

00579
11
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

**REDUCCION DE LOS COMPUESTOS AROMATICOS
EN EL DIESEL DE DESTILACION PRIMARIA**

T E S I S

Que para optar por el Grado de

**MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)**

p r e s e n t a

JOSE CESAR MOISES TORRES HERRERA

México, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

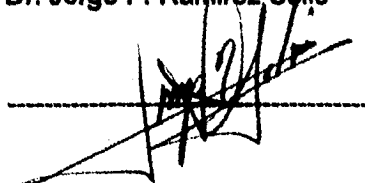
JURADO

Presidente : Dr. Martín Hernández Luna
Primer Vocal : Dr. Sergio Trejo Martínez
Secretario : Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Suplente : Dr. Adrian Benítez Patricio
Segundo Suplente : Dr. Javier Cruz Gomez

Lugar donde se desarrolló el tema :

**Laboratorio de catálisis
Departamento de Ingeniería
División de Estudio de Posgrado
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México**

Asesor del tema : Dr. Jorge F. Ramirez Solís



Sustentante : I.Q. Jose Cesar Moisés Torres Herrera

JURADO

Presidente : Dr. Martín Hernández Luna

Primer Vocal : Dr. Sergio Trejo Martínez

Secretario : Dr. Rafael Herrera Nájera

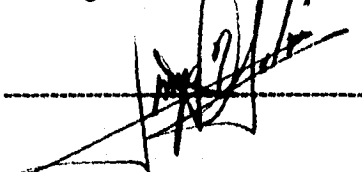
Primer Suplente : Dr. Adrian Benítez Patricio

Segundo Suplente : Dr. Javier Cruz Gomez

Lugar donde se desarrolló el tema :

**Laboratorio de catálisis
Departamento de Ingeniería
División de Estudio de Posgrado
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México**

Asesor del tema : Dr. Jorge F. Ramírez Solís



Sustentante : I.Q. Jose Cesar Moisés Torres Herrera

" DEDICATORIAS "

Quiero agradecer a la subsidiaria "PEMEX-REFINACION", y particularmente a las autoridades de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca Gto. , el apoyo brindado para concluir satisfactoriamente esta meta, dentro de su Política de Formación Profesional de su cuerpo técnico.

Dios esta en el camino conmigo y solo veo un par de huellas.

Especialmente:

A mis Padres:

Sr. Rafael Torres Bedolla.

Esther Herrera de Torres

Quienes me enseñaron el camino de la superación.

A mi Esposa:

Irene Zapata Godinez

Por su sacrificio comprensión y paciencia durante este tiempo.

A mis hijos:

Cesar Alejandro y Ruben Alonso

Ellos, la causa principal de cualquier sacrificio y esfuerzo de ser mejor cada día.

A mis Hermanas:

Alejandra, Mónica, Guadalupe y Evangelina

Por su amistad y apoyo incondicional.

También quiero dedicar este trabajo a los compañeros que me brindaron su amistad y apoyo, Rufino y Alfredo ya que sin su ayuda no hubiera podido realizar este trabajo.

Y a todos mis compañeros del laboratorio de catálisis por su amistad.

*En forma especial agradezco a mi asesor, **Dr. Jorge Ramírez Solís** por su apoyo y orientación para la realización de este proyecto.*

INDICE

I.INTRODUCCION.....	1
I.1 Generalidades.	
I.2 Antecedentes de catalizadores de NiW/Al ₂ O ₃ para hidrotratamiento.	
I.3 Fósforo como aditivo para catalizadores de hidrotratamiento.	
I.4 TiO ₂ como promotor para catalizadores de hidroprocesamiento.	
I.5 ZrO ₂ como promotor para catalizadores de hidrotratamiento.	
I.6 Boro como promotor para catalizadores de hidrotratamiento.	
II. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	28
II.1 Aparatos para las medidas de actividad.	
II.2 Sistema de reacción en continuo.	
II.3 Sistema de reacción por lotes.	
II.4 Descripción de una medida de actividad para el reactor flujo continuo.	
11.4.1 Descripción de una medida de actividad para un reactor por lotes.	
II.5 Preparación de catalizadores.	
III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	36
III.1 Procedimiento para determinar el punto de anilina.	
III.2 Determinación del contenido de azufre y nitrógeno.	
III.3 Determinación del contenido de aromáticos.	
IV. DISCUSION DE RESULTADOS.....	46
IV.1 Efecto del promotor y precursor de los catalizadores utilizados para HDS; HDN y HDA.	
BIBLIOGRAFIA.....	71
APENDICES.....	77

INTRODUCCION

I.1 GENERALIDADES

En atención a la necesidad de Petróleos Mexicanos de obtener combustibles de alta calidad que cubran las especificaciones requeridas del parque vehicular nacional, así como del medio ambiente. Este trabajo esta orientado hacia la búsqueda de catalizadores con una mayor selectividad para las reacciones principales de la hidrogenación de los compuestos aromáticos para reducir su contenido en el Diesel de destilación primaria. Esto se llevara a cabo mediante los procesos de hidrotratamiento que ocupan un lugar muy destacado en la refinación de los productos del petróleo. Su desarrollo industrial estuvo limitado, durante mucho tiempo, por el elevado costo del hidrógeno. La disponibilidad de éste en grandes cantidades, como subproducto de unidades de reformación catalítica, y la demanda de productos de mayor calidad han conducido a un amplio desarrollo de estos procesos.

El petróleo y sus fracciones son mezclas muy complejas en las que junto a los hidrocarburos existen diversos compuestos que contienen principalmente azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. Estos compuestos, cuya naturaleza y cantidad depende de la naturaleza del crudo y de las fracciones consideradas, perjudican la buena calidad de los productos por razones de contaminación, olor, corrosión y de estabilidad. Los tratamientos catalíticos, en presencia de hidrógeno son los métodos más extendidos entre los numerosos métodos preconizados para su eliminación.

Dentro de este contexto, actualmente uno de los objetivos más importantes de Petróleos Mexicanos es el de preservar el medio ambiente, para lo cuál pone énfasis en la producción de combustibles de mejor calidad. Actualmente PEMEX cuenta con 21 plantas de hidrodesulfuración catalítica, con lo cuál se puede observar la importancia que tiene éste proceso en el sistema de refinación del país.

El petróleo y sus fracciones son mezclas muy complejas en los que junto a los hidrocarburos existen diversos compuestos que contienen, principalmente, azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. De aquí que el hidrotratamiento contemple las siguientes reacciones:

- a) Hidrodesulfurización.....HDS
- b) Hidrodesnitrogenación.....HDN
- c) Hidrodesmetalización.....HDM
- d) Hidrodesoxigenación.....HDO

Junto con éstas se tienen reacciones paralelas como son:

- e) Hidrocraqueo.....HC
- f) Hidroisomerización.....HI
- g) Hidrogenación.....HYD

Los compuestos anteriormente mencionados, cuya naturaleza y cantidad dependen de la naturaleza del crudo y de las fracciones consideradas, perjudican la buena calidad de los productos por razones de contaminación, olor, corrosión y estabilidad. Hoy en día, los cambios en la calidad y disponibilidad de los crudos y de la estructura del mercado de combustibles, que tiende a desplazarse hacia gasolinas y destilados intermedios en detrimento de los residuos, se ha impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos catalíticos que realizan la transformación de las fracciones pesadas en ligeras y la eliminación de heteroátomos (N,S,O) que son los citados procesos de hidrotratamiento ó hidroprocesamiento.

El alto contenido de aromáticos en el combustible Diesel contribuye significativamente en la formación de compuestos indeseados en los gases de escape, por lo que también se asocia con la idea de una baja calidad del combustible. Ya que estas emisiones indeseadas tienen riesgo para la salud. Para esto los gobiernos de Europa y Estados Unidos en sus departamentos de regulación ambiental han tomado medidas para controlar estas emisiones indeseadas comenzando con un control sobre el contenido de aromáticos en el Diesel.

La California Air Resources Board (CARB) aprobó medidas legislativas en el límite de contenido de azufre y de aromáticos en el Diesel de vehículos de motor a un 0.05% wt y 10% vol. respectivamente efectivo desde el 1 de Octubre de 1993.

Un artículo de versión reciente de la administración patrocinadora del proyecto de apoyo esta deliberando que deberían prohibir la venta a vehículos de motor el combustible Diesel, con un contenido menor de 0.05% en peso de azufre y un límite de compuestos aromáticos en un standard como 35% vol. como máximo y un índice de cetano con un valor mayor de 40. En Europa ya fueron restringidas las especificaciones de aromáticos en un requerimiento no más del 5% vol. de aromáticos para la clase 1 de combustible Diesel. En otros países en la región son consideradas medidas para limitar el contenido de aromáticos o estipular de un mínimo el índice de cetano.

Como resultado de la rigurosa regulación ambiental, los procesos para la reducción de aromáticos en destilados intermedios han recibido considerable atención en los años recientes. Estudios han demostrado que los procesos para el tratamiento de los destilados intermedios están diseñados para reducir azufre y nitrógeno a niveles bajos y los aromáticos en Diesel solo marginalmente.

En el presente la tecnología convencional de los procesos de hidrotreatmento, es adoptada para llevar a cabo la saturación de aromáticos y esto se ha reconocido en que la hidrogenación de aromáticos (AH) es más difícil comparada con la hidrosulfuración (HDS) y la hidrogenación (HDN) de combustible Diesel, bajo condiciones normalmente utilizadas para hidrotreatmento del combustible Diesel. En adición a esto, hay limitaciones por equilibrio termodinámico sobre la hidrogenación de aromáticos dentro del rango de operación normal de hidrorrefinación. Se necesita un claro entendimiento de los efectos de las variables de proceso, tipo de catalizador y la interacción de estas variables sobre la química y el equilibrio termodinámico de diferentes tipos de compuestos presentes en la alimentación. Todo esto es necesario para la determinación de la estrategia de la operación óptima para manejar los aromáticos presentes en las corrientes de mezcla de Diesel.

A pesar de la importancia de la hidrogenación de aromáticos en la industria de la refinación, el problema no ha recibido mucha atención. Comparada con la extensa literatura sobre HDS y HDN, el número de publicaciones sobre la hidrogenación de los compuestos aromáticos es relativamente pequeña.

Si bien el centro catalítico (metales promotores) responde para la hidrogenación, en las reacciones de hidrotratamiento han recibido alguna atención sobre HDS y HDN en la literatura.

TIPOS DE COMPUESTOS AROMATICOS EN FRACCIONES DEL PETROLEO.

