



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“PREPARACION DE SOPORTES PARA
CATALIZADORES DE HIDRODESINTEGRACION
DE RESIDUOS”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
SERGIO MARTINEZ VARGAS



MÉXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta es una historia que no debes entender
Mucho menos de atraparla y hasta tratarla de ver
Esta es una historia que no debes de comprender
Pues no tiene ningún caso de comprender lo que no es
No tiene estructura ni tampoco está al revés
Siendo tan oscura se te aplaude si la ves
Carece de forma, identidad o sonido
No tiene sabor ni mucho menos sentido

Esta es una historia como un pizarrón usado
Como un viento inconsciente
Como un día que se han robado
Nada es lo que dice
Nada tiene que decir
Puedes quedarte a escucharla
O también te puedes ir
No habla del amor
Ni del odio entre la gente
No habla del color
Que predomina en la mente
No quiere ni ser aquel ruido en esa esquina
O un acontecer en el cielo o en la cantina

Esta es una historia que no sé ni porque canto
Tal vez el vacío con el que a veces me espanto
No se me ocurrió
Ni tampoco la escribí
Yo no sé de donde vengo
Mucho menos que hago aquí

Esta fue la historia de la gente sin sentido
De los pueblos sin sentido
De los mundos sin sentido
Esta fue la historia de los soles sin sentido
De los universos sin sentido
De los dioses sin sentido.

Rodrigo González

Contigo andar lentamente hablando
Con las palabras del sueño, las de la infancia, las de la muerte
Decir con claridad lo que existe en secreto
Ir hablando contigo y no ver mundo o gente y ni siquiera verte
pero verte eterno el instante
En el mar de la vida ser coral de pensamiento
¿Felicidad?, No
Voz solemne entre nubes
Flecha siempre constante en dirección remota
Nacimiento, voluntad, intención, cautiverio
Humildad de amar solo por amar
Sin premio que no sea dar a cada día su día
Breve tal vez, límpido a veces
Siempre libre, ir dando la vida hasta morir.

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. ANTECEDENTES.....	5
3.I Composición química de residuos del petróleo.....	5
3.II Soportes para catalizadores de hidrot ratamiento.....	7
3.III Síntesis de soportes para catalizadores de hidrot ratamiento.....	8
3.IV Integración de la fase metálica activa en soportes para catalizadores de hidot ratamiento.....	10
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	13
4.I Selección de los materiales para la elaboración de los soportes.....	13
4.II Síntesis de soportes para catalizadores de hidrod esintegración de residuos.....	14
4.II.a. Procedimiento.....	14
4.II.b. Determinación de la concentración del agente hidrolizante.....	16
4.III Integración de la fase metálica activa.....	17
4.IV Métodos de caracterización de los soportes y catalizadores.....	17
4.V Evaluación del comportamiento catalítico.....	28
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
5.I Determinación de la concentración de hidrolizante.....	30
5.II Determinación de las propiedades físicas de los soportes.....	33
5.III Caracterización de acidez de los soportes preparados.....	41
5.IV Determinación de las propiedades físicas de los catalizadores.....	43
5.V Caracterización de acidez de los catalizadores NiMo preparados.....	46
5.VI Evaluación de actividad y selectividad catalítica de los catalizadores.....	48
6. CONCLUSIONES.....	52
7. APÉNDICE.....	53
8. BIBLIOGRAFÍA.....	59

- INTRODUCCIÓN

La síntesis y aplicación de nuevos materiales en catalizadores de hidrodesintegración (HDI) de fracciones residuales del petróleo para generar productos con mayor valor agregado, que cumplan con los requerimientos ecológicos, ha sido motivo de interés para muchos investigadores.

El término Hidrotratamiento (HDT) es usado como un concepto general que incluye una variedad de procesos catalíticos realizados en presencia de hidrógeno, los cuales son usados en la refinación del petróleo o para la purificación de ciertos productos. El nombre genérico de HDT designa un conjunto de reacciones complejas que comprenden principalmente los procesos de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodesintegración (HDI) e Hidrodesmetalización (HDM), entre otros. Todos tienen lugar casi siempre a elevada temperatura y alta presión de hidrógeno. La HDI es un proceso en el cual se generan productos de menor peso molecular y mayor contenido de hidrógeno a partir de moléculas con un peso molecular grande y deficientes en hidrógeno.^[1]

El HDT es un proceso crítico para el desempeño próspero de la refinación del petróleo. Debido a que la refinación del petróleo aprovecha principalmente la fracción destilada hasta 538°C de temperatura de ebullición, lo que representa de un 70 a un 75 %p del petróleo crudo, dependiendo de la calidad del mismo. La fracción obtenida por arriba de los 538°C es conocida como fondo de barril ó fracción residual, ésta se caracteriza por tener un carácter asfáltico (moléculas complejas deficientes en hidrógeno, con contaminantes como metales, azufre y nitrógeno) y generalmente es procesada para la obtención de asfaltos u otros productos.^[2]

Las fracciones residuales que resultan de la destilación del petróleo tienen un alto contenido de impurezas (metales y compuestos de nitrógeno y azufre) las cuales tienden a desactivar el catalizador más rápidamente, por lo que deben ser removidas antes de promover el proceso de HDT que va a ser empleado para transformar estas cargas en combustibles aceptables.

En la Figura 1 se presenta un diagrama simplificado del proceso de HDT de residuos del petróleo crudo, en el cual se muestra la generación del residuo de vacío durante el proceso de refinación del petróleo crudo, y como se pueden obtener productos de mayor valor agregado a partir de estos residuos, mediante el proceso de HDT.^[1]

eficiencia del HDT depende de la capacidad del catalizador para tratar la fracción de asfaltenos, la cual contiene la mayor porción de contaminantes. Un proceso importante que comprende el HDT es H-oil (Heavy Oil) que opera en condiciones muy severas (presiones y temperaturas altas) para aprovechar estos residuos. Las reacciones que se verifican son desintegración térmica y catalítica e hidrogenólisis (eliminación de contaminantes). El catalizador de H-oil debe por lo tanto ser diseñado en función del tamaño de las moléculas reactivas y del grado de desintegración seleccionado. Normalmente, el proceso H-oil trabaja a conversión constante (65%v) por lo que se requiere de catalizadores que tengan buena actividad, baja formación de carbón en la superficie y baja formación de sedimentos.

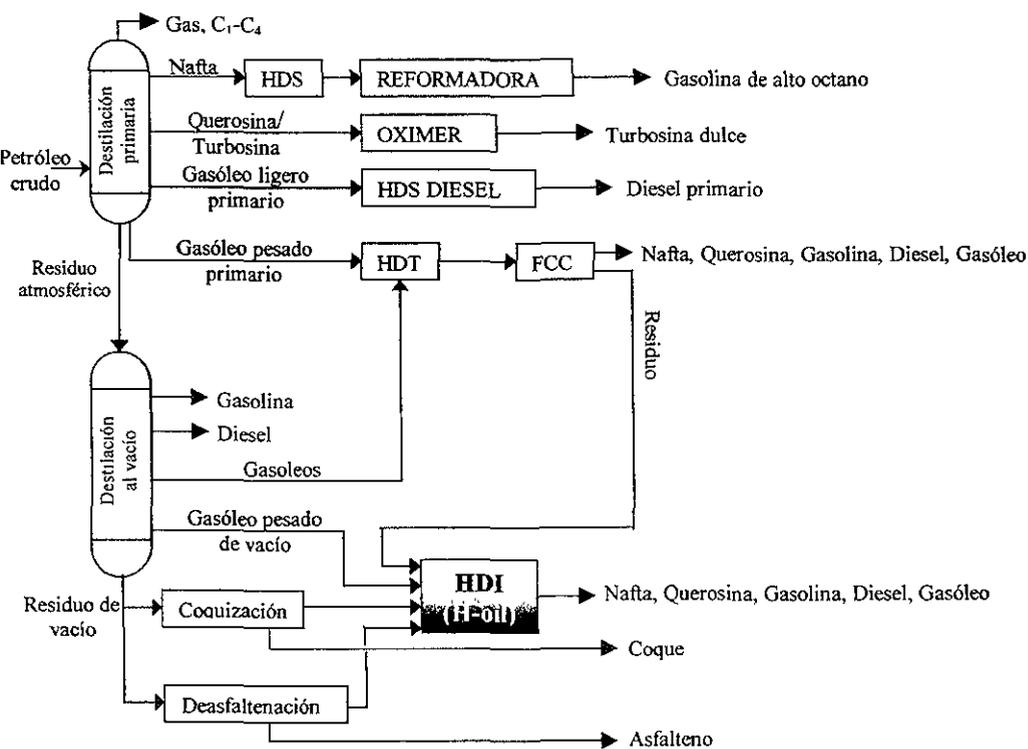


Figura 1. Diagrama simplificado del proceso de HDI.^[1]

En el HDT ocurre una variedad importante de reacciones, las cuales dan lugar a la eliminación de elementos como nitrógeno, oxígeno y metales. También es capaz de procesar desde fracciones ligeras

OBJETIVOS

- Preparar soportes de alúmina modificada con silicio para catalizadores de HDI de residuos, variando el contenido de silicio en el soporte.
- I.1) Seleccionar el aluminosilicato que proporcione las condiciones más adecuadas para preparar soportes con características físicas y químicas deseadas, de acuerdo a los distintos contenidos de silicio, pH de síntesis inicial, tamaño de partícula y densidad.
 - I.2) Desarrollar una metodología de preparación de soportes de aluminosilicato para lograr las características de textura, resistencia mecánica y acidez más adecuadas.
- II) Definir las condiciones de preparación más adecuadas en la preparación de soportes para catalizadores de HDI de residuos.
- II.1) Definir el grado más adecuado de hidrólisis en la peptización del aluminosilicato para la obtención de soportes con la mayor resistencia mecánica y características meso- y macroporosas, empleando ácido acético como agente hidrolizante.
- III) Analizar el efecto que tiene el contenido de silicio en la alúmina sobre la textura, resistencia mecánica y acidez del soporte.
- III.1) Determinar el área superficial, distribución de volumen de poro, volumen de poro, diámetro de poro, densidad y resistencia a la fractura de los soportes.
 - III.2) Determinar los sitios ácidos en los soportes.
- IV) Estudiar el comportamiento catalítico de los soportes preparados, mediante la integración de la fase activa NiMo, en reacciones de HDT, particularmente HDI de residuos de vacío a nivel microrreacción y planta piloto.

3. ANTECEDENTES

3.1 Composición química de residuos del petróleo

La composición del residuo del crudo depende en gran medida del petróleo de origen y de los procesos subsecuentes. Por ejemplo, muchos crudos convencionales dan como resultado materia no destilable, que pueden o no ser similares al crudo natural. Algunos crudos pueden generar residuos con un alto contenido en ceras que corresponden a parafinas de cadena larga. La complejidad de las fracciones de los residuos deriva de la combinación de simples grupos para dar moléculas complejas con múltiples isómeros.

En la Figura 2 se ilustra una distribución del tipo de residuos de acuerdo al punto de ebullición, generados durante el proceso de refinación del petróleo.^[2]

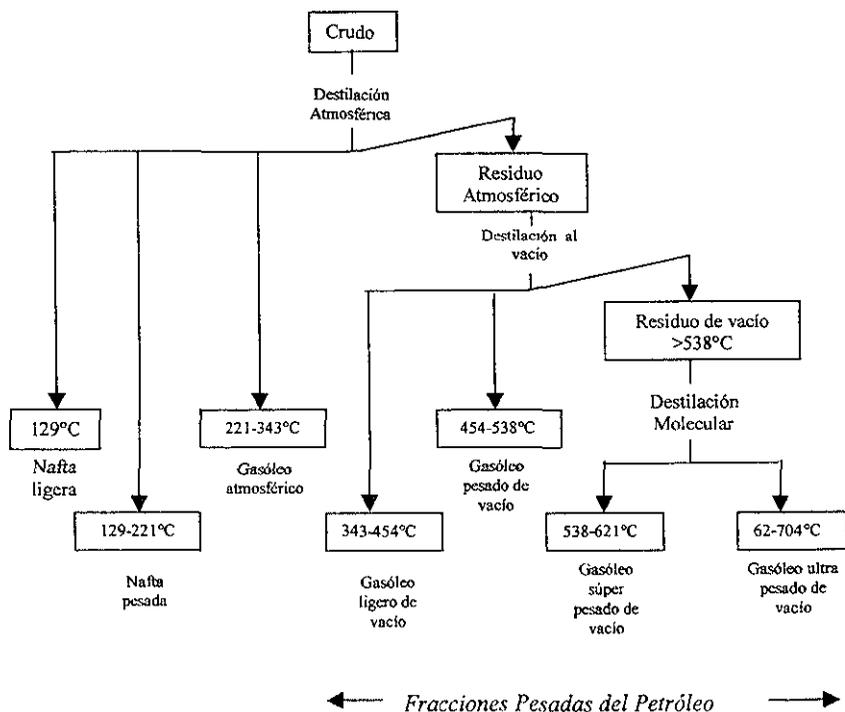


Figura 2. Análisis de las fracciones del petróleo.^[2]

En el diseño de los soportes para catalizadores de HDT es muy importante tomar en cuenta las propiedades fisicoquímicas de la fracción de residuos a tratar, por lo que son presentadas algunas propiedades más importantes para ser analizadas (Tabla 1). La mayoría de estas propiedades no son

aptables para su tratamiento en una refinería convencional, por no contar con un intervalo de caciones destilables, ya que poseen elevada gravedad API, la cual determina la calidad del residuo a tar (a mayor gravedad API, mayor dificultad de HDT), elevados contenidos de N, S, O, Ni y V, o contenido de carbón Conradson (el cual, incrementa la producción de coque durante la HDI alítica, el cual bloquea la porosidad y envenena los metales activos del catalizador, eliminando así actividad catalítica). Por tal motivo, estos residuales requieren tratamientos como el proceso H-Oil para mejorar estas propiedades.

	MAYA	ISTMO	MEZCLA
Crudo a refinería, %	40	60	100
Producción de Residuo de Vacío, %v	34	14	22
Composición de residuo de Vacío para la Alimentación de H-Oil, %v	62	38	100
Corte de Ebullición, °C	538	538	538
Gravedad, °API	3.60	0.10	1.50
Gravedad Específica	1.08	1.04	1.06
Nitrógeno, %p	0.66	0.76	0.70
Azufre, %p	5.54	3.3	4.71
Oxígeno, %p	ND	ND	0.80
Níquel, ppm	155	98	120
Vanadio, ppm	749	313	587
Carbon Conradson	29.80	24.40	27.80

ND - No determinado

Tabla 1. Análisis de la alimentación a H-Oil industrial.^[5]

En general, los diferentes residuos contienen infinidad de compuestos de azufre. Este azufre puede encontrarse unido a un carbón como en los asfaltenos o mercaptanos; a dos carbonos aromáticos, etc.

Hoy en día se sabe que la dificultad para obtener una casi completa HDS de gasolinas está en la presencia de moléculas tales como 4,6-dimetildibenzotiofeno las cuales son resistentes a la HDS. Estudios realizados en procesos de HDT identifican al dibenzotiofeno (DBT) como la especie que tiene mas resistencia a la desulfuración, debido a su estructura que consiste en dos anillos aromáticos unidos por el azufre. Por lo que es comúnmente usado para estudiar la cinética de la desulfurización con diferentes catalizadores a nivel laboratorio. P. Michaud et al. encontraron que la presencia de una función ácida en el catalizador induce la isomerización de 4,6-dimetildibenzotiofeno en 3,6-dimetildibenzotiofeno. Esta molécula es estéricamente poco impedida alrededor del átomo de azufre por lo tanto el 3,6-dimetildibenzotiofeno puede reaccionar rápidamente a través de una

sulfuración directa. Esto es viable para incrementar de manera importante la velocidad de HDS del 5-dimetildibenzotiofeno con empleo de catalizadores bifuncionales más estables.^[6]

os compuestos como el asfalto (Figura 3) que contienen nitrógeno, son consistentemente más fáciles de remover. Pero incrementando la temperatura y la presión del hidrógeno se puede lograr la eliminación de éste. En la reacción de HDN de asfalto se tiene la formación de un hidrocarburo y amoníaco.

En la Figura 3 se presenta una molécula típica de asfalto correspondiente al crudo Maya procedente de nuestro país.

