecto de *spillover* de hidrógeno.
4. El reactor por cargas no es el sistema adecuado para determinar las condiciones óptimas del proceso para realizar un escalamiento de la tecnología a nivel industrial, ya que se alcanzan condiciones de equilibrio cinético y/o termodinámico que producen una disminución de la actividad.
5. Las energías de adsorción de CO sobre los sitios activos de  $Mo_{4c}$  sugieren que un aumento de la misma, está relacionado con la actividad en HDS de los catalizadores, evidenciando que la carencia electrónica sobre el átomo de Mo está involucrada en la adsorción y reacción catalítica de las moléculas organosulfuradas.
6. El catalizador en base a NiMo mostró un comportamiento similar a los catalizadores comerciales a las condiciones de temperatura y presión evaluadas en el proceso de HDT, aunque su actividad catalítica fue menor, la relación actividad/costo favorece al catalizador nacional y lo hace atractivo para ser implementado en un proceso industrial.

## **CAPITULO VI**

### **RECOMENDACIONES**

1. Realizar el proceso de evaluación catalítica en reactores de flujo continuo para disminuir los efectos inhibidores del sulfuro de hidrógeno producido durante la reacción de HDS.
2. Con la finalidad de calcular las energías de activación de los catalizadores evaluados, se propone llevar a cabo las reacciones de HDS a diferentes temperaturas a presión de hidrógeno constante.
3. El estudio realizado en el reactor batch permitió establecer que la masa de catalizador y el tiempo de residencia pueden ser disminuidos a 25 mg y a 2 horas respectivamente para obtener mayor actividad.
4. Es recomendable determinar la concentración de compuestos nitrogenados y aromáticos presentes en el diésel mediano con la finalidad de establecer una posible relación entre estos compuestos y la inhibición sobre la actividad de los catalizadores a las condiciones evaluadas.

## BIBLIOGRAFIA

- Albemarle. (2012). *Albemarle Corporation Hydrotreating Catalysts*. Recuperado el 04 de 03 de 2016, de <http://www.albemarle.com/fw/main/>
- Ancheyta, J. (1999). Effects of Hydrogen Sulphide on the Hydrodesulphurization of an Industrial HDS Feedstock in a Fixed-Bed Pilot Plant, D.F, Mexico: Science direct, *Studies in Surface Science and Catalysis* 127, (1999) 347-350.
- Armas, F. Martinez, Y. Lander, A. Camacho, C. Bolivar, C. (2014) *Obtención de bases lubricantes a partir de aceites lubricantes usados empleando catalizadores CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* XXIV Congreso iberoamericano de catálisis, Medellín, Colombia.
- Auza, J. (2009). *Hidrotratamiento de un residuo de refinería, empleando catalizadores en base a Mo, Ni-Mo y Co-Mo soportados y activados con compuestos orgánicos de azufre*, Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Azizi, N. (2013) *Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different support* Japan: *Fuel Processing Technology* 109 (2013) 172–178.
- Battiston, A. (2016). *Kinetic engine drives catalyst development: development of a NiMo catalyst for medium to high and high pressure middle distillates hydrotreating*, Albermarle Corporation – Catalysis PTQ (Petroleum Technology Quarter) (2016) Vol: 21 No: 2 (ISSN No:1632-363X, USPS No: 014:781).
- Bensch, W. (2013). *Hydrotreating: Removal of Sulfur from Crude Oil Fractions with Sulfide Catalysts*. Kiel, Alemania: Elsevier Ltd. All rights reserved.
- Boahene, P. (2013). *Hydroprocessing of heavy gas oils using FeW/SBA-15 catalysts: Experimentals, optimization of metals loading, and kinetics study* Canada: *Catalysis Today* 207 (2013) 101– 111.
- Blomberg, J, et al. (2002). *Gas chromatographic methods for oil analysis*. Holanda: *Journal of Chromatography A*, 972 (2002) 137–173.
- Camacho, C. (2008). *Actividad de nanocatalizadores de W y CoW soportados sobre SiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados en la reacción de HDT de hvgo*. Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Camacho, C. (2014). *Actividad de catalizadores bimetálicos y trimetálicos depositados sobre soportes modificados hacia reacciones de HDS de gasóleos de vacío*. Tesis Doctoral Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Centro de Comercio Internacional (ITC). (2015). *Importaciones 2001-2015 - Estadísticas de comercio internacional de bienes por grupos de productos*. Ginebra, Suiza.

- Chandak, N, et al. (2014). *A pilot reactor study to determine operational factors of the commercial hydrodesulphurization (HDS) catalyst to produce ultra-low sulphur diesel (ULSD)*. Emiratos Árabes Unidos: Fuel 138 (2014) 37–44.
- Chenguang Liu, et al. (2015). *Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties of binary transition-metal sulfide catalysts*. China: Fuel. 154 (2015) 88–94.
- COVENIN 62-1998, (1999) Norma Venezolana *Productos derivados del petróleo, combustibles para motores diesel y gasoleo industrial* Fondonorma 4ta revisión, Venezuela.
- Egorova, M. (2004) *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-DMDBT (dimethyldibenzothiophene) over sulfided NiMo/γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Suecia: Journal of Catalysis 225 (2004) 417–427.
- Eijsbouts, S, et al. (2013). *Economic and technical impacts of replacing Co and Ni promotion in hydrotreating catalysts*. Holanda: Applied Catalysis A: General 458 169– 182.
- Ertl, G, Knötzing, H, Shüth, F, Weitkamp, J. (2008). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Second Edition.
- Ferré, J. Grupo de Quimiometría y Cualimetría Universidad Rovira i Virgili. (2004). *El diseño factorial completo 2k!*. España, (Tarragona).
- Galbiati, J. *Diseño de experimentos factoriales aplicados a procesos industriales* Material de apoyo virtual para el aprendizaje de la estadística. Recuperado el 20 de junio de 2016, de: [http://www.jorgegalbiati.cl/enero\\_07/VariaCompleto.pdf](http://www.jorgegalbiati.cl/enero_07/VariaCompleto.pdf)
- Gary, J. H, Handwerk , G. (2001). *Petroleum Refining, Technology and Economics*. Nueva York USA: Marcel Dekker.
- Gupta, M. (2015). *Nanowire catalysts for ultra-deep hydro-desulfurization and aromatic hydrogenation*, USA: Applied Catalysis B: Environmental 180 (2016) 246–254.
- Gutiérrez, P. De la vara, R. (2004). *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw-Hill, Mexico.
- Herbert, J. (2005). *Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed over a NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst: Effect of hydrogen sulfide on the activity* Mexico: Catalysis Today 107–108 (2005) 559–563.
- Hiroshi, K. (2001). *Effect of hydrogen sulphide on Hydrodesulfurization of Straight-Run Gas Oil*, USA: Preprints Symposia kinetics and mechanisms of petroleum processes, Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society, Chicago IL, Agosto 26-30, 2001.
- Ho, T. (2003). *Inhibiting effects in hydrodesulfurization of 4,6-diethyldibenzothiophene*. USA: *Journal of Catalysis* 219 (2003) 442–451.

- Homma, T. et al. (2005). *Investigation of CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Relationship between H<sub>2</sub>S adsorption and HDS activity*. Francia: Catalysis Today 106 (2005) 238–242
- Istas. (2005). *El Instituto Sindical de Trabajo, Ambiente y Salud*. Recuperado el 15 de octubre de 2015, de [http://www.istas.net/risctox/gestion/estructuras/\\_3085.pdf](http://www.istas.net/risctox/gestion/estructuras/_3085.pdf)
- Kabe, T. (2001). *Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts*. Japon: Applied Catalysis A: General 209 (2001) 237–247.
- Karroua, J. et al. (1992). *Characterisation of Unsupported FeMoS Catalysts: Stability during Reaction and Effect of the Sulfiding Temperature*. Bélgica: Journal of catalysis 138, (1992) 640—658.
- Kishore, R. (2000) *Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants*, ASTM manual series, Millennium Analytics, Inc., East Brunswick NJ.
- Klimov, K. et al. (2015). *CoNiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil*. Recuperado el 16 de enero de 2016, de <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.004>
- Kopsch, H. (1995). *Thermal Methods in Petroleum Analysis*. Alemania: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Krebs, E. (2008). *A DFT study of the origin of the HDS/HydO selectivity on Co(Ni)MoS active phases*. Francia: Journal of Catalysis 260 (2008) 276–287.
- Lacroix, M, Vrinat, M, Beysse, M. (1985). *Unsupported nickel tungsten sulfide catalysts Part 1: Catalytic behaviour in hydrogenation and hidrodesulfuration reactions*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. Applied Catalysis 21,(1986) 73-83.
- Levine, D. Krehbiel, T. Berenson, M. González, M. Durán, S. *Estadística para administración* 4ta Ed. Pearson/Educación, Mexico.
- Linares C, Amezqueta, P, Scott C. (2008). *Mo/MCM-41-Type mesoporous materials doubly promoted with Fe and Ni for hydrotreating reactions*. Caracas: Fuel 87 (2008) 2817–2823.
- Lynch, T. (2008). *Process chemistry of lubricant base stocks*.: CRC Press taylor & Francis Group, Ontario, Canada.
- López, J. (2007). *Hidrotratamiento (HDT) de gasóleo de vacío (VGO) utilizando catalizadores NiMo, CoMo soportados, preparados mediante intercambio iónico y adsorción*. Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Macias, G. (2009). *HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts*. Mexico: Catalysis Today 148 (2009) 36–41.

Marín, J. (2006). *Diseño de experimentos y teorías de muestreo*. Universidad Carlos III Madrid, recuperado el 20 de junio de 2016, de: <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/Disenno/tema3DE.pdf>

Martin, C. (1999). *Cinetica de hidrosulfuración de los dimetildibenzotiofenos presentes en el diésel*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Mexico D.F.

Meyers, R. (2004). *Handbook of Petroleum Refining Processes*. Third edition, McGraw-Hill Education LLC, New York, USS.

Mochida, I. (1999). *Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts*. Japan: Applied Catalysis A: General 194–195 (2000) 147–157.

Navarro, P. et al. (2009). *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a SRGO on sulfide Ni(Co)Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of Ru and Pd promotion*. España: Catalysis Today 143 (2009) 108–114.

Nikulshin, P, A et al (2014). *Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared using Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>–heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions*. Rusia: Journal of Catalysis 312 (2014) 152–169.

Ninh, D, et al. (2014). *Catalysis A, General - Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method*. Recuperado el 14 de marzo de 2016 de <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.042>.