Análisis detallados por técnicas tales como cromatografía líquida de alta presión, resonancia magnética nuclear, cromatografía de gas, espectroscopia de masas, ultravioleta e infrarrojo, Han demostrado que los aromáticos encontrados en petróleo y destilados intermedios, principalmente, caen dentro de los cuatro grupos siguientes, (de acuerdo con Stanislaus and Cooper (1):)

- a) Monoaromáticos c) Triaromáticos
- b) Diaromáticos d) Poliaromáticos

Los poliaromáticos con cuatro o más anillos bencénicos condensados están presentes, en gran parte, en algunas fracciones de petróleo de alto punto de ebullición (P.B. > 350°C) mientras los otros tres tipos son compuestos importantes de destilados intermedios. Datos de análisis típico sobre el tipo de compuestos aromáticos presentes en las fracciones intermedias son principalmente diaromáticos (alkyl naphtalenos), sin embargo en aceites hidrotratados, los monoaromáticos (alkyl-bencenos, benzocicloparafinas y benzodícicloparafinas) están presentes en grandes cantidades más que los di y triaromáticos. (ver tabla 1).

TABLA 1.

Contenido de aromáticos en dos tipos de destilados intermedios, antes y después del hidrotratamiento, según Stanislaus y Cooper (1).

Primera etapa de hidrotratamiento

	LGO	LGO	LCO	LCO
TIPO DE AROMATICO	SIN TRATAR	TRATADO	SIN TRATAR	TRATADO
TOTAL DE AROMATICOS	33.7	31.6	70.2	70.9
MONOAROMATICOS	17.7	22.4	11.2	38.5
DIAROMATICOS	11.5	5.7	49.5	26.9
TRIAMATICOS	4.5	3.5	9.5	5.5
POLARES	--	--	0.8	0.0

Nota: LGO = Gasóleo ligero LCO = Aceite ciclico ligero

De acuerdo con Stanislaus and Cooper (1) compuestos aromáticos de multianillos son hidrogenados más fácilmente al correspondiente monoaromáticos bajo condiciones leves de hidrotratamiento. Por esto se ve el aumento de los monoaromáticos al tratar compuestos con contenido alto de poliaromáticos. La cantidad y tipo de aromáticos en los destilados intermedios varían en gran parte dependiendo del origen de la alimentación. En la tabla 2 se muestra un resumen de un análisis típico sobre la distribución del tipo de aromáticos en el gasóleo de diferentes fuentes.

TABLA 2

DISTRIBUCION EN GASOLEOS DE DIFERENTES TIPOS DE AROMATICOS

Stanislaus and Cooper (1)

ANALISIS % wt	LGO	LCO	LGO/LCO (70/30)	FE-LCO	BE-LCO
SATURADOS	74.0	29.0	59.4	25.2	58.4
TOTAL DE AROMATICOS	26.0	70.2	40.6	74.8	41.6
MONOAROMATICOS	16.8	11.2	12.6	29.0	0.1
DIAROMATICOS	8.8	49.5	24.3	45.8	32.0
TRIAROMATICOS	0.4	9.5	3.7	0.0	9.5

NOTA: LGO = GASOLEO LIGERO LCO = CICLICO LIGERO DE F.C.C.

FE-LCO = PUNTA DE LCO BE-LCO = FONDO DE LCO

Los catalizadores de hidroprocesamiento, que comenzaron a emplearse hace más de 60 años, están constituidos generalmente por sulfuros de los metales de transición. Antes de la segunda guerra mundial el interés de estos catalizadores se centraba en su actividad para la hidrogenación del carbón y líquidos derivados del carbón. Basándose en esta habilidad para mantener alta actividad hidrogenante en presencia de compuestos de azufre se desarrolló su utilización en procesos de HDS. Ellos están formados de óxidos de Co, Ni, Mo y W soportados sobre γ -alúmina, y las superficies son generalmente sulfuradas "in situ". Y los metales sulfurados son los menos caros de los metales de transición. Los catalizadores más utilizados en la mayoría de las refinerías del mundo fueron inicialmente los de CoMo soportados sobre γ -alúmina, que presentaban una alta actividad para HDS. Con los cambios en la calidad de los crudos, precio del petróleo y modificación en la demanda de los productos de refinación, así como calidad de los productos ($s < 0.05$ % peso, Aromáticos < 20 % vol.) esto ha producido que se de un enfoque hacia los catalizadores para una mayor actividad hidrogenante, por lo cuál han surgido los catalizadores de Ni-Mo/ Al_2O_3 y Ni-W/ Al_2O_3 .

Dadas las nuevas necesidades se requiere que los catalizadores actuales se formulen, dependiendo de la alimentación y producto deseado, con un balance entre las tres funciones que deben realizar: hidrogenólisis, hidrogenación e hidrocrackeo.

Para dar solución a los problemas planteados la catálisis se encamina a través de tres líneas de investigación:

- a) Modificación de los catalizadores convencionales mediante la incorporación de aditivos adecuados.
- b) Sustitución o modificación del soporte usual de alúmina por otros soportes.
- c) Búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad que los actuales de Mo y W.

OBJETIVO:

Por lo que el objetivo de este trabajo de tesis es la de llevar a cabo reacciones para reducir el contenido de los compuestos aromáticos en el Diesel de destilación primaria. Esta serie de reacciones que se efectuaran tendran como variable la de modificar en cada reacción el catalizador utilizado. Por lo que se utilizaran catalizadores preparados en este estudio, modificando el soporte de γ alúmina con fósforo y los proporcionados por el proyecto EOC-7198. Todo esto con la finalidad de encontrar los catalizadores de mayor selectividad hacia lo que se busca, que es la reducción de los compuestos aromáticos en el Diesel de destilación primaria.

1.2 ANTECEDENTES DE CATALIZADORES DE NiW/Al₂O₃ PARA HIDROTRATAMIENTO.

A últimas fechas se ha incrementado el uso de catalizadores de Ni-W en el hidrotratamiento de destilados intermedios por la necesidad de incrementar las reacciones de hidrogenación. Debido a esto últimamente se han realizado estudios para determinar la estructura y superficie de éstos catalizadores, de los cuales se tenía, hasta muy recientemente, un conocimiento esencialmente indirecto, que procedía mayoritariamente del logrado sobre los catalizadores homólogos de CoMo y NiMo, que se hacía extensible a los de NiW basándose en la similitud de la química de los compuestos de Mo y W.

Así encontramos que dentro de los primeros estudios reportados en la literatura están los de Ahuja y col. (2), donde estudian la selectividad entre las diferentes reacciones de hidrotreatmento, la influencia de la naturaleza de diferentes agentes activos, la importancia del efecto sinérgico ejercido por los metales del grupo VIII (Co y Ni) en los metales del grupo VI A (Mo y W), efectos medidos por las respectivas actividad y selectividad así como la influencia del soporte utilizado. Después están los estudios realizados, exclusivamente sobre los catalizadores de NiW soportados sobre γ -alúmina y los no soportados, de Voorhove y col. (3). La comparación entre ambos, muestra que los mismos tipos de sitios activos están presentes en ambos catalizadores y que los centros activos parecen ser vacantes-aniónicas. Se encontro que la alúmina no tiene efecto en las propiedades intrínsecas de los sitios, solamente sus números aumentan por dispersión de los sulfuros. También demostraron (4,5) que los sitios para la hidrogenación son bloqueados por el sulfuro de hidrógeno y particularmente por el disulfuro de carbono. Se añadía además que estos centros activos son iones de tungsteno localizados probablemente en los vértices y bordes de las placas de disulfuro de tungsteno. Postularon que el níquel está colocado en la última capa de la estructura WS_2 , entre capas de azufre adyacentes, y que el efecto promotor se debe a un incremento en la concentración electrónica de las láminas de WS_2 , produciendo un aumento en el número de iones tungsteno activo en la superficie.

En un pequeño estudio comparativo entre los sistemas Mo/Al_2O_3 y W/Al_2O_3 promovidos por Co ó Ni De Beer y col. (6) resaltan la importancia del método de preparación y el efecto promotor considerable en la hidrogenación del benceno, sobre todo del níquel. Un primer intento de caracterización de los catalizadores de NiW/Al_2O_3 , Kung y Hercules (7) examinaron por espectroscopia (XPS) la estructura superficial de éstos catalizadores, tras su reducción y sulfuración en función del tiempo y temperatura de tratamiento. Observaron que no se forman especies NiO , WO_3 , $NiWO_4$ y $Al_2(WO_3)_3$ en la superficie de los catalizadores en el estado oxidado, que el Ni esta presente en la superficie como Ni_2O_3 y $NiAl_2O_4$, y que el W interacciona con la γ -alúmina formando una monocapa de interacción compleja, sobre la que se deposita el Ni_2O_3 de forma muy dispersa. Además encontraron (8) que las especies Ni_2O_3 se reducen completamente a metal, mientras que las especies de W no son reducibles, y que la sulfuración es más rápida a altas temperaturas y también a altas concentraciones de H_2S . Posteriormente caracterizaron empleando espectroscopia láser Raman (LRS) y difracción de iones (ISS). Concluyeron que para contenidos de WO_3 menores al 15%, las especies de W superficiales tienen coordinación tetraédrica; que para contenidos entre el 15 y 24% se forma

una especie polimérica de WO_3 en coordinación octaédrica; y que por encima del 24% se forman cristalitas de WO_3 másico sobre la monocapa de W.

Finalmente observaron que las especies de interacción de W no se reducen, mientras que el WO_3 másico se reducía a W metálico.

Xi-Yao y col. (9) estudiaron el efecto del método de preparación sobre la distribución y estado químico de los compuestos activos en catalizadores de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando XPS, espectroscopia Raman y microscopia electrónica analítica (EMPA); vieron que tiempos de impregnación prolongados son adecuados para obtener una mejor distribución y que en la coimpregnación del Ni y W existe una adsorción competitiva entre ellos por los centros superficiales de la Al_2O_3 , lo cual reduce la velocidad de penetración de ambos.

En el año de 1988 *Catalysis Today* (10) presenta los resultados de estudios llevados a cabo por miembros de la agrupación científica de hidrotreatmento catalítico, en asociación con varios laboratorios franceses, todos trabajando con los mismos catalizadores de NiW soportados sobre alúmina. Dicha monografía se traduce en 7 capítulos donde se contempla:

1. Optimización de la composición de los catalizadores de hidrotreatmento (11) de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usando moléculas modelo y estudios en cargas reales,
2. Naturaleza y estructura de las especies de W en la superficie (12), presentes en los catalizadores de $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
3. Influencia de las condiciones de sulfuración (13) en las propiedades de los catalizadores de $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
4. Estudio de la sulfuración de catalizadores (14) de $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ "in situ" por espectroscopia láser Raman.
5. Quimisorción del monóxido de carbono y oxígeno (15) y funcionalidades de los catalizadores sulfurados de hidrotreatmento de $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
6. Estudio de la acidez superficial de Brønsted (16) sobre catalizadores sulfurados de hidrotreatmento de $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
7. Relaciones estructura-actividad (17) en el hidropocesamiento de compuestos aromáticos sobre catalizadores sulfurados de $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiO-WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, evidencia química de dos diferentes tipos de sitios activos catalíticos. Concluyen que los catalizadores no promovidos de $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tienen muy poca actividad catalítica para HYD e HDS, lo cual se atribuye al bajo grado de sulfuración de los catalizadores. Basándose en los resultados de actividad de las series de catalizadores que prepararon, y de acuerdo con las moléculas usadas (bifenil, tiofeno, piperidina, dibenzotiofeno y piridina), han concluido que los catalizadores con contenidos del 20.9% en peso de WO_3 y 3.17% de NiO, son los óptimos para reacciones de HDS y catalizadores con contenidos del 36.6% en peso de WO_3 y 4.43% en peso de NiO son los óptimos para reacciones de hidrogenación (11).

