

120
MEXICO



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

CUAUTITLAN



CONSTRUCCION Y PUESTA A PUNTO DE UN EQUIPO
DE MEDIDA DE ACTIVIDAD CATALITICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
CORNELIO AMADOR LOPEZ

ASESORES: DR. ADRIAN BENITEZ PATRICIO
M. EN C. LUIS CEDERO CAERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1994



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

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

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.B. - C.

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

Construcción y Puesta a punto de un Equipo

de Medida de Actividad Catalítica

que presenta el pasante: Cornelio Amador López

con número de cuenta: 8511568-0 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPañOL"

Cuatitlán Izcaia, Edo. de Méx., a _____ de _____ de 199__

PRESIDENTE I.Q. Jorge Martínez Peniche

VOCAL M. en C. Luis Cedeño Caero

SECRETARIO M. en C. Ricardo P. Hernández Garza

PRIMER SUPLENTE Q. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

SEGUNDO SUPLENTE I.Q. Ma. Elena Quiroz Macías

Agradecimientos.

Agradesco a la DGAPA-U.N.A.M. por la beca otorgada a través del proyecto IN 301393 "Desarrollo de catalizadores para la reducción de contaminantes en los combustibles de transporte".

A mis asesores:

Dr. Adrian Benítez Patricio, por la paciencia tenida en mi lento proceder. Gracias

M. en C. Luis Cedeño Caero, por contar con su apoyo en los momentos más difíciles del trabajo experimental. Gracias

A:

Dr. Jorge Ramírez
Ing. Perla Castillo
Sr. Guillermo Costilla

A mis compañeros del laboratorio:

Silvia, Lucy, Alma, Vicky, Aida, Tenorio, Yadira, memo, Trini, Angel, Marco, Marcela, José Angel; porque hicieron agradable mi estancia en el laboratorio.

Especialmente a:

M. en C. Rufino Nava, M. en C. Horacio González por todo su apoyo durante el trabajo y por sus constantes comentarios. Mil Gracias

M. en C. Rogelio Cuevas por sus múltiples comentarios y apoyo de como realizar un buen trabajo. Gracias

A todos aquellos que por alguna razón fueron omitidos mi más profundo agradecimiento.

Dedicatorias.

A Dios, por ser mi Padre, porque me has enseñado el amor, a perdonar y a olvidar a quien me ha ofendido, gracias por permitir que en mi corazón nazca una luz de esperanza y alegría que me permiten luchar y poder ofrecer mi vida para colaborar en tu creación.

Amis padres:

Sr. Fernando Amador Barraza, gracias papi por darme todo tu amor y todo tu apoyo y porque con tu ejemplo me enseñas a dar lo mejor de mi.

Sra. Barbara López de Amador, gracias mami porque pusiste en juego tu vida para que yo y mis hermanos tuvieramos la oportunidad de vivir, enseñandonos el compromiso que tenemos con la vida.

A mis hermanos:

José Fernando Amador López, gracias porque gran parte de este trabajo es tuyo, haciendo mis deberes en muchas ocasiones. Siempre estare contigo en todo momento. Te quiero mucho.

Marina Amador López, por su apoyo y cariño expresados a cada momento, te quiero mucho.

A mi cuñado:

Sr. Roberto Hernández, por ser un esposo ejemplar y porque a través del amor expresado a mi hermana y a sus hijos nos hacen sentir una familia.

A mis sobrinos:

Mitzi y Osvaldo con todo mi amor por ser la alegría de la casa y el futuro de México.

A mis amigos de toda la vida:

José Guadalupe, Martín, Ialo, Lucio, José "El Negro", Luis, Martha (donde estas), Rosa, Víctor, Mago, Fatty, "los más pequeños": Betito, Tere, Ponchito. Para que, aunque modestamente, sea un estímulo de superación.

A la Familia Balderas Hernández por sus muestras de apoyo, gracias por todo.

Al P. Hermínio Vazquez por todo su apoyo y por comprender a los jóvenes.

Al grupo HANANI:

Por darme la oportunidad de compartir el evangelio con ellos y tener una misión en la vida: Rúben, J. Carlos, Mary, Saúl T., Adan, Tom, Felipe, Ale, Domo, Angelica, galla, Citla, Angie, Claus, Ale, China, Saúl A., Mago, Patty D., Patty "Chiquita", Socorro, Alf, Erick, Carmen, Lucy, Mauricio, Mariano, Isa, Sandy, Letty, J.C. "mayuyo", a Chava y Martín por el compromiso adquirido. A todos ellos gracias.

Especialmente a mi novia:

Patricia Balderas Hernández, porque me has acompañado en la apasionante aventura diaria de vivir y me has dado fortaleza para lograr alcanzar la cima, gracias por tu amor, por compartir mis sueños y aspiraciones, por tu espontaneidad y alegría para sonreír y asombrarme ante la inmensidad del amor.

Gracias amor

A mi querida Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por darme el privilegio de terminar una fase de mi formación profesional y porque a través de tropiezos se formó una mentalidad de ser excelente en todos los aspectos. Gracias

A mis profesores:

M. en C. Luis Cedeño Caero
Ing. Rafael García Nava
M. en C. Ricardo Paramount G.
M. en C. Guillermo Penieres
M. en C. Guadalupe Pérez
Ing. Ariel Bautista Salgado

Ing. Carlos Orozco Hernández
Ing. Rafael Decelis Contreras
Ing. Fernando Orozco Ferreyra
Ing. Rafael Samperc
Ing. Roberto de la Concha

Gracias Profesor, al mostrarme el camino para lograr mi plena realización.

GRACIAS... GRACIAS

INDICE

CAPITULO	PAGINA
INTRODUCCION.	1
I. GENERALIDADES.	2
1.1 Hidrotratamiento.	2
1.1.1 Antecedentes.	2
1.1.2 Procesos de hidrotratamiento (HDT).	5
1.1.2.1 Hidrodesulfuración (HDS).	6
1.1.2.2 Hidrodesnitrogenación (HDN).	7
1.1.2.3 Hidrogenación (HYD).	8
1.1.2.4. Hidrocracking (HC).	9
1.2 Catalizadores para Procesos de Hidrotratamiento.	10
1.2.1 Catalizadores para hidrotratamiento.	10
1.2.1.1 Nuevos sulfuros metálicos.	10
1.2.1.2 Incorporación de aditivos.	11
1.2.1.3 Nuevos soportes.	12
1.3 Problemas difusionales de los catalizadores.	13
1.3.1 Difusión externa.	13
1.3.2 Difusión interna.	15
1.4 Objetivos.	17
II. DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.	18
2.1 Equipo de reacción.	18
2.1.1 Sistema de alimentación.	18
2.1.2 Pre calentamiento.	21
2.1.3 Sistema de reacción.	21
2.1.4 Separación de fases líquida y gaseosa.	22
2.1.5 Sistema de control de presión y temperatura.	23
2.1.6 Medición de flujo de gases de salida.	23
2.2 Puesta a punto del equipo de actividad catalítica.	24
2.2.1 Prueba de fugas.	24
2.2.2 Calibración de la bomba de alimentación.	24
2.2.3 Calibración de los controladores de flujo máscico.(M.F.C.)	24
2.2.4 Calibración de controlador de presión.	24
2.2.5 Determinación del perfil de temperatura en el reactor.	25
2.2.6 Equipo de análisis de la mezcla reactiva y productos de reacción.	25

2.2.7 Medición de la actividad catalítica de un catalizador probado en otra instalación.	26
2.2.7.1 Condiciones de sulfuración y reacción.	27
2.2.7.2 Balance de materia	28
2.3 Determinación de las condiciones de operación óptimas para la reacción de HDS tiofeno.	28
2.3.1 Ensayos de difusión externa.	28
2.3.1.1 Condiciones de sulfuración.	28
2.3.1.2 Condiciones de reacción.	29
2.3.2 Ensayos de difusión interna.	29
2.3.2.1 Condiciones de reacción.	29
2.4 Descripción de una medida de actividad catalítica.	30
2.4.1 Sulfuración a presión atmosférica.	30
2.4.2 Sulfuración a alta presión.	31
III. RESULTADOS.	32
3.1 Puesta a punto del equipo de actividad catalítica.	32
3.1.1 Prueba de fugas.	32
3.1.2 Calibración de la bomba de alimentación.	32
3.1.3 Calibración de los controladores de flujo masico (M.F.C.)	34
3.1.4 Calibración del controlador de presión.	35
3.1.5 Determinación del perfil de temperatura en el reactor.	36
3.1.6 Equipo de análisis de la mezcla reactiva y productos de reacción.	37
3.1.7 Medición de la actividad catalítica del catalizador W-17 para la reacción de HDS de tiofeno.	41
3.1.7.1 Balance de materia.	43
3.1.7.2 Influencia de la temperatura sobre la reacción de HDS.	46
3.2 Determinación de las condiciones óptimas de operación para la reacción de HDS de tiofeno.	47
3.2.1 Ensayos de difusión externa.	47
3.2.2 Ensayos de difusión interna.	51
3.2.3 Condiciones de operación seleccionadas.	55
IV. CONCLUSIONES.	56
V. BIBLIOGRAFIA.	57

INTRODUCCION

INTRODUCCION.

El trabajo experimental se realizó en el Laboratorio de Catálisis y Fluidización del Depto. de Ing. Química, de la Facultad de Química, U.N.A.M., dentro del proyecto: *Desarrollo de catalizadores para la reducción de contaminantes en los combustibles de transporte*, que incluye entre otras actividades, la construcción y puesta a punto de un equipo de medida de actividad catalítica con las características necesarias para medir la funcionalidad catalítica de catalizadores de hidrotratamiento. Los procesos de hidrotratamiento catalítico son ampliamente usados para la remoción de compuestos de azufre, nitrógeno, metales, etc., de los derivados del petróleo; con el fin de obtener combustibles limpios y de esta manera disminuir la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Se sabe que el alto contenido de azufre y nitrógeno que tienen los combustibles de transporte que se producen a partir del petróleo, es el causante de gran parte del problema de la contaminación ambiental, pues al quemar los diferentes combustibles se produce una gran cantidad de SO_2 y óxidos de nitrógeno que son los causantes de la lluvia ácida.

Por otro lado, nuestro país tiene una gran riqueza petrolera; más del 50% de las reservas están constituidas por los llamados crudos pesados, con altos contenidos de azufre, nitrógeno y metales (petróleo tipo Maya). Por esto, es indispensable desarrollar mejores procesos y catalizadores de hidrotratamiento.

Esta Tesis consta de cinco capítulos. En el capítulo I se mencionan algunas características de los crudos a nivel mundial. Se habla de los procesos de hidrotratamiento, así como de sus reacciones más características. Se revisan los diferentes tipos de catalizadores utilizados en los procesos de hidrotratamiento, y los avances que se han logrado en los mismos.

En el capítulo II se describe el desarrollo experimental, la construcción y puesta a punto del equipo de medida de actividad catalítica, y la determinación de las condiciones de operación para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

En el capítulo III se presentan los resultados y la discusión de estos y en el capítulo IV se enumeran las conclusiones.

CAPITULO

I

GENERALIDADES

I. GENERALIDADES.

1.1 Hidrotratamiento

1.1.1 Antecedentes.

Generalmente, los residuos del petróleo contienen un alto porcentaje de compuestos de azufre, nitrógeno y metales contaminantes. Estos contaminantes además de contribuir al problema de la contaminación ambiental también son la causa de la desactivación de los catalizadores utilizados en los procesos de reformación y craqueo catalítico. Debido a esto, se requieren de procesos que remuevan una gran cantidad de dichos compuestos de azufre, nitrógeno y metales [1]. El análisis elemental de los crudos, se muestra en la Tabla 1.1. Los crudos comerciales en cuanto a calidad se clasifican en Ligeros, Intermedios y Pesados (Tabla 1.2) .

