

33



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**DESARROLLO DE SOPORTES PARA CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO DE CARGAS A FCC.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R A Q U I M I C A
P R E S E N T A .
S A N D R A S O T O A L V A R E Z

ASESOR: DR. LUIS CEDEÑO CAERO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO

2001.



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.

PAGINACION DISCONTINUA



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MEXICO

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Desarrollo de soportes para catalizadores
de hidrotatamiento de cargas a FCC.

que presenta la pasante: Sandra Soto Alvarez
con número de cuenta: 9459974-9 para obtener el título de:
Ingeniera química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de octubre del 2001.

PRESIDENTE	<u>Dr. Juan Manuel Aceves Hernández</u>	
VOCAL	<u>I.Q.M. Rafael Sampere Morales</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Luis Cedeño Caero</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>M. en C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I.Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura</u>	

A DIOS LE PEDI FUERZAS
PARA LOGRAR GRANDES METAS
Y ME HIZO FUERTE
PARA APRENDER HUMILDEMENTE A OBEDECER.

DEDICATORIAS

A *DIOS*

A MIS PADRES

***M. ELENA ALVAREZ OCAÑA
MANUEL SOTO LOPEZ***

Por el amor y comprensión, por motivar mis aspiraciones y proyectos, por sus enseñanzas, que plasmadas me dieron la oportunidad de alcanzar las metas trazadas, y el valor, que fuera determinante para la formación de mi espíritu.

A MIS HERMANOS

***MARIO Y LETICIA
SILVIA Y ALEJANDRO
ELIGIO Y JASMIN
BERNARDO Y ALICIA G.
J. MANUEL Y M. GUADALUPE
GASPAR Y M. GUADALUPE
GUILLERMO
ROCIO
OSCAR***

Por sus desvelos compartidos, por su apoyo e interés, porque compartimos nuestros sueños y anhelos, alentándonos mutuamente para alcanzarlos, por impulsarme para buscar y alcanzar más éxitos.

A MIS SOBRINOS

***J. ESTEFANIA Y M. ALBERTO; M. ALEJANDRO Y FRANCISCO J.; MARJORIE E.,
DAVID E. Y MANUEL A.; GABRIELA, K. BERENICE Y C. CINAY; JOEL M., ADAN
D., J. FERNANDO Y EDUARDO A.; XOCHITL G. Y EMILIO, J. FRANCISCO; Y
MIROSLAVA.***

Quienes tienen un lugar muy especial en mi vida, ya que con su inocencia llenan mi corazón de ternura, alegría, risas y amor.

A *MIS AMIGOS*

A todos y cada uno de ustedes, gracias, por disfrutar tantas cosas similares y por compartir muchos momentos maravillosos, divertidos y difíciles. Compañías sinceras en todo momento.

GRACIAS POR PERMITIRME SER SU AMIGA.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Luis Cedeño Caero**, a quien agradezco su apoyo ilimitado, paciencia y sus valiosos comentarios sobre el presente trabajo.

A la **Q.I. Blanca L. Medellín Rivera**, por su colaboración, la cual es parte fundamental en las bases de este trabajo, además, de que siempre me surgieron dudas, me ayudó a resolverlas con gran paciencia. Gracias por su amistad.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo** por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

A la **Facultad de Química** por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

A los **sinodales**, por su paciencia en la lectura de este trabajo, así como por sus valiosos comentarios.

Finalmente, agradezco a la **Universidad Nacional Autónoma de México** por haberme dado la oportunidad de realizarme profesionalmente.

ÍNDICE

Pagina

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABLAS.....	xii
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	14
1.1 Propiedades de los gasóleos pesados.....	14
1.1.1 Hidrocarburos.....	14
1.1.1.1 Parafinas.....	15
1.1.1.2 Naftenos.....	16
1.1.1.3 Aromáticos.....	16
1.1.2 Otros compuestos orgánicos.....	17
1.1.2.1 Compuestos oxigenados.....	17
1.1.2.2 Compuestos de azufre.....	17
1.1.2.3 Compuestos nitrogenados.....	18
1.1.3 Constituyentes metálicos.....	18
1.2 Propiedades de las fracciones pesadas del petróleo.....	19
1.3 Reacciones de hidrotratamiento.....	21

1.3.1	Reacciones de hidrodesulfuración.....	23
1.3.2	Reacciones de hidrodesnitrogenación.....	28
1.3.3	Hidrogenación de aromáticos.....	28
1.3.4	Reacciones de hidrodesintegración.....	29
1.3.5	Hidrodemetalizado.....	30
1.4	Catalizadores.....	32
1.5	Función del soporte.....	34
1.6	Alúminas como soporte.....	35
1.7	Propiedades de la titania como soporte.....	38
1.8	Soportes de alúmina modificada con titanio.....	40
1.9	Catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ y NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	41
1.10	Tecnología de hidrotratamiento de cargas a FCC.....	44
1.10.1	Sistemas de hidrotratamiento en un reactor.....	45
1.10.2	Sistemas de hidrotratamiento en dos reactores.....	46
1.11	Objetivo del trabajo.....	47

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.48

2.1	Preparación de soportes catalíticos.....	51
2.1.1	Síntesis de boehmita por coprecipitación.....	52
2.1.2	Síntesis de soportes de alúmina modificados con titanio.....	54

2.1.2.1 Preparación de soportes modificados con titanio por la técnica de coprecipitación.....	55
2.1.2.2 Preparación de soportes modificados con titanio por la técnica de impregnación de alcóxido de titanio en γ -alúmina.....	56
2.1.2.3 Preparación de soportes modificados con titanio por la técnica de impregnación de alcóxido de titanio en boehmita extruida.....	57
2.2 Preparación de catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ y NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	58
2.3 Caracterización de soportes y catalizadores.....	58
2.3.1 Área específica y volumen de poro.....	59
2.3.2 Difracción de Rayos X.....	61
2.3.3 Determinación de acidez superficial por quimisorción de amoníaco.....	62
2.3.4 Resistencia a la fractura de extruidos.....	63
2.3.5 Densidad compacta de soportes y catalizadores.....	63
2.3.6 Determinación de impurezas en catalizadores nuevos y usados por espectroscopia de adsorción atómica.....	64
2.3.7 Actividad catalítica.....	64
2.3.7.1 Sistema para la evaluación catalítica de gasóleos.....	65
2.3.7.2 Cálculos para la actividad catalítica.....	66
2.4 Caracterización de cargas.....	67

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....69

3.1 Estudios de definición de parámetros de síntesis de boehmitas y soportes.....	69
3.1.1 Síntesis de boehmita.....	69
3.1.1.1 Selección del pH final de síntesis.....	70
3.1.1.2 Selección del número de incrementos de pH.....	71
3.1.1.3 Selección de la temperatura de síntesis.....	71
3.1.1.4 Selección del tiempo de adición.....	72
3.1.2 Soportes.....	76
3.1.2.1 Concentración de ácido.....	77
3.1.2.2 Presión de extrusión.....	78
3.1.2.3 Modificadores.....	78
3.2 Preparación de soportes y catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	78
3.3 Evaluación catalítica.....	84

CONCLUSIONES.....92**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....93****ANEXOS.....99**

LISTA DE FIGURAS

Figura	Pagina
1. Proceso típico de refinación del petróleo	11
2. Análisis de las fracciones del petróleo	21
3. Reacciones de hidrodesulfuración	24
4. Rutas de reacción del tiofeno y 4,6DMDBT	25
5. Esquema típico de hidrogenación de poliaromáticos	29
6. Reacciones de hidrodesintegración	30
7. Octaetil vanadil en equilibrio con un producto hidrogenado	31
8. Secuencia de transformación de alúminas	37
9. Preparación de catalizadores	49
10. Métodos de preparación de soportes modificados con titanio	51
11. Reactor de síntesis de boehmita	52
12. Preparación de catalizadores	59
13. Sistema de evaluación catalítica de gasóleos	65
14. Patrón de difracción de rayos X: prototipo 4	73
15. Patrón de difracción de rayos X: prototipo 7	74
16. Patrón de difracción de los prototipos 5 (arriba) y 8 (abajo)	75
17. Distribución de volumen de poro de soportes	81
18. Distribución de volumen de poro de los catalizadores	83

19. Actividad de HDS a 365°C	85
20. Actividad de HDM a 365°C	86
21. Actividad de HDM a 365°C vs contenido de Titanio	87
22. Actividad de HDM a 365°C vs acidez total	88
23. Actividad de HDM a 365°C vs área específica	89
24. Actividad de HDM a 365°C vs volumen de poro	89
25. Actividad de HDM a 365°C vs % en volumen de macroporos (>500 Å)	90

LISTA DE TABLAS

Tabla	Pagina
1. Compuesto a eliminar según la reacción de HDT	7
2. Número de carbonos, temperatura de ebullición y número de isómeros parafínicos	15
3. Principales características de gasóleos	20
4. Parámetros a controlar en la elaboración de catalizadores	50
5. Soportes preparados en laboratorio	55
6. Condiciones de operación del sistema de evaluación catalítica	66
7. Resultados de la síntesis de la boehmita	70
8. Parámetros de preparación del prototipo 9	76
9. Resultados de los estudios realizados a los soportes	77
10. Propiedades de los soportes	80
11. Propiedades de los catalizadores	82
12. Resultados de actividad catalítica	84
13. Resultados de actividad catalítica	85

RESUMEN

La presente tesis esta dedicada al estudio de la actividad catalítica en el hidrotratamiento de gasóleos pesados que presentan los catalizadores NiMo soportados sobre alúmina modificada con titanio a diferentes concentraciones, y la comparación de su actividad con los catalizadores de NiMo soportados en alúmina libre de titanio.

Los soportes modificados utilizados en este trabajo fueron preparados por diferentes métodos, entre los que se encuentra el de coprecipitación de una solución de óxido de aluminio, sulfato de aluminio y sulfato de titanio, al cabo de la cual el material se dejó reposar, se filtró, se secó y se extruyó, para después calcinarse. Para la preparación de los catalizadores, los metales activos Ni y Mo fueron depositados sobre estos soportes, por el método de aspersión.

Se estudió el efecto de las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos en reacciones de hidrotratamiento (HDM/HDS) de cargas pesadas, a diferentes temperaturas y presiones, empleando para ello un reactor de lecho fijo.

Los catalizadores de NiMo depositados sobre alúmina modificada con titanio presentaron una mayor actividad que los catalizadores soportados sobre alúmina. Para tratar de explicar esto, se realizaron caracterizaciones de área específica y

volumen de poro, tamaño de partícula, acidez superficial, Na, Ti, Ni, Mo, % en peso, tanto a los soportes como a los catalizadores de NiMo.

La presente tesis se estructura de la siguiente manera: en el capítulo I se presentan las propiedades de los gasóleos pesados del petróleo y algunos de los antecedentes respecto a las propiedades catalíticas de los catalizadores NiMo depositados en soportes de alúmina y alúmina/titanio, lo cual permitió proponer el objetivo de este trabajo de investigación. El capítulo II describe el trabajo experimental realizado para la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores; además se habla del sistema de evaluación catalítica de los catalizadores y sus cálculos. En el capítulo III se dan los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los soportes y catalizadores y se muestran los resultados de actividad catalítica para los catalizadores estudiados con su discusión respectiva. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y las referencias bibliográficas consultadas.

Como resultado de este trabajo se puede decir que los catalizadores de NiMo soportados sobre alúmina modificada con titanio preparados por los métodos de coprecipitación, impregnación de γ -alúmina e impregnación de boehmita presentan una alternativa interesante como catalizadores de hidrotratamiento, ya que favorecen más las reacciones de HDM que con los catalizadores comerciales.

INTRODUCCIÓN

La industria del petróleo se enfrenta a exigencias cada vez más severas relacionadas a la calidad de los combustibles, como son la disminución de contaminantes, tales como el azufre, nitrógeno y aromáticos en los destilados ligeros e intermedios. Por otra parte, se observa que los crudos que alimentan dicha industria son cada vez más pesados, y contienen concentraciones más altas de estos contaminantes. Ante esta perspectiva, los procesos de hidrotratamiento tienen una importancia aún mayor como proceso de refinación^[1-4].

Los procesos de hidrotratamiento (HDT) son aplicados a procesos donde se desea purificar una fracción del petróleo mediante la reacción de los compuestos que componen dicha fracción con hidrógeno en presencia de un catalizador^[5].

El pretratamiento de las cargas a Fluid Catalytic Cracking (FCC) juega un papel importante en las operaciones de refinación. Aproximadamente el 30% del total de la alimentación cargada a las unidades FCC es pretratada en todo el mundo^[6]. Las refinerías pueden tener diferentes objetivos para el pretratamiento de las cargas a FCC, estos pueden comprender el incremento en la conversión de la FCC y producción de gasolina de mayor calidad por aumento del contenido de poliaromáticos disminuyendo el contenido de nitrógeno en la alimentación a FCC,

mejorando de esta manera las propiedades de los productos FCC, como el contenido de azufre en la gasolina.

La decreciente demanda de las fracciones pesadas (gasóleos como combustibles) y la posibilidad de procesar gasóleos en la FCC da como resultado la investigación en catalizadores. Los requerimientos de las emisiones de SO_x y NO_x son más estrictos debido a las legislaciones ambientales^[6].

La catálisis se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alternativo al proceso de transformación química; tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de reacción. El cambio en la velocidad de reacción puede ser positivo o negativo, y en el caso de un sistema complejo de reacciones, la acción catalítica puede ser selectiva hacia alguna de las reacciones, aumentándose con esto la pureza del producto deseado^[7].

La ingeniería de catalizadores se refiere al diseño de los catalizadores. Cuando se diseña un catalizador, se están definiendo las propiedades del mismo, ya sean propiedades físicas (tamaño, porosidad, área específica, etc.) y/o químicas (acidez, formulación, etc.).

Un catalizador debe cumplir los siguientes requerimientos^[8]:

- ❖ Alta Actividad
- ❖ Buena selectividad
- ❖ Alta estabilidad

Un catalizador generalmente se compone de:

a) Fase activa

- ❖ Es la responsable de la actividad catalítica
- ❖ Puede estar constituida por metales, óxidos y sales metálicas
- ❖ La mayoría de las sustancias catalizadoras la constituyen los metales de transición
- ❖ Los metales de transición actúan como sitios capaces de quimisorber los reactivos, conformando especies que favorecen las reacciones.
- ❖ Actúan como fuente o receptores de electrones, gracias a la habilidad de los metales de transición para formar complejos y llevar a cabo reacciones de óxido-reducción.

b) Soporte

Un número importante de catalizadores necesitan ser soportados, es decir, la fase activa debe depositarse sobre un material, el cual puede ser inerte o tener ciertas propiedades catalíticas, como las alúminas de transición (γ , η , etc.).

La función del soporte es soportar y dispersar la fase activa (obteniendo una alta área específica), incrementar la actividad de la fase activa y modificar la fase activa (cambio químicos y físicos).

Los soportes se pueden clasificar en porosos y no porosos, y de acuerdo a su morfología en amorfos, semiamorfos y cristalinos. (Los poros son clasificados en tres categorías dependiendo de su tamaño, los microporos, $<20 \text{ \AA}$ en diámetro; los mesoporos que se encuentran entre $20\text{-}500 \text{ \AA}$ y los macroporos $>500 \text{ \AA}$ ^[9]).

Los procesos que se llevan a cabo durante el HDT reciben diferentes nombres, según sea la reacción empleada para eliminar al compuesto deseado. En la tabla 1 se presentan los principales.

Los procesos de HDT son de especial importancia si se desea valorar la producción y conservar los mercados^[5]. La importancia del HDT ha ido creciendo día con día, debido a que la demanda por productos destilados bajos en S y N se incrementa como consecuencia de un mayor interés en la protección del medio ambiente.

Nombre de la reacción.	Compuestos a eliminar	
Hidrodesulfuración	HDS	Azufre
Hidrodesnitrogenación	HDN	Nitrógeno
Hidrodemetalizado	HDM	Metales (V, Ni, etc.)
Hidrodesoxigenación	HDO	Oxígeno
Hidrogenación	HYD	Aromáticos, olefinas

Tabla 1. Compuesto a eliminar según la reacción de HDT

La hidrodesulfuración (HDS) catalítica es un proceso de utilidad fundamental en el campo de la refinación del petróleo, mediante el cual se efectúa la eliminación de compuestos de azufre contenidos en las diferentes fracciones del petróleo, por medio de la reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación en un reactor de lecho fijo o en movimiento. Estas reacciones son exotérmicas y pueden ser del tipo de hidrogenólisis, las cuales se caracterizan por la ruptura del enlace C-S, seguida por la saturación de las valencias libres (hidrogenación), así como de los dobles enlaces y el desprendimiento de ácido sulfhídrico.

El azufre está presente en fracciones del petróleo formando una gran variedad de compuestos que van de los mercaptanos, que son los más sencillos, hasta los asfaltenos que son los más complejos. En general al aumentar el punto de ebullición de la fracción del petróleo aumenta la proporción de azufre en ella, así como la complejidad de las moléculas que lo contienen. Además se tiene que entre más pesada sea la fracción, mayor es la dificultad de eliminar el S, pues estos contienen compuestos de azufre de mayor peso molecular que son más difíciles de eliminar. Por otra parte estas fracciones llevan mayor cantidad de otros contaminantes como: nitrógeno, oxígeno y metales.

