



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OPERACION EN LA  
HDS DE NAFTA CON ALTO CONTENIDO DE OLEFINAS  
Y AROMATICOS".

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

JOSE SANTOS BECERRA HERNANDEZ



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA**

MEXICO, D. F.

2004





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



REPOSICION DE DOCUMENTOS  
AGENCIADO DE LA BIBLIOTECA

---

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente	Prof. Luis Cedeño Caero
Vocal	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
Secretario	Profa. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er Suplente	Profa. María De Los Angeles Vargas Hernández
2do Suplente	Prof. Juvenal Flores De La Rosa

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

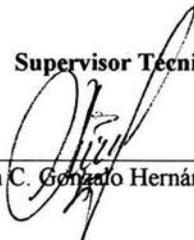
Instituto Mexicano del Petróleo  
Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152  
Colonia San Bartolo Atepehucan  
México, D. F.

**Asesor:**



Dr. Luis Cedeño Caero

**Supervisor Técnico:**



M. en C. Gonzalo Hernández Tapia

**Sustentante:**



José Santos Becerra Hernández

---

**AGRADECIMIENTOS**

Al **Instituto Mexicano del Petróleo**, en especial al Programa de Tratamiento de Crudo Maya (TCM-1) "**Reducción de Azufre en Gasolina**", por darme todas las facilidades para la realización de este trabajo. Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo técnico del personal de los diferentes laboratorios y del Área II de Plantas Pilotos.

Al **Ing. René Zarate Ramos e Ing. María Teresa Cortez de la Paz**, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo.

Al **Subprograma 127 "Iniciación Básica a la Investigación"** por apoyo brindado en la realización de este trabajo.

A mis sinodales:

- Prof. Luis Cedeño Carero
- Prof. Rodolfo Ruiz Trejo
- Profa. Tatiana Eugenievna Klimova Beresneva
- Profa. Ma. De Los Angeles Vargas Hernández
- Prof. Juvenal Flores De La Rosa

por su paciencia en la revisión de este trabajo y sus valiosos comentarios.

Al la **Universidad Nacional Autónoma de México** en particular a la **Facultad de Química** por ser mi alma mater.

A mis asesores: **M. en C. Gonzalo Hernández Tapia y Dr. Luis Cedeño Caero** por su amistad, apoyo y paciencia en la realización de este trabajo.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: José Santos

Becerra Hernández

FECHA: 19-Enero-2004

FIRMA: Santos

## DEDICATORIA

**A mis padres: J. Santos Becerra Anaya y Juana Hernández Ramírez**, porque con su amor, cariño y ejemplo me han impulsado para llegar hasta aquí, porque siempre están dispuestos a dar todo a cambio de nada, porque los quiero y por mil cosas más.

A mi tía **María Del Refugio** y a mi tío **Abel** por haberme abierto las puertas de su hogar y haber sido mi familia durante todo este tiempo.

A mis hermanos: **José S., María De Los Angeles, Jorge Luis, Leticia, Martha y Juan Carlos**; por su ejemplo, apoyo, cariño y comprensión, porque no es necesario expresar un te quiero para demostrarlo, los quiero.

A mis amigos y compañeros de IMP: **Ing. Adio, David, Juan Manuel, Ana Lilia, Andrea, Matilde, Elizabeth, Claudia, Ivonne**, por esos grandes momentos que pasamos juntos.

A mis amigos de F.Q.: **Cristina, Viridiana, Mónica, Erik, Rubén, Concepción Israel, Fabiola, Araceli, Lubanski, Paty Bolaños, Kareem, Amalia, Rosa, Caty, Ivonne**; por su valiosa amistad y por los buenos tiempos que vivimos juntos.

A ti que siempre me motivaste a seguir adelante con un “tu siempre puedes”.



LISTA DE TABLAS	III
LISTA DE FIGURAS	IV
RESUMEN	V
INTRODUCCIÓN	VI
OBJETIVO E HIPÓTESIS	VII

## CAPÍTULO I GENERALIDADES

1.1.- Tendencias de las especificaciones de azufre en gasolina	3
1.2.- Fuentes de producción de gasolina	4
1.2.1.- Gasolina de desintegración catalítica	6
1.2.2.- Gasolina de reformación catalítica	7
1.2.3.- Gasolina de alquilación	8
1.2.4.- Gasolina de isomerización	8
1.2.5.- Gasolina de coquizadora	9
1.2.6.- Gasolina de polimerización	9
1.3.- Alternativas para la reducción de azufre en GFCC	10
1.3.1.- Procesos de hidrotratamiento convencional	10
1.3.2.- Proceso MEROX	10
1.3.3.- Tratamiento extractivo	10
1.3.4.- Aditivos del catalizador para FCC	11
1.3.5.- Destilación reactiva o catalítica	11
1.3.6.- Adsorbentes	12
1.3.7.- BIODESULFURACIÓN	12
1.4.- Proceso de hidrodesulfuración (HDS)	12
1.4.1.- Termodinámica de la HDS	13
1.4.2.- Cinética y mecanismos de reacción en la HDS	14
1.4.2.1.- Tiofeno	16
1.4.2.2.- Benzotiofeno	17
1.4.2.3.- Dibenzotiofeno	19
1.4.3.- Catalizadores convencionales para la HDS	20
1.4.4.- Propiedades químicas y texturales del soporte	21
1.4.5.- Activación de catalizadores para la HDS	23
1.5.- Hidrodesulfuración selectiva o no convencional	25

---

## CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales y reactivos	28
2.2.- Preparación del catalizador	29
2.3.- Caracterización del catalizador	31
2.4.- Unidad piloto	31
2.4.1.- Descripción del diagrama de flujo	32
2.5.- Caracterización de la carga y productos de reacción	33
2.6.- Procedimiento de evaluación	33
2.6.1.- Preparación de la carga	34
2.6.2.- Cargado del catalizador	35
2.6.3.- Sulfuración del catalizador	36
2.6.4.- Estabilización de las condiciones de operación para la HDS	36
2.7.- Balance de materia	38
2.7.1.- Cálculo del balance de materia	39

## CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Caracterización de la gasolina FCC	43
3.2.- Caracterización del catalizador comercial y modificado	47
3.2.1.- Fisisorción de nitrógeno	48
3.2.2.- Difracción de Rayos-X	49
3.2.3.- FTIR de piridina adsorbida	49
3.2.4.- Termodesorción programada de CO <sub>2</sub>	50
-Evaluación catalítica (definición de condiciones de operación)	
3.3.- Hidrodesulfuración de GFCC a condiciones de destilados intermedios	51
3.4.- Hidrodesulfuración del corte pesado de la GFCC a condiciones de destilados intermedios	55
3.5.- Hidrodesulfuración del corte pesado de la GFCC a condiciones moderadas	58
3.6.- Efecto del LHSV y la presión sobre la hidrodesulfurización del corte pesado de la GFCC	60
3.7.- Efecto del tipo de catalizador (convencional vs modificado)	61
3.8.- Efecto de la hidrodesulfuración sobre el peso específico	64
3.9.- Distribución de compuestos de azufre	65
CONCLUSIONES	68
APÉNDICE I	70
APÉNDICE II	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

---

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1	Especificaciones actuales y futuras de la gasolina	3
Tabla 1.2	Características de la gasolina en México.	4
Tabla 1.3	Características de la GFCC típica	6
Tabla 1.4	Reactividad de algunos compuestos organoazufrados	14
Tabla 1.5	Condiciones de reacción para determinar la cinética de reacción en el proceso de HDS	15
Tabla 1.6	Actividad de los sulfuros de los metales del grupo VIA y VIII	20
Tabla 1.7	Propiedades del agente sulfurante, CS <sub>2</sub>	24
Tabla 2.1	Análisis realizados a carga y productos de reacción	33
Tabla 2.2	Resumen de las variables de operación consideradas.	34
Tabla 2.3	Condiciones de sulfuración del catalizador	36
Tabla 2.4	Condiciones de operación definidas para la estabilización	37
Tabla 2.5	Ejemplo de condiciones de operación establecidas para la evaluación de la actividad de los catalizadores	37
Tabla 2.6	Datos de operación requeridos en el balance de materia	39
Tabla 2.7	Datos de caracterización de carga y productos de reacción	39
Tabla 3.1	Propiedades de la gasolina FCC típica	43
Tabla 3.2	Distribución de compuestos de azufre en una gasolina FCC típica	43
Tabla 3.3	Contenido de azufre en los cortes de una gasolina FCC típica	44
Tabla 3.4	Propiedades del corte ligero y pesado de una gasolina catalítica	46
Tabla 3.5	Distribución de los compuestos de azufre en fracción ligera y pesada de GFCC	46
Tabla 3.6	Comparación de propiedades del catalizador comercial y modificado	47
Tabla 3.7	Condiciones de operación para la HDS de GFCC	51
Tabla 3.8	Evaluación de HDS de gasolina FCC con un catalizador comercial	52
Tabla 3.9	Condiciones de operación para la HDS de la fracción pesada de la GFCC	55
Tabla 3.10	Evaluación de la HDS corte pesado de la gasolina FCC con un catalizador comercial	56
Tabla 3.11	Condiciones moderadas de operación para la HDS del corte pesada de la GFCC	58

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama simplificado de una refinería y los principales procesos que contribuyen al "pool" de gasolina	5
Figura 1.2	Mecanismo de reacción para la HDS del tiofeno	17
Figura 1.3	Mecanismo de reacción para HDS del benzotiofeno	18
Figura 1.4	Mecanismo de reacción de HDS dibenzotiofeno	19
Figura 1.5	Sitios de adsorción presentes en el soporte de alúmina	21
Figura 1.6	Secuencia de la deshidratación de los hidróxidos convencionales de la alúmina	22
Figura 2.1	Preparación del catalizador modificado presentado en forma general	30
Figura 2.2	Diagrama flujo simplificado de la unidad piloto	32
Figura 2.3	Distribución del lecho catalítico en el reactor.	35
Figura 3.1	Distribución del azufre y olefinas en cortes de una gasolina FCC típica	45
Figura 3.2	Curva de destilación atmosférica para una GFCC.	45
Figura 3.3	Distribución del diámetro de poro de los catalizadores	48
Figura 3.4	Curvas de adsorción-desorción de los catalizadores	49
Figura 3.5	Espectros de IR para los catalizadores	50
Figura 3.6	TPD de CO <sub>2</sub> de los catalizadores	51
Figura 3.7	Efecto de la temperatura y el LHSV sobre la actividad y pérdida de RON, en la HDS de la GFCC a condiciones de destilas intermedios	53
Figura 3.8	Comparación del análisis PIONA entre la carga (GFCC) y los productos de reacción a condiciones de destilas intermedios	54
Figura 3.9	Efecto de la temperatura y el LHSV sobre la actividad y la pérdida de RON en la HDS del corte pesado de GFCC a condiciones de destilados intermedios	56
Figura 3.10	Comparación del análisis PIONA entre la carga (fracción pesada) y los productos de reacción a condiciones de destilados intermedios	57
Figura 3.11	Efecto de la presión y la temperatura a LHSV= 4 h <sup>-1</sup> sobre la actividad y pérdida de RON, en la HDS del corte pesado a condiciones moderados	59
Figura 3.12	Efecto del LHSV y la presión sobre la actividad y la pérdida de RON, en la HDS del corte pesado (270°C)	60
Figura 3.13	Efecto de la presión y el espacio velocidad sobre la actividad y la pérdida de RON, en la HDS del corte pesado (315°C)	61
Figura 3.14	Efecto del tipo de catalizador sobre la actividad, en la HDS de corte pesado a 19 kg/cm <sup>2</sup>	62
Figura 3.15	Efecto del tipo de catalizador y la temperatura sobre la pérdida RON en la HDS del corte pesado a 19 kg/cm <sup>2</sup> , Rel. H <sub>2</sub> /HC de 850 ft <sup>3</sup> /B.	63
Figura 3.16	Efecto del tipo de catalizador y espacio velocidad sobre la HDS y la pérdida de RON a 19 kg/cm <sup>2</sup>	63
Figura 3.17	Efecto de la temperatura de reacción en el peso específico, en la HDS del corte pesada de la GFCC. 19 kg/cm <sup>2</sup> , LHSV= 4 h <sup>-1</sup>	65
Figura 3.18	Tipo de compuestos de azufre predominantes en la carga a la unidad piloto y el producto desulfurado.	66

---

**RESUMEN**

Debido al alto contenido de olefinas y aromáticos en la gasolina de desintegración catalítica (GFCC), el proceso de hidrodesulfuración (HDS) convencional no es el más apropiado para la reducción de azufre, dado que este proceso elimina también a las olefinas y los aromáticos, causando una disminución en el número de octano.

Una de las líneas orientadas a la solución de esta problemática consiste en la optimización de las condiciones de operación del proceso en función del tipo y corte de gasolina a tratar, así como también del desarrollo de nuevos catalizadores con mayor actividad y selectividad hacia la hidrogenólisis y con baja función hidrogenante, los cuales permitan aumentar los niveles de remoción de compuestos azufrados. De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo está orientado a contribuir a la reducción del azufre en la gasolina de desintegración catalítica, para lo cual se divide en cuatro capítulos.

En el capítulo 1 se describen brevemente las fuentes de producción de gasolina y las diferentes alternativas para la eliminación de azufre, además de contener los fundamentos teóricos sobre las reacciones químicas del proceso HDS y los mecanismos de reacción para compuestos modelo de azufre contenidos en la gasolina de FCC.

En el capítulo 2 se presenta la parte experimental, en la cual se establece la metodología de la evaluación del catalizador comercial y modificado, los parámetros para medir la actividad y selectividad de los mismos, los cálculos del balance de materia. En este capítulo se definen las variables de operación de la unidad piloto, tales como, la temperatura, presión, espacio velocidad y tipo de carga.

Los resultados y su discusión se establecen en el capítulo 3. Los resultados obtenidos permiten el planteamiento de una alternativa de solución al problema particular planteado en este trabajo. Por último, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones de este trabajo, así como las recomendaciones que podrían ayudar a dar seguimiento a posteriores trabajos.

Las técnicas de caracterización de los catalizadores se presentan en forma breve en el apéndice I. En el apéndice II se describen los pasos para el cálculo numérico del balance de materia y otros complementarios.

## INTRODUCCIÓN

El elevado consumo de combustibles para automotores (gasolina, diesel) y el procesar crudo cada vez más pesado (con alto contenido de contaminantes), ha traído como consecuencia el deterioro de la calidad del aire. Estudios realizados en los Estados Unidos consideran que del total de las emisiones generadas, los vehículos contribuye con el 44 % de los hidrocarburos emitidos a la atmósfera, el cual es uno de los precursores de la formación de ozono en las grandes ciudades[Martínez, 1997].

El proceso de HDS presenta nuevos problemas relacionados esencialmente con la reducción drástica del contenido de azufre y de aromáticos en los combustibles sin cambiar las propiedades del mismo como son: el número de octano y cetano.

La necesidad de contar con una gasolina limpia que cumpla con los estándares internacionales con respecto al contenido de azufre, requiere procesar todas las corrientes de refinería que contribuyen al "pool" de gasolina. Esto ha originado que las refinerías incorporen nuevas tecnologías de procesos de hidrot ratamiento que permitan la optimización de las condiciones de operación en función del tipo de corriente a tratar e incorporen nuevos materiales catalíticos con mayor actividad y selectividad, los cuales permiten aumentar los niveles de remoción de compuestos azufrados.

En relación con lo anterior, se ha dado especial atención a los procesos de hidrot ratamiento (HDT) implementados para la refinación de hidrocarburos. En la actualidad, el proceso de HDS requiere de nuevas investigaciones para el desarrollo de nuevos materiales catalíticos y la reconfiguración del proceso HDS de las corrientes de refinería.

Con base en lo anterior, es objetivo de este trabajo determinar el efecto de las condiciones de operación en HDS de gasolina de desintegración catalítica con alto contenido de olefinas y aromáticos, con la finalidad de definir las variables de operación que permitan reducir el contenido de azufre con un efecto mínimo sobre la calidad antidetonante de la gasolina.

## OBJETIVOS E HIPÓTESIS

El objetivo del presente trabajo consiste en el estudio de las condiciones de operación en la hidrosulfuración de una corriente de refinería con alta concentración de olefinas y aromáticos.

Para cumplir con este fin se estudiara, además de las condiciones de operación, el efecto que tiene la actividad y selectividad del catalizador modificado con lantano, el cual será evaluado y comparado con un catalizador comercial.

Se plantea como hipótesis de este trabajo: que la optimización de variables de proceso y el uso de materiales catalíticos distintos a los convencionales, con propiedades de acidez y basicidad controlada, permitirán minimizar la pérdida de la calidad antidetonante del producto desulfurado.

Para corroborar esto se realizaran pruebas de actividad catalítica y se evaluará la selectividad hacia la hidrogenólisis, determinando la cantidad de azufre removido y la pérdida en la calidad antidetonate sobre la HDS de la gasolina de desintegración catalítica. Las pruebas se realizaran modificando las condiciones de operación, tales como; la temperatura, presión, espacio velocidad y tipo de carga.

---

**CAPITULO I**  
**GENERALIDADES**

---

### 1.1.- Tendencia de las especificaciones de azufre en gasolina

En la actualidad, más del 50% del petróleo mundial se destina a la producción de combustibles para el transporte [Nocca, 1998]. El aumento en el consumo de combustibles como la gasolina y el diesel tiene a su vez como consecuencia el incremento en la cantidad de los gases de combustión emitidos a la atmósfera. Tales gases tienen como característica alto contenido de compuestos no saturados, óxidos de azufre y nitrógeno, los cuales son nocivos para el medio ambiente. Por tal motivo, las regulaciones ambientales son cada vez más estrictas en el ámbito nacional e internacional con respecto al nivel de azufre, nitrógeno y aromáticos. En particular, la gasolina es objeto de estudio a fin de encontrar alternativas tecnológicas que permitan cumplir con las especificaciones que deben satisfacer los países de primer mundo y nuestro país. En la tabla 1.1 se muestran algunas de las especificaciones para este combustible y sus expectativas a futuro en países como E.U., Japón, países de la Unión Europea y México.

**Tabla 1.1.** Especificaciones actuales y futuras de la gasolina.

	<b>Actual</b> Azufre (ppm)	<b>Futuro</b> Azufre (ppm/fecha)	<b>Actual</b> Olefinas (% vol.)	<b>Futuro</b> Olefinas (% volumen/fecha)
<b>E. U.<sup>a</sup></b>	300	30 (2006)	25	10
<b>California</b>	30	15 (fin 2002)	4	Sin cambio
<b>Unión Europea<sup>b</sup></b>	150	30-50 (2005), 10 (2008)	18	Sin especificar
<b>Japón</b>	100	30-50 (2005)	----	Sin especificar
<b>México<sup>c</sup></b>	500 <sup>d</sup>	300-500 (2004-2005) 50-100 (2006-2011) 30-80 (2012)		

a.- [Debuisschert, 2003]

b.- La fase de cero azufre se empezara a introducir en el 2005 y terminara en el 2008 [Nocca, 1998].

c.- Según tendencia observadas en los planes de inversión que se están llevando en la reestructuración de las refinerías. Sin especificar una fecha [Petróleos Mexicanos, 2002].

d.- Zona Metropolitana de la Ciudad de México.

Estas especificaciones en extremo rigurosas para algunos países, se espera que sean adoptadas por muchos otros países en el futuro inmediato. En México con objeto de cumplir con las actuales y futuras especificaciones, se están implementando programas y proyectos de

inversión orientados al mejoramiento de la calidad de los combustibles [Petróleos Mexicanos, 2002], aunado a la tendencia global de procesar crudos más pesados, como en el caso del crudo Maya, lo que traerá con certeza un incremento en la concentración y complejidad de los compuestos de azufre en las cargas a los procesos.

El octano en la gasolina es la medida de su calidad antidetonante, es decir, su habilidad para quemarse sin causar detonación en los motores de los automóviles. Existen tres métodos para medir esta propiedad: Número de Octano en Motor (MON), Número de Octano Investigación (RON) e Índice de Octano en Marcha. El MON es tomado normalmente como una indicación del combustible para prevenir la detonación en motores de alta velocidad, mientras que el RON mide la tendencia de detonación de baja velocidad. Sin embargo, el índice de Octano en Marcha es el que muestra realmente cómo se comporta el combustible en el motor de un automóvil, en cuanto a sus características de detonación.