Tabla 1.1
ANALISIS ELEMENTAL DE LOS CRUDOS [2]

Elemento	%
Carbón	83-87%
Nitrógeno	0.1-1.5%
Hidrógeno	11.15%
Oxígeno	0.3-1.2%
Azufre	0.1-6%

Tabla 1.2
CALIDAD DE CRUDOS SEGUN LA API [3]

Ligeros	$^{\circ}\text{API} > 35$
Intermedios	$20 < ^{\circ}\text{API} < 35$
Pesados	$^{\circ}\text{API} < 20$

API (American Petroleum Institute)

Tabla 1.3
CARACTERISTICAS DE PETROLEOS CRUDOS A NIVEL MUNDIAL

PAIS	IRAK	ARABIA S.	CHINA	ARGELIA	USA	MEXICO	VENEZUELA
CRUDO	KIRKU	ARABIAN LIGHT	DAQING	HASSI MESSAOUD	WEST TEXAS	MAYA	CERRO NEGRO
* API	36	33.4	32.7	45.1	39	21.9	12.4
% RES*	44.65	49.25	71.7	28.55	38.45	64.85	
% S	1.90	1.78	0.09	0.12	0.27	3.11	3.32
V+Ni (ppm)	39	19	3	2	4	328	473

* (+342 °C)

Las características de algunos petróleos se presentan en la Tabla 1.3, como se puede apreciar, el crudo argelino es uno de los mejores petróleos por su bajo contenido en azufre y metales contaminantes, no así el crudo Maya que es uno de los más pesados, por ello se trabaja arduamente en el procesamiento de estos, para la obtención de combustibles con menos partículas contaminantes. Por su parte, México es uno de los principales productores de petróleo a nivel mundial. Es el octavo lugar en reservas de crudo, el sexto en producción de petróleo crudo. PEMEX por su lado es la segunda empresa mundial productora de petróleo crudo, después de Saudi Aramco. En México se procesan 1579.3 miles de barriles diarios de crudo que se llevan a procesos tales como la desintegración catalítica, reformación e isomerización. Se sabe que más del 50% de las reservas están constituidas por los llamados crudos pesados (petróleo tipo Maya) que tiene un alto contenido de contaminantes, tales como: Azufre, Nitrógeno, Vanadio y Níquel, y es por la tanto difícil de procesar (Tabla 1.4).

Tabla 1.4
Composición del crudo Maya e Itzmo en S, N y metales [4]

Elemento	Crudo Maya	Crudo Itzmo
S	4.7 % peso	1.4 % peso
N	0.54 % peso	0.11% peso
Ni + V	480 ppm	Ni 1.5 - V 13.1 ppm

Debido a los altos contenidos de Azufre, Nitrógeno y metales en los crudos mexicanos, se hace necesario la mejora de los procesos de hidrot ratamiento, para obtener combustibles con menos contenidos de estos contaminantes. Actualmente, la mejora de los procesos de hidrot ratamiento se lleva a cabo a través del desarrollo de catalizadores más activos y multifuncionales que los utilizados hasta el momento, los cuales ya no son capaces de dar menores contenidos de azufre, nitrógeno y metales, a menos que se trabaje a presiones más altas, mismas que las refin erías no podrían soportar.

1.1.2 Procesos de hidrotratamiento (HDT).

Los procesos de hidrotratamiento tienen como función principal la remoción de los compuestos de azufre, nitrógeno, metales, etc. de los derivados del petróleo, con el fin de reducir la emisión de contaminantes a la atmósfera, tales como, óxidos de azufre y nitrógeno; así como también disminuir la corrosión de los equipos de proceso. La Figura 1.1, muestra de manera muy general la localización de los procesos de hidrotratamiento dentro de los procesos de refinación del petróleo, que tienen entre sus objetivos principales la obtención de gasolinas y combustibles de alto número de octano, así como la producción de materias primas para la industria petroquímica.

Importancia de los procesos de hidrotratamiento.

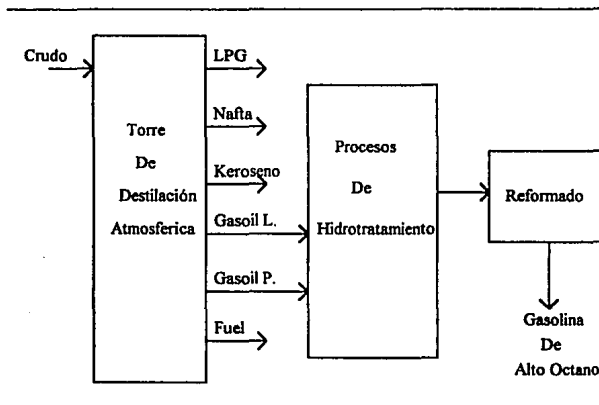


Figura 1.1

Entre los catalizadores utilizados en los diferentes procesos de hidrotratamiento (HDT) se encuentran: $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ [5]. Y dentro de estos procesos de hidrotratamiento se encuentran la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrógenación (HDN), hidrogenación (HYD) e hidrocrackeo (HC).

1.1.2.1 Hidrodesulfuración (HDS).

La HDS tiene como función principal la remoción del azufre presente en los cortes del petróleo en la forma de sulfuro de hidrógeno. Este azufre se encuentra principalmente en la forma de compuestos, tales como: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos y benzotiofenos.

La molécula de tiofeno (C_4H_4S), es una de las moléculas modelo que es estudiada en reacciones de HDS. Kawaguchi y col. [6] reportaron el mecanismo de reacción de la HDS del tiofeno (Figura 1.2), el cual consiste primero en el rompimiento de la unión C-S (hidrogenólisis) seguido por la hidrogenación de los compuestos insaturados.

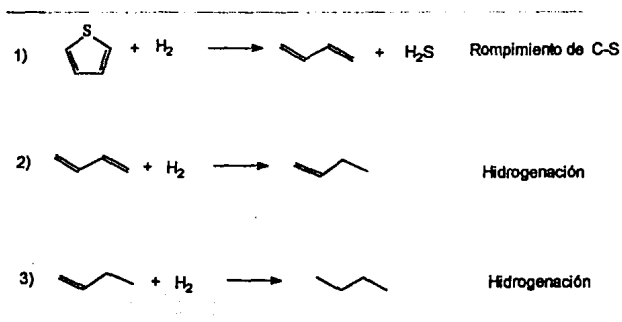


Figura 1.2

1.1.2.2 Hidrodesnitrogenación (HDN).

La HDN tiene como función principal eliminar los compuestos de nitrógeno presentes en los cortes del petróleo. Entre los compuestos de nitrógeno presentes, se encuentran las piridinas y quinoleinas. Estos compuestos desactivan con gran rapidez los catalizadores de craqueo catalítico, debido al carácter altamente básico que poseen (los catalizadores de craqueo son de carácter ácido). Anabtawi y col. [7] estudiaron la reacción de HDN de piridina (C_5H_6N). El mecanismo de reacción propuesto se muestra en la Figura 1.3; al contrario que la HDS del tiofeno, en la HDN de piridina, primero se hidrogena el anillo aromático y después se lleva a cabo el rompimiento de la unión C-N (hidrogenólisis).

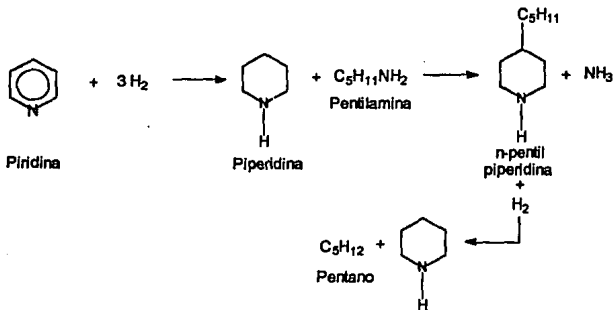


Figura 1.3

1.1.2.3 Hidrogenación (HYD).

La hidrogenación tiene como función principal hidrogenar los enlaces no saturados y así aumentar la relación H/C. Este proceso es importante al tratar fracciones pesadas del petróleo, las cuales tienen una baja relación H/C. Un ejemplo típico de este proceso es la reacción del ciclohexeno [8], Figura 1.4 . Se observa que además de la hidrogenación de los enlaces no saturados, también se presenta una reacción de isomerización.

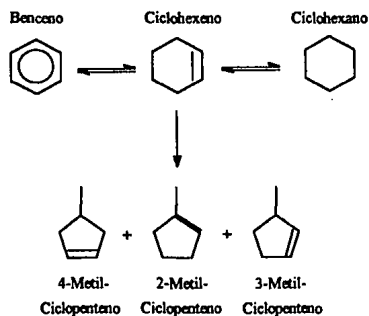


Figura 1.4

1.1.2.4 Hidrocrqueo (HC).

El hidrocrqueo tiene como función principal convertir cadenas largas de hidrocarburos en compuestos de bajo peso molecular; consiste en la ruptura de enlaces C-C y la subsecuente hidrogenación de los hidrocarburos. La reacción de hidrocrqueo de n-heptano (C_7H_{16}) ha sido estudiada por algunos investigadores [9,10]. Como productos se obtienen propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). En la Figura 1.5 se presenta la reacción del HC de n-heptano.

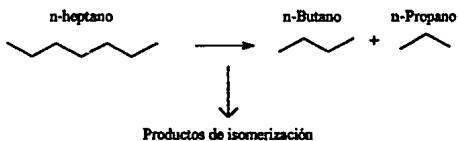


Figura 1.5

1.2 Catalizadores para Procesos de Hidrotratamiento.

1.2.1 Catalizadores para hidrotratamiento.

Los procesos de HDT utilizan catalizadores basados en sulfuros de Mo o W asociados a un promotor Co o Ni, soportados generalmente sobre alúmina. La necesidad de procesar fracciones pesadas del petróleo con altos contenidos de compuestos contaminantes hace necesario el desarrollo de nuevos catalizadores más activos y multifuncionales que los que se utilizan en la actualidad, los cuales ya no son capaces de dar menores contenidos de azufre, nitrógeno y metales a menos que se trabaje a presiones más altas, mismas que las refinerías no podrían soportar en algún caso.

La mejora de estos nuevos catalizadores se intenta actualmente a través de tres líneas de investigación. [11]

- a) Búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad que los actuales de Mo y W, por ejemplo Ru, Rh, Ir.
- b) Modificación de los catalizadores convencionales mediante la incorporación aditivos adecuados, por ejemplo: P, F, B.
- c) Sustitución o modificación del soporte usual de alúmina por otros soportes, como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO .

A continuación se destacan algunos resultados publicados recientemente en la bibliografía de los avances logrados en el campo de la catálisis.

1.2.1.1 Nuevos sulfuros metálicos.

Se han desarrollado nuevos elementos metálicos dentro de la catálisis, aparte de los ya mencionados con anterioridad. Entre estos se encuentran los catalizadores bimetalicos de Ru-U, Pd-U y V-U [12], los cuales se estudiaron para reacciones de hidrogenación y de hidrotratamiento. Scott y col. [13] estudiaron la hidrogenólisis de n-hexano y la deshidrogenación de ciclohexano para catalizadores de RuMo soportados sobre alúmina. El contenido de Ru se mantuvo constante en un orden de 0.6% en peso, mientras que el Mo se varió de 0.2 a 0.6 % en peso. Los resultados demostraron que para la hidrogenólisis de n-hexano existe un ligero aumento en la actividad al aumentar el contenido de Mo. Para la deshidrogenación de ciclohexano se obtuvo un claro aumento en la actividad al incrementar el contenido de Mo. Para ambas reacciones la óptima cantidad de Mo fue de 0.58% en peso.