El hidrotratamiento de los crudos pesados, fracciones ligeras, fracciones intermedias y residuos de refinación del petróleo adquiere cada día mayor interés mundial, debido a que las reservas de petróleo existentes corresponden cada vez más a crudos de alto contenido de azufre.

Algunos de los motivos por los que se deben tratar las cargas a FCC son^[5, 10-12]:

- ❖ El contenido de S y N que tienen los combustibles, provenientes del petróleo, son los causantes de gran parte del problema de contaminación que se vive en el mundo. Al quemar los diferentes combustibles se produce una gran cantidad de SO₂ y de óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales contribuyen a la contaminación del aire, además de afectar el medio ambiente, daña al sistema respiratorio, afectando la salud, la calidad de vida y el bienestar humano.

- ❖ En el hidrotratamiento de cargas a FCC se permite reducir el azufre y mejorar substancialmente los rendimientos de productos de mayor valor comercial en la FCC.
- ❖ La presencia de azufre en los productos disminuye su calidad.
- ❖ Si no es eliminado se incrementa los costos de operación debido a que el azufre provoca problemas de corrosión en los equipos de proceso^[5]:
- ❖ Eliminar los metales en la carga a FCC, ayuda a:
 - Evitar la desintegración no selectiva
 - Evitar la acumulación de coque
 - Evitar la destrucción del catalizador FCC.
- ❖ El objetivo del pretratamiento de gasóleos carga a FCC por HDT es aumentar el rendimiento de destilados, tener menor reposición del catalizador, reducir emisiones en la regulación del catalizador, minimizar la corrosión por la reducción de azufre, nitrógeno y metales.

Desde el punto de vista catalítico, el tipo, la cantidad y reactividad de las moléculas presentes en los gasóleos pesados de carga a FCC afecta en forma directa, la composición y calidad del producto.

De esta manera, las moléculas complejas presentes en el gasóleo y el tipo de las reacciones son el aspecto más importante para el hidrotratamiento, ya que el rendimiento de los productos de la FCC dependerá del tipo de moléculas presentes

en el gasóleo hidrotratado y de la calidad de las mismas, así como de los compuestos contaminantes (S y metales). Tomando en cuenta este panorama, los catalizadores deberán ser diseñados en función al tamaño promedio de las moléculas reaccionantes y de acuerdo a las reacciones prioritarias.

Las cargas que se hidrotratan previamente a la unidad FCC son los residuos de la destilación atmosférica y de la destilación al vacío, como se muestra en la figura 1.

Actualmente, en el esquema de PEMEX refinación no se hidrotratan los gasóleos carga a FCC; sin embargo, se estima que en el año 2002-2000 se encuentren operando unidades de HDT de cargas a FCC.

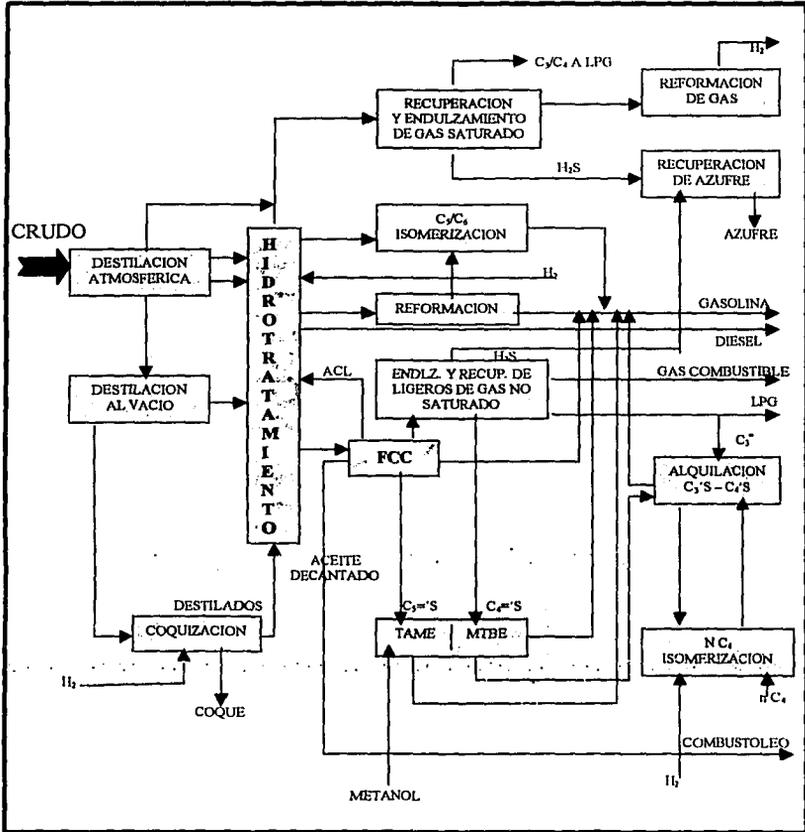


Figura 1. Proceso típico de refinación del petróleo.

En lo que respecta al catalizador, se sabe en teoría que muchos óxidos metálicos, como los de vanadio, cromo, etc., son capaces de desulfurar, pero en la práctica, los catalizadores más empleados contienen fundamentalmente óxidos de W o Mo, junto con Co o Ni como promotores, todos ellos depositados sobre alúmina, los cuales son activados con una corriente de H_2 y de H_2S para obtener la fase activa MoS_2 (WS_2).

Se sabe que los catalizadores tipo CoMo tienen una actividad más alta que los de NiMo, los catalizadores tipo NiMo son menos activos, pero son muy recomendados porque poseen una capacidad más efectiva para eliminar nitrógeno.

Varios grupos de investigadores^[13] han tratado de mejorar los procesos de HDT. Las condiciones de operación se estudian ampliamente estableciendo rangos de operación dependiendo de los cortes a tratar. Se ha intentado buscar nuevos catalizadores, pero los catalizadores tradicionales a base de Ni(Co)-Mo(W) han demostrado ser actualmente los adecuados para realizar el HDT. Estos catalizadores por lo general son soportados en alúmina.

Se ha tratado de mejorar la actividad depositando los catalizadores en diferentes soportes como por ejemplo en titanía, zirconia, carbón, sílice, zeolitas, etc., ya que las propiedades físicas y químicas del soporte influyen en la distribución del componente activo y por consiguiente en la actividad catalítica. De los catalizadores reportados en la literatura, los que parecen prometer son los soportados en titanía.

Para el desarrollo de este trabajo de tesis, se prepararon catalizadores para HDS e HDM del tipo NiMo, depositados en alúmina y en alúmina modificada con titanio preparados por el método de coprecipitación e impregnación de extruidos de alúmina y boehmita. Las actividades de los catalizadores fueron evaluadas por los resultados de HDM y HDS de gasóleos pesados de la refinería de Cd. Madero, Tamaulipas. La actividad de estos catalizadores fue comparada con la de un catalizador comercial.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

1.1 Propiedades de los gasóleos pesados

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos (parafinas, naftenos y aromáticos), con pequeñas cantidades de agua y compuestos orgánicos de azufre, oxígeno y nitrógeno, así como compuestos con sustituyentes metálicos, particularmente vanadio, níquel y sodio^[4, 14-16], aunque las concentraciones de estos son muy pequeñas.

1.1.1 Hidrocarburos

Entre los constituyentes mayoritarios de las fracciones pesadas del petróleo se encuentran los compuestos parafínicos, los nafténicos y la serie de aromáticos. Las olefinas pueden encontrarse en los aceites crudos, y en las diferentes fracciones generadas durante la refinación de los mismos.

Un incremento en el número de átomos de carbono en las parafinas incrementa el número de sus isómeros, como se muestra en la tabla 2^[15]. En la tabla 2 se muestra también la distribución de hidrocarburos en función del punto de ebullición del petróleo.

No. De carbonos	Punto de ebullición			Ejemplos de cortes del petróleo.
	°C	°F	Isómeros	
5	36	97	3	Gasolina
8	126	258	18	
10	174	345	75	
12	216	421	355	Diesel y Turbosina. Destilados intermedios.
15	271	519	4347	
20	344	651	3.66×10^5	Gasóleo de vacío
25	402	75	3.67×10^7	
30	449	840	4.11×10^9	
35	489	912	4.93×10^{11}	Residuos atmosféricos
40	522	972	6.24×10^{13}	
45	550	1022	8.22×10^{15}	Residuos de vacío. Asfaltenos
60	615	1139	2.21×10^{22}	
80	672	1242	1.06×10^{31}	
100	708	1306	5.92×10^{39}	Residuos no destilables

Tabla 2. Número de carbonos, temperatura de ebullición y numero de isómeros parafínicos^[15].

Las propiedades de los principales hidrocarburos contenidos en diferentes fracciones del petróleo son las siguientes^[14-16]:

1.1.1.1 Parafinas

Las parafinas en general tiene como fórmula C_nH_{2n+2} , con cadena recta o ramificada sin ninguna estructura de anillo cerrada.

1.1.1.2 Naftenos

Los naftenos son también llamados hidrocarburos alicíclicos o cicloparafinas y están expresados por la fórmula general C_nH_{2n} . Ellos son hidrocarburos saturados con una estructura de anillo cerrado que pueden tener una o más cadenas en el lado parafínico. Los compuestos nafténicos constituye una cantidad substancial de todo el crudo y la proporción varia dependiendo del crudo. Los naftenos en las fracciones del petróleo tienen anillos de 5 o más átomos de carbono.

1.1.1.3 Aromáticos

Los aromáticos son hidrocarburos monosaturados conteniendo uno o más núcleos aromáticos (benceno, naftaleno, fenantreno), los cuales pueden ser enlazados con anillos nafténicos o con cadenas parafínicas. La fórmula general es C_nH_{2n+6} . El porcentaje de aromáticos en el petróleo es más bajo que el de las parafinas y de los naftenos. Las fracciones pesadas son más ricas en aromáticos que algunas fracciones ligeras. El benceno, tolueno, xilenos, trimetilbencenos, naftaleno, alquilfenantrenos y los crisenos son los compuestos más usuales.

1.1.2 Otros compuestos orgánicos

1.1.2.1 Compuestos oxigenados

El contenido de oxígeno en el petróleo se incrementa con el punto de ebullición en la fracción. Los residuos pueden tener un contenido de oxígeno por arriba del 8% en peso. El mayor número de compuestos oxigenados encontrados en las fracciones pesadas son los ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos y los compuestos asfálténicos y fenólicos.

1.1.2.2 Compuestos de azufre

Los compuestos de azufre son los más abundantes en las diferentes fracciones del petróleo. Diferentes estudios^[14-16] han demostrado que al aumentar el contenido de azufre aumenta la densidad del aceite crudo. Los compuestos encontrados en las fracciones pesadas de azufre varían de un 0.05% al 14% en peso. La mayor cantidad de compuestos de azufre identificados en el petróleo son el sulfuro de hidrógeno, tiofeno, alquilsulfuros, alquil mercaptanos y azufre libre. Los compuestos de azufre son venenos para los catalizadores metálicos, su presencia en los combustibles promueve la corrosión en motores y causa problemas ambientales.

El dimetil dibenzotiofeno es una molécula compleja que actualmente es utilizada por diferentes investigadores para estudiar la HDS de diferentes fracciones del petróleo principalmente para fracciones pesadas, debido a que los cortes petroleros contienen cada vez mayor cantidad de estos.

1.1.2.3 Compuestos nitrogenados

Los compuestos nitrogenados en el petróleo pueden ser arbitrariamente clasificados como básicos y no básicos. Los compuestos básicos son principalmente homólogos de piridina. Ellos están presentes en un amplio rango de ebullición, están mas concentrados en las fracciones de más alto punto de ebullición y en residuos. Los compuestos nitrogenados no básicos (pirrol, indol, y derivados del carbasol) también se encuentran en fracciones de mas alto punto de ebullición y en los residuos. El nitrógeno es el responsable del envenenamiento de los catalizadores ácidos de reformación y craqueo, además de la formación de gomas en productos tales como los combustibles domésticos.

1.1.3 Constituyentes metálicos

Estos constituyentes están parcialmente presentes como sales inorgánicas solubles en agua, y algunos metales están presentes en forma de sales o compuestos organometálicos presentes en el petróleo. Los complejos metálicos más comunes

están formados por la inclusión de un catión (como vanadio o níquel y hierro) en porfirinas. Estos causan un rápido envenenamiento del catalizador desactivándolo, entre otros problemas.

Dependiendo el tipo de petróleo, las concentraciones de los metales contaminantes varían, por ejemplo, el Vanadio puede variar de entre 0.15 hasta 1200 ppm. El níquel y el hierro pueden oscilar entre 0.3 a 100 ppm y de 1 a 30 ppm respectivamente^[15].

Los complejos organometálicos se encuentran normalmente en las fracciones pesadas del petróleo, como pueden ser los gasóleos pesados y los residuos de las destilaciones atmosféricas y al vacío.

Entre mas pesada es la fracción, la concentración de estos metales (V, Ni, Fe, etc.) tiende a incrementarse.

1.2 Propiedades de las fracciones pesadas del petróleo.

Entre las propiedades más importantes del petróleo estan las distribuciones de puntos de ebullición (destilación), la densidad (o gravedad API) y la viscosidad^[15].

En la tabla 3 se muestran las principales características de gasóleos pesados provenientes del crudo maya.

La caracterización de los compuestos presentes en el petróleo está basada en la visualización de las características de las fracciones al incrementar el punto de

ebullición de los cortes combinando la destilación con métodos de caracterización molecular selectiva (ver figura 2).

PROPIEDAD	Carga a FCC Madero
Peso esp. 20/4 °C	0.916
°API	22.5
Viscosidad@37.8°C.SSU	192
Viscosidad@98.9°C.SSU	43
Dest. ASTM-D-1160, °C	
TIE	188.2
5% vol	275.6
10% vol.	309.4
20% vol.	356.3
30% vol.	378.6
40% vol.	401.7
50% vol.	418
60% vol.	433.6
70% vol.	452
80% vol.	471.9
90% vol.	498.5
95% vol.	519.1
TFE	538.9
Metales, ppm	
Fe	2.47
Ni	0.27
Cu	0.01
V	0.45
Na	0.5
Ni+V	0.72
Carbón Conradson, % p	0.17
Insolubles en C7, %p	0.11
Temperatura de anilina, °C	80.9
Azufre, %p	2.38
Nitrógeno total, ppm	1280
Nitrógeno básico, ppm	396
Índice de refracción	1.51
Aromáticos totales, %p	45.46
Monoaromáticos, %p	13.25
Diaromáticos, %p	28.11
Poliaromáticos, %p	4.1
K Watson (Gráfico)	11.5
Rel. C/H peso	7.48

Tabla 3. Principales características de gasóleos

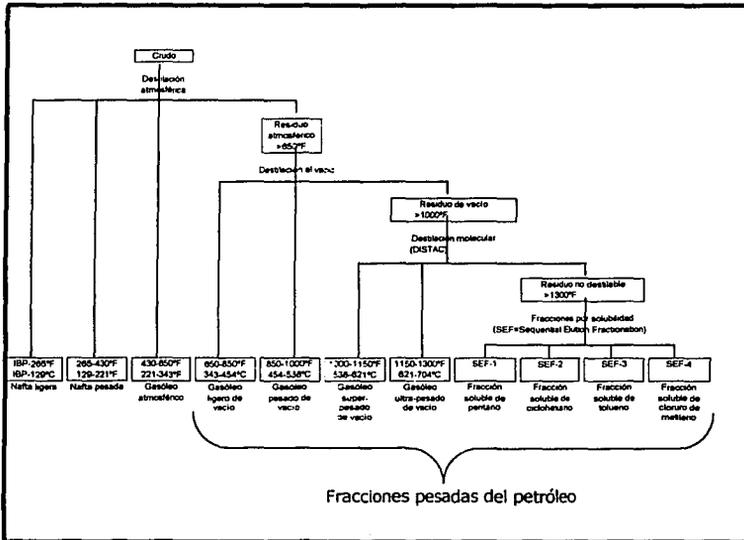


Figura 2. Análisis de las fracciones del petróleo^[15].

1.3 Reacciones de hidrotratamiento

El hidrotratamiento catalítico (HDT) es el proceso mediante el cual se remueven los contaminantes (S, N, O y metales) y se hidrogenan los compuestos insaturados y aromáticos presentes en una fracción del petróleo.

El tratamiento catalítico con hidrógeno es uno de los procesos más versátiles dentro del esquema de cualquier refinería. El hidrógeno se utiliza para mantener la presión en el sistema de reacción, para saturar los hidrocarburos y para eliminar las impurezas que se han removido de las moléculas (como H_2S , NH_3 , etc.).

Las diversas reacciones que se efectúan dentro del proceso de hidrotratamiento catalítico, son las siguientes^[4,16-18].