En México se comercializan dos tipos de gasolinas automotrices: Pemex Magna y Pemex Premium, con las características mostradas en la tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Características de la gasolina en México.

	<b>PEMEX MAGNA</b>	<b>PEMEX PREMIUM</b>
<b>COMPOSICIÓN</b>	C5 – C9	C5 – C9
<b>OCTANAJE</b>	87	93
<b>AZUFRE (ppm)</b>		
Resto del país	1000	500
Valle de México	500	500 <sup>b</sup>
<b>AROMÁTICOS (% vol. máx.)</b>		
Resto del país	--	32
Valle de México	30 <sup>a</sup>	25 <sup>b</sup>
<b>OLEFINAS (% vol. máx.)</b>		
Resto del país	--	15
Valle de México	12.5 <sup>a</sup>	10 <sup>b</sup>

a).- [NOM-086-ECOL-1994], b).- [PEMEX]

### 1.2.- Fuentes de producción de gasolina.

La gasolina está compuesta por una mezcla de hidrocarburos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftenicos y aromáticos, que contienen moléculas de cinco a nueve carbonos, obtenidos de diversos procesos de refinación como destilación, desintegración

térmica y catalítica, reformación catalítica, alquilación, e isomerización, dichas gasolinas integran el “pool” de gasolina. Adicionalmente, algunas gasolinas de las antes mencionadas pasan por procesos de mejoramiento de sus propiedades así como de eliminación de compuestos contaminantes como el azufre. La gasolina puede contener pequeñas cantidades de aditivos, los cuales están mezclados para formar un combustible conveniente para el uso en motores automotrices de combustión interna.

Para definir cuales son las corrientes de proceso que contribuyen al azufre del “pool” de gasolina en una refinería, es necesario analizar los principales procesos de refinación del petróleo como: la desintegración catalítica en lecho fluidizado, reformación catalítica, alquilación, polimerización, isomerización e hidrotratamiento, los cuales junto con la destilación del petróleo, constituyen la base de la refinería. En la figura 1.1 se muestra el diagrama de flujo simplificado de una refinería típica para el procesamiento del petróleo crudo, en el cual se muestran los procesos de reducción de contaminantes y los que contribuyen al “pool” de gasolina.

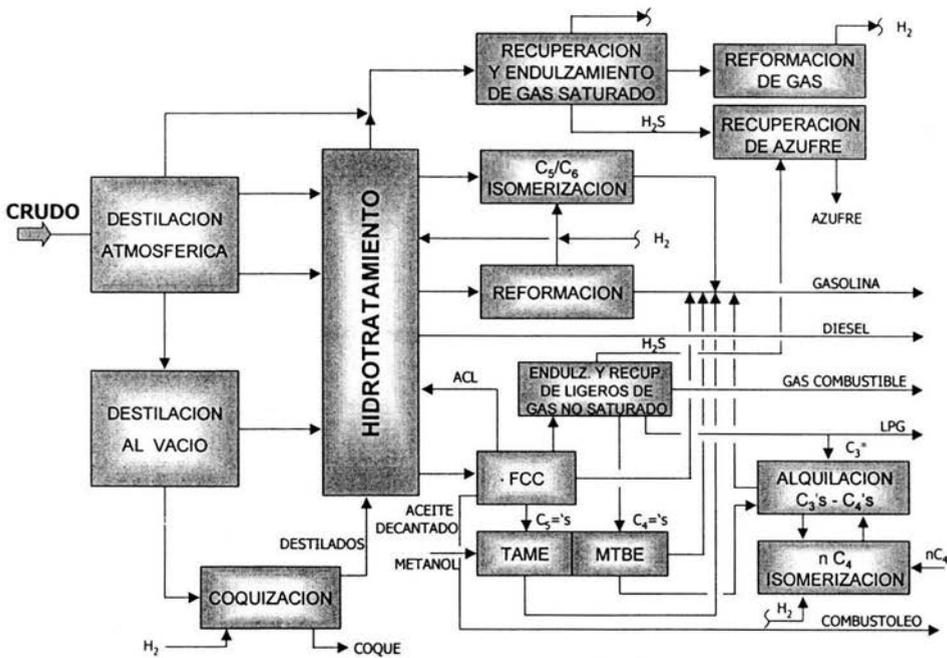


Figura 1.1. Diagrama simplificado de una refinería y los principales procesos que contribuyen al “pool” de gasolina.

Los procesos mencionados con anterioridad se describen brevemente a continuación, haciendo énfasis en su contribución de azufre al “pool” y su importancia en la producción de gasolina.

### 1.2.1.- Gasolina de desintegración catalítica

Uno de los procesos con mayor impacto en cuanto a aportación de gasolina al “pool” es la desintegración catalítica, en la que se utiliza como materia prima hidrocarburos procedentes de la destilación primaria de alto vacío, hidrocarburos que contienen compuestos de 16 a 24 átomos de carbono, en presencia de un catalizador, en el cual se generan hidrocarburos de menor peso molecular. La desintegración catalítica constituye un elemento clave en la obtención de gasolina de alta calidad y una fracción de productos ligeros de alto valor comercial, que se utilizan como cargas a otros procesos y cuyo objetivo es obtener fracciones que se incorporen al “pool” de gasolina, a través de la transformación de gasóleos. Una de las principales características de la GFCC es la alta concentración de aromáticos, olefinas y azufre, otras de sus propiedades se resumen en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Características de la GFCC típica.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Peso específico (20/4°C)	0.7405
Destilación	
TIE	40.8°C
TFE	205.8°C
Azufre, ppm	2250
Parafinas, %peso	4.5
Isoparafinas %peso	28.3
Olefinas, %peso	26.9
Naftenos, %peso	9.3
Aromáticos, %peso	28.2
Número de octano (RON)	91.6

TIE: Temperatura inicial de ebullición

TFE: Temperatura final de ebullición

Estudios realizados con anterioridad han demostrado que la mayor cantidad del azufre presente en el “pool” de gasolina proviene de la gasolina de desintegración catalítica, la cual aporta entre el 30-45 % del volumen de la gasolina del “pool”. El hidrot ratamiento (HDT) de la gasolina catalítica (GFCC) se ha convertido en un paso obligado para la reducción del azufre, dado que esta contribuye aproximadamente con el 90% del azufre total al “pool” de gasolinas. Por tal motivo y como consecuencia de las especificaciones ambientales se ha buscado la optimización de las condiciones de proceso para minimizar el contenido de aromáticos, azufre y nitrógeno en los diferentes combustibles obtenidos de este proceso.

### **1.2.2.- Gasolina de reformación catalítica**

El tipo de carga empleada en este proceso consiste en una gasolina de destilación primaria (80-205°C), la cual se hidrot rata para eliminar el azufre, nitrógeno, oxígeno, metales e hidrocarburos insaturados, para evitar el envenenamiento del catalizador. El tipo de catalizador empleado en este proceso es del tipo bimetálico (Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Este tipo de catalizador requiere niveles de contaminantes mucho más bajos (menor a 0.5 ppm de azufre y metales del orden de ppb) que un catalizador monometálico, logrando obtener un rendimiento mayor al 85% en volumen de gasolina reformada con un número de octano aproximadamente de 93. En el proceso de reformación catalítica a partir de cortes de hidrocarburos de menor peso molecular (de 8 a 12 átomos de carbono) se obtienen compuestos aromáticos con el mismo número de átomos de carbono.

El papel principal de la reformación catalítica ha sido obtener gasolina de alto número de octano y la producción de hidrógeno. El principal problema de este proceso estriba en que debe disminuir la severidad en condiciones de operación para poder cumplir con las especificaciones sobre el benceno, lo que provoca una disminución en la producción de hidrógeno, sin embargo, el contenido de azufre y otros contaminantes son muy bajos (<0.5 ppm), por lo que se considera nula la aportación al incremento del contenido de azufre de la gasolina final [Amador, 2001; Pemex Refinación, 1997].

### 1.2.3.- Gasolina de alquilación

El proceso de alquilación es de gran importancia para el “pool” de gasolina de una refinería, ya que, la gasolina que se obtienen de este proceso tiene alto octanaje y baja presión de vapor, por lo que es un excelente componente para mezcla en el “pool” de gasolina, manteniendo las especificaciones de volatilidad y de emisión de contaminantes a la atmósfera. Una de las características de los productos alquilados es que permiten usar relaciones de compresión altas en los motores de combustión interna lo que incrementa su rendimiento en kilometraje por litro. En los Estados Unidos, aproximadamente el 11 % del “pool” de gasolina esta constituido por compuestos alquilados.

Los productos alquilados se pueden obtener por medio de dos rutas: una es empleando catalizadores líquidos como son el ácido sulfúrico o el ácido fluorhídrico y la otra ruta es mediante el uso de catalizadores sólidos, para la reacción entre olefinas e *i*-butano, de donde se obtienen parafinas ramificadas de alto octano y bajo contenido de azufre [Amador, 2001].

Al igual que en el caso de la gasolina de reformación catalítica, el producto alquilado prácticamente no contribuye con azufre al “pool”, por lo cual se considera despreciable su aportación.

### 1.2.4.- Gasolina de isomerización

La carga de una planta de isomerización varia desde una nafta virgen ligera, hasta corrientes provenientes de reformación, extracción de aromáticos e hidrodesintegración. La aplicación directa es la isomerización de la nafta ligera, dado que ésta constituye del 10 al 20% de la gasolina producida en una refinería, así como el aumento en 1.5 a 3 unidades del número de octano del “pool”.

Actualmente, en algunas refinerías se cuenta con un sistema de pretratamiento de cargas de bajo costo, para remover el azufre hasta 0.5 ppm, excepto en los componentes con mercaptanos. El bajo contenido de azufre en este proceso se debe al tipo de catalizador empleado (Pt-Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o un catalizador compuesto de zeolita) [Fernández, 1987]. A fin de evitar la desactivación del catalizador, este sistema reduce el azufre de la alimentación de 360 ppm hasta 0.5 ppm, el bajo nivel de azufre en la alimentación se debe a las especificaciones

del proceso (<1 ppm) [J. Schmidt, 1987]. Por lo anterior, la gasolina de isomerización no contribuye en forma significativa al contenido de azufre en el “pool”.

Por lo tanto, la GFCC es la principal fuente de contribución de azufre al “pool”, por lo cual, los esfuerzos realizados en la disminución del azufre en la gasolina se deben orientar al tratamiento de las corrientes procedentes de las unidades de desintegración catalítica (FCC).

#### **1.2.5.- Gasolina de coquizadora**

El proceso de coquificado se emplea para la transformación de los residuos de vacío en productos de alto valor agregado como: gas, LPG (C3/C4), nafta, coque, aceite ligero y pesado [Hydrocarbon Processing, 2002]. La gasolina (C5-177°C) obtenida por este proceso contiene una elevada concentración de aromáticos (8 % vol.), olefinas(38 % vol.), azufre (0.52 % peso) y baja propiedad antidetonante (RONC de 71). De igual forma que la gasolina de desintegración catalítica, este tipo de gasolina contiene una elevada concentración de azufre y olefinas.

#### **1.2.6.- Gasolina de polimerización**

La polimerización de hidrocarburos olefinicos ligeros como el propileno y el butileno, se emplea para la obtención de productos destilables con intervalo de ebullición cercano a los de las gasolinas y destilados intermedios.

Los catalizadores empleados en tales procesos son especies activas y selectivas (catalizador a partir de ácido fosfórico y diatomita,) que económicamente permiten la producción de compuestos de alto valor comercial, a partir de hidrocarburos ligeros olefinicos generados en procesos de desintegración.

El valor de la gasolina obtenida por este proceso, en el intervalo de ebullición de 38 a 170°C, radica en su elevado número de octano (97.4) y su baja concentración de azufre total (0.032 % peso) [IMP, 1991].

### **1.3.- Alternativas para la reducción de azufre en GFCC**

Actualmente la mayoría de la GFCC se mezcla directamente al “pool”, y en algunos casos tiene que ser desulfurada. El hidrotratamiento puede ser aplicado como pretratamiento de los gasóleos empleados como carga a la unidad FCC. Esta tecnología emplea condiciones severas y los productos tienen contenido de azufre relativamente bajo. Otra alternativa puede ser aplicada a la nafta proveniente del fraccionador principal de la unidad FCC en el intervalo completo, pero con grandes pérdidas del número de octano de hasta 10 unidades de RON.

#### **1.3.1.- Procesos de hidrotratamiento convencional**

El empleo de la HDS convencional en el hidrotratamiento de GFCC, puede lograr los requerimientos de los niveles de desulfuración. Aún cuando el rendimiento de la gasolina hidrotratada es alto, este proceso no es el más adecuado debido al alto contenido de olefinas y aromáticos en la GFCC, y la eliminación de estos compuestos trae como consecuencia la disminución en el número de octano.

#### **1.3.2.- Proceso MEROX**

Este proceso de extracción de mercaptanos es adecuado para naftas ligeras ricas en estos compuestos, sin embargo, en el tratamiento de GFCC la aplicación de este proceso resulta difícil, debido a la presencia de compuestos complejos como el tiofeno y moléculas más pesadas. Este proceso aplicado a fracciones ligeras, logra obtener altos niveles de remoción de azufre de tipo mercaptánico [Stuntz, 2002].

#### **1.3.3.- Tratamiento extractivo**

El tratamiento cáustico puede aplicarse a fracciones ligeras de naftas provenientes de la unidad FCC. Sin embargo, al igual que en caso anterior, éste es particularmente efectivo solamente en la reducción de azufre que se encuentra como mercaptanos, siendo solamente un 5 a 10 % del total de azufre de la nafta tratada, por lo que su aplicación es limitada.

### 1.3.4.- Aditivos del catalizador para FCC

Una opción reciente en la reducción de azufre en las unidades FCC, es el desarrollo de aditivos para lograr la reducción de azufre en naftas *in-situ* reduciéndose en un 15-35 % en peso dependiendo del hidrógeno transferible y de las características del catalizador. El aditivo también es efectivo para reducir azufre en corrientes con alto contenido de azufre. Comercialmente, pruebas de los aditivos han demostrado un 15 % de reducción de azufre en la GFCC.

Sin embargo, la aplicación de esta tecnología no logra reducir el azufre a los niveles requeridos por la especificación, por lo que se requiere complementar con otras alternativas.

### 1.3.5.- Destilación reactiva o catalítica

La destilación catalítica se realiza a presiones de operación significativamente bajas, en comparación con los convencionales lechos fijos. En la parte del fondo reaccionan los mercaptanos con diolefinas para formar olefinas sulfuradas, las cuales tienen alto punto de ebullición, facilitando su separación por destilación.

La columna de destilación catalítica aplicada a la hidrosulfuración se opera para producir gasolina de alta calidad, como producto ligero en el domo y obteniendo pesados en el fondo. El hidrógeno se alimenta a la columna por la parte inferior, el cual reacciona con los compuestos organoazufrados para producir ácido sulfhídrico e hidrocarburos. La remoción de azufre es del orden de 70-90% a presiones de operación de aproximadamente de 24-40. atm, con mínima pérdida de octano. Esto se lleva a cabo por fraccionamiento de ligeros en la zona de baja temperatura, dando como resultado que las olefinas con alto peso molecular no sean expuestas a altas temperaturas, lo que causaría la saturación considerable de las mismas [Rock, 2001, NPRA Debuisschert, 2003 ]

Esta opción es muy prometedora, sin embargo, actualmente en el sistema nacional de refinación no se cuenta con esta tecnología, por ser nueva en el campo, por lo que hace falta experiencia industrial para su aceptación e implantación.

### **1.3.6.- Adsorbentes**

Los materiales adsorbentes son una alternativa novedosa, los cuales funcionan como tamices capaces de adsorber compuestos orgánicos con azufre. Durante la remoción, estos adsorbentes eventualmente llegan a saturarse de azufre lo que origina que su capacidad para remover el azufre de una corriente es reducida, por lo cual están sujetos a un proceso de regeneración. Los gases empleados en la regeneración generalmente contienen vapor, lo cual puede disminuir considerablemente la eficiencia en la capacidad de remoción. Los adsorbentes son una combinación por lo general de metales como el zinc, un compuesto coloidal (alúmina, sílice, titania, zirconia), un óxido metálico (bario, boro, cadmio, calcio, magnesio, mercurio, radio). No obstante, esta es una tecnología que aún no se aplica a escala industrial, pero son prometedoras en un futuro próximo.

### **1.3.7.- Biodesulfuración**

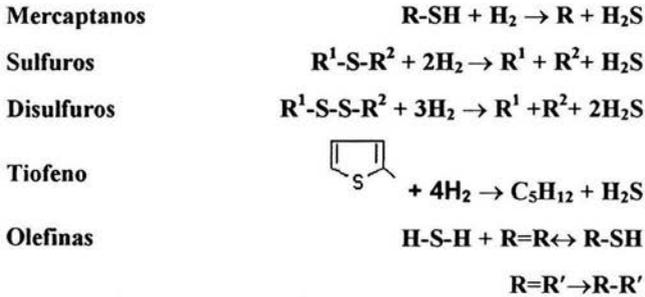
Esta nueva línea de investigación está siendo desarrollada por Energy BioSystem Corp., la cual consiste básicamente en el uso de microorganismos biológicos para desulfurar hidrocarburos [Amador, 2001]. Los microorganismos hacen la función de catalizador, utilizado un agitador mecánico. Otra opción es el empleo de un bioreactor electroquímico, esto se realiza mediante la dispersión electroquímica de la fase acuosa para obtener una emulsión. Esta tecnología actualmente se encuentra en estudios básicos, en la cual aún no se ha desarrollado un proceso continuo factible de aplicar a escala industrial. La biodesulfuración debe ser vista como una tecnología complementaria para remover compuestos refractarios de azufre y no como de remplazo [Monticello, 1998 ].

### **1.4.- Proceso de hidrosulfuración (HDS)**

El hidrotreatmento catalítico tiene una gran importancia en los procesos de refinación del petróleo y su demanda crece con el procesamiento de cargas pesadas en la producción de lubricantes y combustibles limpios.

Son varias las clases de reacciones que ocurren simultáneamente en el hidrotratamiento: la hidrodesulfuración (HDS) consiste en la eliminación del azufre contenidos en compuestos organoazufrados en forma de  $H_2S$ , hidrogenación (HDN) es la eliminación del nitrógeno de las estructuras de los compuestos nitrogenados en forma de  $NH_3$ , hidrodemetalización (HDM) que a diferencia de la HDS y la HDN, los metales se depositan como sulfuros insolubles sobre la superficie del catalizador, hidrodeoxigenación (HDO) es la eliminación del oxígeno de las moléculas oxigenadas como el fenol, e hidrogenación (HYD) en la cual se saturan los compuestos con dobles ligaduras o compuestos aromáticos. En HDT de cargas pesadas existe la problemática de que estas contienen moléculas complejas las cuales dificultan los procesos que integran el HDT.

La reacción de HDS se basa en la hidrogenólisis del enlace C-S en los compuestos organoazufrados, ya sea de cadena abierta (sulfuros o tioles) o de heterociclos (tiofeno, benzotiofeno). Las reacciones típicas en la HDS se puede representar de la forma siguiente:



#### 1.4.1.- Termodinámica de la HDS

Diversos autores definen la HDS de compuestos organoazufrados como una reacción exotérmica y esencialmente irreversible a las condiciones típicas de operación industriales (340-425 °C y 55-170 atm). La entalpía de reacción de la HDS de mercaptanos, sulfuros y heterociclos en fase gas, muestra que al aumentar la complejidad de la molécula, la reacción se hace más exotérmica e irreversible (el  $\Delta H_r$  del propanatiol es  $-13$  kcal/mol, mientras que la del tiofeno es  $-68$  kcal/mol). Las constantes de equilibrio decrecen con el aumento de la temperatura, siendo esto consistente con la exotermicidad de la HDS, y con valores mucho

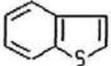
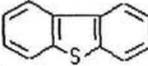
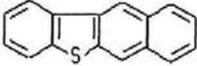
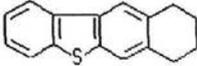
mayores a la unidad a temperaturas considerablemente altas que las requeridas en la práctica las constantes de equilibrio decrecen a valores menores a la unidad [Girgis, 1991].