Pagura, J. Hernandez, L. Dianda, D. *Diseño de experimentos factoriales 2<sup>k</sup>*. Material docente licenciatura en estadística, Universidad Nacional de Rosario, Argentina. Recuperado el 18 de junio de 2016 de: [http://www.fcecon.unr.edu.ar/web-nueva/sites/default/files/u24/doe-disenos\\_con\\_k\\_factores\\_a\\_2\\_niveles.pdf](http://www.fcecon.unr.edu.ar/web-nueva/sites/default/files/u24/doe-disenos_con_k_factores_a_2_niveles.pdf)

Pawelec, R, et al. (2000). *Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions*. España: Applied Catalysis A: General 206 (2001) 295–307.

Petroleum federation of India: Axens IFP Group Technologies (2010). *Hydro-treating/Hydro-processing Industry-Academia workshop on “Refining & Petrochemicals”*. India. Jalandha, N, Kumar, L.

Pimerzin, A. (2015). *Investigation of spillover effect in hydrotreating catalysts based on Co<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>– heteropolyanion and cobalt sulphide species*. Rusia: Applied Catalysis B: Environmental 168 (2015) 396–407.

PDVSA. (2004). *Manual de productos refinados PDVSA*. Caracas: Comercialización y Distribución Venezuela PDVSA.

Provenzano, M. (2011). *Estudio de la morfología, actividad y selectividad en catalizadores en base a Fe-Mo y Fe-W soportados y activados con compuestos orgánicos de azufre en el hidrotratamiento de fracciones de crudo*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Ramos, R. (2008). *Diseño de experimentos. Material Docente - Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Escuela de Ciencias Básicas e Ingeniería*, Bucaramanga, Colombia. Recuperado el 21 de junio de 2016 de: <http://datateca.unad.edu.co/contenidos/201020/Capitulo6.pdf>

Rey, F. (2014). *Propuesta Inicial de política Pública para un mayor aprovechamiento de los cortes de refinación y productos refinados disponibles en el sistema de refinación nacional*. Informe de gestión PDVSA, Caracas Venezuela.

Rincón, M. (2007). *Actividad de catalizadores W y Ni-W soportados por sepiolita en el hidrotratamiento de fracciones de crudo*. Trabajo Especial de Grado Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Salazar, H. (2003). *Evaluación del comportamiento operativo de los equipos de las plantas de crudo y de vacío en la Refinería San Roque*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Shell. (2016). *Shell Global, Solvents: hydrocarbon*. Recuperado el 26 de abril de 2016 de <http://www.shell.com/business-customers/chemicals/our-products/solvents-hydrocarbon.html>

Simonovis, J. (2009). *Actividad de catalizadores W, Co-W y Ni-W soportados en sepiolita y activados con compuestos orgánicos de azufre en el hidrotratamiento de fracciones de crudo*. Trabajo Especial de Grado Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Song, C. (2003). *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. USA: Applied Catalysis B: Environmental 41 (2003) 207–238.

Speight, G. (1999). *The desulfuration of heavy oils and residua*. Nueva York: Marcel Dekker, Inc.

Speight, G. (2006). *The chemistry and technology of petroleum*. Florida USA: CRC Press Taylor & Francis Group 2nd edition.

Stanislaus, A, Marafi, A, Rana, M. (2010). *Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production*. Kuwait: Catalysis Today 153 1–68.

Tao, X, et al. (2014). *Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel*. China: Fuel Processing Technology 118 200–207.

Tillero, D. (2011). *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.

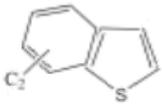
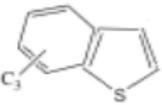
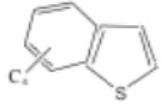
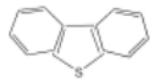
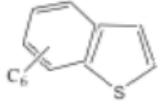
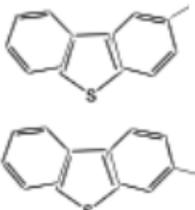
Tillero, D. Simonovis, J. Álvarez, J. Camacho, C. (2011) *Informe Técnico para Motorkote Venezuela*. Trabajo de asesoría técnica, Caracas Venezuela.

Vrinat, M. (2012). *Use of competitive kinetics for the understanding of deep hydrodesulfurization and sulfide catalysts behavior*. Francia: Applied Catalysis B: Environmental 128 (2012) 3– 9.

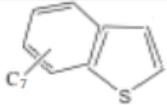
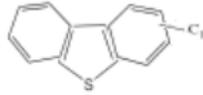
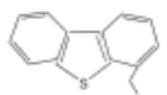
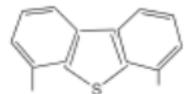
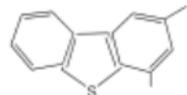
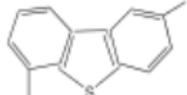
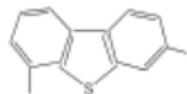
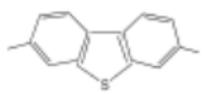
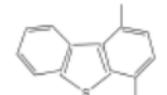
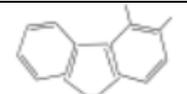
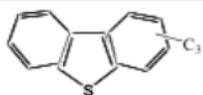
## APÉNDICE

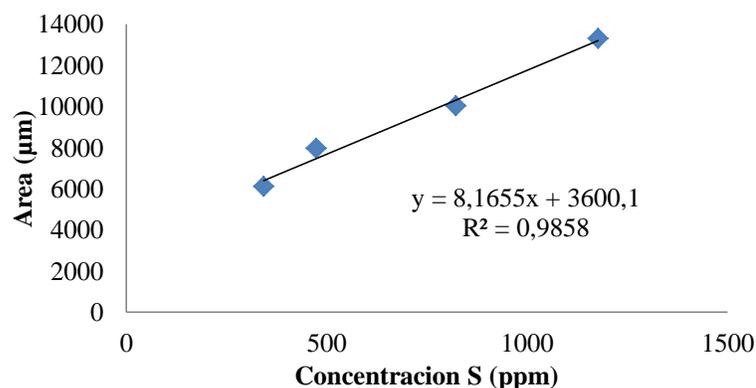
### APÉNDICE A.1. Identificación y cuantificación de compuestos organosulfurados.

**Tabla N° A.1.** Compuestos organosulfurados identificados mediante cromatografía de gases, empleando un detector específico de quimioluminiscencia (SCD), (Fuente propia).

Tiempo de retención patrón (min)	Tiempo de retención diésel mediano (min)	Compuestos organosulfurados	Estructura molecular
18,60	18,57	C2-BT	
18,81	18,82		
19,10	19,10		
19,68	19,51		
19,98	19,96		
20,33	20,42		
20,67	20,63	C3-BT	
-	20,86		
21,10	21,13		
21,28	21,20		
21,32	21,34		
21,63	21,45		
21,76	21,74	C4-BT	
-	21,84		
-	21,93		
22,08	22,15		
22,31	22,63		
-	22,79		
23,02	23,13	DBT	
23,49	23,35	C6-BT	
-	23,54		
-	23,64		
-	23,80		
-	23,93		
24,03	24,07		
24,15	24,20	4-MDBT	
24,34	24,39	3+2-MDBT	

**Tabla N° A.1.** Compuestos organosulfurados identificados mediante cromatografía de gases, empleando un detector específico de quimioluminiscencia (SCD). (Continuación)

Tiempo de retención patrón (min)	Tiempo de retención diésel mediano (min)	Compuestos organosulfurados	Estructura molecular
24,45	24,48	C7-BT	
24,57	24,61	1-MDBT	
-	24,73	C1-DBT	
-	24,83		
-	24,93		
25,09	25,09	4-EDBT	
25,20	25,19	4,6-DMDBT	
25,34	25,32	2,4-DMDBT	
25,41	25,40	2,6-DMDBT	
25,58	25,55	3,6-DMDBT	
25,65	25,63	3,7-DMDBT	
25,76	25,76	1,4-DMDBT	
25,98	25,93	1,3-DMDBT	
26,06	26,02	1,2-DMDBT	
26,35	26,29	C3-DBT	



**Figura N° A.1.** Curva de calibración utilizada para determinar la concentración de azufre en las muestras (Fuente propia).

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

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

$$y = 8,1655x + 3600$$

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

Ejemplo: Muestra DB2, diésel hidrotratado empleando el catalizador en base a CoMo a 300°C y 600 psi de hidrógeno, el área total del cromatograma obtenida a través de la integración es 7238 (µ.a) entonces empleando la ecuación anterior se obtiene la concentración de azufre en (ppm):

$$x = \frac{(7238 - 3600)}{8,1655} = 445 \text{ ppm}$$

Por lo tanto la concentración final en azufre total para la muestra de diésel hidrotratado DB2 será de 445 ppm.

**APÉNDICE A.2.** Concentraciones de azufre total, por familias de compuestos organosulfurados y compuestos refractarios.

**Tabla N° A.2.1** Concentración de azufre total y por familias de compuestos organosulfurados remanentes en los productos de reacción empleando los catalizadores evaluados (Fuente propia).

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión (psi)</b>	<b>fBT (ppm S)</b>	<b>fDBT (ppm S)</b>	<b>Total (ppm S)</b>
<b>Diésel</b>	-	-	552	575	1127
CoMo	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>227</b>	<b>218</b>	<b>445</b>
	320	600	307	293	601
	300	800	327	318	644
	320	800	253	281	534
NiMo	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>124</b>	<b>111</b>	<b>235</b>
	320	600	347	332	679
	300	800	372	340	712
	320	800	313	316	629
NiW	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>355</b>	<b>308</b>	<b>663</b>
	320	600	373	353	726
	300	800	436	405	841
	320	800	384	394	778
KF757	300	600	198	196	394
	320	600	151	155	305
	300	800	-	-	-
	<b>320</b>	<b>800</b>	<b>25</b>	<b>36</b>	<b>61</b>
CoNiMo	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>195</b>	<b>153</b>	<b>348</b>
	320	600	283	243	526
	300	800	429	415	844
	320	800	349	340	689
NiFeMo	300	600	436	404	840
	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>368</b>	<b>349</b>	<b>717</b>
	300	800	470	396	866
	320	800	424	412	836
CoFeMo	300	600	391	441	832
	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>356</b>	<b>319</b>	<b>675</b>
	300	800	465	455	920
	320	800	384	448	832
KF905	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>111</b>	<b>145</b>	<b>256</b>
	320	600	189	213	402
	300	800	218	262	480
	320	800	114	169	283

**Tabla N° A.2.2** Concentración de compuestos organosulfurados refractarios remanentes en los productos de reacción empleando los catalizadores evaluados (Fuente propia).

