



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"CUAUTITLAN"



"HIDRODESULFURACION DE TIOFENO UTILIZANDO  
CATALIZADORES DE MOLIBDENO Y  
NIQUEL-MOLIBDENO  
SOPORTADOS EN ALUMINA-TITANIA"

8  
29-

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A .

**ROBERTO ESTRADA GOMEZ**

ASESOR: M. C. LUIS CEDAÑO CAERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1992



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

# I N D I C E

I.- Introducción.....	1
II.- Antecedentes.....	4
2.1 Historia de la hidrodesulfuración.....	6
2.2 Compuestos de azufre en el petróleo.....	6
2.3 Termodinámica de la desulfuración.....	9
2.4 Reacciones de hidrodesulfuración.....	11
2.5 Cinética de la hidrodesulfuración.....	13
2.6 Reacciones que acompañan la hidrodesulfuración.....	17
2.6.1 Selectividad de los catalizadores de hidrodesulfuración.....	20
2.7 Catalizadores.....	21
2.7.1 Soportes.....	23
2.7.2 Promotores.....	26
2.8 Preparación de los catalizadores.....	26
2.9 Caracterización de soportes y catalizadores..	29
2.9.1 Area superficial.....	29
2.9.2 Acidez superficial.....	31
2.10 Proceso industrial de la hidrodesulfuración.....	31
III.- Experimentación.....	34
3.1 Preparación de soportes.....	35
3.1.1 Método Sol-Gel.....	35
3.1.2 Mezclas mecánicas.....	37

3.2 Preparación de catalizadores.....	37
3.2.1 Impregnación de Molibdeno.....	39
3.2.2 Impregnación de Níquel.....	39
3.3 Caracterización de soportes y catalizadores..	39
3.3.1 Area superficial.....	40
3.3.2 Acidez superficial.....	40
3.4 Activación del catalizador y prueba de actividad.....	41
IV. - Resultados y su discusión.....	47
4.1 Area superficial.....	48
4.2 Acidez superficial.....	51
4.2.1 Máxima fuerza ácida.....	51
4.2.2 Número total de sitios ácidos.....	51
4.3 Actividad catalítica.....	58
4.3.1 Velocidad de reacción.....	58
4.3.2 Actividad relativa y velocidad de reacción específica.....	58
V. - Conclusiones.....	63
Referencias bibliográficas.....	64
Apéndices.....	65

## CAPITULO I

### INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Los procesos comerciales de hidrodesulfuración utilizan hoy en día catalizadores basados en sulfuros de Co-Mo, Ni-Mo ó Ni-W, soportados sobre alúmina. Estos catalizadores que se han utilizado por largo tiempo han sido ya optimizados en su operación, por lo que no es muy factible que con los catalizadores tradicionales se pueda llegar a mayores niveles de limpieza de los crudos, especialmente porque estos son cada vez más pesados y contienen un mayor nivel de contaminantes. Esto lleva a la búsqueda de mejoras en los catalizadores.

La investigación de nuevos catalizadores de hidrodesulfuración apunta hacia tres vías para su mejoramiento.

- Cambio en la naturaleza de la fase activa
- Incorporación de aditivos
- Cambio de soporte

El cambio en la naturaleza de la fase activa se ha investigado en los últimos años, en los cuales se han probado varios sulfuros de otros metales de transición en varias reacciones. Sin embargo, aunque se han obtenido resultados interesantes, estos catalizadores resultan en general caros para su uso comercial.

Las mejoras a los catalizadores por incorporación de aditivos tiene su base en dos efectos fundamentales:

- Efecto geométrico, que resultaría en una mejora de la dispersión y forma de los cristales.
- Efecto electrónico, que resultaría en un cambio en la calidad de los sitios activos.

En cuanto al uso de diferentes soportes se han probado óxidos de titanio, zirconio, magnesio y sílice. Los resultados indican que los catalizadores soportados sobre titanio son más activos pero existe el problema de que la superficie específica de estos catalizadores es aproximadamente cuatro veces menor que

la de la alúmina.

Dentro de los intentos para mejorar las áreas de la titania, se han estudiado los soportes mixtos, que es el objeto del presente trabajo con soportes de alúmina-titania.

La perspectiva en éstos soportes es la posibilidad de controlar la acidez del soporte y su área superficial al controlar la proporción de alúmina y titania en este.

El presente trabajo tiene como objetivos:

- El estudio de la actividad catalítica de los catalizadores de Mo y NiMo sobre soportes mixtos (el efecto que sobre la actividad tienen las características superficiales de los soportes mixtos).
- Encontrar las condiciones de preparación y características tanto del soporte como del catalizador, que favorezcan las reacciones de hidrotratamiento. Estas condiciones se buscan a partir de soportes mixtos (a diferencia de los soportes comerciales actualmente utilizados en base de los óxidos simples), buscando una combinación apropiada de las características ácidas de la titania con las grandes áreas superficiales que caracterizan a la alúmina.

Dentro de éste trabajo, en el capítulo II se hace la revisión bibliográfica y al mismo tiempo se da la justificación de la técnica experimental usada. En ésta revisión se abordan temas como: los distintos catalizadores usados en hidrodesulfuración, sus actividades catalíticas y selectividad bajo distintas condiciones de reacción, la preparación de soportes y catalizadores por distintos métodos y su repercusión en la actividad catalítica de los mismos, y temas relacionados con el proceso de hidrodesulfuración.

En el capítulo III se describe en detalle la técnica experimental usada.

El trabajo experimental consistió en:

- 1.- Preparación de los soportes mixtos por dos métodos:
  - a) Mézcla mecánica de los óxidos simples.

b) Coprecipitación por el método Sol-gel.

- 2.- Caracterización de acidez y área superficial de los soportes.
- 3.- Preparación de los catalizadores de Molibdeno y Níquel-Molibdeno sobre los soportes.
- 4.- Caracterización de acidez y área superficial de los catalizadores.
- 5.- Prueba de actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Los cálculos hechos para la preparación, tanto de soportes y catalizadores, se dan aparte en apéndices, para una mejor lectura del trabajo.

Finalmente se presentan los resultados y se hace el análisis de estos.

## CAPITULO II

En éste capítulo se da un panorama general del proceso de hidrodesulfuración, sus comienzos, usos y el desarrollo que se ha logrado en su optimización durante los últimos años.

Se revisan trabajos donde se analizan las reacciones que se llevan a cabo durante la hidrodesulfuración, su cinética química y comportamiento bajo distintas condiciones de reacción, además de la competencia con otras reacciones que se verifican simultáneamente.

También se describen las características de los diferentes catalizadores utilizados en la industria, la influencia sobre la actividad de éstos de los distintos soportes usados, los métodos de preparación de los soportes y catalizadores, además de los efectos de la promoción estructural en el soporte, la promoción catalítica en el agente activo y la selectividad de los catalizadores.

Así mismo, durante el desarrollo de los puntos anteriores, se presenta la justificación de la técnica experimental usada en éste trabajo y una explicación más amplia del lugar que ocupa el trabajo en el estudio y mejoramiento de los catalizadores para hidrodesulfuración.

Por último se revisa el proceso de hidrodesulfuración comercial y sus variables.



## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

La necesidad del proceso de hidrodesulfuración en nuestros días se ve incrementada por el aumento de crudos con un alto contenido de compuestos de azufre, y por la demanda de destilados medios y pesados con bajo contenido de azufre, los cuales no se pueden adecuar por otros medios de desulfuración.

Al eliminar el azufre de las fracciones del petróleo se logra:

- 1) Reducción o eliminación de la corrosión durante la refinación, manejo y uso del petróleo y sus productos.
- 2) Productos con un olor aceptable.
- 3) En la gasolina, incrementa su estabilidad y resistencia a la formación de gomas e incrementa su octanaje.
- 4) En el keroseno disminuye humos.
- 5) En el gas, evita la formación de productos sulfurados durante las operaciones de craqueo, e imparte estabilidad y características adecuadas para su uso como combustible.
- 6) En el combustóleo, la reducción del contenido de azufre puede hacerlos apropiados para usarse en la fabricación del acero.

La hidrodesulfuración es muy utilizada en el acondicionamiento de la alimentación a la unidad de desintegración catalítica de lecho fluidizado. La hidrodesulfuración antes de ésta unidad logra que los productos salgan con un menor contenido de azufre, prolongan la vida útil del catalizador al eliminar posibles venenos metálicos, reduce los precursores de la formación de coque sobre el catalizador y favorece una eliminación sustancial en las emisiones de  $SO_x$  por el regenerador de la unidad.

La hidrodesulfuración, de una manera simple, puede decirse que es la eliminación del azufre del petróleo al reaccionar los

compuestos sulfurados con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación con la resultante formación de una o dos moléculas de hidrocarburos y ácido sulfhídrico. Esta en general se lleva a cabo en el rango de 300 a 450 °C y presiones de entre 1 y 80 atm. (usualmente arriba de las 16 atm.).

La hidrodeshulfuración es sencilla cuando se trata el gas natural, pero a medida que el combustible se va haciendo más pesado, el proceso presenta complicaciones. La hidrodeshulfuración es el único método de aplicación general para la remoción de todo tipo de compuestos sulfurados.

Su uso, importancia y demanda actual como proceso de acondicionamiento de distintas cargas, nos llevan a su estudio y mejoramiento.

### 2.1 Historia de la hidrodeshulfuración.

La eliminación de los compuestos sulfurados de las distintas fracciones del petróleo es un proceso muy importante. Inicialmente ésta eliminación se hacía sin ninguna hidrogenación. Se empleaba entonces<sup>(1)</sup> la tierra de Batán y la Bauxita como catalizadores de desulfuración. La eliminación del azufre alcanzaba un 65 % por la adsorción en la bauxita y ésta se regeneraba produciéndose SO<sub>2</sub>.

El proceso de hidrodeshulfuración se clasifica dentro de los procesos de hidrotratamiento. Estos procesos se empezaron a conocer desde los 30's, pero debido a la falta de hidrógeno barato y a las altas presiones de operación requeridos, los procesos no se desarrollaron comercialmente. Es hasta los 50's con el desarrollo de la reformación catalítica; que logró obtener un gas rico en hidrógeno en forma barata, y a la reducción en las presiones de operación, por el desarrollo tecnológico al preparar nuevos catalizadores, que se empezaron a comercializar.

### 2.2 Compuestos de azufre en el petróleo

En el petróleo el azufre se encuentra como: azufre

elemental, ácido sulfhídrico, tioles o mercaptanos, tioéteres, ditióéteres, alcanos cíclicos con azufre, compuestos tiofénicos, benzotiofénicos y dibenzotiofénicos.

Se puede tener una idea del tipo de compuestos de azufre según el rango de la fracción destilada<sup>(2)</sup>. De los datos de la Tabla 1.1 se observa que los tioles secundarios es el tipo más abundante hasta las cadenas de 13 carbonos, mientras que los tioles primarios desaparecen entre las cadenas de 8 carbonos. Casi no existen los tioles terciarios. El contenido de tioéteres disminuye, mientras que los tioéteres cíclicos aumentan al aumentar el peso molecular.

Para las fracciones pesadas desasfaltadas se obtuvo que el 85% de los compuestos de azufre son benzotiofénicos y con pequeñas cantidades de tiofenos.

Se encontraron<sup>(8)</sup> también diferencias entre las fracciones del petróleo de una destilación atmosférica y una por craqueo térmico. La tabla 1.2 muestra que los compuestos tiofénicos en la gasolina térmica es mayor que la obtenida por destilación atmosférica, además de presentar también una mayor cantidad de tioles producidos por el craqueo de moléculas de mayor peso molecular.

TABLA 1.2

TIPO DE SULFURO	DEST. ATM.	DEST. TERM.
ELEMENTAL	0.013	0.000
ACIDO SULFHIDRICO	0.000	0.000
MERCAPTANOS	0.008	0.025
DISULFUROS	0.024	0.004
TIOETERES	0.159	0.009
TIOFENOS	0.000	0.418
RESIDUAL	0.018	0.727
TOTAL	0.217	1.180

El conocimiento del tipo de compuestos de azufre que se han de procesar, es de gran importancia, ya que define condiciones del proceso, las reacciones que se llevan a cabo y la cinética de las mismas.

TABLE 1.1  
 COMPUESTOS DE AZUFRE IDENTIFICADOS EN EL CRUDO  
 VASSON DE TEXAS.

	P. eb. (°C)	N PESO <sup>a</sup>
Metanotiol	5.96	0.00240
Etanotiol	35.00	0.00580
2-liopropano	37.31	0.00088
2-propanotiol	52.56	0.00119
2-metil-2-propanotiol	64.22	0.00055
2-liobutano	66.65	0.00222
1-propanotiol	67.50	0.00041
3-metil-2-liobutano	84.81	0.00064
2-butanotiol	85.15	0.00386
2-metil-1-propanotiol	88.72	0.00008
3-liopentano	92.10	0.00075
2-liopentano	95.52	0.00030
1-butanotiol	98.40	trazas
2-metil-2-butanotiol	99.00	0.00064
3,3-dimetil-2-liobutano	99.00	
2-metil-3-liopentano	107.40	
3-metil-2-butanotiol	109.80	
2-pentanotiol	112.90	0.00140
3-pentanotiol	119.90	0.00057
4-metil-2-pentanotiol		
3-metil-3-pentanotiol		
3-liohexano	118.50	0.00012
2,4-dimetil-3-liopentano	120.02	0.00053
2,2-dimetil-3-liopentano	120.41	0.00005
liociclopentano	121.12	0.00007
2-liohexano	123.20	0.00007
2-metil-3-liohexano	132.05	0.00007
ciclopentanotiol	132.20	
2-metilliciclopentano	133.23	0.00280
4-metil-3-liohexano	133.65	0.00050
3-metilliciclopentano	138.67	0.00046
2-hexanotiol	138.90	0.00280
liociclohexano	141.75	0.00032
trans-2,5-dimetilliciclo- pentano	142.00	0.00250
cis-2,5-dimetilliciclopen- lano	142.28	0.00240
3-lioheptano	144.24	0.00007
2-metilliciclohexano	153.04	0.00290
3-metilliciclohexano	158.04	0.00002
4-metilliciclohexano	158.64	0.00004
ciclohexanotiol	158.80	0.00120

<sup>a</sup> VALORES MINIMOS

### 2.3 Termodinámica de la desulfuración

Dentro de las reacciones a considerar se encuentran:

- 1) Hidrogenación de los compuestos a ácido sulfhídrico e hidrocarburos saturados (reacciones de hidrodesulfuración).
- 2) Descomposición a hidrocarburos insaturados y ácido sulfhídrico (reacciones de desulfuración térmica).