- a) Hidrodesulfuración (HDS)
- b) Hidrodenitrogenación (HDN)
- c) Hidrodeoxigenación (HDO)
- d) Hidrogenación de oleofinas
- e) Hidrogenación de aromáticos (HDA)
- f) Hidrodesintegración
- g) Hidrodemetalización

Estas reacciones son exotérmicas, por lo que el aumento de la temperatura de reacción desfavorece el equilibrio. El calor producido causa un incremento de temperatura a lo largo de la cama catalítica, provocando una diferencia de temperatura entre la entrada y la salida del reactor.

Las reacciones se llevan a cabo sobre la superficie del catalizador; sin embargo, hay diferencia en la velocidad de remoción del azufre, nitrógeno y oxígeno. La dificultad o facilidad de remoción se debe a la estructura química de la molécula donde se encuentra el heteroátomo, el nitrógeno por lo general se localiza en compuestos heterocíclicos por lo que la HDN es mas difícil que la HDS.

1.3.1 Reacciones de hidrodesulfuración (HDS)

Las moléculas que contienen azufre y están presentes en los diferentes cortes del petróleo exhiben distintas reactividades; esto es, el azufre mercaptánico se remueve fácilmente, mientras que el azufre tiofénico o dibenzotiofénico es más difícil de eliminar, debido al efecto de resonancia que presenta.

La reacción consiste en la remoción del azufre de la molécula del hidrocarburo. Las reacciones típicas se muestran en la figura 3.

El hidrógeno que participa en la reacción no solo se requiere para convertir el azufre a ácido sulfúrico sino también para saturar los hidrocarburos desulfurados. El azufre se remueve del sistema de reacción como H_2S . Los mercaptanos, los sulfuros, disulfuros y tiofenos se transforman a hidrocarburos saturados, mientras que los benzotiofenos se transforman a anillos aromáticos ramificados.

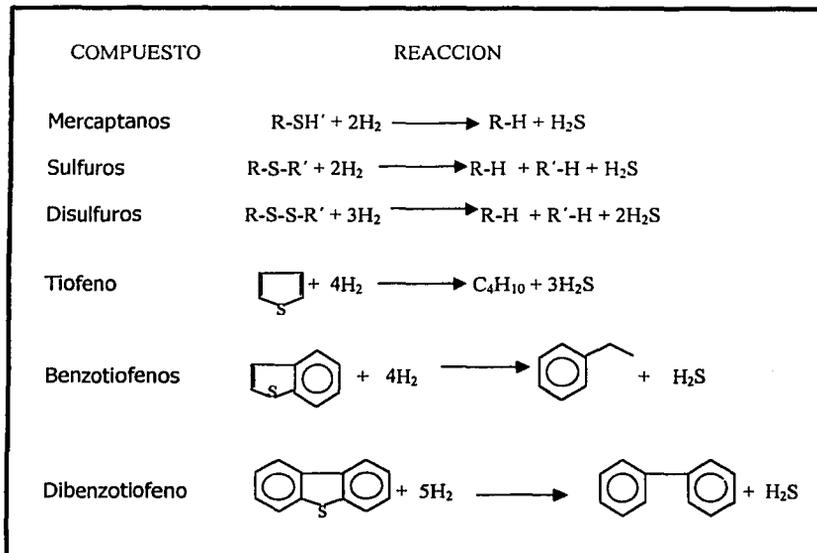


Figura 3. Reacciones de hidrodesulfuración.

El catalizador puede tener diferentes funciones, mantener la hidrogenación del anillo aromático y la hidrogenólisis de los enlaces C-S. Una de las moléculas que se utilizan como modelo para reacciones de HDS son los dibenzotiofenos y sus derivados^[2, 19-21], sin embargo, los alquil dibenzotiofenos son menos reactivos por el impedimento estérico alrededor del azufre como se muestra en la figura 4, donde se ve el efecto que tienen los grupos metil sobre los alquil dibenzotiofenos y no sobre los derivados del dibenzotiofenos.

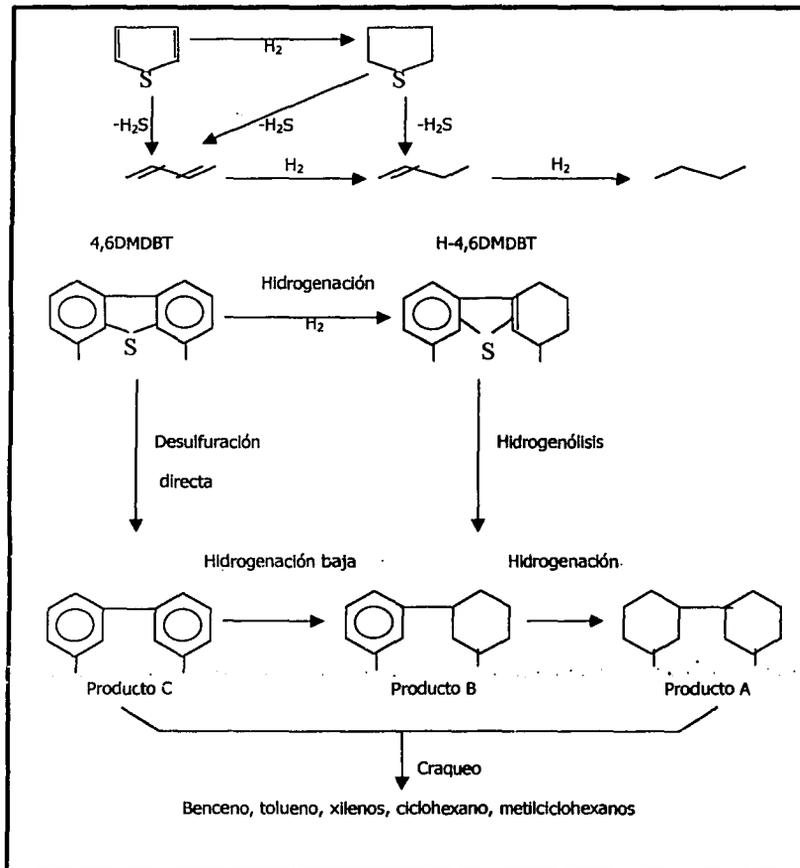
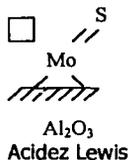


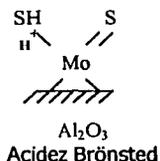
Figura 4. Rutas de reacción del tiofeno y 4,6DMDBT

En general se supone que los sitios catalíticos para la activación de compuestos de azufre, nitrógeno o hidrógeno son diferentes. En estudios realizados^[5] en catalizadores de hidrotratamiento el papel atribuido a cada tipo de sitio son los siguientes:

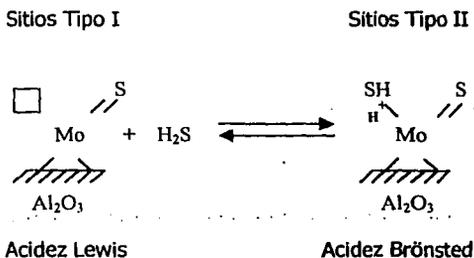
Sitios tipo I: (a) son vacancias de S (□) asociados con átomos de molibdeno; (b) Muralidhar y col.^[5] propusieron que los sitios de vacancias en las esquinas son sitios activos para HDS, dado que los sitios de vacancias en las orillas están involucrados en hidrogenación; (c) son fácilmente envenenados con bases de nitrógeno; (d) estos sitios podrían facilitar la hidrogenólisis en el rompimiento de enlaces sencillos C-N, C-S o C-O.



Sitios tipo II: (a) son sitios ácidos de Brønsted, consistiendo de iones H⁺ en la superficie formados a partir de la disociación de H₂S en la superficie del catalizador o a partir del soporte; (b) facilitan la hidrogenólisis, isomerización y craqueo que involucra un mecanismo carbocatión; (c) son menos vulnerables al envenenamiento por bases de nitrógeno que los sitios I.



La adsorción y disociación de una molécula de H₂S puede convertir una vacancia de azufre (□) en un sitio ácido de Brönsted (H⁺) y un grupo sulfhídrico (SH), como se muestra en el siguiente esquema, pero la adsorción es realmente reversible si el H₂S es removido a partir del sistema de reacción.



En base a las observaciones de Toshikl Kabe^[5] se propuso que la reacción de HDS puede llevarse a cabo por las siguientes etapas:

- a) El compuesto de azufre se adsorbe en una vacante aniónica del MoS₂ en el catalizador.

- b) Después ocurre la hidrogenólisis de los enlaces C-S, las especies formadas de hidrocarburos son liberadas a la fase gas, mientras que el átomo de S permanece en el catalizador.
- c) El azufre que permanece en el catalizador es hidrogenado y forma un nuevo grupo -SH.
- d) La liberación del sulfuro de hidrógeno genera una nueva vacancia aniónica. Además, puede ocurrir un cambio en la localización del sitio activo en la superficie catalítica.

1.3.2 Reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN)

La remoción de nitrógeno es de gran importancia para muchas fracciones del petróleo y hoy en día se ha vuelto primordial para cumplir con los requerimientos de emisiones de NO_x . Anteriormente se pensaba que su remoción sería crítica si el crudo llegara a contener altas cantidades de nitrógeno, sin embargo, independientemente de que si el crudo contiene o no grandes concentraciones de este contaminante, la remoción se debe maximizar.

1.3.3 Hidrogenación de aromáticos

La saturación del anillo monoaromático es deseable para mejorar la calidad de los productos obtenidos del hidrotratamiento de destilados intermedios^[20]. Una

reducción significativa de anillos monoaromáticos requiere de condiciones severas de hidrotratamiento ya que los monoaromáticos son muy estables. En la figura 5 se muestra el esquema de reacción de un aromático polinuclear, el grado de la reacción varía de acuerdo a la severidad del hidrotratamiento y en la saturación de los polinucleares se consumen grandes cantidades de hidrógeno.

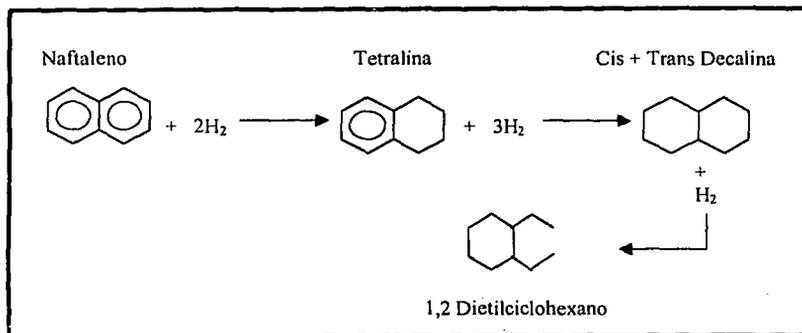


Figura 5. Esquema típico de hidrogenación de poliaromáticos.

1.3.4 Reacciones de hidrodésintegración

Estas reacciones se generan en escala muy pequeña a las condiciones de hidrotratamiento. Se presentan sólo cuando la temperatura de reacción es alta y se caracterizan por el rompimiento de enlace C-C, aunque son termodinámicamente posibles, no se desarrollan en altos porcentajes a la temperatura de operación típica del proceso de hidrotratamiento catalítico^[20].

En la figura 6 se muestran algunas reacciones de hidrodesintegración.

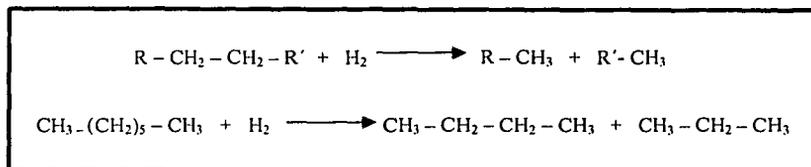


Figura 6. Reacciones de hidrodesintegración.

1.3.5 Hidrodemetalizado

Estas reacciones son importantes sobre todo en el hidrotratamiento de gasóleos de carga al proceso de FCC. La eliminación de los metales previene el envenenamiento de los catalizadores en proceso. Los metales (Ni, V, Cu, etc.) en forma de compuestos organo-metálicos se eliminan aparentemente por descomposición aunque el mecanismo exacto de la remoción no se conoce.

La hidrodemetalización es un ejemplo de la reacción donde la velocidad es controlada por la difusión de los poros. La actividad de los catalizadores es por tanto influenciada por el tamaño de la partícula del catalizador y su porosidad. La vida del catalizador es una función complicada por estas y otras variables, incluyendo las condiciones del proceso y las propiedades de la alimentación. Los metales envenenan la superficie de los catalizadores y tapan los poros del

catalizador, por lo que la optimización del proceso es muy complicado, ya que el envenenamiento de la superficie es mas serio a temperaturas y presiones bajas mientras que el taponamiento de los poros es fuerte a altas temperaturas y altas presiones^[22].

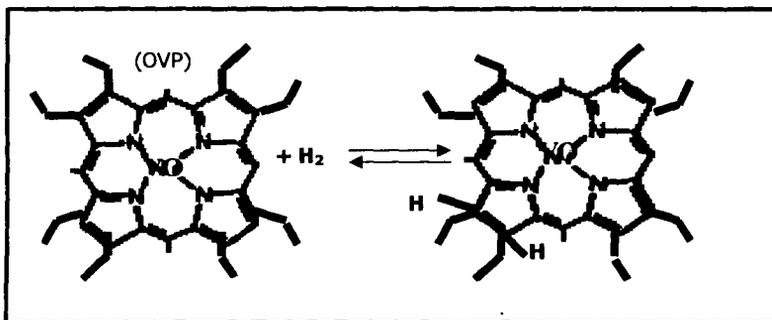


Figura 7. Octaetil vanadil porfirina en equilibrio con un producto hidrogenado^[16,23].

Las porfirinas son compuestos representativos de moléculas pesadas. El anillo aromático de tetrapirrol puede contener un gran número de metales, normalmente vanadio y níquel. El octaetil vanadil porfirina está, en un primer paso, en equilibrio con un producto hidrogenado (figura 7) el cual conduce a través de una serie de pasos a la completa destrucción de la molécula inicial para formar productos hidrocarbonados y metales sulfurados $(\text{Ni})\text{V}(\text{S}_x)$ ^[4,19]. Contrariamente a las otras reacciones las cuales forman hidrocarburos de NH_3 y H_2S , aquí, el sulfuro de vanadio es depositado en la superficie del catalizador y puede bloquear esta porosidad^[16,23].

1.4 Catalizadores

La actividad y estabilidad de los catalizadores están influenciadas por muchos factores. Además de la composición química, también las propiedades físicas de los catalizadores pueden jugar un papel importante. En general, es deseable una gran área específica de un catalizador para obtener una buena dispersión de los metales activos. Un diámetro de poro adecuado es importante para el transporte de moléculas hacia los sitios activos. Sin embargo un diámetro de poro más grande da como resultado una área específica baja, la cual puede disminuir la dispersión de los metales. Es por ello que los catalizadores deben tener un tamaño de poro óptimo para cargas pesadas para minimizar estas limitaciones y maximizar la estabilidad.

Para el hidrotratamiento de gasóleos pesados para la FCC, los diámetros de poro óptimos son de 7-11 nm, indicando que la actividad de hidrodesulfuración es mucho más efectiva en dichos poros que la actividad de hidrodesnitrogenación (HDN) debido al alto efecto de limitaciones de difusión para reacciones de desulfuración que para la actividad de hidrodesnitrificación^[6].

Los catalizadores empleados para las reacciones de hidrodesulfuración son generalmente sulfuros de NiMo, CoMo, NiW y CoW soportados en alúmina. Sin embargo, estos catalizadores ya han sido optimizados en su actividad catalítica por

sitio del metal sulfurado, por lo que debido a las actuales exigencias por reducir los contenidos de azufre y de nitrógeno en los cortes del petróleo, es necesario desarrollar nuevos catalizadores que permitan mejorar la actividad catalítica.

La evolución de la fase activa en los catalizadores de hidroprocesamiento durante el ciclo de vida del catalizador (preparación - catalizador oxidado - sulfhidración o activación - reacción - catalizador agotado - regeneración - catalizador oxidado - ...) es un proceso muy complejo. Los catalizadores de hidroprocesamiento NiMo producidos están en su estado oxidado, esto es, ellos contienen finalmente MoO_3 y NiO dispersado durante la sulfhidración, los óxidos son transformados en sulfuros y se genera una directa interacción entre los sulfuros de Ni y Mo. Los catalizadores consisten en MoS_2 bien disperso con orillas decoradas con Ni, localizando en el mismo plano de átomos de Mo pero no en posiciones perfectas. Esta dispersión de átomos de Ni en las orillas del MoS_2 es responsable de la mayor parte de la actividad de los catalizadores de NiMo^[24].

Hoy en día se han desarrollado nuevos catalizadores de hidrotratamiento mediante la modificación de los soportes (B, P, F), el uso de nuevas fases activas y en reemplazar a la alúmina por otros soportes.

La revisión sobre los catalizadores Mo y NiMo y CoMo con diferentes tipos de soportes como: alúmina, titanía, óxidos mixtos titanía -alúmina y alúmina modificada

con titania, es con el propósito de tener una idea de la influencia que tienen la alúmina y la titania sobre la actividad catalítica y así poder proponer el objetivo de este trabajo.