Los tioles, tioéteres y disulfuros se desulfuran bajo condiciones menos severas, debido a la mayor reactividad que el tiofeno, los benzotiofenos y la mayoría de los dibenzotiofenos en los cuales la HDS se lleva a condiciones extremas. Los compuestos que tienen como base el dibenzotiofeno resultan ser de gran interés y desafío por ser compuestos refractarios a la hidrodesulfuración.

#### 1.4.2.- Cinética y mecanismos de reacción en la HDS

La reactividad de algunos compuestos organoazufrados se ha reportado como de pseudo primer orden para la desaparición de cada uno de los compuestos, los valores de algunas constantes de rapidez de reacción para compuestos típicos de una corriente de proceso se reportan en la tabla 1.4. La reactividad, básicamente, es función del tamaño de la molécula y la estructura de los compuestos que contienen azufre, sin embargo, existen diferencias en estudios reportados en la literatura [Cortés, 2001; Kabe, 1999].

**Tabla 1.4.** Reactividad de algunos compuestos organoazufrados [Kabe, 1999].

Reactivo	Estructura	Constante de reacción. Pseudo primer orden (L/s * g-cat.)
Tiofeno		$1.38 \times 10^{-3}$
Benzotiofeno		$8.11 \times 10^{-4}$
Dibenzotiofeno		$6.11 \times 10^{-5}$
Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		$1.61 \times 10^{-4}$
7,8,9,10-tetrahidrobenzo[b]tiofeno		$7.78 \times 10^{-5}$

En la mayoría de los trabajos publicados, la evaluación de los parámetros de reacción de la HDS de compuestos azufrados se realizó en condiciones de operación similares a las empleadas en la industria, para sistemas modelo con compuestos puros y en disolventes individuales. De esta manera, los modelos de reacción más aceptados para las cinéticas de HDS de compuestos azufrados se basan en un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). En este mecanismo, el compuesto azufrado y el hidrógeno se adsorben en sitios adyacentes de la superficie del catalizador generando productos [Cortés, 1999].

Hay pocos ejemplos del estudio sobre la cinética para la HDS de los compuestos de tiofeno donde se considere todos los efectos de los reactantes y productos bajo una amplia variedad de condiciones de reacción.

Los principales experimentos realizados con la finalidad de proponer un mecanismo de reacción del proceso de HDS se han efectuado usando compuestos modelo como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y dos isómeros del benzonaftotiofeno. Los experimentos fueron realizados en varias condiciones en un amplio intervalo, las cuales se resumen en la tabla 1.5.

**Tabla 1.5.** Condiciones de reacción para determinar la cinética de reacción en el proceso de HDS [Girgis, 1991]

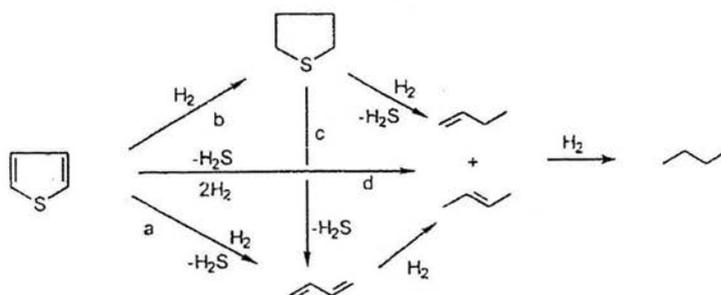
Compuesto	Condiciones	Referencia
Tiofeno	Fase vapor, reactor continuo, 260-350°C, 2-30 atm, relación molar de H <sub>2</sub> /tiofeno de 4-9, Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Van Parijs y Froment, 1986
	Fase líquida, reactor batch, 200-400°C, 86 atm, Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-Daly, 1978
Benzotiofeno	Fase líquida, reactor batch, 200-300°C, 50 atm, Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co-Geneste, 1980
	Fase vapor, reactor continuo, 240-300°C, 2-30 atm, relación molar H <sub>2</sub> /DBT de 4-9, heptano como solvente, Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Van Parij. 1986
Dibenzotiofeno	Un sistema de dos reactores con Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) reactor continuo, 300°C, 102 atm, n-hexadecano como solvente (0.15% mol de reactivo); (b) reactor batch, 300°C, 71 atm, n-hexadecano como solvente (0.37% mol de reactivo).	Houalla, 1978
	Reactor continuo, 75-325°C, 177 atm, n-hexadecano como solvente (0.2-4% mol de reactivo), Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Broderick y Gate. 1981
	Reactor batch, 350°C, 35 atm, n-hexadecano como solvente, Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Bhinde, 1979
Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno	Reactor batch, 300°C, 71 atm, n-hexadecano como solvente, Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Sapre, 1979
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	Reactor batch, 250°C, 40 atm, Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Vrinat, 1983

Debido a la necesidad de profundizar en el conocimiento de cómo se llevan a cabo las reacciones de HDS, muchos investigadores han realizado estudios cinéticos y propuesto diversos mecanismos de reacción para moléculas modelo. A continuación se presentan los mecanismos de reacción para los principales compuestos azufrados presentes en una gasolina de FCC como son: tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno

#### 1.4.2.1.- Tiofeno

La figura 1.2 muestra las posibles trayectorias de reacción para la HDS del tiofeno, este esquema muestra que la reacción de desulfuración de tiofeno procede por dos caminos paralelos, la hidrogenación y la hidrogenólisis, los cuales son comúnmente reportados en la literatura: a) el tiofeno se desulfura antes de hidrogenarse para dar butadieno el cual se hidrogena a una mezcla de butenos (1-buteno y cis- y trans-2-buteno); b) el tiofeno se hidrogena antes de la desulfuración para dar tetrahidrotiofeno (THT) el cual se desulfura a buteno. Otras posibles rutas son: c) el THT se desulfura a butadieno el cual se hidrogena a buteno; d) el tiofeno se desulfura directamente a buteno. La mayoría de las investigaciones de la HDS del tiofeno se realizaron a presiones cercanas a la atmosférica. La ecuación de rapidez (ec. 1.1) de tipo L-H que describe la cinética de la HDS del tiofeno indica que a baja presión el tiofeno inhibe su propia HDS, en algunos experimentos se encontró que el H<sub>2</sub>S inhibe la HDS [Kobe, 1999].

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} K_T P_T K_H P_H}{\left[ 1 + (K_H P_H)^{\frac{1}{2}} + K_T P_T + K_{H_2S} P_{H_2S} / P_H \right]^3} \quad \text{ec. 1.1}$$

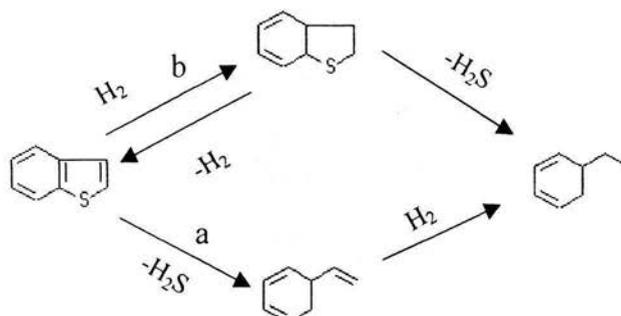


**Figura 1.2.** Mecanismo de reacción propuesto para la HDS del tiofeno [Kabe, 1999 ].

Los datos fueron correlacionados por dos procedimientos distintos, uno fue por la ecuación de rapidez de tipo L-H basado en la determinación de la rapidez de la reacción superficial entre el tiofeno y el hidrógeno adsorbido molecularmente; y el otro se diferencia solo en que el hidrógeno adsorbido se disocia, lo cual es un postulado más realista. En cada caso se consideró de que el  $H_2S$  se forma por reacción en fase gaseosa del hidrógeno con azufre adsorbido por medio de un mecanismo de tipo Eley-Rideal.

#### 1.4.2.2.- Benzotiofeno

El mecanismo de reacción de la desulfuración del benzotiofeno (BT) comúnmente encontrado en la literatura se representa en la figura 1.3, en el cual se indican las dos posibles trayectorias: a) el BT se desulfura antes de hidrogenarse parcialmente a dihidrobenzotiofeno (DHBT) y dar estireno, el cual se hidrogena a etilbenceno (EB); b) el BT se hidrogena a DHBT, el cual se desulfura para originar EB. Aunque el estireno [Kabe, 1999] no se detectó, esto se atribuyó a que se hidrogena rápidamente después de formarse a partir del BT.



**Figura 1.3.** Mecanismo de reacción para la HDS del benzotiofeno [Kabe, 1999].  
Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 1.5.

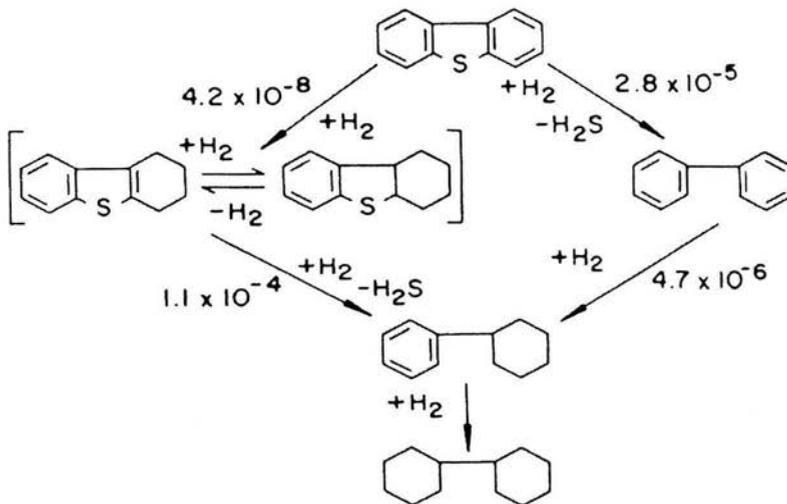
En la determinación del mecanismo de reacción de la HDS para el BT existe en la literatura una contradicción, Daly (1980) reportó que la HDS del BT da EB por dos trayectorias paralelas, mientras que Geneste (1980) reportó que el EB se forma de un dihidrobencotiofeno intermediario [Girgis, 1991].

De forma similar que en los estudios del tiofeno, se asume que la hidrogenólisis del BT y del 1,2-dihidrobencotiofeno y la hidrogenación del BT proceden separadamente en sitios catalíticos diferentes. La hidrogenación del BT es una reacción reversible y fuertemente inhibida por el EB. La inhibición por hidrógeno en los sitios de hidrogenación es despreciable, pero no la del H<sub>2</sub>S que inhibe la hidrogenólisis, pero no la hidrogenación [Girgis, 1991].

El metil sustituido en el benzotiofeno reduce su rapidez de hidrogenación: benzotiofeno > 2-metilbenzotiofeno > 3-metilbenzotiofeno > 2,3-dimetilbenzotiofeno. La disminución en la rapidez es mucho menor que la esperada por el impedimento estérico.

### 1.4.2.3.- Dibenzotiofeno

Houalla estudio la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT) bajo condiciones de 300°C y 102 atm en presencia de un catalizador sulfurado de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la figura 1.4 se muestra el mecanismo de HDS para el dibenzotiofeno propuesto, el cual es el más aceptado, en el se indica que la conversión del DBT procede selectivamente por la ruta de menor consumo de H<sub>2</sub> mientras que la hidrogenación del bifenil y del ciclohexilbenceno es relativamente lenta, los datos se obtuvieron de un reactor continuo en el cual la concentración de H<sub>2</sub>S era baja. Las dos rutas de reacción de este mecanismo son la vía de la hidrogenólisis directa para obtener bifenil y la hidrogenación del anillo aromático antes de la hidrogenólisis para originar el 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno y el 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno.



**Figura 1.4.** Mecanismo de reacción de HDS del dibenzotiofeno sobre catalizador de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La constante de rapidez de reacción corresponde a pseudo primer orden (m<sup>3</sup>/s. Kg cat) [Houalla, 1978]

La selectividad de hidrogenación del dibenzotiofeno es alta cuando la concentración de  $H_2S$  es alta. La selectividad también depende de la composición del catalizador, Houalla encontró que el rendimiento de ciclohexilbenceno es mayor cuando se emplea un catalizador a partir de  $Ni-Mo/Al_2O_3$  que cuando se emplea uno de  $Co-Mo/Al_2O_3$ .

### 1.4.3.- Catalizadores convencionales para HDS

Los catalizadores empleados en la hidrodesulfuración pertenecen a una misma familia de sulfuros de metales del grupo VI-B (Mo, W), promovidos con sulfuros de metales del grupo VIII-B (Ni, Co principalmente). La naturaleza del soporte está entre los siguientes materiales:  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ , sílice, sílice-alúmina principalmente. La actividad de los catalizadores de HDT se resume en la tabla 1.6.

**Tabla 1.6.** Actividad de los sulfuros de los metales del grupo VIA y VIII [Cortés, 1999]

Proceso	Actividad
HYD de aromáticos y olefinas	Pares en el óptimo: $NiW > NiMo > CoMo > CoW$ Sulfuros puros: $Mo > W > Ni > Co$
HDS	Pares en el óptimo: $CoMo > NiMo > NiW > CoW$ Sulfuros puros: $Mo > W > Ni > Co$
HDN	Pares en el óptimo: $NiMo = NiW > CoMo > CoW$ Sulfuros puros: $Mo > W > Ni > Co$

Las ventajas del usar catalizadores tradicionales como el  $Mo-Co(Ni)$  soportado sobre alúmina son: su bajo costo, elevada actividad por unidad de volumen de catalizador y su buena capacidad de eliminación de grupos funcionales (azufre, nitrógeno, oxígeno).

La interacción de las especies activas con el soporte es de gran importancia en el funcionamiento de los catalizadores de hidrotratamiento. El efecto promotor en la reacción de HDS se relaciona con la capacidad del cobalto para reducir al molibdeno. El efecto de otros metales de transición es insignificante debido a su baja influencia en las reacciones de eliminación de azufre.

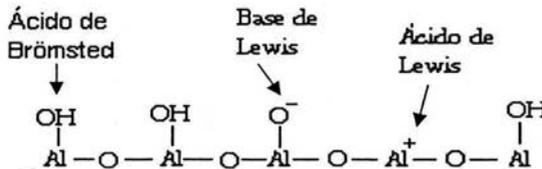
Los catalizadores comerciales de HDT se encuentran en forma de óxidos soportados sobre alúmina, siendo la etapa final de su preparación (calcinado a 400-500°C). La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, por lo tanto, la sulfuración de las formas oxidadas es un procedimiento de activación comparable a la reducción de los catalizadores.

#### 1.4.4.- Propiedades químicas y texturales del soporte

Los soportes juegan un papel importante en los catalizadores, entre sus funciones está el mantener las especies superficiales estables, protegiéndoles de la sinterización, así también el de mantener una alta dispersión de componente activo. Un buen soporte es aquel que cuenta con ciertas características deseables como son: elevada área específica, estabilidad térmica, volumen de poro, distribución de tamaño de poro, resistencia mecánica y acidez, además de que dichas propiedades sean reproducibles.

Dado que la alúmina es el soporte de mayor uso en el proceso de HDS y que tiene un papel primordial en la actividad y selectividad de los catalizadores, a continuación se presentan algunas de sus características.

La alúmina parcialmente deshidratada presenta tres tipos diferentes de sitios de adsorción: los iones aluminio son sitios ácidos de Lewis, los iones óxidos son sitios básicos de Lewis y los grupos oxhidrilo que son sitios ácidos de Brönsted con diferente densidad electrónica (figura 1.5).



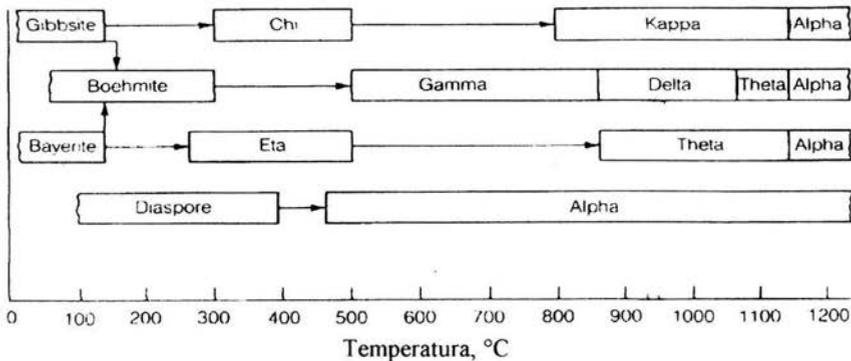
**Figura 1.5.** Sitios de adsorción presentes en los soportes de alúmina

En reacciones catalizadas por la alúmina no siempre están implicados los mismos centros activos responsables de la formación o rompimiento de enlaces, esto se debe a la relación entre las propiedades ácido-base en la superficie de la alúmina y sus propiedades catalíticas presentes en la superficie, es decir, la naturaleza y fuerza de los sitios ácido-base [Gervasini, 1991].

El incremento de la acidez de Lewis del soporte favorece la dispersión el molibdeno, provoca una menor interacción con el soporte, y una mejor sulfuración de la fase del Mo, y consecuentemente, alta actividad intrínseca en la HDS.

La alúmina tiene características ácidas, lo cual provoca que en los procesos de hidrotratamiento sufra envenenamiento por coquificación en su superficie y en de HDS da origen a reacción de hidrogenación.

La propiedades texturales de la alúmina dependen de varios factores como la temperatura de formación de la fase, así por ejemplo el área específica de la alumina-gama puede llegar hasta 500 m<sup>2</sup>/g en comparación con la alúmina-alfa la cual es de 2 m<sup>2</sup>/g. El área específica y la porosidad disminuyen con el incremento de la temperatura de calcinación (figura 1.6 ), y el área específica aumenta a medida que se incrementa la porosidad pero la resistencia mecánica se ve desfavorecida.



**Figura 1.6.** Secuencia de la deshidratación de los hidróxidos convencionales de la alúmina [Gates, 1992]

La naturaleza y el origen de los poros en la alúmina de transición es función de la fase y cristalinidad de los oxhidrilos generados durante los procesos de secado y calcinado.

La porosidad se ve afectada por el tamaño y la forma de las partículas y de la manera en la que se aglomeran. La irregularidad en la forma de las partículas origina, que cuando se aglomeran dejan una considerable fracción de espacios vacíos, pero si están presentes partículas pequeñas, éstas se acomodan en los espacios vacíos reduciendo la porosidad. Cuando existan solamente partículas pequeñas, éstas formaran un empaquetamiento compacto. Por lo tanto, los factores importantes en el control de la porosidad son, la porosidad inherente de las partículas así como su tamaño y forma, su grado de aglomeramiento y la estructura de los aglomerados [Cobbertt, 1985].

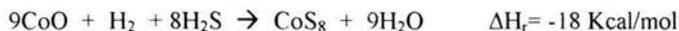
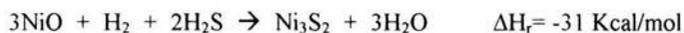
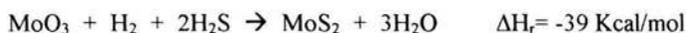
En catalizadores de HDT la alúmina-gama sigue siendo el soporte de la fase activa Co-Mo ó Ni-Mo. Pero estos catalizadores tienen limitaciones debido a que la alúmina presenta alta reactividad con el Co y Ni, ya que se forman aluminatos catalíticamente inactivos [Pecoraro, 1988], y el  $\text{MoO}_3$  tiende a formar grandes cristales sobre la alúmina.

#### **1.4.5.- Activación de catalizadores para la HDS.**

La activación de catalizadores tiene como propósito fundamental lograr buena actividad hacia el hidrot ratamiento mediante la conversión de los óxidos metálicos de Mo, Co y Ni (contenidos en el catalizador en estado inactivo) a sulfuros metálicos. La omisión de ésta etapa representaría una pérdida del 10-20% de la actividad del catalizador, reflejándose en menor rendimiento y duración del ciclo de operación. [García, 1996]

Un buen agente sulfhidrante deberá ser un compuesto que se desintegre fácilmente y libere una cantidad alta de azufre a temperaturas de 230°C. Los compuestos usados como agentes sulfhidrantes son: dimetil-bisulfuro, dimetil-sulfuro, ter-nonil-polisulfuro, n-butil-mercaptano, etil-mercaptano, y bisulfuro de carbono entre otros.