Las constantes de reacción en la hidrodesulfuración son termodinámicamente grandes; de tal forma que la mayoría de las reacciones proceden de una manera completa si el hidrógeno está presente en la cantidad estequiométrica, en el rango de temperaturas de 25 a 620 °C (vease fig. 1.1). Aunque las constantes decrecen con la temperatura (reacciones exotérmicas) son grandes aún a los 420 °C, temperatura en que se da una hidrodesulfuración no destructiva.

Para las reacciones de desulfuración térmica se tienen constantes de reacción no favorables; menores que uno, para temperaturas menores a 325 °C, y es hasta los 620 °C que la reacción es aproximadamente cuantitativa; sin embargo, la descomposición de los tioles (los menos estables) puede ocurrir a los 300 °C o menos. La desulfuración es pues una reacción endotérmica (vease fig. 1.2).

Dentro de las descomposiciones algunas no ocurren como las previstas en el inciso 2<sup>a</sup>). Los sulfuros cíclicos se descomponen mayormente en dienos en lugar de dar compuestos acetilénicos. Los disulfuros alifáticos descomponen en ácido sulfhídrico, azufre elemental, sulfuros y mercaptanos, los cuales posteriormente se descomponen en hidrocarburos insaturados y ácido sulfhídrico. La descomposición de los tioles no es tan simple como se había previsto; ya que involucra procesos de radicales libres y como productos al azufre elemental, sulfuros e hidrocarburos saturados.

Un problema en la desulfuración térmica es que al producirse olefinas éstas polimerizan, provocando la coquificación sobre el

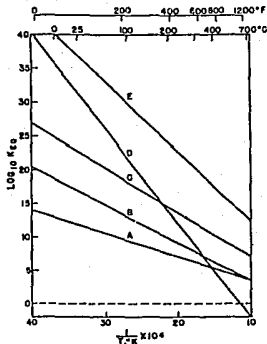


FIG. 1. 1

REDUCCION DE COMPUESTOS DE AZUFRE CON HIDROGENO A HIDROCARBUROS SATURADOS Y ACIDO SULFHDRIICO. CURVA A: ETANOTIOL A ETANO. CURVA B: TIOCICLOHEXANO A n-PENTANO. CURVA C: 2-TIOBUTANO A METANO MAS ETANO. CURVA D: TIOFENO A n-BUTANO. CURVA E: 2,4-DITIOHEXANO A ETANO.

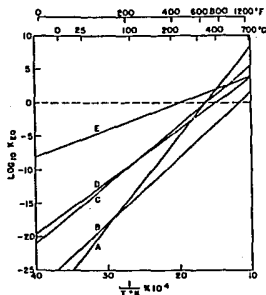


FIG. 1. 2

REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE COMPUESTOS DE AZUFRE A HIDROCARBUROS INSATURADOS Y ACIDO SULFHDRIICO. CURVA A: 2,4-DITIOHEXANO A ETILENO MAS ACETILENO. CURVA B: TIOCICLOHEXANO A 1-PENTENO. CURVA C: 2-TIOBUTANO A ETILENO. CURVA D: TIOCICLOHEXANO A 1,4-PENTADIENO. CURVA E: 2-PROPANOTIOL A PROPILENO.

catalizador. Esto lleva a establecer las condiciones de la hidrodesulfuración entre los 315 y 427 °C y presiones no menores de 16 atm. de hidrógeno.

Este estudio termodinámico revisa la factibilidad de las reacciones bajo las condiciones de operación en el proceso de eliminación de los compuestos de azufre, y prevé reacciones que le acompañan; además de llevar a fijar alguna idea previa de las condiciones necesarias para eliminar cierto tipo de compuestos de azufre.

#### 2.4 Reacciones de hidrodesulfuración

Bajo las condiciones de la hidrodesulfuración industrial de elevadas temperaturas y presiones, mezclas de hidrocarburos ricas en hidrógeno y un catalizador de mediana actividad hidrogenante, las reacciones que se dan son las mostradas en la tabla 1.3

Tioles, sulfuros cíclicos y acíclicos, disulfuros y tiofenos son transformados a hidrocarburos saturados o bencénicos, dependiendo del tipo de compuesto involucrado. Los benzotiofenos pasan a ser alquilbencenos.

En general, las reacciones parecen involucrar la ruptura del enlace C-S y la saturación de las valencias libres y de los dobles enlaces. Los anillos aromáticos no son saturados bajo éstas condiciones debido principalmente a la actividad específica del catalizador; excepto para los dibenzotiofenos que sufren una saturación parcial.

La hidrodesulfuración del tiofeno en laboratorios se ha estudiado bastante<sup>(4,5,6,7)</sup> En el estudio<sup>(8)</sup> del tiofeno tratado con el catalizador molibdeno-cobalto soportado en alúmina se obtuvieron los siguientes resultados:

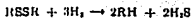
- Los productos son una mezcla de n-butano e isobutano en un porcentaje de 35 y 65% respectivamente.
- El intermediario de la reacción es el tiofano.

Al usar como catalizador los sulfuros de molibdeno-cobalto, se obtuvo una mayor actividad que los catalizadores de NiS, MnS y

I. TIOL

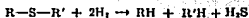


II. DISULFURO

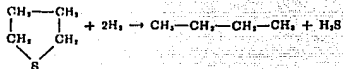


III. SULFURO

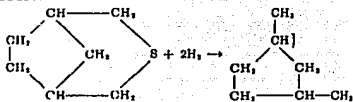
A. DE CADENA ABIERTA



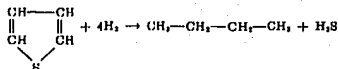
B. CICLICO



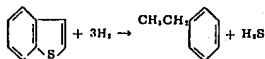
C. BICICLICO



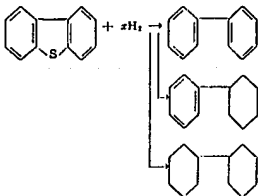
IV. TIOFENO



V. BENZOTIOFENO



VI. DIBENZOTIOFENO



<sup>a</sup> R = ALQUIL O ARIL

TABLA 1. B

REACCIONES DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE BAJO LAS CONDICIONES DE HIDRODESULFUACION.<sup>a</sup>



CdS con actividades parecidas entre sí, pero bajas.

Al comparar las actividades de tres catalizadores en la hidrodesulfuración del tiofeno a presión atmosférica se obtuvo la secuencia en actividad de  $\text{MoS}_2 > \text{MoO}_2\text{-MoS}_2 > \text{NiS}$ .

Según el tipo de compuesto de azufre a eliminar es la reacción llevada a cabo, y dentro de éstos, hay reacciones que presentan una mayor dificultad para llevarse a cabo. Así, este conocimiento de las reacciones y su mayor o menor facilidad de eliminación, debe tenerse en cuenta para el establecimiento de las condiciones de reacción, y las posibles dificultades para el proceso.

### 2.5 Cinética de la hidrodesulfuración

Dentro de las velocidades relativas de hidrodesulfuración se ha visto que éstas son mayores para los compuestos no tiofénicos, y menores para los compuestos tiofénicos; asimismo la velocidad de la reacción disminuye al aumentar el peso molecular de la fracción a procesar. También se tiene efectos en la velocidad de reacción según los tipos de compuestos de azufre y el efecto de la estructura a un mismo peso molecular.

Al comparar<sup>(9)</sup> los velocidades de hidrodesulfuración del tiofeno, disulfuro de carbono y benzenotiol a una presión de 20 atmósferas y elevadas temperaturas, con el  $\text{MoS}_2$  como catalizador se tiene la siguiente secuencia de actividad:

benzenotiol > disulfuro de carbono > tiofeno

Esto es quizá debido a que en el benzenotiol la hidrodesulfuración es directa, mientras que en el disulfuro de carbono se forma antes el metanotiol y en el caso del tiofeno pasa por una cadena de transformaciones desde el tiofano, al mercaptano y al n-butano.

Para una mezcla de tiofano y tiofeno tratado con  $\text{MoS}_2$  por un lado y con  $\text{NiS}$  por otro, con idénticas condiciones de reacción, la conversión del tiofano es del 80 y 41% respectivamente, mientras que para el tiofeno es del 80 y 0%. Esto es debido a que el

tiofano requiere sólo un sitio de adsorción, y el tiofeno de dos sitios adyacentes.

En trabajos<sup>(8)</sup> con NiS de 350 a 500 °C y probando tres concentraciones (206, 378 y 950 ppm de Tiofeno) se encontró que la reacción es de primer orden con respecto al tiofeno. Al usar MoO<sub>3</sub>-MoS<sub>2</sub> de 200 a 300 °C y probando concentraciones de 155, 275 y 500 ppm, el orden que se obtuvo fué de 0.2 a 0.6, y para el MoS<sub>2</sub> a 200 °C a dos concetraciones (162 y 690 ppm) el orden es aproximadamente cero.

Al efectuar<sup>(8)</sup> pruebas con corrientes de petróleo se observó que las fracciones difíciles de hidrodesulfurar son las ricas en compuestos tiofénicos con una eliminación del 50%, mientras que los compuestos no tiofénicos se eliminaron en un 95% (Fig. 1.3). Con respecto al efecto del peso molecular se trataron fracciones de petróleo con rangos de temperatura de 15°C y se observó que las velocidades de reacción para las fracciones más pesadas son menores que las de las fracciones ligeras, aunque es posible que éste efecto esté relacionado con el efecto de los diferentes tipos de compuestos de azufre.

Estas fracciones con rangos pequeños de temperatura pueden ser representadas por mecanismos de primer orden hasta alcanzar un 95% de eliminación del azufre. Una mayor eliminación del azufre no se pudo obtener debido a la presencia tal vez de un compuesto sulfurado no reactivo (Fig. 1.4)<sup>(8)</sup>. La hidrodesulfuración de las fracciones con el rango completo de temperatura (de unos 90 °C) tuvo un comportamiento resultante a la integración de las series de curvas de los rangos pequeños al incrementarse el peso molecular.

También con las fracciones del petróleo se estudió el efecto de la presión parcial de hidrógeno (P<sub>H<sub>2</sub></sub>) y del petróleo (P<sub>o</sub>) sobre la velocidad de reacción, calculando las constantes de velocidad inicial para las fracciones completas a distintas presiones de hidrógeno y petróleo (tabla 1.4)<sup>(8)</sup>. Se observó que el efecto de la presión parcial de hidrógeno es pequeño a una

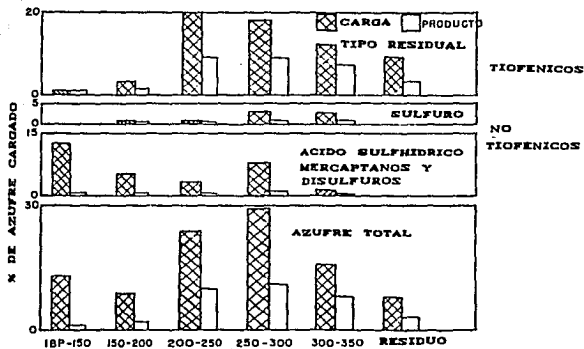


FIG. 1.3

ANALISIS DE LA CARGA Y PRODUCTO DE CORTES DE USO <sup>0</sup>F  
DE DESTILADOS ATMOSFERICOS

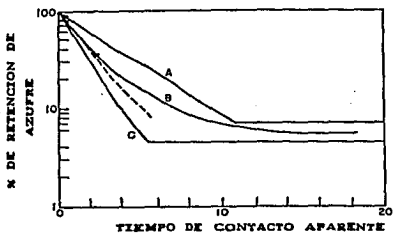


FIG. 1.4

HIDRODESULFURACION DE FRACCIONES DE 275 <sup>0</sup>C, 51 ATM.  
ABSOLUTAS Y RELACION HIDROGENO/HIDROCARBURO DE  
3000 M<sup>3</sup>/TON.

CURVA A: RANGO DE 330 A 340 <sup>0</sup>C

CURVA B: RANGO COMPLETO DE 260 A 250 <sup>0</sup>C

CURVA C: RANGO DE 290 A 300 <sup>0</sup>C

ACEITE COMBUSTIBLE	$P_{H_2}$ ATM.	Ki A $P_0=0$ ATM.	Ki A $P_0=2.5$ ATM
DE 290 A 300 °C	48-51	0.38	0.18
DE 290 A 300 °C	9.5-11	0.29	0.04
DE 310 A 340 °C	48-51	0.19	0.08
DE 260 A 290 °C	48-51	0.40	0.19
DE 260 A 290 °C	22-26	0.32	0.15

TABLA 1.4

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE HIDRODESULFURACION PARA  
FRACCIONES DE ACEITE COMBUSTIBLE.