En recientes años se ha hecho un considerable esfuerzo por estudiar las propiedades de los catalizadores. Esto ha incluido tratar de definir las especies activas del catalizador, el papel de los promotores, la influencia de las condiciones de preparación y de activación, lo mismo que el papel que juegan los soportes del catalizador.

La actividad de los catalizadores bajo investigación es estimada por la conversión de los reactivos y la relación con los productos, después de haber alcanzado el estado estacionario^[3].

1.5 Función del soporte

Inicialmente, se tenía pensado que el soporte era inerte y se utilizaba simplemente como un vehículo para mantener separadas las especies activas catalíticamente y, así, minimizar la sinterización. Esta se efectúa porque los cristallitos están adheridos al material del soporte por algún tipo de enlace químico, tanto, que ellos no son libres de migrar a través de la superficie y aglomerarse o coalescer con otros cristallitos para formar grandes partículas.

Además, las partículas catalíticas son ancladas al soporte a través de la misma forma de enlace al soporte pudiendo, potencialmente, influenciar la actividad para el catalizador. Este efecto del soporte puede ser visualizado tomando dos distintas rutas. En una, el soporte puede modificar el carácter electrónico de las partículas catalíticas y así puede efectuar la adsorción y características de reacción de los sitios activos catalíticamente. Otra posibilidad es que el grado de atracción entre el soporte y el catalizador puede influenciar la forma o geometría de las partículas catalíticas. El efecto electrónico puede cambiar la actividad de los sitios en el metal superficial, mientras el efecto geométrico podría modificar el número de sitios activos presentes^[22]. Por lo que la naturaleza del soporte tiene una gran influencia en la estructura y propiedades superficiales del catalizador.

Debido a la necesidad de desarrollar catalizadores de HDT con mejores propiedades, se han estudiado^[14] otros soportes: carbón, sílice, zeolitas, titanía, etc. En varios casos se encontró una mayor actividad que la de los catalizadores soportados en alúmina.

1.6 Alúminas como soporte

Hay un número de materiales que son referidos a las alúminas. Estas especies difieren uno de otro por su composición química y cristalinidad de su estructura. Estos, son los hidróxidos, $(\text{Al}(\text{OH})_3)$, de los cuales hay dos formas cristalinas más

comunes, Gibbsita y Bayerita. Con menos de una molécula de agua tenemos a los oxihidróxidos, ($\text{AlO}(\text{OH})$), boehmita, pseudo boehmita y diásporo, los cuales difieren uno de otro en su arreglo cristalino. La deshidratación de estos materiales da lugar a la transición de las alúminas, con fórmula genérica, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $0 < x < 1$. De la completa deshidratación se obtiene el corundum o α -alúmina. Las relaciones y las temperaturas de transición entre ellas se muestran en la figura 8.

Estos materiales pueden tener áreas específicas entre 0.1 a 400 m^2/g , un volumen de poro entre 0.1 a 1.5 cm^3/g y un tamaño promedio de poro entre 2 nm y 170 μm . Los trihidróxidos se sintetizan por reacción entre soluciones de sales de aluminio con una base o por la hidrólisis de álcalis de aluminio. Los trihidróxidos son usualmente voluminosos geles amorfos, los cuales, secándolos, dan materiales altamente porosos con altas áreas específicas.

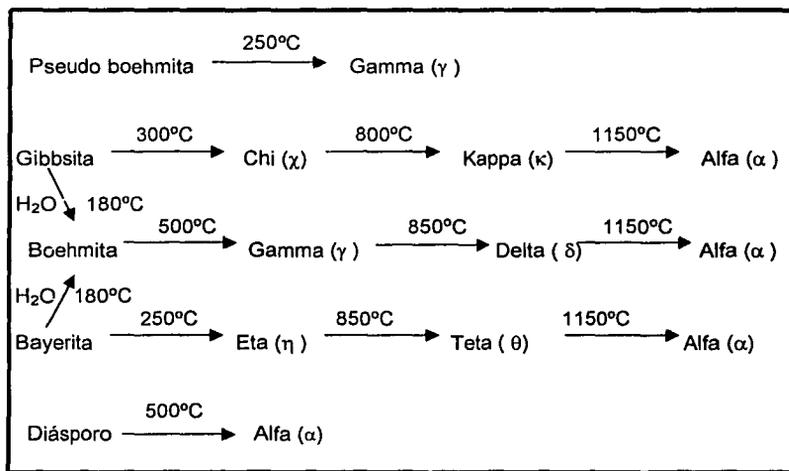


Figura 8. Secuencia de transformación de alúminas^[22,25].

Los soportes catalíticos más comunes son de alúminas de transición, particularmente γ -alúmina, la cual es preparada comúnmente por el calentamiento de la pseudo boehmita. Este proceso da una alúmina con área específica entre 150-300 m²/g, un volumen de poro entre 0.5-1 cm³/g y un diámetro de poro entre 3-12 nm^[22]. La γ -alúmina preparada por otros métodos da áreas específicas y volúmenes de poro significativamente más bajos. En contraste, la α -alúmina, la más deshidratada forma de la alúmina, es esencialmente no porosa con áreas específicas entre 0.1-5 m²/g.

Los oxihidróxidos, especialmente la pseudo boehmita, tienen excelentes propiedades, particularmente son buenos para formar grandes pastillas y extruidos de soporte^[22].

La γ -alúmina es el material más usado para catalizadores de HDT de Mo promovido por Co o Ni. El origen del uso de la alúmina puede ser atribuido a sus notables propiedades texturales, mecánicas y a su relativo bajo costo^[25].

1.7 Propiedades de la titanía como soporte

La titanía usada para catalizadores es comúnmente preparada por hidrólisis acuosa de sales de titanio. Esta se presenta en dos formas cristalinas: rutilo y anatasa, la forma producida depende del procedimiento usado en la preparación y la temperatura. La anatasa es más estable a temperaturas normalmente usadas para procesos catalíticos y, por ello, es el soporte más común. La anatasa preparada por hidrólisis de TiCl_4 tiene áreas específicas en el intervalo de 40-130 m^2/g y diámetros promedio de 50 nm ^[26]. Ésta, preparada por procedimientos hidrolíticos generalmente tiene un área específica más baja. El rutilo usualmente tiene menor área específica que la anatasa.

La titanía obtenida por la hidrólisis ácida de tetrabutoxido de titanio tiene un área específica de 190-200 m^2/g y un diámetro promedio de poro de 15-20 nm y

preparado por hidrólisis de TiCl_4 disminuye hasta $129 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[26]. Tiene entre 4-5 grupos hidroxilo en la superficie por nm^2 en la anatasa y estos son de dos diferentes tipos. Un tipo es de naturaleza básica, es la responsable de la adsorción de las especies ácidas en la superficie y de la adsorción de compuestos básicos. El segundo tipo del hidróxido superficial es ácido, este interactúa fuertemente con las bases e inicia la adsorción de compuestos ácidos. Por lo que la titanía se considera de naturaleza anfotérica^[26].

La titanía es semiconductor, las especies superficiales Ti^{+4} son realmente reducidas a Ti^{+3} en presencia de un agente reductor apropiado. Uno de estos agentes es el hidrógeno adsorbido en los cristallitos del metal activado catalíticamente en la superficie de la titanía. Si este hidrógeno es excesivo reduce las especies adyacentes del metal y causa un significativo cambio en el carácter del soporte^[22].

Por sus propiedades especiales la titanía (TiO_2) recientemente ha atraído mayor atención especialmente para ser usada para HDS o HDN en los procesos de refinación del petróleo, debido a que la actividad de los catalizadores con soportes de TiO_2 es superior a la de los catalizadores soportados de alúmina.

Una de las desventajas de la titanía comparada con el soporte de alúmina, es que esta tiene área específica pequeña, usualmente de 10 a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y otra es que tiene poca resistencia mecánica (casi cinco veces menor que la alúmina)^[27].

De acuerdo a Mochida^[28,29] los catalizadores de baja carga de NiMo soportados en titania son más activos en reacciones de HDS de Tiofeno comparados con los catalizadores soportados en alúmina.

La fuerza de acidez de los soportes se incrementa con el contenido de titania. El número de sitios ácidos permanece constante en contenidos de titania menores o iguales al 11% en peso^[5].

1.8 Soportes de alúmina modificada con titania

Claramente, la alúmina y la titania tienen ventajas y desventajas como soportes. Un soporte ideal puede resultar de la combinación de las propiedades de ambos sistemas de soportes. Si la superficie de la alúmina es recubierta por una capa de titania, el soporte resultante puede obtener las propiedades físicas favorables de la alúmina, mientras que también retiene las propiedades químicas de la titania para aumentar la actividad de los catalizadores de HDS.

Es reconocido que el método de preparación puede influir fuertemente sobre las propiedades del soporte.

Las áreas superficiales específicas de la titania-alúmina y de la alúmina son cerca de tres veces mayores que las de TiO₂^[3].

Los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son adecuados candidatos para substituir la γ -alúmina en los procesos industriales de HDS ^[3,13].

Los catalizadores soportados en titanía son más activos en reacciones de HDS comparadas con los catalizadores soportados en alúmina porque la TiO_2 es un semiconductor que facilita la reducibilidad de la fase activa ^[28,29].

1.9 Catalizadores NiMo/ Al_2O_3 y NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

En la industria petroquímica, los catalizadores de óxido de molibdeno soportados en γ -alúmina promovidos con cobalto o níquel son ampliamente usados para la HDS de compuestos de azufre. Estos también son usados para procesos industriales, tales como el hidrodesintegración de fracciones pesadas de crudo, oxidaciones de alcoholes alifáticos, polimerización, metátesis, isomerización e hidrogenación de alquenos entre otros. Recientemente, se ha incrementado la atención en los catalizadores de molibdeno soportados en TiO_2 , a causa de su alta reducibilidad y su alta actividad catalítica para HDS, como para la hidrodesintegración, comparados con catalizadores soportados en alúmina. Sin embargo los soportes de TiO_2 pura tienen áreas específicas muy pequeñas comparadas con la alúmina y esto dificulta la formación de extruidos. Además, la estructura de la anatasa activa, posee baja actividad térmica. Para sobreponer estas desventajas, se ha incrementado la atención para desarrollar soportes compuestos por titanía-alúmina ^[3].

En general, la activación del catalizador a las mismas condiciones puede ser más fácil en TiO_2 que en Al_2O_3 .

La facilidad de remover el anión sulfurado en la reacción de HDS para $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ comparado a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue atribuida a las diferencias en la estructura de Mo sulfurado y/o a los métodos de interacción entre Mo sulfurado y el soporte, el cual modifica la fuerza de enlace Mo-S. Se ha encontrado que las especies Mo soportadas en titania son totalmente sulfuradas formando exclusivamente especies MoS_2 .

Estudios recientes^[3] han revelado que la reducibilidad de las especies de molibdeno oxidado al sulfurado ($\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$) en los soportes compuestos por $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mas alta que en los soportes de Al_2O_3 . La posible razón de lo anterior está en las diferencias en las interacciones entre las especies de Mo y los diferentes soportes.

La actividad específica en HDS de catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ depende del contenido de MoO_3 en el catalizador. La mayor actividad específica se obtiene cuando el contenido de MoO_3 en el catalizador es del 13% en peso, ya que cuando el contenido de MoO_3 sigue aumentando, la actividad específica decrece^[5]. Además, evidentemente el catalizador $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ exhibe una actividad específica mayor que catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En una prueba^[3] que se realizó para desarrollar soportes de titanía-alúmina se demostró que el área específica para una alúmina pura de $186 \text{ m}^2/\text{g}$ sólo se reduce a $154 \text{ m}^2/\text{g}$ para $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, esto por el método de deposición de vapor químico, para una carga de 13.96 % peso. Sin embargo, el área específica de la Al_2O_3 no es significativamente afectada. El volumen de poro también disminuye con el incremento de la cantidad de titanía cubierta sobre el soporte de alúmina. Sin embargo, la disminución del área específica y del volumen de poro no es muy significativa. La titanía pura no posee un sistema poroso. Con respecto a la alúmina y titanía-alúmina, el diámetro promedio de poro cambia ligeramente, mientras que la distribución de volumen de poro no se afecta significativamente. Con esto, se demuestra que la titanía se dispersa homogéneamente en la superficie de la alúmina

Los estudios de Pophal y col.^[3], reflejan que las especies Mo(VI)O_3 situadas en los soportes compuestos por $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden reducirse más fácilmente a Mo(IV)S_2 por sulfurización y reducción que las especies Mo(VI)O_3 en soportes de alúmina pura.

La actividad catalítica para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT de $\text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mucho más alta que la obtenida sobre Mo/TiO_2 y $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, debido a la prehidrogenación de un anillo aromático, reduciendo el efecto estérico producido por los grupos metílicos durante el rompimiento del enlace C-S dirigiéndose a los correspondientes derivados CHB.

De acuerdo a la hidrodesulfurización del 4-MDBT y 4,6-DMDBT, la actividad catalítica del Ni-Mo/TiO₂-Al₂O₃ se incrementa con la cantidad de TiO₂ en la superficie de la alúmina. Con lo que se deduce que el Ni promueve la actividad catalítica de un catalizador Ni-Mo con soporte compuesto mas que la actividad catalítica del Ni-Mo/TiO₂^[3].

En estudios realizados^[30] para la HDS de Tiofeno los catalizadores de Mo soportados sobre alúmina con diferentes porcentajes de titania fueron 1.28 veces más activos que los catalizadores tradicionales de Mo/Al₂O₃. Al adicionar Ni a los catalizadores fueron 1.95 veces más activos que los catalizadores NiMo/Al₂O₃. Por lo que se observa un efecto sinérgico en HDS por el efecto promotor del titanio.

1.10 TECNOLOGÍA DE HIDROTRATAMIENTO DE CARGAS A FCC.

En el Hidrotratamiento de cargas a FCC se identificaron dos sistemas de reacción en función del número de reactores utilizados, sistemas de un solo reactor y sistemas en dos reactores.

1.10.1 Sistemas de Hidrotratamiento en un reactor.

En estos sistemas, los catalizadores de hidrotratamiento/hidrodesintegración de gasóleos pesados y residuos, tienen un diseño de la distribución de tamaños de poro en un rango preferente de meso-macroporos para facilitar la difusión de moléculas al alto peso molecular (con cierto contenido de asfaltenos), sin perder la actividad de desulfuración y demetalización. Sin embargo, se ha observado que la distribución porosa es el parámetro limitante en la hidrodemetalización e hidrodesnitrogenación (HDM y HDN) a hidrodesulfuración convencional. Cuando se tienen catalizadores convencionales (distribución de poros en rangos preferentes aproximadamente a 60Å), la velocidad de difusión es mínima debido a los compuestos pesados y a su mayor diámetro molecular. Por otro lado, los catalizadores convencionales de hidrotratamiento se envenenan en forma irreversible debido a los depósitos metálicos que bloquean los microporos y neutralizan los sitios activos.

Existe un gran número de publicaciones referentes a la mejora del soporte de catalizadores de hidrotratamiento/hidrodesintegración utilizando materiales como alúmina, titania y sílice en alúmina, todos ellos con la finalidad de lograr la distribución orientada a los meso-macroporos para incrementar la capacidad de retención de metales contaminantes de una manera más homogénea, sin perder su actividad catalítica.

1.10.2 Sistema de Hidrotratamiento en dos reactores

Primer reactor. En los sistemas de dos reactores, las reacciones se hacen más selectivas. Primeramente, es necesario eliminar los metales contaminantes de la carga (reacción de HDM). Este tipo de reacciones se lleva a cabo normalmente en el primer reactor, utilizando catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃. Los contaminantes metálicos, predominantemente V y Ni, se encuentran en los compuestos organometálicos presentes como impurezas en las cargas pesadas y son eliminados por medio del proceso de hidrotratamiento.

La desactivación de los catalizadores esta siempre relacionada con la formación de depósitos de coque, a la adsorción de compuestos nitrogenados, a la transformación de fases y a la sinterización.

Segundo Reactor. En el segundo reactor se verifican las reacciones de hidrodesulfuración profunda, hidrodesnitrogenación y saturación de aromáticos polinucleares, vía reacciones de hidrogenólisis-hidrogenación. Los catalizadores utilizados más ampliamente para estas reacciones son sistemas sulfurados del tipo CoMo ó CoMoP, que bajo una formulación adecuada (relación atómica y carga metálica) pueden ser diseñados para desulfuración ó desulfuración profunda; sin embargo, los catalizadores NiMo y NiMoP, pueden ofrecer niveles adecuados de desulfuración, beneficiando además las reacciones de hidrodesnitrogenación e hidrodearomatización (HDN y HDA).

1.11 OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es obtener soportes de alúmina modificada con titanio con propiedades físicas, químicas y mecánicas adecuadas para la elaboración de catalizadores de NiMo para HDT de cargas a FCC, considerando solamente el primer reactor (HDM) del sistema completo de dos reactores.