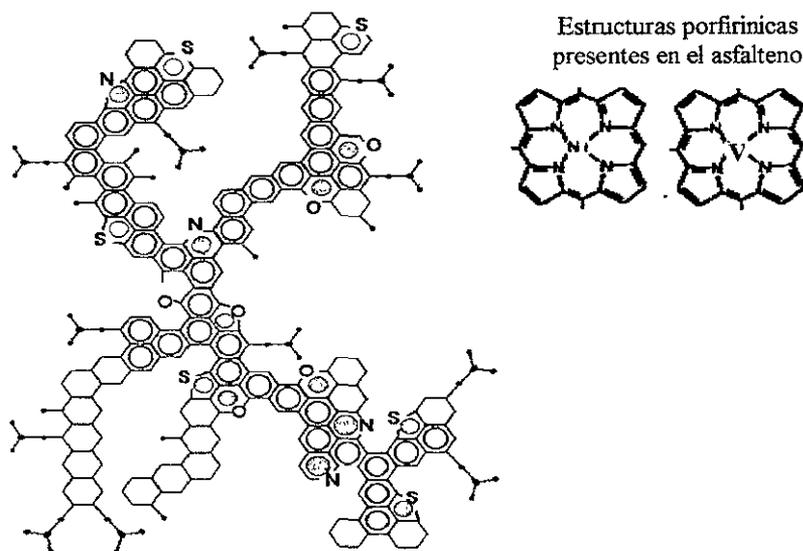


Figura 3. Molécula típica de asfalto correspondiente al crudo Maya.^[6]

II Soportes para catalizadores de HDI

En cuanto a las propiedades superficiales de un soporte para HDT se requiere un aumento en el área expuesta para alojar las especies activas del catalizador. La dispersión de la fase activa es notablemente modificada cuando ésta se deposita sobre soportes de diferente naturaleza. A este fenómeno contribuye especialmente el área específica propia del soporte, que puede variar desde valores inferiores a $1 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta más de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Actualmente se ha comprobado que en determinadas circunstancias, el soporte puede actuar en una reacción ejerciendo una acción paralela

o cooperativa con la fase activa. Así mismo, se ha demostrado la influencia tanto química (reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (cambio en la estructura de la fase activa) que algunos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados en su superficie.^[1]

El papel que juega el soporte es de suma importancia, ya que el comportamiento catalítico depende del tipo de óxido que componga el soporte. La alúmina (Al_2O_3) es uno de los óxidos con mayor número de aplicaciones, siendo el soporte comercial más utilizado para los catalizadores de HDT. Las estructuras cristalinas γ y η presentan las propiedades más convenientes para el uso de estos materiales como soportes catalíticos, debido a su habilidad para dispersar la fase activa y para regenerar la actividad catalítica después de condiciones de uso intensivo. La actividad catalítica de la alúmina cambia con la forma de preparación.^[3]

Por otro lado, estos catalizadores debido a las severas condiciones durante su operación, deben presentar una buena resistencia a la atrición y trituración (resistencia mecánica). Aparte, la pérdida de material por la trituración del soporte origina varios inconvenientes: el aumento de la caída de presión, cambio en la distribución del sólido en el interior del reactor. Además deben presentar resistencia al impacto, para evitar su deterioro durante la operación del reactor.

.III Síntesis de soportes para catalizadores de HDI

La selección del soporte, los varios métodos de incorporación del níquel (o cobalto) y molibdeno, y las condiciones de secado y calcinación son factores muy importantes que influyen en las propiedades del catalizador. Propiedades tales como la distribución de tamaño de poro y resistencia mecánica son también dependientes de los métodos de preparación, éstos son “recetas” específicas disponibles para la preparación de catalizadores con propiedades particulares.^[7]

La HDS de residuos del petróleo involucra el transporte de masa de moléculas grandes dentro de los poros del catalizador ya que los tamaños de las moléculas en este tipo de carga pesada (comúnmente denominado así al residuo que entra al reactor) se encuentran dentro del intervalo de 2.5 a 15 nm, la mayoría se encuentran alrededor de 5 nm.^[8] Si el tamaño de poro del catalizador es igual al tamaño de la molécula a tratar, la actividad de un catalizador es proporcional al área superficial. Un catalizador con poros pequeños tiene una área superficial más grande y una actividad más alta que un catalizador con poros grandes. Sin embargo, las grandes limitaciones de difusión de las moléculas a través de los poros del soporte ocurren con poros pequeños. Algunas veces, el problema de los poros obstruidos por metales depositados durante las reacciones de desmetalización es más grave en el caso

poros pequeños. Por otro lado, los poros grandes proveen mejor acceso al interior del catalizador y una alta capacidad de deposición de metales. Pero las áreas superficiales de los soportes son inferiores a las de los soportes con poros pequeños. La porosidad controla la difusión del residuo a tratar y de las moléculas de productos en las partículas del catalizador. Y por otro lado, la acidez del soporte define la función desintegradora del catalizador.^[3]

La distribución de tamaño de poro y otras propiedades físicas de un soporte catalítico preparado por el método de la precipitación también se ven afectados por la misma precipitación y condiciones de añejamiento del precipitado, además del subsecuente secado, formación y calcinación del soporte. Por ejemplo, las propiedades de silicoaluminatos preparados con una solución de silicato de sodio y otra solución salina de aluminio pueden variar significativamente junto con las condiciones de precipitación (pH, temperatura, concentración de la solución, y tiempo de añejamiento) y también con el tratamiento térmico, variando la formación del sólido. El control de la porosidad se da al regular el tamaño de los cristales, sus aglomerados y el empaquetamiento de los cristales de aluminio. Las condiciones de añejamiento durante la preparación de la alúmina afectan la cristalinidad y la distribución del tamaño de poro en el soporte. Por ejemplo, un incremento en la temperatura, tiempo y pH de añejamiento genera un incremento en el tamaño de poro.^[7]

Las condiciones de calcinación son de importancia crítica para determinar las propiedades tanto físicas como catalíticas del catalizador. El área superficial, distribución de tamaño de poro, estabilidad, resistencia a la atrición y trituración, así como la actividad catalítica se ven afectados por las condiciones de secado y calcinación. Estas condiciones son temperatura, tiempo, ambiente (aire, vacío, gas inerte, presión) y velocidad de incremento de la temperatura.

En el transcurso de secado y calcinación, el soporte se modifica, lo que conduce a la formación de macroporos (diámetro promedio de poro superior a 500 Å); sin embargo, simultáneamente también se forman mesoporos (diámetro promedio de poro entre 20 y 500 Å) en las partículas primarias de hidróxido de aluminio pueden ser influenciadas.^[7]

Para crear un soporte con una macro-porosidad, de acuerdo a este esquema, es necesario llevar a cabo únicamente la unión de las partículas suficientemente grandes. Esto es, un material "binder"- "filler". El "binder" es un agente peptizable, dispersible que actúa como unión entre los "fillers". Los "fillers" son grandes cristales o aglomerados, que en contraste, pueden no ser dispersados bajo las condiciones de preparación del soporte.^[11]

El siguiente esquema muestra la distribución de poro de la alúmina:

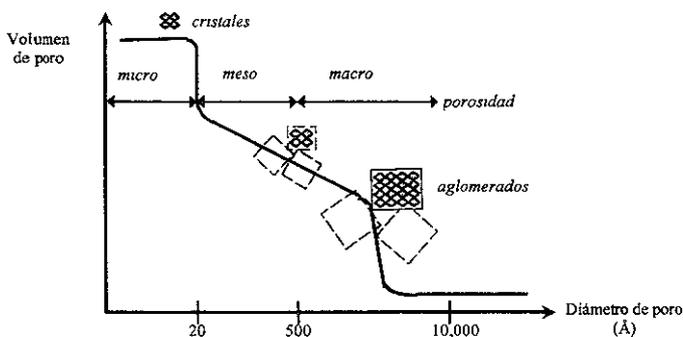


Figura. 4 Distribución de porosidad de Al_2O_3 .^[7]

Esta descripción (Figura 4) muestra que el control de la porosidad se da al modificar el tamaño de los cristales, sus aglomerados y el empaquetamiento de los mismos. Por lo tanto la porosidad, área superficial, volumen de poro y distribución de volumen de poro pueden ser modelados.

Los soportes a partir de silicoalúmina con bajos contenidos en alúmina (10-13%p Al_2O_3) generalmente poseen un volumen de poro pequeño, bajo diámetro promedio de poro, alta área superficial y son catalíticamente menos activos que los preparados con altos contenidos de alúmina (25%p Al_2O_3). Una comparación entre diferentes catalizadores de HDI con el mismo contenido de la fase activa (NiMo) pero distinto contenido de alúmina mostró que la mayor actividad catalítica la da un catalizador que contiene 50%p de alúmina. La actividad catalítica alta obtenida en este caso fue atribuida a la presencia de sitios ácidos de Brönsted y Lewis observada en esta composición.^[9]

3.IV Integración de la fase metálica activa en soportes para catalizadores de HDI

Los metales activos que realizan la hidrogenación-deshidrogenación pueden ser metales nobles (paladio y platino), o metales en su forma sulfurada como molibdeno o tungsteno, junto con otros metales de transición como cobalto o níquel. Estos metales se encargan de catalizar la hidrogenación del hidrocarburo a tratar, haciendo más eficiente la desintegración y la eliminación de heteroátomos, además de reducir la producción de coque. Estos también inician la desintegración, formando intermediarios de olefinas reactivas vía deshidrogenación.^[6]

El cobalto y el níquel contribuyen a mejorar la actividad, selectividad o estabilizar el agente catalítico para prolongar su vida; ambos se conocen con el nombre de promotor. El promotor está presente en cantidades muy pequeñas con respecto a los metales activos (Mo, W) y tiene por sí mismo muy poca actividad. Existen varios tipos de promotores, dependiendo de la forma en que actúan para mejorar el catalizador.^[3]

Se usa la impregnación para incorporar el componente metálico al soporte. El método consiste en la adición de un precursor en solución del metal de hidrogenación. Generalmente se usan dos procedimientos: impregnación por saturación de poro e impregnación por inmersión. En el proceso se emplean soluciones acuosas de las correspondientes sales metálicas.^[1]

La integración de los metales activos se da en función de la cantidad del metal usado. Y la proporción entre el promotor y el metal principal depende de las funciones de desintegración e hidrogenación requeridas. Un papel muy importante en la determinación de la actividad de deshidrogenación del catalizador es el grado de dispersión de los metales en el soporte. Durante la preparación, las condiciones de reducción con hidrógeno son críticas para obtener un metal altamente dispersado en el soporte. Al mismo tiempo, un incremento en la reducción provoca una disminución en la actividad de hidrogenación del catalizador, debido en parte, a la aglomeración del metal. Por lo que la actividad de hidrogenación es generada por redispersión del metal en el catalizador.

Para catalizadores cuya función hidrogenante es realizada por Mo, la dispersión de la mezcla de óxidos metálicos (NiMo) en el soporte catalítico puede también aumentar la actividad de hidrogenación.^[1]

El tratamiento térmico tanto del soporte como del catalizador elimina agua, compuestos volátiles y iones inestables (como NH_4^+ , CO_3^{2-} , NO_3^-) así como compuestos orgánicos (disolventes orgánicos residuales y aditivos). Estos compuestos son introducidos durante la preparación pero tienen que ser eliminados del producto final. Además la calcinación incrementa la resistencia del catalizador; causa la formación de una posible fase cristalina o composición aún más estable a través de la difusión térmica, reacciones de estado sólido y sinterización del material.^[1]

aquí un diagrama típico usado en la preparación de catalizadores de hidrodésintegración:



Figura 5. Diagrama típico de preparación de catalizadores para HDI.^[1]

Una vez definidos los parámetros fundamentales en la obtención de los soportes para catalizadores de HDI, podemos establecer las propiedades físicas que deben poseer dichos soportes, y éstas se presentan en la Tabla 2:

Propiedad	Límites
Volumen de poro, cm ³ /g	0.8-1.3
Área superficial, m ² /g	550-580
Resistencia a la fractura, Kg/mm	1-3

Tabla 2. Propiedades mínimas requeridas para los soportes para catalizadores de HDI

I. DESARROLLO EXPERIMENTAL

I.1 Selección de los materiales para la elaboración de los soportes

Dicha selección se hizo en función de su disponibilidad y bajo costo, no descuidando sus propiedades de actividad. Para ello se emplearon aluminosilicatos elaborados en el Instituto Mexicano del Petróleo, en el Laboratorio de Síntesis de Materiales Catalíticos como parte de la síntesis de alúminas modificadas con silicio para elaborar soportes para catalizadores de HDT.^[10] Se seleccionaron los materiales más representativos de acuerdo a sus propiedades físicas como tamaño de partícula y densidad, en los que se variaron el contenido de silicio y los intervalos de pH durante la síntesis.

Debe mencionarse que antes de seleccionar las materias primas se procedió al ajuste de tamaño de partícula mediante una simple molienda con mortero y pistilo y después se pasó a través de una malla número 170 (12 μm). Una vez ajustado el tamaño de partícula para garantizar una mejor homogenización del material, se realizó un secado a 120°C por 4 horas.

Muestra	Tamaño de partícula (μm)	Densidad (g/cm^3)	Silicio %p	pH de síntesis	
				Inicio	Final
M-1	12	0.2086	0	4.0	10
M-2	15	0.2948	0	4.5	10
M-3	11	0.2417	0	5.0	10
M-4	12	0.3046	6	4.0	10
M-5	14	0.3017	6	4.5	10
M-6	11	0.2275	6	5.0	10
M-7	11	0.2080	12	4.0	10
M-8	11	0.2098	12	4.5	10
M-9	12	0.1920	12	5.0	10

Tabla 3. Propiedades físicas de los aluminosilicatos amorfos más representativos (materiales de preparación de los soportes)

Las características que presentan los materiales seleccionados (Tabla 3) son adecuadas para obtener una distribución meso-macroporosa: área superficial entre 550 y 580 m^2/g , así como un volumen de poro entre 0.8 y 1.3 cm^3/g buscadas en el presente trabajo (ver Tabla 3). Dicho argumento se basa en que, tanto la utilización de estos materiales que cuentan con propiedades estructurales adecuadas (tamaño de partícula entre 11 y 15 μm) y empleando un método de preparación adecuado se espera lograr la preparación de soportes y catalizadores con resistencia mecánica, textura, acidez y actividad apropiadas para el proceso de HDI de residuos en el sistema H-oil.

II Síntesis de soportes para catalizadores de HDI de residuos

Mediante la utilización de la metodología que a continuación se presentará, se pretende obtener los soportes para catalizadores de HDI de residuos de petróleo cuyas características fueron presentadas en la Tabla 3. Al lograr estas características en los soportes, se espera que la eficiencia de los catalizadores comerciales sea superada por los nuevos catalizadores aquí preparados mediante su respectiva evaluación catalítica de HDI en el sistema H-oil.

II.a Procedimiento

La preparación de los soportes se lleva a cabo por extrusión. Para la extrusión, es necesario preparar una masa de consistencia plástica. Dicha masa consiste en una mezcla seca del aluminosilicato amorfo, “*Filler*” con un agente peptizante, “*Binder*”. El “*binder*” consiste de una mínima cantidad del aluminosilicato amorfo, agua y un dispersante químico (ácido acético). La pasta formada por amasado es extruida a través de la boquilla de un extrusor y los extruidos son secados y calcinados de acuerdo a los análisis térmicos previamente realizados. Es importante mencionar, que antes de realizar la integración de los materiales, éstos son molidos o tamizados para contar con un tamaño de partícula uniforme.

A continuación se presentan los cálculos considerados en la preparación de los soportes:

Contenido de Humedad del aluminosilicato.

Recipiente a peso constante (W_1). Pesar 1g de la muestra con exactitud de 0.00001g (W_2). Secar durante 1 hora a 120°C y desecar en desecador hasta que alcance la temperatura ambiente. Pesar la muestra seca con exactitud de 0.00001g (W_3).

$$\text{Contenido de humedad: } (W_2 - W_1) - (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) = \% \text{p de humedad}$$

Cantidad utilizada de aluminosilicato seco a 120°C.

$$(\text{g. de muestra seca a temperatura ambiente})(\% \text{p de humedad}) = \text{g. de aluminosilicato seco a } 120^\circ\text{C}$$

%p de pérdida de peso de acuerdo al análisis termogravimétrico (TGA) a 500°C.

“*Binder*”: Aluminosilicato (10%p) + Agente hidrolizante.

$$(\text{g. de muestra seca a } 120^\circ\text{C})(\% \text{p de pérdida a } 500^\circ\text{C})(0.1) = \text{g. de aluminosilicato seco + peptizante}$$

“Filler”: Aluminosilicato (90%p).

(g. de muestra seca a 120°C)(%p de pérdida a 500°C)(0.9) = gramos de aluminosilicato seco

Agente hidrolizante ó dispersante químico: Cantidad de ácido acético utilizado.

(g. de masa seca a 120°C)(%p de pérdida a 500°C)(0.2) = gramos de ácido acético

Con el fin de estudiar la influencia del grado de hidrólisis en la peptización del aluminosilicato se emplearon concentraciones de ácido acético al 5, 10 y 15 %p, manteniendo la relación constante de 2 por gramo de aluminosilicato, para observar el efecto del ácido acético como dispersante químico en la resistencia mecánica y porosidad del soporte.

El equipo usado en la elaboración de los soportes es el siguiente: un rotor de alto torque y un extrusor.

El motor de alto torque consiste básicamente en un motor y una flecha con hélice, la cual puede hacerse girar hasta 100 rpm, suficientes para la completa integración y homogenización del material. Con el motor de alto torque se mezcla el 10% del aluminosilicato, el ácido acético y pequeñas cantidades de agua hasta conseguir una masa o pasta de consistencia plástica muy suave (*“binder”*), en ese momento se adiciona el 90% del aluminosilicato restante (*“filler”*) y se continúa la agitación, agregando cantidades proporcionales de agua para no perder la consistencia plástica de la pasta.