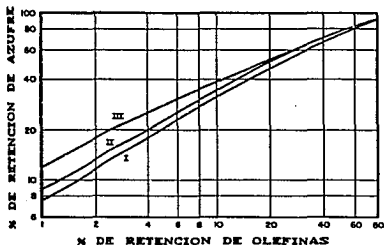


FIG. 1.5

RETENCION DE AZUFRE CONTRA RETENCION DE OLEFINAS  
EN LA HIDRODESULFURACION DE FRACCIONES DE GASOLINA  
DE CALIFORNIA  
LAS PROPIEDADES DE LAS FRACCIONES SON:

FRACCION	RANGO DE EB. °C	% DE SULFURO	No. OCT.
I	45-100	0.41	92
II	80-145	0.06	87
III	145-190	1.04	50

dilución del petróleo infinita, mientras que a una presión finita del petróleo ésta es apreciable.

La velocidad de la reacción depende del peso molecular y tipo de compuesto de azufre, y de las condiciones del proceso, tales como la temperatura, presión de H<sub>2</sub> y características del catalizador (variables que se analizan detenidamente posteriormente). Pero también se presentan, bajo estas mismas condiciones, reacciones paralelas y que influyen en el proceso.

## 2.6 Reacciones que acompañan la hidrodesulfuración

Dentro de los factores que influyen en la extensión en que se llevan a cabo las reacciones laterales están: las condiciones de reacción y la selectividad del catalizador. Estas reacciones son: reacciones de los hidrocarburos (isomerización, ciclización, etc.) y las reacciones de los compuestos heteroatómicos (eliminación de nitrógeno, arsénico, oxígeno y metales).

### Reacciones de hidrocarburos

Las reacciones de isomerización de parafinas y naftalenos, así como la hidrogenación de olefinas se llevan a cabo bajo todas las condiciones de la hidrodesulfuración; el hidrocracking requiere elevadas presiones y temperaturas, la ciclización de parafinas, bajas temperaturas y elevadas presiones, y la deshidrogenación de naftalenos requiere elevadas temperaturas y bajas presiones. Más adelante se analizará la selectividad de los catalizadores.

Dentro de éstas reacciones la más importante es la saturación de olefinas y aromáticos.

Es deseable remover los compuestos de azufre y diolefinas conjugadas de las gasolinas, para incrementar su estabilidad y calidad, y el mantener un alto número de octano al no saturar las monolefinas en gran cantidad (además de evitar un gran consumo de hidrógeno). Esta selectividad en la hidrogenación está influenciada por otros factores además de las condiciones de

reacción y la selectividad del catalizador.

La velocidad de hidrogenación de la olefinas decrece más rápidamente que la velocidad de hidrodesulfuración al incrementarse el punto de ebullición de las fracciones a tratar (Fig. 1.5). Esto indica una mayor selectividad en la desulfuración térmica al procesar fracciones pesadas.

Se observa<sup>(9)</sup> también la inhibición en la hidrogenación de las olefinas con la presencia de compuestos de azufre (tiofenos) al usarse como catalizador al sulfuro de níquel y tungsteno; debido tal vez a la competencia por los centros activos del catalizador.

#### Reacciones con compuestos heteroatómicos

Es bien sabido que en los procesos de hidrodesulfuración se logra eliminar también compuestos de nitrógeno, oxígeno y metales como níquel, vanadio y hierro.

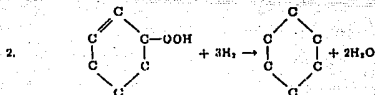
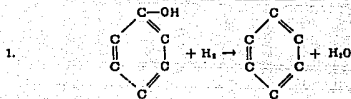
El azufre se elimina como  $H_2S$ , mientras que el oxígeno y el nitrógeno como  $H_2O$  y  $NH_3$  respectivamente (vease tabla 1.5); el metal como éste mismo, depositado en el catalizador.

Los compuestos de nitrógeno se encuentran principalmente como: piridina, quinolina (básicos), carbazona, indoles y pirroles (no básicos). El oxígeno se presenta como fenoles, ácidos grasos, ácidos nafténicos e hidroperóxidos.

Trazas de los compuestos de nitrógeno afectan la estabilidad y facilidad de procesamiento de las fracciones. Los compuestos básicos de éste, son venenos para los catalizadores en el craking ya que neutralizan los centros ácidos de éste. También envenenan al catalizador de platino en la hidrorreformación<sup>(10)</sup>.

De los compuestos de oxígeno, los ácidos nafténicos son corrosivos. El arsénico es un veneno para el platino, mientras que el hierro, níquel, vanadio y cobre envenenan y afectan la selectividad del catalizador<sup>(11)</sup>.

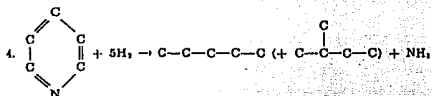
En general, los compuestos de nitrógeno son eliminados más fácilmente que los del oxígeno.



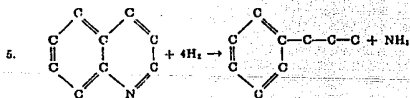
**HIDROPEROXIDO DE  
CICLOHEXENO**



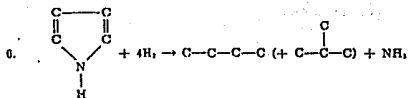
**HIDROPEROXIDO  
DE HEPTENO**



**PIRIDINA**



**QUINOLINA**



**PIRROL**

**TABLA 1.5**  
**REACCIONES DE ELIMINACION DE LOS COMPUESTOS DE**  
**NITROGENO Y OXIGENO**

Así, la presencia de éstas reacciones laterales (de los mismos hidrocarburos y de los compuestos heteroatómicos) contribuyen a buscar condiciones en que no se afecte y aún, se mejoren las características del producto final. Esto ha llevado a estudiar, entre otras cosas las características de los catalizadores empleados, y su influencia en el producto.

### 2.6.1 Selectividad de los catalizadores en la hidrogenación

Ya se mencionó de la necesidad de que al eliminar los compuestos de azufre y las diolefinas conjugadas no se sature en gran extensión las monoolefinas.

Para esto se estudió<sup>(3)</sup> diversos catalizadores en varias fracciones del petróleo a distintos tiempos de contacto. Se analiza el contenido de azufre y olefinas en los productos para cada catalizador y se grafica contra la velocidad espacial, obteniéndose líneas rectas en una gráfica bilogarítmica (semejante a la de la fig. 1.4).

Las gráficas pueden ser expresadas con el modelo siguiente:

$$\text{Log } \frac{a_s^0}{a_s} = \alpha \text{ Log } \frac{a_o^0}{a_o}$$

donde  $a_s^0$  y  $a_s$  representan la concentración inicial y final de compuestos de azufre,  $a_o^0$  y  $a_o$  la concentración inicial y final de las olefinas. La constante  $\alpha$  es la medida de la selectividad del catalizador.

cuando  $\alpha = \infty$  solo los compuestos de azufre son hidrogenados

$\alpha = 1$  igual hidrogenación de los dos tipos de compuestos

$\alpha = 0$  solo hidrogena a las olefinas.

Algunos valores de  $\alpha$  para los catalizadores probados son:

CoMo-alúmina	1.73	Mo-alúmina	4.8
CoMo	1.5	CoMo-Alúmina-sílica	4.2

Aunque se ha buscado tener catalizadores más selectivos,



debido a la complejidad y a las condiciones semejantes de muchas de éstas reacciones con la hidrodeshidrosulfuración (al mejorar esta última, también se mejoran reacciones no deseadas), al desconocimiento de los mecanismos catalíticos y la cantidad de variables que intervienen, poco éxito se ha tenido en esto.

## 2.7 Catalizadores

En general son catalizadores de hidrogenación los metales de los grupos II al VII; preferentemente del grupo VI y, en la mayoría de las veces, acompañados de un elemento del grupo VIII o con los metales pesados de los grupos I y II; en forma de óxidos o sulfuros.

Dentro de los catalizadores, la actividad catalítica depende de la estructura y propiedades del óxido metálico (que es el precursor de las especies sulfuradas activas), y éste de las características del soporte donde es depositado el metal.

Para obtener la forma sulfurada deseada del catalizador en la técnica experimental, se hace uso de los diagramas de zonas de predominio, donde se establece la concentración apropiada de ácido sulfhídrico en hidrógeno a una determinada temperatura. En el caso del molibdeno y el níquel se tienen las figuras 1.6 y 1.7<sup>(13)</sup>.

Trabajos realizados <sup>(6,7,12,18)</sup> sobre la actividad catalítica de los catalizadores en diversos soportes, revelan que existe un efecto del soporte sobre ésta. El catalizador de Molibdeno soportado en alúmina ( $Al_2O_3$ ), Titania ( $TiO_2$ ), Sílica ( $SiO_2$ ) y óxido de Magnesio ( $MgO$ ), se probó<sup>(12)</sup> para las reacciones de hidrogenación (HYD), hidrocracking (HYC) e hidrodeshidrosulfuración (HDS). El orden de actividad de los catalizadores en la HYD es de:  $Al_2O_3 > TiO_2 > MgO > SiO_2$ , mientras que para las reacciones de HYC e HDS fué  $TiO_2 > SiO_2 > Al_2O_3 > MgO$ .

Los catalizadores empleados en la hidrodeshidrosulfuración son en general: Molibdeno-Cobalto (CoMo), Molibdeno-Níquel (NiMo) y Níquel-Tungsteno (NiW) en su forma sulfurada. Su estudio busca

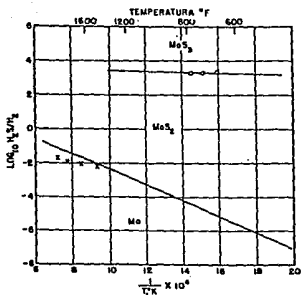


FIG. 1.6

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LA REDUCCION CON HIDROGENO DE LOS SULFUROS DE MOLIBDENO.

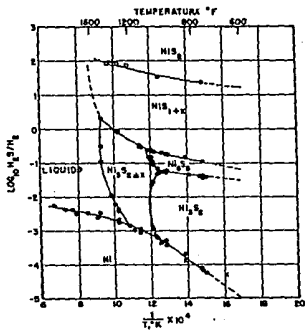


FIG. 1.7

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LA REDUCCION CON HIDROGENO DE LOS SULFUROS DE NIQUEL.

mejorar su actividad catalítica, vida útil, y métodos de preparación. Los factores que afectan a los catalizadores (soporte y promotores), se estudian enseguida ya que son parte importante en el trabajo realizado.

### 2.7.1 Soportes

Aunque se han usado catalizadores sin soporte, en general, éstos son de tipo soportados. El soporte da mayor estabilidad, particularmente durante la regeneración, y un mejor uso al poder ser usados en forma granular o pellets en operaciones de lecho fijo o móvil, o ser usados como polvo finamente dividido en operaciones de fluidización.

Se han usado numerosos soportes como: piedra pómez, tierra diatomea (materiales con bajas áreas superficiales), alúmina, magnesia, sílica, tierra de Fuller, y aluminio-silicatos (con una mayor área superficial).

Aunque la función del soporte es la de dispersar el catalizador, se ha visto que también afecta en las propiedades catalíticas, como se hizo notar anteriormente. Dentro de esto se ha observado:

- Los catalizadores sobre soportes de áreas superficiales altas, no dan reacciones laterales en forma significativa, debido al tiempo de residencia grande en los poros.
- Los catalizadores pueden ser preparados para tener una actividad hidrogenante (y de hidrodesulfuración), o una actividad para hidrocracking, al variar la naturaleza del soporte.
- El soporte juega un papel importante en la dispersión del Molibdeno, que se relaciona directamente con la actividad catalítica en la hidrodesulfuración e hidrogenación, mientras que la diferente actividad en el hidrocracking se relaciona con la acidez de Brownsted-Lowry del soporte.

Los soportes con naturaleza ácida contribuyen a una mayor actividad de craqueo y cuando se les incorpora un elemento

hidrogenante se obtiene un catalizador con actividad para hidrocracking. Dentro de éstos están la tierra de Fuller activada con ácido fluorhídrico y la alúmina estabilizada con sílica. De los soportes no ácidos o básicos se tienen catalizadores con actividad hidrogenante principalmente.

Los catalizadores para hidrocracking también producen una isomerización apreciable y baja hidrogenación, mientras que para los catalizadores de hidrogenación es muy pequeña la isomerización (Tabla 1.6).<sup>(13)</sup>

En éste trabajo se prueban soportes mixtos de alúmina-Titania dadas las posibilidades de combinación de las propiedades de éstas. La alúmina presenta áreas superficiales mayores que las que se tienen con la titania, mientras que esta última posee una mayor acidez que la primera; de aquí el interés en los soportes mixtos al poderse controlar el área superficial del soporte y su acidez según las relaciones de alúmina y titania presentes.

También en éste trabajo se ha recurrido al hecho de que los soportes elaborados por el método Sol-gel presentan mayores áreas superficiales que los obtenidos por otros métodos (como la pirólisis del hidrácido de aluminio)<sup>(14)</sup>.

En la caracterización de los soportes mixtos elaborados por el método Sol-gel se observó<sup>(14)</sup> que la temperatura de calcinación afecta en las propiedades de éste.