Muestra	T (°C)	P (psi)	DBT	MDBT			DMDBT		
				4	3+2	1	4,6	2,4	2,6
<b>Diésel</b>	-	-	193	155	92	22	24	12	31
CoMo	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>69</b>	<b>60</b>	<b>34</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>12</b>
	320	600	95	81	48	10	12	7	16
	300	800	107	92	39	13	14	8	19
NiMo	320	800	87	79	42	11	12	6	16
	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>36</b>	<b>31</b>	<b>18</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>6</b>
	320	600	108	90	53	11	14	7	19
NiW	300	800	116	95	55	12	14	8	18
	320	800	105	85	49	11	14	7	18
	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>104</b>	<b>88</b>	<b>51</b>	<b>11</b>	<b>13</b>	<b>6</b>	<b>17</b>
KF757	320	600	116	97	57	11	15	8	20
	300	800	130	110	64	13	17	9	23
	320	800	126	107	60	14	17	9	22
	300	600	62	57	28	7	9	5	11
CoNiMo	320	600	47	45	23	6	7	4	9
	300	800	No evaluado						
	<b>320</b>	<b>800</b>	<b>11</b>	<b>15</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>
NiFeMo	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>70</b>	-	<b>18</b>	<b>11</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>8</b>
	320	600	81	67	39	9	4	3	2
	300	800	138	116	67	15	16	7	22
	320	800	115	95	53	12	14	8	19
CoFeMo	300	600	134	111	64	15	16	9	22
	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>118</b>	<b>96</b>	<b>55</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
	300	800	106	90	54	12	13	8	22
KF905	320	800	138	111	64	15	16	9	22
	300	600	142	124	70	15	18	10	25
	<b>320</b>	<b>600</b>	<b>118</b>	<b>117</b>	-	<b>13</b>	<b>15</b>	<b>8</b>	<b>20</b>
	300	800	148	127	73	15	18	10	25
KF905	320	800	146	126	69	16	19	10	25
	<b>300</b>	<b>600</b>	<b>41</b>	<b>47</b>	<b>19</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	<b>9</b>
	320	600	63	64	31	8	10	5	13
	300	800	76	82	37	9	12	6	16
	320	800	47	56	22	5	9	4	11

**APÉNDICE A.3.** Concentración en azufre para las reacciones en las que se modifican las condiciones de reacción empleando el catalizador más activo.

**Tabla N° A.3.1** Concentración de azufre total y por familias de compuestos organosulfurados remanentes en los productos de reacción empleando el catalizador en base a NiMo (Fuente propia).

Temperatura (°C)	Presión (psi)	Masa de catalizador (mg)	Tiempo de reacción (h)	fBT (ppm S)	fDBT (ppm S)	Total (ppm S)
<b>Variación de la temperatura y presión de hidrógeno</b>						
<b>300</b>	<b>400</b>	100	4	<b>228</b>	<b>213</b>	<b>441</b>
280	600			333	287	620
<b>Variación de la masa de catalizador</b>						
300	400	<b>25</b>	4	<b>432</b>	<b>382</b>	<b>814</b>
		50		404	324	728
		200		227	214	441
<b>Variación del tiempo de reacción</b>						
300	400	25	<b>2</b>	<b>450</b>	<b>297</b>	<b>747</b>
			6	495	316	811
			8	474	334	808
			10	510	358	868

**Tabla N° A.3.2** Concentración de compuestos organosulfurados refractarios remanentes en los productos de reacción empleando el catalizador en base a NiMo (Fuente propia).

T (°C)	P (psi)	Masa de catalizador (mg)	Tiempo de reacción (h)	DBT	MDBT			DMDBT		
					4	3+2	1	4,6	2,4	2,6
<b>Variación de la temperatura y presión de hidrógeno</b>										
<b>300</b>	<b>400</b>	100	4	<b>71</b>	<b>59</b>	<b>35</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>12</b>
280	600			95	81	48	9	12	7	16
<b>Variación de la masa de catalizador</b>										
300	400	25	4	133	103	60	13	16	8	20
		50		108	88	53	11	13	7	17
		200		73	59	34	8	9	5	11
<b>Variación del tiempo de reacción</b>										
300	400	25	2	103	78	47	12	11	7	15
			6	114	83	49	12	12	7	16
			8	119	88	52	13	13	8	17
			10	124	96	58	14	14	8	18

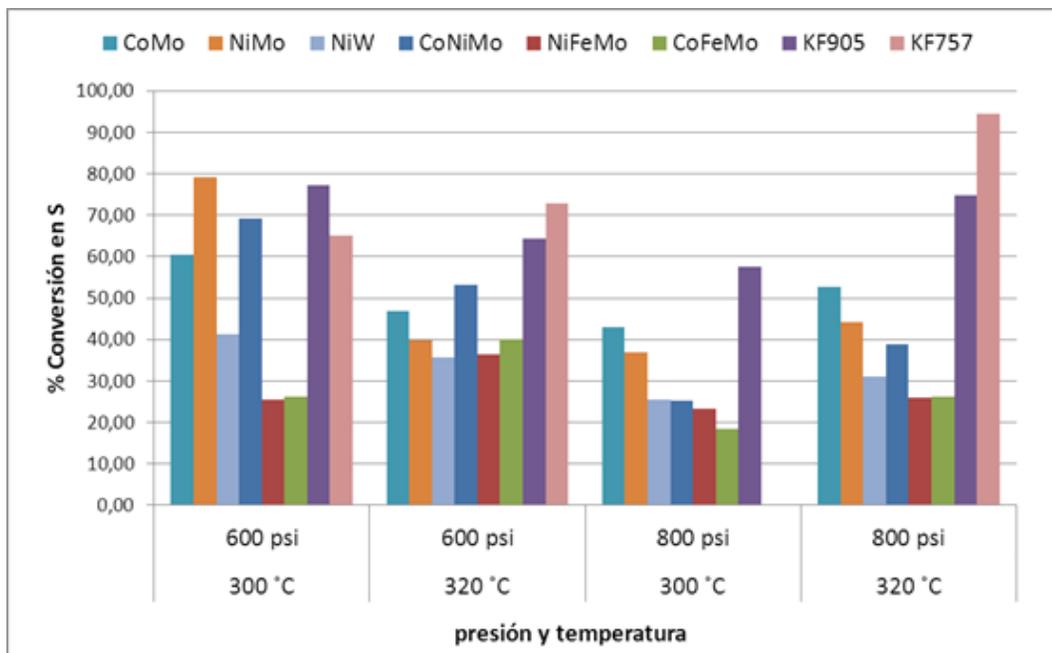
- La conversión evaluada en azufre total, por familias y por compuestos refractarios hacia las reacciones de HDS se determinó mediante la siguiente ecuación.

$$\%Conversion_s = \frac{ppmS_i - ppmS_f}{ppmS_i} * 100$$

En dónde: ppmSi es la concentración inicial de azufre, y ppmSf es la concentración final de azufre, ambas expresadas en ppm. Sustituyendo la concentración inicial del diésel mediano 1127 ppm y la concentración de azufre total de la muestra de diésel hidrotratado DB2 igual a 445 ppm en la ecuación anterior se obtiene la conversión en azufre total.

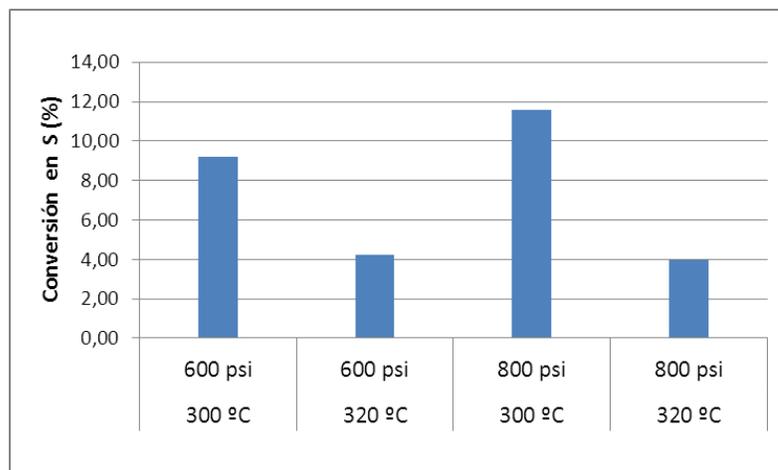
$$\%Conversion_s = \frac{1127 - 445}{1127} * 100 = 60 \%$$

En la Figura N° A.3.1 se muestra la conversión en azufre total para los catalizadores nacionales evaluados.



**Figura A.3.1.** Conversión en azufre total para todos los catalizadores evaluados (Fuente propia).

A continuación en la Figura A.3.2 se muestra la conversión en azufre total evaluada para la reacción de HDS sin catalizador.



**Figura A.3.2.** Conversión en la reacción HDS sin catalizador (Fuente propia)

- La actividad se relaciona con la capacidad del catalizador para aumentar la velocidad de las reacciones involucradas, se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$actividad = \frac{moles\ transformados\ (mol)}{tiempo\ (s) \times masa_{cat}(g)}$$

Donde *moles transformados (mol)*, representan los moles de azufre transformados, *tiempo (s)* es el tiempo de reacción y *masa<sub>cat</sub>(g)* es la masa de catalizador empleado. La actividad de la muestra de diésel hidrotratada DB2 se muestra a continuación, considerando 29,91 g de diésel, el tiempo de reacción el cual fue 4 horas, es decir 14400 segundos y la masa de catalizador fue 101,2 mg: Los moles transformados se calculan de la siguiente manera

$$Moles\ transformados = \frac{masa_{diesel} * \frac{(ppms_{inicial} - ppms_{final})}{10000}}{32}$$

$$Moles\ transformados = \frac{29,91 * \frac{(1127 - 445)}{10000}}{32} = 0,0416\ mol$$

Actividad obtenida para la muestra de diésel hidrotratada DB2.

$$a = \frac{0,0416\ mol}{(0.1012\ g \times 14400\ seg)} = 4,40 \times 10^{-5}\ mol/g * s$$

**APÉNDICE A.4.** Cálculo de la ponderación de los efectos empleando el método de diseño de experimentos  $2^{k!}$ .

Se considera la matriz 4x4 para determinar el efecto de las variables de operación sobre la actividad en azufre total empleando el catalizador en base a CoMo.