El extrusor es el equipo con el cual se da forma a la pasta de consistencia plástica suave en pequeños cilindros de aproximadamente 2.5 mm (1/16 de pulgada) de diámetro, que le proporcionan las características físicas necesarias que debe poseer un soporte catalítico (tamaño de partícula y tamaño de distribución de poro apropiados y definidos).

El extrusor consta de varias piezas; las más elementales son una turbina que hace girar un tornillo sin fin, el cual opera a diversas revoluciones por minuto (usualmente entre 60 y 80 rpm) y una bayoneta con sensores de temperatura y presión a las que el material es extruido.

La pasta es extruida procurando que la temperatura y principalmente la presión de extrusión se mantengan constantes, con el fin de asegurar que todo el extruido sea homogéneo en su porosidad.

Después de obtener el material extruido, se deshidrata a 120°C y posteriormente se calcina a 550°C con flujo de aire durante tres horas.

continuación se presenta el perfil de calcinación de los soportes elaborados:

Velocidad	Temperatura	Tiempo
5°C/min.	Tamb.-120°C	19 min.
---	120°C	4 h.
5°C/min.	120°C-300°C	36 min.
---	300°C	5 min.
1°C/min.	300°C-550°C	4 h.
---	550°C	3 h.
5°C/min.	550°C-T amb.	---

En la Figura 6 se presenta el diagrama que muestra cada uno de los pasos seguidos en el desarrollo y preparación para la obtención de los soportes.

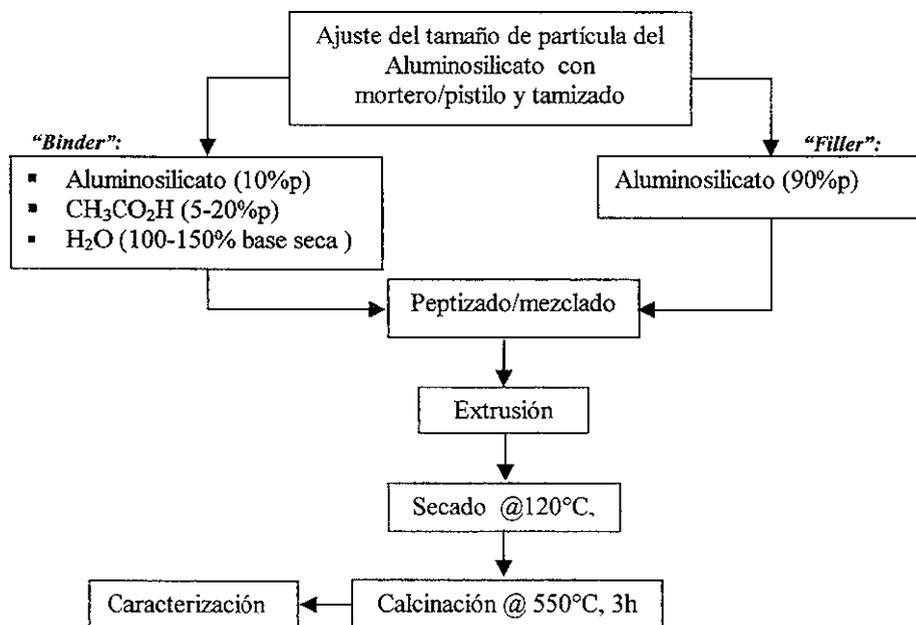


Figura 6. Diagrama de preparación de soportes para catalizadores para HDI de residuos

II.b Determinación de la concentración del agente hidrolizante

Para determinar el grado de peptización más adecuado que genere las propiedades requeridas (mencionadas anteriormente), se realizó un estudio de concentración de hidrolizante (ácido acético al 10 y 15%p) para cada caso de los distintos contenidos de silicio de cada aluminosilicato amorfo a emplear.

4.3. Integración de la fase metálica activa

Una vez realizado el tratamiento térmico, los soportes son impregnados con los metales activos Mo y Ni. Para ello se prepara una solución de 8.81 %p Mo y 2.37 %p de Ni en $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ en relación 1:1, con la cual se procede a la impregnación del soporte con una cantidad de la solución que sea la óptima para su completa impregnación, calculada mediante la previa determinación de su factor de porosidad (cantidad de líquido adsorbido por el soporte). La cantidad de sales a utilizar se determinó de acuerdo al volumen de impregnación de cada soporte a impregnar, de forma que todos los poros del soporte quedarán completamente cubiertos por la solución salina. La técnica utilizada en la impregnación fue por asperado, ya que por medio de esta se presenta una mejor distribución de los metales incorporándose en los poros del soporte.

El perfil de calcinación de los catalizadores elaborados se presenta a continuación:

Velocidad	Temperatura	Tiempo
5°C/min.	$T_{\text{amb}}-300^\circ\text{C}$	55 min.
---	300°C	5 min.
1°C/min.	300-450°C	2.5 h.
---	450°C	4 h.
5°C/min.	550°C- T_{amb} .	---

Después de ser calcinados y determinada su densidad compacta son enviados para su evaluación catalítica. También son sometidos a los mismos métodos de caracterización que los soportes además de medir el contenido de Mo, Ni.

4.4. Métodos de caracterización de los soportes y catalizadores

Todos los soportes y catalizadores elaborados se sometieron a las técnicas de caracterización correspondientes para determinar sus propiedades físicas y químicas. Los análisis que se realizaron son Análisis térmicos (TGA y DTA), Fisisorción de nitrógeno (para determinar las propiedades de textura: área superficial, volumen total de poro y distribución de volumen de poro), Porosimetría de Mercurio (para determinar la distribución de volumen de poro en el rango de macroporosidad), determinación de sitios ácidos de Brönsted y/o Lewis por Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX), para determinar la o las fases en que se encuentra la alúmina y el silicato.

también se realizó una prueba mecánica de resistencia a la fractura mediante un equipo automatizado una muestra representativa de material extruído, para determinar la resistencia mecánica del material, ya que durante la evaluación catalítica, éste debe soportar condiciones severas de presión y temperatura dentro del reactor.

IV.1.a. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica en la cual se registra la variación de peso de la muestra al incrementar la temperatura de la misma. El cambio de peso puede ser registrado en forma continua y ser graficado en función de la temperatura. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas.

El intervalo de temperatura utilizado en este análisis, se hizo desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 900°C, realizando el estudio en atmósfera de aire.

La pérdida de peso depende de diversos factores como tamaño de la muestra, atmósfera de arrastre y velocidad de calentamiento, entre otros.^[11]

El comportamiento de pérdida en peso de las muestras se examinó en un aparato termogravimétrico Perkin-Elmer TGA-7 a velocidad de calentamiento constante (10 K/min) en flujo de nitrógeno o aire (10 cm³/min).

IV.1.b. Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Cuando un material se somete a cambios de temperatura, algunas veces el TGA no detecta procesos como cambios de fase, transición cristalina, transición vítrea, reacciones de disociación, descomposición, oxidación o reducción entre otros, debido a que éstos pueden no generar variaciones de peso en los materiales. sin embargo, estos procesos están asociados a cambios de entalpía los cuales pueden ser endotérmicos o exotérmicos y ser detectados por el DTA.

En el método de DTA la muestra se calienta linealmente por la misma fuente de calor junto con una referencia. Cuando se produce un proceso endotérmico o exotérmico, la temperatura de la muestra sufre una desviación con respecto a la temperatura de referencia, debido a que la muestra puede absorber o emitir energía para llevar a cabo la transición. Cuando la transición se completa, la difusión térmica hace que la muestra vuelva al equilibrio térmico rápidamente. Estos cambios de energía se registran como ΔT en función de la temperatura.^[11]

El comportamiento térmico de las muestras se registró en un equipo DTA-7 Perkin - Elmer, calentando linealmente (10 K/min) en atmósfera de N₂ o en aire. El material de referencia fue sílica - alúmina proporcionada por el proveedor del equipo, con estándares de calibración ya establecidos.

4.IV.2 Fisorción de nitrógeno

Este es uno de los métodos más comunes para la medición de áreas superficiales, volumen total de poros y distribución de volumen de poros ya que se basa en la adsorción física (Fisorción) de un gas en la superficie del sólido. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

La técnica utilizada para la obtención de estas propiedades comprende dos etapas:

1. La desgasificación de las muestras
2. La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno.^[12]

4.IV.2.a) Determinación del área específica

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico es el área superficial. Cuando esta área se da entre la masa del catalizador, se le nombra área específica. El cálculo del área específica para materiales sólidos se realiza con base en el volumen del gas adsorbido que corresponde a una capa monomolecular. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre el sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del procedimiento ideado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como método de BET, en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables por la condensación de vapores.

El método de BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido, dicho fenómeno ha recibido el nombre de adsorción.^[12]

La ecuación para la isoterma de BET es la siguiente:

$$\frac{P}{V_s(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad \dots (1)$$

onde:

= Presión del gas adsorbido (adsorbato)

= Presión de saturación del gas adsorbato

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones SPT

V_n = Volumen del N_2 que corresponde a la formación de una monocapa completa

= Constante = K_1/K

= Constante de equilibrio (nitrógeno gas \leftrightarrow nitrógeno líquido)

K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área superficial del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m), el

valor de V_m se determina graficando la ecuación (1): $P/V_a(P_0-P)$ en función de P/P_0 (Figura 7), para la región

lineal de la ecuación de BET (generalmente se utilizan presiones relativas en el intervalo de 0.05-0.3).

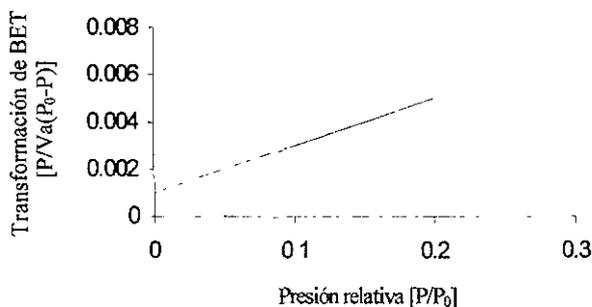


Figura 7. Forma lineal de la ecuación BET para la adsorción de N_2

De la gráfica resultante se puede determinar el valor de la ordenada al origen (intercepción) I , junto

con la pendiente de la línea recta (m), de las cuales se obtienen dos ecuaciones:

$$I = \frac{1}{V_m C} \dots (2)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \dots (3)$$

de donde se puede calcular el valor V_m :

$$V_m = \frac{1}{I+m} \dots (4)$$

Este valor se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la siguiente ecuación:

$$S[m^2/g] = \frac{\sigma N_A V_m}{V} \dots (5)$$

onde:

= Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{moléc.}$)

N_A = Número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol)

V_m = Volumen de una monocapa completa de N_2 (ml/g)

V = Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 ml/mol)

Substituyendo el valor de σ para el nitrógeno, N_A , V y el volumen de la monocapa V_m calculado por la ecuación (4), la ecuación anterior se reduce a: ^[12]

$$S[m^2/g] = \frac{4.35}{I+m} \dots (6)$$

La determinación de área específica (área superficial), calculado por el método BET usando la adsorción de nitrógeno se realizó en un equipo Digisorb ASAP 2405 de Micromeritics Instruments.

IV.2.b) Determinación de volumen de poro

El volumen de espacios vacíos ó volumen de poros del soporte se determina con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a presión cercana a la presión de saturación de N_2 gaseoso, una vez conociendo el volumen de las moléculas de N_2 . ^[12]

IV.2.c) Distribución de diámetro de poro

Estimar el tamaño de los poros es sumamente importante, debido a que en los poros se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico, por lo tanto, es necesario saber si los poros son de tamaño tal, que permita a las moléculas de los reactantes viajar al interior de ellos. La información sobre el tamaño de poros presentes en el sólido y su población proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

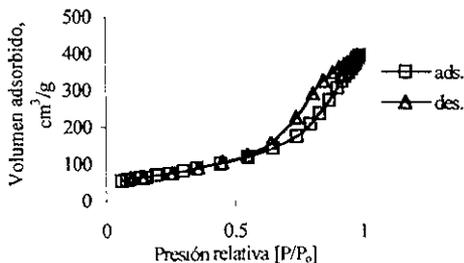


Figura 8. Isoterma de Adsorción-Desorción de N_2

El volumen de los poros correspondientes a diferentes radios se determina por la cantidad de N_2 adsorbido (Figura 6) a diversas presiones relativas (P/P_0). La diferencia de la curva en función del

radio proporciona la distribución de tamaños de poros. El rango de diámetro de poro que se determina con la técnica de Fisisorción de N_2 es de 20 – 600 Å (donde los microporos son del diámetro menor de 20 Å, los mesoporos son del diámetro entre 20 y 500 Å y los macroporos tienen un diámetro mayor a 500 Å).^[12]

El método BJH (Barret, Joyner, Halenda) se utiliza para relacionar la presión parcial P/P_0 con el tamaño de poro que se desocupe, considerándose un modelo en el que los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos con una misma longitud. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (t) y de aquí el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - t \quad \dots(7)$$

A su vez el radio libre está relacionado con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin, por lo que:

$$r_c - t = \frac{-2\tau\omega\cos\alpha}{RT \ln(P/P_0)} \dots(8)$$

Donde:

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³/g mol)

τ = Tensión superficial del adsorbato (suponiéndose igual a 8.85 ergs cm² para la fase líquida de nitrógeno).

α = Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero)

T = Temperatura del análisis en grados Kelvin (77.2 K)

R = Constante universal de los gases (8.314X10⁷ erg / K mol).

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación se reduce a:

$$r_c - t[\text{Å}] = \frac{-9.52}{\ln(P/P_0)} \dots (9)$$

Así mismo se ha encontrado una relación empírica entre el espesor, capa adsorbida de nitrógeno, y la presión relativa, siendo igual a:

$$t[\text{Å}] = 4.3[\ln(P/P_0)]^{1/3} \quad (10)$$

La otra característica que se utiliza frecuentemente para describir la estructura porosa de los sólidos es el diámetro de poros promedio (D_{pp}). Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no inter-conectados y que tienen el mismo r_{pp} (radio de poro promedio) y la misma longitud. Dicha ecuación es la siguiente:

$$D_{pp} = \frac{4V}{S} \dots (11)$$

onde:

= Volumen de poros por 1 g de sólido

= Área superficial por 1 g de sólido

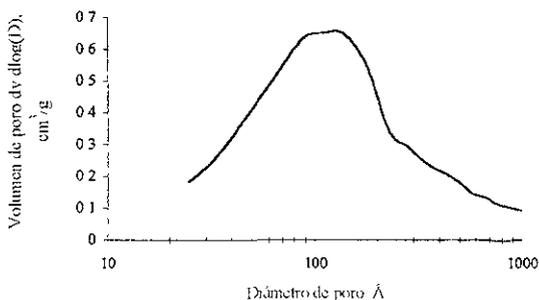


Figura 9. Distribución de volumen de poros por diámetro

on el diámetro de poro y el volumen de poro se construye la curva de distribución de volumen de poros por tamaño. En la Figura 7 podemos observar la distribución de volumen de poros.

l volumen de poro en el intervalo de 20-600Å se determina usualmente del isoterma de fisisorción de nitrógeno, mientras que para poros comprendidos en el intervalo de 600-20000Å se determina por intrusión porosimétrica de mercurio.^[12]

de acuerdo a la IUPAC, la porosidad se clasifica en los siguientes grupos basados en un promedio simple: microporos ($\phi < 20 \text{ \AA}$), mesoporos (20-500 Å) y macroporos ($\phi > 500 \text{ \AA}$).^[13]

IV.3 Porosimetría de Mercurio

Mediante esta técnica se determina básicamente el tamaño y el volumen de poros para materiales porosos, la superficie específica, así como la distribución del diámetro de poro presentes en el soporte. Se usa principalmente para determinar el volumen de mesoporos y macroporos; puesto que mediante la adsorción de nitrógeno no es posible determinar la presencia de macroporos (poros con diámetros mayores a los 600Å). Es de gran interés conocer la porosidad en el intervalo meso- y macroporoso de los catalizadores sintetizados, debido a que la carga de residuos a tratar contiene moléculas muy grandes, las cuales sólo penetrarían en catalizadores cuya porosidad se encuentre en el intervalo de meso- y macroporos.

El proceso para llenar poros es vencer la tensión superficial del mercurio. Considerando un modelo cilíndrico de un poro (Figura 8), la sección transversal es circular, por lo que la tensión superficial τ del mercurio actúa a lo largo del círculo, el cual tiene una longitud igual a $2\pi r$, donde r es el radio del poro; de donde podemos deducir que la fuerza resultante sobre las moléculas del líquido es igual a $\pi r^2 P$ y su sentido es hacia fuera de los poros.

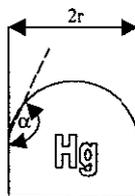


Figura 10. Penetración de mercurio en un poro de radio r .