Al aumentar la temperatura de calcinación el área superficial del soporte disminuye, comportamiento que también se presenta en la acidez superficial del soporte.

En base a estos resultados, en el trabajo experimental se estableció la temperatura de calcinación del soporte en 500 °C, donde se tiene una de las mayores áreas y las mejores características ácidas del soporte (un alto número de sitios ácidos y de máxima fuerza ácida). A esta temperatura el soporte se encuentra constituido por los óxidos correspondientes a la gama-alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y titania anatasa (TiO<sub>2</sub>).

El soporte ha dejado de ser considerado tan sólo como un

TABLA 1. 6

HIDROGENACION CONTRA HIDROCRACKING CON CATALIZADORES A 820 °F Y 2000 PSIG. DURANTE 108 MIN.

CATALIZADOR	S/CAT.	18% MoO	11% MoO
		87% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89% SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PRODUCTOS, % PESO			
C Y LIGEROS	4.1	4.3	13.9
GASOLINA	17.9	19.9	46.3
RESIDUO	78.7	77.1	41.3
COQUE	---	0.2	0.3
RELACION ISO- A n- BUTANO EN EL PRODUCTO GASEOSO	0.29:1	0.23:1	0.94:1
CONSUMO DE HIDROGENO	0.26	1.10	2.20
PROPIEDADES DE PRODUCTOS			
GASOLINA GE. A 60 °F/60 °F	0.773	0.779	0.765
RESIDUO GE. A 60 °F/60 °F	0.603	0.622	0.660

TABLA 1. 7

COMPARACION DE CATALIZADORES PARA HIDRODESULFURACION SOPORTADOS EN ALUMINA PARA DESTILADOS ATMOSFERICOS DEL PETROLEO KUWAITI<sup>a</sup>.

Catalizador	Composicion <sup>b</sup>	Propiedades de producto		% Desulfuración
		Sp. Gr. a 60/70°F	Sulfuro, %/pes	
1	4.1% Ni-6.2% Mo (Ni:Mo = 1.08:1)	0.8201	0.11	89.3
2	1.8% Ni-4.3% Mo (Ni:Mo = 0.68:1)	0.8184	0.11	80.3
3	3.7% Co-6.4% Mo (Co:Mo = 0.94:1)	0.8150	0.08	92.2
4	4.0% Co-6.6% Mo (Co:Mo = 0.99:1)	0.8196	0.07	93.2
5	2.5% Co-3.6% Mo (Co:Mo = 1.13:1)	0.8196	0.08	92.2
6	2.4% Co-4.2% Mo (Co:Mo = 0.93:1)	0.8198	0.09	91.2

<sup>a</sup> PRUEBA A 780 °F, 2000 PSIG., 1 LHSV, RELACION DE HIDROGENO/ACEITE DE 4000 M<sup>3</sup>/BARRIL EN PERIODOS DE FREESAMIENTO DE 12 HRS. CON LOS CATALIZADORES PREERREDUCIDOS.

<sup>b</sup> RELACIONES EN BASE ATOMICA

medio dispersante, y sus características influyen en las propiedades catalíticas, selectividad, y características mecánicas del catalizador.

### 2.7.2 Promotores

Dentro de los soportes se habló de la influencia de éstos sobre la actividad catalítica y se hizo ver también la influencia de promotores estructurales que dieron como resultado un soporte más estable y con mejores actividades catalíticas finales al estabilizar el componente activo de la hidrodesulfuración.

También se ha estudiado<sup>(19)</sup> la influencia de la promoción del catalizador al agregar otro elemento catalizador, pero en menor cantidad. Al comparar las actividades del: óxido de cobalto, óxido de molibdeno, una mezcla mecánica del óxido de molibdeno y cobalto, y el catalizador molibdeno-cobalto, ninguno de los catalizadores sólo, ni la mezcla mecánica, tuvieron una actividad comparable con la obtenida con el molibdeno-cobalto. Se observó así un efecto promotor.

Dentro de los catalizadores de Molibdeno se sabe que el sulfuro de Molibdeno-Cobalto muestra una mayor actividad, aún sobre el Molibdeno-Cobalto en forma de óxidos. Los catalizadores sulfurados de Níquel-Molibdeno poseen una actividad comparable a la del sulfuro de Molibdeno-Cobalto (Tabla 1.7),<sup>(9)</sup> obteniéndose un 89 y 93 % de eliminación de azufre respectivamente.

Las cantidades en que la promoción es significativa varían según el catalizador, pero en general éstas involucran cantidades pequeñas del promotor en relación al catalizador.

En el caso del promotor níquel con el molibdeno, (usado en la técnica experimental) se sabe<sup>(18)</sup> que presenta su mayor actividad en la relación 0.43 átomos de Ni/átomo de Mo (Fig. 1.8).

### 2.8 Preparación de los catalizadores

Los métodos de preparación de los catalizadores son dos:

- Precipitación o formación de geles: Usado en la preparación de

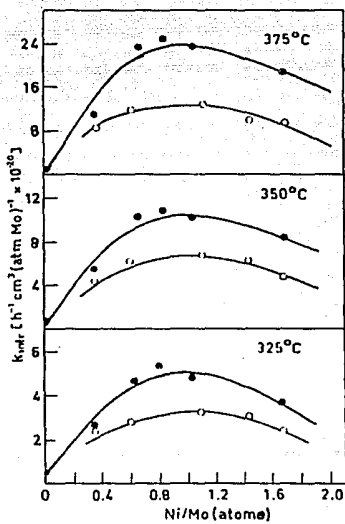


FIG. 1.8

MAXIMO EFECTO PROMOTOR EN CATALIZADORES Ni/Mo A TRES TEMPERATURAS DE CALCINACION.

catalizadores máxicos, como sulfuros, carbonatos, fosfatos. El procedimiento a seguir es el convencional para obtener un precipitado.

- Impregnación de soportes: Este método consta de las siguientes etapas:

- a) Evacuación del soporte poroso: Para limpiar su superficie por medio de un tratamiento térmico.
- b) El soporte se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de una sal, con el compuesto a impregnar. Si toda la solución desaparece por la adsorción del soporte, se denomina impregnación incipiente; o bien se elimina el exceso por evaporación o por separación de la solución sobrante, dando estos tres tipos de impregnación diferentes perfiles radiales de concentración de la fase activa en el soporte.
- c) Secado
- d) Calcinación: Para la formación del óxido correspondiente.
- e) Activación y estabilización.

Cuando se requiere elaborar catalizadores mixtos por el método de impregnación, éste puede hacerse por el método de impregnación simultánea (en un solo paso se adsorben en el soporte los dos elementos), o por impregnaciones sucesivas (se realizan dos impregnaciones, una por cada elemento).

En las técnicas de impregnación se tiene el problema de la uniformidad de la impregnación de catalizadores mixtos, y cuando se usa la impregnación simultánea, muchas veces se presenta el problema de la estabilidad de la solución.

La técnica por la que se hace la preparación del catalizador tiene un efecto sobre la actividad del catalizador<sup>(6)</sup>; obteniéndose una mayor actividad con los métodos de impregnación, y aún dentro de éstos, es mejor su actividad en los catalizadores preparados por doble impregnación o impregnaciones sucesivas.

La cantidad de los catalizadores mixtos en el soporte, así como la relación entre los componentes activos, tienen efecto



sobre la actividad catalítica final<sup>(15)</sup>. Con respecto a la cantidad del catalizador en el soporte, al aumentar su concentración, su actividad aumenta hasta llegar a un punto en el que no se advierte un incremento apreciable en su actividad, debido a la formación de multicapas, siendo activa sólo la capa exterior.

## 2.9 Caracterización de soportes y catalizadores

### 2.9.1 Área superficial

La actividad catalítica de los catalizadores depende en parte del área superficial. Esta área es debida a la estructura porosa del catalizador, ya que la sola superficie externa del catalizador apenas alcanza el valor de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Algunas veces, el propio catalizador puede prepararse para dar áreas superficiales grandes, pero si no es así, se hace uso de materiales que tengan éstas áreas como portadores, en el que se dispersa el agente activo de la reacción catalizada. Es necesario recordar aquí, que las reacciones catalíticas no se llevan a cabo en toda la superficie del catalizador, sino en los centros activos; lo que la medición de toda el área superficial no corresponde al área efectiva para la reacción.

El método más común para la medición del área superficial es la adsorción física de un gas para formar una monocapa en la superficie del sólido (método de Brunauer-Emmett-Teller BET).

Se mide en el método el volumen de gas adsorbido a distintas presiones  $P$  (de casi cero a  $1 \text{ atm.}$ ), y una temperatura constante (generalmente el gas a su temperatura de ebullición normal). Los volúmenes ( $V$ ) se corrigen a las condiciones estándar ( $0^\circ \text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ ) y se grafican en función de la presión (isotermas de adsorción).

Las curvas obtenidas muestran una sección lineal, en donde la parte inferior de ésta corresponde al volumen de adsorción en monocapa ( $V_m$ ), o se calcula con la ecuación de BET que es:

$$(P/P_o)/V(1-(P/P_o)) = 1/(V_m C) + ((C-1)/(V_m C))P/P_o \quad (1)$$

donde: C es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido, que se obtiene de la isoterma de adsorción, y P<sub>o</sub> es la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción.

Para determinar el área superficial (S), se usa el área ocupada por una molécula del gas adsorbido (A) por el número de moléculas adsorbidas. Esto se hace con la ecuación siguiente:

$$S = V_m A N_o / \underline{V} \quad (2)$$

donde:  $\underline{V}$  es el volumen molar del gas y N<sub>o</sub> es el número de Avogadro, y el área superficial está dado en m<sup>2</sup>.

El método usado en la técnica experimental usa un sólo punto de la isoterma de adsorción para la determinación del área superficial, y está basado en simplificaciones de la ecuación de BET (ecuación 1).

La primera simplificación es que C >> 1, por lo que la ecuación 1 se reduce a:

$$(P/P_o)/V(1-(P/P_o)) = (1/V_m)C(1/C + (P/P_o)) \quad (3)$$

Y si P/P<sub>o</sub> >> 1/C tenemos:

$$(P/P_o)/V(1-(P/P_o)) = (1/V_m)C(P/P_o) \quad (4)$$

Rearreglando se obtiene:

$$V_m = V(1-P/P_o) \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación 5 en la ecuación 2.

$$S = V N_o A (1-P/P_o) / \underline{V} \quad (6)$$

El procedimiento usado en la experimentación está basado en un método continuo, en el cual se hace pasar una mezcla de N<sub>2</sub>/He al 30% a la temperatura de adsorción de -195 °C (temperatura del baño de N<sub>2</sub> líquido), y la cantidad adsorbida se mide con una celda de conductividad térmica. Sustituyendo en la ecuación los valores de:

No=6.023 E23 molec/mol. A=16.2 E-20 m<sup>2</sup>/molec. Po=995 mmHg.

P=175 mmHg y  $V=22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$

y corrigiendo la lectura de volumen a condiciones estándar, la ecuación 8 queda como:

$$S = 2.4 * V$$

Finalmente, para obtener el área superficial por gramo de catalizador (Sg), sólo se divide el resultado por la cantidad de muestra utilizada en la prueba.

### 2.9.2 Acidez superficial.

El método de Benesi<sup>(16)</sup> es generalmente usado para medir el número y la fuerza de los sitios ácidos en un sólido, pero es de difícil aplicación en sólidos, especialmente si éstos son poco ácidos. Ruby Cid<sup>(17)</sup> reporta el uso del método potenciométrico también para este fin, método usado en la técnica experimental. El sistema en éste método consiste de un sólido disperso en una solución no acuosa, que es valorada con una solución de una amina en el mismo solvente no acuoso. La variación del potencial del electrodo es una función del sistema en el que se encuentra inmerso el electrodo.

La solución valorante es la n-Butilamina en acetonitrilo y la valoración es seguida con un pH-metro y un electrodo combinado de vidrio y Ag/AgCl.

Tanto el área superficial como la acidez superficial es caracterizada para cada catalizador preparado, y se estudia su influencia en la actividad catalítica.

### 2.10 Proceso industrial de la hidrodesulfuración

Los procesos industriales de hidrodesulfuración más comunes son del tipo de lecho fijo. Esta preferencia se debe a la simplicidad de su operación y tiempos de operación mayores que en

otros tipos (ejm. lecho fluidizado), aunque éste tiempo decrece cuando se trabaja con un catalizador muy eficiente. Se han usado también los procesos de fluidización por la ventaja de una sencilla regeneración, pero presenta el inconveniente de requerir la carga vaporizada para permitir la fluidización.

En el proceso Shell, la carga y el H<sub>2</sub> recirculado se precalientan con los efluentes del reactor. El reactor consta de varios lechos de catalizador, y su número depende del contenido de azufre de la carga, la actividad del catalizador y el grado de eliminación deseado. Se puede tener cargas entre los lechos del catalizador debido al carácter exotérmico de la reacción. El producto es luego enfriado y pasa a un tanque separador. La fase gas, rica aún en hidrógeno es reciclada, mientras que el líquido se flashea en un tanque para eliminar el H<sub>2</sub>S y materiales ligeros disueltos en el producto.

En el proceso Autofining, su característica distintiva es que su temperatura y presión de operación es tal, que se produce la deshidrogenación de los naftalenos, obteniéndose de ésta forma, el H<sub>2</sub> requerido para la hidrodeshulfuración, y como el H<sub>2</sub> es producido en una cantidad mayor al consumido, este exceso es sacado del proceso.