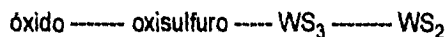
Con respecto a la estructura de los catalizadores se concluyó que las variaciones de la relación de intensidad (12) deducidas de mediciones en XPS e ISS, conduce a que las especies depositadas en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, están bien dispersas hasta una carga correspondiente a $n\text{W}/n\text{Al} = 0.1510$. De los resultados de IR en la región OH, al parecer los hidróxilos de la superficie de la alúmina están involucrados durante el depósito (impregnación y/o calcinación) de las especies de tungstato. Sin embargo se ha visto que la desaparición completa de los OH de la alúmina ocurre antes de completarse la monocapa de tungstato. Suponen que el primer paso durante la preparación de la mezcla es una reacción entre W-O-H y Al-O-H para formar simultáneamente W=O (tetraédrico), puentes Al-O-W con el soporte y agua. El segundo paso probablemente sería un rearrreglo del tungstato soportado para formar W-O-W y puentes Al-O-W.

Dependiendo de la carga de W, tres diferentes especies han sido evidenciadas por LRS: (a) especies tetraédricas aisladas (b) especies politungstato hasta completar el recubrimiento de una monocapa (c) WO_3 másico para contenidos altos de W. Por LRS determinaron que la introducción de Ni en los catalizadores de W favorece la formación de especies de politungstatos en detrimento de especies tetraédricas aisladas. Como con XPS y ISS se concluyó la buena dispersión del Ni para cargas de W menores del 40% (estructura tipo monocapa), se propone que el Ni interactúa con la fase politungstato para formar una sal de isopolitungstato de Ni como se propuso para las muestras de NiO-MoO₃ (18). Para altas cargas de tungsteno, la formación de WO_3 másico es probablemente prevenido por ésta interacción con Ni.

En los estudios de sulfuración (13) se encontró que la sulfuración completa del tungsteno requiere de altas temperaturas (arriba de 500° C). Arriba de estas temperaturas se induce un aumento lateral del cristalito, disminuyendo el número de posiciones en los bordes necesarios para la formación de sitios mixtos NiWS y por lo tanto una disminución en la adsorción de moléculas sonda. Se observó que la actividad para la HYD del bifenil no varía con la temperatura de sulfuración en la misma forma como para las reacciones de HDS e HDN. Tal comportamiento apoya la hipótesis de diferentes sitios catalíticos para las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación. Las variaciones de las actividades catalíticas con la temperatura concuerda bien con el modelo de dos tipos de sitios mixtos propuestos previamente por Candia y col. (19): el tipo de alta temperatura de sulfuración, tiene una alta

actividad intrínseca para HDS y el tipo baja temperatura de sulfuración tendría una alta actividad intrínseca para la hidrogenación.

Una investigación LRS "in situ" (14) de la naturaleza de las especies superficiales generadas durante la sulfuración de los catalizadores con base de W, indicaron existencia de un oxisulfuro intermedio el cuál es solo una especie de transición, un tipo WS_3 intermedio después de una sulfuración media a 500°K por unas pocas horas, mientras que WS_2 fue solo la única fase encontrada después de la sulfuración completa en ambos catalizadores WO_3/Al_2O_3 y $NiO-WO_3/Al_2O_3$. Se vio también que el NiS_2 se forma a bajas temperaturas de sulfuración, mientras que ninguna evidencia de sulfuros de Ni se encontró en el catalizador totalmente sulfurado. Este efecto de la formación de una fase de NiWS debida a la alta afinidad de la WS_2 hacia el Ni. De estos resultados se considera que la sulfuración del tungsteno procede vía a las siguientes etapas:



Esta secuencia de transformación al parecer no depende de las condiciones experimentales. Ha sido claramente mostrado que la hidratación del óxido acelera la formación del WS_2 aún bajo condiciones de sulfuración moderadas, mientras que la presencia del Ni parece alentar el proceso.

Con respecto a la acidez (16) estudios de espectroscopia IR de adsorción de piridina mostraron que tanto sitios ácidos de Brønsted como de Lewis están presentes en las muestras calcinadas de NiW, pero la acidez de Brønsted no pudo ser detectada después de sulfurar. Se demostró que los centros ácidos no juegan un papel importante en los catalizadores sulfurados, pero sí inducen una mayor actividad para isomerización y craqueo del 3 metilpentano, bajo condiciones de HDS, que los catalizadores de craqueo, pero la selectividad del producto es diferente.

Se ha observado (17) que la saturación de los anillos heteroaromáticos siempre ocurre primero que cualquier rompimiento de enlaces C-N y que las velocidades de hidrogenación de los anillos heteroaromáticos mostraron estar más influenciados por la aromaticidad de estos anillos (deslocalización de electrones Pi) que por la basicidad del átomo de nitrógeno.

Finalmente cabe mencionar que las compañías que fabrican catalizadores a nivel industrial se han preocupado últimamente en desarrollar catalizadores de NiW/Al₂O₃ y estudiar actividades en fracciones del Petróleo (20,21,22,24), donde se ha podido evidenciar el incremento del poder hidrogenante de los catalizadores de NiW sobre los de NiMo.

1.3 FOSFORO COMO ADITIVO PARA CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.

Una área de interés, común para todos los catalizadores, ha sido el uso y desarrollo de promotores que aumentan la actividad y vida del catalizador. La incorporación del fósforo como aditivo, en los catalizadores de hidrotreatmento de NiMo es una práctica que en estos últimos años se viene utilizando, en algunos catalizadores comerciales. De las propiedades que se le atribuyen al fósforo (25) están: (a) mejora la capacidad de HDS y HDN (b) mejora la capacidad de hidrogenación (c) aumenta la capacidad para estabilizar soluciones de concentraciones altas de metal y así producir una impregnación más uniforme (d) aumenta la resistencia al carbón evitando su formación que disminuye la vida activa del catalizador e) Da estabilidad al catalizador.

Un primer estudio fue desarrollado por Flits (26) para ver el efecto del fósforo en la actividad y selectividad, a presión atmosférica, y su relación con el contenido de metales de un grupo de catalizadores similares a base de NiMo/Al₂O₃. Se observó que tanto a baja como a alta carga metálica, en los catalizadores sin fósforo, se produce coque con un contenido bajo de hidrogeno con una relación molar H/C entre 1.2 y 1.4. El coque producido en catalizadores conteniendo fósforo es más rico en hidrogeno, teniendo una relación, H/C de 2.1 a 2.3 para catalizadores con un bajo contenido de metal y medio/alto fósforo. Para altos niveles de metal y fósforo se obtiene una relación de 2.7. Concluyeron que la acidez superficial es importante para la formación del carbón por el efecto que tiene en el ión carbonio. Se piensa que el coque se forma vía mecanismo del ión-carbonio y a alta acidez superficial aumenta la producción de iones carbonio. Consecuentemente, conforme el contenido de fósforo se incrementa, el grado de carbonización disminuye.

Se ha observado (27) que una pequeña parte del fósforo en los catalizadores de P-Ni-Mo/Al₂O₃, participa en la formación de compuestos heteropolares solubles en agua. Se vio que esta cantidad es constante independientemente del contenido de fósforo. A una relación

de P/Al de $6E-02$, en el sistema P-NiMo/Al₂O₃, el fósforo se distribuye en monocapa (por co-impregnación). La máxima dispersión del molibdeno, cercano a una distribución de monocapa, se observó para muestras con concentraciones de 2.7-4.2% peso de fósforo. Se concluyó además, que la calcinación incrementa la dispersión del Mo y decrece la del Ni.

Estudios de XPS (28) han determinado que la distribución del Ni y Mo es uniforme por el fósforo sin importar el método de preparación. Observaron que la carga de fósforo del catalizador gastado, el cuál había estado operando por 32 hrs., fue el mismo que el correspondiente catalizador fresco, demostrando que el fosfato, aún cuando está presente en altas concentraciones, esta fuertemente unido al soporte de Al₂O₃. Corroborando lo dicho por Fitz (25) en el sentido de que el coque formado en los catalizadores con fósforo tienen una relación H/C alta y fue más reactivo.

Se ha encontrado (29) que el ácido fosfórico reacciona con los OH de la alúmina en una reacción ácido-base durante el proceso de impregnación. Los OH más básicos son los que se considera reaccionan preferentemente. A altas concentraciones de fósforo ($> 10E+13$ H₃PO₄/cm²), el ácido fosfórico reacciona no solo con la superficie Al-OH, sino también con grupos P-OH para formar especies de polifosfatos en la superficie. Aquí cabe distinguir entre los diferentes grupos de OH que se tienen en la alúmina (30):

Tipo Ib: OH terminal unido a un aluminio de coordinación octaédrica siendo éste el más básico.

Tipo Ia: terminal unido a un aluminio de coordinación tetraédrica siendo el siguiente básico.

Tipos IIa y IIb: OH unido por doble enlace.

Tipo III: OH unido por triple enlace y el menos básico.

Los sitios Ib son generados a bajo contenido de fósforo por la reacción del H₃PO₄ con OH de tipos II y III:



Arriba de $51E + 13$ H₃PO₄/cm² el fosfato de aluminio ALPO₄ se empieza a formar.

Decanio (31) menciona que el ácido fosfórico reacciona con los OH de la alúmina para producir especies fosfatadas monoméricas y poliméricas y a altas cargas de fósforo, se forman fosfatos de aluminio amorfos y cristalinos. Así mismo que el Ni^{+2} reacciona con los PO_4^{-3} para producir el fosfato de níquel. Determinó que la presencia de 1.5% peso de fósforo en catalizadores conteniendo molibdeno promueve la formación de molibdatos octaédricos y sugiere que estas especies son las precursoras del apilamiento de especies Ni-Mo-S, los cuales se han demostrado ser sitios activos para las reacciones de HDN y HDS. Arriba del 2% peso de fósforo, se promueve la formación de MoO_3 y $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ en muestras de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El efecto promotor del fósforo en catalizadores de $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la HDS del tiofeno (22), sin importar el método de preparación, es significativo cuando el fósforo se impregna antes que los metales. El efecto promotor se debe a que el fosfato bloquea los sitios donde se adsorbería el Ni; así que más Ni está disponible para la fase activa, por lo tanto influye favorablemente ambas, impregnación y reductibilidad/sulfurabilidad del Mo. Optimizado en el hidroprocesamiento de un gasóleo de Syncrude se observó que los niveles óptimos del fósforo son : 1% para la HDS, 0.3-3 % en el caso de la HDN y la HYD con un 3%. Se observó (22) que en la ausencia de fósforo, la actividad de HYD del catalizador es pobre en el caso de hidroprocesamiento de la carga "contaminada" con quinoleína, mientras que el catalizador conteniendo fósforo (1,3%) mantiene buena hidrogenación en las cargas con alto nitrógeno. Se concluye entonces que la adición del fósforo incrementa la fracción de Mo en formas fácilmente reducibles tales especies de Mo en multicapas y probablemente la formación de MoO_3 másico (32) a altos contenidos de fósforo.