De esta fuerza, una de sus componentes es la causante directa de que las moléculas de mercurio no penetren en los poros, la magnitud de dicha componente es $-2\pi r \tau \cos \alpha$, donde α es el ángulo de contacto. Para que logre penetrar el mercurio es necesario aplicar una fuerza hacia el interior de los poros igual a la originada por la tensión superficial, tal fuerza es $\pi r^2 P$, donde P es presión. Al equilibrarse dichas fuerzas se tiene:

$$r = - \frac{2\tau \cos \alpha}{P}$$

Al sustituirse los valores de τ y α para el mercurio la ecuación anterior se reduce a:

$$r (\text{\AA}) = 8.75 \times 10^5 / P \text{ (lb/pulg}^2\text{)}$$

Esta ecuación expresa la presión requerida para introducir el mercurio en los poros.

En lo que respecta al cálculo de la distribución del tamaño de poro; mediante la expresión que relaciona el radio de los poros con la presión, dada la variación de volumen de poros de radios entre r y $r + dr$ por dV , se define la función de distribución del tamaño de poro $S(r)$ como:

$$S(r) = dV/dr$$

La cual puede escribirse en términos de la presión como:

$$S(r) = (dV/dP)(dP/dr) = -(P/r)(dV/dP)$$

Como el volumen total de poros V_t , se ve disminuido por el volumen V de poros con radios menores que r . Además, V_t es una constante, entonces:

$$-dV = d(V_t - V)$$

por lo tanto:

$$S(r) = (P/r)(d(V_t - V)/dP)$$

Con los datos de presión y volumen se obtiene una serie de valores de $d(V_t - V)/dP$ como una función de P . con esto se calcula $S(r)$ y se grafica contra el radio o diámetro de poro. Se grafica el radio de

poros en coordenadas logarítmicas, por lo tanto, la función de distribución se toma como la derivada de la curva así graficada, esto es, $dV/d(\log r)$ ó $dV/d(\log D)$, donde D es el diámetro de poro.^[14]

Para la determinación de la distribución de poros por porosimetría de mercurio se utilizó el equipo AUTOSCAN-60 marca QUANTACHROME.

IV.4 Resistencia Mecánica

Este método determina el promedio de resistencia a la compresión que tiene el soporte o catalizador antes de sufrir alguna fractura. Lo que se mide en estas pruebas es la resistencia de los soportes a una fuerza de compresión, la cuál se realizó con un método que es aplicable a formas regulares de catalizadores, como tabletas y esferas; la materia granular y otras formas irregulares son excluidas. La resistencia a la fractura se determina en los catalizadores a lo largo de su eje y también en el sentido del diámetro. El intervalo de medición al que se somete esta entre 0 y 50 lbf (0 a 220 N). El objetivo primordial de este método es proporcionar información acerca de la habilidad que tiene la forma del catalizador para retener su integridad física durante su uso.^[14]

El cálculo de la resistencia mecánica promedio del catalizador se realiza después de haber medido la longitud y su resistencia a la compresión (en nuestro caso el intervalo de longitud de las muestras tomadas fue entre 3 y 6 mm). Una vez teniendo estos datos para treinta partículas de la misma muestra se procede a hacer el siguiente cálculo:

$$\Sigma R = \Sigma(X/L)$$

$$\bar{R}(\text{lbf/mm}) = \Sigma R/N$$

Donde:

R = Resistencia a la compresión antes de haber sufrido alguna fractura (lbf)

L = Longitud de la partícula (mm)

\bar{R} = Resistencia a la compresión por unidad de longitud (lbf/mm)

N = Número de partículas sometidas a prueba

\bar{R} = Resistencia mecánica promedio de la muestra (lbf/mm)

Para determinar esta propiedad de los soportes se usó un equipo Precise Rheorobot modelo KA-00PB de KYOWA SEIKO Co. Ltd.

IV.5 Determinación de sitios ácidos de Brönsted y de Lewis por FTIR

Los sitios ácidos Brönsted y Lewis son determinados por adsorción de piridina en la superficie del soporte, la adsorción de piridina es analizada por medio de espectroscopia de FTIR. Los sitios ácidos de Brönsted interactúan con la piridina para formar un ion piridinium, cuya principal característica en el espectro de IR aparece en la banda a 1548 cm^{-1} , mientras que la piridina al coordinarse con sitios ácidos tipo Lewis, la principal característica en la absorción ocurre en la banda a 1457 cm^{-1} .

Al calentar una muestra de un soporte que contenga piridina adsorbida en su superficie, se puede observar que la desorción procede como una función de la temperatura de la muestra. Por lo que se infiere que los sitios ácidos fuertes son los que desorben a altas temperaturas y de esta manera se puede obtener una evaluación cuantitativa aproximada de la distribución fuerza ácida presente en la superficie del soporte.^[15]

PROCEDIMIENTO:

Las muestras son molidas en mortero de ágata y pastilladas sin aglutinantes en una pastilladora de 13 mm de diámetro con el grosor adecuado que permita la transmisión del haz y observar la señal del interferograma en la pantalla del monitor del equipo FTIR NICOLET modelo 170-SX controlado por una unidad de procesamiento de datos NICOLET 660. La muestra se coloca en un porta-muestras de acero inoxidable y colocado en una celda de vidrio *pyrex* con ventanas de fluoruro de calcio la cual cuenta con termopares. Un sistema de calentamiento controlado por un programador de temperatura marca WEST modelo 2050 es utilizado para los procesos térmicos aplicados a los materiales.

La velocidad de barrido depende de la homogeneidad de la pastilla y puede ser desde un mínimo de $10\text{ cm}^{-1}/\text{s}$ hasta un máximo de $200\text{ cm}^{-1}/\text{s}$.^[16]

Se hace un pre-tratamiento en vacío a una temperatura que permita extraer el agua de hidratación de la muestra y que no modifique la estructura de la misma. La temperatura más comúnmente utilizada para esta etapa es de 400°C .

Después del tratamiento, la adsorción de piridina se lleva a cabo a temperatura ambiente durante 30 minutos para luego ser extraído el exceso de piridina con vacío durante media hora. El primer espectro es tomado después de este tiempo para luego ser tomados los siguientes a las diferentes temperaturas.

Se toman las absorbancias integradas de las bandas a 1545 cm^{-1} (Brönsted) y 1450 cm^{-1} (piridina coordinada) para las diferentes temperaturas. En la región del espectro de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ vibraciones del anillo aromático de la piridina) aparecen otras bandas cuyo análisis permite

comprender más la naturaleza de los sitios activos del material pero sólo las señales mencionadas son tomadas para los cálculos.

Se consideran como quimisorbidas solamente aquellas presentes en el espectro por arriba de los 200°C (se considera que la piridina fisisorbida ha desaparecido quedando sólo piridina adsorbida a verdaderos sitios Lewis), pero la distribución a bajas temperaturas también es importante para la caracterización del material. Es por esto último que a la banda a 1450 cm⁻¹ se asigna en general como "piridina coordinada".^[17]

CALCULOS:

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer la absorbancia A_1 del área bajo la curva es:

$$A_1 = \epsilon_1 BC, \text{ donde } A_1 = \int A d\gamma = BC \int \epsilon_v d\nu \text{ donde } \int \epsilon_v d\nu = 0.4343 (I\nu)$$

$$I\nu \text{ para } 1545 \text{ cm}^{-1} = 3.03 \text{ cm micromol}^{-1}$$

$$I\nu \text{ para } 1550 \text{ cm}^{-1} = 3.26 \text{ cm micromol}^{-1}$$

C es concentración, B se relaciona a una especie de densidad de la muestra que involucra el peso de la pastilla en gramos (W) dividido entre el área de la misma en cm², de manera que la concentración se relaciona con el área bajo la curva centrada a 1545 cm⁻¹

$$C_{(\text{Bransted})} = \frac{A_{K(1545)}}{W(0.4343) \left(\frac{3.03}{\text{área}} \right)^{-1}}$$

Integrando el área bajo la curva centrada a 1450 cm⁻¹ se tiene el valor para la piridina coordinada.

$$C_{(\text{piridina})} = \frac{A_{K(1450)}}{W(0.4343) \left(\frac{3.26}{\text{área}} \right)^{-1}}$$

4.IV.6 Difracción de rayos X (DRX)

El método de difracción de rayos X permite estimar el tamaño de los cristales, usando la relación entre el tamaño del cristal y la anchura de la línea de difracción. El análisis del ensanchamiento de la línea de difracción de los rayos X es uno de los antiguos métodos usados para la determinación del tamaño de los cristales. Más recientemente, éste método ha sido empleado para determinar la distribución del tamaño de los metales soportados. La correlación entre la línea de ensanchamiento y el tamaño del cristal es usada para medir el tamaño de los cristales en el intervalo de 0.01 a 1 µm.

Existen ciertas limitaciones en este método, una es que proporciona información en la dispersión de soporte catalítico sólo si ésta se encuentra en la forma de una fase cristalina separada (es decir, éste

es aplicable para altos grados de dispersión, tales como dispersión atómica). También los resultados pueden ser afectados por la presencia de otros cristales en el sistema.^[18]

V Evaluación del comportamiento catalítico

La evaluación catalítica en residuos del petróleo se realiza para poder determinar la actividad del catalizador en las reacciones de HDS, HDN, Hidrodesaromatización (HDA), HDM e Hidrogenación (HYD), ya que no se pueden evaluar estas reacciones por separado, puesto que cada una de éstas afecta de manera simultánea a la cinética de alguna otra, por tal motivo es importante mencionar que en la evaluación se toma en cuenta una sola reacción de pseudo orden uno que incluye una cinética global de todo el proceso.

Regularmente los catalizadores son evaluados catalíticamente sobre una molécula prueba representativa. Pero existe también la alternativa de tomar directamente los residuos del petróleo, cuya composición ya ha sido señalada anteriormente, y evaluar el comportamiento catalítico determinando tanto la conversión así como el HDT de los mismos.

La metodología de evaluación catalítica para los catalizadores se realizó a nivel microrreacción, bajo condiciones de operación de las unidades industriales de HDI de residuos del esquema Pemex-refinación, con la finalidad de realizar estudios de discriminación de prototipos a catalizadores preparados en el presente trabajo.^[5]

Las condiciones de evaluación para esta metodología se describen a continuación:

Masa del catalizador:	6 g
Temperatura de sulfhidración:	260-279 °C
Temperatura de evaluación:	420 °C
Presión de evaluación:	140 Kg/cm ² de H ₂
Tiempo de evaluación:	0.5 h.

Bajo estas condiciones de operación, se evaluó la actividad catalítica de los prototipos de catalizador NiMo preparados en soportes de aluminosilicatos amorfos.

Como parte de una segunda etapa, los prototipos de catalizador que resultaron con mayor actividad catalítica a nivel microrreactor se evaluaron posteriormente a nivel planta piloto

Las condiciones de evaluación a nivel planta piloto se llevaron a cabo mediante el sistema CSTR (Reactor continuo de tanque agitado), las cuales consisten en un reactor continuamente agitado de ancho fijo en donde se trata de simular del proceso para obtener un comportamiento similar al del industrial.

Las condiciones fueron las siguientes:

Propiedades de la carga:

Azúfre total, %p	4.5	Carbón Conradson, %p	17.99
Nitrógeno total, ppm	4286	Sedimento por extracción, %p	0.89
Nitrógeno básico, ppm	1037	Insolubles en n-heptano, %p	5.58
Metales Ni+V, ppm	331	Densidad o gravedad API, °	7.16
Conversión: 538°C+, %vol	61.3		

Condiciones de evaluación catalítica en sistema CSTR:

Temperatura, °C	389-430
Presión, kg/cm ²	140
Velocidad del H ₂ /Hc, ft ³ /bl	6,000

El comportamiento catalítico se midió de acuerdo a la remoción de contaminantes (Metales, azufre, nitrógeno, etc.) y a la selectividad hacia productos ligeros de mayor valor comercial (Naftas, Diesel, Gasóleos).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

I. Determinación de la concentración del agente hidrolizante en la preparación de los soportes

Para encontrar el grado de hidrólisis necesario generado por el ácido acético, el cual junto con una pequeña porción relativa de aluminosilicato es un agente peptizante, dispersable que actúa como punto de unión de los grandes cristales o aglomerados moleculares del aluminosilicato amorfo, se emplearon distintas concentraciones de ácido acético en la preparación de los soportes. Con la finalidad de obtener un soporte con características de porosidad que se hallen dentro del intervalo de meso- y macroporosidad, y además presenten elevada resistencia mecánica.

Los soportes fueron preparados de acuerdo a la metodología anteriormente descrita (capítulo 4.II.a y b), empleando como agente hidrolizante soluciones de ácido acético al 5, 10 y 15 %p.

Para este estudio, se tomaron tres materiales de cada contenido de silicio (tres sin silicio, tres con el 6 %p y tres con el 12 %p) para preparar los soportes, con el fin de corroborar que el efecto hidrolizante del ácido acético sea el mismo para todos.

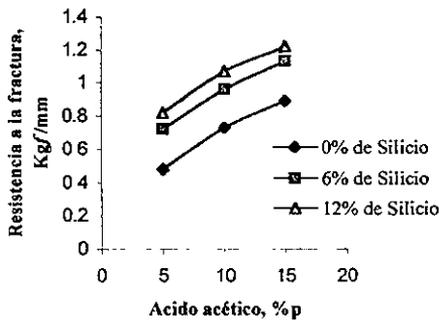
Después de preparar los soportes y calcinarlos bajo las mismas condiciones, variando únicamente la concentración del ácido acético, se determinaron las propiedades físicas como textura y resistencia mecánica (Tabla 4), lo que permitió hacer un análisis respecto a qué porcentaje de ácido acético es más conveniente utilizar durante la preparación de los soportes para obtener las propiedades requeridas.

SopORTE	Contenido de Silicio, %p	CH ₃ CO ₂ H, %p	Area superficial, m ² /g	Volumen de poro, cm ³ /g	Diámetro de poro, Å	Resistencia a la fractura, Kg/mm
SOP-I	0.0	5	349	0.8	58	0.5
SOP-II	0.0	10	354	0.8	61	0.7
SOP-III	0.0	15	356	0.8	66	0.9
SOP-IV	6.4	5	359	0.8	63	0.7
SOP-V	6.7	10	375	0.9	69	0.9
SOP-VI	6.1	15	373	0.9	68	1.0
SOP-VII	12.3	5	355	0.7	62	0.8
SOP-VIII	12.2	10	362	0.8	64	1.1
SOP-IX	12.3	15	343	0.7	52	1.2

Tabla 4. Características texturales y resistencia mecánica de los soportes preparados con distintas concentraciones de ácido acético

Los resultados de las propiedades texturales y resistencia mecánica presentados en la Tabla 4 muestran que el porcentaje de ácido acético más adecuado es el 15 %p. Ya que a este porcentaje se presenta la mayor resistencia a la fractura, manteniéndose los valores de las propiedades texturales en un rango aceptable para el presente estudio (ver Tabla 2).

En todos los soportes preparados, cuyo contenido de silicio se varió, los resultados de área superficial, volumen de poro y de diámetro promedio de poro prácticamente se mantuvieron constantes conforme se incrementó la concentración del ácido acético utilizado. Un análisis más exhaustivo (Gráfica 1), demuestra que la mayor resistencia a la fractura es obtenida a la concentración del ácido acético más alta, esto ocurre para todos los contenidos de silicio en el soporte. Incluso se aprecia que la curva que presenta la más elevada resistencia a la fractura corresponde al mayor contenido de silicio (12 %p), esto concuerda con lo esperado, ya que al incrementar el contenido de silicio en la alúmina se genera una estructura mucho más compacta, y por lo tanto de mayor resistencia mecánica.

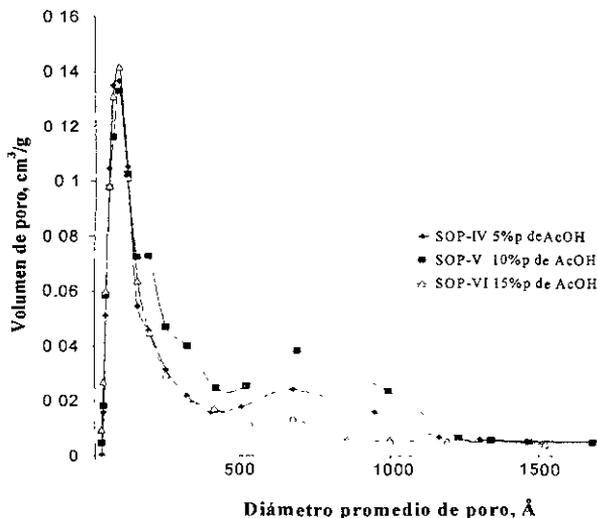


Gráfica 1. Variación de la resistencia mecánica con respecto al ácido acético

El efecto hidrolizante del ácido acético contribuye a un empaquetamiento más homogéneo y consistente en el aluminosilicato, proporcionándole una mayor resistencia a la fractura. Esta característica como se ha mencionado en los antecedentes, es una propiedad del soporte de primordial importancia, ya que está íntimamente involucrada con la vida del catalizador en operación.

Mientras que las propiedades de textura (área superficial, volumen de poro y diámetro de poro) no se ven afectadas significativamente al usar el ácido más concentrado durante la preparación.

información más detallada se obtiene al observar la distribución de volumen de poro (Gráfica 2). Se aprecia claramente un máximo en el volumen de poro que corresponde al rango de mesoporosidad (200-500 Å). La posición y la intensidad de este máximo no cambia significativamente al incrementar la concentración del ácido acético utilizado.