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las actividades desarrolladas, entre las que se encuentran la síntesis de la boehmita, variando parámetros como el pH, la temperatura y el tiempo de adición para encontrar las propiedades óptimas requeridas de los soportes (área superficial ($>250 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen de poro $>0.5 \text{ cc/g}$) y resistencia a la fractura ($>4 \text{ Kg/partícula}$) utilizando los materiales sintetizados).

Otra actividad fue la elaboración de soportes extruidos a partir de la boehmita sintetizada, definiendo la presión de extrusión, para así obtener la porosidad adecuada; continuando con la impregnación de los soportes con los metales activos, para obtener finalmente los catalizadores que fueron evaluados catalíticamente a nivel planta piloto.

Parámetros a controlar en la elaboración de soportes y catalizadores

En la tabla 4 se presentan los parámetros que se controlaron en la elaboración de todos los materiales y el efecto de controlar dicho parámetro, iniciando con la síntesis de la boehmita y finalizando con la activación del catalizador; y en la figura 9 se presenta el método de preparación de catalizadores (los tres métodos

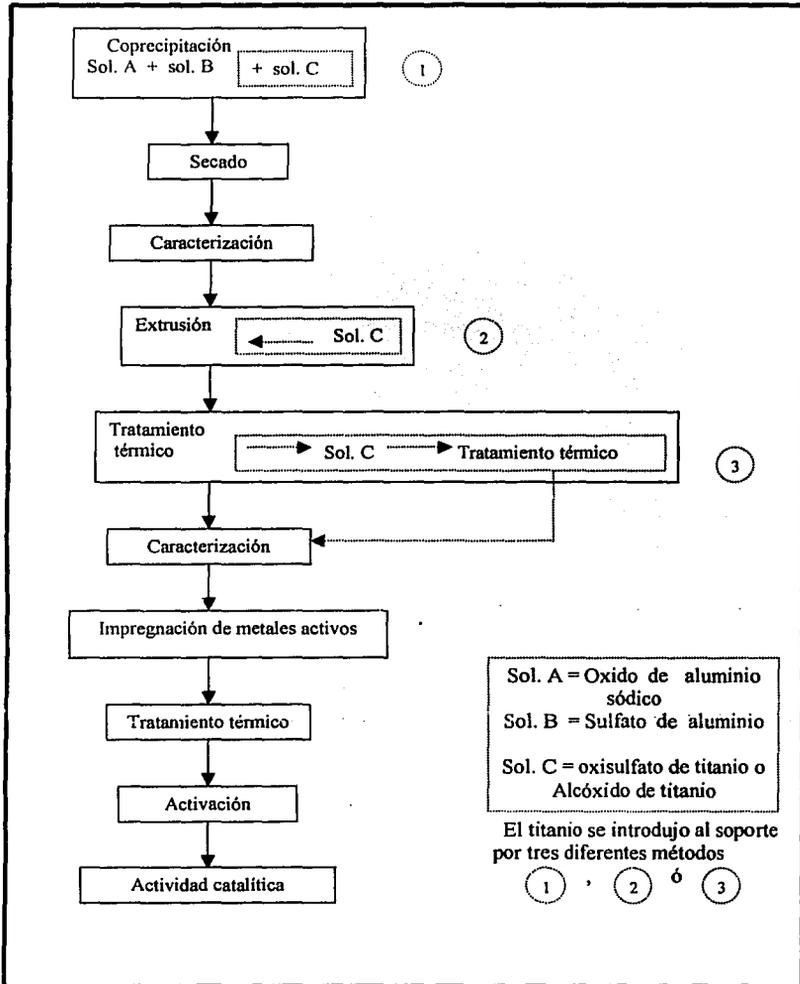


Figura 9. Preparación de catalizadores

diferentes por los que se introdujo el titanio se explicarán mas adelante)^[8].

Fenómeno	Control	Consecuencia
Síntesis de bohemita	Temperatura pH Tiempo de adición de reactivos	Estructura de Alúmina Tamaño de partícula Pureza química, estructura de Alúmina.
Calcínación especial	Temperatura Tiempo de residencia Flujo de aire	Pureza química Estructura de Alúmina Textura Ajuste de porosidad
Aglomerante y Mezclado	Mecánico	Distribución de tamaño de partícula
Extrusión	Velocidad rotacional Presión	Porosidad Tamaño y porosidad de extruido
Tratamientos térmicos	Temperatura Tiempo de residencia Flujo de aire	Evolución de la estructura Incremento de la resistencia mecánica Facilidad de eliminar subproductos volátiles (H ₂ O)
Calcínación	Temperatura (300 a 600°C)	Formación y estabilización de estructuras químicas.
Preparación de soluciones impregnantes.	Concentración, pH, Temperatura	Contenido de sales y sustancia activa en soluciones estables y cristalinas.
Secado y tratamiento térmico	Temperatura Tiempo de residencia Flujo de aire	Formación y estabilización de estructuras químicas.
Activación	Tiempo Flujo de reactivos	Eficiente formación de especies sulfuradas activas catalíticamente

Tabla 4. Parámetros a controlar en la elaboración de catalizadores.

2.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES CATALITICOS

En la figura 10, se presentan los métodos de preparación de soportes modificados con titanio, y en las siguientes secciones se explican cada una de las etapas del proceso.

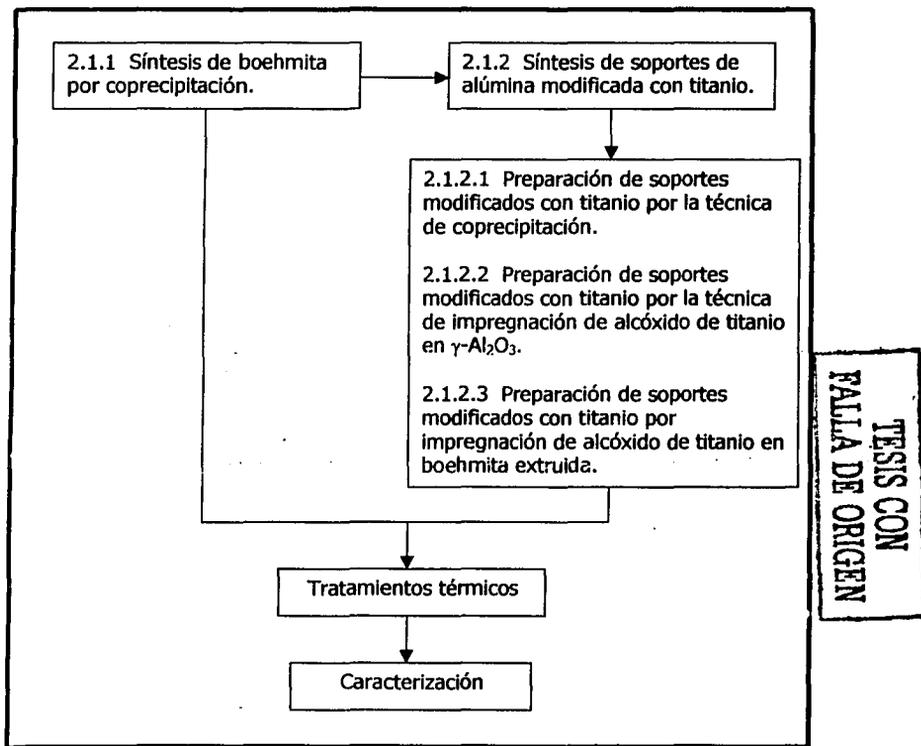


Figura 10. Métodos de preparación de soportes modificados con titanio

2.1.1 Síntesis de boehmita por coprecipitación.

El equipo de preparación de boehmita es un reactor por lotes (figura 11) al que se le adicionan las sales reaccionantes. Donde la temperatura, el tiempo de adición y el pH de coprecipitación son controladas.

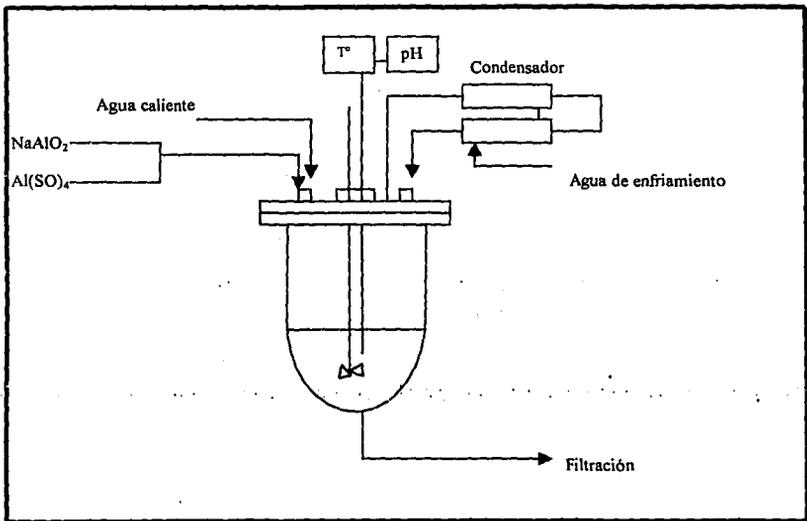


Figura 11. Reactor para síntesis de boehmita.

SECUENCIA EXPERIMENTAL:***Coprecipitación***

Se calienta agua a una temperatura de 60-80°C, se le adiciona la sal de óxido de aluminio sódico (NaAlO_2), y posteriormente se adiciona la solución de sulfato de aluminio ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3$) precalentada a 60-80°C, con un tiempo de adición determinado; se mide la temperatura y pH, en el caso en que el pH sea diferente a 7 se regula adicionando ácido nítrico concentrado o hidróxido de amonio. Se deja reposar por 20 minutos.

Lavado

Se filtra y se lava tres veces con una solución de carbonato de amonio.

Tratamientos térmicos

Se seca a temperatura ambiente por una noche y después a 120°C por 4 horas.

Caracterización

El polvo obtenido es caracterizado para determinar el tamaño de partícula, el área específica, acidez, contenido de Na y difracción de Rayos X.

Extrusión

Una vez seca la boehmita, se homogeneiza el tamaño de partícula por tamizado para obtener una pasta extrudable. Esta se realiza mezclando la boehmita con ácido acético^[31-34] y agua, hasta encontrar una textura adecuada para la extrusión de la pasta.

La extrusión de la pasta se realizó con una presión y velocidad de extrusión determinada previamente.

Caracterización

El soporte es caracterizado para determinar su volumen de poro, distribución de volumen de poro, área superficial, acidez, contenido de Na y difracción de Rayos X.

2.1.2 SÍNTESIS DE SOPORTES DE ALÚMINA MODIFICADA CON TITANIO.

La preparación de los soportes modificados con titanio se realizó por medio de tres diferentes técnicas:

1. Coprecipitación,
2. Impregnación de alcóxido de titanio en γ -alúmina,
3. Impregnación de alcóxido de titanio en boehmita extruida.

Se prepararon 4 soportes de alúmina modificada con titanio. Estos se muestran en la tabla 5.

Soporte	Método de preparación	% en peso de TiO₂
Al-Ti(5.5)	Coprecipitación	5.5
Al-Ti(7.5)	Coprecipitación	7.5
Al-Ti(3.2)	Impregnación de γ -alúmina	3.2
Al-Ti(7.0)	Impregnación de extruidos de boehmita	7

Tabla 5. Soportes preparados en laboratorio

2.1.2.1 Preparación de soportes modificados con titanio por la técnica de coprecipitación.

La preparación se realizó en el mismo equipo usado para la síntesis de la boehmita.

SECUENCIA EXPERIMENTAL:

Coprecipitación

Se calienta agua a una temperatura de 60-80°C, se le adiciona primeramente la sal de óxido de aluminio sódico (NaAlO₂), y después se adiciona la solución de sulfato de aluminio (Al(SO)₄) precalentada a 60-80°C, con un tiempo de adición determinado; se mide la temperatura y pH, en el caso en que el pH sea menor a 7

se regula adicionando ácido nítrico concentrado, se le adiciona la solución de sulfato de titanio ($Ti(SO)_4$) precalentada a 60-80°C con un tiempo de adición determinado. Se deja reposar un tiempo de 20 min.

Los pasos donde se realiza el lavado, los tratamientos térmicos, la extrusión y la caracterización son similares a los realizados en la síntesis de boehmita por coprecipitación.

2.1.2.2 Preparación de soportes modificados con titanio por la técnica impregnación de alcóxido de titanio en γ -alúmina.

La preparación del soporte se realiza de la misma forma que en la parte 2.1.1 seguida de la impregnación del alcóxido, como se describe a continuación.

Tratamientos térmicos

El soporte es secado a temperatura ambiente durante una noche y a 120° C por 4 horas, después es calcinado a 350°C por 30 min. y a 450°C por 4 horas.

Caracterización

El soporte es caracterizado para determinar su volumen de poro, distribución de volumen de poro, área específica, acidez, contenido de Na y Ti, además se obtiene el difractograma de Rayos X.

Impregnación

La impregnación se realizó por la técnica de goteo de la solución del alcóxido de

titanio hasta saturación de los poros, homogeneizando por un tiempo de 30 min.

La impregnación se realizó en cámara inerte ya que los alcóxidos son inestables a temperatura y presión ambiente^[35].

El soporte se dejó reposar una noche o hasta que se seque en la cámara inerte.

Hidrólisis

La hidrólisis se realizó haciendo pasar aire húmedo a contracorriente al soporte^[35].

Tratamientos térmicos

El soporte se sacó por 4 horas a 120°C y después se calcinó a 300°C por 30 min. y a 500°C por 3 horas.

Caracterización

El soporte es caracterizado para obtener su volumen de poro, distribución de volumen de poro, área específica, acidez total, contenido de Na y Ti y Rayos X.

2.1.2.3 Preparación de soportes modificados con titanio por la técnica impregnación de alcóxido de titanio en boehmita extruida.

La preparación del soporte se realiza de la misma forma que en la parte 2.1.2.2 a excepción de que en el tratamiento térmico inicial el soporte solo es secado a 120 °C por cuatro horas.

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/AL₂O₃ Y NiMo/AL₂O₃-TiO₂.

Se prepararon 4 catalizadores de NiMo soportados en Al₂O₃-TiO₂ y 1 catalizador de NiMo soportado en Al₂O₃.

Preparación del catalizador.

En la Figura 12, se esquematiza la preparación de los catalizadores, empezando por la preparación de la solución que contiene iones del metal activo, esta solución se impregna por rociado al soporte previamente seco. Posteriormente se añeja toda la noche para que la impregnación sea homogénea; después el soporte es calcinado y caracterizado. La activación del catalizador se realiza in situ en planta piloto.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES.

La caracterización de los soportes y catalizadores es un factor importante para determinar el estado físico y químico de las especies sólidas presentes.

Para lograr esto se requiere del empleo de una serie de técnicas de caracterización que a continuación se mencionan.

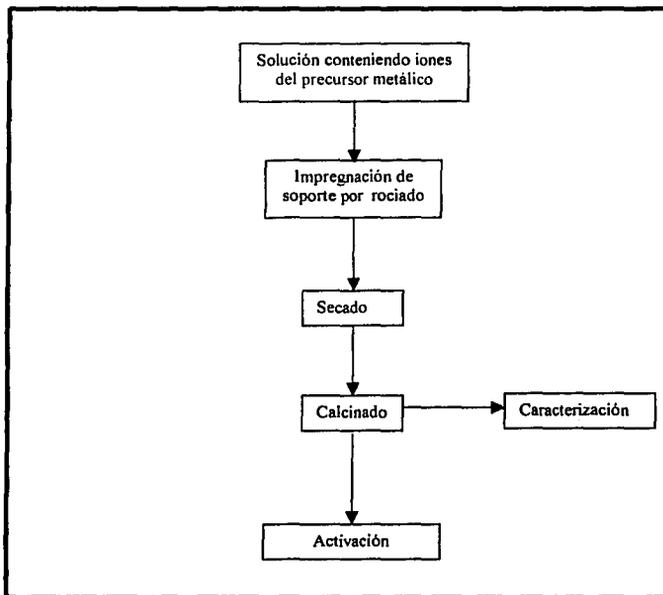


Figura 12. Preparación de catalizadores.

2.3.1 Área específica y volumen de poro.

Área específica ^[36].

La técnica de fisiorción empleada esta basada en la isoterma de adsorción de BET (Brunnauer-Emmett-Teller). Con esta técnica se determina el área específica de catalizadores y soportes catalíticos que tiene un área de al menos de 1 m²/g.

Un sistema de medición volumétrico es usado para obtener un mínimo de cuatro puntos los cuales son convenientes para obtener adecuadamente la curva de BET.

Método: El área específica de los catalizadores es determinada por la medición del volumen de nitrógeno gaseoso adsorbido a varios niveles de presión por el soporte catalítico. Las presiones diferenciales causadas por la introducción del nitrógeno en el soporte son usadas para calcular el área BET.

Tamaño y distribución de tamaño de poro por isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno^[37,38].

Con este método se determinan las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en catalizadores y soportes catalíticos en el punto de ebullición del nitrógeno líquido. Un sistema de medición volumétrico es usado para obtener puntos de equilibrio de adsorción en cada una de las isothermas.