OTROS PROMOTORES PARA CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.

1.4 TiO_2 COMO PROMOTOR PARA CATALIZADORES DE HIDROPROCESAMIENTO.

En un estudio desarrollado por Okamoto y col. (32) se observó que el catalizador de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ fue completamente sulfurado para producir predominantemente la fase de MoS_2 , en tanto que el catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue parcialmente sulfurado para producir especies

Mo(V) así la fase de MoS_2 . La actividad de HDS del catalizador soportado en titanía fue mayor que la del catalizador soportado en alúmina (32).

En otros trabajos (33,34) el MoO_3 fue altamente y homogéneamente dispersado en TiO_2 y heterogéneamente dispersado en Al_2O_3 , pobremente y heterogéneamente dispersado en SiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La reducibilidad del catalizador disminuyó en el orden $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La reducibilidad fue gobernada tanto por la dispersión del Mo como por la interacción molibdeno-soporte siendo ésta interacción más débil para TiO_2 que para Al_2O_3 . Con respecto a la alúmina modificada con TiO_2 se ha encontrado que la Al_2O_3 modificada con TiO_2 evita la formación de la fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y promueve la dispersión del MoO_3 , aumentando la actividad del catalizador en la HDS de tiofeno. (35, 34).

Así mismo la presencia de la TiO_2 en la Al_2O_3 facilita la reducción del Mo^{6+} al Mo^{4+} , y se mejora la actividad inicial en la HDS de tiofeno y en la HYD de ciclohexano (37). Al igual que los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ presenta mayor área superficial y un control adecuado de la acidez superficial, que los dos óxidos de los metales impregnados por separado (38). Por lo que la presencia de TiO_2 en la Al_2O_3 provoca un incremento en la dispersión del Co promotor con el incremento en el contenido de TiO_2 (39). Esto lleva a que en los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ existe un efecto cooperativo de ambos soportes. Los catalizadores de NiMo soportados en éstos soportes mixtos mostraron mayor actividad de HYD y HDN, en comparación a los catalizadores de NiMo soportados en los óxidos simples (40). Así mismo en los óxidos mixtos del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ existe una interacción entre la TiO_2 y la Al_2O_3 y el sólido coprecipitado es diferente, en sus propiedades superficiales, a los de una mezcla mecánica de los óxidos. La dispersión del MoS_2 se incrementa con el incremento en el contenido de TiO_2 . La actividad de HDS de tiofeno se incrementa marcadamente a altas cargas de TiO_2 (41).

1.5 ZrO_2 COMO PROMOTOR PARA CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

Cuando el Mo es soportado en ZrO_2 se observa solamente la formación de especies superficiales de MoS_2 . La actividad del catalizador de Mo/ZrO_2 en la HDS de tiofeno fue mucho más alta que para el catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ (42).

El ZrO_2 promueve una buena dispersión del Mo y un apilamiento más propicio de los cristales de MoS_2 en comparación a la Al_2O_3 ; esto explica porque el Mo en ZrO_2 presenta mayor actividad hacia HDS de tiofeno y HYD de biteno (43). Esto nos lleva a que la concentración de sitios activos de Mo en ZrO_2 es mayor que en Al_2O_3 , debido a que el Mo en ZrO_2 es completamente transformado en MoS_2 . Por lo que, el Mo/ZrO_2 presenta mayor actividad en HDS de tiofeno, mientras que el catalizador de $HfMo/ZrO_2$ tiene mayor selectividad hacia HYD que hacia HDS (44). Así mismo el catalizador de $CoMo/ZrO_2$, HfO_2 mostró actividades de HDS de tiofeno y HDH de pindina más del doble que el mismo catalizador soportado en alúmina (45).

Las especies de MoO_3 en ZrO_2 son distribuidas más heterogéneamente y más químicamente similares que en Al_2O_3 ; lo que contribuye a un catalizador de Mo/ZrO_2 con mejores propiedades hidrogenantes e hidrosulfurizadoras (46). Se ha observado que en el ZrO_2 existe una alta densidad de sitios de Mo, una mayor hidrogenación de estos sitios, la actividad en HYD por átomo de Mo es el doble en ZrO_2 que en Al_2O_3 (47). Así mismo el catalizador de $CoMo/ZrO_2-TiO_2$ presentó una actividad total en HDS de tiofeno más del doble que de un catalizador comercial de $CoMo/Al_2O_3$; lo que se debe a una actividad de Mo saturación (vacantes) (48,49).

1.3 Boro como promotor para catalizadores de hidrodesulfuración.

La mayor actividad de la alúmina modificada con Boro en la reacción de despropilación de tolueno y en reacción de transaminación de tolueno a reacción de adición de ésteres (50), y la presencia de Boro en la Al_2O_3 evita la migración de la mezcla $NH_3-Al_2O_3$ y en consecuencia de mejora la actividad de catalizadores para la oxidación de aromáticos, HC de parafinas y Diaromasafinas y la HD de parafinas (51). Así mismo el Boro evita fuertemente la migración de Co durante con Al_2O_3 (52).

Así mismo como la presencia de Boro en la Al_2O_3 mejora a evitar la migración y redistribución inhomogénea de los sitios de ésteres y aromáticos a otros sitios de la superficie de la Al_2O_3 durante el proceso de hidrosulfuración de tiofeno, también evita fuertemente la migración de Co durante con Al_2O_3 (53).

El ZrO_2 promueve una buena dispersión del Mo y un apiñamiento más pequeño de los cristales de MoS_2 en comparación a la Al_2O_3 ; esto explica porque el Mo en ZrO_2 presenta mayor actividad hacia HDS de tiofeno y HYD de bifenilo (43). Esto nos lleva a que la concentración de sitios activos de Mo en ZrO_2 es mayor que en Al_2O_3 , debido a que el Mo en ZrO_2 es completamente transformado en MoS_2 . Por lo que, el Mo/ZrO_2 presenta mayor actividad en HDS de tiofeno, mientras que el catalizador de $NiMo/ZrO_2$ tiene mayor selectividad hacia HYD que hacia HDS (44). Así mismo el catalizador de $CoMo/ZrO_2-TiO_2$ mostró actividades de HDS de tiofeno y HDN de piridina más del doble que el mismo catalizador soportado en alúmina (45).

Las especies de MoO_3 en ZrO_2 son distribuidos más homogéneamente y más químicamente similares que en Al_2O_3 ; lo que conduce, a un catalizador de Mo/ZrO_2 con mejores propiedades hidrogenantes e hidrogenitrogenadoras (46). Se ha encontrado que en el ZrO_2 existe una alta densidad de sitios de Mo y una mejor reductibilidad de éstos sitios; la actividad en HYD, por átomo de Mo, es el doble en ZrO_2 que en Al_2O_3 (47). Así mismo el catalizador de $CoMo/ZrO_2-TiO_2$ presentó una actividad inicial en HDS de tiofeno más del doble que de un catalizador comercial de $CoMo/Al_2O_3$. Se sugirió que la alta actividad de ese catalizador se debe a la formación de un número mayor de sitios no-coordinados de saturación (vacantes) (48,49).

1.6 Boro como promotor para catalizadores de hidrotratamiento.

La mayor actividad de la alúmina modificada con boro en la reacción de desproporción de tolueno y en reacción de transalquilación se debe al incremento de la acidez de Brønsted (63). Y la presencia del boro en la Al_2O_3 evita el efecto perjudicial de la interacción $Ni-Al_2O_3$ y en consecuencia se mejorara la actividad del catalizador hacia la HYD de aromáticos, HC de parafinas y Cicloparafinas y la HDI de Parafinas (64). Por lo que el Boro en la Al_2O_3 evita fuertemente la interacción del Co promotor con la Al_2O_3 . (65).

Así mismo como la presencia de Boro en la Al_2O_3 mejora la acidez de Lewis e incrementa moderadamente la acidez de Brønsted e incrementa el área superficial. Los catalizadores de Pt y PtRe soportados en alúmina modificada con Boro, presentaron un significativo mejoramiento hacia la formación de aromáticos, en la conversión de N-heptano (66). Esto

lleva a que el área superficial de la Al_2O_3 modificada con Boro disminuye con el incremento en el contenido de Boro. La pérdida de actividad de los catalizadores con la formación de coque disminuye para altos contenidos de Boro. La selectividad a caprolactama, en la conversión de oxina ciclohexanona, fue asociado a la presencia de sitios ácidos superficiales de fuerza intermedia generada en la superficie (67). Esto desprende que la presencia del Boro en la Al_2O_3 promueve un incremento pronunciado en la fuerza de los sitios ácidos y un incremento significativo en el número total de sitios ácidos. Se promueve además la formación de materiales fuertemente ácidos y más activos que la Al_2O_3 sin Boro, así como un incremento en la estabilidad térmica del material (68).

El Boro en la Al_2O_3 provoca un incremento en el área superficial y una alta reductibilidad del metal activo y en consecuencia promueve más sitios activos que van a mejorar la actividad HDS del catalizador de CoMo (69). Dicho lo anterior se concluye que la presencia del Boro en la alúmina incrementa la dispersión del metal activo y la capacidad de Hidrogenación y de HDS del catalizador de CoMo, por otro lado, se mejora la acidez y la habilidad de cracking de los catalizadores (70). Por todo lo anterior se encuentra que la adición del Boro a la Al_2O_3 produce una ligera disminución en el área superficial. La acidez superficial se incrementa con el contenido de Boro. La incorporación de Boro previene la interacción del Co promotor con la Al_2O_3 y conduce a un número menor de especies de Co_3O_4 (71).

Al modificar la alúmina con Boro se produce una disminución en el área superficial y un incremento en la acidez superficial. La incorporación de Boro conduce a la formación de catalizadores más activos en HDS de tiofeno, debido a que el Boro previene la interacción del CO promotor con la Al_2O_3 (75). Así mismo la incorporación del Boro a la alúmina produce sitios ácidos de Brønsted y en consecuencia incrementa la dispersión del metal activo (76,78). Esto nos lleva a que de los estudios anteriores se desprende el interés por llevar a cabo estudios adicionales utilizando cargas reales sobre los catalizadores NiW soportados sobre alúmina modificada con fósforo y sobre catalizadores soportados sobre alúmina modificada con TiO_2 , ZrO_2 y B_2O_3 .