**Tabla N° A.4.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	T	P	TxP
1	300	600	4,40E-05	-	-	+
2	320	600	3,31E-05	+	-	-
3	300	800	3,11E-05	-	+	-
4	320	800	3,85E-05	+	+	+

$$T = \frac{-x_1 + x_2 - x_3 + x_4}{4} = \frac{-4,40E^5 + 3,31E^5 - 3,11E^5 + 3,85E^5}{4} = -1,70E^{-6}$$

$$P = \frac{-x_1 - x_2 + x_3 + x_4}{4} = \frac{-4,40E^5 - 3,31E^5 + 3,11E^5 + 3,85E^5}{4} = -3,71E^{-6}$$

$$TxP = \frac{x_1 - x_2 - x_3 + x_4}{4} = \frac{4,40E^5 - 3,31E^5 - 3,11E^5 + 3,85E^5}{4} = 9,15E^{-6}$$

**APÉNDICE B.** Analisis de azufre, cromatograma de las muestras hidrotratadas empleando cada catalizador evaluado a las mejores condiciones de reacción.

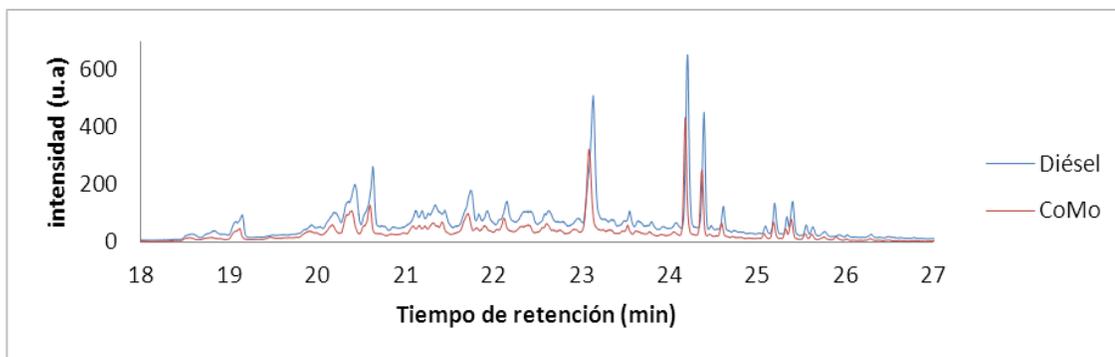


Figura N° B.1. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador en base a CoMo (Fuente propia).

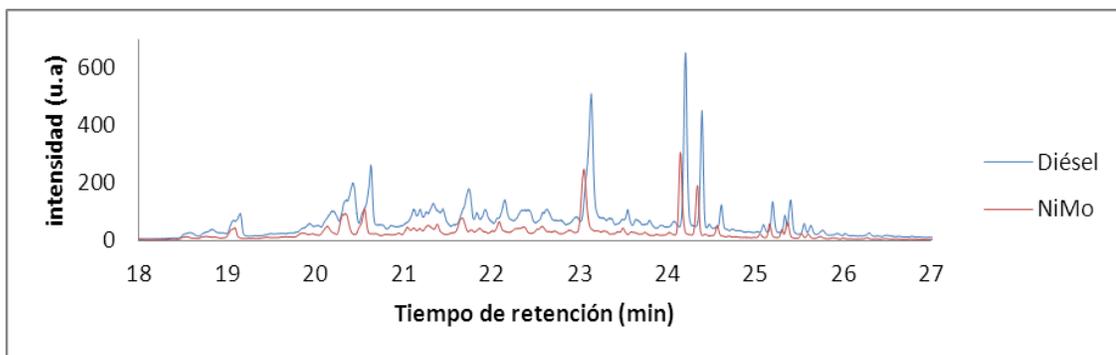


Figura N° B.2. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador en base a NiMo (Fuente propia).

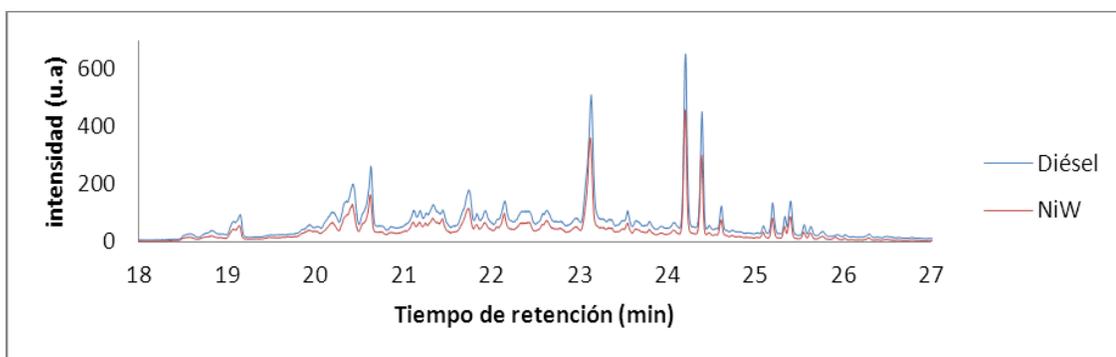


Figura N° B.3. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador en base a NiW (Fuente propia).

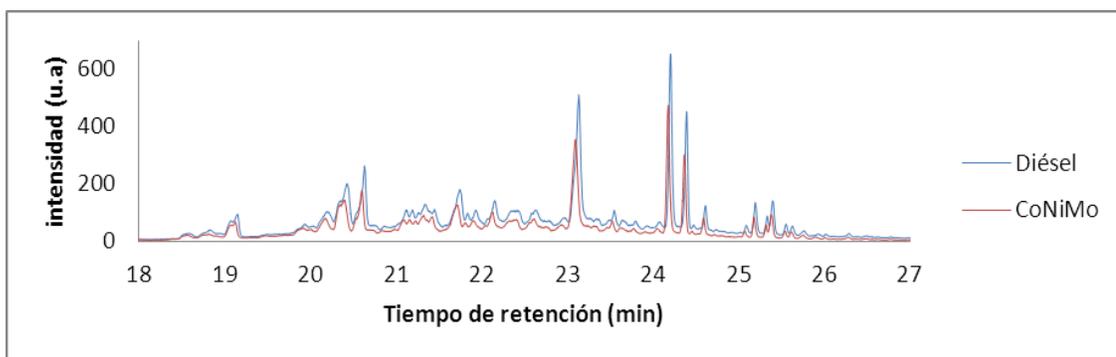


Figura N° B.4. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador en base a CoNiMo (Fuente propia).

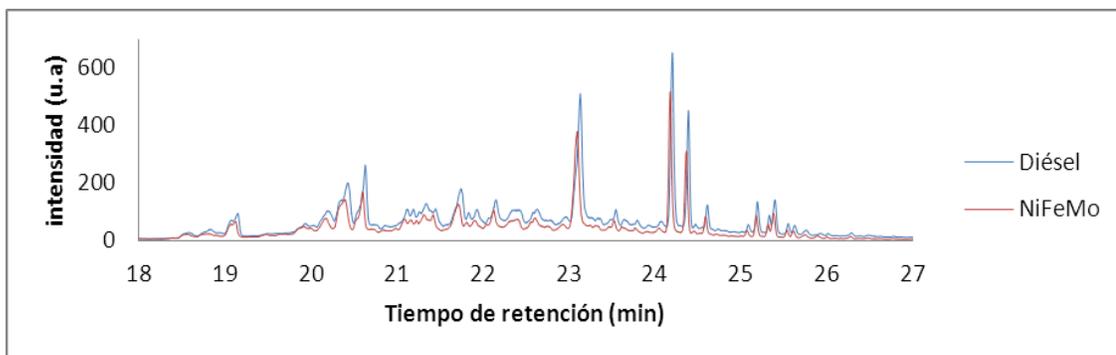


Figura N° B.5. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador en base a NiFeMo (Fuente propia).

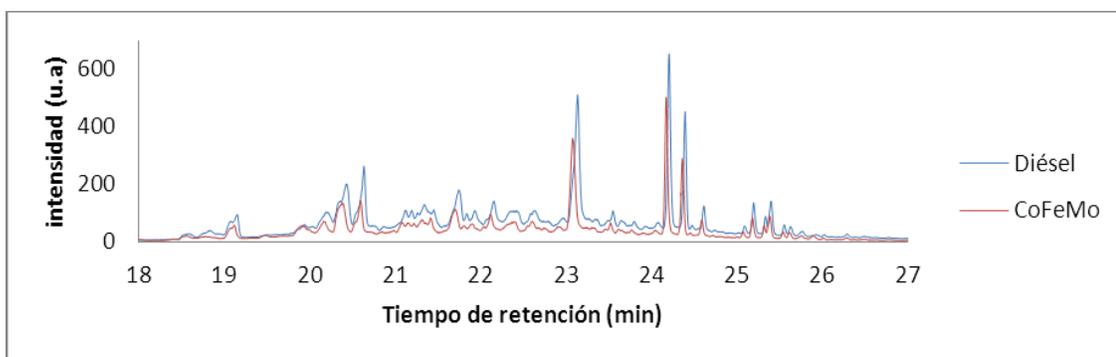


Figura N° B.6. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador en base a CoFeMo (Fuente propia).

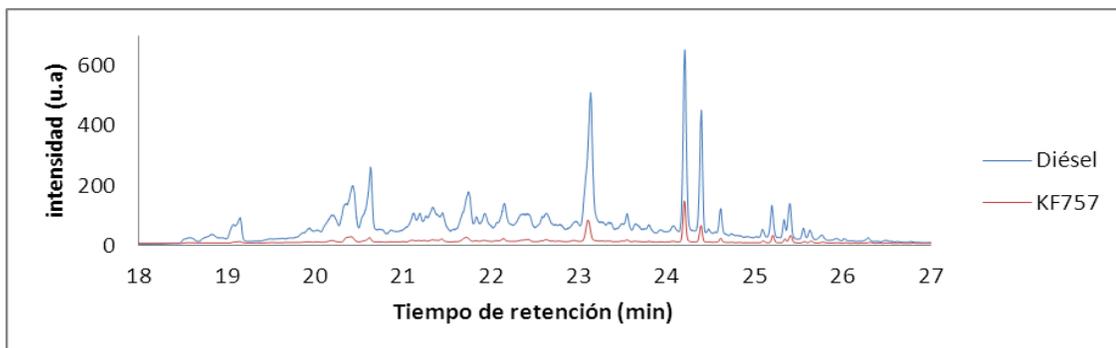


Figura N° B.7. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador comercial en base a CoMo KF757 (Fuente propia).