Gráfica 2. Distribución de volumen de poro determinado por desorción de N_2 de los soportes preparados con distintas concentraciones de ácido acético

anterior resultado es congruente, tomando en cuenta que poros en este intervalo son los poros externos de las moléculas primarias de silicoaluminato utilizado. Sin embargo, se puede observar que los mesoporos (500-1200 Å de diámetro) que corresponden a los espacios vacíos entre partículas^[12] están afectados fuertemente por la presencia del ácido acético utilizado. Al aumentar la concentración de ácido acético, los espacios entre partículas disminuyen, lo que indica un empaquetamiento de partículas más denso. Como resultado de este empaquetamiento, la resistencia mecánica es aumentada. De acuerdo a estos resultados, se decidió trabajar con un 15% peso de ácido durante la preparación del soporte empleando alúminas modificadas con silicio (0, 6 y 12 % peso de silicio); debido a que a este porcentaje de ácido acético, se obtuvo la mayor resistencia mecánica (resistencia a la fractura de 1.2 N/mm) manteniéndose el rango deseado de meso- y macroporosidad apropiado (volumen de poro entre 0.8 y 1.3 cm³/g^[4]).

II Determinación de las propiedades físicas y químicas de los soportes

Después de haber establecido la concentración del agente hidrolizante, se procedió a la preparación de los soportes, variando ahora el contenido de silicio para cada uno de los pH's de inicio en la síntesis del aluminosilicato amorfo empleado.

Con el fin de establecer un patrón de referencia para el estudio del contenido de silicio en las propiedades del soporte, se prepararon soportes sin silicio, empleando para ello, los materiales sintetizados mediante el mismo método de preparación de los aluminosilicatos que se utilizaron (ver referencia No. 10) en todos los casos.

En la continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los soportes de alúmina con contenido de silicio. Cabe señalar que los tamaños de partícula fueron determinados antes de ser extruídos los polvos, y después de haber realizado el tratamiento que se les dio a todos los materiales antes de ser extruídos, dicho tratamiento se describe en el desarrollo experimental del presente trabajo.

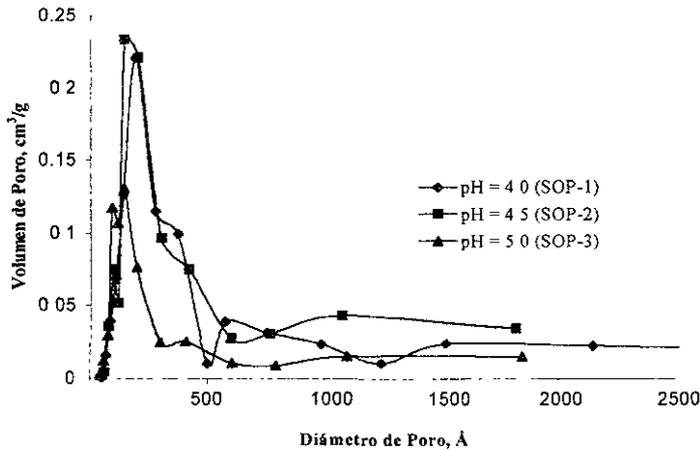
Soporte	SOP-1	SOP-2	SOP-3
pH de inicio de síntesis del aluminosilicato	4.0	4.5	5.0
Densidad, g/mL	0.3	0.2✓	0.3
Tamaño promedio de partícula, μm	15	16✓	11
Area superficial, m^2/g	347	350✓	277
Volumen de poro, mL/g	0.9	1.0✓	0.7
Distribución de volumen de poro, %vol >250 Å	17.2	18.2✓	8.6
>500 Å	8.2	8.3✓	4.8
>1000 Å	1.6	3.8✓	0.0
Diámetro promedio de poro, Å	68	72✓	52
Resistencia a la fractura, kgf/mm	0.7	0.9✓	0.8
Difracción de Rayos-X	---	Al ₂ O ₃	---

Tabla 5. Características físicas de soportes cuyo contenido de silicio es nulo

Las propiedades de los soportes de alúmina sin silicio más adecuadas (ver Tabla 2) corresponden al soporte SOP-2 (Tabla 5), como lo indica el símbolo ✓ para cada una de las características resultantes. Entonces se deduce que el pH de inicio en síntesis del aluminosilicato empleado más adecuado para este tipo de material es 4.5.

El soporte SOP-2 también presenta una distribución de volumen de poro ligeramente más apropiada que los otros dos soportes preparados. En la Gráfica 3 se observa que el soporte SOP-2 presenta valores casi imperceptiblemente mayores de volumen de poro a diámetros de poro que casi alcanzan

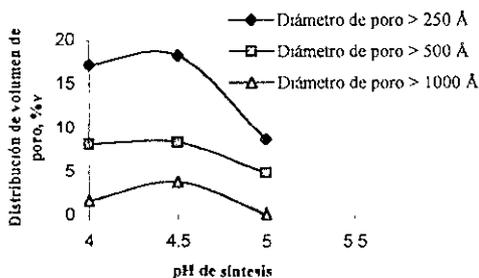
500 Å (meso- y macroporosidad). Lo cual indica que el soporte SOP-2 posee ligeramente una mayor propiedad de meso-porosidad que el resto de los soportes.



Gráfica 3. Distribución de volumen de poro determinado por desorción de N_2 de soportes cuyo contenido de Silicio es nulo

En embargo, aunque el soporte SOP-2 supere las características de textura, resistencia y acidez de los soportes restantes, dichas características se pretenden mejorar con el empleo de aluminosilicatos amorfos en la preparación del resto de soportes, con ello se espera mantener tanto el área superficial, volumen y diámetro de poro (ver Tabla 2), como también encontrar un intervalo de acidez que sean apropiados para mejorar la actividad catalítica del soporte.

Un análisis más detallado sobre la influencia del pH de inicio de síntesis de la alúmina en la distribución de volumen de poro se presenta en la siguiente gráfica:



Gráfica 4. Influencia del pH de síntesis en la distribución de volumen de poro de soportes cuyo contenido de Silicio es nulo

En la Gráfica 4 se representa el efecto del pH de síntesis en la distribución de volumen de poro. En ella se observa una clara tendencia para los tres intervalos de porosidad, diámetros de poro mayores a 250, 500 y 1000 Å.

Como ya se discutió con anterioridad, el pH de síntesis de alúmina sin silicio que generó las características más óptimas de los soportes preparados fue 4.5, lo que se corrobora en la Gráfica 4, ya que la distribución de volumen de poro es mayor a éste pH. Para los tres intervalos de meso- y macroporosidad (diámetros promedio de poro de 250, 500 y 1000 Å respectivamente), en el pH de 4.5 se presentó la mayor distribución de volumen de poro.

Basando a las propiedades resultantes de los soportes preparados con aluminosilicatos, cuyo contenido de silicio se encuentra entre 6 y 7 %p y el pH de inicio de 4.0, 4.5 y 5.0 durante la síntesis del material, se presenta la Tabla 6 que muestra las correspondientes características físicas para cada uno de ellos.

Soporte	SOP-4	SOP-5	SOP-6	SOP-4a	SOP-4b
pH de inicio de síntesis del aluminosilicato	4.0	4.5	5.0	4.0	4.0
Densidad, g/mL	0.2✓	0.3	0.3	0.2✓	0.2✓
Tamaño promedio de partícula, µm	12✓	10	9	10	12✓
Area superficial, m ² /g	398✓	375	389	391	395
Volumen de poro, mL/g	1.2✓	0.8	0.9	0.9	1.2
Distribución de volumen de poro, %vol >250Å	12.8✓	6.6	5.5	6.8	7.1
>500 Å	6.6✓	3.0	2.3	4.2	5.2
>1000 Å	1.5✓	1.0	0.8	1.4	1.7
Diámetro promedio de poro, Å	74✓	57	63	67	69
Resistencia a la fractura, kgf/mm	3.2✓	1.8	1.9	2.8	3.2✓
Difracción de Rayos-X	Amorfa	---	---	---	Amorfa

Tabla 6. Características físicas de soportes cuyo contenido de Silicio es de 6 a 7%p

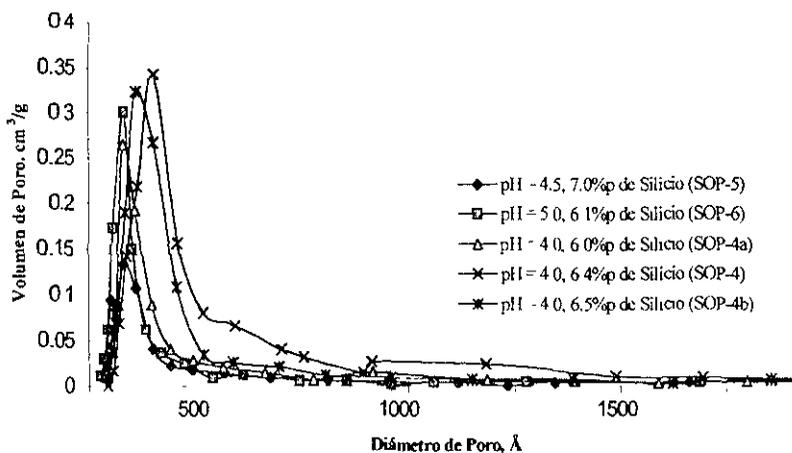
Al analizar las características físicas de los soportes presentados en la Tabla 6, se concluye que las más adecuadas (con respecto a los ya establecido anteriormente, Tabla 2) pertenecen al soporte SOP-4, como lo indica el símbolo ✓ para cada una de las características determinadas.

Por lo tanto, se puede afirmar que el pH de inicio en la síntesis del aluminosilicato, cuyo contenido de silicio está entre 6 y 7 %p, más adecuado es 4.0

este estudio en particular, luego de haber evaluado catalíticamente la actividad de todos los soportes sintetizados, se encontró que el catalizador correspondiente al soporte SOP-4 presentó la mayor actividad catalítica, por este motivo se procedió a reproducir dicho soporte desde la síntesis del minosilicato correspondiente, procurando obtener el mismo contenido de silicio, y se caracterizó nuevamente para ver la reproducibilidad del método empleado en el presente trabajo para el desarrollo de estos soportes.

Como no se reprodujeron las mismas características antes obtenidas con el primer soporte se reprodujo una segunda vez, y como se puede observar en la Tabla 6, el soporte SOP-4b se asemeja mucho a los resultados que se obtuvieron con el primer soporte preparado, el SOP-4. Al lograr la reproducibilidad del soporte se comprueba que la metodología empleada en la síntesis de los soportes es científicamente confiable.

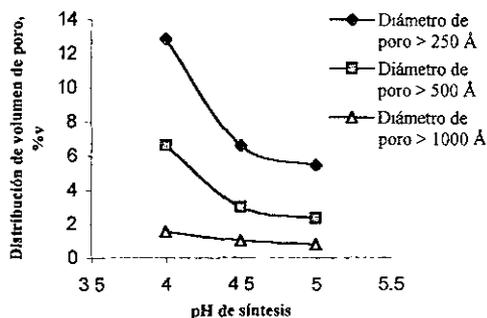
En lo que respecta a la distribución de volumen de poro; el soporte SOP-4 presentó valores más elevados, ya que resultó con el mayor volumen de poro generado correspondiente al más elevado diámetro promedio de poro que el resto de los soportes preparados (Gráfica 5). Lo anterior significa que el soporte SOP-4 posee un intervalo de mayor meso-macroporosidad (diámetro promedio de poro aproximadamente de 300 a 500 Å) que el resto de los soportes, pues al observar las curvas de distribución de volumen de poro se advierte que la correspondiente al soporte SOP-4 es la más elevada (mayor volumen de poro) y la más desplazada hacia la derecha, es decir, a diámetros de poro mayores.



Gráfica 5. Distribución de volumen de poro determinada por desorción de N_2 de soportes cuyo contenido de Silicio es de 6 a 7%p

de otra manera, la curva correspondiente a la distribución de volumen de poro determinada para el soporte SOP-4 (Gráfica 5), se encuentra más desplazada hacia valores de meso- y macroporosidad, diámetro promedio de poro mayor a 300 Å aproximadamente, que el resto de los soportes.

Con el objeto de observar la influencia del pH de inicio en la síntesis del aluminosilicato, cuyo contenido de silicio se encuentra entre 6 y 7 %p, en la distribución de volumen de poro de los soportes, se presenta la Gráfica 6.



Gráfica 6. Influencia del pH de síntesis en la distribución de volumen de poro de soportes cuyo contenido de silicio es de 6 a 7%p

Como se puede observar en la Gráfica 6, que en parte corresponde a la misma Gráfica 5, se realizó para ver como afecta el pH de inicio de síntesis del aluminosilicato en la distribución de volumen de poro. Los valores de distribución de volumen de poro proporcionan la información más detallada del intervalo de porosidad que presenta el soporte. En la Gráfica 6 se observan las curvas correspondientes a los tres intervalos de meso- y macroporosidad (diámetro de poro mayor a 250, 500 y 1000 Å) con una clara tendencia a disminuir proporcionalmente la distribución del volumen de poro conforme es incrementado el pH de síntesis. Esto significa que la distribución de volumen de poro más adecuada (meso- y macroporosidad) para éste contenido de silicio (de 6 a 7 %p) en el soporte corresponde a pH's de síntesis bajos, es decir 4.0.

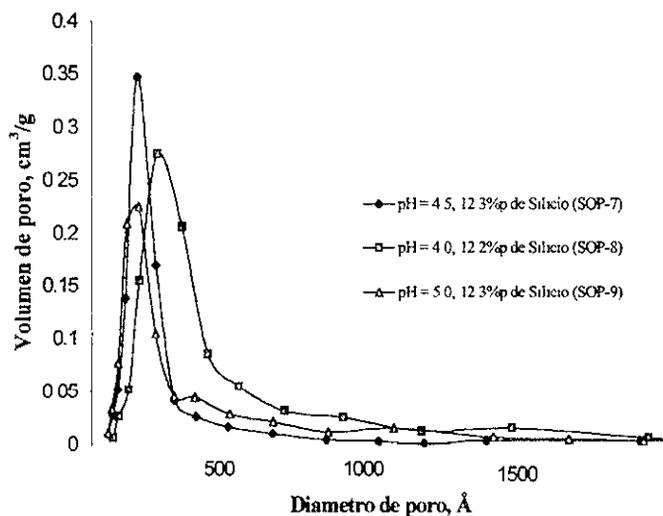
El resultado anterior no corresponde a la tendencia presentada en los soportes cuyo contenido de silicio es nulo, ver Gráfica 4, en la cual resultó que el pH óptimo para generar una distribución de volumen de poro mayor es de 4.5. Por lo tanto, se puede afirmar que la influencia del pH de síntesis en la distribución de volumen de poro se ve afectada por el contenido de silicio en el soporte.

siguiendo con la explicación de los resultados, ahora se presentan las características físicas (textura y resistencia mecánica) correspondientes a los soportes cuyo contenido de silicio en el aluminosilicato empleado para su preparación es del 12 %p aproximadamente.

Soporte	SOP-7	SOP-8	SOP-9
pH de inicio de síntesis del aluminosilicato	4.5	4.0	5.0
Densidad, g/mL	0.21	0.18✓	0.20
Tamaño promedio de partícula, μm	11	12✓	11
Área superficial, m^2/g	387	397✓	389
Volumen de poro, mL/g	0.91	1.08✓	0.94
Distribución de volumen de poro, %vol (N_2) >250 Å	3.28	8.21✓	7.90
>500 Å	1.09	3.24	3.32✓
>1000 Å	0.00	0.87✓	0.76
Diámetro promedio de poro, Å	62	70✓	62
Resistencia a la fractura, kgf/mm	2.45	2.53✓	1.81
Difracción de Rayos-X	---	Al_2O_3	---

Tabla 7. Características fisicoquímicas de los soportes cuyo contenido de Silicio es de 12%p

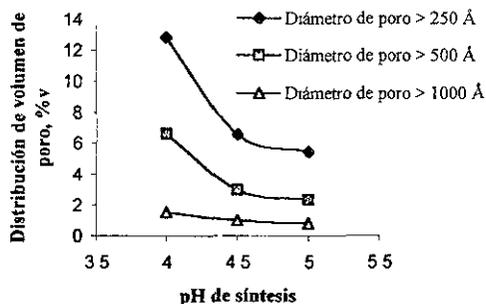
En la Tabla 7 se presentan dichas propiedades determinadas para cada uno de los soportes preparados, y en ella se observa que el soporte SOP-8, cuenta con las características más adecuadas para proporcionar los catalizadores buscados en el presente trabajo (ver Tabla 2); como lo señala el símbolo ✓, para cada una de los valores determinados.



Gráfica 7. Distribución de volumen de poro determinado por desorción de N_2 de soportes cuyo contenido de silicio es 12 %p

La Gráfica 7 presenta la distribución de volumen de poro, en ella se observa que la curva correspondiente al soporte SOP-8 es más adecuada que el resto de los soportes (SOP-7 y SOP-9), ya que se encuentra ligeramente más desplazada hacia valores de mayor diámetro promedio de poro. Es decir, el soporte SOP-8 posee mayor carácter de meso- y macroporosidad.