Los catalizadores utilizados fueron los siguientes:

NiW/Al₂O₃-P (x)

NiW/Al₂O₃-Zr (x)

NiW/Al₂O₃-Ti (x)

NiW/Al₂O₃-B (x)

donde x= % en peso del oxido modificador

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1 APARATOS PARA LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD

Las medidas de actividad catalítica para las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrogenación de aromáticos se han llevado a cabo en dos tipos de reactores ambos metálicos de alta presión, el primero que fue un reactor por lote y el segundo un reactor continuo de lecho fijo, en régimen diferencial.

Ambos reactores se describirán en sus partes físicas que los componen.

El esquema del reactor continuo se presenta en la Fig. 1. Consta de las siguientes partes: a) sistema de alimentación; b) precalentador; c) reactor; d) separador de gases y líquidos; e) sistema de medida de presión y temperatura; f) medida de flujo de los gases de salida; y g) dispositivo de seguridad.

A continuación se describen brevemente cada una de las partes.

Sistema de reacción en continuo:

Las reacciones llevadas a cabo en este reactor (flujo continuo) es con la finalidad de valorar cuantitativamente los catalizadores que fueron, tanto los preparados como parte de esta tesis y los proporcionados por el proyecto EOC-7198 en las reacciones de HDS, HDN, HA en el Diesel de destilación primaria.

II.1.1. Sistema de alimentación.

La alimentación del Diesel se realiza mediante una bomba dosificadora, (R). El caudal de entrada se mide con una bureta (A), acoplada a la entrada de la bomba dosificadora. Los reactivos utilizados como reactantes fueron reactivos de alta pureza.

El hidrogeno es de una pureza del 99.99%. La regulación del flujo de entrada se mediante una válvula micrométrica de aguja (B), situada antes del precalentador, midiéndose el caudal por medio de un medidor de flujo másico (C).

II.1.2. Precalentador.

El precalentador (S), es un tubo de acero inoxidable de 25 cm. de longitud, con un diámetro externo de 1/2 pulgada, con un termopozo axial de 1/8 de pulgada de diámetro exterior y relleno de anillos rasing; con una resistencia que mantiene la temperatura de los reactantes a 200°C antes de entrar al reactor.

II.1.3. Reactor.

Un esquema del reactor se muestra en la figura 1. Está constituido por un tubo de acero inoxidable de 10mm de diámetro interno, de 1.5mm de espesor y 30 cm. de longitud. Lleva acoplado en la parte superior un tubo (1/8 de pulgada de diámetro externo) de 20 cm. de longitud dispuesto axialmente al reactor, que se utiliza para alojar un termopar móvil. Una rejilla, igualmente de acero inoxidable, situada a 20 cm. de la parte superior sirve de soporte del material de relleno.

Para proporcionar la temperatura adecuada para que se lleven a cabo las reacciones el reactor esta cubierto por una resistencia que mantendrá la temperatura adecuada (la resistencia va conectada a un controlador de temperatura), finalmente el reactor es recubierto por lana mineral para aislarlo y no tener gran pérdida de calor.

II.1.4 Separador de gases y líquidos

Para separar en la corriente de salida del reactor la fase líquida de la gaseosa se dispone de dos separadores metálicos cilíndricos, (F) y (f), de 150 y 75 cm.³ de capacidad, conectados en serie y con una llave para su aislamiento. La ruptura de la alta presión se produce en el primer cilindro separador. El segundo se utiliza fundamentalmente para la purga o tomo de muestra líquidas.

II.1.5 Sistema de medida de la presión y de la temperatura.

La medida de la presión del aparato se realiza mediante dos manómetros, (q), colocados uno a la entrada del reactor y el otro a la salida del mismo. La medida de la

temperatura a lo largo del reactor se realiza mediante el termopar de chromel-alumel que va alojado en el tubo axial del reactor, conectado a un termorregulador.

II.1.6. Medida de flujo de los gases de salida.

La medida del flujo de los gases de salida del reactor se lleva a cabo con un medidor de burbuja (I).

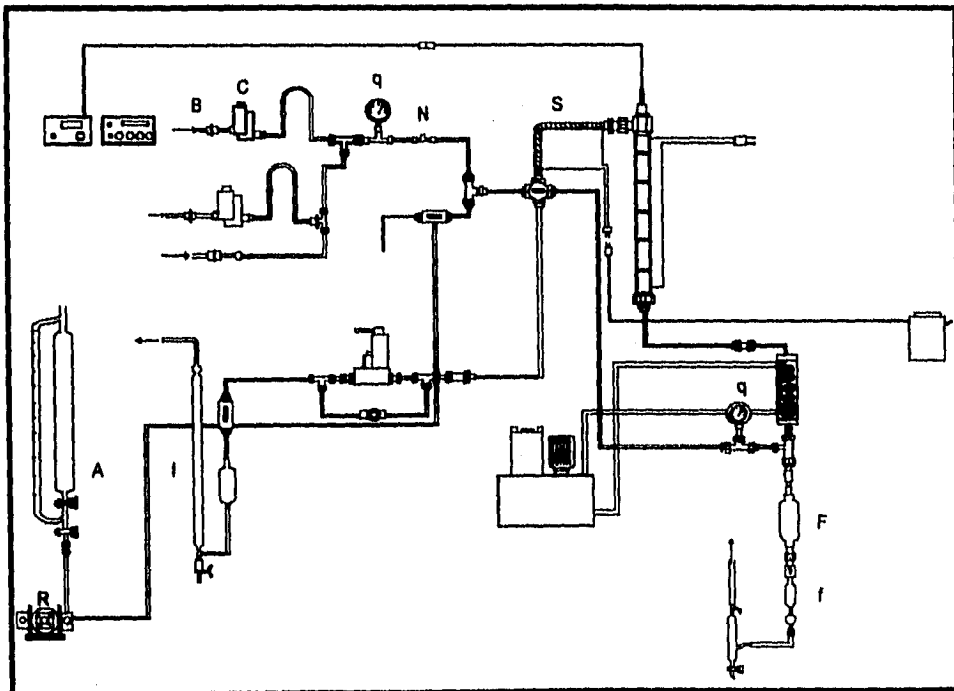
II.1.7. Dispositivo de seguridad.

El aparato dispone de una válvula antirretroceso, (M), situada a la salida de la bomba dosificadora y de una válvula de seguridad, (N), regulada a una presión de desfogue de 35 atm, conectada a la entrada del reactor.

Un diagrama del equipo se muestra en la figura No 1

figura No 1

Diagrama de flujo del sistema de reacción continuo

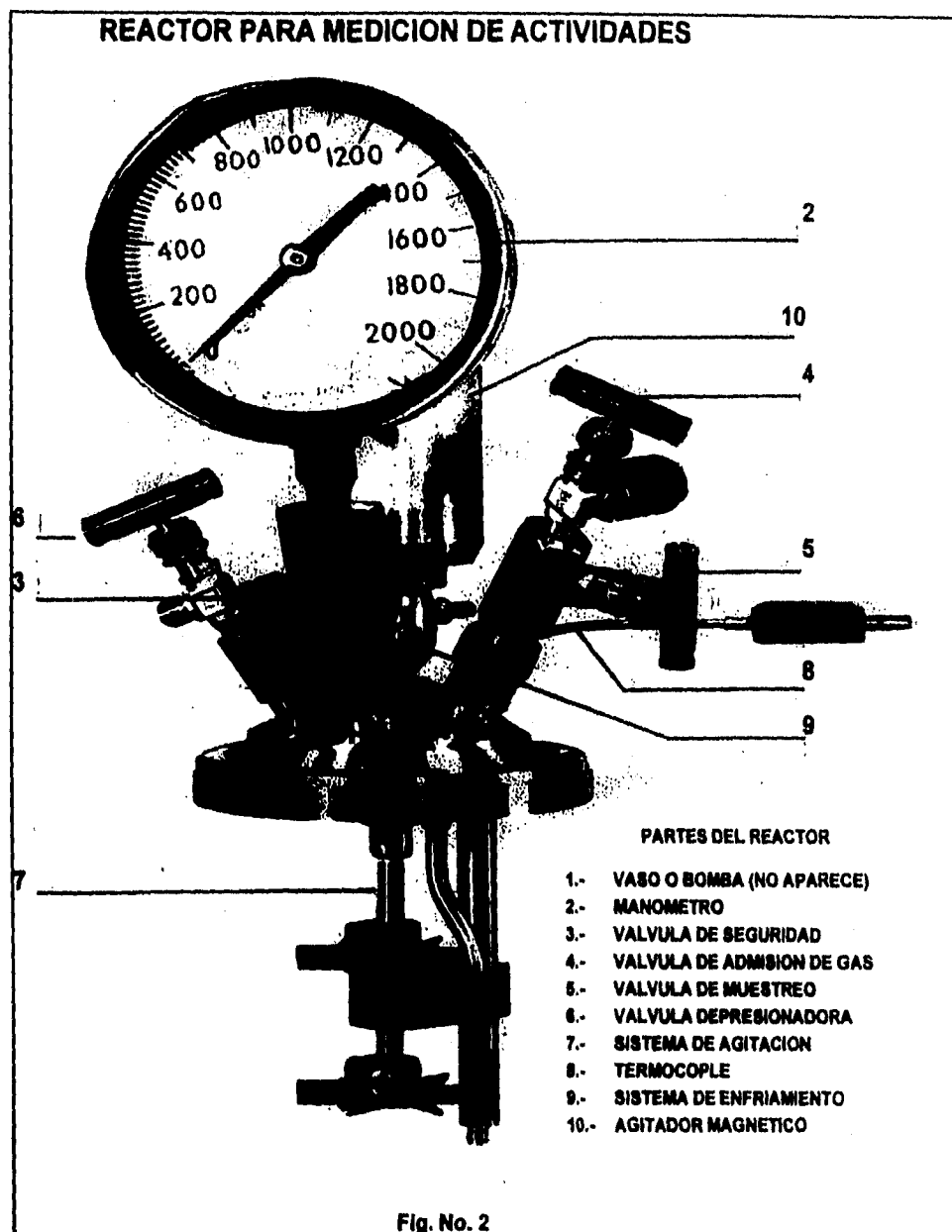


II.2 REACTOR POR LOTES

La evaluación de manera cualitativa de la actividad de los catalizadores para las reacciones de hidrosulfurización, hidrogenación y la hidrogenación de aromáticos en el Diesel de destilación primaria. Se llevo a cabo en un reactor por lotes Parr (serie 4561) el cuál está representado en la figura 2 y consta de las siguientes partes:

1. Vaso o bomba de reacción. Fabricada de acero inoxidable tipo 316 de 300 ml. de capacidad y para una máxima presión de trabajo de 3000 psi (211 Kg./cm.²).
2. Manómetro. Con bourdon de acero inoxidable, con rango de 0 a 2000 psi (0 a 140 Kg./cm.²).
3. Disco de ruptura. De inconel, con presión de relevo a 2000 psi (140 Kg./cm.²).
4. Válvula de admisión de gas. Empleada para cargar el reactor de hidrógeno.
5. Válvula de muestreo. Por la cuál se estuvo muestreando continuamente la fase líquida del reactor.
6. Válvula de descarga del gas. Requerida para depresionar el sistema después de probar fugas y al termino de la reacción.
7. Sistema de agitación. Con conducción magnética para mantener el catalizador en suspensión y al mezcla reaccionante homogénea.
8. Termocople. A base de hierro-constantano o tipo J.