1.2.1.2 Incorporación de aditivos.

La incorporación de aditivos a los soportes de los catalizadores de hidrot ratamiento tiene como objetivo disminuir o evitar la interacción entre el metal y el soporte, y aumentar la dispersión de la fase metálica sobre el soporte. Entre los aditivos más estudiados hasta el momento, se encuentran el flúor, el fósforo y el boro, por mencionar algunos.

Flúor:

Se ha encontrado que la incorporación del flúor en los catalizadores convencionales incrementa la actividad catalítica para algunas reacciones de hidrot ratamiento. Benítez [14] estudió el efecto de la incorporación del flúor en catalizadores NiW/Al₂O₃ para reacciones de HDS, HDN y HC. Encontró un efecto positivo en las tres reacciones estudiadas al aumentar el contenido de flúor. López Agudo y col.[15] estudiaron el efecto de la incorporación de flúor en catalizadores de W/Al₂O₃ para la HDS y HDN de gasoil. También encontraron, que la actividad se incrementaba conforme aumentaba el contenido de flúor. Ramírez y col. [16] estudiaron el efecto de la incorporación del flúor, pero en un sistema de CoMo soportado en alumina. Sus resultados concuerdan con los anteriores de un aumento en la actividad de HDS al aumentar el porcentaje de flúor. Por otra parte, López Agudo y col.[17] estudiaron el efecto del flúor en catalizadores de NiW soportados sobre alumina, sobre la selectividad en la reacción de HDN de piridina. Encontraron que la presencia del flúor favorece fundamentalmente la reacción de hidrogenólisis. R. Cuevas y col. [18] estudiaron el efecto del flúor sobre la actividad y selectividad para las reacciones de HDS de tiofeno y HYD de ciclohexeno en catalizadores de CoMo/TiO₂. Los resultados confirman que la incorporación del flúor aumenta la actividad catalítica para ambas reacciones conforme aumenta el contenido de flúor. Debido a la alta dispersión del flúor sobre la superficie de la alumina, modificando e incrementando de esta manera la acidez superficial y por consiguiente la actividad catalítica.

Fósforo:

Se ha encontrado que la adición del fósforo en los catalizadores convencionales aumenta la actividad catalítica para algunas reacciones de hidrot ratamiento. J. Lewis y col. [19] estudiaron el efecto de la incorporación del fósforo en catalizadores de NiMo soportados sobre alumina para reacciones de HDS y HDN. Encontraron que la actividad catalítica se incrementa al aumentar el contenido de fósforo. En este trabajo, también se encontró que la incorporación del fósforo a los catalizadores de NiMo mejora la vida del catalizador aumentando la resistencia al envenenamiento por deposición de coque. Debido a que el P se dispersa en la superficie del soporte "enmascarando"

la superficie y evitando de esta manera que el coque envenene el catalizador, reduciendo así el envenenamiento por deposición de coque y mejorando la vida del catalizador.

Boro:

El uso del boro como aditivo en catalizadores de hidrotratamiento ha recibido un menor uso en comparación con otros aditivos (F,P). Chiuping y col. [20] reportan un estudio de la incorporación de boro en catalizadores de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ para la reacción de HDS de Gas Oil. Obteniendo como resultado una alta actividad en comparación con los convencionales de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$. El estudio del boro como aditivo no está muy bien investigado, por lo que se siguen realizando pruebas sobre esta línea.

1.2.1.3 Nuevos soportes.

En los últimos años se han acumulado un gran número de resultados referente al estudio de nuevos soportes para catalizadores de HDT. Además de la alúmina, se han estudiado otros soportes, tales como: zeolitas, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 o mezclas de ellos [12]. R. Cid y col. [21] estudiaron el efecto de incorporar Co, Mo y CoMo en una zeolita, NaY, para la HDS de gasoil en condiciones de alta presión, resultando en una mejora para esta reacción. Benítez y col.[22], estudiaron el efecto de impregnar diferentes concentraciones de Mo en la estructura de una zeolita, tipo Y, obteniendo un incremento para la actividad catalítica de HDS. En cuanto al uso de óxidos de silicio, titanio y zirconia, se ha probado que resultan más activos que la alúmina, pero existe el problema de la baja área superficial en comparación con la alúmina [11]. Por lo que es necesario estudiar la mezcla de estos compuestos a fin de aprovechar las propiedades físicas principalmente, tanto de la alúmina como de los diferentes óxidos, para obtener soportes con las características apropiadas para el desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento.

1.3 Problemas difusionales de los catalizadores.

En las reacciones heterogéneas se involucra el transporte de masa el cual es importante para grandes moléculas. Con catalizadores porosos, la reacción transcurre en toda la interfase gas-sólido, tanto en la superficie exterior como dentro de los poros del catalizador. Por esto, para estas reacciones han de tenerse en cuenta los distintos procesos que pueden ofrecer resistencia a la reacción [1].

Para un catalizador poroso, podemos representar estos procesos como:

1.3.1 Difusión externa.

La transferencia de reactivo desde el seno del fluido a la superficie externa del catalizador requiere de una fuerza impulsora, en este caso la diferencia de concentraciones. El que esta fuerza impulsora sea significativa o despreciable, depende de las características de la velocidad del fluido cercano a la superficie, de las propiedades físicas del fluido; esto es, depende del coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la superficie (k_m). En cualquier caso, la concentración del reactante en la superficie catalítica es inferior a la que prevalece en el seno del fluido.

El mismo razonamiento sugiere que existirá una diferencia de temperatura entre el seno del fluido y la superficie catalítica. Si la reacción es endotérmica, la temperatura de la superficie del catalizador será inferior a la del seno del fluido. Si la reacción es exotérmica, la temperatura de la superficie será superior a la del fluido. Por lo tanto, la velocidad total puede ser mayor o menor; aumenta cuando la temperatura se eleva y disminuye cuando se reduce la concentración de los reactivos [23].

Cuando se realiza una reacción química, ésta se desarrolla en una serie de pasos elementales; el más lento de ellos impone su rapidez a la reacción. Básicamente, la actividad catalítica consta de los pasos de: transporte de reactivos de la fase gaseosa a la superficie del catalizador, reacción química y el transporte de las especies quimisorbidas de regreso a la fase gaseosa.

Para realizar un estudio cinético, es necesario situarse en condiciones tales que la reacción química imponga las condiciones de velocidad a la reacción, es decir, que sea la etapa más lenta del proceso de reacción. Con este objeto es necesario realizar pruebas de tiempo de contacto, W/F , o sea, variar el flujo volumétrico de reactivos y la masa de catalizador midiendo en cada caso el grado de conversión (X_A).

Definiendo W como la masa de catalizador expresada en gramos y F como el flujo volumétrico expresado en gmol/s . Teniendo una gráfica del grado de conversión (X_A) contra el tiempo de contacto (W/F), deberá ser una línea recta que pasa por el origen de pendiente (R_A/C_{A0}) en régimen diferencial ($R_A = \text{constante}$). Los datos obtenidos en esta zona, nos permiten delimitar las regiones cinética y difusional. La Figura 1.6, nos esquematiza este fenómeno

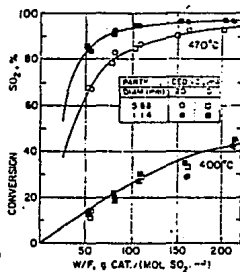


Figura 1.6

Koros-Nowak y Madon-Boudart realizaron estudios para verificar las resistencias de masa externa. Midieron la conversión a un tiempo espacial constante y a una velocidad de flujo variable. Encontraron que la conversión no cambiaba al variar la velocidad de flujo, de esto concluyen que en sus experimentos, los procesos de transporte externo no afectaron la velocidad de reacción [24].

1.3.2 Difusión interna.

Como la porosidad del catalizador proporciona un área mucho mayor que la de la superficie exterior, la mayor parte de la reacción tendrá lugar en el interior del catalizador. Por lo anterior, los reactivos han de desplazarse hacia el interior a través de los poros del catalizador. Debe recordarse que estos efectos internos solamente influyen sobre la velocidad total de forma significativa cuando se usan tamaños de partícula relativamente grandes, donde la longitud del poro también es grande.

Morales, Galliasso, Huskey y Carrasquel, [25] desarrollaron un catalizador de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para HDS e hidrodesmetalización (HDV). Se demostró que la reacción de HDV esta más afectada que la reacción de HDS por el tamaño de partícula. Esto se puede apreciar en la Figura 1.6, que a medida que aumenta el tamaño de partícula de catalizador, el problema de difusión externo es importante y que a tamaños de partícula más pequeños el problema difusional es menos significativo.

Influencia del tamaño de partícula del catalizador sobre la actividad.

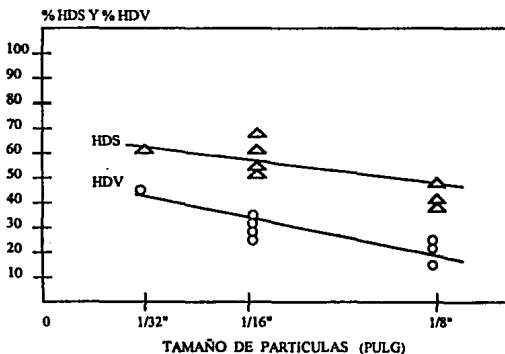


Figura 1.7

Por otro lado, Ming-Chang Tsai y col.[1] estudiaron la difusión intraparticular (interna) de residuos de crudos pesados con diferentes tamaños de catalizador (2.38 a 1.50 mm). La Figura 1.7, muestra la remoción de azufre y metales después de 40 hrs de reacción.

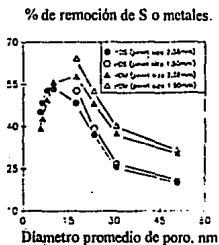


Figura 1.8

Se observa que el % de azufre o metales removidos decrece con el incremento del tamaño de partícula, indicando que el efecto de resistencia a la difusión interna es apreciable, por lo tanto, el tamaño pequeño de la partícula del catalizador reduce la resistencia a la difusión interna.

El no considerar o despreciar los efectos difusionales externos e internos nos podrían llevar a conclusiones erróneas relativas a la cinética de una reacción catalítica. Por ejemplo, medidas de actividad catalítica errónea, energías de activación menores y órdenes de reacción, siempre de primer orden.

1.4 Objetivos.

Hemos visto la importancia de desarrollar nuevos catalizadores de hidrotratamiento con mayor multifuncionalidad, requiriéndose, entre otras mayor actividad para HDS, HDN, craqueo e hidrogenación de fracciones pesadas del petróleo.

El desarrollo de nuevos catalizadores requiere de la evaluación de su funcionalidad catalítica para las diferentes reacciones de hidrotratamiento. Por esto, es de suma importancia contar con una instalación de medida de actividad catalítica con las características adecuadas para este fin.

El objetivo principal de esta tesis es la construcción de un equipo a nivel laboratorio con un arreglo similar a una instalación industrial de hidrotratamiento de crudos y se estudiaron las condiciones de operación óptimas en las que se van a evaluar los catalizadores desarrollados en el Laboratorio de Catálisis.