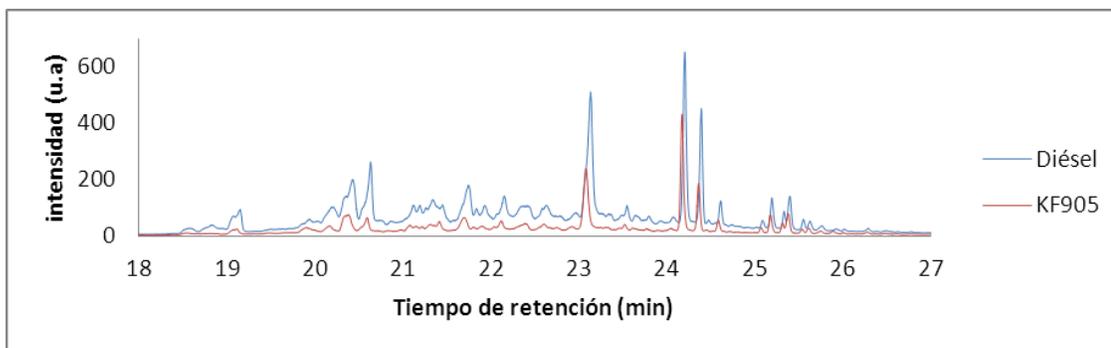


Figura N° B.8. Cromatograma correspondiente a la muestra de diésel y a la muestra hidrotratada con el catalizador comercial en base a CoNiMo KF905 (Fuente propia).

## APÉNDICE C. Resultados, Actividad y evaluación de los efectos método 2<sup>K1</sup>

**APÉNDICE C.1** Actividad evaluada en HDS y resultados del Método 2<sup>k1</sup> (matriz 4x4) influencia de la temperatura y presión, para cada catalizador individualmente (Fuente propia).

**Apéndice C.1.1** Evaluación de los efectos empleando el catalizador en base a CoMo.

**Tabla N° C.1.1.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
2B	300	600	4,40E-05	Promedio	<b>3,67E-05</b>
1B	320	600	3,31E-05	T	-1,70E-06
4B	300	800	3,11E-05	P	-3,71E-06
3B	320	800	3,85E-05	TxP	9,15E-06

**Tabla N° C.1.1.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>BT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
2B	300	600	2,0982E-05	Promedio	<b>1,76E-05</b>
1B	320	600	1,5318E-05	T	-3,78E-07
4B	300	800	1,4500E-05	P	-1,20E-06
3B	320	800	1,9409E-05	TxP	5,29E-06

**Tabla N° C.1.1.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>DBT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
2B	300	600	2,2980E-05	Promedio	<b>1,91E-05</b>
1B	320	600	1,7727E-05	T	-1,36E-06
4B	300	800	1,6587E-05	P	-2,50E-06
3B	320	800	1,9118E-05	TxP	3,89E-06

**Tabla N° C.1.1.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2B	300	600	7,9699E-06	Promedio	<b>6,67E-06</b>
1B	320	600	6,2175E-06	T	-2,07E-07
4B	300	800	5,5701E-06	P	-8,54E-07
3B	320	800	6,9085E-06	TxP	1,55E-06

**Tabla N° C.1.1.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para 4-MDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2B	300	600	6,1315E-06	Promedio	<b>4,95E-06</b>
1B	320	600	4,6421E-06	T	-3,00E-07
4B	300	800	4,0632E-06	P	-8,79E-07
3B	320	800	4,9532E-06	TxP	1,19E-06

**Tabla N° C.1.1.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2B	300	600	9,9293E-07	Promedio	<b>8,12E-07</b>
1B	320	600	7,8101E-07	T	-5,04E-08
4B	300	800	6,8142E-07	P	-1,50E-07
3B	320	800	7,9257E-07	TxP	1,62E-07

**Apéndice C.1.2.** Evaluación de los efectos empleando el catalizador en base a NiMo.**Tabla N° C.1.2.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6B	300	600	5,76E-05	Promedio	<b>3,60E-05</b>
5B	320	600	2,87E-05	T	-1,23E-05
8B	300	800	2,67E-05	P	-1,42E-05
7B	320	800	1,81E-05	TxP	1,66E-05

**Tabla N° C.1.2.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>BT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6B	300	600	2,7615E-05	Promedio	<b>1,68E-05</b>
5B	320	600	1,3080E-05	T	-5,62E-06
8B	300	800	1,1590E-05	P	-7,11E-06
7B	320	800	1,4892E-05	TxP	8,92E-06

**Tabla N° C.1.2.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>DBT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6B	300	600	2,9917E-05	Promedio	<b>1,92E-05</b>
5B	320	600	1,5559E-05	T	-6,62E-06
8B	300	800	1,5068E-05	P	-7,11E-06
7B	320	800	1,6181E-05	TxP	7,74E-06

**Tabla N° C.1.2.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6B	300	600	1,0111E-05	Promedio	<b>6,51E-06</b>
5B	320	600	5,4700E-06	T	-2,04E-06
8B	300	800	4,9490E-06	P	-2,56E-06
7B	320	800	5,5193E-06	TxP	2,61E-06

**Tabla N° C.1.2.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4-MDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6B	300	600	8,0222E-06	Promedio	<b>5,10E-06</b>
5B	320	600	4,1560E-06	T	-1,69E-06
8B	300	800	3,8717E-06	P	-1,98E-06
7B	320	800	4,3535E-06	TxP	2,17E-06

**Tabla N° C.1.2.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6B	300	600	1,2810E-06	Promedio	<b>8,35E-07</b>
5B	320	600	6,9081E-07	T	-2,93E-07
8B	300	800	6,8293E-07	P	-3,01E-07
7B	320	800	6,8654E-07	TxP	2,97E-07

**Apéndice C.1.3.** Evaluación de los efectos empleando el catalizador en base a NiW.**Tabla N° C.1.3.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
10B	300	600	2,97E-05	Promedio	<b>2,38E-05</b>
9B	320	600	2,61E-05	T	-5,57E-07
12B	300	800	1,85E-05	P	-8,09E-06
11B	320	800	2,10E-05	TxP	3,04E-06

**Tabla N° C.1.3.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la  $f_{BT}$ 

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10B	300	600	1,2575E-05	Promedio	<b>1,05E-05</b>
9B	320	600	1,1622E-05	T	8,26E-07
12B	300	800	7,5105E-06	P	-3,29E-06
11B	320	800	1,0114E-05	TxP	1,78E-06

**Tabla N° C.1.3.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la  $f_{DBT}$ 

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10B	300	600	1,7074E-05	Promedio	<b>1,34E-05</b>
9B	320	600	1,4432E-05	T	-1,37E-06
12B	300	800	1,1006E-05	P	-4,80E-06
11B	320	800	1,0910E-05	TxP	1,27E-06

**Tabla N° C.1.3.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10B	300	600	5,6902E-06	Promedio	<b>4,70E-06</b>
9B	320	600	4,9853E-06	T	-4,01E-07
12B	300	800	4,1081E-06	P	-1,28E-06
11B	320	800	4,0112E-06	TxP	3,04E-07

**Tabla N° C.1.3.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4-MDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10B	300	600	4,3153E-06	Promedio	<b>3,48E-06</b>
9B	320	600	3,8081E-06	T	-2,63E-07
12B	300	800	2,8994E-06	P	-1,17E-06
11B	320	800	2,8800E-06	TxP	2,44E-07

**Tabla N° C.1.3.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10B	300	600	7,4974E-07	Promedio	<b>5,82E-07</b>
9B	320	600	6,2299E-07	T	-9,40E-08
12B	300	800	5,0909E-07	P	-2,08E-07
11B	320	800	4,4782E-07	TxP	3,27E-08

**Apéndice C.1.4.** Evaluación de los efectos empleando el catalizador en base a CoNiMo

**Tabla N° C.1.4.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2T	300	600	5,03E-05	Promedio	<b>3,35E-05</b>
1T	320	600	3,81E-05	T	-1,56E-06
4T	300	800	1,83E-05	P	-2,14E-05
3T	320	800	2,73E-05	TxP	1,06E-05

**Tabla N° C.1.4.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>BT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2T	300	600	2,3041E-05	Promedio	<b>1,51E-05</b>
1T	320	600	1,6710E-05	T	-8,33E-07
4T	300	800	7,9368E-06	P	-9,61E-06
3T	320	800	1,2601E-05	TxP	5,50E-06

**Tabla N° C.1.4.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>DBT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2T	300	600	2,7161E-05	Promedio	<b>1,82E-05</b>
1T	320	600	2,0789E-05	T	-9,98E-07
4T	300	800	1,0305E-05	P	-1,15E-05
3T	320	800	1,4682E-05	TxP	5,37E-06

**Tabla N° C.1.4.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2T	300	600	7,9595E-06	Promedio	<b>5,85E-06</b>
1T	320	600	6,9927E-06	T	1,74E-07
4T	300	800	3,5706E-06	P	-3,25E-06
3T	320	800	4,8856E-06	TxP	1,14E-06

**Tabla N° C.1.4.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4-MDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2T	300	600	9,9893E-06	Promedio	<b>5,45E-06</b>
1T	320	600	5,5105E-06	T	-1,64E-06
4T	300	800	2,5511E-06	P	-4,60E-06
3T	320	800	3,7584E-06	TxP	2,84E-06

**Tabla N° C.1.4.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
2T	300	600	1,1796E-06	Promedio	<b>8,12E-07</b>
1T	320	600	9,1205E-07	T	-7,26E-08
4T	300	800	5,1621E-07	P	-4,68E-07
3T	320	800	6,3865E-07	TxP	1,95E-07

**Apéndice C.1.5.** Evaluación de los efectos empleando el catalizador en base a NiFeMo.**Tabla N° C.1.5.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6T	300	600	1,88E-05	Promedio	<b>2,01E-05</b>
5T	320	600	2,60E-05	T	4,45E-06
8T	300	800	1,69E-05	P	-4,67E-06
7T	320	800	1,86E-05	TxP	-2,77E-06

**Tabla N° C.1.5.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>BT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6T	300	600	7,6089E-06	Promedio	<b>8,17E-06</b>
5T	320	600	1,1640E-05	T	3,43E-06
8T	300	800	5,3036E-06	P	-2,90E-06
7T	320	800	8,1421E-06	TxP	-5,97E-07

**Tabla N° C.1.5.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>DBT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6T	300	600	1,1126E-05	Promedio	<b>1,19E-05</b>
5T	320	600	1,4320E-05	T	9,97E-07
8T	300	800	1,1585E-05	P	-1,74E-06
7T	320	800	1,0386E-05	TxP	-2,20E-06

**Tabla N° C.1.5.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6T	300	600	3,8386E-06	Promedio	<b>4,42E-06</b>
5T	320	600	4,7877E-06	T	-6,05E-07
8T	300	800	5,6124E-06	P	2,20E-07
7T	320	800	3,4537E-06	TxP	-1,55E-06