El reactor se demuestra en la figura No 2 en la pagina siguiente:



II.3 ANALISIS DEL PRODUCTO DE REACCION.

Los análisis de nitrógeno y al azufre se llevaron a cabo en el analizador ANTEK 7000, el contenido de aromáticos en el equipo Perkin Elmer 1310 (espectrofotometro infrarrojo).

El punto de anilina en el equipo fabricado en el laboratorio que esta basado en el ASTM cuya prueba es la ASTM D 611.

II.3.1.1 El análisis del nitrógeno y el azufre

Realizado en el ANTEK 7000 y su principio de operación consiste de varios pasos. Para determinar el nitrógeno es por pyro-quimiluminencia, el primer paso de este método de análisis es la alta temperatura de oxidación (1000 a 1100 grados centígrados) de la muestra. Toda la carga de nitrógeno es convertido a oxido nitroso (NO). $R-N + O_2 \rightarrow NO + \text{productos de combustión}$.

El NO es entonces mezclado con ozono para formar NO_2 . Como esta molécula esta excitada la molécula decae emitiendo luz y percibida por un tubo fotomultímetro. $NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2 + \text{luz}$. Esta luz emitida es medida dentro del rango de 650-900 nanómetros.

Para determinar el contenido de azufre por pyro-fluorescencia este método esta basado en la alta temperatura de oxidación de la muestra (1000-1100 grados centígrados) todo el azufre es convertido a dióxido de azufre (SO_2). $R-S + O_2 \rightarrow SO_2 + \text{productos de combustión}$. Entonces los gases de combustión fluyen dentro e una cámara fluorescente los cuales están expuestos a radiación ultravioleta y ocurre el siguiente proceso:

$SO_2 + \text{radiación ultravioleta} \rightarrow SO_2 + \text{LUZ}$. Esta emisión de luz ultravioleta proporciona una Interface del método Instrumental para análisis de azufre.

II.3.1.2 Contenido de Aromáticos

Determinación del contenido de aromáticos en el equipo Perkin Elmer que es un espectrofotometro de infrarrojo y su principio de operación consiste en: Proporcionarle a la materia cambios desde una sencilla orientación hasta la destrucción mediante la aplicación de energía. Para nuestro proposito el rango de la radiación infrarroja esta comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} . Este rango de energía provoca, en la molécula de aromático, estados vibracionales, que hace que los enlaces entre los atomos se comporten como resortes, en cuyas puntas se encuentran sendas masas. Cuando esta vibración provoca cambios en el momento dipolo de la molécula, la energía absorbida se manifiesta dándonos una banda en el espectrofotometro.

II.3.1.3 Punto de anilina.

El punto de anilina es utilizado como ayuda en la caracterización de hidrocarburos puros y el análisis de mezclas de hidrocarburos. Aunque esto es usado ocasionalmente en combinación con otras propiedades físicas para análisis de hidrocarburos el punto de anilina a menudo proporciona un estimado de hidrocarburos aromáticos contenidos en la mezcla.

Esta prueba mide la capacidad de dilución de un producto de petróleo por medio de anilina y sustancias aromáticas. La anilina es cuando menos soluble parcialmente en casi todos los hidrocarburos aumenta su grado de solubilidad a medida que aumenta la temperatura de la mezcla.

Cuando se llega a la temperatura de solubilidad total la mezcla se convierte en una solución clara por el contrario a bajas temperaturas la mezcla se enturbia. La prueba utiliza esta característica determinando la temperatura a la cual la muestra se enturbia. Usualmente los hidrocarburos parafínicos presentan la menor dilución por anilina teniendo por consiguiente los puntos de anilina más altos por el contrario los hidrocarburos aromáticos presentan valores bajos. Ciclo-parafinas y olefinas dan valores intermedios entre estos. En series homologas el punto de anilina se incrementa con el aumento de peso molecular.

Por lo que el objetivo de esta prueba es la de determinar la temperatura mínima de equilibrio de la solución en partes iguales de anilina pura y del producto del petróleo que se va a analizar.

II.3.2 Determinación del índice de Cetano

El número de cetano evalúa la calidad de ignición del Diesel entre mayor sea el número de cetano de un combustible mejor es su ignición.

El calculo del índice de cetano es una herramienta útil para estimar el número de cetano donde la prueba de la máquina no esta disponible para determinar esta propiedad. Existen dos métodos indirectos para determinar el índice de cetano ambos métodos están basados en técnicas ASTM. El primer método probablemente el más confiable, es la gravedad API y el punto medio de ebullición del combustible. Los resultados se correlacionan en una gráfica que se maneja en el método que es el, ASTM D-613. El segundo método que es el que se utiliza en este trabajo en el cual se relaciona con el punto de anilina que se

determino anteriormente y la ecuación de Steere D:E: and Nunn T.J. "Diesel Fuel Quality Trends in Canadá" Sae Tehcnical pape series 790922 octuber 1 1979. con el cual se calcula el Índice de cetano I.C. = $4.9714 + 0.2465*(AP) + 0.0002372*(AP)^2$ donde AP es la temperatura del punto de anilina.

II.4. DESCRIPCION DE UNA MEDIDA DE ACTIVIDAD PARA EL REACTOR FLUJO CONTINUO

La muestra del catalizador (en estado oxidado) a emplear se diluye con partículas de carborundum de aproximadamente 1mm de tamaño en proporción 1:1 en volumen y se coloca en el centro del reactor. El reactor se aloja dentro del horno, se conecta al resto del equipo de reacción y tras comprobarse la ausencia de fugas en las conexiones se hace pasar nitrógeno para purgar el sistema.

A continuación se procede a la sulfuración del catalizador. Este tratamiento se inicia haciendo pasar por el reactor un flujo de 60 ml/min de nitrógeno y elevando gradualmente la temperatura del horno hasta la temperatura de sulfuración, generalmente de 400°C. Cuando se ha alcanzado la temperatura de sulfuración, se ajusta el flujo del gas de sulfuración (H_2/H_2S) a una velocidad de 20 cm^3/min , y se mantienen estas condiciones por 4 horas. Terminada la sulfuración queda listo el catalizador para el ensayo catalítico.

El ensayo se inicia ajustando primeramente las condiciones de presión y temperatura. El reactor se lleva gradualmente a la temperatura de reacción deseada en presencia de un flujo de hidrogeno. Cuando se ha alcanzado la temperatura de reacción a 340°C y a una presión de 650 PSI se ajusta el flujo de hidrógeno a 3.7 ml/min y se comienza a pasar la mezcla de reacción (Diesel) con un flujo de 11.538 ml/hr

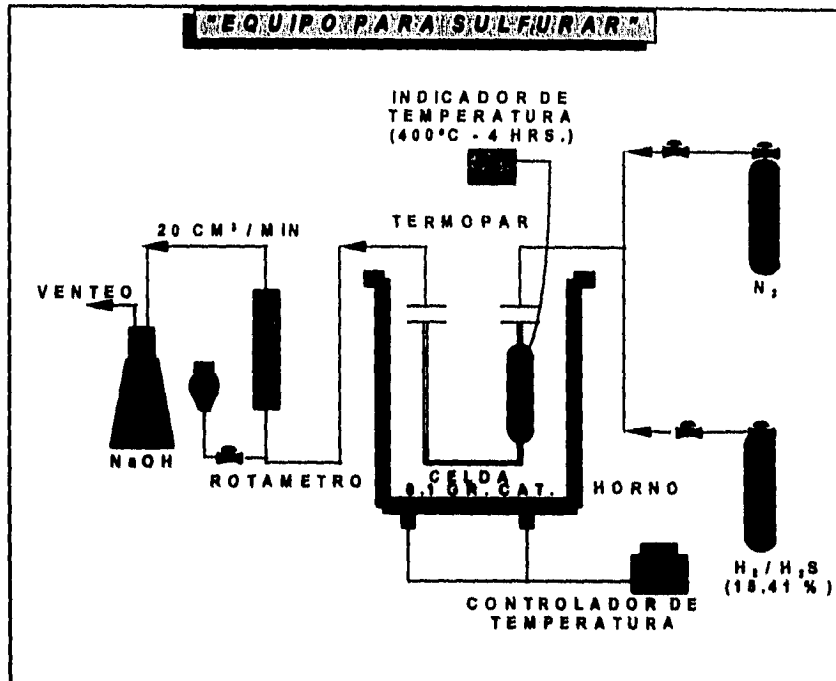
A partir de este momento se mide el tiempo para tomar las muestras líquidas cada hora y ser analizadas para el contenido de azufre, nitrógeno y contenido de aromáticos. La reacción se llevara a cabo durante 6 horas por lo tanto se tomaran 6 muestras.

Concluidas todas las medidas, se corta la alimentación líquida y se deja enfriar el catalizador, ya enfriado el reactor se desmonta y se limpia y se procede a cargar el nuevo catalizador siguiendo todo el procedimiento anterior para la nueva reacción.

II.4.1.- DESCRIPCION DE UNA MEDIDA DE ACTIVIDAD PARA UN REACTOR POR LOTES.

El catalizador fue sulfurado en un equipo como el que se muestra en la figura 3.

FIGURA 3



Para ello se carga el microrreactor con el peso de catalizador determinado para el ensayo, se hace fluir, a una velocidad de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, una corriente de nitrógeno a medida que se va subiendo la temperatura del horno hasta alcanzar aproximadamente 150°C , en la cual se cambia el nitrógeno por la mezcla sulfurante cuya composición es de 15.41% de H_2S e hidrógeno y se lleva el sistema hasta 400°C con el mismo flujo de gas. Se mantienen estas mismas condiciones de flujo y temperatura por un tiempo de 4 hrs. al cabo del cuál se suspende el calentamiento y se enfría con una corriente de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El catalizador previamente sulfurado se coloca en el vaso del reactor junto con el volumen deseado de la mezcla reaccionante (Diesel). A continuación se presionó el reactor hasta 900 psi (63.4 Kg./cm^2) después de haber purgado el aire entrampado, y se comprobó

la hermeticidad por inmersión del reactor en agua. Siendo positiva la prueba anterior se ajusta la presión del sistema a 700 psi y se instala el reactor en su base junto con su mantilla de calentamiento en la caja de guantes. Se programó el controlador de temperatura para llevar la mezcla de reacción de temperatura ambiente hasta 340°C en un tiempo de 30 min; para luego conservar esta temperatura por un lapso de 6 hrs. La reacción se estuvo monitoreando, para cada uno de los catalizadores cada hora durante el período de la reacción para su análisis.