Entre las actividades principales realizadas se encuentran:

- Construcción del equipo de reacción.
- Puesta a punto del equipo de actividad catalítica (arranque).
 - Prueba de fugas.
 - Calibración de la bomba de alimentación.
 - Calibración de los controladores de flujo másico (M.F.C.).
 - Calibración del controlador de presión.
 - Calibración del sistema de calentamiento.
 - Medida de la actividad catalítica de un catalizador para la reacción de HDS de tiofeno ya estudiado en un equipo similar.
- Puesta a punto de la técnica de análisis cromatográfico de los productos y reactivos de la reacción de HDS.
- Determinación de las condiciones de operación óptimas para la reacción de HDS.

CAPITULO

II

**DESCRIPCION
DEL
TRABAJO
EXPERIMENTAL**

II. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

2.1 Equipo de reacción.

Se construyó un equipo de medida de la funcionalidad catalítica de catalizadores de hidrot ratamiento con un arreglo similar a una instalación industrial de hidrot ratamiento de crudos de petróleo. Este equipo puede operar hasta presiones de 800 lb/plg^2 y altas temperaturas (500°C). El esquema general del proceso se presenta en la Figura 2.1 y posterior a él se muestra la lista de equipo. El sistema de reacción consta de las siguientes partes: a) Sistema de alimentación, b) Pre calentamiento, c) Sistema de reacción, d) Separación de gases y líquidos, e) Sistema de control de presión y temperatura y f) medición de flujo de gases de salida.

A continuación se describen brevemente cada una de las partes:

2.1.1 Sistema de alimentación.

La alimentación de la mezcla líquida reactiva se realiza mediante una bomba dosificadora, GA-1, Milton Roy minipump. El flujo volumétrico se mide con una bureta, FA-1, conectada a la succión de la bomba. Los reactivos utilizados tienen las siguientes especificaciones

Tiofeno (Aldrich)	Ciclohexano (Fisher-Chemical)
Densidad: 1.051 (g/ml)	Densidad: 0.774 (g/ml)
PM: 84.14 (g/gmol)	PM: 84.16 (g/gmol)

El H_2 que entra al sistema se regula por medio de un controlador de flujo másico, M.F.C (Figura 2.2), marca UNIT, conectado por una interfase a una unidad electrónica FC11, marca CSIC ICP, con un canal correspondiente a la alimentación de hidrógeno, (Figura 2.3). El principio de funcionamiento de un M.F.C. se basa en que el flujo de gas que atraviesa la unidad es desviado hacia un capilar donde se alojan unos filamentos cuya temperatura es afectada por la circulación del fluido en función del caudal másico y de la capacidad calorífica ($m \text{ Cp}$). Al variar la resistencia eléctrica del filamento, en función de la temperatura, proporciona una magnitud física medible proporcional al caudal másico del gas que circula por el M.F.C

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO

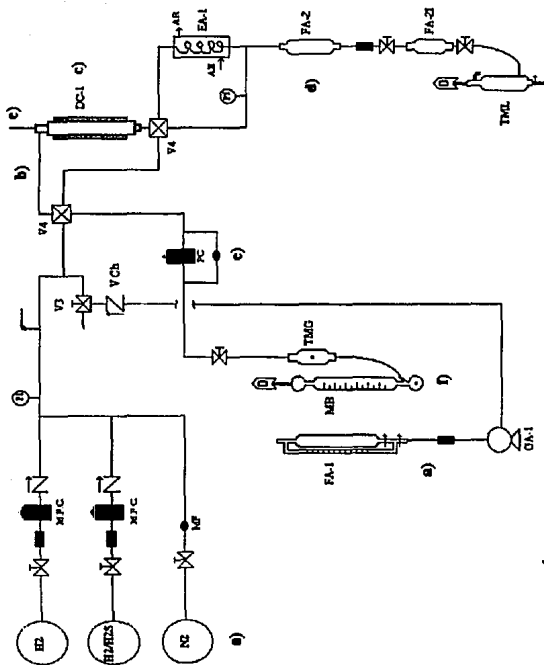


Diagrama de Flujo de Proceso
T E S I S Ing. Químico

Equipo de HDT a alta presión
Figura 2.1

Cornejo Amador López
F.E.S.-CUAUTITLAN UN.A.M.

LISTA DE EQUIPO

CLAVE	EQUIPO
M.F.C	Medidor controlador de flujo masico
F	Filtros
PI	Indicadores de presión
VM	Válvula de microflujo
DC-1	Reactor
EA-1	Condensador de productos de reacción
PC	Controlador de presión
TMG	Toma de muestra de gases de salida
MB	Medidor de burbuja
FA-1	Bureta de alimentación de mezcla reactiva
GA-1	Bomba de alimentación a reactor DC-1
FA-2 y FA-2I	Separadores de fase líquida
TML	Toma de muestra de producto líquido
V4	Válvula de cuatro vías
V3	Válvula de tres vías
VCh	Válvula check

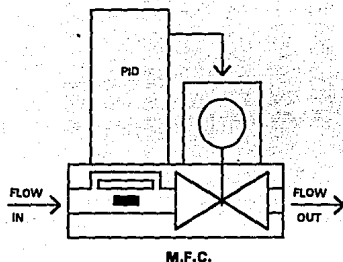


Figura 2.2

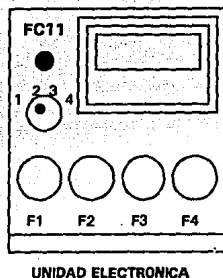


Figura 2.3

2.1.2 Pre calentamiento.

El sistema de pre calentamiento consta de un tubo de acero inoxidable de 12 cm de longitud y un diámetro externo de $\frac{1}{4}$ de pulgada. El calentamiento se realiza mediante una resistencia que permite a los reactivos evaporarse y llegar con una temperatura cercana a la de reacción antes de entrar al reactor.

2.1.3 Sistema de reacción.

El reactor, DC-1, mostrado en la Figura 2.4. Esta constituido por un tubo de acero inoxidable de 1 cm de diámetro interno, un espesor de 1.5 mm y una longitud de 30 cm. En la parte superior tiene acoplado un tubo de $\frac{1}{8}$ de pulgada de diámetro externo de 30 cm de longitud dispuesto axialmente en el reactor, en donde se aloja un termopar móvil (tipo K). Una malla, igualmente de acero inoxidable, situada a 12 cm de la parte inferior del reactor, la cual sirve como soporte del lecho catalítico. El reactor lleva enrollada una resistencia, que permite el calentamiento, cubierta con un material aislante que nos permite tener, en lo posible, menores perdidas de calor. El control de la temperatura se realiza por medio de un equipo de control.

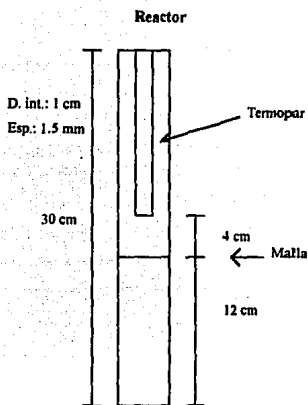


Figura 2.4

2.1.4 Separación de fases líquida y gaseosa.

Para separar las fases de reacción (líquidos y gases) a la salida del reactor, se tiene previsto dos separadores metálicos de tipo cilíndrico, FA-2, de 150 y 75 ml de capacidad, separados entre sí por medio de una válvula de paso. El primer separador tiene como función romper o aliviar la presión de los productos de reacción. Este primer recipiente tiene conectado un tubo de teflón de 1/8 de pulgada de diámetro externo, desde la salida del condensador, EA-1, hasta aproximadamente la mitad del recipiente con el fin de evitar flasheo y que los incondensables arrastren una porción de la fase líquida. El segundo recipiente fundamentalmente es utilizado para purgar el sistema y para tomar la muestra líquida. A su vez, tiene conectado un recipiente de vidrio, TML, que nos facilita tomar las muestras para su análisis impidiendo malos olores.

2.1.5 Sistema de control de presión y temperatura.

La indicación de presión de entrada y salida del sistema se hace mediante dos manómetros, PI, marca WIKA y el control por medio de un controlador de presión automático BROOKS 5866, conectado mediante una interfase a un canal de la unidad electrónica FC11 acoplado para medir presión. El funcionamiento del controlador de presión es por medio de un diafragma sobre el que actúa la presión a medir, este a su vez actúa sobre un elemento sensor que tiene manejo sobre una válvula que permite el paso de gas y permite tener un control exacto de la presión.

La medida y control de temperatura en el reactor se hace por medio de un termopar, tipo K, alojado en el interior del termopozo y dispuesto axialmente dentro del reactor, el termopar está conectado a la unidad de control de temperatura TC20, (Figura 2.5).

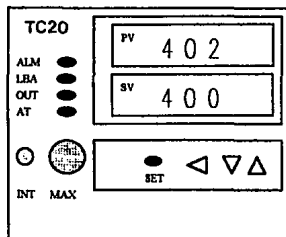


Figura 2.5

2.1.6 Medición de flujo de gases de salida.

La medida del flujo de gases de salida del sistema se realiza en un medidor de burbuja, MB; que es un tubo de vidrio graduado que nos permite conocer el flujo gaseoso.

2.2 Puesta a punto del equipo de actividad catalítica.

La puesta a punto del equipo consistió de varias actividades: Prueba de fugas, calibración de la bomba de alimentación, calibración de los controladores de flujo másico, calibración del controlador de presión, determinación del perfil de temperatura en el reactor y medición de la actividad catalítica de un catalizador probado en otra instalación de características similares.

2.2.1 Prueba de fugas.

Se probaron fugas en todas las partes del equipo donde hubiera alguna unión, mediante el método de burbuja de jabón y a una presión de 600 lb/plg^2 y con un flujo de hidrógeno. También el equipo se dejó presionado a la presión de 600 lb/plg^2 en atmósfera de hidrógeno por espacio de 24 hrs.

2.2.2 Calibración de la bomba de alimentación (GA-1).

Se utilizó como líquido de calibración ciclohexano, el flujo de alimentación al sistema fue de: 6, 10, 12, 15 y 18 ml/hr. El equipo se mantuvo a presión atmosférica.

2.2.3 Calibración de los controladores de flujo másico (M.F.C.).

Para la calibración de los controladores de flujo másico se utilizó un flujo de hidrógeno a presión atmosférica y temperatura ambiente. Los flujos de hidrógeno fueron de: 20, 30, 45, 60, 70, 80, 90, 109, 218 y 327 ml/min. Estos flujos se fijaron con ayuda del medidor de burbuja, MB.

2.2.4 Calibración del controlador de presión (PC).

Para la calibración del controlador de presión Controller Pressure BROOKS, se utilizó nitrógeno a diferentes presiones (0,71, 142, 199, 284, 341, 426 y 500 lb/plg^2). La presión se fijó con la ayuda de los manómetros, PI, y ajustando este valor en el display del controlador de presión.

2.2.5 Determinación del perfil de temperatura en el reactor .

Esta determinación se realizó moviendo el termopar axialmente en el reactor y registrando la temperatura a diferentes alturas.

2.2.6 Equipo de análisis de la mezcla reactiva y productos de reacción.

El análisis de reactivos y productos se efectuó de dos maneras :

1) Mediante cromatografía de gases. Empleando un cromatografo Perkin-Elmer Sigma 3B con un detector de ionización de flama y un integrador Perkin-Elmer LC1-100. Especificamente para la reacción de HDS de tiofeno, se utilizo una columna OV-17 de 1/8 de pulgada de diametro externo y 1.8 m de longitud. Las condiciones de operación del cromatografo son las siguientes:

Temperatura del horno	60 °C
Temperatura del inyector	100 °C
Temperatura del detector	100 °C
Presión del aire	30 (lb/pulg ²)
Presión de H ₂	26 (lb/pulg ²)
Presión del gas de arrastre, He	12 (lb/pulg ²)

Para el análisis cuantitativo se hizo una curva de calibración, inyectado volúmenes conocidos de una mezcla de 20% en vol. de tiofeno en ciclohexano.