La transformación de los óxidos metálicos a sulfuros metálicos se da de acuerdo a las siguientes reacciones cuando se usa una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  como agente sulfhidrante:



La sulfuración se debe efectuar en presencia de hidrógeno para favorecer el desplazamiento del oxígeno y formar agua, de lo contrario, la tendencia será a formar óxidos menores o metales puros, los cuales son convertidos a sulfuros metálicos con dificultad. La formación de agua y la liberación de calor son un peligro potencial para el catalizador ya que pueden llegar a causar mala distribución de los sulfuros metálicos o propiciar una modificación de la estructura del soporte.

La activación se debe efectuar de acuerdo al tipo de carga y presión típica de la hidrodesulfuración, conservándose el espacio velocidad. La temperatura en el reactor no debe exceder los 300°C; la temperatura óptima es de 260°C; esta temperatura asegura la descomposición del agente sulfhidrante y evita el riesgo de desactivación del catalizador por reducción del metal. La reducción química es posible en presencia de H<sub>2</sub> a temperaturas mayores a 300°C y tiempos prolongados, que trae como consecuencia la necesidad de oxidar nuevamente al catalizador, ya que no es posible sulfurarlo a partir del estado reducido.

En este trabajo se empleó como agente sulfurante el disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>), algunas propiedades físicas se muestran en la tabla 1.7.

**Tabla 1.7.** Propiedades del agente sulfurante, CS<sub>2</sub>[Tuzynski, 1989]

Propiedad	Disulfuro de Carbono
• Peso molecular	76
• Temperatura de ebullición	46°C
• Contenido de S (min)	84.2 %
• Gravedad específica (15.5/15.5°C)	1.26
• Presión de vapor (37.7°C)	0.7553 atm
• Viscosidad (20°C)	0.36 cps
• Temperatura de descomposición	175°C
• Solubilidad en agua	0.01%

### 1.5.- Hidrodesulfuración selectiva o no convencional

El proceso de HDS convencional no es el más adecuado para la eliminación del azufre en corrientes con alto contenido de olefinas y aromáticos, por lo cual, se requiere contar con tecnologías que permitan eliminar el azufre de este tipo de corrientes, en la cual se minimice el efecto sobre la pérdida en el número de octano, empleando procedimientos rentables y flexibles. Este proceso requiere de sistemas catalíticos con formulaciones distintas a las convencionales, los cuales tengan una orientación hacia reacciones de hidrogenólisis y una reducida función hidrogenante. Lo cual contribuiría a la obtención de combustibles más limpios sin pérdida en la calidad antidetonante.

Actualmente se han reportado catalizadores con formulaciones orientadas a disminuir la función hidrogenante y favoreciendo las reacciones de hidrogenólisis, por ejemplo: modificación de soportes de alúmina mediante la adición de metales básicos de la serie de los lantánidos o metales alcalinos de baja electronegatividad [Bettman,1989 ], soportes básicos formulados con metales del grupo IA (sodio) y IIA (magnesio) neutralizando los sitios ácidos del soporte, permitiendo reducir la función hidrogenante del catalizador [Lewandowski, 1998].

Una de las ventajas de la HDS selectiva es el bajo consumo de hidrógeno, esto es el resultado de disminuir la actividad hidrogenante en el catalizador, un mejor control de la reacción de HDS debido al bajo calor generado en comparación con la HDS convencional.

La HDS requiere de un sistema catalítico más selectivo y de condiciones de operación distintas a las convencionales, por lo cual es necesario que se revisen cada uno de los constituyentes del catalizador (soportes, aditivos) que permitan orientar las reacciones de HDS.

Dentro de las propiedades que debe poseer un catalizador de tipo metal soportado son el tipo y fuerza de sitios básicos y de acidez media superficial, la orientación de la distribución porosa, y la relación atómica entre metal activo y promotor.

La modificación de la basicidad superficial de la alúmina tiene lugar cuando se le incorporan compuesto metálicos de menor electronegatividad, pudiendo ser metales de la serie de los lantanidos o metales alcalinos (K, Ca, Ce, Na, Li, Cs, Mg, La etc.) [Hombek, 1992]. La incorporación de un metal de la serie de los lantanidos al soporte (alúmina) de un catalizador

formulado basado en Co-Mo, modifica el soporte de tal manera que permite obtener un catalizador con propiedades de acidez controlada (acidez de Lewis).

El efecto de materiales alcalinos sobre las propiedades de superficie de la alúmina dependen básicamente de las propiedades del catión adicionado (radio atómico, radio iónico, afinidad electrónica). La afinidad electrónica y el radio iónico del catión determinan la basicidad, por lo tanto, la reactividad del mismo. La adición de estos metales a la alúmina causa considerables cambios en las propiedades fisicoquímicas del óxido, el tipo de cambio, depende de diversos factores entre los que están la temperatura de preparación de la alúmina y de la temperatura de calcinación del catalizador después de la impregnación.

Otra alternativa de modificación de la alúmina es utilizando carbón (negro de humo), por su baja acidez en comparación con la alúmina, sin embargo, una de sus desventajas es que el carbón presenta una elevada cantidad de microporos y una resistencia mecánica considerablemente inferior a la alúmina, por lo cual, es poco útil para el tratamiento catalítico de fracciones pesadas. Otra desventaja es que los metales de transición bloquean los microporos dando origen a que exista la desactivación del catalizador.

---

**CAPITULO II**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---

La parte experimental de este trabajo consiste en la evaluación a nivel planta piloto de la actividad y selectividad de catalizadores de hidrodesulfuración, utilizados en el hidrotreatmento de una corriente de refinería, la cual contiene alta concentración de azufre, olefinas y aromáticos (GFCC). Los catalizadores empleados en las evaluaciones son, un catalizador comercial a partir de Co-Mo/Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub> y de un catalizador modificado preparado a nivel laboratorio.

Los catalizadores son cargados en una unidad piloto y evaluados bajo ciertas condiciones de operación (temperatura, presión, espacio velocidad, relación de H<sub>2</sub>/HC y tipo de carga). Estas variables de operación se modificaron con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de operación de la unidad de reacción, bajo las cuales, tengas la mayor actividad y selectividad.

La carga y los productos de reacción fueron cuantificados y caracterizados a fin de realizar los cálculos pertinentes para el balance de materiales que permite determinar la actividad y selectividad del catalizador. El comportamiento de los catalizadores se evalúa con base al nivel de desulfuración (actividad), la pérdida de unidades del número de octano (selectividad) y del análisis de la distribución de los compuestos PIONA (Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos, Aromáticos), así como también con base a la distribución de compuestos de azufre remanente.

## **2.1.- Materiales y reactivos**

Con la finalidad de realizar la preparación de catalizadores en el laboratorio, fue necesario disponer de materiales y reactivos, que a continuación se listan. Para realizar la evaluación de la actividad y selectividad, se requirió de una unidad de reacción (planta piloto) y de la selección del tipo de carga a la unidad. Los catalizadores se sometieron a diferentes condiciones de temperatura, presión y espacio velocidad (LHSV).

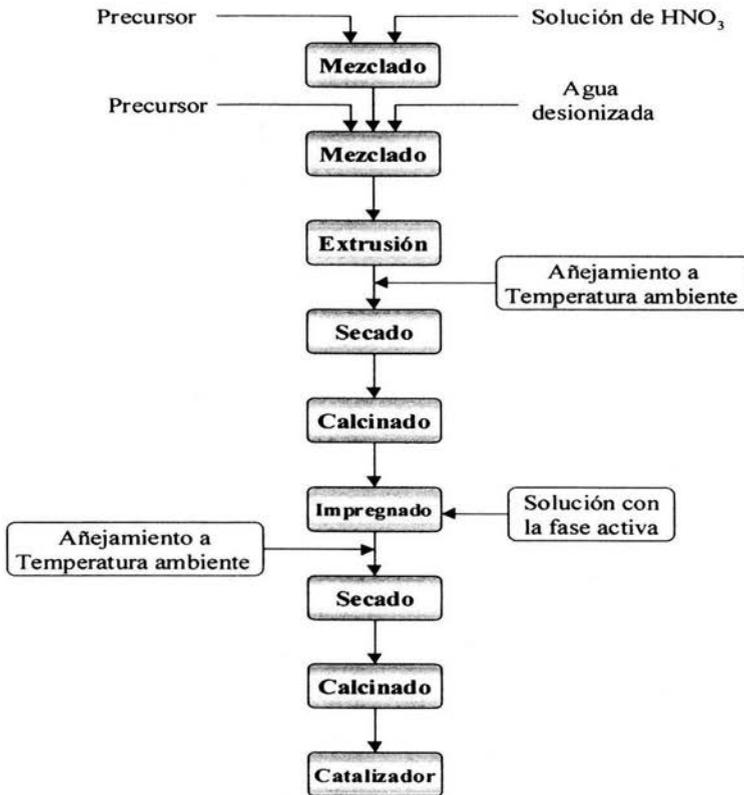
Los reactivos empleados en la preparación del soporte y el catalizador son:

- 1) Preparación del soporte:
  - a. Boehmita (malla 170 )
  - b. Solución de ácido nítrico al 5 % peso.
  - c. Agua desionizada
  - d. Nitrato de lantano hexahidratado  $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$
  
- 2) En la preparación de catalizadores:
  - a. Agua desionizada
  - b. Hidróxido de amonio
  - c. Trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ )
  - d. Carbonato de cobalto ( $\text{CoCO}_3$ )
  - e. Ácido cítrico monohidratado ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$ )
  
- 3) Gasolina de desintegración catalítica (GFCC) precedente de diferentes unidades de desintegración catalítica (FCC).
  
- 4) Disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ), empleado para la sulfuración del catalizador.

## 2.2.- Preparación del catalizador

Un método generalizado en la preparación de catalizador heterogéneo soportados sobre alúmina, puede describirse brevemente a través del siguiente diagrama (figura 2.1) en el cual se representan los principales pasos para llegar a obtener el catalizador empleado en la HDS de una corriente de refinería.

El precursor empleado en la preparación del soporte consiste en este caso de un hidróxido de aluminio hidratado (boehmita,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).



**Figura 2.1.-** Preparación del catalizador modificado presentado en forma general.

Del soporte preparado se elimina la humedad presente mediante secado a 120°C. La primera etapa de calcinado es para obtener el óxido precursor, es decir, la fase alúmina-gama ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la cual se obtiene a una temperatura de calcinación mayor a 400°C, de acuerdo a la figura 1.6.

La incorporación del metal promotor y de la especie activa (Co y Mo) sobre el soporte, se realiza en forma simultánea empleando una solución de pH básico mediante la técnica de impregnación por espray o rociado. Posteriormente se deja añejar a temperatura ambiente y se seca a 120°C para eliminar la humedad y el solvente empleado en la impregnación.

La segunda etapa de calcinado, después de la impregnación de la fase activa sobre el soporte se lleva a cabo a 400°C.

### 2.3.- Caracterización del catalizador

La caracterización del catalizador es un factor importante para determinar el efecto que pueden tener sus propiedades físicas y químicas sobre la actividad, en reacciones de HDS de gasolina de FCC. Las técnicas de caracterización, las cuales se describen brevemente en el apéndice I, usadas para la determinar las principales propiedades del catalizador fueron:

- ◆ Fisisorción de nitrógeno, para evaluar sus propiedades textuales
- ◆ Difracción de Rayos-X, para determinar sus propiedades estructurales
- ◆ FTIR de piridina adsorbida, para la evaluación de la acidez
- ◆ Termodesorción programada (TPD de CO<sub>2</sub>), para evaluar la basicidad del catalizador

### 2.4.- Unidad piloto

La unidad piloto esta integrada por una serie de equipos arreglados de tal forma que permiten la operación en forma continua, la cual cuenta con un reactor isotérmico de lecho fijo y los siguientes equipos:

- a. Recipiente de carga
- b. Bomba de alimentación
- c. Sistema de alimentación de hidrógeno
- d. Sistema de medición de la alimentación del H<sub>2</sub>
- e. Reactor isotérmico de lecho fijo, para mantener el perfil de temperatura constante se cuenta con tres resistencias distribuidas a lo largo del reactor
- f. Termopares axiales que permiten el registro de la temperatura a lo largo del lecho catalítico y permiten obtener el perfil de temperatura
- g. Separadores de alta presión, en los cuales se recibe el producto líquido de la reacción
- h. Trampa de ligeros
- i. Neutralizador de gases ácidos de salida.
- j. Un cromatógrafo en línea para el análisis del gas producto de la reacción.

### 2.4.1.- Descripción del diagrama de flujo

En la figura 2.2 se muestra un diagrama simplificado de la unidad piloto de evaluación. La carga se coloca en el recipiente de carga y con una bomba peristáltica se alimenta al reactor. La carga se mezcla con el  $H_2$  antes de alimentarse al reactor de lecho fijo, el  $H_2$  alimentado permite controlar la presión del sistema.

Las muestras del producto líquido efluente del reactor son recuperadas en los separadores de alta presión para su posterior caracterización. La muestra del producto gas se envía a un cromatógrafo en línea para su caracterización y el resto a un neutralizador de gases y son canalizados al cabezal de desfogue.

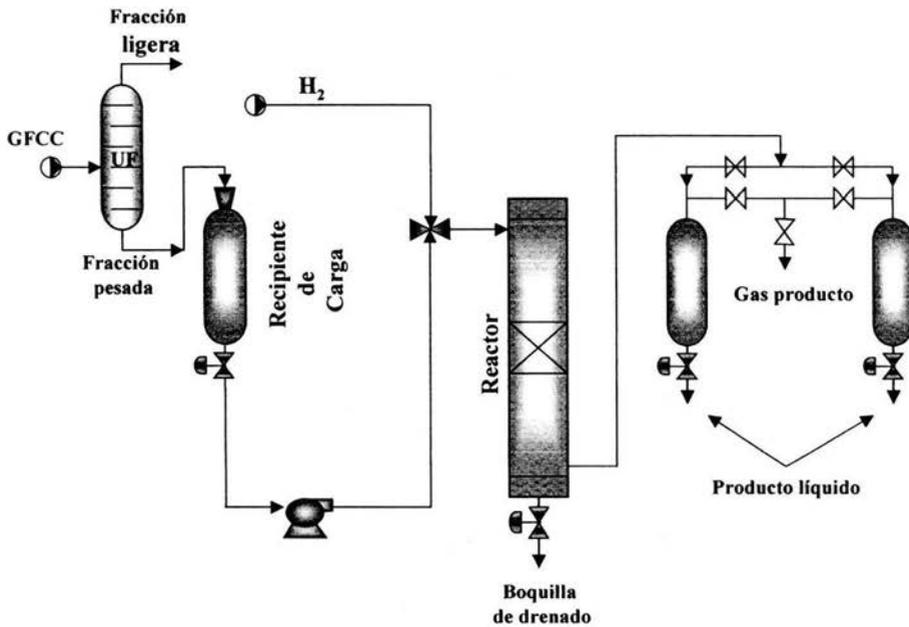


Figura 2.2. Diagrama flujo simplificado de la unidad piloto

## 2.5.- Caracterización de la carga y productos de reacción

Con la finalidad de seguir un monitoreo de la evaluación de la actividad y selectividad catalítica, es necesario determinar las propiedades de la alimentación y los productos de reacción, por lo que estos se envían a diferentes laboratorios para su análisis. Los métodos de análisis empleados en cada uno de los parámetros de la caracterización de las muestras se ilustran en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Análisis realizados a carga y productos de reacción

Parámetro	Método
Peso específico	ASTM-D-4052
Destilación atmosférica	ASTM-D-86
Azufre total	ASTM-D-4294
H <sub>2</sub> S	ASTM-D-3227
RON	ASTM-D-2699
Especiación de compuestos de azufre	ASTM-D-5323

La composición química del producto gaseoso se analiza por cromatografía de gases en el cual se detectan el H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> e hidrocarburos entre 1 y 6 átomos de carbono, mientras que para el producto líquido se determina la composición de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (PIONA).

## 2.6.- Procedimiento de evaluación

Los catalizadores (comercial y modificado) se caracterizaron y se sometieron a pruebas de actividad en el proceso de HDS, tomando como parámetros de evaluación el porcentaje de hidrodesulfuración y la pérdida en el número de octano de los productos.

Las condiciones de operación de la unidad de reacción a las cuales se evaluaron los catalizadores fueron similares a las empleadas en las unidades industriales y a condiciones moderadas, las cuales se resumen en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Resumen de las variables de operación consideradas.

Variable	Condiciones de destilados intermedios	Condiciones moderas
Temperatura (°C)	270 – 340	270 – 340
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	56	28 y 19
LHSV (H <sup>-1</sup> )	3 y 4	4 y 6
Relación de H <sub>2</sub> /HC (ft <sup>3</sup> /B)	2000	850
Carga	GFCC y corte pesado	Corte pesado

El intervalo de temperatura se determinó con el propósito de abarcar condiciones moderadas y severas cercanas a las empleadas en la industria. La presión de operación y la relación de H<sub>2</sub>/HC se modificaron con la finalidad de disminuir la presión parcial de hidrógeno y de esta manera desfavorecer las reacciones de hidrogenación de olefinas y aromáticos. El espacio velocidad se incrementó para disminuir el tiempo de reacción o de contacto.

### 2.6.1.- Preparación de la carga.

Estudios previos realizados sobre diferentes cortes de la gasolina de desintegración catalítica han demostrado que los compuestos de azufre más pesados y complejos se concentran hacia los cortes pesados de la gasolina, mientras que las olefinas lo hacen hacia los cortes ligeros [Laird, 2002; Stuntz, 2002]. Por lo cual, es necesario encontrar un punto de corte adecuado para generar dos fracciones de las cuales una sea rica en estos compuestos de azufre y pobre en olefinas, el cual será sometido al proceso de hidrodesulfuración.

La selección de la temperatura de corte se definió de acuerdo a la curva de distribución de los compuestos de azufre y olefinas, la cual se generó de la siguiente manera, la gasolina completa se fraccionó en varios cortes (TIE-10%vol, 10%vol.-30%vol, 30%vol-50%vol, 50%vol-70%vol, 70%vol-TFE) y a cada corte se le determinó la cantidad de azufre y de olefinas. Encontrándose así la temperatura de corte en el cual una de las fracciones contenga la mayor cantidad de azufre y menor cantidad de olefinas (corte pesado) y la otra con la menor cantidad de azufre y mayor cantidad de olefinas (corte ligero).

Definida la temperatura de corte adecuada, la gasolina que proviene de las unidades de proceso FCC (gasolina completa) se alimenta a un equipo de destilación tipo Older-Shaw, del cual se obtienen las fracciones en dos cortes (ligero y pesado). Los fondos de la torre (corte pesado), se emplean como carga al proceso o unidad piloto. El equipo de destilación esta compuesto por:

- Columna de 15 platos
- Diámetro de la columna de 50 mm
- Cabezal de refrigeración
- Control de reflujo
- Control de temperatura
- Matraz de la muestra
- Mantillas de calentamiento

### 2.6.2.- Cargado del catalizador

Antes de cargar el catalizador, la unidad debe ser lavada e inertizada. El catalizador se carga en el reactor, el cual debe ser distribuido uniformemente en la zona intermedia del reactor, de acuerdo al siguiente diagrama:

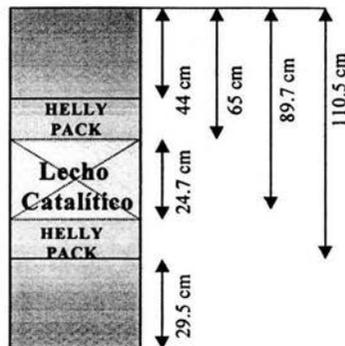


Figura 2.3. Distribución del lecho catalítico en el reactor.

Esta etapa consiste en el acomodo mecánico del catalizador dentro del reactor de tal manera que se aseguren perfiles de flujos uniformes para evitar canalizaciones y flujos preferenciales, además de evitar que el catalizador forme grandes conglomerados.

Después de cargar el catalizador, se cierra herméticamente el reactor y se presuriza el sistema a  $70 \text{ kg/cm}^2$ , para posteriormente realizar pruebas de hermeticidad y corrigiendo las fugas que el sistema pudiese llegar a presentar.