Método: El soporte es secado y puesto al vacío para remover los vapores adsorbidos en la superficie. La isoterma de adsorción de nitrógeno es determinada por la evacuación de nitrógeno del soporte, enfriándolo hasta el punto de ebullición del nitrógeno (77K) y luego adicionándolo lentamente.

2.3.2 Difracción de rayos X.

Esta técnica nos permite identificar fases cristalográficas del material en estudio. La identificación de un compuesto se lleva a cabo comparando las líneas de difracción más intensa de la muestra con la de los compuestos puros.

Cuando un átomo se excita por el desprendimiento de un electrón de una capa interna, generalmente regresa a su estado normal transfiriendo un electrón de una capa externa a la interna, con la consiguiente emisión de energía en forma de rayos X, esto es, de fotones de alta energía y longitudes de onda corta.

Uno de los métodos se basa en el hecho de que los rayos emitidos por un electrón excitado, tiene una longitud de onda característica de dicho elemento y una intensidad proporcional a la cantidad de átomos excitados. La excitación puede llevarse a cabo en diferentes formas: por bombardeo directo del material con electrones o por irradiación del material con rayos X de longitud de onda corta.

Un segundo método de análisis en base a rayos X utiliza la diferente adsorción de rayos X en cada uno de los materiales bajo estudio.

Un tercer método basado en los rayos X es la difracción de los mismos en los planos de un cristal (análisis por difracción), su mayor utilidad radica en la identificación cualitativa de fases cristalinas.

2.3.3 Determinación de acidez superficial por quimisorción de amoniaco (TPD)^[39,40].

Esta prueba involucra la determinación de la acidez total de los catalizadores por quimisorción de amoniaco en un sistema volumétrico estático. La acidez es un parámetro muy importante en la determinación de actividad catalítica y selectividad en muchas reacciones comerciales.

En dicha técnica, conforme el soporte es calentado los gases adsorbidos se evacua y la velocidad de desorción aumenta eventualmente llegando a un máximo, y posteriormente es cero, si es que la superficie queda limpia de adsorbato. La concentración del gas de adsorción es monitoreada en función del avance del tiempo y la temperatura, dando como resultado un termograma de desorción en el cual se pueden distinguir 3 zonas:

- 1) Zona de acidez débil entre los 20 y 200°C;
- 2) Zona de acidez media entre los 200 y 350°C.
- 3) Zona de acidez fuerte entre los 350 y 500°C.

Método: Un soporte es secado y evacuado para remover vapores adsorbidos de la superficie. El soporte es expuesto a un exceso de amoniaco gaseoso y el exceso es removido por congelamiento bajo una red fría con nitrógeno líquido. El amoniaco quimisorbido es cuantificado como la diferencia entre el volumen de amoniaco expuesto antes menos el volumen recuperado en la trampa de nitrógeno líquido.

2.3.4 Resistencia a la fractura de extruidos^[41].

Con este método se determina la resistencia a la fractura de catalizadores para obtener la fuerza compresiva que es aplicable a catalizadores pastillados. El método determina la resistencia a la fractura en un rango de 0-50 lbf.

Método: Se toma una muestra representativa y se coloca entre dos superficies planas sometida a una carga compresiva. La fuerza requerida para romper el extruido es medida. El procedimiento se repite y se toma un promedio de todas las mediciones.

Este método da información concerniente a la habilidad de que el extruido catalítico retenga su integridad física durante su uso.

2.3.5 Densidad compacta de soportes y catalizadores^[42].

Este método determina la densidad compacta mecánica de soportes y catalizadores. Este método propone que las partículas sean definidas como extruidos, esferas, o pastillas formadas por un diámetro nominal de 0.8-4.8 mm.

Método: Una muestra preacondicionada es empacada en una probeta graduada. La densidad compacta es evaluada con el peso y volumen empacado.

2.3.6 Determinación de impurezas en catalizadores nuevos y usados por espectroscopia de absorción atómica^[43].

Este método determina los metales Co, Mo, Ni, Na, Ti en catalizadores nuevos y usados aunque puede ser aplicable a otros metales.

Método: Una muestra de catalizador es sometida a un tratamiento ácido con el propósito de solubilizar los metales dispersos en el soporte del catalizador. La muestra así obtenida en solución es analizada en el Espectrofotometro de Absorción Atómica.

2.3.7 Actividad catalítica.

La evaluación del comportamiento en las diferentes reacciones de los catalizadores de referencia y de los prototipos preparados en el laboratorio, se realizó en una unidad piloto en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo con cargas reales de gasóleos (De la Refinería de Cd. Madero Tamaulipas):

Primero se realizó la sulfhidración del catalizador, para obtener las fases activas de los metales níquel (Ni_xS) y molibdeno (MoS_x). La sulfhidración se realiza con una mezcla de H_2S /Hidrocarburo a 56 kg/cm^2 de presión y 230°C a razón de 172 litros/h de H_2 . Posteriormente se alcanzan las condiciones de reacción (ver tabla 7).

2.3.7.1 Sistema para la evaluación catalítica de gasóleos

En la Figura 13 se esquematiza el sistema de evaluación catalítica de gasóleos que se utilizó, se trabajó en el reactor 1. La alimentación fue mezclada con H_2 gaseoso, y esta se mandó al reactor que contiene el catalizador.

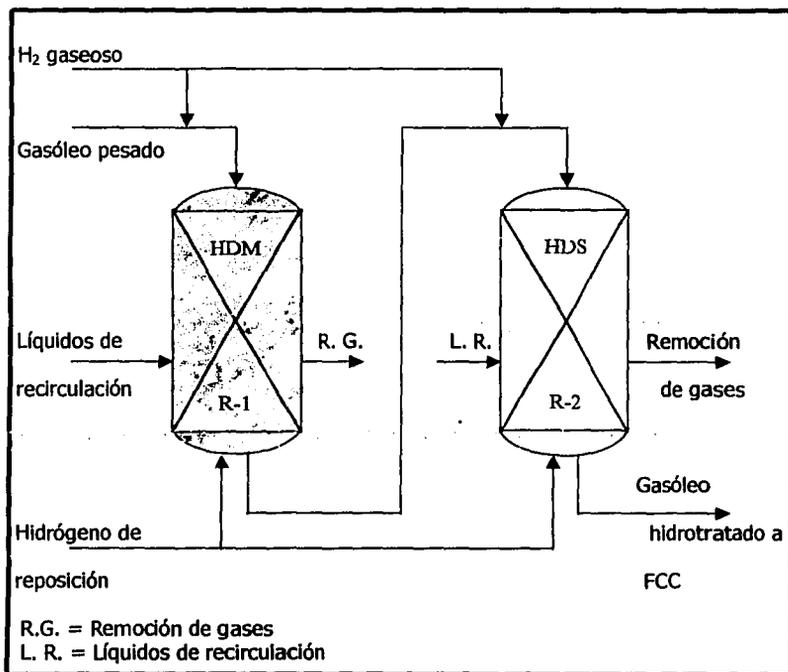


Figura 13. Sistema para la evaluación catalítica de gasóleos

Flujo de H ₂	252
Flujo de HC, g/h	136
Temperatura, °C	330-400
Presión, kg/cm ²	120
LHSV, h ⁻¹	5.6
Relación H ₂ /HC, ft ³ /Bl	1810

Tabla 7. Condiciones de operación del sistema de evaluación catalítica

2.3.7.2 Cálculos para la actividad catalítica.

En esta sección se presentan los cálculos realizados para la obtención de actividad catalítica de los catalizadores preparados en el laboratorio.

$$\%deHDS = \left(\frac{S_{c\ arg\ a} - S_{producto}}{S_{c\ arg\ a}} \right) \times 100$$

$$\%deHDM = \left(\frac{(Ni + V)_{c\ arg\ a} - (Ni + V)_{producto}}{(Ni + V)_{c\ arg\ a}} \right) \times 100$$

$$Act. Rel. de HDS = \frac{HDS_{prototipo}}{HDS_{cat. referencia}}$$

$$Act. Rel. de HDM = \frac{HDM_{prototipo}}{HDM_{cat. referencia}}$$

Donde:

S_{carga} = Azufre de la carga

$S_{producto}$ = Azufre del producto

$(Ni + V)_{carga}$ = Níquel + Vanadio de la carga

$(Ni + V)_{producto}$ = Níquel + Vanadio del producto

$HDS_{prototipo}$ = Hidrodesulfuración del catalizador preparado en el laboratorio

$HDS_{cat. referencia}$ = Hidrodesulfuración del catalizador de referencia

$HDM_{prototipo}$ = Hidrodemetalización del catalizador preparado en el laboratorio

$HDM_{cat. referencia}$ = Hidrodemetalización del catalizador de referencia

2.4 CARACTERIZACIÓN DE CARGAS.

Las cargas que se utilizan para la medición de actividad catalítica de los catalizadores, son gasóleos de la Refinería de Cd. Madero Tamaulipas y estos presentan las siguientes propiedades:

PROPIEDAD	Carga a FCC Madero
Peso esp. 20/4 °C	0.916
°API	22.5
Viscosidad@37.8°C.SSU	192
Viscosidad@98.9°C.SSU	43
Dest. ASTM-D-1160, °C	
TIE	188.2
5% vol.	275.6
10% vol.	309.4
20% vol.	356.3
30% vol.	378.6
40% vol.	401.7
50% vol.	418
60% vol.	433.6
70% vol.	452
80% vol.	471.9
90% vol.	498.5
95% vol.	519.1
TFE	538.9
Metales, ppm	
Fe	2.47
Ni	0.27
Cu	0.01
V	0.45
Na	0.5
Ni-V	0.72
Carbón Conradson, % p	0.17
Insolubles en C7, %p	0.11
Temperatura de anilina, °C	80.9
Azúfre, %p	2.38
Nitrógeno total, ppm	1280
Nitrógeno básico, ppm	396
Índice de refracción	1.51
Aromáticos totales, %p	45.46
Monaromáticos, %p	13.25
Diaromáticos, %p	28.11
Polaromáticos, %p	4.1
K Watson (Gráfico)	11.5
Rel. C/H peso	7.48

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y su discusión. Su discusión se presenta en tres secciones.

- 3.1 Estudio de definición de parámetros de síntesis de boehmitas y soportes.
- 3.2 Preparación de soportes y catalizadores.
- 3.3 Evaluación catalítica.

3.1 Estudio de definición de parámetros de síntesis de boehmitas y soportes.

3.1.1 Síntesis de boehmita.

En la tabla 8 se presentan los resultados de las síntesis de boehmita preparada con los diferentes parámetros de estudio.

	Estudio para definir pH de síntesis		Estudio para definir la temperatura de síntesis		Estudio para definir el tiempo de adición de los reactivos.				
	1	2	3	4	5	6	7	8	
PROTOTIPO	1	2	3	4	5	6	7	8	
Núm. Increm. De pH	2	2	1	2	2	1	1	1	
PH final	9.8	7.6	7.3	8.8	8.7	7.1	7.6	6.9	
T de adición (min.)	6.4	6.2	1.15	6.2	5.2	3.07	1.04	1.18	
Temperatura °C	60	60	80	60	80	75	75	80	
Tamaño de partícula (µm)	34.2	24.8	19.6	24.8	34.2	-----	-----	20	
Densidad compacta (g/cc)	0.73	0.61	0.56	0.67	0.73	-----	-----	0.53	
DRX	B,Ba	B,Ba	B	B,Ba	B,Ba	B,Ba	B	B	

B= Boehmita
Ba = Bayerita

Tabla 8. Resultados de las síntesis de boehmita.

3.1.1.1 SELECCIÓN DEL pH FINAL DE SÍNTESIS

Para los materiales preparados por la ruta de síntesis de coprecipitación de acuerdo al esquema con dos incrementos de pH llevados en dos etapas de coprecipitación (prototipo 1 y 2), se observa que el pH final de la síntesis afecta directamente al tamaño de partícula del polvo; teniendo a pH final alto, se tiene mayor tamaño de partícula y mayor densidad compacta del polvo. De acuerdo a estos resultados se seleccionó el pH final de síntesis entre 7 y 7.5, debido a que con este pH alcanzamos el tamaño de partícula requerido.

3.1.1.2 SELECCIÓN DEL NÚMERO DE INCREMENTOS DE pH.

(La síntesis se realizó en dos pasos, con incremento de pH cada uno)

Tomando como base el pH de 7-7.5 (prototipo 2) se preparo el prototipo 3. Este prototipo se preparó con un solo incremento de pH, en una sola etapa de coprecipitación obteniéndose valores muy semejantes del tamaño de partícula y densidad compacta (tamaños de 25 μm y densidad de 0.6 con dos incrementos de pH y 20 μm y 0.56 de densidad con un incremento de pH) por lo que se seleccionó la metodología con un incremento de pH por resultados favorables y con menor tiempo de la síntesis.

3.1.1.3 SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SÍNTESIS

De acuerdo a la literatura, la boehmita se obtiene en el rango de ebullición del agua, en nuestra experimentación trabajamos a diferentes temperaturas con la finalidad de lograr las condiciones más suaves de síntesis. De acuerdo a los resultados obtenidos se propuso trabajar a temperaturas entre 70 y 80 °C (prototipo 3 y 4).

3.1.1.4 SELECCIÓN DEL TIEMPO DE ADICIÓN

Para este fin se prepararon 5 prototipos (4, 5, 6, 7 y 8) con diferentes tiempos de adición de los reactivos, observándose un cambio de estructura a tiempos de adición altos (para tiempos de adición de 6, 5 y 3 min. se formaron estructuras tipo Bayerita y Boehmita logrando la estructura de la Boehmita en 1 y 1.2 min.) como se muestra en los patrones de difracción de rayos X (figura 13,14 y 15). De acuerdo a estos resultados se seleccionó un tiempo de adición de 1-1.2 min.

La técnica de Difracción de rayos X es utilizada para caracterizar compuestos por medio de comparación de los patrones de difracción.

En la figura 14 se muestra el patrón de difracción de rayos X para el prototipo 4 (tiempo de adición de 5 min.) indicando la presencia de las estructuras de bayerita y boehmita.

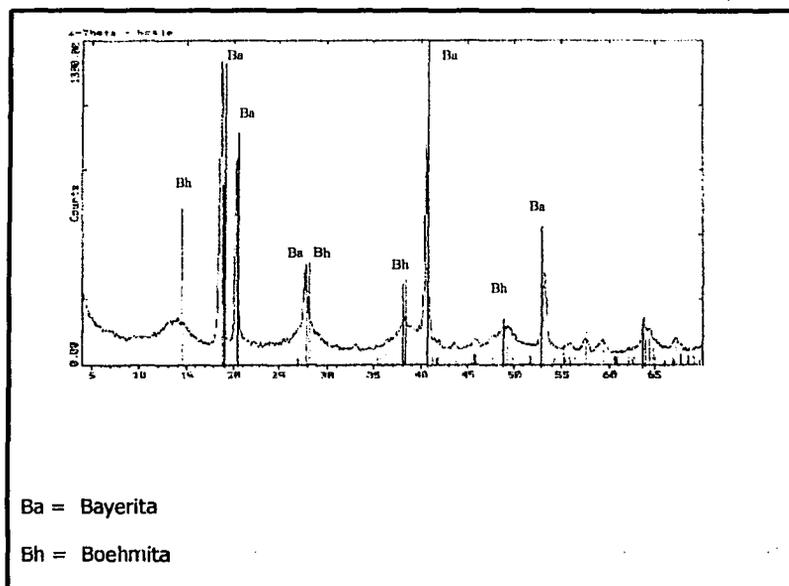


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X: Prototipo 4

En la Figura 15 se representa el patrón de difracción de rayos X para el prototipo 7 (tiempo de adición de 1 min.) indicando solo la presencia de boehmita

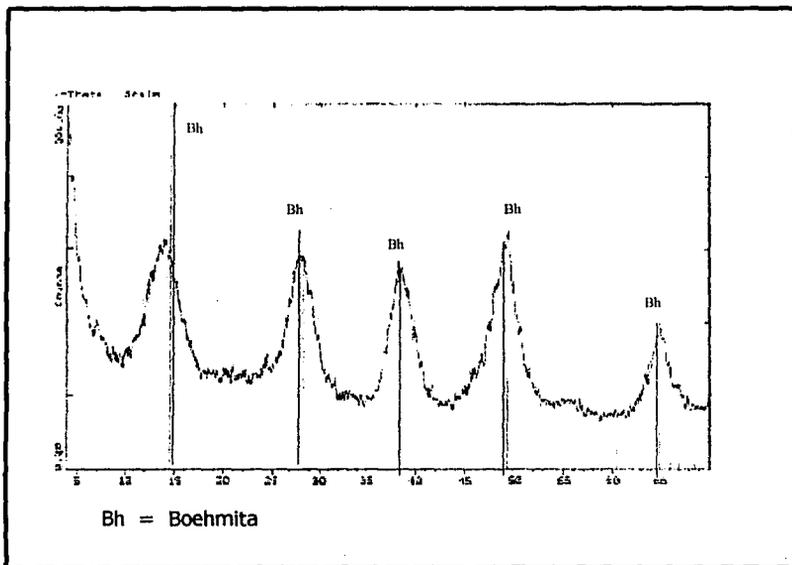


Figura 15. Patrón de difracción de rayos X: Prototipo 7

En la Figura 16 se comparan los patrones de difracción de rayos X para el prototipo 5 y 8. En el prototipo 5 (tiempo de adición de 5 min.) se aprecian las bandas características que representan a la boehmita y bayerita y en el diagrama del prototipo 8 (tiempo de adición de 1.2 min.) se indica sólo la presencia de boehmita.