2) También, mediante un analizador de azufre y nitrógeno totales, marca ANTEK 7000B, que nos proporciona directamente las concentraciones de S y N totales de productos y reactivos, en % peso. Las condiciones de operación son las siguientes:

Gas	Flujo (ml/hr)
Inlet Argón	4.0
Pyro Oxígeno	3.5
Inlet Oxígeno	1.0
Ozono-Oxígeno	1.5

2.2.7 Medición de la actividad catalítica de un catalizador probado en otra instalación

Para verificar que el equipo construido funcionaba bien, se midió la actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno de un catalizador de NiW/Al₂O₃ ya probado en un equipo similar [14]. Este catalizador denominado W-17 contiene 20.9% en peso de WO₃ y 3.17% en peso de NiO. Las condiciones de activación y operación utilizadas fueron exactamente las mismas en los dos equipos. Una vez que se verificó la funcionalidad del equipo con el catalizador W-17, se procedió a estudiar los problemas difusionales externos e internos con el catalizador IMP-DSD-3(+).

La activación es, generalmente, el paso final de conversión del precursor del catalizador a su forma activa de trabajo. En los catalizadores de hidrotratamiento, la activación es, en esencia, la reducción y sulfuración del óxido soportado por medio de una sulfuración con sulfuro de hidrógeno. Esta sulfuración se lleva a cabo en presencia de hidrógeno para evitar el depósito de azufre por descomposición del sulfuro de hidrógeno.

Para este catalizador de NiW/Al₂O₃, en particular, el proceso de reducción/sulfuración se puede representar mediante la siguiente reacción:



Observamos la reducción de W que pasa de su estado de oxidación VI al IV [26]. De la misma manera sucede con el Niquel.

2.2.7.1 Condiciones de sulfuración y de reacción.

Las condiciones de sulfuración utilizadas para la activación del catalizador W-17 fueron las siguientes:

Presión: atmosférica.

Temperatura: 400 °C.

Flujo de H₂: 90 ml/min.

Flujo de H₂S: 10 ml/min.

Tiempo: 4 hrs.

En cuanto a las condiciones de operación utilizadas para la reacción de HDS de tiofeno, estas fueron las siguientes:

Peso del catalizador: 0.2 g. catalizador W-17 (NiW/Al₂O₃).

Flujo de H₂: 45 ml/min.

Flujo de mezcla líquida: 6 ml/hr (15% vol. de tiofeno en ciclohexano)

Temperatura: 325, 350 °C.

Presión: 284 lb/plg².

2.2.7.2 Balance de materia.

Para esta reacción, se realizó un balance de materia de ciclohexano, debido a que este no interviene en la reacción, con el propósito de operar confiablemente verificando que no haya pérdida de materia.

2.3 Determinación de las condiciones de operación óptimas para la reacción de HDS de tiofeno.

Para la determinación de las condiciones de operación óptimas se puso mayor énfasis en la determinación de los flujos de alimentación y en el tamaño partícula del catalizador, ya que si estas condiciones no son las adecuadas pueden presentarse problemas de difusión externa e interna. Las demás condiciones de operación: temperatura, presión, relación molar hidrógeno/tiofeno, etc., se tomarán en base a la experiencia del laboratorio. Para esta prueba se utilizó un catalizador de NiMo soportado en alumina con fósforo, denominado: IMP-DSD-3(+).

2.3.1 Ensayos de difusión externa.

El estudio de difusión externa se realizó utilizando diferentes flujos de alimentación, así como diferentes pesos de catalizador, manteniendo constante la relación W/F, según el apartado 1.3.1.

2.3.1.1 Condiciones de sulfuración.

Las condiciones de sulfuración fueron las siguientes:

Catalizador: IMP-DSD-3(+)

Mezcla de sulfuración: 5.8 ml/hr, 1.33% en peso de azufre (CS_2 en ciclohexano).

Flujo de hidrógeno: 109 ml/min.

Temperatura: 260 °C

Presión: 298 lb/plg²

Tiempo de sulfuración: 4 hrs

2.3.1.2 Condiciones de reacción.

Las condiciones de reacción para realizar los ensayos de difusión externa fueron los siguientes:

Catalizador: IMP-DSD-3(+).

Tamaño de partícula: malla 100 (0.149 mm)

Peso del cat.: 0.2, 0.4 y 0.6 g.

Mezcla líquida: 4.414 % en peso de azufre (tiofeno en ciclohexano)

Flujo de mezcla líquida: 5.8, 11.6 y 17.4 ml/hr.

Flujo de hidrógeno: 109, 118 y 327 ml/min.

Presión: 500 lb/plg²

Temperatura: 250 °C

Tiempo de reacción: 8 hrs

2.3.2 Ensayos de difusión interna.

Una vez verificado que los fenómenos de difusión externa no influyen en la reacción y encontrados los flujos de alimentación indicados se procede a efectuar los ensayos de difusión interna, utilizando tres tamaños de partícula de catalizador diferentes, con el propósito de observar como afecta el tamaño de partícula en la reacción. Las condiciones de sulfuración son las que se mencionan en el apartado 2.3.1.1 .

2.3.2.1 Condiciones de reacción:

Catalizador IMP-DSD-3(+)

Tamaño de partícula: malla 100, 40 y 30 (0.149, 0.420 y 0.590 mm)

Flujo de hidrógeno: 218 ml/min

Mezcla líquida: 4.414 % en peso de azufre (tiofeno en ciclohexano)

Flujo de mezcla líquida: 11.6 ml/hr.

Temperatura: 250 °C

Presión: 500 lb/plg²

Tiempo de reacción: 8 hrs.

2.4 Descripción de una medida de actividad catalítica.

La muestra del catalizador (en su estado oxidado) a utilizarse se mezcla con partículas de carborundum y se coloca dentro del reactor, Figura 2.4. El reactor se conecta al sistema de reacción y se comprueba la ausencia de fugas en las conexiones haciendo pasar nitrógeno a una presión de 575 lb/plg^2 (40 kg/cm^2).

A continuación se procede a activar el catalizador. Los pasos son los siguientes:

- 1) Establecer presión atmosférica y medir en el burbujometro un flujo de N_2 de 60 ml/min. Abriendo la válvula de N_2 y la válvula VM en una posición de 0-14 en el vernier.
- 2) Una vez establecido lo anterior, elevar la temperatura del reactor lentamente hasta alcanzar la temperatura de sulfuración adecuada.
- 3) Cerrar la válvula de N_2 una vez alcanzada la temperatura de 400 °C. Una vez realizado lo anterior se sulfura según se determine, a presión atmosférica o alta presión.

2.4.1 Sulfuración a presión atmosférica.

La sulfuración a presión atmosférica se realiza de la siguiente manera:

a) Cerrar la válvula de N_2 una vez alcanzada la temperatura de 400 °C, abrir la válvula de H_2 y ajustar con el potenciómetro del M.F.C. a un flujo de 90 ml/min., abrir la válvula de H_2S y ajustar con el potenciómetro correspondiente a un flujo de 10 ml/min. comprobando ambos flujos en el medidor de burbuja. Iniciando la sulfuración por 4 hrs.

b) Terminada la sulfuración, cerrar la válvula de H_2S y enfriar a temperatura ambiente en atmósfera inerte. Una vez enfriado, se presuriza a la presión de operación con H_2 , quedando listo para realizar la prueba de actividad catalítica.

2.4.2 Sulfuración a alta presión.

El procedimiento para activar el catalizador a alta presión se describe a continuación

Se presiona el sistema hasta la presión de sulfuración 298 lb/plg², haciendo pasar un flujo de 109 ml/min de hidrógeno. La temperatura de sulfuración, 260 °C, se ajusta por medio de la unidad térmica de control. Se bombea la mezcla sulfhidrante a un flujo de 5.8 ml/hr durante 4 horas. Transcurrido el tiempo de sulfuración del catalizador, se deja de alimentar la mezcla de sulfuración y se recoge el líquido sulfhidrante. Posteriormente se deja el flujo de hidrógeno y se incrementa la presión a la de reacción, quedando listo para la actividad catalítica a realizar.

La medida de actividad catalítica se inicia ajustando primeramente la temperatura de reacción a trabajar en presencia de un flujo de hidrógeno y simultáneamente se ajusta el precalentador mediante el reostato (al 70%), de igual forma la presión se ajusta a la de reacción. A las condiciones establecidas se dejan transcurrir aproximadamente 90 minutos antes de recoger la primera muestra para su análisis, esto debido a que la experiencia indica que el catalizador y el sistema requiere de cierto tiempo para poder alcanzar el estado estacionario. La muestra líquida recogida durante los primeros 90 minutos se desecha.

A partir de este momento se inicia el tiempo para tomar la primera muestra líquida de reacción, la toma de muestra líquida se hace cada 1.5 hr. Durante este tiempo se comprueba el flujo de alimentación líquida, el flujo de hidrógeno, así como la presión del sistema y la temperatura del sistema. Pasada la primera 1.5 hr se toma la muestra de condensado, se pesa y se analizan por cromatografía de gases y por análisis total de azufre. El procedimiento de análisis es similar para las demás muestras hasta completar el tiempo de reacción.

Al término de la medida de actividad catalítica, se deja de alimentar el reactante líquido y se enfria a temperatura ambiente en atmósfera de hidrógeno, dejando presionado el sistema para evitar la desactivación del catalizador.

Con los datos cromatográficos (áreas) obtenemos la composición en peso de cada muestra líquida, con ellos se calcula el número de moles a la salida, se tiene una curva de calibración de ciclohexano para mejor comodidad, y realizamos un balance de materia de ciclohexano. Una vez conocido el número de moles, se calcula la conversión total para HDS.

Los resultados de cada experiencia se expresan de acuerdo a los siguientes terminos:

HDS de tiofeno:

- *Conversión total (X_T):*

$$X_T (\%) = 100 (mmol_{in} - mmol_{t=t}) / mmol_{in}$$

donde:

X_T (%): Porcentaje de conversión total.

$mmol_{in}$: milimoles al inicio de la reacción (alimentación).

$mmol_{t=t}$: milimoles calculadas al tomar la muestra a un determinado tiempo, $t = t$.

CAPITULO

III

RESULTADOS

III. RESULTADOS.

3.1 Puesta a punto del equipo de actividad.

El arranque y la puesta a punto del equipo de actividad catalítica implicó una serie de tareas, mencionadas con anterioridad, apartado 2.2, que nos llevó a los siguientes resultados:

3.1.1. Prueba de fugas.

Se probaron fugas en todo el equipo, donde hubiera una conexión, mediante el método de burbuja de jabón a una presión de 600 lb/plg^2 y con un flujo de hidrógeno. Con este método no se observaron fugas. También el equipo se dejó presionado a 600 lb/plg^2 durante 24 hrs. Al final de este tiempo la presión del sistema permaneció igual a 600 lb/plg^2 . Esto nos dió la seguridad de que no había fugas en el equipo y que se podían realizar confiablemente las medidas de actividad catalítica.