### 2.6.3.- Sulfuración del catalizador

Los metales precursores de las especies activas del catalizador inicialmente se encuentra en forma de óxidos metálicos, pero la fase activa del catalizador se debe encontrar en forma del sulfuro del metal, para lograr esto, se requiere de un pretratamiento de sulfuración del catalizador empleando un agente sulfurante. En este estudio se uso una nafta contaminada con disulfuro de carbono. Las condiciones de sulfuración se muestran en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3.** Condiciones de sulfuración del catalizador

Variable	Cantidad
Agente sulfurante	CS <sub>2</sub>
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	56
Temperatura (°C)	230
Flujo de H <sub>2</sub> (lt/h)	186
Flujo de nafta (ml/h)	300
Tiempo (h)	12

### 2.6.4.- Estabilización de las condiciones de operación para la HDS

Al terminar la etapa de sulfuración del catalizador se intercambia la alimentación de nafta por la carga que será sometida al proceso de HDS. Con la finalidad de estabilizar el sistema y establecer el régimen permanente, se mantienen las condiciones de operación indicadas en el programa de trabajo o diseño de experimentos previamente establecido, por ejemplo, para el caso de HDS a condiciones moderadas, se estabiliza a las condiciones indicadas en la tabla 2.4.

**Tabla 2.4.** Condiciones de operación definidas para la estabilización

Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	270
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	19
Flujo de H <sub>2</sub> (lt/h)	84
Flujo de HC (ml/h)	400
Relación de H <sub>2</sub> /HC (ft <sup>3</sup> /B)	850

Estas condiciones se mantienen por un periodo de 12 horas con la finalidad de garantizar condiciones de actividad constante. Concluido el periodo de estabilización se drena el reactor, separadores y trampas de ligeros. Una vez alcanzada las condiciones de operación a régimen estacionario se inician los balances conforme al programa establecido. Como ejemplo del programa se presenta la tabla 2.5.

**Tabla 2.5.** Ejemplo de condiciones de operación establecidas para la evaluación de la actividad de los catalizadores

Balance	Duración h	LHSV h <sup>-1</sup>	Temperatura °C	Presión kg/cm <sup>2</sup>	Carga ml/h	H <sub>2</sub> lt/h	Relación de H <sub>2</sub> /HC ft <sup>3</sup> /B
1	4	4	270	19	400	84	850
2	4	4	290	19	400	84	850
3	4	4	315	19	400	84	850
4	4	4	340	19	400	84	850

Las principales variables de operación que se manipularon en el presente trabajo son: la presión, la temperatura, el espacio velocidad, la relación hidrógeno/hidrocarburo y por ultimo el tipo de catalizador.

La presión y la relación H<sub>2</sub>/hidrocarburo muy relacionadas entre si, se disminuyeron con la finalidad de reducir la presión parcial del hidrogeno y provocar que las reacciones de hidrogenación de olefinas y aromáticos sean desfavorecidas.

El espacio velocidad se cambió con la finalidad de observar el cambio en la actividad y selectividad al disminuir el tiempo de contacto de los compuestos del hidrocarburo (olefinas y aromáticos) con el hidrógeno. También se modificó la temperatura desde temperaturas moderadas (270°C) hasta condiciones severas (340°C).

El cambiar el tipo de catalizador (convencional por otro de menor acidez) se plantea como una variable más a considerar y con la posibilidad de modificar el soporte del catalizador sin que esto tenga un efecto negativo sobre la actividad de hidrogenólisis, atribuyendo dicho efecto a la basicidad superficial de los catalizadores modificados. Una consecuencia directa de la mayor o menor basicidad superficial del catalizador se vera reflejado en la calidad antidetonante del producto desulfurado.

Por último se modificó el tipo de carga, con la finalidad de determinar el corte más adecuado de la gasolina catalítica conforme a la distribución de los compuestos de azufre y a las olefinas contenidos en la gasolina FCC.

## 2.7.- Balance de materia

La información de operación básica para poder realizar el balance de materia para cada corrida o balance es la siguiente:

- El flujo volumétrico (ml/h) de la carga alimentada al reactor
- El flujo volumétrico (ml/h) de hidrógeno
- Temperatura promedio del lecho catalítico
- Temperatura ambiente promedio
- Presión total en el reactor
- Tiempo de balance

Asimismo se requiere de propiedades físicas de la carga y productos de reacción, así como de su composición química.

Con base en lo mostrado en el capítulo 1 sobre estudios cinéticos de HDS, se reportan reacciones de pseudo primer orden, por lo cual, se considera esta para realizar los cálculos de

la constante de reacción a fin de realizar la corrección del azufre en producto líquido por la variación del LHSV o variación en la temperatura de operación de la planta piloto.

### 2.7.1.- Cálculo del balance de materia

Ejemplo del balance de materia corregido por variación en el LHSV, para lo cual se requiere la información mostrada en la tabla 2.6 y 2.7.

**Tabla 2.6.** Datos de operación requeridos en el balance de materia

<b>Propiedad</b>
Volumen del catalizador (ml)
Peso del catalizador (g)
Carga total (ml)
Tiempo de balance (h)
LHSV ( $h^{-1}$ )
Temperatura ( $^{\circ}C$ )
Presión ( $Kg/cm^2$ )
$H_2/HC$ ( $ft^3/Bl$ )

**Tabla 2.7.** Datos de caracterización de carga y productos de reacción

<b>Variable o propiedad</b>
Peso específico
Azufre total (ppm)
Olefinas (% peso)
Aromáticos (% peso)
RON

Para realizar el balance de materia se requieren los siguientes datos:

**Carga total (g)** = (peso específico)(Carga total)

**Flujo másico** = (Carga total)/Tiempo de balance

**Flujo volumétrico** = Flujo másico/Tiempo de balance

**LHSV** = Flujo volumétrico/Volumen del catalizador

**WHSV** = Flujo másico/Peso del catalizador

La cinética de la reacción de HDS en las fracciones del petróleo no se encuentra claramente definida, debido a que los estudios se han hecho sobre hidrocarburos que contienen diferentes mezclas de compuestos de azufre, sin embargo, en la literatura se reportan un valor de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de azufre total [Kabe, 1999].

### Constantes directas

Azufre:

$$K_{HDS} = \ln \left( \frac{S_{Carga}}{S_{Producto}} \right) * LHSV$$

Olefinas:

$$K_{HOlef} = \ln \left( \frac{Olefinas_{Carga}}{Olefinas_{Producto}} \right) * LHSV$$

### Factor de corrección por LHSV

$$\ln S_{Producto} = \ln S_{Carga} - \left( \frac{K_{HDS}}{LHSV_{Pr o g r a m a d o}} \right)$$

$$\ln Olef_{Producto} = \ln Olef_{Carga} - \left( \frac{K_{HOlef}}{LHSV_{Pr o g r a m a d o}} \right)$$

### Concentración corregida por LHSV

$$S_{\text{Producto}}^{\text{Cor}} = \exp^{\ln S_{\text{Producto}}}$$

$$Olef_{\text{Producto}}^{\text{Cor}} = \exp^{\ln(Olef_{\text{Producto}})}$$

### Porcentaje de Hidrodesulfuración

$$\%HSD = \frac{(Azufre_{\text{carga}} - Azufre_{\text{producto}})}{Azufre_{\text{carga}}} * 100$$

### Porcentaje de saturación de olefinas

$$\%HSD = \frac{(\%pOlefinas_{\text{carga}} - \%pOlefinas_{\text{producto}})}{\%pOlefinas_{\text{carga}}} * 100$$

### Pérdida de octano

$$\Delta RON = (RON_{\text{carga}} - RON_{\text{producto}})$$

---

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

### 3.1.- Caracterización de la gasolina FCC

Con la finalidad de conocer las propiedades típicas de una gasolina de desintegración, se realizó su caracterización mediante las técnicas descritas en el capítulo anterior usando los métodos de análisis correspondientes, las cuales se muestran en la tabla 3.1. La caracterización muestra que la gasolina contiene alto nivel de azufre (2150 ppm), olefinas (19.8%) y aromáticos (34.4%) los cuales junto con las isoparafinas contribuyen al alto número de octano (91.6 unidades de RON).

**Tabla 3.1.** Propiedades de la gasolina FCC típica

Propiedad	GFCC completa
Peso específico (20/4°C)	0.7422
TIE – TFE (°C) <sup>1</sup>	40°C – 206°C
Azufre total (ppm)	2150
No. de bromo	45.4
Parafinas <sup>2</sup>	3.8
Isoparafinas <sup>2</sup>	30.0
Olefinas <sup>2</sup>	19.8
Naftenos <sup>2</sup>	8.1
Aromáticos <sup>2</sup>	34.4
RON <sup>3</sup>	91.6

1: TIE= temperatura inicial de ebullición, TFE= temperatura final de ebullición;  
2: % peso; 3: número de octano investigación

Dado que es de gran relevancia conocer el tipo de compuestos de azufre presentes en la gasolina FCC, se realizó la especiación de los mismos mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas, mostrada en la tabla 3.2, en la cual se observa que predominan los compuestos de azufre de tipo alquil-tiofenico, benzotiofeno y alquil-benzotiofenos.

**Tabla 3.2.** Distribución de compuestos de azufre en una gasolina FCC típica.

Compuestos	Azufre (ppm)
Mercaptanos	41
Sulfuros	--
Tiofenos	167
C1-C5 Alquil-Tiofenos	1219
Benzotiofenos	473
C1-C2-Alquil-Benzotiofenos	217
Pesados	--
No identificados	34

En los procesos de hidrotreamiento convencional es necesario que la corriente a hidrotreatar contenga la mínima cantidad de olefinas, debido a que estas dan origen a reacciones de hidrogenación exotérmicas, lo que provoca que sea difícil mantener el perfil isotérmico del reactor, por lo cual, para la HDS de la gasolina FCC se requiere disminuir la concentración de olefinas en la corriente a desulfurar, para evitar las reacciones de saturación de dobles enlaces. Con base en lo anterior, se determinó la distribución de los compuestos de azufre y olefinas en una gasolina FCC típica, con el propósito de encontrar la temperatura adecuada de fraccionamiento que permita generar dos cortes, uno de ellos rico en azufre y pobre en olefinas.

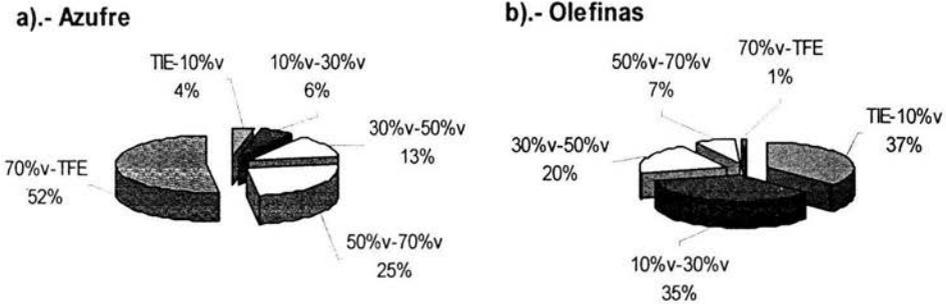
La distribución de los compuestos de azufre y olefinas en una gasolina FCC típica, se ilustra en la tabla 3.3, en la cual se aprecia que la concentración de los compuestos de azufre aumenta y la de olefinas disminuye con el aumento de la temperatura final de ebullición de la gasolina.

**Tabla 3.3.** Contenido de azufre en los cortes de una gasolina FCC típica.

<b>Corte</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Azufre (ppm)</b>	<b>Olefinas (% peso)</b>
TIE-10%v	37.4 – 60	290	48.55
10%v-30%v	60 - 89.5	440	50.88
30%v-50%v	89.5 – 120	980	27.07
50%v-70%v	120 – 156	1810	9.94
70%v-TFE	156 – 209	3860	1.71

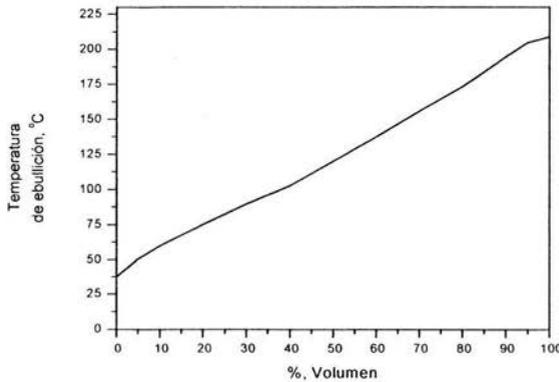
Análisis directo de cada uno de los cortes.

En las figuras 3.1.a) y 3.1.b) se puede observar que aproximadamente el 77% del azufre y el 8% de las olefinas totales respectivamente se concentran en el corte 50%v-TFE (pesado), por lo que se considera conveniente fraccionar la GFCC en este punto, utilizando el corte pesado como carga a la unidad piloto.



**Figura 3.1.** Distribución del azufre (a) y olefinas (b) en cortes de una gasolina FCC típica. Donde: TIE= temperatura inicial de ebullición, TFE= temperatura final de ebullición. Análisis directo de cada uno de los cortes.

La figura anterior y la figura 3.2 permite definir la temperatura de fraccionamiento para generar los cortes ligero y pesado, para lo cual, le corresponde una temperatura de corte que se encuentre entre 110-120°C aproximadamente.



**Figura 3.2.-** Curva de destilación atmosférica para una GFCC.

Las propiedades de los cortes se presentan en las tablas 3.4 en la cual se aprecia que el corte ligero es rico en olefinas (26 % peso) y pobre en compuestos de azufre (860 ppm), mientras que el corte pesado es pobre en olefinas (5 % peso) y rico en compuestos de azufre (4450 ppm). Es conveniente hacer notar que el número de octano en el corte ligero es

ligeramente alto, mientras que el octano del corte pesado disminuye en 3 unidades de RON respecto a la gasolina completa, dicha disminución del octano se debe al decremento en la concentración de las olefinas y aromáticos

**Tabla 3.4.** Propiedades del corte ligero y pesado de una gasolina catalítica.

Propiedad	Corte Ligero (TIE-50%v)	Corte Pesado (TFE-50%v)
P.e. (20/4°C)	0.7076	0.8118
TIE – TFE (°C)	45°C – 110°C	118°C – 224°C
Azufre total (ppm)	860	4450
No. De bromo	62.6	38.8
Parafinas <sup>1</sup>	5.7	4.0
Isoparafinas <sup>1</sup>	41.9	20.8
Olefinas <sup>1</sup>	26.5	5.0
Naftenos <sup>1</sup>	13.2	10.0
Aromáticos <sup>1</sup>	12.2	52.7
RON	91.5	88.6

Nota: 1: % peso

La distribución de los compuestos de azufre en los cortes ligero y pesados se muestra en la tabla 3.5, en la cual se aprecia que los compuestos de tipo mercaptanos y tiofeno se concentran en el corte ligero, mientras que los de tipo alquil-tiofeno y alquil-benzotiofeno lo hacen en el corte pesado.

**Tabla 3.5.** Distribución de los compuestos de azufre en fracción ligera y pesada de GFCC.

Compuestos de azufre	Corte Ligero (TIE-50%v) (ppm)	Corte Pesado (50%v-TFE) (ppm)
Mercaptanos	240	9
Sulfuros	9	67
Tiofenos	248	3
C1-C5 Alquil-Tiofenos	528	2369
Benzotiofenos	--	730
C1-C2-Alquil-Benzotiofenos	--	894
Pesados	--	147
No identificados	53	231

La eliminación del azufre presente en compuestos de tipo alquil-tiofeno en el corte ligero requiere de alternativas novedosas debido a que mediante el proceso convencional (oximer) es poco factible de eliminarlos. Este estudio permitió definir el corte de la gasolina FCC más apropiado para el proceso de hidrodesulfuración.

Una vez definido el corte a desulfurar se procedió a la modificación de las variables de proceso como son: la presión, relación H<sub>2</sub>/HC, temperatura, espacio velocidad, el tipo de catalizador y el tipo de carga, con la finalidad de definir las variables más apropiadas para maximizar la remoción de azufre y minimizar la pérdida de octano.

Con objeto de definir el efecto que tiene la HDS de la gasolina FCC completa sobre la reducción de azufre y otras propiedades, se procedió a realizar las pruebas de HDS a condiciones de destilados intermedios, como se muestra a continuación en la siguiente sección 3.3.

### 3.2.- Caracterización del catalizador comercial y modificado

El uso de los catalizadores modificados (selectivos) en la HDS de gasolina se justifica debido a las mejores características de los catalizadores modificado como puede ser su basicidad y su baja acidez de Lewis, entre otras, mostradas en la tabla 3.6.

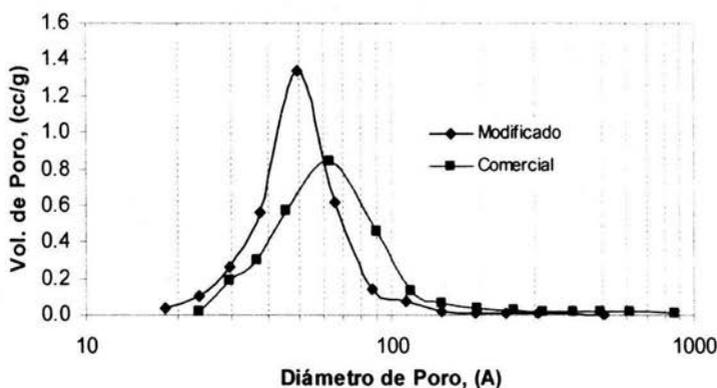
**Tabla 3.6.** Comparación de propiedades del catalizador comercial y modificado.

Propiedad	Catalizador Comercial	Catalizador Selectivo
Área específica, m <sup>2</sup> /g	172	240
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	0.34	0.38
Diámetro promedio de poro, Å	79	61
Distribución de Diámetro de poro, Å		
<50	18.2 %	29.5 %
50-100	61.1 %	64.7 %
100-200	15.9 %	4.8 %
200-500	3.1 %	0.6 %
500<	0.30 %	0.01 %
Acidez Lewis <sup>a</sup>	146	101

a).- μmol de piridina /g de catalizador [300°C].

### 3.2.1.- Fisisorción de nitrógeno

La distribución porosa, el diámetro promedio y el volumen de poros se calcularon mediante la isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$ . En la figura 3.3, se representan los resultados de la caracterización de la distribución de tamaño de poro del catalizador comercial y modificado, en la cual se observa que la mayor cantidad de poros en el catalizador comercial se encuentra en el intervalo de 40-100 Å, mientras que en el modificado está entre 30-60 Å.



**Figura 3.3.-** Distribución del diámetro de poro de los catalizadores

En la figura anterior se aprecia que un desplazamiento hacia tamaños de poros menores en el catalizador modificado con respecto al comercial. El volumen de poro, por su parte, disminuye en una proporción menor.

La figura 3.4 muestra las curvas de adsorción-desorción de nitrógeno los catalizadores. El tipo de histéresis que se presenta es debido a los diferentes tamaños y formas de los poros que se presentan en el soporte y catalizadores (materiales porosos).

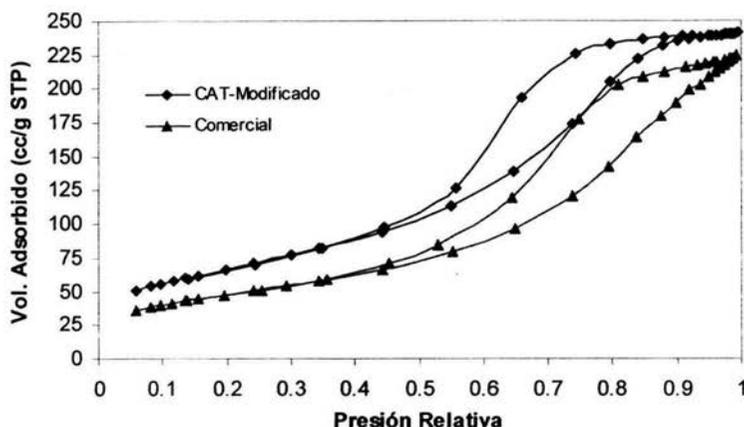


Figura 3.4.- Curvas de adsorción-desorción de los catalizadores

### 3.2.2.- Difracción de Rayos-X

Del espectro de difracción de Rayos-X se obtienen los picos de reflexión típicos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 45.9$  y  $67^\circ$ ) y no se observa la presencia de fase de lantano, cobalto o el molibdeno, lo cual puede ser debido a la baja concentración y alta dispersión de estos metales.