El proceso se inicia con la deshidrogenación de los naftalenos a 1 atmósfera de presión, y cuando se alcanza la presión de H<sub>2</sub> necesaria para la hidrodeshulfuración (13 a 36 atm.) se alimenta el aceite al reactor.

Las condiciones en el proceso de hidrodeshulfuración varían según el rango de ebullición de la fracción a procesar, el tipo de carga, el catalizador a emplear y el grado de desulfuración deseado; pero en general se tienen las siguientes variables a controlar en el proceso y su efecto en la hidrodeshulfuración.

- Un incremento en la temperatura mejora la desulfuración, pero se debe prevenir el hidrocracking, por lo que la temperatura máxima es 450 °C.
- El efecto global de las reacciones es exotérmico si se tiene

elevadas temperaturas y poca deshidrogenación de naftas (reacción endotérmica). Esta exotermicidad es acentuada al presentarse la saturación de olefinas y el hidrocracking (reacciones exotérmicas). A bajas presiones de operación y gran deshidrogenación de naftas (como en el proceso Autofinishing), el efecto global por reacción es isotérmico.

- Al mejorarse la desulfuración se incrementa la presión total o la presión parcial de hidrógeno.
- Al variar la velocidad espacial del líquido, varía el tiempo de contacto. Un decremento en el tiempo de contacto a una alta velocidad espacial, resulta en una pobre desulfuración.
- Incrementando la relación Hz/Hidrocarburo, a una velocidad espacial del líquido constante, disminuye el tiempo de contacto del gas, y la desulfuración puede mejorar por una mayor presión de Hz, o disminuir por tener un menor tiempo de contacto.

Otros factores en la hidrodesulfuración son la relación de recirculación de Hz y la pureza de la recirculación.

Dado que los flujos de gas generalmente empleados son altos, se logra una adecuada desulfuración de muchos destilados a relaciones de recirculación de 7 a 30 m<sup>3</sup>/barril, pero para las fracciones pesadas los valores de recirculación van desde los 70 hasta los 120 m<sup>3</sup>/barril, esto es para asegurar la solubilidad del Hz en el hidrocarburo y su llegada a la superficie del catalizador.

El grado de pureza del gas recirculado depende del grado de desulfuración, de la presión total y la velocidad espacial. Las impurezas presentes pueden ser el H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> producidos por la reducción de los compuestos de oxígeno y nitrógeno, además del H<sub>2</sub>S de la desulfuración. Todas estas impurezas son controladas en la purga del gas reciclado.

### CAPITULO III

En este capítulo se describe el trabajo experimental.

El trabajo experimental consistió en:

La preparación de los soportes mixtos a distintas relaciones de alúmina y titania elaborados por dos métodos (Sol-gel y mezclas mecánicas).

La obtención de catalizadores de Molibdeno y Níquel-Molibdeno por impregnación sucesiva incipiente sobre los soportes elaborados.

La caracterización superficial de soportes y catalizadores, y las pruebas de actividad de los catalizadores elaborados.

### 3.1 Preparación de soportes

#### 3.1.1 Método Sol-Gel

El procedimiento experimental usado para la preparación de los soportes catalíticos a partir de los isopropóxidos de Aluminio (marca Aldrich) e isopropóxido de Titanio (marca Aldrich) se muestra esquemáticamente en la figura 3.1.

#### Mezcla de alcóxidos

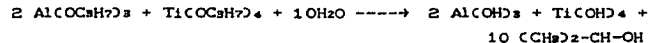
El Isopropóxido de Aluminio (sólido) se muele y disuelve en 400 ml de alcohol n-propílico (para preparar 3 g. de soporte) con agitación de 1 hr.. El Isopropóxido de Titanio (líquido) es agregado en la proporción requerida por el soporte mixto a preparar, y se deja con agitación vigorosa durante 8 hrs.. Para la formación de los soportes mixtos a distintas relaciones molares de Alúmina y Titania se utilizó la siguiente relación:

$$R = \frac{\text{TiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2}$$

teniendo R valores de: 0 (Alúmina pura), 0.18, 0.35, 0.8, 1.0 (Titania pura). Las memorias de los cálculos hechos para las cantidades de los alcóxidos correspondientes para las distintas relaciones molares se anexan en el apéndice A.

#### Hidrólisis

Al agregar el agua desmineralizada gota a gota (con un exceso de 17 veces la estequiométrica) se forma la fase sol con los hidróxidos correspondientes (dispersión coloidal en un medio continuo). La reacción llevada a cabo es la siguiente:



#### Polimerización

La fase Gel, formada por la polimerización de los hidróxidos

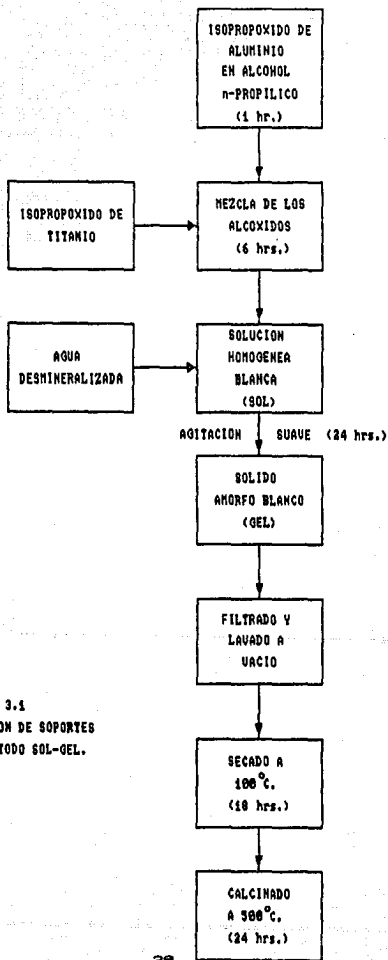


FIG. 3.1  
PREPARACION DE SOPORTES  
POR EL METODO SOL-GEL.



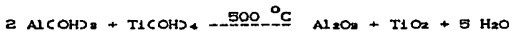
correspondientes, se favorece con una agitación lenta durante 24 hrs., con el consecuente aumento en la viscosidad de la mezcla.

#### Secado

El Gel formado es filtrado a vacío hasta sequedad para eliminar el alcohol y el agua; se lava con agua destilada caliente a 70 °C y se seca en una estufa de convección de aire a 100 °C durante 24 hrs.

#### Calcinado

El precipitado seco se muele a polvo fino y se calcina a 500 °C durante 24 hrs., con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Esta lenta velocidad de calentamiento es para evitar quemar los orgánicos, que es el medio en el cual se lleva a cabo la reacción; evitar el crecimiento de los granos y la eliminación del agua y sustancias orgánicas que hubiesen quedado. El producto así obtenido son los óxidos mixtos del Aluminio y Titanio según la reacción siguiente:



#### 3.1.2 Mezclas mecánicas

Este método consiste solamente, como su nombre lo indica, en la mezcla del óxido de Aluminio (Alúmina) y el óxido de Titanio (Titania). La alúmina utilizada para estas mezclas mecánicas fué preparada por el método Sol-Gel con un área de 200 m<sup>2</sup>/g, mientras que la Titania poseía un área de 80 m<sup>2</sup>/g.

#### 3.2 Preparación de catalizadores

El método para la impregnación del catalizador Molibdeno y el promotor Níquel fué el de impregnaciones sucesivas. El esquema general de la técnica usada se muestra en la figura 3.2.

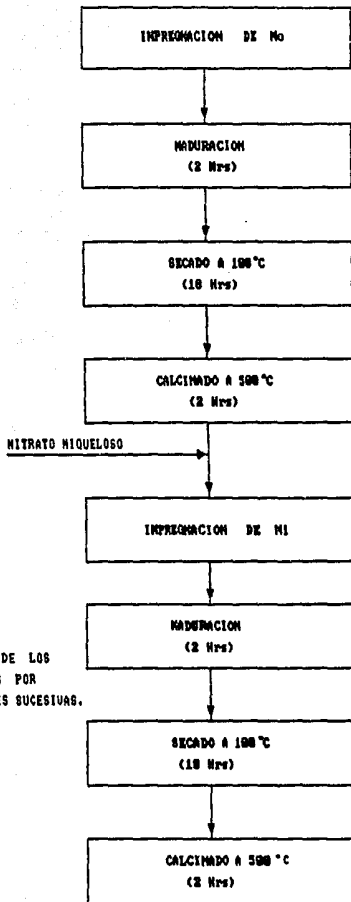


FIG. 3.2  
PREPARACION DE LOS  
CATALIZADORES POR  
IMPREGNACIONES SUCESIVAS.

### 3.2.1 Impregnación de Molibdeno

#### Impregnación

La cantidad de catalizador a impregnar fué la calculada para lograr una carga de 2.8 átomos de Molibdeno / nm<sup>2</sup>, con el área superficial del soporte y su volumen de poro. La solución se preparó a partir del Heptamolibdato de Amonio disuelto en agua desmineralizada. Las memorias de cálculo se anexan en el apéndice B.

#### Maduración y secado

El soporte impregnado con Molibdeno se deja reposar durante 2 hrs y se seca en una estufa de convección de aire durante 18 hrs.

#### Calcinación

El soporte después de su secado se calcina en una mufla a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. hasta llegar a 500 °C durante 2 hrs., con el fin de formar el óxido de Molibdeno, precursor del sulfuro metálico, catalizador en la reacción de hidrodesulfuración.

### 3.2.2 Impregnación de Níquel

Para la impregnación del Níquel se sigue el mismo procedimiento anterior, usándose una solución de nitrato níqueloso. La cantidad de Níquel a impregnar se obtuvo de la relación atómica con el Molibdeno establecida como:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.3$$

Las memorias de cálculo para la impregnación del Níquel se encuentran en el apéndice B.

### 3.3 Caracterización de soportes y catalizadores

Tanto los soportes preparados como los catalizadores fueron caracterizados en su área superficial, máxima fuerza de acidez y

número total de sitios ácidos.

### 3.3.1 Area superficial

La medición del área superficial fué hecha en un equipo PulseChemisorb 2700 (Micromeritics) por la adsorción física de una mezcla de  $N_2$  en He al 30% en un baño de nitrógeno líquido. El equipo se basa en la medición del área superficial con un solo punto de la isoterma de adsorción.

Los pasos para la medición del área son:

- Calibración: el equipo se calibra con la inyección de 1 ml de  $N_2$  gaseoso que corresponde a una adsorción de un área de  $2.4 \text{ m}^2$  en las condiciones de trabajo.
- Preparación de la muestra: La muestra para medición se coloca en un tubo en U en una cantidad suficiente para tener lecturas en el equipo de entre 25 a  $30 \text{ m}^2$ .
- Desgasificación: Se desgasifica por calentamiento a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.
- Medición: La muestra ya desgasificada es puesta en un baño de  $N_2$  líquido ( $-195^\circ\text{C}$ ) y se hace pasar una mezcla gaseosa de  $N_2$  en He seco al 30% a un flujo constante de 14 ml para la adsorción física, mientras que en la desorción se pone el tubo en U en un baño de agua a temperatura ambiente. Cuando ambas mediciones son cercanas, se toma el valor de la desorción para los cálculos. La muestra se saca y pesa para obtener el área superficial por gramo de muestra.

### 3.3.2 Acidez superficial

En éste punto se midió con la técnica potenciométrica, de Rubi Cid y Gina Pecci, la Máxima fuerza ácida (MFA) y el Número total de sitios ácidos (NTSA). Se usó aquí un electrodo combinado de Ag/AgCl/vidrio y un pH-metro digital Philips.

La muestra se pone a secar en una estufa para eliminar el agua, se pesa 0.15g. del soporte o catalizador a caracterizar y se agregan 50 ml de acetonitrilo; se agrega además 0.2 ml de una

solución de n-butilamina en acetonitrilo 0.025 M. CNBTAD, y se deja con agitación durante 3 hrs. El electrodo es introducido cuando han transcurrido 2 hrs. para lograr una estabilización en la medición inicial, que es la máxima fuerza de acidez.

La suspensión así, es titulada con la n-butilamina 0.025 M agregando 0.2 ml cada 2 min. hasta que no se observa ningún cambio en la lectura del pH-metro. Los miliequivalentes por gramo gastados en la valoración representan el número total de sitios ácidos.

En la figura 3.3 se da una curva típica de valoración potenciométrica.

### 3.4 Activación del catalizador y prueba de actividad

Los catalizadores, antes de ser sometidos a la reacción prueba con tiofeno, requieren ser activados para dar lugar a la especie catalítica que es el sulfuro metálico. Para lograr ésto se usó el sistema esquematizado en la figura 3.4.

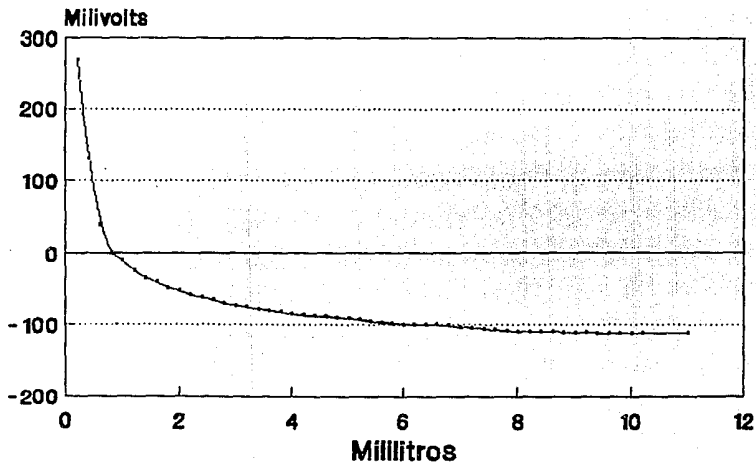
El reactor de lecho fijo es cargado con 0.1 g. del catalizador en las pruebas del catalizador molibdeno, mientras que para el NiMo fué de 0.05 g. debido a su mayor actividad. Estas cantidades hacen que el reactor se comporte como un reactor diferencial; ya que no alcanza conversiones mayores del 20%, y se evitan problemas de transferencia de masa.