3.1.2 Calibración de la bomba de alimentación (GA-1).

Los flujos medidos fueron: 6, 10, 12, 15 y 18 ml/hr, utilizando ciclohexano para la calibración. Los resultados obtenidos permiten al operador tener un punto de apoyo al momento de alimentar la mezcla reactiva para cualquier medida de actividad catalítica. En la Figura 3.1, se muestra la curva de calibración de la bomba de alimentación para tener una medida exacta del flujo de mezcla líquida que se esta alimentando. Se observa que la apertura del pistón es directamente proporcional al flujo, lo que permite operar la bomba confiablemente y cuantificar el flujo de alimentación de manera exacta.

CURVA DE CALIBRACION BOMBA "MILTON ROY"

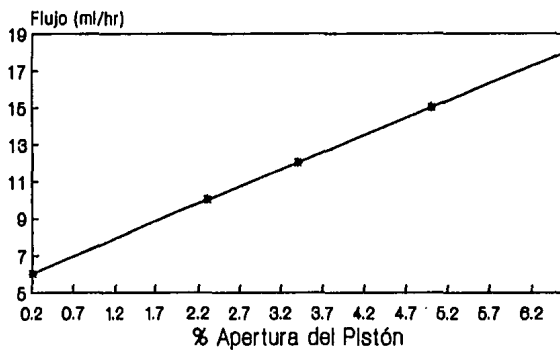
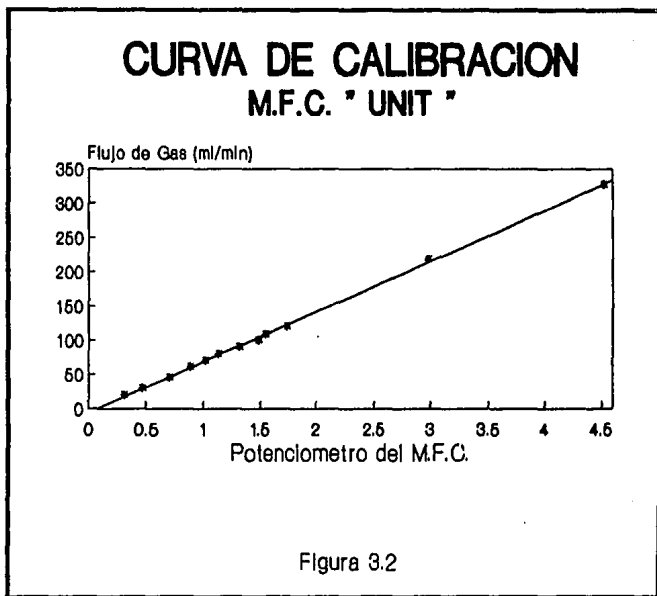


Figura 3.1

3.1.3 Calibración de los controladores de flujo masico (M.F.C.)

Para la calibración de los M.F.C. se utilizó hidrógeno a diferentes flujos, corroborando los mismos en un medidor de burbuja. Los resultados obtenidos, nos permiten tener un control exacto de la cantidad de flujo gaseoso que se esta alimentando. En la Figura 3.2 se muestra la curva de calibración del M.F.C., que nos permite visualizar la tendencia lineal del flujo de gas con respecto a la apertura del potenciómetro del M.F.C.. Este comportamiento nos permite cuantificar, de manera exacta, la cantidad de gas que se alimenta al sistema por medio de un medidor de burbuja y mediante una unidad de control monitorear y controlar el flujo de gas a alimentar



3.1.4 Calibración de controlador de presión (PC).

El sistema de medición de la presión se realiza por medio de un controlador automatico de presión; elevando la presión de operación deseada con nitrógeno. Los resultados graficados nos proporcionan una buena correlación de la lectura del manómetro con el display del M.F.C. y permite operar confiablemente el sistema a la presión de operación que se desee trabajar. En la Figura 3.3, se muestra la curva de calibración para el controlador de presión y confirma la linealidad de la presión de operación con respecto al potenciómetro del M.F.C., de esta manera situamos el potenciómetro en un número determinado e inmediatamente tenemos una respuesta de presión, controlando de esta forma la presión de manera precisa.

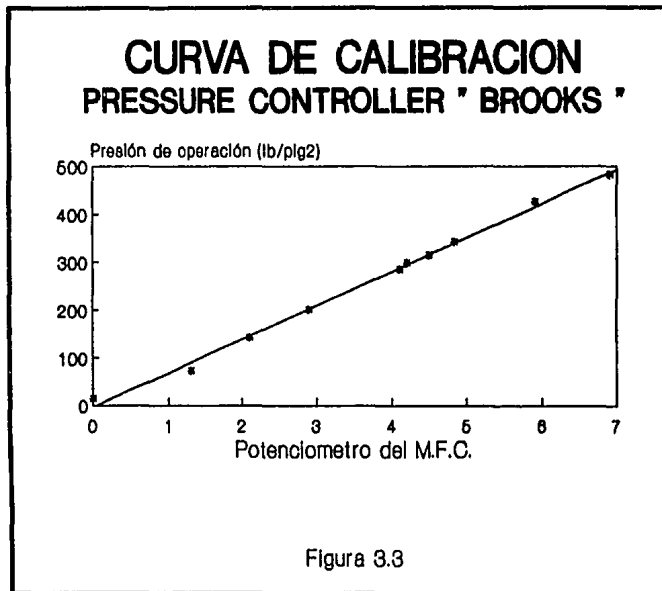
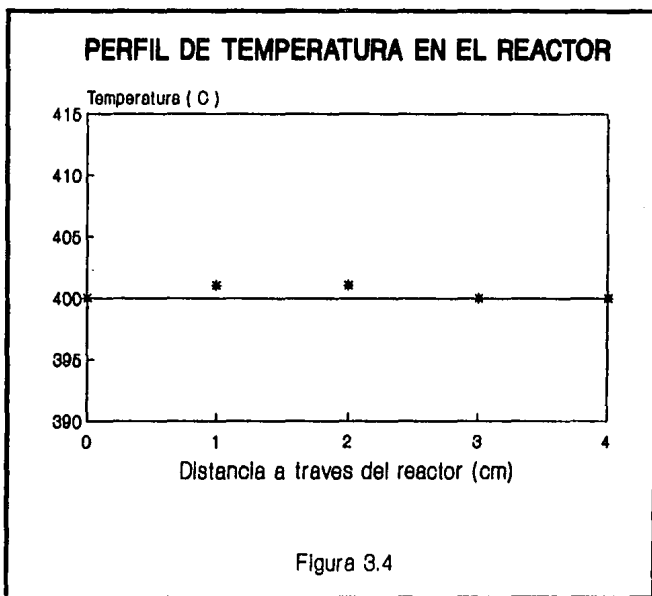


Figura 3.3

3.1.5 Determinación del perfil de temperatura en el reactor.

Se realizó la medición de la temperatura a diferentes distancias del reactor, únicamente con un flujo de gas (H_2 o N_2) para evitar que el aumento de temperatura afectara la estructura del reactor. El termopar se movió axialmente registrando la temperatura en la unidad de control. Con los resultados obtenidos observamos que a la distancia de 4 cm sobre la malla del reactor la temperatura es prácticamente constante (se fijó una temperatura de 400 °C). La Figura 3.4, nos muestra esta dependencia. Y se observa que contamos con un lecho catalítico de aproximadamente 4 cm en donde la temperatura se mantiene constante. Lo que nos permite operar confiablemente teniendo la seguridad de que no hay grandes variaciones de temperatura que afecten el proceso.



3.1.6 Equipo de análisis de mezcla reactiva y productos de reacción.

El análisis cuantitativo de la mezcla líquida de reacción, así como de los productos, se realizó por medio de cromatografía de gases. Se hizo una curva de calibración para tiofeno, inyectando volúmenes conocidos de una mezcla de 20% en vol. de tiofeno en ciclohexano, obteniéndose la gráfica de número de conteos vs. mmoles (Figura 3.5). Los tiempos de retención de los reactivos puros son como siguen:

Tabla 3.5

Componente	RT (min)	Factor de Respuesta mmol/área $\times 10^{-11}$
Tiofeno	6.70	9.214
Ciclohexano	1.33	4.318

La Figura 3.5 muestra, en la curva de calibración un comportamiento lineal de las mmoles en función del área (conteos), esta curva nos permite cuantificar de manera confiable las mmoles de tiofeno obtenidas de cada muestra de producto de reacción de HDS y de esta manera saber la fracción convertida en una medida de actividad catalítica. En la Figura 3.6, se presenta un cromatograma típico para los componentes puros.

El análisis cuantitativo de los reactivos y productos de reacción, también se hizo mediante un analizador total de azufre y nitrógeno. La información que nos proporciona es la concentración de S y N₂ totales de los reactivos y productos de reacción en % peso. Los datos típicos de un análisis se muestran en la Figura 3.7 .

CURVA DE CALIBRACION DE TIOFENO

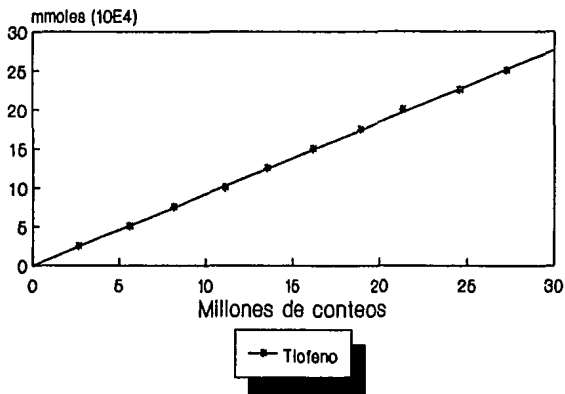
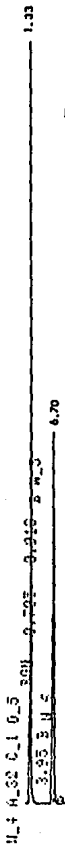


Figura 3.5

Cromatograma típico de la mezcla de reacción.



RT	AREA	HEIGHT	% AREA	% HEIGHT
0.705	5271	1.1572	0.0082	0.0124
0.913	1508	0.3782	0.0023	0.0040
1.133	60090184	9203.9687	93.5194	96.3730
3.95	1154	0.1199	0.0024	0.0013
6.70	4153750	150.5706	6.4677	1.6098
5 PEAKS > AREA REJECT			64254267	TOTAL AREA
5 PEAKS > HEIGHT REJECT			9356.1947	TOTAL HEIGHT

FIGURA 9. C

Ready

Antek 7000B

Date: 09/02/94
Time: 17:01:55

09-14-92 Rev. A
(c) Antek Inst.

ID#	1.3	Time:	11:04
N		1	-0.872
S	117085		3.931

ID#	1.5	Time:	11:15
N		1	-0.872
S	76761		2.135
ID#	2.1	Time:	11:33
N		1	-0.872
S	79642		2.264
ID#	2.2	Time:	11:37
N		1	-0.872
S	79160		2.242

FIGURA 3.7

3.1.7 Medición de la actividad catalítica del catalizador W-17 para la reacción de HDS de tiofeno.

La reacción que se llevo a cabo fue utilizando un catalizador ya probado en un equipo con características similares al que se instalo en el Laboratorio de Catálisis. En la Tabla 3.6, se presentan los resultados obtenidos en el equipo construido y en el equipo de referencia para la reacción de HDS de tiofeno. El valor que se presenta en la Tabla 3.6 es el promedio de las últimas 3 horas de reacción, cuando el catalizador ya se encuentra estabilizado. Se observa que para una misma temperatura de reacción el valor de conversión es muy similar para los dos equipos. Las pequeñas variaciones pueden deberse a errores experimentales. Estos resultados nos dan la confianza de que el equipo construido opera en óptimas condiciones.