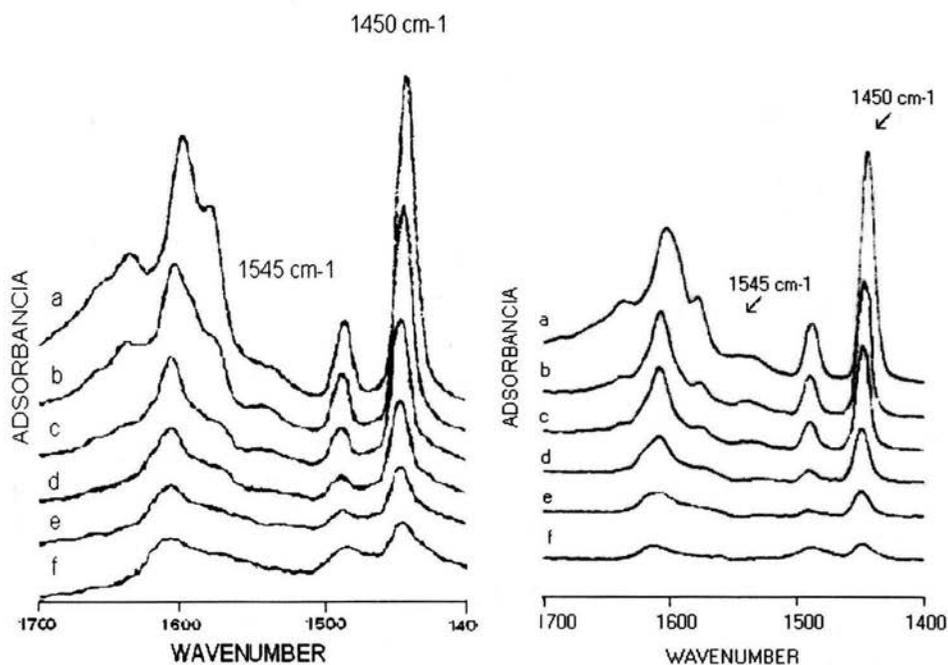
### 3.2.3.- FTIR de piridina adsorbida

El espectro de infrarrojo de la piridina adsorbida nos muestra los sitios ácidos presentes en los catalizadores, en el intervalo de longitud de onda de  $1700$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas en  $1450\text{ cm}^{-1}$  corresponden exclusivamente a la acidez Lewis, y se puede observar en la figura 3.5 que el catalizador preparado con alúmina modificada presenta menor acidez Lewis. En el catalizador modificado, la piridina se desorbe a temperaturas más bajas en comparación con el comercial. Tomado la intensidad del pico como una medida cualitativa de la fuerza ácida, el catalizador modificado presenta una menor acidez de Lewis.

De los resultados de IR mostrados en la figura 3.5, se puede concluir que ninguno de los catalizadores presenta acidez Brönsted, debido a que no se observa la banda característica en  $1545\text{ cm}^{-1}$ .

3.5.1).- Catalizador comercial

3.5.2).- Catalizador modificado



**Figura 3.5.-** Espectros de IR 3.5.1).- Catalizador comercial, 3.5.2).- Catalizador modificado  
a: 25°C, b: 100°C, c: 200°C, d: 300°C, e: 400°C, f: 500°C

### 3.2.4.- Termodesorción programada de CO<sub>2</sub>

La técnica de Termodesorción Programada de bióxido de carbono (TPD de CO<sub>2</sub>) establece la basicidad parcial y total de los catalizadores respecto a la temperatura de tratamiento. En la figura 3.6 se muestran los resultados de la distribución de sitios básicos: basicidad débil de 30-150°C, basicidad intermedia de 150-300°C y basicidad fuerte de 300-600°C. El catalizador modificado presenta una mayor basicidad. Similar efecto se tiene en el soportes y catalizador.

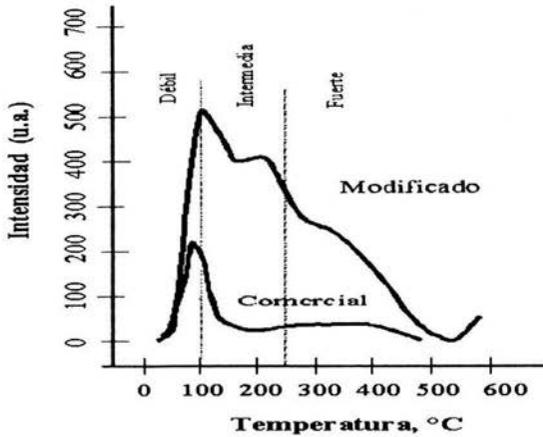


Figura 3.6.- TPD de CO<sub>2</sub> de los catalizadores

### Evaluación catalítica (definición de condiciones de operación)

#### 3.3.- Hidrodesulfuración de GFCC a condiciones de destilados intermedios.

Con objeto de determinar el efecto de la hidrodesulfuración de la GFCC sobre el contenido de azufre, el octano y otras propiedades se llevó a cabo la desulfuración en la unidad piloto, anteriormente descrita, a condiciones de operación similares a las industriales (destilados intermedios) mostradas en la tabla 3.7 y usando un catalizador comercial.

Tabla 3.7. Condiciones de operación para la HDS de GFCC.

Variable	Valor
Temperatura (°C)	250 – 360
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	56
LHSV (h <sup>-1</sup> )	3 y 4
Relación de H <sub>2</sub> /HC (ft <sup>3</sup> /B)	2000

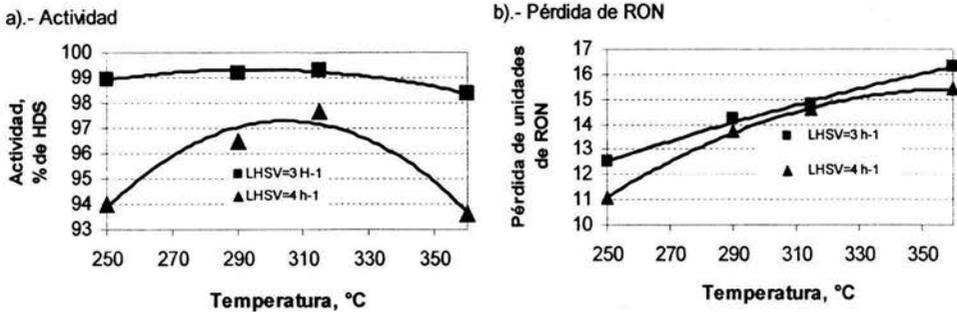
Los resultados obtenidos de la evaluación indican elevada remoción de azufre, reduciendo de 2390 ppm en la carga hasta 25 y 140 ppm de azufre en el producto desulfurado, sin embargo, se presentó una disminución significativa en el número octano (16 unidades RON), como se muestra en la tabla 3.8.

**Tabla 3.8.** Evaluación de HDS de gasolina FCC con un catalizador comercial

	Carga	Productos							
		LHSV=3 h <sup>-1</sup>				LHSV=4 h <sup>-1</sup>			
		250°C	290°C	315°C	360°C	250°C	290°C	315°C	360°C
Temp. de operación									
P. e. 20/4°C	0.7859	0.7736	0.7723	0.7719	0.7701	0.7756	0.7750	0.7723	0.7715
H <sub>2</sub> S, ppm	1	5	7.5	13.	31	25.5	35	63.5	59.5
Azufre, ppm	2390	25	19	16	39	146	83	55	154
Parafinas <sup>1</sup>	3.85	9.18	9.3	9.19	9.5	8.78	9.1	9.34	9.74
Isoparafinas <sup>1</sup>	23.82	31.8	32.4	31.4	33.1	32.1	32.5	33.8	34
Olefinas <sup>1</sup>	15.6	0.66	0.6	0.59	0.51	1.98	0.49	0.75	1.07
Naftenos <sup>1</sup>	10.41	13.1	13.3	12.7	13.8	11.9	12.4	12.4	12.4
Aromáticos <sup>1</sup>	40.53	40.5	39.8	39.9	38.1	40.4	40.5	39	38.9
RON	91	78.5	76.8	76.2	74.7	79.9	77.3	76.4	75.6
Pérdida de RON <sup>2</sup>	---	12.5	14.2	14.8	16.3	11.1	13.7	14.6	15.4
HDS, %	---	98.9	99.2	99.3	98.3	94	96.5	97.7	93.6

1: % peso, 2: pérdida de unidades de RON

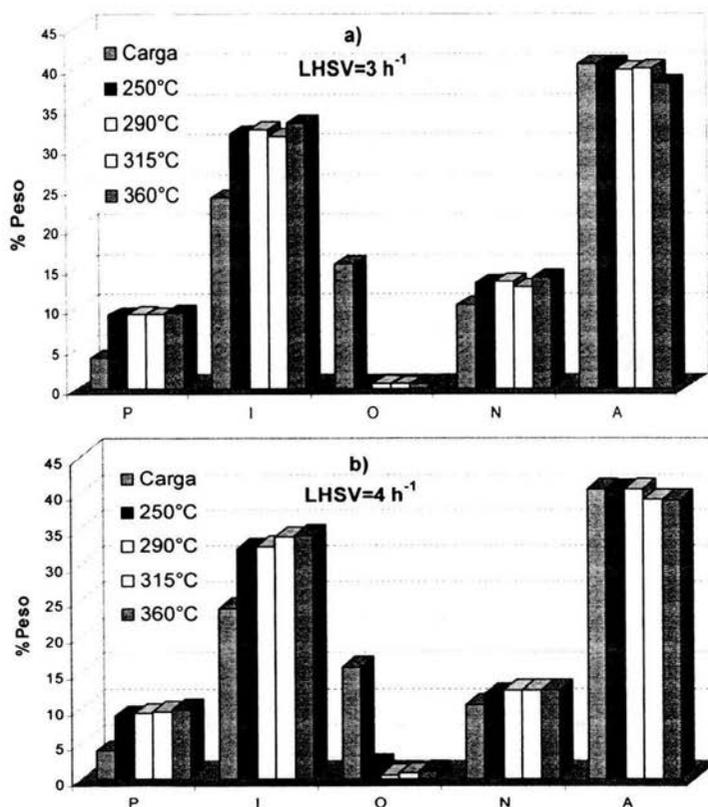
La figura 3.7 a) muestra el comportamiento del proceso, en las cuales se puede observar que existe alto porcentaje de HDS (93 – 99 %) de la gasolina a alta y baja temperatura, pero con pérdida de octano entre 14-16 unidades de RON (figura 3.7.b) El incremento en la temperatura favorece a la HDS, pero, hasta cierto punto, cuando la temperatura se incrementa de 310°C la HDS disminuye debido a la recombinación de los compuestos de azufre ( $H_2S + R=R \leftrightarrow R-SH$ ) incrementando la concentración de mercaptanos en el producto desulfurado. A mayor espacio velocidad existe mayor recombinación a temperaturas altas.



**Figura 3.7** Efecto de la temperatura y el LHSV sobre la actividad (a) y pérdida de RON (b), en la HDS de la GFCC a condiciones de destilas intermedias.

El incremento en el LHSV no tiene efecto significativo sobre la pérdida en el número de octano. En la figura 3.7 b) se representa las unidades de RON que se pierden para un LHSV de 3 y 4 h<sup>-1</sup>, en la cual, se aprecia que no hay una diferencia significativa. En ambos casos se tienen pérdidas de octano por arriba de las 11 unidades de RON. Para LHSV=3 h<sup>-1</sup> se tiene pérdida de 12.5 y 16.3 unidades de RON a temperatura de 250 y 360°C respectivamente, para LHSV=4 h<sup>-1</sup> la pérdida es de 11.1 y 15.4 a la misma temperatura. Con objeto de determinar la causa de la pérdida de octano, se determinó la distribución del tipo de hidrocarburos presentes en el producto desulfurado mediante análisis PIONA, comparativamente a la carga.

Las causas por las cuales se tiene una gran pérdida en el número de octano, es debido a la hidrogenación de las olefinas y compuestos aromáticos, esto se puede apreciar en la figura 3.8, en la cual se muestra que el contenido de olefinas en el producto desulfurado es prácticamente nulo en comparación con las olefinas contenidas en la carga, otra de las causas es el incremento en la concentración de compuestos de bajo octanaje como son las parafinas (5-6%p) y naftenos (1.5-2.9%p).



**Figura 3.8** Comparación del análisis PIONA entre la carga (GFCC) y los productos de reacción a condiciones de destilados intermedios. P=parafinas, I=isoparafinas, O=olefinas, N=naftenos, A=aromáticos. a) LHSV=3 h<sup>-1</sup>, b) LHSV=4 h<sup>-1</sup>.

La generación de compuestos isoparafínicos, los cuales se incrementan en 8-10 unidades porcentuales con respecto a la carga, no es significativo para la recuperación del octano inicial de la carga al reactor. Con respecto a los compuestos aromáticos, estos se mantienen casi constantes.

En resumen, la HDS de la gasolina completa no es la mejor opción, debido a lo anteriormente expuesto y a la exotermicidad de la reacción de hidrogenación de olefinas, por lo cual se requiere de condiciones más favorables hacia la reducción de azufre con mínima pérdida de octano. Por lo que se consideró modificar el tipo de carga a desulfurar, reemplazando la gasolina completa por una fracción pesada (50%vol-TFE) por su alta

concentración de azufre y bajo contenido de olefinas, con objeto de minimizar la pérdida de octano por hidrogenación de olefinas y saturación de compuestos aromáticos.

### 3.4.- Hidrodesulfuración del corte pesado de la GFCC a condiciones de destilados intermedios.

Como se mostró en la sección 3.1 el corte pesado contiene la menor concentración de olefinas y la mayor concentración de azufre (tabla 3.4) con respecto al corte ligero y la GFCC completa, por lo cual se procedió a cambiar el tipo de carga a desulfurar, cambiando la GFCC por corte pesado, con la finalidad de que las olefinas contenidas en la gasolina sufran la menor afectación por reacciones de hidrogenación.

Las condiciones de operación establecidas se ilustran en la tabla 3.9, en esta caso se propuso trabajar con un LHSV mayor (4 y 6 h<sup>-1</sup>) a fin de reducir el tiempo de contacto en la sección de reacción de los compuestos insaturados con el catalizador e hidrógeno.

**Tabla 3.9.** Condiciones de operación para la HDS de la fracción pesada de la GFCC.

Variable	Valor
Temperatura (°C)	270 – 340
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	56
LHSV (h <sup>-1</sup> )	4 y 6
Relación de H <sub>2</sub> /HC (ft <sup>3</sup> /B)	2000

Los resultados de actividad resumidos en la tabla 3.10, al cambiar el tipo de carga muestran elevados niveles de desulfuración (90-98 % de HDS) a pesar de la reconcentración del azufre, sin embargo, también se presentan grandes pérdidas de octano las cuales alcanzan las 10 unidades de RON, a pesar del bajo contenido de olefinas en la carga, lo cual podría indicar la hidrogenación de otro tipo de compuestos insaturados como los aromáticos de alto octano.

Tabla 3.10. Evaluación de la HDS corte pesado de la gasolina FCC con un catalizador comercial.

	Carga	Productos							
		LHSV=4 h <sup>-1</sup>				LHSV=6 h <sup>-1</sup>			
Temp. de operación		270°C	290°C	315°C	340°C	270°C	290°C	315°C	340°C
P. e. 20/4°C	0.8133	0.8098	0.8061	0.8059	0.8070	0.8084	0.8078	0.8067	0.8067
Azufre, ppm	4380	333	201	112	65	476	318	200	131
Parafinas <sup>1</sup>	4.1	5.64	5.69	5.65	5.97	5.65	6.02	5.95	6.05
Isoparafinas <sup>1</sup>	21.8	23.89	24.06	22.56	23.92	24.02	25.52	24.57	24.32
Olefinas <sup>1</sup>	3.54	1.01	1.18	1.0	1.01	1.35	1.03	0.91	0.97
Naftenos <sup>1</sup>	10.25	8.57	9.79	8.94	8.41	8.76	9.61	9.39	9.20
Aromáticos <sup>1</sup>	54.07	53.0	52.76	51.2	51.0	53.39	53.1	52.78	52.44
RON	87.9	81.5	81.2	77.8	79.8	82.9	82.1	81.5	79.5
Pérdida de RON	--	6.4	6.9	8.7	10.1	5	5.8	7.6	8.9
HDS, %	--	92.4	95.0	97	99	89	93	95	97

1: % peso, 2: pérdida de unidades de RON

El efecto de la temperatura sobre la actividad de HDS se representa en la figura 3.9.a), en la cual se aprecia que a condiciones más severas de temperatura, la remoción de azufre se ve favorecida, mientras que la calidad del producto desulfurado se abate, como se pueden apreciar en la figura 3.9.b). Aún a temperaturas bajas (270°C), para LHSV=4 h<sup>-1</sup>, se tiene una remoción de azufre considerable (92.4% de HDS) mientras que las pérdidas de octano son de 6.4 unidades de RON. El aumentar el espacio velocidad a 6 h<sup>-1</sup> la HDS disminuye a 89 % mientras que la pérdida de octano sigue siendo considerable (5 unidades de RON).

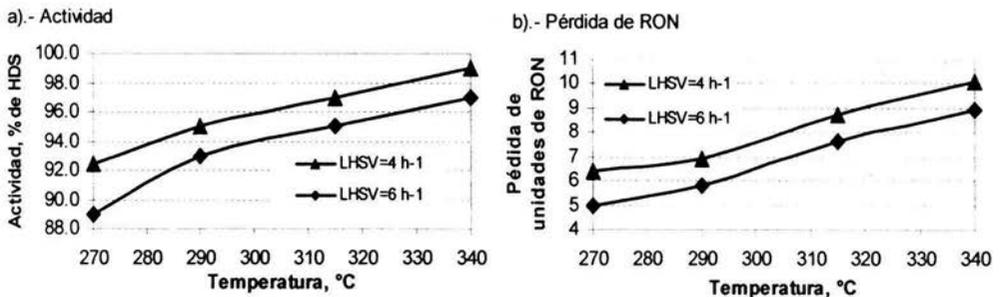


Figura 3.9. Efecto de la temperatura y el LHSV sobre la actividad (a) y la pérdida de RON (b), en la HDS del corte pesado de GFCC a condiciones de destilados intermedios.

El análisis de distribución de hidrocarburos realizado por cromatografía de los productos desulfurados muestran que las olefinas se hidrogenan casi en su totalidad y la generación de isoparafinas es mínima, lo cual no contribuye a la recuperación del número de octano.

En la figura 3.10 se encuentra en forma comparativa la distribución de hidrocarburos tipo: parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos, aromáticos; respecto a la carga alimentada a la unidad piloto de evaluación, en la que se aprecia que las olefinas son hidrogenadas casi en su totalidad, y los compuestos aromáticos se ven reducidos sólo en unas cuantas unidades porcentuales, pero representa alta pérdida de octano.

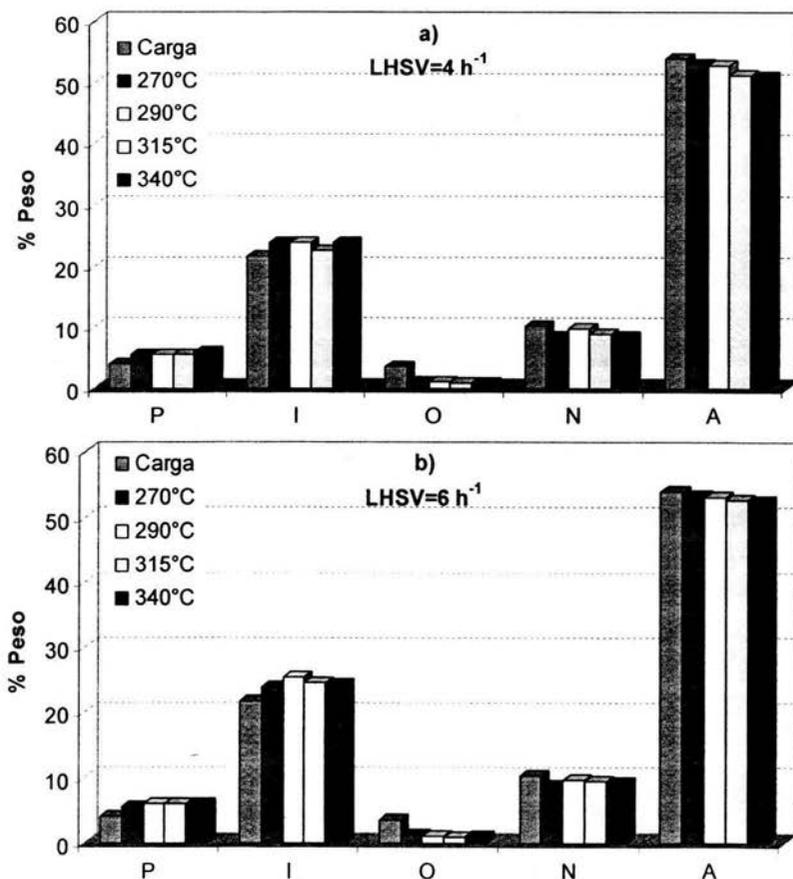


Figura 3.10.- Comparación del análisis PIONA entre la carga (fracción pesada) y los productos de reacción. a) LHSV=4 h<sup>-1</sup>, b) LHSV=6 h<sup>-1</sup>.