El reactor es llevado a la temperatura de sulfuración de 400 °C con un calentamiento lento y haciendo pasar en su interior una corriente de Nitrógeno. Alcanzado los 400 °C se hace pasar la mezcla de H<sub>2</sub>S en H<sub>2</sub> al 10% en Vol. durante 4 hrs. El flujo se fijó con un controlador automático.

Después de la activación el reactor es llevado a la temperatura de prueba de actividad. Las temperaturas trabajadas fueron de 300 a 380 °C para los catalizadores de Molibdeno, y de 240 a 300 °C para los catalizadores NiMo.

Establecida la temperatura se desvía el flujo por fuera del reactor, se encienden los reóstatos para evitar los puntos fríos

# ACIDEZ SUPERFICIAL



— Mo R 0.8 SOL-GEL

FIG. 3.3

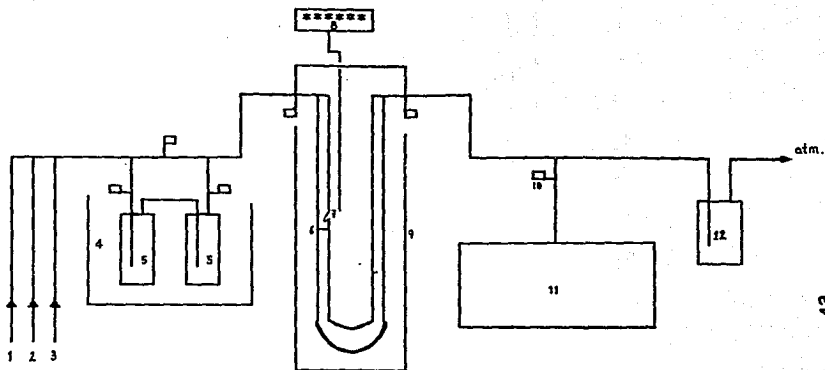


FIG 3.4

1 ENTRADA DE  $H_2$  GASEOSO

2 ENTRADA DE  $H_2S$  GASEOSO

3 ENTRADA DE  $H_2S$  GASEOSO

4 BANO DE NIELO

5 SATURADORES DE HIOFENO EN SERIE

6 PLATO POROSO DEL REACTOR

7 TERMOPOSO DE MEDICION DE TEMP.

8 MEDIDOR Y CONTROLADOR DE TEMP.

9 HORNO DEL REACTOR

10 TOMA DE MUESTRA DE REACCION

11 CROMATOGRAFO DE GASES

12 LAVADO DE GASES EN SOL. DE SOSA.

en el sistema y se hace pasar el gas reactivo. Este gas se compone de una mezcla saturada de Tiofeno en Hidrógeno a 2 °C. Esto se logra con dos saturadores en serie en baño de hielo.

Esta mezcla es analizada antes de alimentarse al reactor para comprobar que no existan fugas en el sistema, puntos fríos u otros problemas que alteren el estado estable del reactor. Los análisis se hace con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Sigma 3B con una columna OV-17 unido a un integrador automático Perkin Elmer LCI-100.

Alcanzado el estado estable del sistema se pasa la mezcla de Tiofeno-Hidrógeno por el reactor y se toman muestras del producto cada 10 min. hasta la estabilización del catalizador en una conversión final.

La figura 3.5 es una curva típica de desactivación para un catalizador de Molibdeno y la figura 3.6 es la de un catalizador de Niquel-Molibdeno, donde se muestran las curvas para las tres diferentes temperaturas de operación.



# CURVA DE DESACTIVACION

Mo 0.35 SG A 300 °C

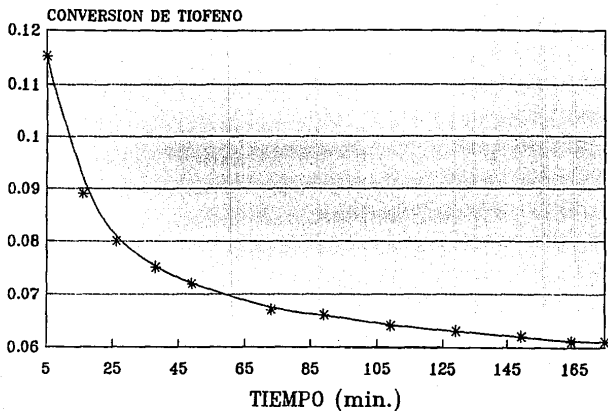


FIG. 3.5

# CURVA DE DESACTIVACION NiMo 0.8 MM

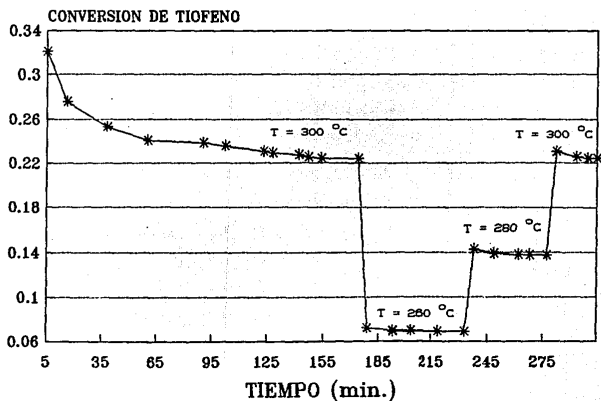


FIG. 3.6

## CAPITULO IV

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en:

- Area superficial
- Acidez superficial
  - Máxima fuerza ácida
  - Número total de sitios ácidos
  - Densidad de sitios ácidos
- Actividad catalítica
  - Velocidad de reacción
  - Actividad relativa
  - Velocidad de reacción específica

## RESULTADOS Y SU DISCUSION

### 4.1 Area superficial

Los resultados se muestran para su comparación en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3. En cada figura se compara el efecto del método de preparación, Sol-Gel (SG) y Mezclas mecánicas (MMD), y de la fracción molar de titanía (R).

Con el método SG (tanto en los soportes como en los catalizadores preparados a partir de éstos) se obtuvo una mayor área superficial que con la MM de los óxidos simples, presentando la mayor diferencia por el método de preparación en los soportes (entre el doble y el triple). Después de la impregnación, ésta diferencia por el método de preparación se redujo.

Al impregnar el Mo el área disminuye (figura 4.4), debido a que el Mo tapa los poros pequeños. Esto se puede estimar calculando los radios promedios de poro ( $\lambda$ ). Por ejemplo, para SG, los soportes mixtos tienen aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g de área superficial (Sg) y para los catalizadores de Molibdeno sobre estos soportes se obtiene aproximadamente 180 m<sup>2</sup>/g. Por otro lado el  $\lambda$  es:

$$\lambda = 2 Vg / Sg$$

y para un valor obtenido de Vg (Volumen total de poros por gramo) de Vg=0.7 cc/g se obtiene un radio de poro de 46 Å para los soportes, y de 77 Å para los catalizadores de Molibdeno. Con estas estimaciones se puede observar que la distribución de tamaños de poros se ve incrementada.

Al impregnar el Ni, no se observa un cambio apreciable en el área superficial. Esto se puede explicar debido a que el Níquel se intercala en los cristales de Molibdeno sin modificar apreciablemente la estructura del soporte.

La disminución del área por impregnación es mayor en los soportes elaborados por el método SG, debido a que éstos contienen una mayor estructura microporosa.

La diferencia en el grado de disminución del área por

## AREA SUPERFICIAL Sg

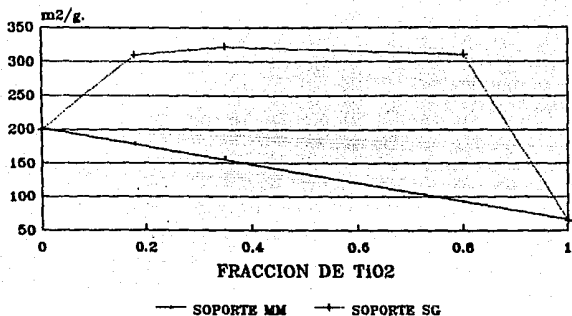


FIG. 4.1

## AREA SUPERFICIAL Sg

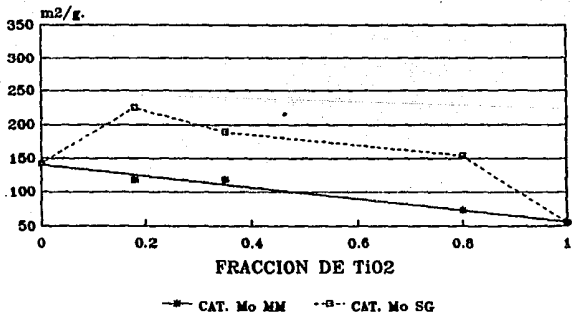


FIG. 4.2

## AREA SUPERFICIAL Sg

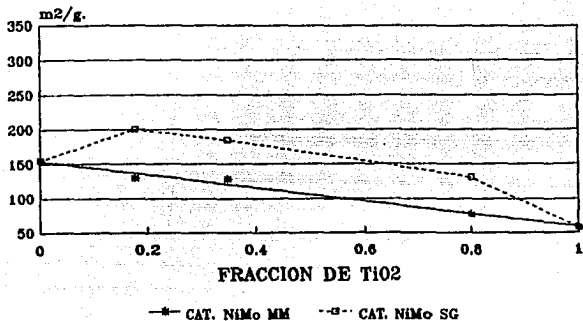


FIG. 4.3

## AREA SUPERFICIAL Sg

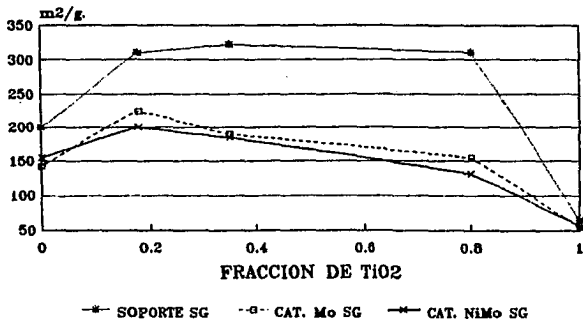


FIG. 4.4

impregnación a distintas relaciones de alúmina-titania, es debido quizá a la diferencia en los tamaños de poros, siendo mayores en la relación  $R=0.18$ , por lo que una menor cantidad de poros son tapados en la impregnación. Lo anterior produce una curva en los catalizadores SG con un máximo en la relación  $R=0.18$ .

Finalmente, podemos observar que las MM proporcionan un área superficial proporcional al contenido de cada uno de los óxidos simples.

## 4.2 Acidez superficial

### 4.2.1 Máxima fuerza ácida

Los resultados se muestran en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7; y al igual que en el área superficial, se pueden ver los efectos del método de preparación y la relación de alúmina-titania.

La máxima fuerza ácida (MFA) obtenida en los soportes y catalizadores SG es mayor que los obtenidos en las MM; por lo que se tienen sitios con un mayor carácter ácido.

En el método SG, al variar la relación alúmina-titania, se presenta un máximo en  $R=0.8$  (con un mayor contenido de titania); esto es debido tal vez al arreglo de la alúmina con la titania, mientras que el comportamiento de las MM es casi lineal.

En la figura 4.8 se observa cómo se modifica la MFA al impregnar. La MFA aumenta, al impregnar el Mo, mientras que al impregnar el Ni, esta no se ve modificada apreciablemente, lo cual se puede explicar si los sitios no son modificados al impregnar el Ni. En el primer caso la MFA es debida al soporte y para los catalizadores está definida por el Mo.