**Tabla N° C.1.5.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4-MDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6T	300	600	2,8749E-06	Promedio	<b>3,36E-06</b>
5T	320	600	3,7219E-06	T	-3,66E-07
8T	300	800	4,2075E-06	P	1,19E-07
7T	320	800	2,6275E-06	TxP	-1,21E-06

**Tabla N° C.1.5.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
6T	300	600	5,3520E-07	Promedio	<b>6,13E-07</b>
5T	320	600	6,6331E-07	T	-2,63E-08
8T	300	800	7,1740E-07	P	2,78E-08
7T	320	800	5,3661E-07	TxP	-1,54E-07

**Apéndice C.1.6.** Evaluación de los efectos empleando el catalizador en base a CoFeMo.**Tabla N° C.1.6.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
10T	300	600	1,88E-05	Promedio	<b>1,97E-05</b>
9T	320	600	2,86E-05	T	7,79E-06
12T	300	800	1,28E-05	P	-7,94E-06
11T	320	800	1,86E-05	TxP	-1,99E-06

**Tabla N° C.1.6.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>BT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
10T	300	600	1,0268E-05	Promedio	<b>9,64E-06</b>
9T	320	600	1,2296E-05	T	3,67E-06
12T	300	800	5,3397E-06	P	-3,29E-06
11T	320	800	1,0654E-05	TxP	1,64E-06

**Tabla N° C.1.6.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>DBT</sub>

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
10T	300	600	8,5021E-06	Promedio	<b>1,00E-05</b>
9T	320	600	1,6227E-05	T	4,10E-06
12T	300	800	7,4516E-06	P	-4,67E-06
11T	320	800	7,9351E-06	TxP	-3,62E-06

**Tabla N° C.1.6.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10T	300	600	3,2200E-06	Promedio	<b>3,43E-06</b>
9T	320	600	4,7586E-06	T	8,34E-07
12T	300	800	2,7993E-06	P	-1,13E-06
11T	320	800	2,9290E-06	TxP	-7,05E-07

**Tabla N° C.1.6.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4-MDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10T	300	600	1,9518E-06	Promedio	<b>1,96E-06</b>
9T	320	600	2,3568E-06	T	2,47E-07
12T	300	800	1,7142E-06	P	-3,96E-07
11T	320	800	1,8026E-06	TxP	-1,58E-07

**Tabla N° C.1.6.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

Muestra	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
				Promedio	
10T	300	600	4,0106E-07	Promedio	<b>4,32E-07</b>
9T	320	600	5,9721E-07	T	6,84E-08
12T	300	800	3,9361E-07	P	-1,35E-07
11T	320	800	3,3425E-07	TxP	-1,28E-07

**APÉNDICE C.2** Resultados del Método 2<sup>k1</sup> (matriz 8x8) evaluación de la temperatura de reacción, presión de hidrógeno y composición de la fase activa del catalizador, para la comparación de pares de catalizadores.

Este análisis fue realizado de la misma manera considerando comparaciones de pares de catalizadores según el siguiente criterio: Efecto del Co y Ni como promotores en catalizadores en base a Mo, efecto del Mo y W como sitio activo en catalizadores promovidos con Ni, efecto de la incorporación de Co o Ni como segundo metal promotor a catalizadores bimetalicos en base a CoMo y NiMo, efecto de la adición de hierro como segundo metal promotor a catalizadores bimetalicos en base a CoMo y NiMo y por ultimo efecto del Co y Ni como promotores en catalizadores en base a FeMo. A continuación se muestra un solo ejemplo de las matrices obtenidas para el caso de la comparación de los catalizadores en base a CoMo y NiMo.

**Apéndice C.2.1** Evaluación de temperatura, presión y comparación de catalizadores CoMo-NiMo (Fuente propia).

**Tabla N° C.2.1.1** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

CoMo-NiMo	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
DB2	300	600	4,3950E-05	Promedio	3,63E-05
DB1	320	600	3,3098E-05	T	-6,98E-06
DB4	300	800	3,1085E-05	P	-8,96E-06
DB3	320	800	3,8536E-05	C	-6,64E-07
DB6	300	600	5,7551E-05	TXP	1,29E-05
DB5	320	600	2,8670E-05	TXC	-5,28E-06
BD8	300	800	2,6709E-05	PXC	-5,25E-06
DB7	320	800	3,1084E-05	TXPXC	3,74E-06

**Tabla N° C.2.1.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>BT</sub>

CoMo-NiMo	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
DB2	300	600	2,0982E-05	Promedio	1,72E-05
DB1	320	600	1,5318E-05	T	-3,00E-06
DB4	300	800	1,4500E-05	P	-4,15E-06
DB3	320	800	1,9409E-05	C	-7,58E-07
DB6	300	600	2,7615E-05	TXP	7,10E-06
DB5	320	600	1,3080E-05	TXC	-2,62E-06
BD8	300	800	1,1590E-05	PXC	-2,96E-06
DB7	320	800	1,4892E-05	TXPXC	1,82E-06

**Tabla N° C.2.1.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la f<sub>DBT</sub>

CoMo-NiMo	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
DB2	300	600	2,2980E-05	Promedio	1,91E-05
DB1	320	600	1,7727E-05	T	-3,99E-06
DB4	300	800	1,6587E-05	P	-4,81E-06
DB3	320	800	1,9118E-05	C	7,84E-08
DB6	300	600	2,9917E-05	TXP	5,81E-06
DB5	320	600	1,5559E-05	TXC	-2,63E-06
BD8	300	800	1,5068E-05	PXC	-2,31E-06
DB7	320	800	1,6181E-05	TXPXC	1,92E-06

**Tabla N° C.2.1.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

CoMo-NiMo	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
DB2	300	600	7,9699E-06	Promedio	6,59E-06
DB1	320	600	6,2175E-06	T	-1,12E-06
DB4	300	800	5,5701E-06	P	-1,71E-06
DB3	320	800	6,9085E-06	C	-1,54E-07
DB6	300	600	1,0111E-05	TXP	2,08E-06
DB5	320	600	5,4700E-06	TXC	-9,14E-07
BD8	300	800	4,9490E-06	PXC	-8,51E-07
DB7	320	800	5,5193E-06	TXPXC	5,30E-07

**Tabla N° C.2.1.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4-MDBT

CoMo-NiMo	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
DB2	300	600	6,1315E-06	Promedio	5,02E-06
DB1	320	600	4,6421E-06	T	-9,96E-07
DB4	300	800	4,0632E-06	P	-1,43E-06
DB3	320	800	4,9532E-06	C	1,53E-07
DB6	300	600	8,0222E-06	TXP	1,68E-06
DB5	320	600	4,1560E-06	TXC	-6,96E-07
BD8	300	800	3,8717E-06	PXC	-5,49E-07
DB7	320	800	4,3535E-06	TXPXC	4,92E-07

**Tabla N° C.2.1.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

CoMo-NiMo	Temperatura (°C)	Presión H <sub>2</sub> (psi)	Actividad (mol/gcat*tiempo)	Efectos (mol/gcat*tiempo)	
DB2	300	600	9,9293E-07	Promedio	8,24E-07
DB1	320	600	7,8101E-07	T	-1,72E-07
DB4	300	800	6,8142E-07	P	-2,26E-07
DB3	320	800	7,9257E-07	C	2,33E-08
DB6	300	600	1,2810E-06	TXP	2,29E-07
DB5	320	600	6,9081E-07	TXC	-1,21E-07
BD8	300	800	6,8293E-07	PXC	-7,56E-08
DB7	320	800	6,8654E-07	TXPXC	6,77E-08

**APÉNDICE C.3.** Continuación de los resultados, resumen de los resultados obtenidos para la comparación de catalizadores empleando el método  $2^{k1}$  (Fuente propia).

**Tabla N° C.3.1.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada en azufre total

Efecto (mol/gcat*seg)	NiMo-NiW	CoMo-CoNiMo	NiMo-CoNiMo	NiFeMo-CoFeMo	CoMo-CoFeMo	NiMo-NiFeMo
Promedio	2,99E-05	3,51E-05	3,47E-05	1,99E-05	2,82E-05	2,80E-05
T	-6,40E-06	-1,63E-06	-6,90E-06	6,12E-06	3,04E-06	-3,90E-06
P	-1,12E-05	-1,25E-05	-1,78E-05	-6,31E-06	-5,83E-06	-9,44E-06
C	-1,22E-05	-3,19E-06	-2,53E-06	-3,68E-07	-1,70E-05	-1,59E-05
TXP	9,83E-06	9,89E-06	1,36E-05	-2,38E-06	3,58E-06	6,93E-06
TXC	5,85E-06	7,27E-08	5,35E-06	1,67E-06	4,74E-06	8,35E-06
PXC	3,06E-06	-8,83E-06	-3,58E-06	-1,64E-06	-2,11E-06	4,77E-06
TXPXC	-6,79E-06	7,38E-07	-3,00E-06	3,87E-07	-5,57E-06	-9,70E-06

**Tabla N° C.3.2.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la  $f_{BT}$

Efecto (mol/gcat*seg)	NiMo-NiW	CoMo-CoNiMo	NiMo-CoNiMo	NiFeMo-CoFeMo	CoMo-CoFeMo	NiMo-NiFeMo
Promedio	1,36E-05	1,63E-05	1,59E-05	8,91E-06	1,36E-05	1,25E-05
T	-2,40E-06	2,28E-07	-2,39E-06	-8,96E-07	6,33E-07	-4,53E-06
P	-5,20E-06	-5,40E-06	-8,36E-06	-3,09E-06	-2,24E-06	-5,00E-06
C	-6,34E-06	-2,48E-06	-1,72E-06	1,47E-06	-7,91E-06	-8,62E-06
TXP	5,35E-06	-1,05E-07	1,71E-06	2,13E-06	4,48E-06	4,76E-06
TXC	3,22E-06	6,05E-07	3,22E-06	2,54E-06	1,01E-06	1,09E-06
PXC	1,91E-06	-4,21E-06	-1,25E-06	-1,92E-07	-1,04E-06	2,10E-06
TXPXC	-3,57E-06	-5,39E-06	-7,21E-06	1,54E-06	-8,08E-07	-4,16E-06