Los resultados de la HDS del corte pesado muestran elevada remoción de azufre y pérdida de octanaje, sin embargo, es importante conocer cómo se modifican estas variables al mezclar el corte pesado desulfurado con el corte ligero (rico en olefinas) sin desulfurar.

Con base en lo discutido en esta sección, se puede concluir parcialmente que el procesar el corte pesado permite disminuir el azufre significativamente, pero no garantiza una buena calidad antidetonante del producto desulfurado aún a espacios velocidad altos.

Sin embargo, estas pérdidas de octanaje siguen siendo demasiado altas, por lo cual, es necesario seguir modificando las condiciones de operación para desfavorecer las reacciones de hidrogenación de compuestos olefínicos y aromáticos presentes en la carga y maximizar la retención del octanaje, una alternativa es buscar condiciones de operación menos severas como menor presión y menor relación  $H_2/HC$ .

### 3.5.- Hidrodesulfuración del corte pesado de la GFCC a condiciones moderadas.

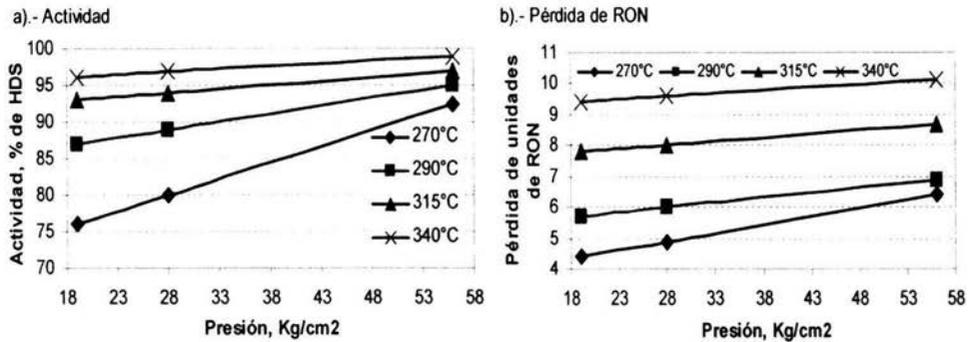
Como se observó en la sección anterior, el desulfurar del corte pesado a condiciones de destilados intermedios arroja buenos resultados en la eliminación de azufre, pero aún se siguen teniendo grandes pérdidas en la calidad del producto desulfurado, por lo cual se procedió a cambiar las variables de proceso y determinar cuales son los efectos sobre la actividad y selectividad, únicamente al corte pesado de la GFCC.

Las condiciones seleccionadas para este caso la presión se reduce a 28 y 19  $kg/cm^2$  y la relación de  $H_2/HC$  a 850  $ft^3/B$ . Tabla 3.11

**Tabla 3.11.** Condiciones moderadas de operación para la HDS del corte pesada de la GFCC.

Variable	Valor
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	270 – 340
Presión ( $kg/cm^2$ )	28 y 19
LHSV ( $H^{-1}$ )	3-6
Relación de $H_2/HC$ ( $ft^3/B$ )	850

En la figura 3.11.a) muestra que al trabajar con la presión operación moderadas, los niveles de remoción de azufre se ven afectados de forma considerable a temperaturas bajas (270°C), en la cual, el pasar de 56 a 19 kg/cm<sup>2</sup> se tiene una diferencia de 16 unidades porcentuales de HDS, mientras que para la temperatura de 340°C la diferencia es de 3 unidades porcentuales.



**Figura 3.11.** Efecto de la presión y la temperatura a LHSV= 4 h<sup>-1</sup> sobre la actividad (a) y pérdida de RON (b), en la HDS del corte pesado de la GFCC a condiciones moderadas

Los resultados muestran claramente que la reducción de la presión de operación y la relación de H<sub>2</sub>/HC impactan directamente sobre la actividad, la cual se ve reducida a bajas temperaturas (270°C), pero al aumentar la temperatura (270 a 315°C) permite incrementar ligeramente la eliminación de azufre a niveles por arriba de los 93 % de HDS similares a los obtenidos a condiciones de destilados intermedios.

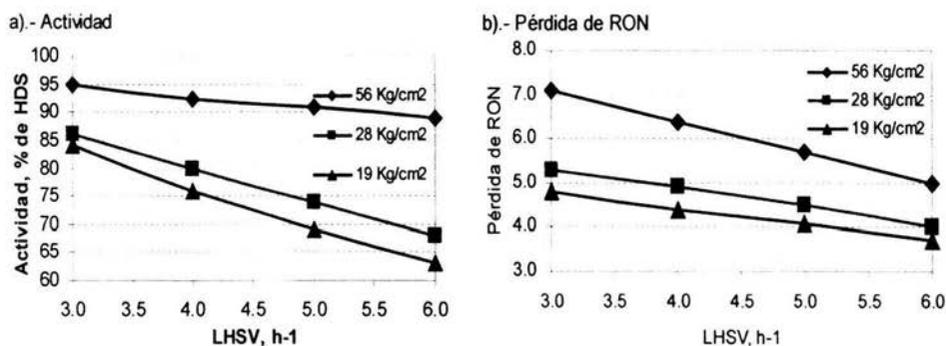
El cambio de presión se realizó con la finalidad de disminuir la presión parcial de hidrógeno y provocar que las reacciones de hidrogenación sean desfavorecidas, este efecto se muestra en la figura 3.11.b), en la cual se aprecia que al disminuir la presión de 56 Kg/cm<sup>2</sup> a 19 Kg/cm<sup>2</sup> y a baja temperatura (270°C) las pérdidas de octano se abaten de 6.4 hasta 4.4 unidades de RON, pero al incrementar la temperatura a 315°C para las mismas condiciones de presión, las pérdidas de octano se elevan hasta valores por arriba de las 7.8 unidades de RON.

El trabajar con presiones de operación por debajo de 19 kg/cm<sup>2</sup> reduce significativamente las pérdidas de octano y la remoción de azufre en el producto desulfurado, siendo una opción que se debe considerar de acuerdo a los requerimientos de azufre y la calidad antidetonante de la gasolina.

### 3.6- Efecto del LHSV y la presión sobre la hidrodesulfuración del corte pesado de la GFCC

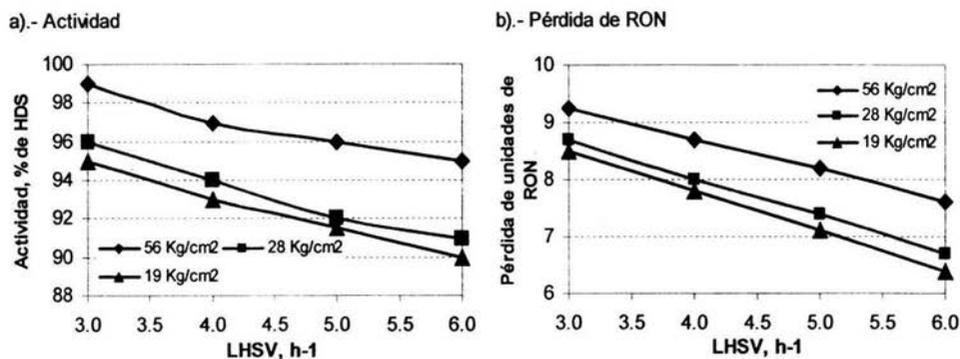
En la figura 3.12.a) se muestra el efecto combinado del cambio del espacio velocidad y la presión sobre la actividad de hidrodesulfuración del corte pesado, en la cual se aprecia que al disminuir la presión los niveles de HDS se reducen inclusive a espacio velocidad bajo ( $3\text{h}^{-1}$ ).

El efecto del incremento del espacio velocidad sobre la selectividad mostrado en la figura 3.12.b), en la cual se aprecia que para una misma presión de operación las pérdidas de octano se reducen y para similar espacio velocidad la pérdida de octano se incrementan al aumentar la presión.



**Figura 3.12.** Efecto del LHSV y la presión sobre la actividad (a) y la pérdida de RON (b), en la HDS del corte pesado de la GFCC a 270°C

El efecto de la disminución de la presión sobre la HDS se ve recuperado con el aumento de la temperatura por arriba de los 315°C (figura 3.13.a), pero de manera contraria, los niveles de pérdida de octano se incrementan en forma considerable (figura 3.13.b), inclusive a espacios velocidad altos ( $6\text{h}^{-1}$ ).



**Figura 3.13.** Efecto de la presión y el espacio velocidad sobre la actividad (a) y la pérdida de RON (b), en la HDS del corte pesado de la GFCC a 315°C

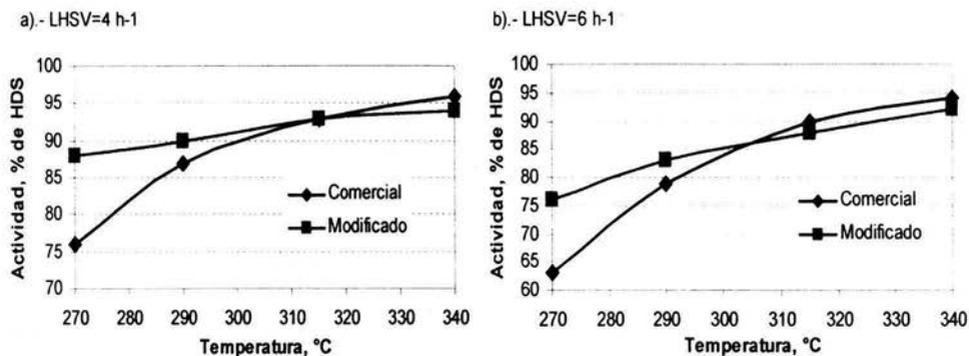
Dado el bajo contenido de olefinas iniciales en la carga a la unidad piloto, no es posible atribuir la pérdida de octano únicamente a la hidrogenación de estos compuestos, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos en la HDS de la gasolina FCC completa existe también cierto nivel de hidrogenación de compuestos aromáticos, este tipo de reacciones se favorecen a presiones altas preferentemente.

Los resultados muestran que la actividad de HDS sigue siendo elevada, pero también la pérdida de octano en el producto desulfurado, por tanto, se tiene como alternativa el cambiar el catalizador comercial por uno catalizador selectivo, preparado a nivel laboratorio. A manera de conclusiones parciales se tiene que las condiciones de operación más recomendadas para el proceso de hidrodesulfuración de gasolinas de FCC son: carga pesada, presión de 19 kg/cm<sup>2</sup>, temperatura de 290-315°C, y LHSV de 4-6h<sup>-1</sup>.

### 3.7.- Efecto del tipo de catalizador (convencional vs modificado).

Los resultados de las pruebas de actividad y selectividad de las secciones anteriores muestran las mejores condiciones de operación para la HDS de gasolinas de FCC a condiciones moderadas, pero tratando de mejorar el proceso de eliminación de azufre con mínima pérdida de calidad antidetonante, se propuso cambiar el catalizador comercial por un catalizador modificado (selectivo), sometido a las mismas condiciones moderadas de operación empleadas en el catalizador comercial.

Los resultados obtenidos confirman que el empleo del catalizador selectivo tiene similar o ligeramente mayor actividad hacia la HDS que un catalizador convencional, como se muestra en la figura 3.14.) y 3.14.b) a temperaturas inferiores a 315°C.

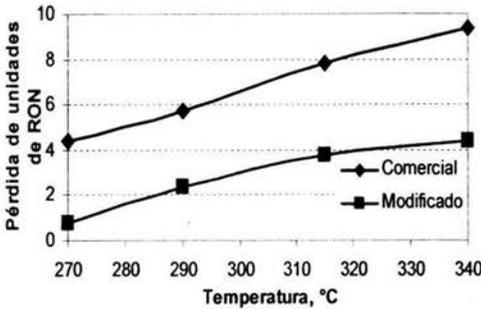


**Figura 3.14.-** Efecto del tipo de catalizador sobre la actividad, en la HDS de corte pesado de la GFCC a 19 kg/cm<sup>2</sup>, Rel. H<sub>2</sub>/HC de 850 ft<sup>3</sup>/B. a).- LHSV=4 h<sup>-1</sup>, b).- LHSV=6 h<sup>-1</sup>

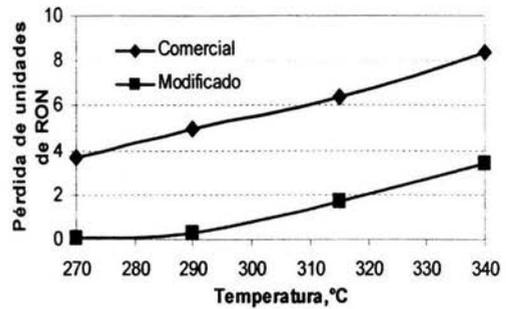
Los resultados anteriores permiten confirmar la posibilidad de aplicar o usar catalizadores con menor poder hidrogenante sin que esto tenga un efecto severo o contraproducente en la actividad de hidrogenólisis. El comportamiento hacia las reacciones de hidrogenólisis se puede atribuir a las propiedades de mayor basicidad superficial que muestra este tipo de catalizadores modificados (y que se describe en la sección de caracterización).

Una consecuencia directa del empleo de un catalizador modificado es que a mayor basicidad implica menor acidez superficial del catalizador y con esto menores reacciones de hidrogenación lo cual se refleja en la disminución de la pérdida en la calidad antidetonante del producto desulfurado, este efecto es mucho menor (pérdidas de octano) cuando se emplea el catalizador modificado. Lo anterior se puede apreciar en las figuras 3.15.a) y 3.15.b), en las cuales se aprecia que las pérdidas octano para un LHSV= 4 h<sup>-1</sup> con respecto al catalizador comercial son de 4-10 unidades de RON, mientras que para el catalizador modificado solo son de 1-4.5 unidades de RON, para las temperaturas de 270 a 340°C. Otra observación es que a mayor basicidad del catalizador modificado se obtiene una similar HDS en comparación con el catalizador comercial.

a).-LHSV=4 h<sup>-1</sup>



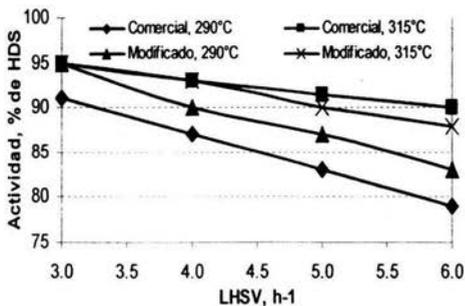
b).- LHSV=6 h<sup>-1</sup>



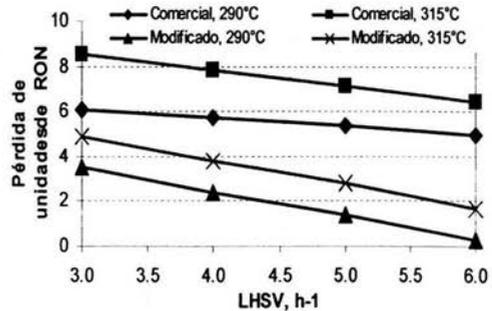
**Figura 3.15.-** Efecto del tipo de catalizador y la temperatura sobre la pérdida RON en la HDS del corte pesado de la GFCC a 19 kg/cm<sup>2</sup>, Rel. H<sub>2</sub>/HC de 850 ft<sup>3</sup>/B.  
a).- LHSV=4 h<sup>-1</sup>, b).- LHSV=6 h<sup>-1</sup>

El incremento en el espacio velocidad, representado en las figuras 3.16.a.)y 3.16.b), reduce el nivel de remoción de azufre como es de esperarse, pero la actividad hacia la HDS sigue siendo comparable con la del catalizador comercial, siendo superior la HDS a 290°C para el catalizador con menor función ácida, pero a 315°C la HDS son muy similares para ambos catalizadores.

a).- Actividad



b).- Pérdida de RON



**Figura 3.16.-** Efecto del tipo de catalizador y espacio velocidad sobre la actividad (a) y la pérdida de RON (b) en la HDS del corte pesado de la GFCC a 19 kg/cm<sup>2</sup>, Rel. H<sub>2</sub>/HC de 850 ft<sup>3</sup>/B

La operación a espacio velocidad de  $6 \text{ h}^{-1}$  no parece ser una opción dado al bajo nivel de remoción de azufre (<85% de HDS a  $290^\circ\text{C}$ ), pese a que se favorece la retención de octano en el producto desulfurado.

El catalizador comercial fue diseñado con propiedades específicas para el tratamiento de otro tipo de corrientes de hidrocarburos, las cuales no son adecuadas para el tratamiento de gasolinas de desintegración debido a la alta función hidrogenante del mismo.

Por lo tanto, se recomienda el uso de condiciones moderadas para la hidrodesulfuración de la fracción pesada de la gasolina FCC, así como la aplicación de sistemas catalíticos distintos a los convencionales con propiedades de acidez-basicidad controlada, a fin de minimizar la pérdida de la calidad antidetonante del corte de gasolina desulfurada.

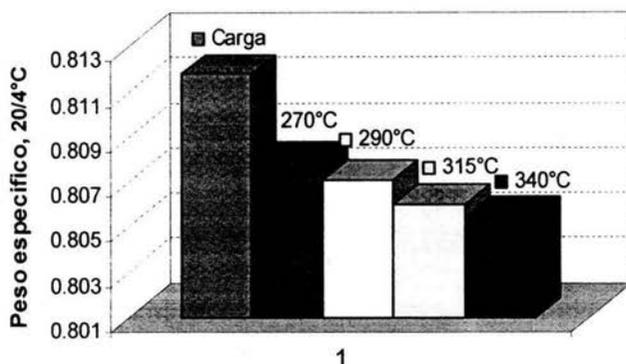
En resumen, se puede concluir que la modificación del catalizador de HDS mantiene la actividad hacia la HDS, ya que a similares condiciones de operación la remoción de azufre es comparable con la alcanzada por el catalizador comercial.

Lo anterior demuestra que es necesario contar con un sistema catalítico específico para el tratamiento de gasolinas de FCC, el cual debe ser más selectivo hacia las reacciones de hidrogenólisis y con función hidrogenante controlada.

### **3.8.- Efecto de la hidrodesulfuración sobre el peso específico**

Uno de los efectos sobre las propiedades físicas del producto desulfurado es el cambio en el peso específico, este efecto se aprecia en la figura 3.17, en la cual se observa que a medida que se incrementa la temperatura de reacción el peso específico disminuye ligeramente respecto a la carga original .

Lo anterior se explica por el reordenamiento de moléculas y reacciones de los compuestos más pesados hacia hidrocarburos de menor peso molecular que tienen lugar en diferente magnitud y a las reacciones de hidrodesintegración que están presentes que en proporciones mínimas generen hidrocarburos de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$  .



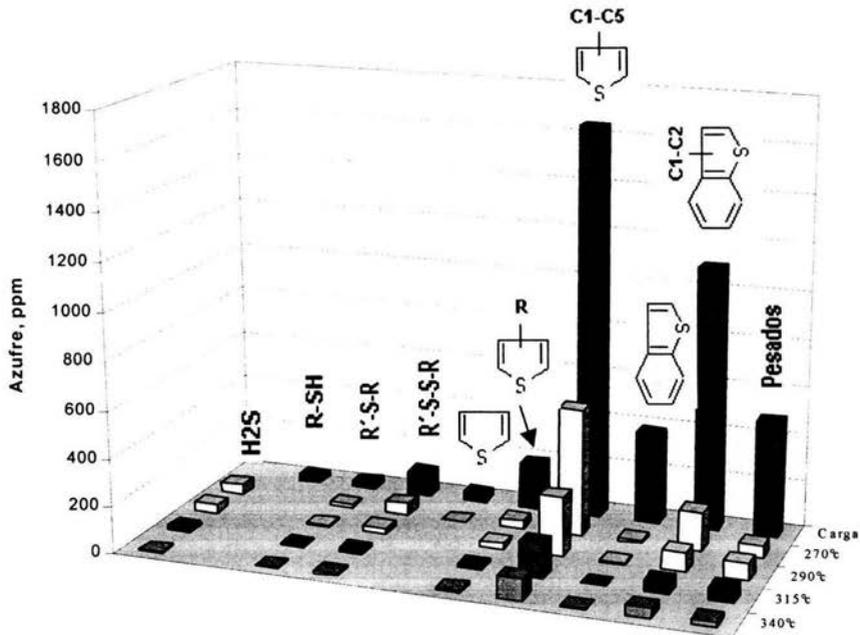
**Figura 3.17.-** Efecto de la temperatura de reacción en el peso específico, en la HDS del corte pesada de la GFCC.  $19 \text{ kg/cm}^2$ ,  $\text{LHSV} = 4 \text{ h}^{-1}$ .