### 4.2.2 Número total de sitios ácidos CNTSA

Los resultados se presentan en las figuras 4.9, 4.10, y 4.11

De estas se puede observar que la acidez total está dada por

# MAXIMA FUERZA ACIDA MFA

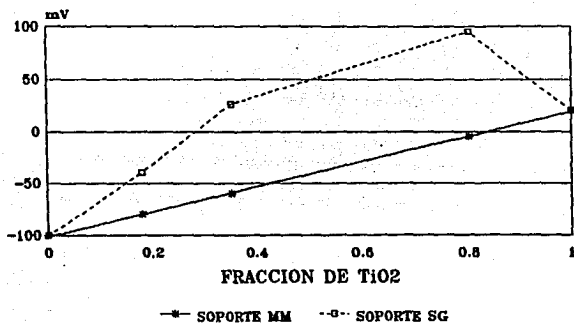


FIG. 4.5

# MAXIMA FUERZA ACIDA MFA

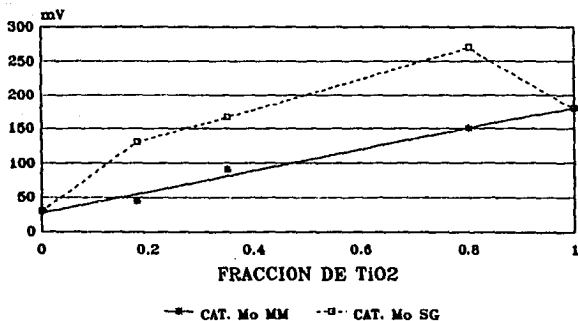


FIG. 4.6



## MAXIMA FUERZA ACIDA MFA

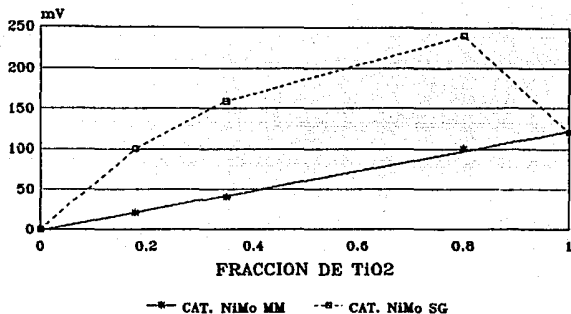


FIG. 4.7

## MAXIMA FUERZA ACIDA MFA

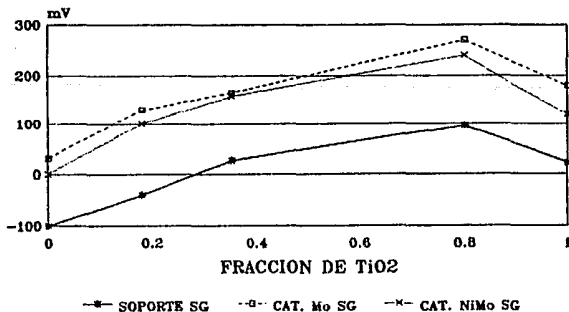


FIG. 4.8

## No. TOTAL DE SITIOS ACIDOS NTSA

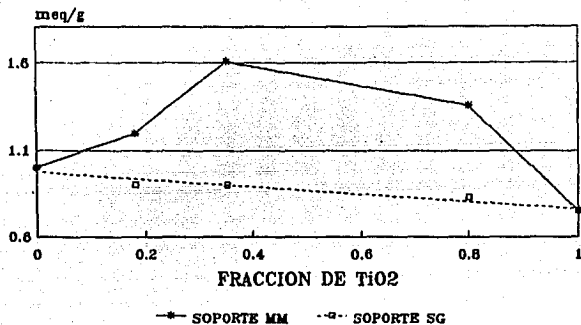


FIG. 4.9

## No. TOTAL DE SITIOS ACIDOS NTSA

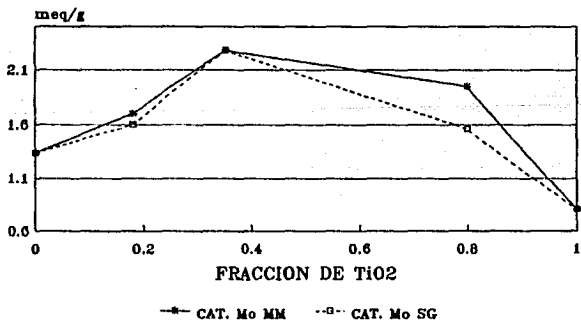


FIG. 4.10

# No. TOTAL DE SITIOS ACIDOS NTSA

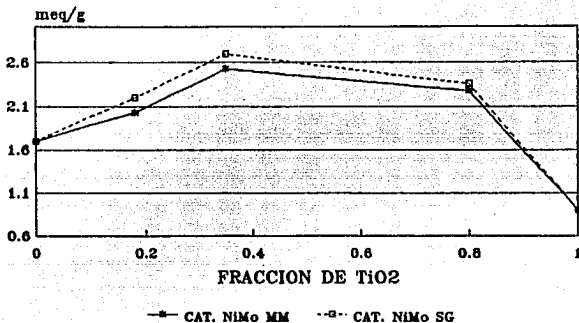


FIG. 4.11

# DENSIDAD DE SITIOS ACIDOS DSA

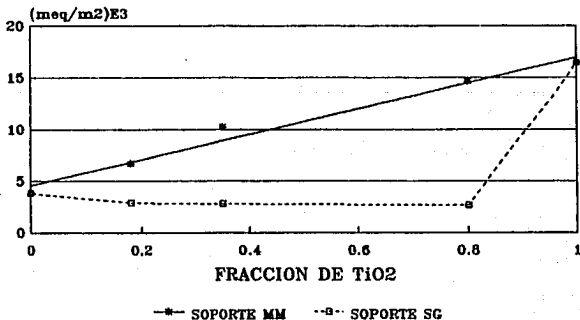


FIG. 4.12

el catalizador (fig. 4.10 y 4.11) y no hay diferencia apreciable debida al soporte. En el caso del soporte sí se observa una diferencia importante en el método de preparación (fig. 4.9).

En la figura 4.12 se presenta la acidez total por unidad de superficie (densidad de sitios ácidos DSA) para los soportes y esta se obtiene de la relación entre el número total de sitios ácidos (NTSA) y el área superficial (Sg). En esta gráfica se observa que la titania presenta una mayor acidez en menor área.

#### 4.3 Actividad catalítica

##### 4.3.1 Velocidad de reacción

Los resultados obtenidos de velocidades de reacción (RA) se muestran en la tabla 4.1 junto con el efecto del promotor calculado, a 300 °C, como la RA para NiMo entre la RA para Mo. Las figuras 4.13 y 4.14 son gráficas típicas de RA para los catalizadores Mo y NiMo.

Los cálculos para su obtención se presentan en el apéndice C junto con las gráficas de Arrhenius y resultados de energía de activación.

Los resultados muestran una velocidad de hidrodesulfuración del tiofeno mayor en los catalizadores sobre los soportes obtenidos por el método SG, que en los de MM. Además se observa en los catalizadores Mo sobre MM una relación lineal con la fracción de titania, obteniéndose una mayor velocidad al aumentar la fracción de titania.

El efecto promotor obtenido fué aproximadamente de 9 veces, no importando el método de preparación.

##### 4.3.2 Actividad relativa y velocidad de reacción específica ("Turnover")

Para comparar los valores de actividad para los diferentes catalizadores en función del soporte utilizado, se define la

**VELOCIDADES DE REACCION PARA Mo/R  
R<sub>0</sub> (mol tiofeno/seg.g.de catal.)**

T (°C)	Mo0.0	Mo0.18		Mo0.35		Mo0.80		Mo1.0
	SG	SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG
300	2.11	3.64	2.35	2.95	2.35	3.13	2.55	2.68
320	3.12	5.16	3.42	4.40	3.48	4.66	3.79	3.84
340	4.58	7.58	4.85	6.41	4.79	6.78	5.58	6.88

**VELOCIDADES DE REACCION PARA NiMo/R  
R<sub>0</sub> (mol tiofeno/seg.g.de catal.)**

T (°C)	NiMo0.0	NiMo0.18		NiMo0.35		NiMo0.80		NiMo1.0
	SG	SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG
260	4.23	9.3	7.3	8.2	6.1	8.6	5.7	7.1
280	7.95	16.8	13.2	14.7	12.1	15.84	11.8	12.9
300	17.1	27.3	23.6	26.1	23.7	28.2	24.8	22.6

**EFEECTO PROMOTOR**

8.1	7.5	18.8	8.8	18.1	9.8	9.4	8.7
-----	-----	------	-----	------	-----	-----	-----

**TABLA 4.1 VELOCIDADES DE REACCION Y EFECTO PROMOTOR.**

# VELOCIDAD DE REACCION (Mo)

RA (mol tiofeno/seg.g cat.)

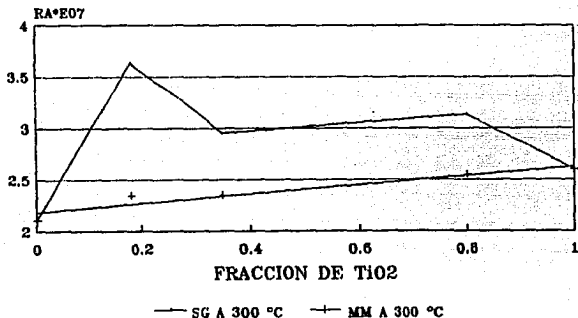


FIG. 4.13

# VEL. DE REACCION (NiMo)

RA (mol tiofeno/seg.g cat.)

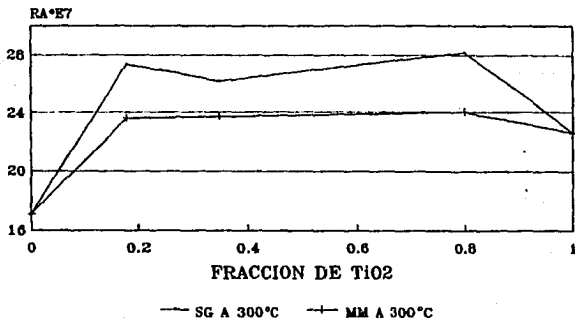


FIG. 4.14

actividad relativa como la RA de cada catalizador entre la RA menor obtenida. Tanto para los catalizadores de Mo como de NiMo la menor RA se obtiene cuando estos se soportan sobre alúmina. Los resultados de actividad relativa se presentan en la tabla 4.2

En esta tabla se puede comparar el efecto de la fracción de titanía. El catalizador con mayor actividad es el soportado sobre la fracción 0.18 elaborado por el método SG.

También en esta tabla se observa nuevamente la mayor actividad para los catalizadores sobre soportes SG que sobre las MM.

Como los soportes presentan diferentes áreas superficiales, se hace una comparación de las distintas velocidades de reacción por superficie del catalizador (turnover). Esto se logra al dividir la RA por su área superficial (Sg). Los resultados se presentan en la tabla 4.3 y las figuras 4.15 y 4.16 son gráficas típicas.

Para los catalizadores sobre soportes SG se tiene la secuencia de actividad de:  $TiO_2$  > soportes mixtos  $\approx Al_2O_3$

En los catalizadores sobre las MM se tiene un comportamiento proporcional a la fracción de titanía.

Este comportamiento en la actividad es parecido al de la DSA del soporte (fig. 4.12), lo que indica que una alta DSA favorece la actividad catalítica, posiblemente porque favorece una mejor dispersión del catalizador.

## ACTIVIDAD RELATIVA PARA Mo/R

T(°C)	Mo0.0		Mo0.18		Mo0.35		Mo0.80		Mo1.0
	SG		SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG
300	1.0		1.7	1.1	1.4	1.1	1.5	1.2	1.2
320	1.0		1.7	1.1	1.4	1.1	1.5	1.2	1.2
340	1.0		1.7	1.1	1.4	1.1	1.5	1.2	1.3

## ACTIVIDAD RELATIVA PARA NiMo/R

T(°C)	NiMo0.0		NiMo0.18		NiMo0.35		NiMo0.80		NiMo1.0
	SG		SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG
260	1.0		2.2	1.7	1.9	1.4	2.0	1.3	1.7
280	1.0		2.0	1.7	1.8	1.5	2.0	1.5	1.6
300	1.0		1.6	1.4	1.5	1.4	1.6	1.4	1.3

TABLA 4.2 ACTIVIDAD RELATIVA DE REACCION CON  
RESPECTO AL CATALIZADOR R 0.0



**VELOCIDAD DE REACCION PARA Mo/R**  
**R\*E04 (molec. tiofeno/seg.at. Mo)**

T(°C)	Mo0.0		Mo0.18		Mo0.35		Mo0.80		Mo1.0
	SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG
300	3.28		3.48	4.28	3.36	4.28	4.37	7.51	18.2
320	4.73		4.93	6.23	5.81	6.19	6.51	11.2	15.8
340	6.82		7.17	8.84	7.29	8.73	9.47	16.2	23.5

**VELOCIDAD DE REACCION PARA NiMo/R**  
**R\*E04 (molec. tiofeno/seg.at. Mo)**

T(°C)	NiMo0.0		NiMo0.18		NiMo0.35		NiMo0.80		NiMo1.0
	SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG	MM	SG
260	5.9		18.8	12.2	9.6	18.2	14.1	15.9	26.3
280	17.2		17.2	22.8	17.2	28.3	26.8	32.9	47.9
300	23.7		29.4	39.4	30.5	39.8	46.3	67.8	83.2

**TABLA 4.3 VELOCIDADES DE REACCION DEL Mo Y NiMo EN moleco tiof./seg. at.Mo (TURNOVER)**

# TURNOVER (CAT. Mo)

(molec.tiof/seg.at.Mo)

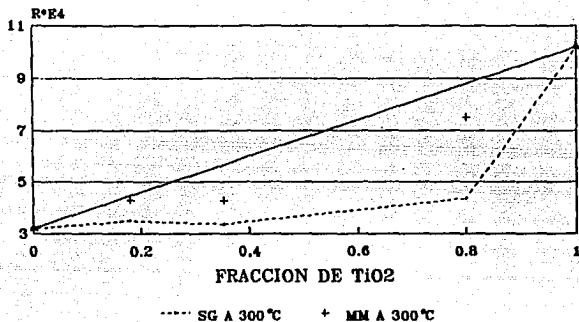


FIG. 4.15

# TURNOVER (CAT. NiMo)

(molec.tiof/seg.at.Mo)