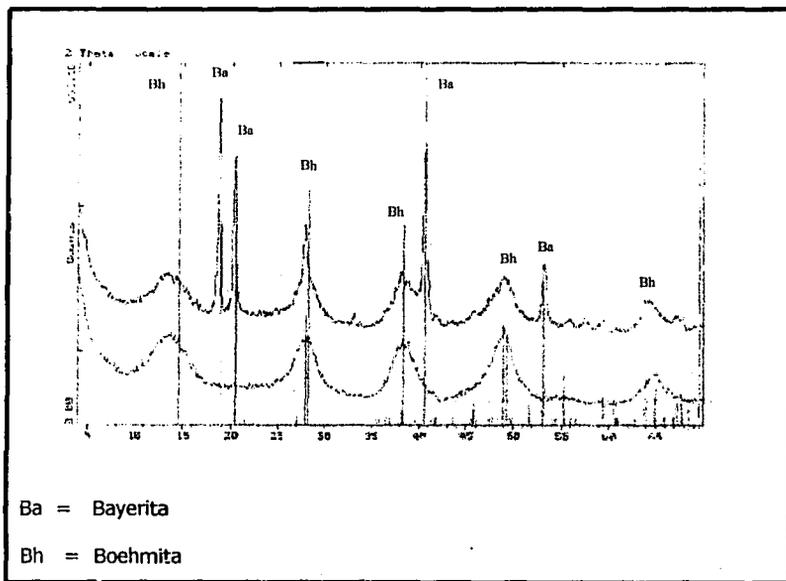


Figura 16. Patrones de difracción de los prototipos 5 (arriba) y 8 (abajo)

Los picos muy alargados indican que la estructura es muy cristalina, y los picos ensanchados indican que la estructura corresponde a su forma semicristalina.

De este estudio, se definió la metodología de síntesis mas adecuada de acuerdo a nuestros objetivos con los siguientes parámetros: temperatura entre 70 y 80 °C, pH de 7 a 7.5 y tiempo de adición de 1 a 1.2 min.

Bajo estos parámetros, se preparó un lote mayor para el estudio de preparación de soportes extruidos, logrando buena repetibilidad.

En la tabla 9 se muestran los parámetros con los que se preparó dicho lote (denominado prototipo 9).

Prototipo	9
Núm. Increm. de pH	1
pH final	7.1
T. de adición, min.	1.18
Temperatura, °C	80
Tamaño de partícula, μm	20
Densidad compacta, g/cc	0.53
DRX	B

Tabla 9. Parámetros de preparación del prototipo 9

3.1.2 Soportes

Se realizaron estudios para la obtención de soportes con propiedades adecuadas, área específica ($>250\text{m}^2/\text{g}$), volumen de poro $>0.4\text{ cm}^3/\text{g}$) y resistencia a la fractura ($>4\text{Kg/partícula}$) utilizando los materiales sintetizados.

En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos al preparar soportes extruidos con la boehmita sintetizada en el laboratorio codificada como prototipo 9.

Soporte	A	B	C
Área específica (m ² /g)	412	319	-----
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.6	0.5	0.6
Tamaño de poro (Å)	57	59	-----
Resistencia a la fractura (kg/partícula)	6.1	5.5	4.0
Factor de porosidad	0.8	0.7	0.8
Presión de extrusión (psig)	400-500	400-500	200-300
Concentración de ácido acético (% peso)	20	15	15

Tabla 10. Resultados de los estudios realizados a los soportes

3.1.2.1 CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO (ÁCIDO ACÉTICO AL 20% Y 15% PESO).

Se observa un efecto favorable en la resistencia a la fractura al incrementar la concentración de ácido acético, logrando 5.5 y 6.1 kg/partícula. A concentraciones mas altas el material se hace menos manejable. Se observa poca variabilidad en el volumen de poro, 0.6 y 0.5 respectivamente. Sin embargo observamos una sensible pérdida en el área específica, 412 m²/g para el prototipo A y 319 m²/g para el prototipo B.

De acuerdo a lo anterior se seleccionó la concentración de 15% de ácido acético para la peptización de la pasta, ya que con esta concentración cumplen las propiedades requeridas.

3.1.2.2 PRESIÓN DE EXTRUSIÓN

Con la finalidad de facilitar el proceso de extrusión, se preparó el soporte C a menor presión de extrusión, 200-300 psig. Este fue comparado con el soporte B de acuerdo a sus propiedades físicas. La preparación de la pasta del soporte C fue bajo el mismo procedimiento del soporte B. Se observó que la resistencia mecánica se mantiene dentro de especificación aún a baja presión de extrusión (4 kg/partícula), así como el volumen de poro, 0.72 cm³/g; por lo cual se optó por trabajar a presiones moderadamente bajas, 200-300 psig.

3.1.2.3 MODIFICADORES (AGENTE NEUTRALIZANTE)

Se utilizó un agente neutralizante débil en la preparación del soporte para tener una mejor fluidez en el tornillo del extrusor, obteniéndose una textura más suave que facilitó el trabajo a las presiones seleccionadas.

3.2 PREPARACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃-TiO₂.

De acuerdo a los resultados anteriores se continuó con la elaboración de los soportes para catalizadores de HDT de cargas a FCC. En esta sección se presentan las propiedades y características de esos soportes y catalizadores.

De acuerdo a la metodología descrita en 2.1.1 y las condiciones definidas en 3.1.1 para la preparación de boehmitas se prepararon tres lotes que se extruyeron de acuerdo a la metodología y propiedades seleccionadas en 3.1.2. Los lotes 1 y 2 se codificaron como soporte 1 y soporte 2 que se secaron y calcinaron. El lote 3 solamente se secó a 120°C y se codificó como soporte 3.

Los soportes 2 y 3 se impregnaron con una solución de butóxido de titanio en un solvente orgánico, se secaron y se hidrolizaron de acuerdo al procedimiento descrito en 2.1.2.2.

Con el método de coprecipitación descrito en 2.1.2.1 y las condiciones definidas en 3.1.1 se prepararon dos lotes de boehmitas modificadas con diferentes concentraciones de oxisulfato de titanio, se extruyeron, secaron y calcinaron y se nombraron como soportes 4 y 5.

El soporte 1 es un soporte sin titanio.

Las propiedades así obtenidas para los diferentes soportes se muestran en la tabla 11, comparativamente a un soporte comercial de referencia.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Propiedades	Soporte 1	Soporte 2	Soporte 3	Soporte 4	Soporte 5	Sop. Ref.
	Coprecipi. Blanco	Impreg. Ti γ -Al ₂ O ₃	Impreg. Ti AlOOH	Coprecipi. C-1 Ti	Coprecipi. C-2 Ti	Comercial c/Ti
Tamaño nominal, plg	1/18	1/18	1/18	1/18	1/18	1/10
Longitud promedio, cm	5.3	5.86	5.02	4.37	5.4	4.25
Área superficial m ² /g	419	305	319	353	363	188
Volumen de poro, cm ³ /g	0.69	0.5	0.47	0.51	0.49	0.47
Diámetro de poro promedio, A	56	60	59	57	40	70
Resistencia a la fractura, kg/partícula	3.91	3.12	5.86	5.21	4.5	8.8
Distribución de volumen de poro, %v						
<50	32	33	52	52	62	7
50-100	39	28	29	33	21	57
100-200	13	12	7	6	6	32
200-500	9	15	7	5	7	2
>500	7	13	6	4	4	1
Titanio, % peso	0	3.2	7	5.5	7.5	5.6
Sodio, % peso	0.2	0.2	0.1	0.15	—	0.01
Factor de porosidad	0.8	1	0.8	0.6	0.7	0.8

Tabla 11. Propiedades de los soportes

Los soportes de laboratorio presentan mayor área específica que el soporte comercial, un volumen de poro similar, menor resistencia a la fractura y diámetro de poro promedio similar. Sin embargo, están dentro de la especificación para este tipo de soportes. Por otro lado se observó mayor macroporosidad en los soportes de laboratorio como se puede ver en la figura 17.

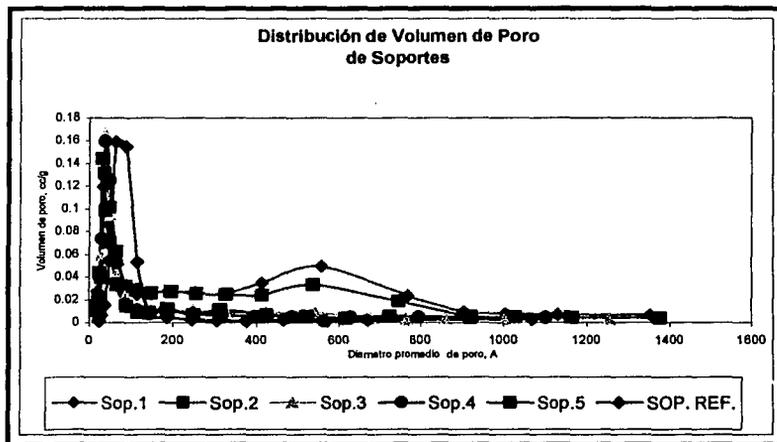


Figura 17. Distribución de volumen de poro de soportes

Los soportes se impregnaron de acuerdo a la metodología descrita en 2.2 con una concentración nominal de 6 % de Mo y 2.95 % de Ni, se secaron y se calcinaron a 120°C y 450°C respectivamente por 4 horas. Las propiedades de los catalizadores se presentan en la tabla 12.

Propiedades	CAT-1	CAT-2	CAT-3	CAT-4	CAT-5	CAT. REF.
	Coprecipi. Blanco	Impreg. Ti γ -Al ₂ O ₃	Impreg. Ti AlOOH	Coprecipi. C-1 Ti	Coprecipi. C-2 Ti	Comercial c/Ti
Tamaño nominal, plg	1/18	1/18	1/18	1/18	1/18	1/10
Longitud promedio, cm	5.3	5.6	5.02	5.79	4.71	4.25
Área específica m ² /g	391	306	304	312	330	188
Volumen de poro, cm ³ /g	0.48	0.55	0.42	0.42	0.43	0.47
Diámetro de poro promedio, A	65	72	53	54	40	70
Resistencia a la fractura, kg/partícula	4.32	3.16	4.82	4.76	4.58	8.8
Densidad compacta, g/cm ³	—	0.72	0.72	—	0.74	0.81
Distribución de volumen de poro, %v						
<50	37	33	58	54	64	7
50-100	35	22	21	29	17	57
100-200	13	12	6	6	6	32
200-500	9	17	7	6	6	2
>500	6	17	8	5	7	1
Acidez Total, μ mol/g cat	578	738	780	601	652	506
Titanio, % peso	0	3.2	7	5.5	7.5	5.6
Sodio, % peso	0.2	0.2	0.1		0.1	0.01
Molibdeno, % peso	6	6	6	6	6	11.5
Níquel, % peso	2.95	2.95	2.95	2.95	2.95	2.9

Tabla 12. Propiedades de los catalizadores

Para los catalizadores preparados se observa también mayor área específica que para el catalizador de referencia, disminuyendo ligeramente el área comparativamente a sus soportes base.

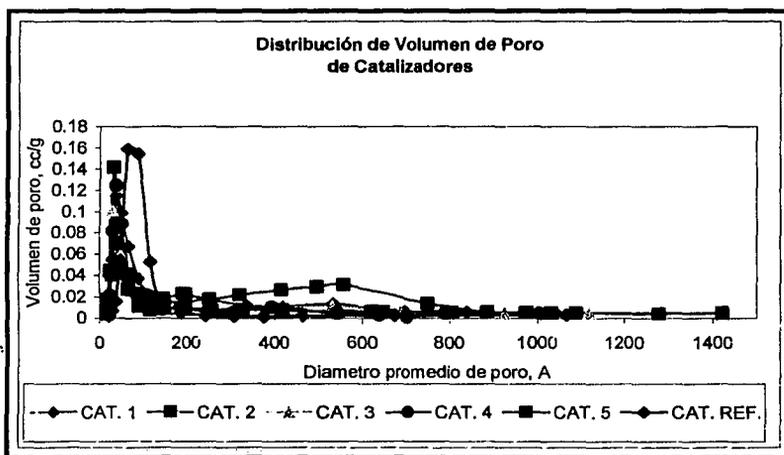


Figura 18. Distribución de volumen de poro de catalizadores

Se sigue observando mayor macroporosidad que en el catalizador de referencia. Esta misma tendencia se observa con la acidez. En la figura 18 se observa también una bimodalidad en la distribución de volumen de poro de los catalizadores.

3.3 Evaluación catalítica.

A continuación se describirán los resultados de actividad catalítica obtenidos en las reacciones de HDT de cargas a FCC provenientes de Cd. Madero Tamaulipas, para los catalizadores de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Con la finalidad de observar el efecto del método de preparación del soporte sobre la actividad catalítica, se midió también la actividad de un catalizador comercial, como parámetro de referencia.

Los estudios de actividad catalítica se hicieron considerando el primer reactor del esquema en dos reactores, propuestos inicialmente. Por lo que el factor a calificar de acuerdo al tipo de reacciones que se realizan en el primer reactor es la HDM.

En las tablas 13 y 14 se presentan los resultados de la prueba de actividad a diferentes temperaturas. Donde se observa un efecto favorable con el incremento de la temperatura en todos los casos, como es esperado.

CAT.	% HDM			%HDS			E_A HDM	E_A HDS
	Temp. °C	330	365	400	330	365		
CAT. 1	81.61	89.25	95.16	17.37	48.94	77.84	576	5671
CAT. 2	86.02	88.17	91.40	17.80	50.85	81.78	611	5764
CAT. 3	80.86	88.49	95.81	16.19	48.01	78.09	634	5949
CAT. 4	78.49	86.02	96.02	24.36	51.69	77.12	750	4346
CAT. 5	80.65	91.40	94.73	12.27	50.32	78.45	611	7045
CAT. REF.	81.72	89.25	95.70	33.70	61.86	87.29	591	3586

* E_A [=] cal/mol (Anexo B)

Tabla 13. Resultados de actividad catalítica

CAT.	ACT. REL. HDM			ACT. REL. HDS			
	Temp. °C	330	365	400	330	365	400
CAT. 1		1.00	1.00	0.96	0.45	0.65	0.62
CAT. 2		1.16	0.96	0.78	0.46	0.69	0.74
CAT. 3		0.97	0.97	1.01	0.41	0.62	0.63
CAT. 4		0.90	0.88	1.02	0.67	0.71	0.60
CAT. 5		0.97	1.10	0.94	0.30	0.68	0.64
CAT. REF.		1	1	1	1	1	1

Tabla 14. Resultados de actividad catalítica

De acuerdo a estudios anteriores y a que en la industria se trabaja a temperaturas cercanas a los 365 °C se trataran los datos en esa temperatura.

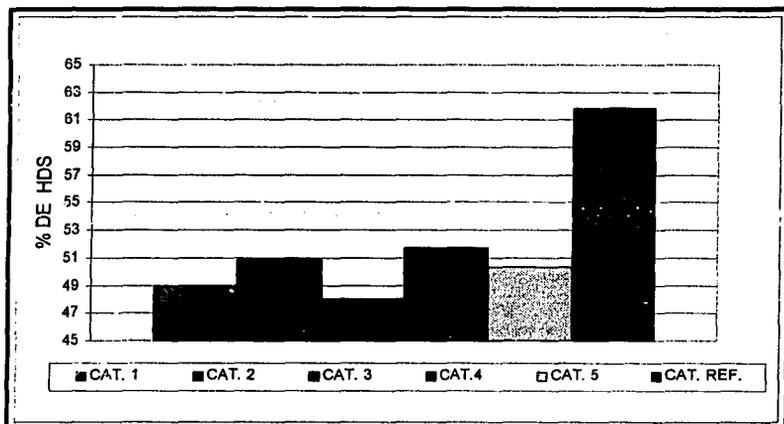


Figura 19. Actividad de HDS a 365°C

En la fig. 19 se observa que los catalizadores preparados en laboratorio presentan baja actividad en HDS lo cual puede deberse a la baja concentración de Mo en el catalizador (6 % en peso para los catalizadores preparados en el laboratorio y 11.5 % en peso para el catalizador de referencia).