II.5. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

En el presente trabajo se utilizaron los catalizadores mostrados en la tabla 3. De estos los modificados con P fueron preparados de acuerdo al procedimiento que se detalla más adelante y los modificados con Ti, Zr y B fueron proporcionados en su forma oxidada los cuales fueron preparados para el proyecto EOC-7198. del convenio UNAM-PEMEX-IMP. La preparación de los catalizadores multicomponentes soportados, tales como los de hidrotratamiento, constituyen un conjunto de variadas operaciones unitarias enfocadas a generar la(s) fase(s) catalíticamente activa(s) muy dispersa sobre el soporte. El comportamiento del catalizador depende, en general, de la secuencia de las etapas y de como se realicen esas operaciones.

TABLA 3

CATALIZADORES QUE FUERON PREPARADOS Y ANALIZADOS

NiW/Al ₂ O ₃ 0%P (1)	NiW/Al ₂ O ₃ -P (1.5%P) (2)	NiW/Al ₂ O ₃ -P (4%P ₂ O ₅) (3)
NiW/Al ₂ O ₃ -P (6%P ₂ O ₅) (4)	NiMo/Al ₂ O ₃ (Patrón) (5)	NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (Monocapa) (6)
NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (1/2 Monocapa) (7)	NiMo/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Monocapa) (8)	NiMo/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (1/2 Monocapa) (9)
NiMo/Al ₂ O ₃ -B (0.5%) (10)	NiMo/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) (11)	NiMo/Al ₂ O ₃ -B (1.5%) (12)
NiMoW/Al ₂ O ₃ 3% peso de W (13)	NiW/Al ₂ O ₃ 16% peso de W (14)	NiW/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) y 16% peso de W (15)
NiMoW/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) y 3% peso W (16)	CoMoW/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) y 3% peso W (17)	NiMoW/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 3% W y TiO ₂ (Sup.) (18)
NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (3% peso de TiO ₂) (19)	DSD+3 (20)	ACREON (21)

En el caso específico de los catalizadores de hidrotratamiento la secuencia general de las principales operaciones o etapas a seguir es la siguiente:

- a) Limpieza del soporte
- b) Impregnación del soporte
- c) Impregnación
- d) Secado
- e) Calcinación
- f) Activación

Cuando las sales de la solución de impregnación son poco solubles o la incorporación de las distintas fases se desea realizar separadamente, es frecuente que antes de la activación se repitan las etapas a), b) y c).

II.5.1 Limpieza del soporte

Se utilizó una alúmina con una área superficial de 188 m²/gr. y volumen de poro de 0.7 cm.³/gr. La misma fue cribada para obtener un tamaño de partícula de 0.05-0.15 mm.

Ya triturada y tamizada fue calcinada a 500°C para su limpieza total durante 18 hrs.

II.5.2 Impregnación del soporte.

Para la impregnación del soporte se emplearon las soluciones adecuadas así como su cantidad en solución para impregnar el soporte con el metal que se desea, la técnica fue diferente para cada uno de los metales.

II.5.3. Etapa de Impregnación.

La impregnación tiene como objetivo adsorber o depositar el o los precursores sobre el soporte, condicionando, pues, que la distribución del precursor en el soporte, tanto en el interior de los poros como en la superficie externa de las partículas, pueda ser uniforme o heterogénea. La impregnación determina, en gran medida, el grado de dispersión de la fase activa. La impregnación también influye sobre el tipo de interacción entre el soporte y el precursor impregnado, ya que las propiedades superficiales del soporte, e incluso a veces su textura, puede ser alterada, como consecuencia del contacto con la solución de impregnación.

La técnica de impregnación utilizada para preparar los catalizadores finales de este trabajo de tesis ha sido denominada impregnación "seca", en donde el soporte se embebe en un volumen de solución de la sal precursora de la fase activa igual al volumen de sus poros. De esta forma, la sal precursora se dispersa homogéneamente el interior de los granos. En la práctica este volumen de impregnación, aunque casi igual al volumen de los poros del soporte, lo determina la naturaleza de las sales disueltas en la solución de impregnación y de su viscosidad.

Este método de impregnación no permite introducir más componentes activos que aquellos que pueden ser disueltos en el volumen de impregnación. Si esto no sucede, se

hace necesario una doble o triple impregnación. Sin embargo esta técnica conduce a una gran reproducibilidad y permite un ajuste exacto de las sales y de la relación componentes activos/soporte.

11.5.4. etapa de secado.

En ella tiene lugar la eliminación del disolvente, generalmente agua, llevándose a cabo a temperaturas entre 80 y 110°C. En el caso de una adsorción débil de los componentes del catalizador este paso puede afectar al resultado de la etapa de impregnación cambiando la distribución del metal obtenida. En el caso de una adsorción fuerte, es improbable que cambie la distribución del metal durante el secado; en este caso, la distribución viene determinada generalmente por el procedimiento de impregnación.

El procedimiento general seguido aquí para eliminar el disolvente que permanece en el material impregnado en la etapa anterior ha consistido en: dejar reposar las muestras impregnadas al aire libre durante 24 Hrs. y posteriormente secarlas en la estufa a 110°C durante 2 Hrs. .

11.5.5. Etapa de calcinación.

Esta etapa implica la descomposición de las sales precursoras (deshidratación y descomposición a óxidos) y la calcinación en sí. La interacción entre el óxido soportado y el soporte, aunque determinada por todas las etapas de la preparación, depende principalmente de los fenómenos que tienen lugar durante la calcinación. La calcinación del precursor depositado origina algunas transformaciones y reacciones de estado sólido, que pueden resumirse como sigue: a) descomposición del precursor secado, b) reacciones de estado sólido del óxido soportado (cambios cristalográficos) u óxidos (reacciones entre óxidos de los metales precursores); c) transformación de estado sólido del soporte; d) reacciones entre óxidos depositados y el soporte; f) sinterización de las distintas fases (fases soportadas y soporte).

En el presente trabajo en la preparación de catalizadores, la calcinación se llevó a cabo durante un período de 4.5 Hrs. a una temperatura de 500°C.

II.5.6. etapa de activación

La activación es, generalmente, el paso de conversión del precursor del catalizador (en este caso óxidos depositados) a su forma activa de trabajo. Puede implicar diferentes transformaciones, dependiendo del caso por ejemplo, deshidratación, descomposición, reducción o sulfuración (cualquiera de las dos o combinadas). En esta etapa se producen generalmente cambios químicos, como consecuencia de las reacciones entre diferentes sólidos. En relación con la reducción, es necesario considerar que los diferentes pasos de este proceso (contacto de agente reductor con el sólido, adsorción, nucleación y reacción), se ven su vez influidos por las variables de las condiciones de reducción. Las principales son: 1) composición del gas reductor (naturaleza del agente reductor, impurezas, presencia de productos gaseosos de la reacción, etc.); 2) temperatura; y 3) variación gradual de algunas condiciones (variación progresiva de la composición y/o temperatura). Algunas de ellas se han considerado en el estudio preliminar correspondiente a la preparación de los catalizadores.

En los catalizadores del presente estudio, la activación, es en esencia, la reducción y sulfuración del óxido soportado por medio de una sulfuración con una mezcla sulfuro de hidrógeno e hidrógeno. Esta sulfuración se lleva a cabo en presencia de hidrógeno para evitar el depósito de azufre por descomposición del sulfuro de hidrógeno. La relación molar H_2/H_2S utilizada fue igual a 10, la temperatura fue de 400°C, por un tiempo de 4 Hrs. En apartados posteriores nos referimos a la activación del catalizador con el término de sulfuración

TABLA 4

Composición de los catalizadores preparados.

% Peso de P	% peso P ₂ O ₅	gr.sal de W	gr.sal de Ni	gr. WO ₃	gr. NiO	% WO ₃	% NiO
0	0	0.2925	0.1625	0.2752	0.0417	20.90	3.17
1.5	3.438	0.2838	0.1571	0.2671	0.0405	20.43	3.09
1.7451	4.000	0.2838	0.1466	0.2482	0.0378	19.30	2.92
2.6175	6.000	0.2622	0.1457	0.2467	0.0347	19.21	2.91

En los cálculos se considera la base de 1 gr. de soporte fosforado a impregnar,

TABLA 5

Composición de los catalizadores proporcionados por proyecto EOC-7198

Ni (3.4%)Mo (10%)/Al ₂ O ₃ "catalizador de referencia".
Ni (3.4 %) Mo (10%) /Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (11.40 %, monocapa, superficial)
Ni (3.4 %) Mo (10%) /Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (6.13 %, media monocapa, superficial)
Ni (3.4 %) Mo (10%) /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (16.32 %, monocapa, superficial)
Ni (3.4 %) Mo (10%) /Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (9.08 %, media monocapa, superficial)
Ni (3.4%)Mo (10%)/Al ₂ O ₃ -B (0.5% superficial).
Ni (3.4%)Mo (10%)/Al ₂ O ₃ -B (0.8% superficial).
Ni (3.4%)Mo (10%)/Al ₂ O ₃ -B (1.5% superficial).
Ni (3.4%)Mo (10%) W (3% como aditivo)/Al ₂ O ₃ .
Ni (3.4%) W (16%) /Al ₂ O ₃ -B (0.8 % superficial).
Ni (3.4%) W (16% monocapa)/Al ₂ O ₃ .
Ni (3.4%)Mo (10%) W (3% como aditivo)/Al ₂ O ₃ -B(0.6 % superficial).
Co (3.4%)Mo (10%) W (3% como aditivo)/Al ₂ O ₃ -B(0.6 % superficial).
Ni (3.4%)Mo (10%) W (3% como aditivo)/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (3 % superficial).
Ni (3.4%)Mo (10%)/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (3 % superficial).

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se dan los resultados obtenidos en las pruebas de reacción en la cual se determino el contenido de azufre, nitrógeno, aromáticos e Índice de cetano. Así como el estudio que se efectuó para relacionar el punto de anilina con el Índice de cetano y el contenido de aromáticos. El punto de anilina es muy importante en los solventes ya que es una indicación del poder de dilución del hidrocarburo. En general mientras más bajo sea el punto de anilina más alto es el poder de dilución

3.1. Procedimiento para determinar el punto de anilina

Si la anilina y el producto son completamente miscibles a la temperatura ambiente la solución se enfría lentamente hasta que se note turbidez en la muestra. Esta temperatura también se determina como el punto de anilina.