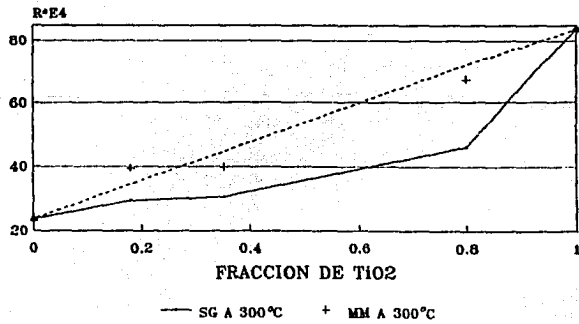


FIG. 4.16  
82

CAPITULO V  
CONCLUSIONES

- 1.- Los óxidos mixtos obtenidos por el método Sol-Gel presentan mejores características superficiales que las mezclas mecánicas, mayor área superficial y mayor acidez, características deseables en un soporte catalítico para hidrotratamiento.
- 2.- Los catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos Sol-Gel presenta una mayor actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de Tiofeno que los catalizadores soportados sobre los óxidos simples ( $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ ).
- 3.- Para los catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre un óxido mixto con alto contenido de alúmina ( $R = 0.18$ ) se obtiene la mayor actividad catalítica, superior a la obtenida sólo para la alúmina o titanía.
- 4.- En general los óxidos mixtos obtenidos por mezclas mecánicas y sus correspondientes catalizadores, presentan características superficiales y actividad catalítica equivalente a la contribución de la  $Al_2O_3$  más la de  $TiO_2$  solamente.
- 5.- Resultados anteriores para estos catalizadores sobre soportes comerciales (óxidos simples), muestran una mayor actividad catalítica para Titanía respecto a la Alúmina, atribuible a una mejor dispersión del catalizador sobre la Titanía, la cual puede ser debida a una mayor densidad de sitios ácidos disponibles durante la impregnación del catalizador. Observándose en este caso una similitud entre la actividad y la acidez de los diferentes soportes catalíticos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

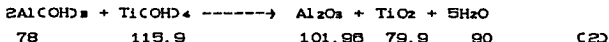
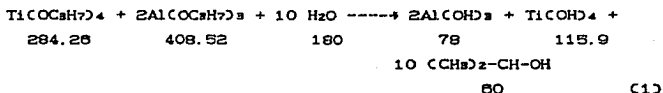
- 1.- Lahiri, C.R. and Nandi, P.N., Hydrogenolysis of sulfur compounds in Petroleum hydrocarbons, Prasada, R.T., "Advances in catalysis science and technology"
- 2.- Thompson, C.J., et. al., API proyect 48, *Oil Gas J.*, 53, 28, (1954)
- 3.- McKinley, J. B., "Catalysis", Emmett, P.H., Vol. V., Reinhold, Nueva York 1957
- 4.- Elgin, J.C., *Ind. Eng. Chem.*, 22, 1290 (1930)
- 5.- Komareusky, V.I. and Knaggs, E.A., *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1414 (1951).
- 6.- Ishiguro, K. et. al., *J. Catal.*, 123, 523 (1990).
- 7.- Zhaobin, W. et. al., *App. Catal.*, 75, 179 (1991).
- 8.- Casagrande, R.M. et. al., *Ind. Eng. Chem.*, 47, 744 (1955).
- 9.- Meerbott, W.K. and Hinds, G.P., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 47, 749 (1955).
- 10.- Mills, G.A., Boedeker, E.R. and Oblad, A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1554 (1950).
- 11.- Mills, G.A., *Ind. Eng. Chem.*, 42, 182 (1950).
- 12.- Shimada, H. et. al., *J. Catal.*, 110, 275 (1988).
- 13.- Llamias, F.J. et. al., *App. Catal.*, 8, 335 (1983).
- 14.- Nava Mendoza R., Tesis de Lic., Fac. Q., UNAM, (1990).
- 15.- Byrns, A.C., Bradley, W.E. and Lee, M.W., *Ind. Eng. Chem.*, 35, 1180 (1943).
- 16.- Benesi, H.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5490 (1956).
- 17.- Cid, R. and Pecchi, G., *App. Catal.*, 14, 15 (1985).
- 18.- Sanchez Morril, S., Memorias del III Simposium de Ingenieria Química, U.V., Coatzacoalcos, Ver., Mayo (1991).
- 19.- Smith, J.M., "Ingenieria de la cinética química", CECSA. México (1983).
- 20.- Blanco, J. y Linarte, R., "Catálisis", Trillas, México (1978).

APENDICE A

Cálculos para la preparación de los soportes

Las cantidades a utilizar son obtenidas de acuerdo a la relación molar a utilizar (R).

Las cantidades escritas abajo de la sustancia es la cantidad estequiométrica en gramos.



$$\text{Peso Soporte} = n \text{TiO}_2 * \text{P.M TiO}_2 + n \text{Al}_2\text{O}_3 * \text{P.M Al}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

$$R = \frac{n\text{TiO}_2}{n\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{TiO}_2} \quad (4)$$

donde: n TiO<sub>2</sub> y n Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son las cantidades en moles de titania y alúmina respectivamente. P.M.TiO<sub>2</sub> y P.M. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los pesos moleculares de la alúmina y la titania.

Para preparar 2 g. de soporte de la relación R = 0.35 se resuelve simultáneamente las ecuaciones (3) y (4), y se obtiene: 0.007428 mol de TiO<sub>2</sub> y 0.01379 mol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que corresponden a 0.5935 g y 1.4065 g respectivamente.

De la relación en las reacciones (1) y (2) obtenemos las cantidades de isopropóxido de aluminio (IPA) e isopropóxido de titanio (IPT). La tabla A.1 muestra las cantidades usadas de IPA e IPT para cada relación.

RELACION	TABLA A.1		
	g. IPT	g. IPA	g. SOPORTE
0.48	1.0432	6.8286	2.0
0.35	2.1120	5.6335	2.0
0.30	5.3952	1.9364	2.0

## APENDICE B

### Cálculo para la preparación de catalizadores de Molibdeno y Níquel-Molibdeno

#### Impregnación del Molibdeno

Para obtener la cantidad necesaria de Heptamolibdato de amonio (HMA) a impregnar se tomaron los datos de área superficial (Sg) y volumen de poro del soporte (Vp), para hacer una monocapa de Molibdeno en la superficie del soporte.

El área que ocupa 2.8 átomos de Molibdeno (at.Mo) es de  $1 \text{ nm}^2$ , por lo tanto:

$$2.8 \frac{\text{at.Mo}}{\text{nm}^2} \times Sg \frac{\text{m}^2}{\text{g}} = \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} \times \frac{10^3 \text{ mmol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ at.Mo}} = \frac{\text{mmol Mo}}{\text{g.Sop.}}$$

Esta cantidad en mmol Mo/g sop. debe estar en un volumen tal, que todo sea impregnado en un gramo de catalizador, lo que se denomina el volumen de poros del catalizador, que fué aproximadamente constante e igual a 0.5 ml/g. sop. De aquí sale la concentración de la solución a preparar (Cmo):

$$\frac{\text{mmol Mo}}{\text{g sop.}} \times \frac{1 \text{ g}}{\text{Vp. ml}} = \frac{\text{mmol Mo}}{\text{ml}} = Cmo$$

Se prepara la solución en un matraz aforado de 5 ml, por lo que la cantidad de Heptamolibdato de amonio (HMA) es de:

$$5 \text{ ml} \times Cmo \frac{\text{mmol Mo}}{\text{ml}} = \frac{1235.86 \text{ mg HMA}}{\text{mmol HMA}} \times \frac{1 \text{ mmol HMA}}{7 \text{ mmol Mo}} = \text{mg. de HMA}$$

#### Impregnación del Níquel

Para la impregnación del Níquel a partir del Nitrato Niqueloso hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) se requiere la relación atómica Níquel-Molibdeno (at.Ni/at.Mo), y la cantidad en átomos de Molibdeno (at.Mo) que se impregnaron en el soporte. La relación de átomos de Níquel por átomo de Molibdeno es de 0.43 at.Ni/at.Mo.

$$2.8 \frac{\text{at. Mo}}{\text{nm}^2} * S_g \frac{\text{m}^2}{\text{g}} * \frac{10^{18} \text{nm}^2}{1 \text{m}^2} * 0.43 \frac{\text{at. Ni}}{\text{at. Mo}} = \frac{\text{at. Ni}}{\text{g. sop.}}$$

los que se convierten a mmol de Niquel, cantidad que debe estar en el volumen de poro (Vp) para que se absorba completamente en el catalizador.

$$\frac{\text{at. Ni}}{\text{g. sop.}} * \frac{10^3 \text{mmol Ni}}{6.023 \times 10^{23} \text{at. Ni}} * \frac{1 \text{g}}{\text{Vp ml}} = \frac{\text{mmol Ni}}{\text{ml}} = \text{CNI}$$

Se preparan también en un matraz aforado de 5 ml, por lo que la cantidad de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  es de:

$$5 \text{ ml} * \text{CNI} \frac{\text{mmol Ni}}{\text{ml}} * 290.82 \frac{\text{mg Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mmol Ni}} = \text{mg Ni}(\text{NO}_3)_2$$

## APENDICE C

Cálculos de velocidad de reacción

Aplicando el balance de materia tenemos:

Entrada - Salida = Consumo por Reacción

$$R_{Ad}W = -dF_A = F_{A0}dX_A$$

donde:

$F_{A0}$  y  $F_A$  es el flujo de entrada y salida al reactor en mmol de A /min. respectivamente.

$R_A$  es la velocidad de reacción en mmol A/g cat. min.

$W$  la masa del catalizador en g.

$X_A$  la conversión a la salida del reactor.

Despejando  $R_A$  de la ecuación anterior, obtenemos:

$$R_A = -\frac{F_{A0}dX_A}{dW}$$

para un reactor diferencial se tiene:

$$R_A = -\frac{F_{A0} * X_A}{W}$$

Esta ecuación, sirve para calcular la velocidad de la reacción a partir de: el flujo de entrada al reactor del reactivo A ( $F_{A0}$ ), la conversión de A ( $X_A$ ) y el peso del catalizador ( $W$ ).

El flujo de alimentación de tiofeno ( $F_{A0}$ ) se calcula de:

$$N = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

$$N_A = \frac{P_A \cdot V}{R \cdot T}$$

$$F_{A0} = -\frac{P_{A0} \cdot Q}{R \cdot T}$$

donde:  $P_{A0}$  es la presión parcial de tiofeno,  $Q$  es el flujo de la mezcla (20 ml/min),  $R$  la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura en °K.  $P_{A0}$  se obtiene de:

$$P_{A0} = Y_T * P_T$$

como:

$$Y_T = \frac{P^{\circ} \text{ Tiofeno}}{P_{\text{total}}}$$



por lo tanto:  $P_{A0} = P^{\circ}_{Tio}$

La Presión de vapor del tiofeno se calcula a la temperatura del baño de hielo (2 °C) con la ecuación de Antoine.

$$\ln p^{\circ} = 16.0243 - \frac{2869.07}{(273-51.6)} = 23.8084$$

Con este valor, junto con los valores de Q, R y T se calcula  $P_{A0}$ , que es constante e igual a  $4.28 * 10^{-7}$ . La ecuación para el cálculo de la velocidad queda entonces como:

$$R_A = (4.28 * 10^{-7}) * \frac{X_A}{W} [=] \frac{\text{gmol Tiofeno}}{\text{s g.cat.}}$$

Cálculos de energía de activación

Para el cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ), se utiliza la ecuación de Arrhenius.

Las figuras C.1 y C.2 muestran las gráficas de Arrhenius de los catalizadores de Mo y NiMo, y los resultados de energía de activación se dan en las Tabla C.1 y C.2

ENERGIAS DE ACTIVACION PARA LOS CATALIZADORES  
DE MOLIBDENO (CAL/MOL)

	RO. O	RO. 18	RO. 25	RO. 50	Ri. O
MM	-----	12652	12431	12418	-----
SG	15370	11785	13547	12402	14580

TABLA C. 1

ENERGIAS DE ACTIVACION PARA LOS CATALIZADORES  
DE NIQUEL-MOLIBDENO (CAL/MOL)

	RO. O	RO. 18	RO. 25	RO. 50	Ri. O
MM	-----	17811	21174	22861	-----
SG	21169	16346	17574	14006	17618

TABLA C. 2

# GRAF. DE ARRHENIUS CAT. DE MOLIBDENO

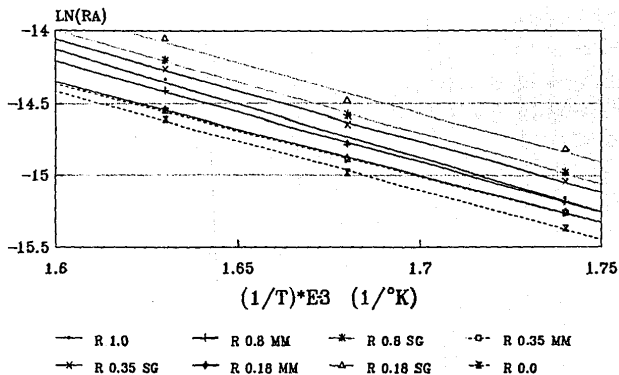


FIG. C.1

# GRAF. DE ARRHENIUS CAT. DE NIQUEL-MOLIBDENO

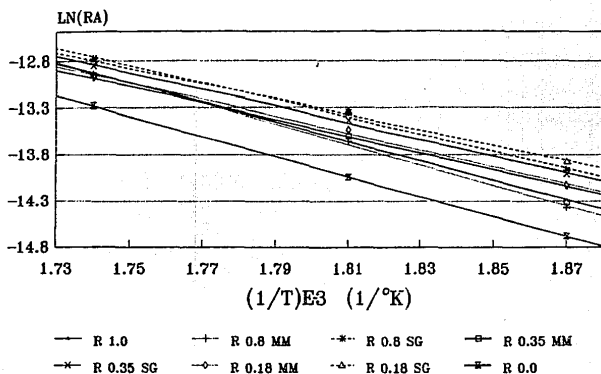


FIG. C.2