Una interpretación más exhaustiva, como se ha venido haciendo en los anteriores soportes, para determinar la influencia que presenta el pH de síntesis en la distribución volumen de poro es expresada en la siguiente gráfica:



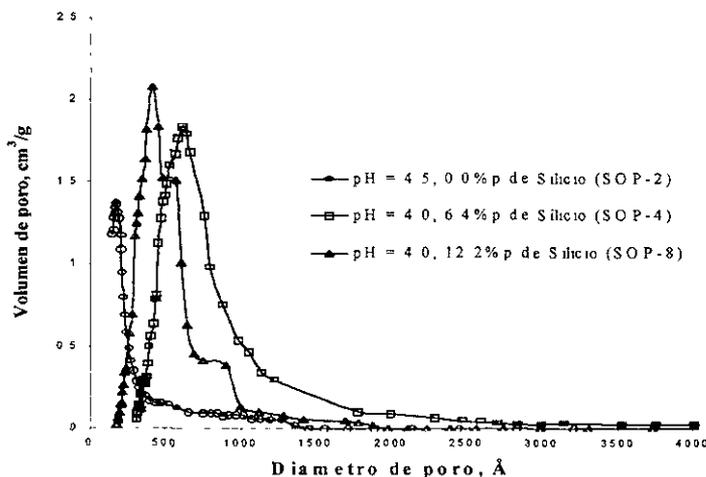
Gráfica 8. Influencia del pH de síntesis en la distribución de volumen de poro de soportes cuyo contenido de silicio es 12 %p

El efecto del pH de síntesis en la distribución de volumen de poro más adecuada se originó a un pH de 4.0 (Gráfica 8), por ser la mayor distribución obtenida en los tres soportes (SOP-7, SOP-8 y SOP-9) correspondientes a cada pH de síntesis (4.0, 4.5 y 5.0).

El soporte al que pertenece ese pH de 4.0 es SOP-8, el cual resultó tener el resto de las características físicas más adecuadas, esto mismo ocurre en los otros soportes cuyo contenido de silicio es distinto. Sin embargo, si se comparan las tendencias presentadas en el resto de los soportes de distintos contenidos de silicio, se observa que ninguna tendencia es la misma para los tres casos (0, 6 y 12 %p de silicio).

Lo anterior demuestra que la variación del pH de síntesis del aluminosilicato empleado en los soportes para modificar las características de porosidad, se ve alterada por el contenido de silicio en el aluminosilicato empleado. Esto se debe a que al variar el contenido de silicio en los soportes, las propiedades de la estructura del aluminosilicato se ven alteradas, de tal forma que ya no se presenta la misma estructura, aunque se lleven a cabo las mismas condiciones de preparación del aluminosilicato. Esto genera propiedades de porosidad distinta

En lo que se refiere al intervalo exclusivamente de macroporosidad, se presenta la distribución del volumen de poro, determinada por medio de la porosimetría de mercurio (Gráfica 9). En ella se interpreta que el soporte SOP-4 es el que cuenta con la mayor distribución en este intervalo (diámetro promedio de poro mayor a 500Å) con respecto a los otros dos soportes. El contenido de silicio en estos soportes es el siguiente; SOP-2 no contiene silicio, SOP-4 tiene 6.4 %p y SOP-8 tiene 12.2 %p.



Gráfica 9. Distribución de volumen de poro en el intervalo de macroporos determinado por intrusión de mercurio

El soporte SOP-4 presenta una distribución de volumen de poro ligeramente mayor en el rango de mesoporosidad (20-500 Å) con respecto a los otros dos soportes (ver Gráfica 9).

Al comparar las propiedades físicas de todos los soportes se advierte que principalmente la característica de meso- y macroporosidad más adecuada corresponde a aquellos soportes cuyo contenido de silicio se encuentra entre 6 y 7 %p. Por lo tanto, se puede afirmar que el contenido de silicio más adecuado capaz de generar más satisfactoriamente las características requeridas para los soportes (ver Tabla 3) corresponde a un contenido de silicio del 6 al 7%p.

Con este contenido de silicio el soporte logra mantener valores aceptables de área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro (mayor meso- y macroporosidad), así como también buena resistencia mecánica para el proceso de HDI de residuos.

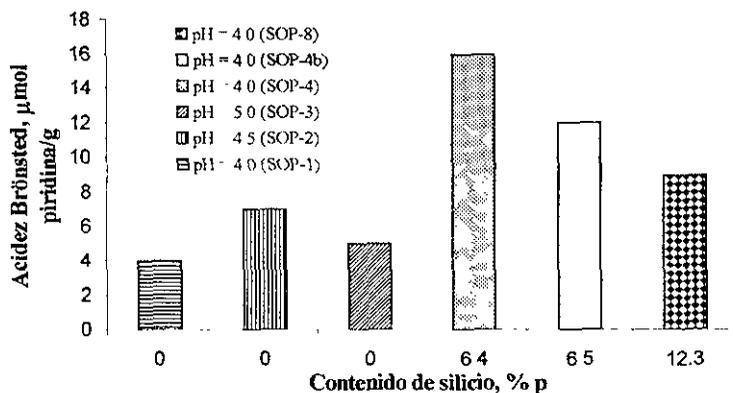
5.3.3 Caracterización de acidez de los soportes preparados

Los cambios físicos descritos con anterioridad son acompañados por cambios químicos en la superficie del soporte. En la superficie de un aluminosilicato amorfo se encuentran dos tipos de acidez, acidez tipo Brönsted y Lewis.

Estos sitios se caracterizaron por espectroscopía de Infrarrojo de adsorción de piridina, como se señala en el desarrollo experimental del presente trabajo.

Los dos tipos de acidez tienen diferente efecto en la fracción de hidrocarburo tratado. Cuando el aluminosilicato es calentado a una temperatura de 450°C, el número total de sitios Brönsted es disminuido, durante este tratamiento el agua es generada u el número de sitios Lewis es incrementado. En especial, los sitios ácidos fuertes de Brönsted son sitios catalíticos activos y pueden generar la desintegración del hidrocarburo saturado.^[17]

El soporte que presentó la mayor cantidad de sitios ácidos tipo Brönsted fue el soporte SOP-4, la cual se demuestra por presentar la mayor cantidad de piridina adsorbida por gramo de soporte a una temperatura de 300° C (16 µmol de piridina, Gráfica 10).

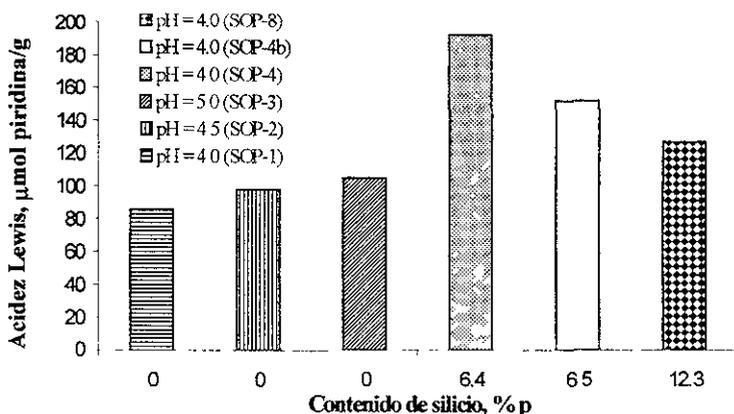


Gráfica 10. Acidez Brönsted determinada por FTIR de adsorción de piridina

Dicho resultado significa que las propiedades físicas obtenidas para cada uno de los soportes generaron sus propias características químicas; si se observa la Gráfica 10, se advierte que para un contenido de silicio nulo se presenta la menor acidez, en tanto que para un contenido de silicio de 6.4 y 6.5 %p se obtiene la mayor acidez, y finalmente para los soportes cuyo contenido de silicio es de 12.3 %p presenta un valor intermedio de acidez tipo Brönsted. Por lo tanto, el contenido de silicio intermedio (6 %p) genera que las propiedades estructurales en el aluminosilicato sean más propicias

para producir una mayor acidez tipo Brønsted que el resto de los soportes a base de alúmina (sin silicio) y con un contenido mayor (12.3 %p).

En lo que se refiere a la acidez tipo Lewis, los resultados presentaron casi la misma relación con la acidez tipo Brønsted, puesto que se observa el mismo efecto del contenido de silicio en el aluminosilicato amorfo (Gráfica 11). El soporte que resultó con mayor acidez tipo Lewis fue el soporte DP-4 cuya adsorción de piridina a 300° C fue de 186 μmol por gramo.



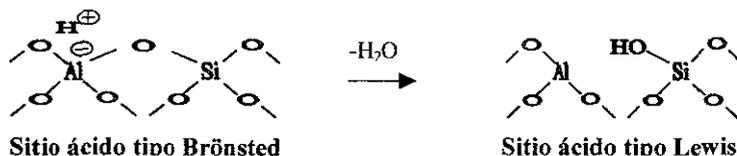
Gráfica 11. Acidez Lewis determinada por FTIR de adsorción de piridina

De acuerdo a los resultados, para un contenido de silicio entre 6 y 7 %p se generan propiedades de mayor acidez (sitios ácidos tipo Brønsted y tipo Lewis). La elevada acidez en el soporte puede beneficiar la actividad de los catalizadores, debido a que la acidez, principalmente tipo Brønsted, proporciona mayor capacidad desintegradora.

En un soporte de hidrotratamiento el carácter ácido es de gran importancia. Un ejemplo, es el caso de una reacción de deshidrogenación donde grupos ácidos que se encuentran en la superficie del soporte pueden iniciar intermediarios insaturados del hidrocarburo.

Para explicar la presencia de los sitios ácidos se asume que en la reacción entre alúmina y sílica, ambos se coordinan formando tetraedros. La sustitución de un ión Si^{4+} por Al^{3+} en la estructura de sílica puede generar una carga en desequilibrio, la cual en presencia de agua es neutralizada por un

protón (sitio ácido tipo Brönsted). La deshidratación por tratamiento térmico convierte los sitios ácidos tipo Brönsted en ácidos tipo Lewis.^[19]



5.IV Determinación de las propiedades físicas de los catalizadores

A continuación se presentan las propiedades determinadas para los catalizadores preparados a partir de cada uno de los soportes mencionados anteriormente:

NOTA: La nomenclatura de los siguientes catalizadores corresponde a la misma que se dio a los soportes, solo se cambió el prefijo "SOP" por "CAT".

Catalizador	Ref. Com.*	CAT-2	CAT-3	CAT-4	CAT-4b	CAT-5	CAT-6	CAT-7	CAT-8	CAT-9
Contenido de SiO ₂ , %p	—	0.0	0.0	6.4	6.5	7.0	6.1	12.3	12.2	12.3
Area Superficial, m ² /g	280	378	382	405✓	397	365	382	339	339	350
Volumen de Poro, mL/g	0.5	0.6	0.7	0.9✓	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6
Distribución de Volumen de Poro, %vol										
>250Å	5.8	11.2	12.4	18.8✓	6.4	8.2	6.4	3.2	7.8	9.9
>500 Å	2.4	1.8	3.1	11.8✓	6.9	3.9	2.7	2.2	3.7	5.3
>1000 Å	0.0	0.0	0.0	2.2✓	0.8	1.3	1.2	1.0	0.6	1.2
Diámetro Promedio de Poro, Å (N ₂)	57.2	65.6	67.3	70.2✓	67.6	55.9	65.5	57.7	65.9	57.7
Resistencia a la fractura, kg/mm	1.4	1.2	1.6	2.8	3.4✓	1.9	2.5	3.2	2.4	2.3
DRX	Al ₂ O ₃	—	Amorfa	Al ₂ O ₃	—	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Amorfa	—

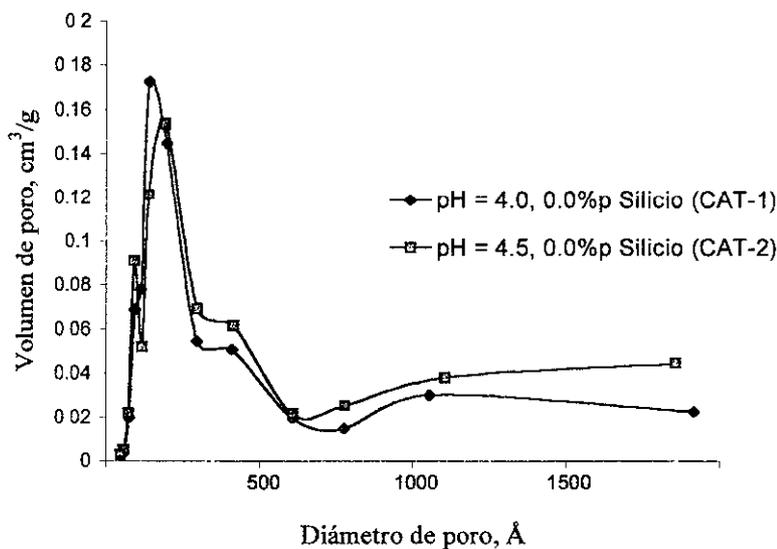
* Ref. Com. = Referencia comercial (soportado en alúmina). De la marca Criterion®.

Tabla 8. Características físicas de los catalizadores Ni-Mo para HDI de residuos

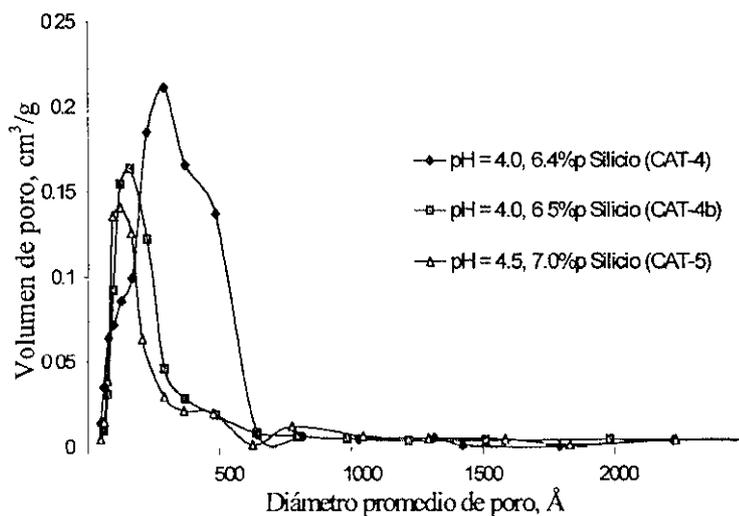
Las características físicas determinadas para los catalizadores (Tabla 8), revelan que el catalizador CAT-4 cuenta con casi todas las propiedades mejor logradas con respecto al resto de los catalizadores.

El catalizador CAT-4, con un contenido de silicio exactamente del 6.4%p, resulta al igual que su predecesor (el soporte SOP-4), con la mayor área superficial, mayor volumen de poro, mejor distribución de volumen de poro (meso- y macroporosidad) y elevada resistencia mecánica que el resto de los catalizadores, incluyendo a la referencia comercial, correspondiente a un catalizador convencionalmente usado en la HDI de residuos, como se observa en las Gráficas 12, 13 y 14.

En la Gráfica 12 se presenta la distribución de volumen de poro de los catalizadores soportados en alúmina únicamente. Dicha gráfica presenta la misma distribución de los soportes precursores a éstos catalizadores.



Gráfica 12. Distribución de volumen de poro determinado por desorción de N_2 de catalizadores soportados en alúmina cuyo contenido de silicio es nulo

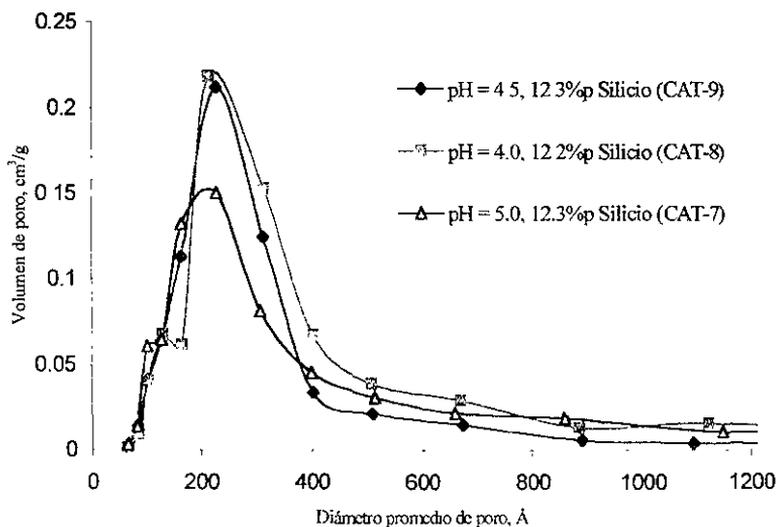


Gráfica 13. Distribución de volumen de poro determinado por desorción de N_2 de catalizadores soportados en alúmina cuyo contenido de silicio es de 6 a 7 %p

La Gráfica 13 muestra la distribución de volumen de poro de los catalizadores soportados en aluminosilicato amorfo cuyo contenido de silicio es de 6 a 7 %p.