**Tabla N° C.3.3.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para la  $f_{DBT}$

Efecto (mol/gcat*seg)	NiMo-NiW	CoMo-CoNiMo	NiMo-CoNiMo	NiFeMo-CoFeMo	CoMo-CoFeMo	NiMo-NiFeMo
Promedio	1,71E-05	1,87E-05	1,95E-05	1,09E-05	1,46E-05	1,63E-05
T	-3,51E-06	-1,81E-07	-2,33E-06	-2,31E-06	-2,49E-06	-3,32E-06
P	-7,62E-06	-6,99E-06	-1,10E-05	-3,20E-06	-3,59E-06	-6,09E-06
C	-7,49E-06	-8,69E-07	-2,61E-06	-1,83E-06	-9,07E-06	-8,99E-06
TXP	4,02E-06	-7,41E-07	6,96E-07	3,15E-06	4,00E-06	4,48E-06
TXC	2,14E-06	1,18E-06	3,33E-06	-1,31E-06	-1,13E-06	2,33E-06
PXC	2,82E-06	-4,49E-06	-5,23E-07	-1,47E-06	-1,08E-06	4,35E-06
TXPXC	-2,75E-06	-4,63E-06	-6,07E-06	9,54E-07	1,06E-07	-2,28E-06

**Tabla N° C.3.4.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el DBT

Efecto (mol/gcat*seg)	NiMo-NiW	CoMo-CoNiMo	NiMo-CoNiMo	NiFeMo-CoFeMo	CoMo-CoFeMo	NiMo-NiFeMo
Promedio	5,61E-06	6,26E-06	6,18E-06	3,92E-06	5,05E-06	5,47E-06
T	-1,22E-06	-1,91E-07	-1,10E-06	-4,99E-08	-4,56E-07	-7,15E-07
P	-1,92E-06	-2,05E-06	-2,90E-06	-4,53E-07	-9,90E-07	-1,17E-06
C	-1,81E-06	-8,14E-07	-6,60E-07	-9,96E-07	-3,24E-06	-2,09E-06
TXP	1,45E-06	2,02E-07	7,32E-07	1,19E-06	1,19E-06	2,08E-06
TXC	8,17E-07	1,64E-08	9,31E-07	-6,55E-07	-2,49E-07	1,32E-06
PXC	6,39E-07	-1,20E-06	-3,46E-07	-6,73E-07	-1,35E-07	1,39E-06
TXPXC	-1,15E-06	-1,34E-06	-1,87E-06	-3,60E-07	-3,56E-07	-5,26E-07

**Tabla N° C.3.5.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4-MDBT

Efecto (mol/gcat*seg)	NiMo-NiW	CoMo-CoNiMo	NiMo-CoNiMo	NiFeMo-CoFeMo	CoMo-CoFeMo	NiMo-NiFeMo
Promedio	4,29E-06	5,20E-06	5,28E-06	2,66E-06	3,45E-06	4,23E-06
T	-9,78E-07	6,68E-07	-2,82E-08	1,04E-07	-2,29E-07	-6,63E-07
P	-1,57E-06	-2,74E-06	-3,29E-06	-1,38E-07	-6,37E-07	-9,29E-07
C	-1,63E-06	5,05E-07	3,52E-07	-1,40E-06	-2,99E-06	-1,74E-06
TXP	1,21E-06	-8,27E-07	-3,35E-07	7,30E-07	7,18E-07	1,69E-06
TXC	7,14E-07	9,68E-07	1,66E-06	-2,62E-07	7,07E-08	1,03E-06
PXC	4,02E-07	-1,86E-06	-1,31E-06	-2,57E-07	2,41E-07	1,05E-06
TXPXC	-9,65E-07	-2,02E-06	-2,51E-06	-4,83E-07	-4,72E-07	-4,80E-07

**Tabla N° C.3.6.** Matriz de evaluación de efectos sobre la actividad evaluada para el 4,6-DMDBT

Efecto (mol/gcat*seg)	NiMo-NiW	CoMo-CoNiMo	NiMo-CoNiMo	NiFeMo-CoFeMo	CoMo-CoFeMo	NiMo-NiFeMo
Promedio	7,09E-07	8,12E-07	8,23E-07	5,22E-07	6,22E-07	7,24E-07
T	-1,94E-07	1,11E-08	-1,10E-07	-5,07E-08	-8,91E-08	-1,33E-07
P	-2,55E-07	-3,09E-07	-3,85E-07	-5,37E-08	-1,43E-07	-1,37E-07
C	-2,53E-07	-3,55E-10	-2,37E-08	-1,82E-07	-3,80E-07	-2,22E-07
TXP	1,65E-07	-1,67E-08	5,09E-08	1,11E-07	1,15E-07	2,26E-07
TXC	9,96E-08	6,15E-08	1,83E-07	-7,70E-08	-3,87E-08	1,60E-07
PXC	4,66E-08	-1,59E-07	-8,36E-08	-8,15E-08	7,38E-09	1,64E-07
TXPXC	-1,32E-07	-1,78E-07	-2,46E-07	-4,30E-08	-4,66E-08	-7,12E-08

**APÉNDICE C.4.** Actividad evaluada para las reacciones realizadas con el catalizador más activo variando las temperatura de reacción, presión de hidrógeno, la masa de catalizador y el tiempo de reacción.

**Tabla N° C.4.1.** Actividad evaluada en azufre total, por familias y compuestos temperatura de reacción y la presión de hidrógeno empleando 100 mg de catalizador durante 4 horas. (Fuente propia).

T (°C)	P (psi)	Familias		Compuestos Refractarios		
		BT	DBT	DBT	4 MDBT	4,6 MDBT
<b>300</b>	400	3,01E-05	4,88E-05	1,51E-05	1,31E-05	2,10E-06
<b>280</b>	600	1,94E-05	3,23E-05	1,09E-05	8,72E-06	1,44E-06

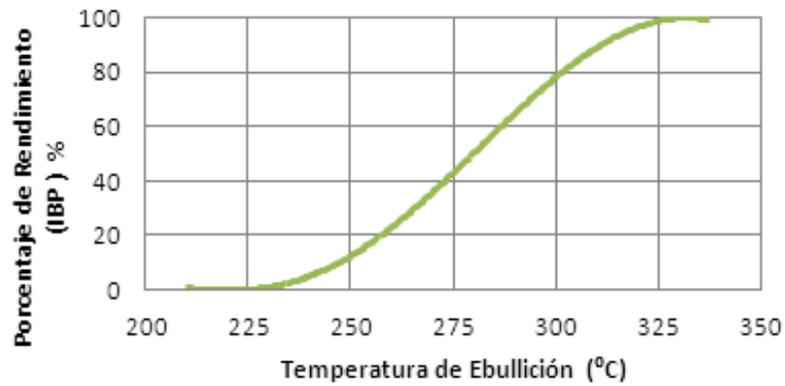
**Tabla N° C.4.2.** Actividad evaluada en azufre total, por familias y compuestos variando la masa del catalizador en base a NiMo durante 4 horas a 300 °C y 400 psi de hidrógeno(Fuente propia).

masa (mg)	Familias		Compuestos Refractarios		
	BT	DBT	DBT	4 MDBT	4,6 MDBT
<b>25</b>	3,01E-05	4,88E-05	1,51E-05	1,31E-05	2,10E-06
<b>50</b>	1,94E-05	3,23E-05	1,09E-05	8,72E-06	1,44E-06
<b>100</b>	2,06E-05	2,31E-05	7,75E-06	6,14E-06	9,91E-07
<b>200</b>	1,05E-05	1,16E-05	3,86E-06	3,08E-06	5,04E-07

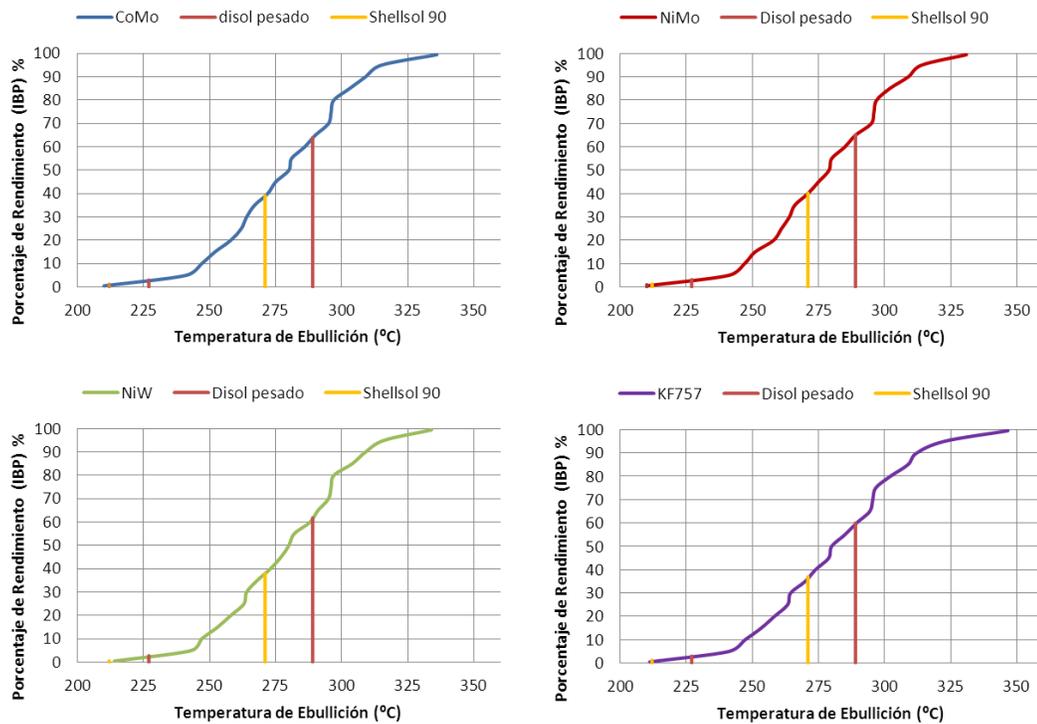
**Tabla N° C.4.3.** Actividad evaluada en azufre total, por familias y compuestos refractarios empleando 25 mg del catalizador en base a NiMo a 300 °C y 400 psi de hidrógeno variando el tiempo de reacción (Fuente propia).