En resumen, el estudio anterior permite concluir que la hidrodesulfuración de la gasolina FCC completa a condiciones de destilados intermedios (tabla 3.8), disminuye el peso específico en 1.3-2.01%, mientras que la hidrodesulfuración del corte pesado (tabla 3.9) de la gasolina FCC, a las mismas condiciones la reducción en el peso específico es del orden de 0.43-0.91%. Este impacto en el peso específico también se observó en la hidrodesulfuración del corte pesado con catalizador modificado, los cuales se consideran despreciables.

### 3.9.- Distribución de compuestos de azufre

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis de especiación de compuestos de azufre realizados a la carga y los productos de reacción, los compuestos de azufre que contiene la gasolina, son del tipo mercaptanos, sulfuros y disulfuros fáciles de desulfurar; y otros que son refractarios a la desulfuración como son los compuestos cíclicos de azufre.

En la figura 3.18 se muestran la distribución de los compuestos de azufre para un experimento típico, en la cual se compara los productos de la desulfuración a temperatura de 270 a 340°C con los compuestos contenidos en la carga a la unidad piloto. Como se demostró en las secciones anteriores, al aumentar la severidad de las condiciones de operación (aumento de la temperatura) la eliminación de azufre se incrementa, lo cual también se aprecia en esta sección, al aumentar la temperatura los compuestos de azufre más refractarios tienden a disminuir en el producto desulfurado.



**Figura 3.18.-** Tipo de compuestos de azufre predominantes en la carga a la unidad piloto y el producto desulfurado, LHSV=6 h<sup>-1</sup>, Rel H<sub>2</sub>/HC de 850 ft<sup>3</sup>/B y 19 kg/cm<sup>2</sup>

Dentro de los compuestos difíciles de desulfurar están los alquil-tiofenos y los C1-C2-benzotiofeos y otros de mayor peso molecular los cuales no fueron identificados, estos compuestos podrían ser del tipo alquil-tiofenicos con radicales metilo, etilo o bien con dos o más radicales metilo; así como de alquil-benzotiofeos con dos o más radicales metilo.

Para reducir aun más el azufre, se deben desarrollar nuevas tecnologías que permitan la eliminación del azufre de los compuestos refractarios a condiciones de operación menos severas en las cuales se garantiza la calidad de la gasolina de FCC desulfurada.

---

## **CONCLUSIONES**

---

---

## CONCLUSIONES

El análisis de la distribución de compuestos de azufre y olefinas en la gasolina FCC muestra que el 8% de olefinas y el 77% del azufre se encuentra en la fracción pesada (110°C-TFE). El azufre presente en la fracción ligera es de tipo mercaptánico, tiofeno y alquiltiofénico principalmente, mientras que en la fracción pesada predominan los compuestos de tipo alquil-tiofenos, benzotiofénicos y alquil-benzotiofénicos. La mayor proporción de los compuestos alquil-tiofénicos se encuentra en la fracción pesada.

La temperatura de corte en la cual se genera la fracción que contiene la mayor concentración de compuestos de azufre y menor concentración de olefinas, esta en el intervalo de 110-120°C, dependiendo del origen de la gasolina.

La hidrodesulfuración de la gasolina FCC completa y del corte pesado a condiciones de destilados intermedios no es la opción más viable debido a la gran pérdida del número de octano, 15 y 10 unidades de RON respectivamente, a pesar del bajo contenido de olefinas en el corte pesado.

Las condiciones recomendadas para maximizar la eliminación del azufre de una gasolina FCC con el mínimo efecto en la calidad antidetonante son: 19 kg/cm<sup>2</sup>, 290-320°C, espacio velocidad de 4-6 h<sup>-1</sup>, relación H<sub>2</sub>/HC=850 ft<sup>3</sup>/B y la carga el corte pesado con temperatura de ebullición inicial de 110°C y final de 120°C. Estas condiciones permiten la remoción de azufre entre 86-94 % y pérdida de octano de 5.5-7.5 unidades de RON cuando se usa catalizador comercial.

A temperaturas bajas (270°C) se debe trabajar a espacio velocidad menor a 4 h<sup>-1</sup> mientras que a temperaturas por arriba de 315°C se puede operar hasta 6 h<sup>-1</sup>.

El uso de materiales catalíticos distintos a los convencionales, con propiedades de acidez y basicidad controlada, de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, minimizan la pérdida de la calidad antidetonante del producto desulfurado con similar nivel de desulfuración que el catalizador comercial de uno actual.

---

## **APENDICES**

---

## Apéndice I

### Técnicas de caracterización del catalizador

#### Fisorción de nitrógeno (BET)

Una de las características texturales de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico es el área específica. Dicha área, para materiales sólidos, se realiza con base en el volumen del gas adsorbido que corresponde a una monocapa molecular. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre el sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza a través del procedimiento desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET), en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables por la condensación de vapores.

El método de BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraído por la superficie de un sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formando una interfase entre el sólido y el gas.

La ecuación que representa la isoterma de BET es:

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

Donde:

P= presión del gas adsorbido

P<sub>0</sub>= presión de saturación del gas adsorbido

V<sub>a</sub>= volumen del gas adsorbido a condiciones SPT

V<sub>m</sub>= volumen del nitrógeno que corresponde a la formación de una monocapa completa

C= constante de adsorción

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa ( $V_m$ ), el cual se determina trazado la ecuación 1,  $(P/P_0)/V_a(1 - P/P_0)$  en función de  $P/P_0$ . Esta es valido para la región lineal de la ecuación de BET, para presiones relativas en el intervalo de 0.05-0.3.

De la gráfica resultante se determina el valor de la ordenada al origen ( $I$ ) y la pendiente ( $m$ ), de las cuales se obtiene los siguientes expresiones:

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

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

De donde se calcula el valor de  $V_m$

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

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

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

Donde:

$\sigma$  = área transversal de la molécula de  $N_2$  ( $16.2E-20$  m<sup>2</sup>/molec)

$N_a$  = número de Avogadro ( $6.23E23$  molec./mol)

$V$  = volumen molar de gas adsorbido a condiciones normales de presión y temperatura  
(22414 ml/mol)

Sustituyendo los valores de  $\sigma$ ,  $N_a$ ,  $V$  y  $V_m$  en la ecuación (5), la cual se reduce a:

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

---

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

### **Difracción de Rayos-X**

La estructura de un sólido se determina mediante el análisis de la difracción de rayos-X, la cual consiste en depositar una determinada cantidad de muestra en un porta objetos de cuarzo o de aluminio que permitirá acentuar la dirección de ciertas familias de planos cristalinos, que permiten determinar parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación, el tamaño de los cristales, así como parámetros de la celda unitaria.

La técnica de difracción de rayos-X se puede aplicar tanto al análisis cuantitativo como cualitativo. A través de esta técnica es posible identificar los compuestos químicos que constituyen a la muestra, además de evaluar la proporción relativa de dichos compuestos y estimar el tamaño de sus cristales. Dicha técnica se basa en la ley de Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ;  $n=1, 2, 3, \dots$ ), la cual se utiliza para determinar el ángulo  $\theta$  que forman los haces difractado con la superficie de un cristal, donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente y  $d$  es la distancia interplanar a la que están relacionados los rayos-X.

El patrón de difracción de rayos-X de un material, se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir, cada compuestos químico presenta un diagrama distinto y único, a excepción de algunos casos particulares. Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares obtenidas experimentalmente se compara con la de las tarjetas clasificadas del Joint Commete of Powder Difrraction Standards. El conjunto de valores registrados que se acerque más a los obtenidos en el laboratorio, identifican completamente al o los compuestos que constituyen la muestra. El difractograma de rayos-X puede alterarse tanto por efectos físicos e instrumentales, como por las características propias de la muestra. Los picos de difracción se ensanchan a medida que disminuye el tamaño de los cristales de la muestra.

Esta técnica se utiliza en la determinación estructural de sólidos cristalinos y semicristalinos orgánicos e inorgánicos, pudiendo ser compuestos puros o bien una mezcla.

---

Los rayos-X son ondas electromagnéticas que tienen un rango de  $10^{-5}$  a  $100 \text{ \AA}$  que los hace adecuados para el estudio de los cristales que son sustancias que tienen la capacidad de difractar los rayos-X y que además, la naturaleza cristalina permite el fenómeno de la difracción sobre determinados planos cristalográficos, los cuales están compuestos por átomos o una serie de átomos. Cada cristal posee un patrón de difracción característico y exclusivo, permitiendo mediante esta técnica su identificación. Para el análisis de las muestras preparadas, se usó un defractómetro de rayos-X marca Siemens modelo D-5005 y una estufa marca Blue M modelo 12 a [IMP-QA-801].

### **Termodesorción programada (TPD de $\text{CO}_2$ )**

A través de este método se puede conocer los centros básicos de catalizadores y soportes. La termodesorción programada de  $\text{CO}_2$  utiliza la temperatura para dar información de la fuerza básica. Los sitios con mayor fuerza básica mantienen al  $\text{CO}_2$  quimisorbido a temperaturas más altas que los sitios básicos más débiles.

La caracterización se efectuó utilizando un equipo Zeton-Altamira, Inc. modelo AMI-3 en el cual se garantiza la rampa de temperatura constante, necesaria para la desorción del  $\text{CO}_2$ . El  $\text{CO}_2$  utilizado fue de grado ultra alta puerza, UAP [Procedimiento No. EOCB-008].

### **FTIR (TPD de piridina)**

La idea básica de esta técnica es conocer de manera cuantitativa la acidez Bronsted y/o Lewis (esta última incluye tanto los sitios quimisorbios en sitios Lewis como aquellos que se coordinan en grupos oxhidrilos no ácidos y especies fisisorbida) utilizando las bandas específicas que se generan en el espectro de infrarrojo, cuando la piridina en fase vapor se adiciona a una muestra sólida en la región del medio infrarrojo:  $1545 \text{ cm}^{-1}$  para sitios Bronsted y  $1450 \text{ cm}^{-1}$  para los sitios de piridina coordinada. Se realiza un pretratamiento a vacío ( $1\text{E}-6 \text{ mmHg}$ ) a una temperatura que permita extraer el agua de hidratación de la muestra y que no modifique la estructura de la misma la temperatura más comúnmente utilizada para esta etapa es de  $400^\circ\text{C}$ .

El análisis se efectuó en los equipos FTIR NICOLET modelo 170-SX y 710 controlado por una unidad de procesamiento de datos NICOLET 660, equipados con celdas de vidrio pyrex. Se utiliza piridina Aldrich grado espectrofotométrico previamente seca y almacenada en un ambiente anhidro.

## Apéndice II

### Cálculo del balance de materia

Ejemplo numérico del balance de materia corregido por variación en el LHSV, para lo cual se requiere la información mostrada en la tabla A.1 y A.2. Los datos fueron tomados de la evaluación de corte pesado de la gasolina FCC condiciones de destilados intermedios de las tabla 3.9.

**Tabla A.1.** Datos de operación requeridos en el balance de materia para la HDS

<b>Variable o propiedad</b>	<b>Valor</b>
Volumen del catalizador (ml)	100
Peso del catalizador (g)	0.7616
Carga total (ml)	1599
Tiempo de balance (h)	4
LHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	4
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	290
Presión ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	56
$\text{H}_2/\text{HC}$ ( $\text{ft}^3/\text{BI}$ )	2000

**Tabla A.2.** Datos de caracterización de carga y productos de reacción

<b>Variable o propiedad</b>	<b>Valor</b>
Peso específico de la carga	0.8133
Azufre total en la carga (ppm)	4380
Olefinas en la carga (% peso)	3.54
Aromáticos en la carga (% peso)	54.07
Azufre en el producto (ppm)	199
Olefinas en el producto (%peso)	1.176
Aromáticos en el producto (% peso)	52.76
RON en la carga	87.9
RON en el producto	81.2

Para realizar el balance de materia se requieren los siguientes datos:

$$Carga_{Total} = (0.833) * (1590ml) = 1300.46g$$

$$Carga_{total} (g) = (0.833)(1599 ml) = 1300.46 g$$

$$Flujo_{másico} = (1300.46 g) / 4 h = 325.1 g/h$$

$$Flujo_{volumétrico} = 1599 / 4 h = 399.75 ml/h$$

$$LHSV = (399.75 ml/h) / 100 ml = 3.99 h^{-1}$$

$$WHSV = (325.1 g/h) / 76.16 g = 4.27 h^{-1}$$

### Constantes directas

1. Azufre

$$K_{HDS} = \ln\left(\frac{4380}{199}\right) * 3.99 = 12.325$$

2. Olefinas

$$K_{Holef} = \ln\left(\frac{3.54}{1.176}\right) * 3.99 = 4.397$$

### Factor de corrección por LHSV

$$\ln S_{Pr oducto}^{Cor} = \ln 4380 - \left(\frac{12.325}{4}\right) = 5.3035$$

$$\ln Olef_{Pr oducto}^{Cor} = \ln 3.54 - \left(\frac{4.397}{4}\right) = 0.1673$$

### Concentración corregida por LHSV

$$S_{Pr oducto}^{Cor} = \exp^{5.3035} = 201$$

$$Olef_{Pr oducto}^{Cor} = \exp^{0.1673} = 1.18$$

**Porcentaje de Hidrodesulfuración**

$$\%HSD = \frac{(4380 - 201)}{4380} * 100 = 95.4\%$$

**Porcentaje de saturación de olefinas**

$$\%HSD = \frac{(3.54\% - 1.18)}{3.54\%} * 100 = 66.66\%$$

**Pérdida de octano**

$$\Delta RON = (87.9 - 81.2) = 6.9 \text{ unidades de RON}$$

---

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

**Referencias bibliográficas**

- Amador Martínez, María Guadalupe; “Desarrollo de soportes de baja acidez para catalizadores de HDS selectiva”, FESC-UNAM, Cuautitlan Izcalli, Edo. de México. 2001.
- Babich, I. V, Moulijn, J. A.; “Science and Technology of Novel for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: a Review”, Fuel 82, 2003, 607-631.
- Bettman, M.; Chase R. E.; Otto K.; Webber W. H.; “Dispersion Studies on the System  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, Journal of Catalysis, vol. 117, pp. 447-454; January 30, 1989.
- Cortés Romero, Carlos Martín; tesis: “Cinética de Hidrodesulfuración de los Dimetil-dibenzotiofeno presentes en Diesel”; UAM-Iztapalapa; octubre 1999.
- Cui, J. W.; Massoth, F. E.; Topsoe, N. Y.; “Studies of Molybdena-Alumina Catalysis”; Journal of Catalysis; vol. 136; pp. 361-377; 1992.
- Debuisschert, Quentin; Nocca, Jean-Luc; “Prime-G+™ Commercial Performance of FCC Naphta Desulfurization Technology”; NPRA Annual Meeting, March 23-25, 2003, San Antonio Texas.
- Didillon; Blaise (Rueil Malmaison, FR); Uzio; Denis (Marly le Roi, FR); Nocca; Jean-Luc (Rueil Malmaison, FR); Cosyns; Jean (Maule, FR). Assignee: Institut Francais du Petrole (Rueil Malmaison Cedex, FR) Appl. No.: 443152 Filed: November 18, 1999 Foreign Application Priority Data. United States Patent 6,334,948 Didillon, et al. January 1, 2002.
- Fernández P. D., Schmidt R. J., Johnson B. H., Rice L. H., “UOP’S new Once Through hydrogen Penex technology : A new perspective to light naphtha isomerization economics”, UOP, NPRA Annual meeting, March 29-31, 1987, San Antonio Texas.
- García García, Juan Antonio; “Catalizadores de Hidrodesulfuración Manejo Operación”; ESIQIE, IPN; 1996; México, D.F.
- Gates, Bruce C.; “Catalytic Chemistry”, John Wiley & Sons, Inc., 1992
- Girgis, Michael J.; Gates, Bruce C. Reviews “Reactivities, Reaction Networks, and Kinetic in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing.” Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30, 2021-2058.
- Hombek R.; J. Kijenski; S. Malinowski, “Methods do Saturation with Alkali Ions. Influence of the Properties of Oxides”, Institute of Organic Chemistry and Technology, Poland.
- Houlla, M.; Broderick, D. H.; Sapre, A. V.; Nag, N. K.; de Beer, V. H. J.; Gates, B. C.; Kwart, H. “Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfide  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . J. Catal. 1980, 61, 523-527.

- 
- Hydrocarbon Processing, "Special Report: Refining Processes", noviembre 2002
  - IMP, "Manual de Operación de Polimerización y Alquilación Catalítica, Catalizadores seria IMP-TPC", Instituto Mexicano del Petróleo, noviembre 1991.
  - IMP-QA-801, Método de análisis, "Practica general para el análisis estructural en muestras sólidas por Difracción de Rayos-X"
  - Kabe, Toshiaki; Ishihara, Atsushi; Qian, Weihua; "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation"; Wiley-VCH; 1999.
  - Larid, Dana; Koch-Glitsch; "Fractionation Impact on FCC Gasoline and LCO Sulfur Content", NPRA, March 17-19, 2002, San Antonio, Texas.
  - Lewandowski M; Sarbak Z., "Hydrofining Activity and Acid-Base of Nickel-Molybdenum Catalysts Incorporated on Sodium and Magnesium Ions-Modified Alumina" Applied Catalysis A, vol. 168, pp. 179-185, 1998.
  - Martínez Rodríguez, Nicolás; "Gasolinas Reformuladas, Una Generación de Combustibles"; Revista Octanaje No. 9, enero-febrero, 1997.
  - Monticello, Daniel J., "Riding the Fossil Fuel Biodesulfurization Wave", CHEMTECH, July 1998, 28(7), 38-45
  - Nocca, J. L.; Cosyns, J.; Didillon, B.; Uzio, D. "Cost-Effective Attainment of New European Gasoline Specifications within Existing Refineries"; IFP Industrial Division; Nov. 1998.
  - NORMA OFICIAL MEXICANA, NOM-086-ECOL-1994, "Contaminación atmosférica especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles".
  - Norman H. Sweel; "Meeting the Low Sulfur Mogas Challenge", ExxonMobil Research & Engineering; March 7-9, 2001
  - Pecoraro T. A., Chianelli, R. R. J., Catalysis Today, pp.67, 430, 1988.
  - Petróleos Mexicanos, "El presupuesto autorizado permitirá entrar en una fase de desarrollo de la industria petrolera: Muñoz Leos", boletín de prensa No. 20/2002, 17 de enero del 2002, <http://www.pemex.gob.mx/bol202002.html>
  - Petróleos Mexicanos. PEMEX Refinación, Boletín Monitec actualidades tecnológicas Vol. 4, No. 1, abril 1997.
  - Procedimiento No. EOCB-008, "Procedimiento para la determinación de la basicidad total para termodesorción programada (TPD) de CO<sub>2</sub>", 1999.
-

- Rock, Kerry L. "Catalytic Distillation: The Future of Low-Sulfur Gasoline", World Refining, Supplement, May, 2001
- Schmidt, J. Robert; "Catalyst and Engineering Innovations Improve Isomerization Economics"; NPRA Annual meeting; March 29-31; 1987; San Antonio Texas.
- Stuntz, Gordon F; Welch, Robert C.W.; Halbert, Thomas R.; "Low-sulfur fuel", United States Patent Application, No. 20020084211, July 4, 2002.
- Tuzynski, J. William; Lee, Diestelow; "The Properties and Applications of Commercial Presulfiding Agents"; Natinal Petroleum Refiners Association; March 19-21; 1989.