Tabla 3.6
HDS de Tiofeno
Catalizador W-17

Equipo	Temp. (°C)	Conversión HDS, %
Referencia	325	83.12
	350	96.52
Construido	325	79.85
	350	98.0

En la Figura 3.8 se muestra la variación de la conversión total con el tiempo de reacción a las dos temperaturas experimentadas. Se observa que para este catalizador, (W-17), el tiempo necesario para su estabilización es de ~ 2 hrs.

ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA REACCION DE HDS DE TIOFENO

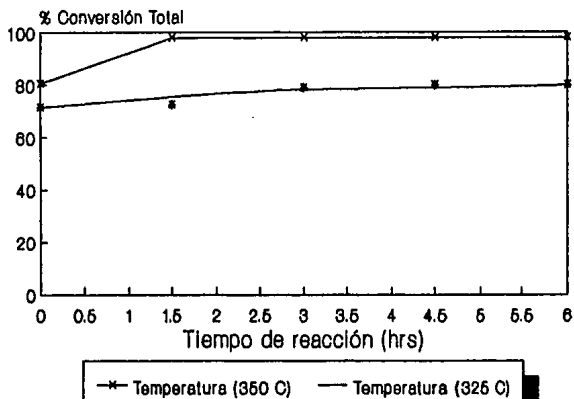
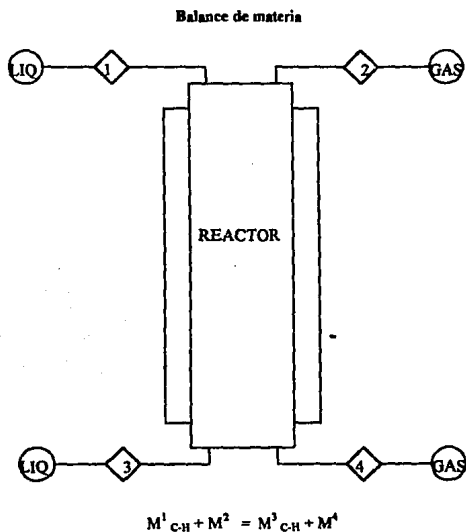


Figura 3.8

Se efectuó un balance de materia de ciclohexano sobre el reactor. Para la reacción de HDS de tiofeno con el catalizador W-17, con el propósito de verificar que no hubiera pérdidas de materia, permitiendonos operar confiablemente. En el siguiente esquema se muestra un diagrama de las corrientes de entrada y de salida del reactor.



donde:

M^1_{C-H} : moles de ciclohexano que entran por la corriente 1.

M^2_{C-H} : moles de ciclohexano que salen por la corriente 2.

A continuación se muestran los balances de materia de ciclohexano en el reactor con el catalizador W-17 a las dos temperaturas de operación.

A continuación se muestran los balances de materia de ciclohexano en el reactor con el catalizador W-17 a las dos temperaturas de operación.

1) Temperatura: 325 °C.

Peso de catalizador: 0.25 g W-17 (NiW/Al₂O₃)

Flujo de hidrógeno: 45 ml/min.

Presión: 284 lb/plg².

Mezcla reactiva: 6 ml/hr (15 %v de tiofeno en ciclohexano).

Moles de alimentadas de cada componente:

Tiofeno: 11.12958E-3 (mol/hr)

Ciclohexano: 46.90E-3 (mol/hr)

Tabla 3.7

Reacción de HDS de Tiofeno		Componente		
		Tiofeno	Ciclohexano	
Corriente No.	Muestra No.	F _A (mol/hr)	F _A (mol/hr)	Error %
1	1	11.129E-3	46.90E-3	-----
	2	11.129E-3	46.90E-3	-----
	3	11.129E-3	46.90E-3	-----
2	-----	-----	-----	-----
3	1	1.62E-4	46.20E-3	1.492
	2	1.76E-4	46.30E-3	1.279
	3	1.73E-3	46.90E-3	0
4	-----	-----	-----	-----

2) Temperatura: 350 °C.

Peso de catalizador: 0.25 g W-17 (NiW/Al₂O₃)

Presión: 284 lb/plg².

Flujo de hidrógeno: 45 ml/min.

Mezcla reactiva: 6 ml/hr (15 %v de tiofeno en ciclohexano).

Moles de alimentadas de cada componente:

Tiofeno: 11.23 (mol/hr)

Ciclohexano: 46.85E-3 (mol/hr)

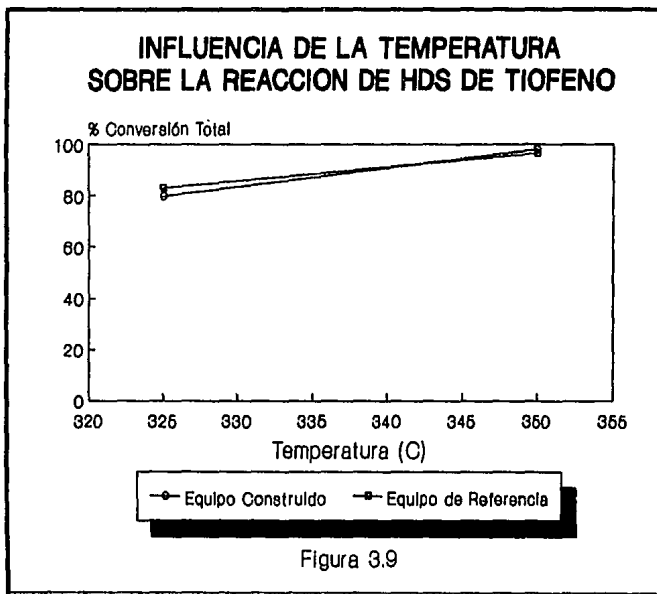
Tabla 3.8

Reacción de HDS de Tiofeno		Componente		
		Tiofeno	Ciclohexano	
Corriente No.	Muestra No.	F _A (mol/hr)	F _A (mol/hr)	Error %
1	1	11.23E-3	46.85E-3	-----
	2	11.23E-3	46.85E-3	-----
	3	11.23E-3	46.85E-3	-----
2	-----	-----	-----	-----
3	1	1.009E-3	46.01E-3	1.793
	2	5.770E-4	46.18E-3	1.430
	3	7.927E-4	46.07E-3	1.664
4	-----	-----	-----	-----

En los resultados presentados en las Tablas 3.7 y 3.8 se observa que en el balance de materia de ciclohexano, se tiene un error promedio de 1.276%, lo que nos indica que podemos operar confiablemente, es decir, trabajar sin considerables pérdidas de materia

3.1.7.2 Influencia de la temperatura sobre la reacción de HDS.

Como se puede apreciar en la Figura 3.9, la temperatura ejerce influencia significativa sobre la actividad de la reacción, pues a mayor temperatura la conversión aumenta de manera notable, manteniendo las demás condiciones, constantes. De esta manera, queda corroborado el estudio del catalizador W-17 en un equipo con características similares al que se instaló en el laboratorio de catálisis de la F.Q., obteniendo resultados favorables.



3.2 Determinación de las condiciones óptimas de operación para la reacción de HDS de tiofeno.

3.2.1 Ensayos de difusión externa.

Se llevaron a cabo tres experiencias para visualizar los problemas de difusión externa con diferentes flujos de alimentación líquida y gaseosa; manteniendo constantes la presión, temperatura y tamaño de partícula de catalizador. Los resultados se presentan en las Tablas 3.9, 3.10 y 3.11.

Tabla 3.9

1) 0.2021 g de catalizador IMP-DSD-3(+) malla 100/150.

Flujo de H₂: 109 ml/min., Flujo de líquido: 5.8 ml/hr

Presión: 500 lb/plg², Temperatura: 250 °C

Muestra	Tiempo de Reacción (hrs)	Conversión HDS, % Sigma 3B / Antek 7000B
1	0	23.53 - 48.07
2	1.5	22.87 - 36.24
3	3.0	21.62 - 24.63
4	4.5	21.32 - 22.56
5	6.0	21.19 - 21.57

Tabla 3.10

2) 0.4020 g catalizador IMP-DSD-3(+) malla 100/150.

Flujo de H₂: 218 ml/min., Flujo de líquido: 11.6 ml/hr

Presión: 500 lb/plg², Temperatura: 250 °C

Muestra	Tiempo de Reacción (hrs)	Conversión HDS, % Sigma 3B / Antek 7000B
1	0	21.64 - 24.01
2	1.5	18.44 - 22.36
3	3.0	21.48 - 19.70
4	4.5	21.19 - 22.33
5	7.5	21.67 - 23.73

Tabla 3.11

3) 0.6017 g catalizador IMP-DSD-3(+) malla 100/150

Flujo de H₂: 327 ml/min., Flujo de líquido: 17.4 ml/hr

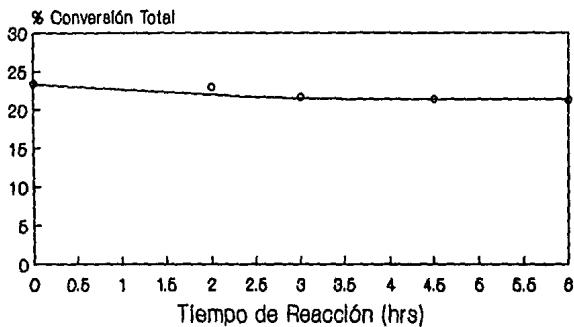
Presión: 500 lb/plg², Temperatura: 250 °C

Muestra	Tiempo de Reacción (hrs)	Conversión HDS, % Sigma 3B / Antek 7000B
1	0	20.17 - 25.21
2	1.5	20.00 - 23.63
3	3.0	19.83 - 20.38
4	4.5	19.66 - 20.10
5	6.5	19.32 - 19.14

En la Figura 3.10, se ha representado la variación de la conversión total en función del tiempo de reacción para uno de los tres experimentos realizados. Los otros dos presentan similares comportamientos. Se observa que el catalizador IMP-DSD-3(+) necesita de ~ 3 horas para alcanzar la estabilización. Por lo tanto, el valor de conversión que se toma como real será el obtenido después de las 3 hrs de reacción.

CONVERSION DE TIOFENO

T(250 C) P(500 lb/plg2)



o CAT. IMP-DSD-3(+)

Figura 3.10

El valor promedio de la conversión total para cada uno de los experimentos realizados a partir de la 3 hrs de reacción, se presentan en función del flujo de alimentación en la Figura 3.11. En esta figura se observa que operando a flujos menores de 6.0 ml/hr de mezcla reactiva, los problemas difusionales externos son significativos y que trabajando con flujos mayores de 6.0 ml/hr podemos asegurar que estos efectos se reducen debido a que hay mayor velocidad de flujo y la conversión no depende de la cantidad de flujo alimentado, haciendo que el contacto entre los reactivos y la superficie catalítica sea más íntima y homogénea.

INFLUENCIA DEL FLUJO DE ALIMENTACION SOBRE LA ACTIVIDAD DE LA REACCION DE HDS

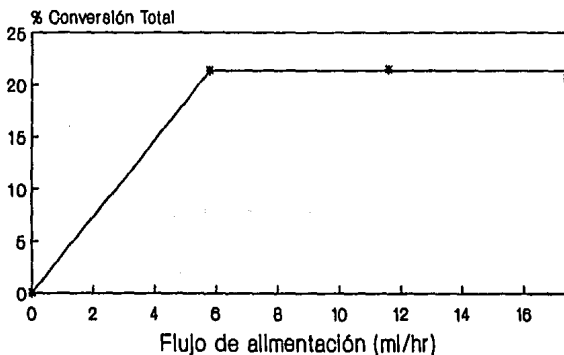


Figura 3.11

3.2.2 Ensayos de difusión interna.

Una vez establecidas las condiciones donde los problemas difusionales externos son despreciables, se procedió al estudio de problemas difusionales internos, manteniendo constantes la presión, peso del catalizador, flujos de alimentación (gas-líquido) y variando el tamaño del catalizador. Se utilizaron tres tamaños de partícula: malla 100, 40 y 30 (0.149, 0.42, 0.59 mm, respectivamente). Los resultados se presentan en las Tablas 3.12, 3.13 y 3.14.