Tiempo (h)	Familias		Compuestos Refractarios		
	BT	DBT	DBT	4 MDBT	4,6 MDBT
<b>2</b>	4,7892E-05	1,3996E-04	4,5138E-05	3,8766E-05	6,5635E-06
<b>4</b>	2,0600E-05	2,3078E-05	7,7470E-06	6,1387E-06	9,9103E-07
<b>6</b>	9,4283E-06	4,3445E-05	1,3176E-05	1,2182E-05	2,0603E-06
<b>8</b>	9,1553E-06	2,9636E-05	9,0625E-06	8,2709E-06	1,3864E-06
<b>10</b>	3,5299E-06	2,1302E-05	6,7023E-06	5,7905E-06	1,0484E-06

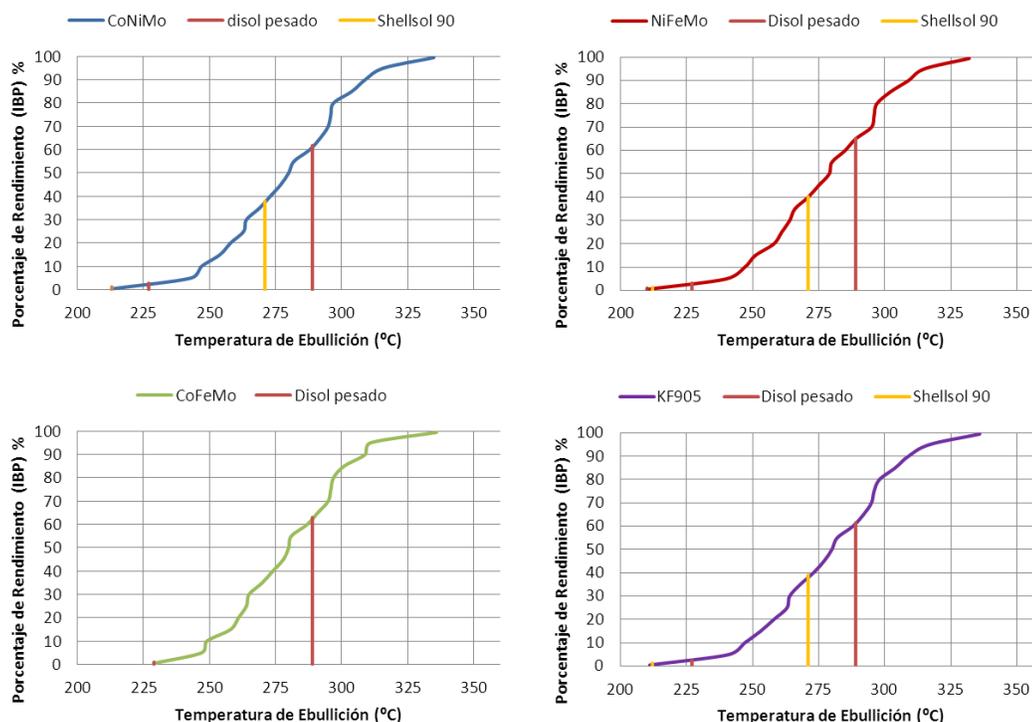
**APÉNDICE D.** Curvas de destilación simulada diésel mediano de la Refinería San Roque y de las muestras hidrotratadas empleando las mejores condiciones de reacción.



**Figura N° D.1.** Destilación simulada del diésel mediano (Fuente propia).



**Figura N° D.2.** Curvas de destilación simulada e intervalo de ebullición de los productos para las muestras hidrotratadas empleando catalizadores bimetálicos (Fuente propia).



**Figura N° D.3.** Curvas de destilación simulada e intervalo de ebullición de los productos para las muestras hidrotratadas empleando catalizadores trimetálicos (Fuente propia).

## APÉNDICE E. Cálculo del índice de cetanos (I.C) de la fracción de diésel mediano de la Refinería San Roque

A partir de la destilación simulada también se puede determinar el índice de cetanos que es un indicador de la calidad de la combustión del diésel según la norma ASTM D4737 se puede aplicar la ecuación D.1 utilizando las temperaturas a las que se destila el 10, el 50 y el 90 % de la fracción, la densidad y los coeficientes dados en la Tabla N° E.1.

$$IC_{4737} = a + b * T_{10N} + [c + d * B] * T_{50N} + [e - f * B] * T_{90N} + g [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + 107B + 60(B)^2 \quad (Ec.E1)$$

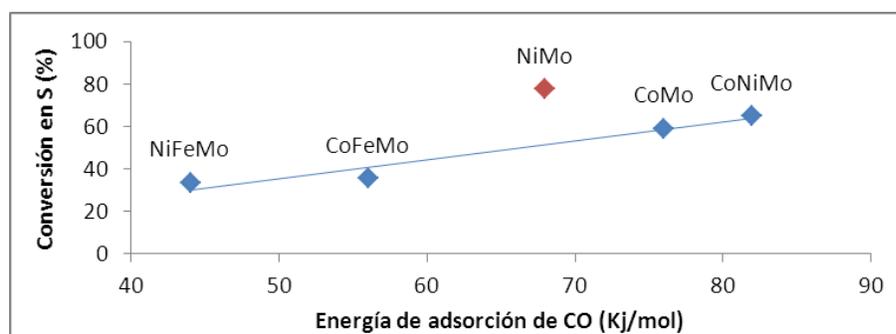
Dónde:  $T_{10N}$  es la temperatura a la que destila el 10% -215 °C,  $T_{50N}$  es la temperatura a la que destila el 50% -260 °C,  $T_{90N}$  es la temperatura a la que destila el 90% -310 °C y D corresponde a la densidad determinada a 15 °C (g/ml),

**Tabla N° E.1.** Coeficientes necesarios para calcular el índice de cetanos según la norma D4737.

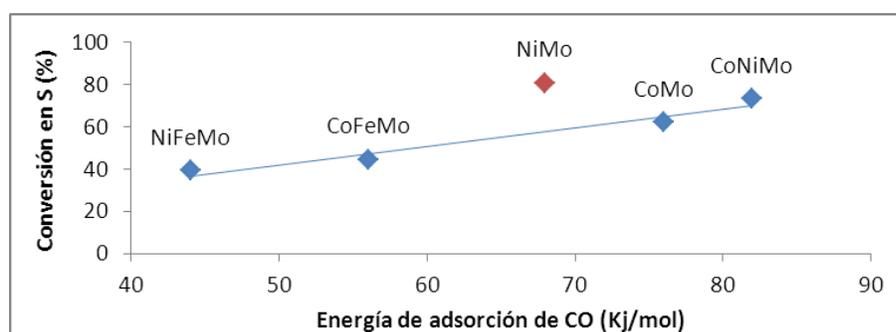
Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
<b>B</b>	$(\exp(-3,5*(D-0,85)))-1$	<b>d</b>	0,901
<b>A</b>	45,2	<b>e</b>	0,0523
<b>B</b>	0,0892	<b>f</b>	0,420
<b>c</b>	0,131	<b>g</b>	0,00049

**APÉNDICE F.** Energía de adsorción de CO en función de la conversión.

**APÉNDICE F.1.** Energía de adsorción sobre los sitios de Mo, en función de la conversión de la reacción de HDS de las familias y compuestos organosulfurados.



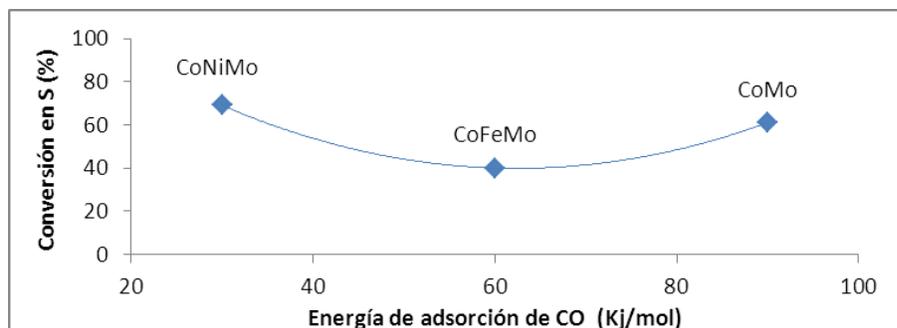
**Figura F.1.1.** Relación entre la conversión en azufre y la energía de adsorción sobre los sitios  $Mo_{4c}$  evaluada para la  $f_{BT}$  (Fuente propia).



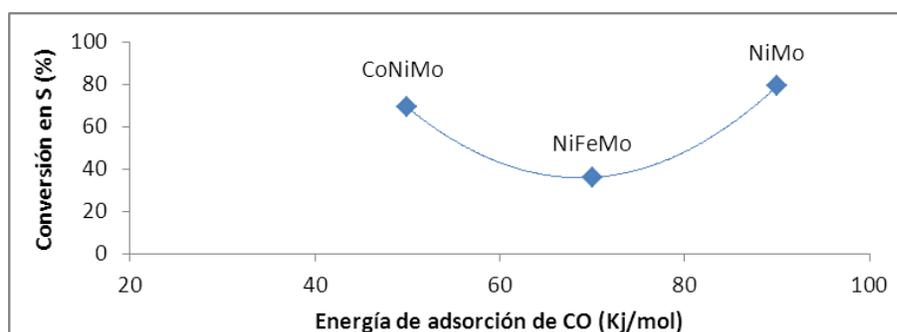
**Figura F.1.2.** Relación entre la conversión en azufre y la energía de adsorción sobre los sitios  $Mo_{4c}$  evaluada para la  $f_{DBT}$  (Fuente propia).

De la misma manera se puede señalar que el comportamiento observado para los compuestos organosulfurados refractarios es similar al comportamiento observado en azufre total y por familias.

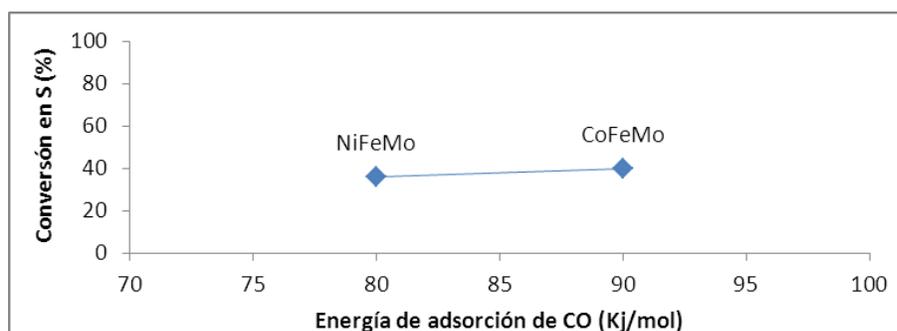
**APÉNDICE F.2.** Energía de adsorción sobre los sitios activos de Co, Ni y Fe en función de la conversión en azufre total de la reacción de HDS.



**Figura F.2.1.** Relación entre la conversión en azufre total y la energía de adsorción sobre los sitios de  $Co_{4c}$  (Fuente propia).



**Figura F.2.2.** Relación entre la conversión en azufre total y la energía de adsorción sobre los sitios de  $Ni_{4c}$  (Fuente propia).



**Figura F.2.3.** Relación entre la conversión en azufre total y la energía de adsorción sobre los sitios de Fe (Fuente propia).