Esta distribución es similar a la de los soportes correspondientes con los cuales fueron preparados estos catalizadores. El catalizador CAT-4 presenta un incremento en la distribución con un diámetro promedio de poro mayor que el resto de los catalizadores.

En la Gráfica 14 se presenta la distribución de volumen de poro de los catalizadores soportados en aluminosilicato amorfo con un 12%p de silicio aproximadamente. La distribución que presentan estos catalizadores es idéntica a cada uno de sus correspondientes soportes con que fueron preparados.



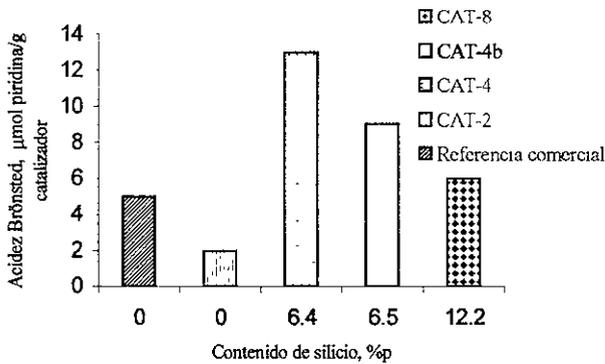
Gráfica 14. Distribución de volumen de poro determinado por desorción de N_2 de catalizadores soportados en alúmina cuyo contenido de silicio es de 12 %p

Finalmente, también se observó durante la preparación de los soportes que el contenido de silicio en el soporte influye sobre la formación de la pasta para hacer el extruido del aluminosilicato. Específicamente se observó que es incrementado el grado de hidratación de la formación de la pasta (y por consiguiente la presión de extrusión) con el aumento del contenido de silicio en el aluminosilicato. Esto anterior se debe a que al mezclarse el aluminosilicato con mayor contenido de silicio, se genera una estructura cuyas moléculas del aluminosilicato se encuentran unidas más fuertemente entre sí, resultando un material mucho más duro y resistente. Además el aluminosilicato cuenta con mayor capacidad de hidratación que la alúmina sin silicio.

V Características de acidez de catalizadores NiMo

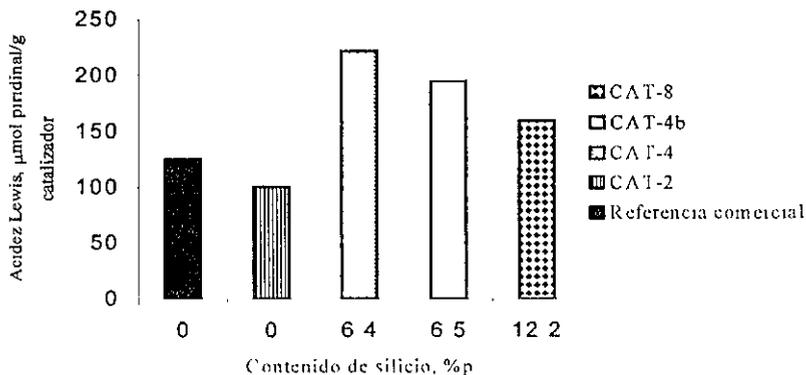
En lo que se refiere a las propiedades químicas de los catalizadores obtenidos, a continuación se presentan las gráficas de acidez selectiva tipo Brönsted y Lewis en relación al contenido de silicio en el soporte catalítico.

El catalizador CAT-4, cuyo contenido de silicio es de 6.4 %p, presenta mayor contenido de sitios ácidos tipo Brönsted determinados por FTIR de adsorción de piridina a 300°C, Gráfica 11.



Gráfica 15. Acidez Brönsted determinada por FTIR de adsorción de piridina a 300°C

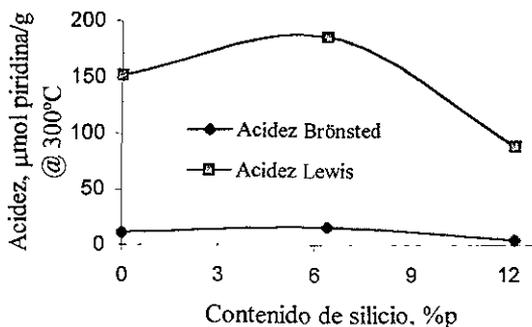
La Gráfica 12 muestra la cantidad de sitios ácidos tipo Lewis determinada por FTIR de adsorción de piridina a 300°C. En esta gráfica se aprecia que la mayor acidez obtenida pertenece al catalizador CAT-4, de la misma manera que el correspondiente soporte SOP-4.



Gráfica 16. Acidez Lewis determinada por FTIR de adsorción de piridina a 300°C

En general, se observó que las propiedades físicas y químicas de los soportes se mantuvieron sin grandes cambios en cada uno de sus respectivos catalizadores. El contenido de silicio favoreció el incremento del área superficial, volumen de poro, diámetro promedio de poro, resistencia mecánica y principalmente de la acidez. Así mismo, también generó una distribución de volumen de poro con mayor carácter de meso- y macroporosidad.

Como un último análisis para determinar la tendencia que presenta el contenido de SiO_2 en la acidez de los catalizadores, se presenta la siguiente Gráfica:



Gráfica 17. Influencia del contenido de silicio en la acidez

Como ya se ha señalado anteriormente (Gráficas 15 y 16), la mayor acidez tanto Brønsted como Lewis se da cuando el contenido de silicio se encuentra en valores alrededor de 6 %p (Gráfica 17).

De acuerdo a lo analizado anteriormente en los resultados obtenidos, el contenido de silicio del 6 al 7 %p es el más adecuado para generar, tanto mayor acidez como las mejores características de textura y resistencia mecánica. Por lo cual, se puede afirmar que este contenido de silicio aporta las características físicas y químicas más adecuadas para catalizadores que, de acuerdo a todo lo discutido en los Antecedentes del presente trabajo, probablemente generarán alta actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de residuos (ver Tabla 2).

VI Evaluación de actividad catalítica y selectividad de los catalizadores

Debe recordarse que se hicieron dos tipos de evaluaciones; una a nivel microreacción y otra a nivel planta piloto. La evaluación a nivel microreacción (cuyos resultados se presentan en la siguiente gráfica) se hizo a las siguientes condiciones: temperatura de 420°C, presión de 140 Kg/cm² de H₂, 90 cm y 0.5 h de tiempo de evaluación.

Selectividad	Referencia comercial	CAT-2	CAT-3	CAT-4	CAT-5	CAT-6	CAT-4b	CAT-7	CAT-8
pH síntesis de Inicio	—	4.0	4.5	4.0	4.5	4.0	5.0	4.5	4.0
Contenido de SiO ₂ , %p	—	0.0	0.0	6.4	7.0	6.4	6.5	12.3	12.2
Conversión, %	64.6	53.1	55.8	71.3✓	67.8	69.2	68.0	66.0	64.4
Nafta, %p	7.3	3.6	5.7	7.2✓	4.7	6.6	6.8	4.3	4.8
Querosina, %p	8.0	6.3	9.1✓	8.8	8.2	8.6	8.9	6.8	8.1
Diesel, %p	18.1	17.8	16.7	21.3✓	19.3	21.3✓	21.1	19.7	20.7
Gasóleo, %p	45.4	47.1	46.3	49.4✓	47.3	48.5	46.5	43.4	43.4
Residuo (530°C+), %p	21.1	25.1	23.6	17.6✓	22.3	20.9	20.9	22.7	25.8
HDS, %	88.3	86.8	86.8	91.1✓	88.6	86.4	88.4	85.3	89.0
HDN, %	59.9	47.7	47.7	72.4	62.9	64.4	75.7✓	48.2	63.4
HDV, %	77.6	46.7	74.7	76.7✓	51.7	61.6	40.0	73.1	62.3
Sedimentos, %p	2.0	2.2	1.7	0.6✓	1.4	1.5	1.4	1.8	1.6

Tabla 9. Actividad catalítica y selectividad de los catalizadores en el proceso de HDI de residuos de vacío a nivel microreacción

Comparando los resultados de actividad catalítica de una referencia comercial (catalizador de marca Criterion®, soportado en alúmina sobre la cual están depositadas la fase activa de níquel y molibdeno, usado convencionalmente en la HDI de residuos) con los prototipos sintetizados en el presente trabajo (Tabla 9), se aprecia claramente que la actividad de los prototipos desarrollados superan la del catalizador comercial.

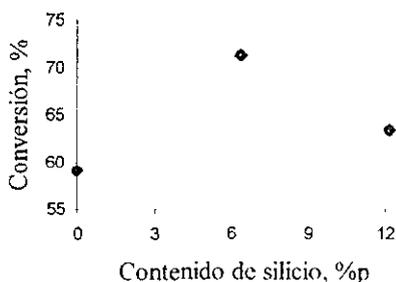
Una vez que se determinaron los catalizadores que presentaron mayor actividad catalítica a nivel microreacción en la HDI de los residuales, se evaluaron estos catalizadores a nivel planta piloto, para confirmar su actividad en condiciones de mayor escala. Las condiciones de operación son las siguientes: temperatura de 389-430°C, presión de 140kg/cm² y relación de H₂/Hc de 6,000ft³/lb

Selectividad	Catalizador comercial	CAT-14	CAT-14b
Contenido de SiO ₂ , %p	---	6.4	6.5
Conversión, %	70.7	79.6✓	77.4
Nafta, %p	14.9✓	12.8	9.9
Kerosina, %p	12.5	13.1✓	10.0
Diesel, %p	20.4	23.7✓	22.7
Gasóleo, %p	36.5	47.2✓	43.6
Residuo (538°C+), %p	15.7	12.4✓	13.7
HDS, %	80.1	85.7✓	82.1
HDN, %	34.9	35.4✓	25.8
HDM, %	93.4	94.3✓	87.9

Tabla 10. Actividad catalítica y selectividad de los catalizadores en el proceso de HDI de residuos a nivel planta piloto

El catalizador CAT-14, que presentó las características de textura más adecuadas (meso- y macro porosidad) y los mayores valores de resistencia mecánica y acidez, también presenta la mayor actividad catalítica alcanzada tanto a nivel microrreacción como a nivel planta piloto. Igualmente, el catalizador CAT-14b, que es una reproducción del CAT-14, presentó prácticamente las mismas características físicas y químicas, donde la actividad catalítica resultó ser comparativamente similar al catalizador original. El contenido de silicio que poseen dichos catalizadores es 6.4 y 6.5 %p respectivamente.

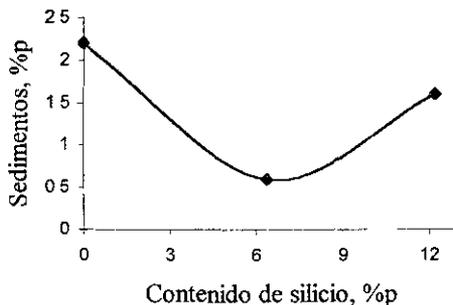
Un análisis más detallado de la influencia del contenido de silicio en la conversión de los catalizadores obtenidos es presentada en la siguiente gráfica:



Gráfica 18. Influencia del contenido de silicio en la conversión

En la Gráfica 18 se observa que se obtiene la mayor conversión cuando el contenido de silicio responde al 6 %p. Este resultado lleva a concluir que ese contenido de silicio en el soporte es el más adecuado para generar una mayor actividad catalítica a la hidrogenación de residuos.

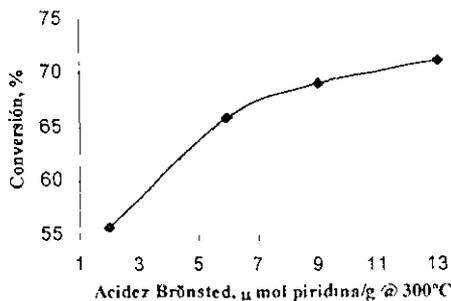
Al analizar ahora la formación de sedimentos que se ve afectada por el contenido de silicio (Gráfica 19), se observa que el menor porcentaje de sedimentos formados corresponde a un contenido de silicio del 6.4 %p, ya que para un contenido nulo y del 12 %p la formación de sedimentos se ve incrementada.



Gráfica 19. Influencia del contenido de silicio en la formación de sedimentos

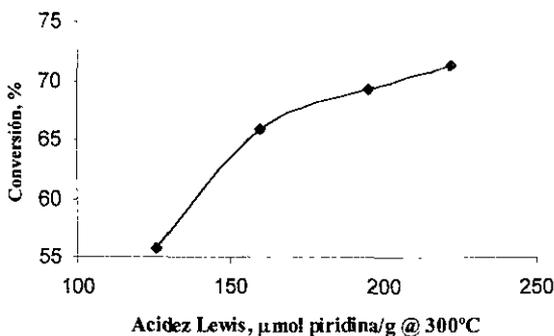
La formación de sedimentos en el reactor durante su operación es menor en el caso del empleo del catalizador CAT-4 cuyo contenido de silicio es de 6.4, el cual presentó la mayor conversión. Lo dicho anteriormente es totalmente congruente, una mayor actividad catalítica genera una menor formación de sedimentos en el reactor.

Por otro lado, para determinar la influencia de la acidez Brønsted en la actividad catalítica se analizó en cuanto a la conversión (Gráfica 20), la cual indica que se obtiene mayor conversión a incrementarse la acidez.



Gráfica 20. Influencia de la acidez Brønsted en la conversión

la tendencia resultante para la acidez Lewis en la conversión es presentada en la Gráfica 21. Donde se demuestra que para elevados valores de acidez Lewis, la conversión se ve favorecida.



Gráfica 21. Influencia de la acidez Lewis en la conversión

Con estos resultados, queda demostrado que el contenido de silicio de 6.5 %p genera la mayor acidez tanto Brönsted como Lewis, lo que favorece un incremento en la actividad catalítica.

Por lo tanto se concluye que la acidez influye más significativamente en la actividad catalítica que el resto de las propiedades. Esto se debe a que la acidez, principalmente de Brönsted, favorece a la desintegración del hidrocarburo saturado, como subsecuente etapa de la HDI de residuos. En el caso de una reacción de HDI, grupos ácidos que se encuentran en la superficie del catalizador pueden iniciar una serie de reacciones de desintegración, así como una subsecuente polimerización carbocatiónica de los intermediarios insaturados obtenidos debido a dicha desintegración.

No obstante, también las propiedades de textura como el área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro, así como una distribución de volumen de poro meso-porosa y macro-porosa influyen de manera importante en el funcionamiento adecuado de los catalizadores durante su acción en la HDI de residuos del petróleo.

Por último, cabe señalar que la resistencia mecánica que presentan estos catalizadores es la adecuada para cumplir con el tiempo de vida requerido para su operación en el proceso de HDI. De otra forma, hubiesen carecido de esa resistencia mecánica, no hubieran podido cumplir con la misión de catalizar las reacciones de HDT, debido a las condiciones severas de dicho proceso.

CONCLUSIONES

logró desarrollar una metodología fácil y económica para la preparación de soportes con base en alúmina modificada con silicio para catalizadores de hidrodeseintegración de residuos.

determinó la concentración más adecuada de ácido acético como agente hidrolizante, durante el proceso de peptización del aluminosilicato, para generar mayor resistencia mecánica y características meso- y macroporosidad en los soportes preparados.

determinó el contenido de silicio más adecuado en el aluminosilicato para obtener un soporte con propiedades físicas y químicas necesarias para catalizadores de hidrodeseintegración de residuos.

comprobó catalíticamente, tanto a nivel microreacción como a nivel planta piloto, la funcionalidad de los soportes preparados. Los catalizadores, preparados a partir de alúmina modificada con silicio y mediante la metodología desarrollada en el presente trabajo, proporcionaron las condiciones adecuadas para obtener catalizadores con mejores niveles de actividad catalítica que el catalizador comercial utilizado actualmente en la hidrodeseintegración de residuos de petróleo.

En beneficio inmediato del presente trabajo; sugiere el desarrollo de catalizadores sintetizados a partir de aluminosilicatos cuyos porcentajes de silicio sean correspondientes a los encontrados aquí. Ya que actualmente en hidrotreamiento de los residuos generados en el país son empleados catalizadores portados en alúmina, los cuales son importados con altos costos de nuestro vecino país del norte.

APÉNDICE

Actividad catalítica.- En la Hidrodesintegración, es la habilidad de un catalizador para convertir específicamente el hidrocarburo en un producto más ligero bajo condiciones de operación específicas. Las temperaturas de operación indican elevada actividad catalítica.

API.- American Petroleum Institute

Gravedad, °API.- Escala de gravedad arbitraria para hidrocarburos, también usado en la industria del petróleo. Definida como:

$$^{\circ}\text{API} = 141.5 \div \text{gravedad específica} - 131.5$$

Área superficial.- Área total expuesta a la superficie de un catalizador o componente catalítico, incluyendo la superficie de sus poros. Se determina por adsorción de nitrógeno y es expresada en m²/g.

Asfaltenos.- Ampliamente definidos como una fracción no volátil de hidrocarburo que es insoluble en pentano y n-hexano. Sustancia coloidal compleja encontrada en el residuo obtenido a partir de la destilación del petróleo. Esencialmente consiste de cúmulos tridimensionales de moléculas aromáticas policíclicas, cadenas alifáticas y anillos naftalénicos. También contiene hetero-átomos (S, N, O y metales) generalmente solubles en benceno.