Tabla 3.12

1) 0.4013 g catalizador IMP-DSD-3(+) malla 30
Flujo de H₂: 218 ml/min., Flujo de líquido: 11.6 ml/hr
Presión: 500 lb/plg², Temperatura: 250 °C

Muestra	Tiempo de Reacción (hrs)	Conversión HDS, % Sigma 3B / Antek 7000B
1	0	25.38 - 23.32
2	1	20.99 - 20.23
3	2	19.65 - 18.73
4	3	18.80 - 16.88
5	5	21.24 - 18.24
6	6	21.04 - 23.22

Tabla 3.13

2) 0.4010 g catalizador IMP-DSD-3(+) malla 40
Flujo de H₂: 218 ml/min.; Flujo de líquido: 11.6 ml/hr
Presión: 500 lb/plg², Temperatura: 250 °C

Muestra	Tiempo de Reacción (hrs)	Conversión HDS, % Sigma 3B / Antek 7000B
1	0	19.75 - 24.70
2	1.5	16.95 - 22.78
3	3.0	17.53 - 15.79
4	4.5	15.74 - 15.28
5	6.0	19.47 - 17.59

Tabla 3.14

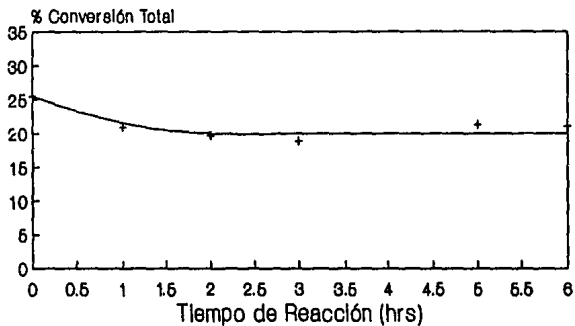
3) 0.4008 g catalizador IMP-DSD-3(+) malla 100/150
 Flujo de H₂: 218 ml/min.; Flujo de líquido: 11.6 ml/hr
 Presión: 500 lb/plg²; Temperatura: 250 °C

Muestra	Tiempo de Reacción (hrs)	Conversión HDS, % Sigma 3B / Antek 7000B
1	0	21.84 - 27.00
2	1.5	19.98 - 23.74
3	3.0	19.51 - 23.07
4	4.5	20.26 - 23.24
5	6.0	21.06 - 22.84

En la Figura 3.12, se ha representado la variación de la conversión total en función del tiempo de reacción para uno de los tres experimentos realizados. Los otros dos presentan un comportamiento similar. Se observa que el tiempo de estabilización para el catalizador IMP-DSD-3(+) es de ~ 3 horas. Por lo tanto, el valor de conversión que se tomará como real será el obtenido después de las 3 horas de reacción.

CONVERSION DE TIOFENO

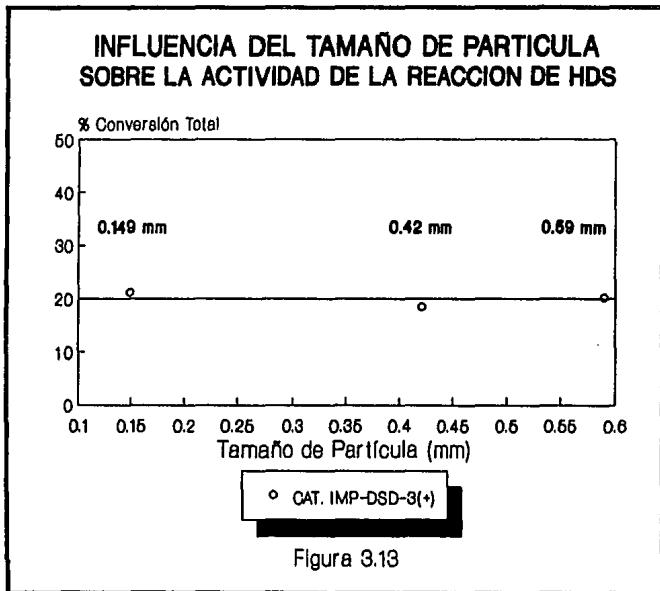
T(250 C) P(500 lb/plg²)



+ CAT. IMP-DSD-3(+)

Figura 3.12

El valor promedio de la conversión total para cada uno de los experimentos realizados a partir de la tercer hora de reacción se presentan en función del tamaño de partícula en la Figura 3.13. Se observa que en el rango de tamaño de partícula utilizados no se presentan problemas difusionales internos; probablemente con tamaños de partícula mucho mayores los problemas de difusión interna si se presentan [25].



3.2.3 Condiciones de operación seleccionadas.

En base a los resultados obtenidos para el catalizador IMP-DSD-3(+) para la reacción de HDS de tiofeno, se han seleccionado unas condiciones de operación óptimas. Estas condiciones de operación serán utilizadas para evaluar la actividad catalítica para la HDS de tiofeno de los catalizadores desarrollados en el Laboratorio de Catálisis dentro del proyecto: " Desarrollo de catalizadores para la reducción de contaminantes en los combustibles de transporte ". Estas condiciones de operación son las siguientes:

Peso del catalizador: 0.1-0.5 g.

Tamaño de partícula: 100-30 mallas (0.149-0.59 mm)

Flujo de hidrógeno: 109 - 327 ml/min.

Flujo de alimentación líquida: mayor de 6.0 ml/hr

Presión: 500 lb/plg²

Temperatura: 200-300 °C.

CAPITULO

IV

CONCLUSIONES

IV. CONCLUSIONES.

En base a las experiencias realizadas y a los resultados obtenidos, podemos formular las siguientes conclusiones:

- El equipo de medida de actividad catalítica, construido, así como las partes que lo componen. están en óptimas condiciones de operación.
- Los sistemas de control de temperatura, presión y de medida de los flujo de gases y líquidos operan en perfectas condiciones dando una respuesta rápida y confiable .
- Los resultados de conversión total del catalizador W-17 para la reacción de HDS de tiofeno obtenidos en el equipo construido son muy cercanos a los resultados obtenidos en un equipo similar, con el mismo catalizador y para la misma reacción. Esto nos confirma que el equipo construido opera adecuadamente y de manera confiable.
- El método de análisis cromatográfico que se puso a punto es el adecuado para seguir la reacción de HDS de tiofeno.
- Los problemas de difusión externos son significativos a flujo menores de 6.0 ml/hr. A flujos mayores los problemas de difusión externa desaparecen.
- En el rango de tamaños de partícula de 100, 40 y 30 malla (0.149, 0.420 y 0.590 mm respectivamente) no se presentan problemas de difusión interna.
- Las condiciones de operación seleccionadas para medir la actividad catalítica de catalizadores de HDT para la reacción de HDS de tiofeno son las siguientes:
Peso de catalizador: 0.1-0.5 g
Tamaño de partícula: Malla 100-30 (0.149-0.59 mm)
Flujo de alimentación de mezcla líquida: mayor de 6.0 ml/hr
Flujo de hidrógeno: 109-327 ml/min
Presión: 500 lb/plg²
Temperatura: 200-300 °C

CAPITULO

V

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Ming-Chang Tsai, Yu-Wen Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, (1993) 1603-1609
2. Riegel Kent. Manual de Química Industrial. Editorial Reverté
3. R. Díaz-Real, S. Mann and S. Sambhi. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, (1993) 1354-1358
4. J. Ramírez. Primer Foro de Catálisis. "Presente y Futuro de la Catálisis en México". *Revista de la Academia de Catálisis, ACAT, A.C. Vol. 1, No. 1, Noviembre de 1991*, p. 63-65.
5. M.R. Gutierrez L. "Desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ modificados con boro". Tesis E.N.E.P.-Zaragoza, 1991
6. Kawaguchi, et al. *Can. J. Chem. Eng.* 56, (1978) 65
7. J.A. Anabtawi, R.S. Mann and K.C. Khulbe. *J. Catal.* 63 (1980) 456
8. R. Cuevas G. "Catalizadores para hidrotratamiento". Tesis F.E.S.-Cuautitlán, 1988
9. A. Corma, V. Fornés and F. Melo. *Appl. Catal.* 61 (1990) 175-185
10. A.M. Quézada Pérez. *Transformation du n-heptane sur un catalyseur zeolithique d'hydrocraquage en presence d'hydrogene sulfure et d'ammoniac. These Doctorat. Univesite Pierre et Marie Curie. 1989.*
11. L. Cedeño, J. Ramírez, R. Cuevas, R. Estrada y P. Castillo. *Avances en Ingeniería Química. AMIDIQ 1992*, p. 45-48
12. B. Delmon. "Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de HDT". *XIII Simposio Iberoamericano de Catalisis. Segovia, España, Vol. I, 1992*, p. 1-1 - 1-5
13. C. Scott, T. Romero, E. Lepore. *XIII Simposio Iberoamericano de Catalisis. Segovia, España, Vol. II, 1992*, p. 701

14. A. Benítez. Tesis Doctoral, "Estructura de los catalizadores NiW/Al₂O₃-F(X) y su actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrocrackeo", Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Universidad Complutense, Madrid, España, 1992

15. A. López Agudo, A. Benítez Patricio, J. Ramírez and A. Vazquez. *The Catalysis Society 13th North American Meeting. Pittsburgh, Pennsylvania, May 2-7 1993.*

16. J. Ramírez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat and M. Breyse. *Appl. Catal. 71 (1991) 351-361*

17. A. López Agudo, J. Ramírez y A. Benítez. Por publicar

18. R. Cuevas, J. Ramírez, T. Bueno, L. Cedeño, P. Castillo *3rd International Workshop on Heterogeneous Catalysis. Revista de la Academia de Catálisis, ACAT, A.C. Vol. 2, No. 1, 1994, p. 175*

19. J.M. Lewis, R.A. Kydd, P.: Boorman and P.H. Van Rhyn. *Appl. Catal. 84 (1992) 103-121*

20. Chiuping Li, Yu-Wen Chen, Shien-Jen Yang and Jung-Chung Wu. *Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), 1573-1578*

21. R.Cid, F.J.Gil Llambias, M.González y A.López Agudo. *Actividad catalítica de Co, Mo y CoMo sobre zeolita NaY: HDS de gasoil en condiciones de alta presión. XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia, España, Vol. I, 1992, p. 89-92*

22. A. López Agudo, A. Benítez Patricio, J.L. G. Fierro, J.M. Palacios. *J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (3), 1992, 385-390*

23. J.M. Smith. *Ingeniería de la Cinética Química. C.E.C.S.A. 2a Ed 1980 p. 404-420*

24. Froment-Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Design. Second Edition, Wiley, 1990. p. 171*

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

25. A. Morales, R. Galiasso, D. Huskey y R. Carrasquel. " *Catalizadores para la HDS y HDM simultanea de crudos pesados* ". Caracas, Venezuela. Congreso Sudamericano de Ing. Química, 1982.

26. P. Grange. *Catal. Rev. Eng.* 1980, 21 (1), 135-181