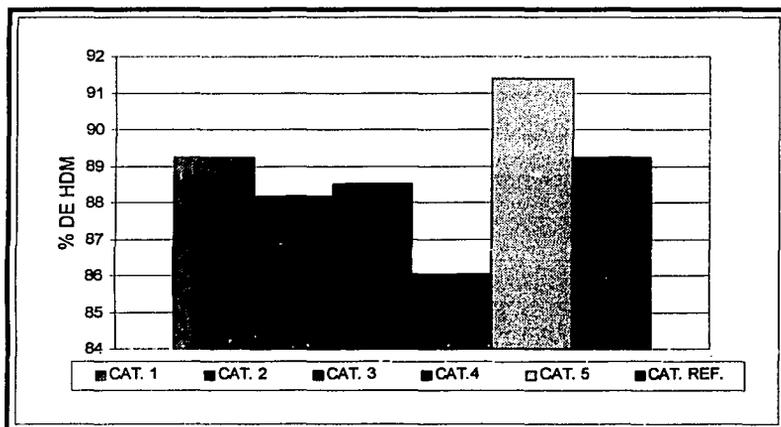


Figura 20. Actividad de HDM a 365°C

De acuerdo a la figura 20 se observa un notable incremento de actividad en HDM para el catalizador de mayor contenido de Ti y mayor área específica y por consiguiente menor volumen de poro comparativamente con el catalizador comercial y los otros preparados en el laboratorio. A pesar de lo anterior, el catalizador 1 que no tiene titanio tienen la misma actividad de HDM que el catalizador de referencia,

esto podría deberse a que el área específica de catalizador 1 es mucho mayor que para el catalizador comercial.

Con la finalidad de definir las principales propiedades del catalizador que han influido en la actividad, se prepararon las graficas de las figuras 21-25.

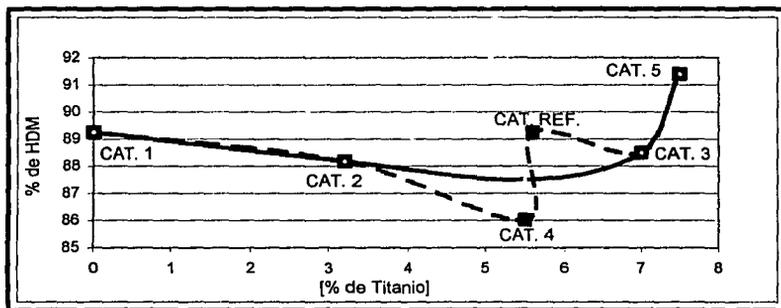


Figura 21. Actividad de HDM a 365°C vs contenido de Titanio

En la figura 21 se muestra como afecta el Titanio sobre la actividad de HDM. La remoción de metales se lleva a cabo mejor en catalizadores con altos contenidos de Titanio, esto, para los catalizadores preparados por coprecipitación; para los preparados por impregnación en γ -alúmina y en boehmita, el contenido de titanio no influye demasiado, pero la impregnación se realiza mejor en boehmita que el γ -alúmina. El catalizador de referencia y el catalizador 1 tienen la misma actividad de

HDM, esto, no es debido a la cantidad de titanio, ya que uno tiene 5.6 y el otro 0 % en peso respectivamente, en este caso posiblemente haya otra propiedad que influye sobre ellos.

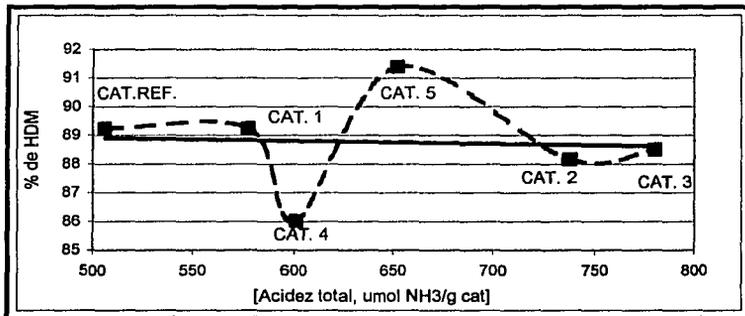


Figura 22. Actividad de HDM a 365°C vs acidez total

En la figura 22 se observa que la acidez no tiene ninguna influencia sobre la actividad de HDM, ya que se mantiene la actividad al ir aumentando la acidez de los catalizadores.

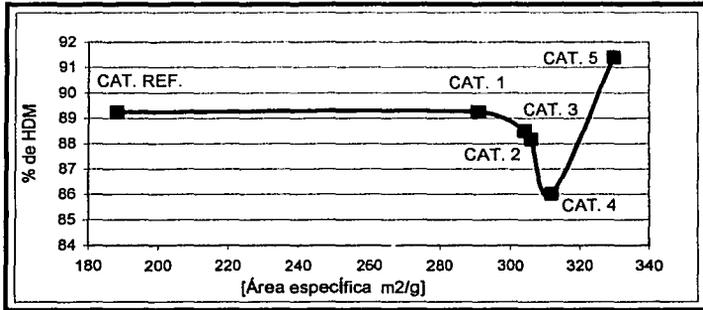


Figura 23. Actividad de HDM a 365°C vs área específica

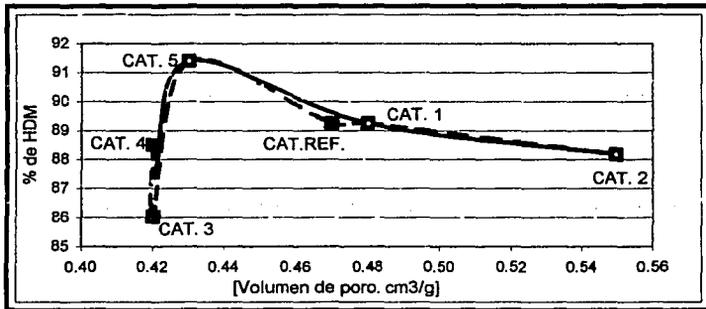


Figura 24. Actividad de HDM a 365°C vs volumen de poro

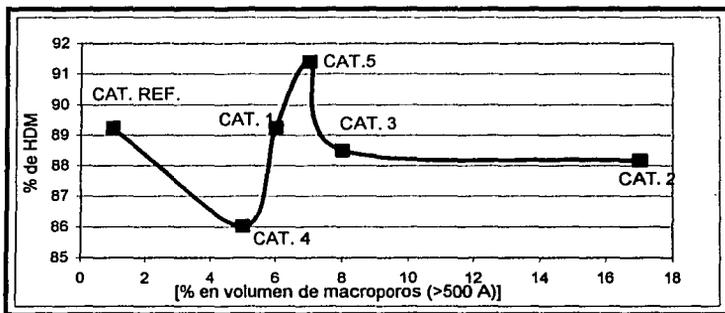


Figura 25. Actividad de HDM a 365°C vs % en volumen de macroporos (>500 Å)

En la figura 25 se observa que el volumen de macroporos influye de manera especial sobre la actividad de HDM, cuando se tiene menor cantidad de macroporos la actividad cae y aumenta al aumentar la cantidad de estos.

También, en la figura 24 se observa un aumento de actividad al aumentar el volumen de poro, es por eso que al tener una área específica grande se tiene una alta actividad como se ve en la figura 23.

Esto indica que la reacción de HDM se rige por la transferencia de masa de la superficie del catalizador al seno de los poros. Es por ello que al tener un catalizador con un volumen de poro adecuado y en gran cantidad de ellos se tiene un área específica grande dando como resultado una buena actividad de HDM (remoción de

metales).

Además de que para un proceso químico se requiere una energía de activación mayor de 10 kcal/mol, y, como se muestra en los resultados, la energía de activación del proceso de HDM es alrededor de 1 kcal/mol, lo que demuestra aun más que la reacción de HDM se rige por la transferencia de masa.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un método de síntesis de boehmita y boehmita modificada con titanio con alta factibilidad de escalamiento (reproducibilidad y bajo costo).

En base al trabajo experimental desarrollado y a la caracterización de las propiedades físicas y catalíticas de los productos obtenidos se concluye que la síntesis de la boehmita con un incremento de pH, hasta un pH final de 7-7.5, con una temperatura de 75-80 °C y con un tiempo de adición de 1-1.2 min. son las mejores condiciones para obtener la boehmita para soportes de catalizadores de hidrotratamiento de cargas a FCC.

La reacción de HDM se rige por la transferencia de masa de la superficie del catalizador al seno de los poros. Es por ello que al tener un catalizador con un volumen de poro adecuado y en gran cantidad de ellos se tiene un área específica grande dando como resultado una buena actividad de HDM (remoción de metales).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. N. T. Van der Laan. FCC FEED PRETREATMENT. Akzo Nobel Catalysts, The Netherlands.H7 (1998)
2. Emmanuel Lecrenay, Kinya Sakanishs, Isao Mochida. CATALYSIS TODAY 39 (1997) 13-20
3. C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa. CATALYSIS TODAY 39 (1997) 21-32.
4. H. Topsoe, B. S. Clausen and F.E. Massoth. HYDROTREATING CATLYSIS Science and Technology Vol 11, editorial Springer
5. Martha E. González Cruz. Tesis UNAM Facultad de Química, México D.F. 1996
6. M. N. T. Van der Laan. FCC FEED PRETREATMENT. Akzo Nobel Catalysts, The Netherlands.H7 (1998)
7. J. H. KRASUK, P. ANDREU Y N. BARROETA. Acta Cientif. Venezolana 25: 49-74,1974
8. Jean miquel, Martín Hernández Luna y José Luis Herce Vigil. Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos. UNAM (1983)

9. George J. Antos, Abdullah M. Artani, Jose M. Parera; CATALYTIC NAFTHA REFORMING Science and Technology; Ed. Marcel Dekker. Inc. 1995 pp. 207-247
Structure and Performance of Reforming Catalysts.
10. H. Topsøe, B. S. Clausen and F.E. Massoth HYDROTREATING CATALYSIS
Science and Technology Vol 11, editorial Springer
11. Richard M. Galella y John W. Andrews HIDROTREATING AROUND THE FCCU.
NPRA ANNUAL MEETING MARCH 22-24, 1992.
12. Stanley, Steven Francis, Ph. D. PREPARATIONAL FACTORS AND
CHARACTERIZATION OF NiMo/Al₂O₃ HYDROTREATING CATALYSTS, University
of Houston 1988 Edit. UMI
13. S. Matsuda and A. Kato, APPLIED CATALYSIS 8, (1983)
14. George J. Antos, Abdullah M. Artani, Jose M. Parera; CATALYTIC NAFTHA
REFORMING Science and Technology; Ed. Marcel Dekker. Inc. 1995 pp. 1-6
Chemistry and Processing of Petroleum
15. Klaus H. Altgelt, Mieczyslaw M. Boduszynski; COMPOSITION AND ANALYSIS OF
HEAVY PETROLEUM FRACTIONS; Ed. Marcel Dekker, Inc. 1994, pp.
16. Henrik Topsøe, B. S. Clausen and F. E. Massoth HYDROTREATING CATALYSIS
Science and Technology.ed. Springer (1996)

17. Gary, James H., Handwerk Glenn E. **PETROLEUM REFINING TECHNOLOGY AND ECONOMICS**. Capitulo 8 (1998)
18. R. A. Meyers, **HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESSES**, McGraw-Hill Book Company, U. S., (1986)
19. J. Grimblot. **CATALYSIS TODAY** 41 (1998) 111-128
20. H. Topsoe, B. S. Clausen and F.E. Massoth, **HYDROTREATING CATALYSIS Science and Technology**, Vol 11, editorial Springer (1996)
21. D. Duayne Whitehurst, Takaaki Isoda, and Isao Mochida. **ADVANCES IN CATALYSIS**, Vol. 42 (1998)
22. Robert L. Augustine, **HETEROGENEOUS CATALYSIS FOR THE SYNTHETIC CHEMIST**, Edit. Marcel Dekker, Inc.
23. J. Grimblot. **CATALYSIS TODAY** 41 (1998)
24. S. Eijsbouts, **IMPROVED HYDROCRACKER PRETREAT CATALYSTS**, Akso Nobel Catalysts, The Netherlands. H3
25. B. Stiles, **CATALYST SUPPORTS AND SUPPORTED CATALYSTS**, (A. B. Stiles, Ed.) Butterworths, Bostn, 1987

26. Koso Tahabe, Makoto Misono and Yoshio Ono. NEW SOLID ACIDS AND BASES Studies in Surface Science and Catalysis. Ed. Kodansha, (1995)
27. G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon, PREPARATION OF CATALYSTS V, ELSEVIER 69-76, 1991
28. K.Y.S. NG AND E. GULARI. JOURNAL OF CATALYSIS 95, 33-40 (1985)
29. M. P. Borque, A. Lopez-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez. APPLIED CATALYSIS A: GENERAL 180 (1999) 53-61
30. WEI ZHAOBIN, XIN QIN, GUO XIEXIAN, P. GRANJE AND B. DELMON, APPLIED CATALYSIS, VOL.75, 1991, pp 29-45
31. G. Poncelet, P. Grange and P.A. Jacobs, PREPARATION OF CATALYSTS III; 1983 Elsevier science B.V., Amsterdam
32. Trimm, Akashah, absi-Halabi and Bishara; AKSO NOBEL Catalysts Symposium, 1998, The Neatherlands.
33. G. Poncelet, P. Grange and P.A. Jacobs, PREPARATION OF CATALYSTS III; 1983 Elsevier science B.V., Amsterdam 643-651
34. G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon, PERPARATION OF CATALYSTS V, Elsevier 155-163, 1991

-
35. Emmanuel Lecrenay, Kinya Sakanishs, Isao Mochida, CATALYSIS TODAY 39 (1997) 13-20
36. ASTM D 3663-92 Standard Test Method for Surface Área of Catalysts
37. ASTM D 4222-91 Standard Test Method for Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts By Static Volumetric Measurements.
38. ASTM D 4641-88 Standard Practice for Calculation of Pore Size Distributions of Catalysts from Nitrogen Desorption Isotherms.
39. ASTM D 4824-88 Standard Test Method for Determination of Catalyst Acidity by Ammonia Chemisorption
40. Llanos Serrano María Elena, Procedimiento No. EOCB-002 Determinación de acidez total por termodesorción programada de amoniaco. Instituto Mexicano del Petroleo. (1997)
41. ASTM D 4179-88a Standard Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalyst Shapes
42. ASTM D 4164-88 Standard Test Method for Mechanically Tapped Packing Density of Formed Catalyst and Catalyst Carriers.

43. Lilia H. Aguilar Brazavilvazo. METODO IMP-QA-002 Laboratorio de absorción atómica. Instituto Mexicano del Petróleo (1997).
44. D. L. Trimm et al., CATALYSTS IN PETROLEUM REFINING 1989 (1990) Elsevier 363-383.

ANEXOS

A. Materias primas

Las materias primas utilizadas tanto en la síntesis de boehmita, preparación de soportes y elaboración de catalizadores son las siguientes:

Acido nítrico (HNO_3 , 70%)

Sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 98%)

Aluminato de sodio ($\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

Hidróxido de amonio (NH_4OH , 30%)

Carbonato de amonio

Acido acético (CH_3COOH , 100%)

Trióxido de molibdeno (MoO_3 , 99.9%)

Carbonato de níquel ($2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Butóxido de titanio (98%)

Alcohol butílico ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$, 98%)

Heptano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 99.55%)

Agua desionizada (conductividad 18)

Sulfato de titanio

B. Cálculo de Energías de activación

La velocidad de reacción (para una reacción de orden n) esta definida como:

$$R_A = kC_A^n$$

$$\ln R_A = \ln k + n \ln C_A \quad \dots\dots\dots(1)$$

De donde $k=f(T)$, siguiendo la ecuación de Arrhenius

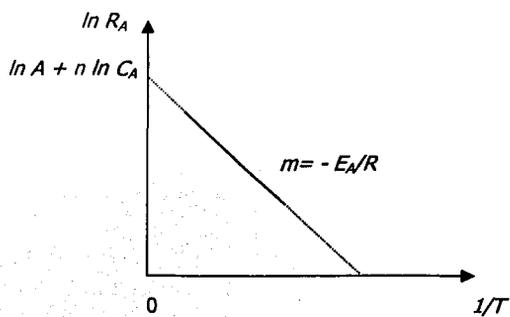
$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad \dots\dots\dots(2)$$

Substituyendo en la ecuación (1) obtenemos:

$$\ln R_A = \ln A + n \ln C_A - \frac{E_A}{RT}$$

Considerando que la concentración es constante, obtenemos la ecuación de una línea recta, que al graficar $\ln R_A = f(1/T)$ se obtiene la ordenada al origen ($\ln A + n \ln C_A$) y la pendiente ($- E_A/R$). Así se obtiene el valor de la energía de activación, utilizando la constante de los gases $R= 1.987$ cal/mol K.



Ten confianza en tu propia capacidad.

*Dentro de ti hay un espíritu
capaz de alcanzar las estrellas.*

*Dentro de ti hay la capacidad
de lograr tus metas
y convertir en realidad tus sueños.*

No escuches a los demás.

No temas la competencia.

Ni te preocupes si te equivocas.

*De cada experiencia
se gana sabiduría.*

Ten fe en ti

y sigue adelante con confianza,

creyendo plenamente

en tu capacidad

como la persona especial

que has sido destinada a ser.