Carbón Conradson.- Es el %p del residuo carbonoso remanente después de la evaporación y pirólisis de algún combustible bajo condiciones específicas. Un valor de alrededor de 0.25 o usualmente menor indica un contenido con baja formación de coque.

Carga pesada del petróleo.- Petróleo o una de sus fracciones que son suministradas a un reactor de procesamiento para ser tratada.

Catalizador.- Sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin tomar parte en el proceso estequiométrico de la reacción.

Compuestos nitrogenados.- En la refinación del petróleo es usado como un término que describe el contenido de nitrógeno orgánico en el petróleo o en diferentes fracciones. Estos pueden ser carbazoles, indoles, piridinas o quinoles entre otros. Se encuentran concentrados principalmente en fracciones pesadas y residuos.

Compuestos sulfurados.- Compuestos no deseables que se encuentran en variadas cantidades principalmente en fracciones pesadas para ser hidrotratadas (es decir, derivados de tiofeno, sulfuros orgánicos, disulfitos, mercaptanos, etc.). Contribuye a la desactivación del catalizador.

Conversión.- Es el %v (o %p) del hidrocarburo transformado a destilado intermedio, gasolina, y productos ligeros en el proceso de Hidrodesintegración catalítica. También definido como la fracción

producto (en %p del hidrocarburo) a una cierta temperatura de ebullición. Puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%v)} = (V_F - V_P) \div V_F \times 100$$

onde V_F = %v de la fracción cuya temperatura de ebullición es mayor al punto final deseado

V_P = %v del producto cuya temperatura de ebullición es mayor al punto final deseado

Coque.- En la conversión catalítica de hidrocarburos, se define como un material carbonoso depositado en el catalizador durante la reacción. Se compone de una mezcla compleja de moléculas, con un alto contenido de aromáticos policíclicos, conteniendo del 5 a 8 % de hidrógeno y menores cantidades de sulfuro y nitrógeno.

Coquización.- Proceso terminal de desintegración en la conversión de alto y bajo grado de combustible a coque y productos ligeros, tales como gases ligeros, nafta y gasoleo.

Densidad compacta.- Generalmente es el peso por unidad de volumen del catalizador, expresado en cm^3 .

Desactivación Catalítica.- Disminución en la actividad catalítica y/o selectividad con el tiempo de operación. Es causada por formación excesiva de coque, cambios estructurales del catalizadores o envenenamiento catalítico (contaminantes).

Desasfaltenación.- Es usada para reducir el peso molecular del hidrocarburo. Por medio de un disolvente se separa el hidrocarburo deseado, eliminándose del asfáltelo insoluble y material resinoso. El disolvente se separa de la mezcla disolvente-hidrocarburo por evaporación.

Desintegración catalítica fluidizada (FCC).- Generalmente usado en el proceso de desintegración catalítica, en donde el hidrocarburo es desintegrado en presencia de partículas catalíticas microesferoidales, las cuales se mantienen en estado fluidizado por los vapores del hidrocarburo dentro del reactor. La desintegración toma parte cerca de los 460-530°C y la regeneración del catalizador a 590-760°C. Una gran variedad de procesos y equipos comerciales son diseñados para el proceso FCC.

Desintegración fluidizada.- Proceso continuo para convertir residuos a productos de mayor valor agregado, usando una técnica de fluidizado. El residuo es desintegrado por vaporización dentro de un lecho fluidizado de finas partículas de coque. El coque y otros productos de valor agregado (gas ligero, nafta y gasoleo) son obtenidos. Después son separados por fraccionado. El gasoleo coquizado es un potencial hidrocarburo para ser hidrodesintegrado.

Desmetalización.- Eliminación de metales de una carga o catalizador. La desmetalización de una reacción es un proceso catalítico en presencia de hidrógeno y un catalizador cuya fase activa se

compone de cobalto y molibdeno o níquel y molibdeno en un soporte de alúmina. Los metales que generalmente se eliminan son vanadio, níquel, hierro, cobre y arsénico. La desmetalización de un catalizador de hidrodésintegración elimina los metales pesados depositados en el catalizador durante el proceso de hidrodésintegración.

Destilado intermedio.- Fracción de petróleo generalmente cuyo intervalo de ebullición va de 150 a 270°C. La fracción exacta es determinada por las especificaciones de los productos. Ésta fracción incluye combustibles ligeros y diesel.

Destilación del petróleo.- Es la separación a través de la destilación del hidrocarburo a partir del petróleo en una corriente individual, con intervalos de puntos de ebullición establecidos para ser tratados en otro proceso.

eficiencia.- En la hidrodésintegración, la eficiencia de conversión de una fracción específica a otra se define como la relación del rendimiento (%v) de ésa fracción y la conversión de la fracción pesada (%v) a productos bullendo por debajo del punto de ebullición de la fracción. Ejemplo:

Eficiencia de Diesel (fracción 175-370°C) = %v fracción (175-370°C) ÷ %v de conversión a 370°C

envenenamiento catalítico.- Sustancias que tienen un efecto deletéreo en la actividad catalítica y/o selectividad cuando son absorbidos por el catalizador (éstas pueden ser compuestos sulfurados y nitrogenados). El envenenamiento catalítico puede ser reversible o irreversible. En la hidrodésintegración, el envenenamiento catalítico es comúnmente eliminado por hidrotreamiento del hidrocarburo antes de hidrodésintegrarlo.

estabilidad catalítica.- Habilidad del catalizador para resistir los cambios en las propiedades físicas y químicas que ocurren durante su uso. La estabilidad puede ser térmica, hidrotérmica o catalítica. La estabilidad catalítica se caracteriza por la relación de cambio de actividad y/o selectividad durante el transcurso del proceso.

extruido.- En la hidrodésintegración, es uno de los productos de formación del catalizador. Se obtiene por extrusión de una mezcla de los componentes catalíticos. Puede tener distintas formas, dependiendo del uso que se le asigna (cilíndrico, trilobular, doble trilobulo y tetralobular).

Gravedad específica.- Número igual a la relación de densidad de una sustancia y la densidad de otra sustancia de referencia. En el caso de sólidos y líquidos la sustancia de referencia es agua y en gases, la referencia es aire.

Hot-Oil.- Proceso comercial desarrollado por Texaco. Empleando una técnica de lecho bullente para hidrodésintegración de residuos.

hidrodesintegración.- Proceso catalítico de desintegración de hidrocarburos e hidrogenación de rocarburos insaturados empleando catalizadores bifuncionales. Se lleva a cabo a elevadas presiones y temperaturas. La temperatura promedio del reactor va de 290 a 400°C y la presión promedio de 85 a 100 bar (de 1200 a 2000 lb), el catalizador puede ser Pd/zeolita, Ni-W/zeolita, Ni-Mo/zeolita en una matriz de alúmina, o metales de hidrogenación en soporte amorfos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

hidrodesintegración de residuos.- Proceso empleado para hidrodesintegrar residuos de cargas pesadas de hidrocarburo, para convertirlos a productos de alto valor agregado. Un ejemplo de éste proceso es el proceso H-Oil.

hidrodesnitrogenación.- Proceso catalítico que consiste en la eliminación de nitrógeno como amonio en la presencia de hidrogeno de una fracción del petróleo.

hidrodesulfurización.- Proceso catalítico que consiste en la eliminación de azufre como sulfuro de hidrógeno en presencia de hidrógeno.

hidroprocesamiento.- Proceso catalítico de hidrogenación usado para la conversión y mejoramiento de fracciones y productos intermedios del petróleo.

hidrotratamiento.- Proceso catalítico que conste en la eliminación de sulfuro, nitrógeno y metales pesados, e hidrogenación de hidrocarburos insaturados de cargas pesadas del petróleo. También es usado para el mejoramiento de éstas cargas. El catalizador consiste en sulfuros de molibdeno o tungsteno, promovido por cobalto o níquel y soportados en alúmina o silicoaluminatos. La presión promedio de operación va de 70 a 140 bar (1000-2000 lb), y la temperatura promedio de 370-400°C.

lecho fluidizado.- Consiste en un lecho o alojamiento aireado para el catalizador. Proporciona un entorno donde todas las partículas se encuentran en libre y suspendido movimiento dentro de un medio fluido.

impregnación de los soportes catalíticos.- En la hidrodesintegración, se adicionan las soluciones con los precursores metálicos de hidrogenación en los soportes catalíticos calcinados. Usualmente se lleva a cabo por saturación de poros (volumen de solución igual al volumen de poros del soporte catalítico) por deposición (usando un exceso de la solución) seguido de secado y calcinado.

eroseno.- Productos de destilación intermedia generalmente de intervalos de punto de ebullición que van de 150 a 290°C.

matriz catalítica.- Componente del catalizador de hidrodesintegración en donde la zeolita es implantada. Usualmente contiene un compuesto sintético (es decir, alúmina y/o silicoaluminatos amorfos). Principalmente influye en las propiedades físicas del catalizador, pero también posee propiedades catalíticas.

Nafta.- Una variedad del destilado ligero del petróleo, generalmente con un intervalo de $C_5 - 200^\circ\text{C}$. Las naftas son subdivididas en ligeras ($C_5 - 70^\circ\text{C}$), intermedias ($70-138^\circ\text{C}$), pesadas ($138-165^\circ\text{C}$) y muy pesadas ($165-200^\circ\text{C}$). Las naftas generalmente consisten en gasolinas cuyos puntos de ebullición necesitan ser modificados por otro proceso (reformación e hidrotreamiento) para hacer gasolinas de alta calidad.

Nafta pesada.- Es un típico producto de la destilación del petróleo que se encuentra entre la nafta ligera y el keroseno.

Número de octano.- Es una conocida característica de la gasolina, determinada mediante un motor de laboratorio empleando un método estándar ASTM, que comprende los intervalos de las mezclas de n-heptano (0 octano) e iso-octano (100 octano). El motor se corre a una velocidad que va de 600 a 1000rpm, bajo condiciones de operación estándar. El porcentaje de iso-octano en la mezcla es también conocida como una propiedad característica del combustible, y es tomado como el número de octano del mismo.

Octano (escala).- Es una serie de números arbitrarios, que van de 1 a 120.3. Se emplea para clasificar el octano de la gasolina. La escala es definida por tres compuestos de referencia: n-heptano, que se le asigna el número 0, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) al que se le asigna el número 100, y iso-octano extra (con tetraetil plomo) al cual se le asigna el número 120.3.

Parafinas.- Término general que describe cadenas abiertas y saturadas de hidrocarburos cuya fórmula general es C_nH_{2n+2} . Se encuentra en el petróleo y en diferentes fracciones del mismo. También comprende los alquenos.

Petróleo.- Naturalmente se encuentra en forma líquida, constituido principalmente por hidrocarburos, pero también contiene compuestos orgánicos con hetero- átomos tales como sulfuro, nitrógeno, oxígeno y metales. Además contiene material inorgánico y gas.

Poro.- Pequeños espacios en un material que permite la admisión, adsorción o paso de un fluido. Se clasifica en cuanto al tamaño, como microporos (diámetros menores a 20 \AA), mesoporos (diámetros entre 20 y 500 \AA) y macroporos (diámetros mayores a 500 \AA).

Poro (volumen de poro).- Volumen vacío una partícula individual del catalizador. Generalmente determinado por adsorción de nitrógeno, porosimetría de mercurio o saturación de agua. Se expresa en cm^3/g .

Poro (distribución de tamaño de poro).- Distribución de volumen de poro como una función del radio o diámetro del poro. Determinado generalmente por adsorción isotérmica de nitrógeno de materiales porosos.

sulfuración catalítica.- Conversión de los catalizadores de óxidos metálicos a sulfuros metálicos es del proceso catalítico. Puede ser *in situ* (en el reactor de hidroprocesamiento) o *ex situ* (fuera del reactor de hidroprocesamiento). Esta se realiza por medio de la mezcla de gases H_2S/H_2 para una reacción de hidrocarburo regular que contenga compuestos sulfurados.

refinación.- Es la separación del petróleo en fracciones y el subsecuente mejoramiento de estas fracciones por diferentes procesos (por ejemplo, desintegración, hidrodesintegración y reformación), para ser convertidos a productos de mayor valor agregado.

reformación.- Es un proceso de refinación principalmente de una carga parafínica o naftalénica, cuyo intervalo de ebullición va de 95 a 200°C, que es convertida a productos predominantemente aromáticos, gasolinas de alto octanaje o productos aromáticos puros. Hidrógeno es también producido. El catalizador usualmente constituido por platino, paladio o platino y rutenio en alúmina, y es operado en ausencia de hidrógeno.

regeneración.- Dentro de la tecnología de hidrodesintegración, consiste en el proceso de eliminación de coque para restaurar la actividad del catalizador.

residuo.- Material remanente, de densidad alta y punto de ebullición elevado que no es eliminado tras la refinación del petróleo. Por definición, el residuo es la fracción obtenida a puntos de ebullición superior a 525°C. Se encuentra principalmente constituido por asfaltenos, resinas y aceites. También se caracteriza por un alto contenido de sulfuro, nitrógeno y metales pesados. Tiene alta viscosidad, alto contenido de carbón Conradson y alta gravedad API.

residuo carbonoso.- Formado a partir de una evaporación o pirolisis de cualquier producto del petróleo. Su presencia es una indicación de una relativa formación de coque en el producto.

selectividad catalítica.- Describe la velocidad relativa de dos o más reacciones competitivas en un catalizador. En la hidrodesintegración se determina a partir del %v (o %p) del hidrocarburo convertido a un producto o productos deseados. La selectividad de los productos obtenidos con distintos catalizadores son frecuentemente comparados a la misma conversión.

inhibidor.- Compuesto heterocíclico que contiene sulfuro (C_4H_4S), usado como agente inhibidor en las reacciones de catalizadores de hidrodesintegración.

zeolita.- Aluminosilicatos cristalinos naturales o sintéticos que contienen microporos con intercambio iónico, adsorción y propiedades catalíticas.

REFERENCIAS

- Hydrocracking Science and Technology, Julius Scherzer, A.J. Gruia, Marcer Dekker, Inc., New York, 1996
- Hydrotreating Catalysis Science and Thechnology, H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, Springer, Berlin, 1992
- Catalizadores de Hidrotratamiento Estructura y Propiedades, R. Rosal, F.V. Diez y H.Astre, *Ingeniería Química*, mayo 1993, 151-157 y junio 1993, 175-181
- Eugene P. Dai y Charles N. Campbell, *AIChE Spring National Meeting, Chemical Engineering Science*, 92 (1993) 11
- Anuario Estadístico, Pemex, 1996
- P. Michaud et al. *Applied Catalysis A: General* 169 (1998) 343-353
- Catalysts Supports and Supported Catalysts, Alvin B. Stiles, Botterworth Publishers, USA, 1987
- Pei-Shing, Eugene Dai, et al. *Chemical Engineering Science*, 45 (1990) 8, 2625-2631
- K. Jiratova, L. Janacek and P. Schneider, *Preparation of Catalyts III*. Ed. G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs, Elsevier. (1983) 653-663
0. Preparación y caracterización de alúminas modificadas con sílica como soportes para catalizadores de Hidroconversión de residuales del petróleo. Susana Rivera Cabrera, Tesis de Licenciatura, U.A.M. Azcapotzalco, 1999
1. Characterization of Heterogeneous Catalysts, Francis Delannay. Marcel Dekker Inc., New York, 1984
2. Ingeniería de la Cinética Química, Smith M. J., CECOSA, México, 1986, 28, 393-407
3. IUPAC, Symposium on the Characterization of porous solids, Universidad de Alicante, España, 1990
4. Catalysis Science and Technology Vol. 2, John R. Anderson, et al., New York. 1981, 203-210
5. Thomas R. Hughes and Harry M. White, *Journal of Phys Chem* 71 (1967) 7
6. E. A. Paukshtis and E. N. Yurchenko, *Russian Chemical Rev.* 52 (1983) 3
7. Catalysts, Chemistry and Kinetics. Bohdan W. Wojciechowski, Avelino Corma, Marcer Dekker, Inc. New York. 1986, 47-63

1. Characterization of catalytic materials, Israel E. Wachs, Lee E. Fitzpatrick, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992
2. Catalysis by Metals and Alloys, V. Ponec, G. C. Bond, Elsevier, USA, 1995, 321-329
3. R.Cid, et al, *Applied Catalysis*, 18, (1985) 357-372
4. S. Matsuda, A Kato, *Applied Catalysis*, 8 (1983) 149
5. Z.B. Wei et al, *Applied Catalysis A: General*, 167 (1998) 39-42
6. T. Klimova et al. *Catalysis Today*, 43 (1998) 135-136
7. E. Hillerová, Z. Vít, M. Adrazil, *Applied Catalysis*, 118 (1994) 111
8. H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, *J. Catalysis*, 110 (1998) 275
9. Edward Furimsky, *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 177-206
10. E.K.T. Kam, et al. *Catalysis Today*, 48 (1999) 229-236
11. M.L.. Occelli et al. *Applied Catalysis A: General*, 179 (1999) 117-129