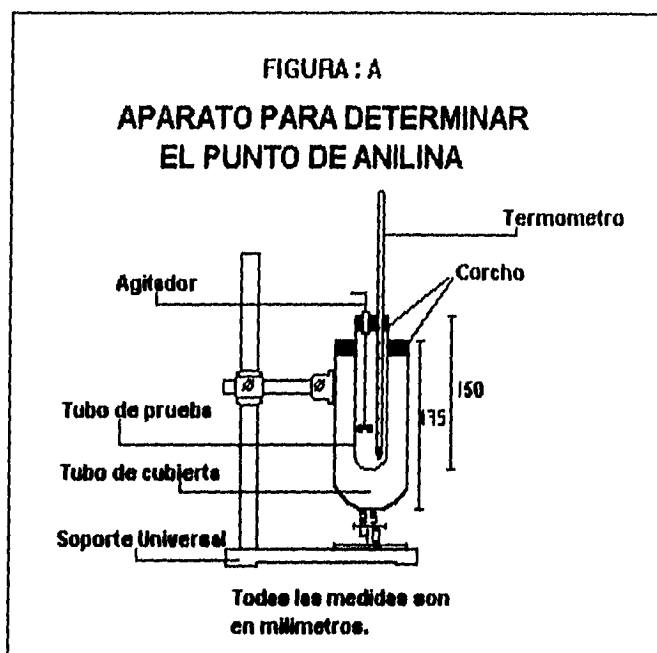
En el caso de los productos altamente aromáticos la determinación del punto de anilina se hace imposible debido a la solidificación y separación de la anilina en solución durante el enfriado antes de que aparezca la turbidez en la muestra.

En este caso se determina el punto de anilina mixto. Se hace una mezcla de 5 ml de la muestra con 5 ml de n-heptano (un material parafínico) y luego se añade 10 ml de anilina. Se sigue luego el mismo procedimiento anterior y se determina el punto de anilina mixto

Estos métodos cubren la determinación del punto de anilina en productos del petróleo y solventes hidrocarburos.

Método A: Es conveniente para muestras transparentes con y donde el punto de anilina esta debajo del punto de burbuja y sobre el punto de solidificación de la anilina y mezcla de muestra.

En la figura A se muestra el equipo para determinar el punto de anilina.



3.1.1 Determinaciones de Punto de anilina.

TABLA 5.

Resultados obtenidos con la variación del contenido de aromáticos

MUESTRA	temperatura de Punto de anilina en °C
Diesel Primario	74.8
5% vol de Tolueno + n-heptano	69.8
10% vol de tolueno + n-heptano	66.0
20% vol de tolueno + n-heptano	53.6
30% vol de tolueno + n-heptano	36.0
40% vol de tolueno + n-heptano	21.0

Continuación Tabla 5

MUESTRA	temperatura de Punto de anilina en °C
5% vol de Benceno +n-heptano	65.0
10% vol de benceno + n-heptano	63.4
20% vol de benceno + n-heptano	62.2
30% vol de benceno + n-heptano	59.0
40% vol de benceno + n-heptano	21.0

En la tabla 5 se presenta la gráfica de la relación entre la temperatura del punto de anilina y el porcentaje de aromáticos contenidos en la muestra, que nos sirve para conocer la relación que guarda el contenido de aromáticos con la temperatura de punto de anilina. En el apéndice A se anexan más gráficas similares en las que relacionamos la temperatura de punto de anilina y con variación de la muestra de aromáticos.

3.2. Determinación del contenido de azufre, nitrógeno y contenido final de aromáticos.

Se realizaron pruebas para determinar el contenido de azufre, nitrógeno y cantidad de aromáticos a la muestra (Diesel primario) para caracterizarlo. Esta caracterización se presenta en la tabla 6.

Tabla 6.

CARACTERIZTICAS DEL DIESEL DE DESTILACION PRIMARIA.

DENSIDAD	0.856
TEMPERATURA INICIAL DE EBULLICION	245°C
TEMPERATURA MEDIA DE EBULLICION	265°C
TEMPERATURA FINAL DE EBULLICION	305°C
CONTENIDO DE AZUFRE	811.7PPM
CONTENIDO DE NITROGENO	580 PPM
TEMPERATURA DEL PUNTO DE ANILINA	74.8°C
INDICE DE CETANO	52.8
CONTENIDO EN % VOL DE AROMATICOS	22.7%

Continuación Tabla 5

MUESTRA	temperatura de Punto de anilina en °C
5% vol de Benceno +n-heptano	65.0
10% vol de benceno + n-heptano	63.4
20% vol de benceno + n-heptano	52.2
30% vol de benceno + n-heptano	39.0
40% vol de benceno + n-heptano	21.0

En la tabla 5 se presenta la gráfica de la relación entre la temperatura del punto de anilina y el porcentaje de aromáticos contenidos en la muestra, que nos sirve para conocer la relación que guarda el contenido de aromáticos con la temperatura de punto de anilina. En el apéndice A se anexan más gráficas similares en las que relacionamos la temperatura de punto de anilina y con variación de la muestra de aromáticos.

3.2. Determinación del contenido de azufre, nitrógeno y contenido final de aromáticos.

Se realizaron pruebas para determinar el contenido de azufre, nitrógeno y contenido de aromáticos a la muestra (Diesel primario) para caracterizarlo. Esta caracterización se presenta en la tabla 6.

Tabla 6.

CARACTERIZTICAS DEL DIESEL DE DESTILACION PRIMARIA

DENSIDAD	0.8394
TEMPERATURA INICIAL DE EBULLICION	190°C
TEMPERATURA MEDIA DE EBULLICION	296°C
TEMPERATURA FINAL DE EBULLICION	360°C
CONTENIDO DE AZUFRE	9500 PPM
CONTENIDO DE NITROGENO	530 PPM
TEMPERATURA DEL PUNTO DE ANILINA	74.8°C
INDICE DE CETANO	52.8
CONTENIDO EN % VOL. DE AROMATICOS	22.78

. En la tabla 7 se presentaran los resultados obtenidos al utilizar cada uno de los catalizadores que fueron preparados y los que fueron proporcionados por el proyecto EOC.7198. En el reactor por lotes utilizando como carga DIESEL primario, con las características mencionadas en la tabla 6.

Las condiciones de operación son las siguientes Temp= 340°C Pre.= 640Psi. y un tiempo de corrida de 6 horas

Tabla 7.

Resultados obtenidos en el primer ensayo utilizando el reactor por lotes

CARACTERIZTICAS DE LA CARGA AL REACTOR

Carga Diesel de destilación primaria

Contenido de Azufre: 9500 PPM

Contenido de Nitrógeno: 530 PPM

Contenido de Aromáticos: 22.78 % vol.

catalizador	peso en grs. de catalizado r	vol. de muestra ml. Diesel	contenido final de Azufre	contenido final de Nitrógeno	Contenido final de aromático s. % Vol.
NIW/Al ₂ O ₃ (0% P ₂ O ₅)	0.1	100	6795	231	22.8
NIW/Al ₂ O ₃ -(0% P ₂ O ₅)	0.2	50	4295	199	25.6
NIW/Al ₂ O ₃ (0% P ₂ O ₅)	0.2	100	5448	459	21.8
NIW/Al ₂ O ₃ (1.5% P ₂ O ₅)	0.2	50	5531	435	24.7

CONTINUACION TABLA No 7

catalizador	peso en grs. de catalizado r	vol. de muestra ml. Diesel	contenido final de Azufre	contenido final de Nitrógeno	Contenido final de aromático s. % Vol.
NIW/Al ₂ O ₃ (1.5% P ₂ O ₅)	0.2	100	7400	510	26.6
NIW/Al ₂ O ₃ (1.5% P ₂ O ₅)	0.2	50	5531	435	24.7
NIW/Al ₂ O ₃ (1.5% P ₂ O ₅)	0.2	100	7400	510	26.6
NIW/Al ₂ O ₃ (4% P ₂ O ₅)	0.2	100	7684	519	25.6
NIW/Al ₂ O ₃ (4% P ₂ O ₅)	0.2	50	4432	453	27.5
NIW/Al ₂ O ₃ (6% P ₂ O ₅)	0.2	50	2496	417	30.3
NiMo/Al ₂ O ₃ Patrón	0.2	50	1271	311	34.0
NiMo/Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (monocapa)	0.2	50	2010	404	40.8
NiMo/Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (1/2 monocapa)	0.2	50	2581	413	34.5
NiMo/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ (1/2 monocapa)	0.2	50	2911	368	28.5
NiMo/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ (monocapa)	0.2	50	2715	387	29.4
NiMo/Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ (1/2 monocapa)	0.2	50	2911	368	28.5
NiMo/Al ₂ O ₃ -B (0.5%)	0.2	50	2029	338	35.6

CONTINUACION TABLA No 7

catalizador	peso en grs. de catalizador	vol. de muestra ml. Diesel	contenido final de Azufre	contenido final de Nitrógeno	Contenido final de aromáticos. % Vol.
NiMo/Al₂O₃-B (1.5%)	0.2	50	2106	345	29.4
NiMoW/Al₂O₃ (3% Peso W)	0.2	50	1700	425	36.8
NiW(16% peso)/Al₂O₃-B (0.8%)	0.2	50	1615	321	35.9
NiW/Al₂O₃ (16% peso W)	0.2	50	2490	375	33.1
NiMoW(3% peso)/Al₂O₃-B (0.8%)	0.2	50	1577	329	39.1
NiMoW(3% peso)/Al₂O₃-TiO₂ (sup)	0.2	50	1430	255	33.1
CoMoW(3% peso)/Al₂O₃-B (0.8%)	0.2	50	1550	313	26.6
NiMo/Al₂O₃.TiO₂ (3% peso)	0.2	50	1670	296	29.4
ACREON	0.2	50	2294	375	33.0
DSD+3	0.2	50	2325	381	31.3

En la tabla 8 presentamos los resultados obtenidos en el segundo ensayo en el cual se utilizó un reactor de flujo continuo en el cual las condiciones de operación fueron las siguientes:

Peso de catalizador en el reactor para todos los catalizadores utilizados fue el mismo 0.3 g.

El flujo de hidrógeno fue de 222 ml/min. = 3.7 ml/seg.

El flujo de muestra (Diesel) de 11.538 ml/hr.

La presión del sistema se maneja a 650 psi.

La temperatura del sistema se mantuvo en 340°C.

LHSV = 21.9 h⁻¹

Relación H₂/HC = 4530 ft³ H₂/B HC

Tabla 8

Resultados obtenidos en el segundo ensayo en el cual fue utilizado un reactor de flujo continuo

catalizador	contenido mln. de S ppm	contenido final de S ppm	contenido mln. de N ppm	contenido final de N ppm	contenido final de aromáticos % Vol
NIW/Al₂O₃ (0% P₂O₅)	4900 (1 HR)	5600	140 (1 HR)	370	23.7
NIW/Al₂O₃ (1.5% P₂O₅)	5123 (6 HR)	5123	310 (2 HR)	370	22.8
NIW/Al₂O₃ (4% P₂O₅)	5200 (1 HR)	5400	318 (2 HR)	350	20.0
NIW/Al₂O₃ (6% P₂O₅)	4570 (5 HR)	4700	325 (1HR)	350	23.0
NiMo/Al₂O₃ (Patrón)	4328 (2HR)	4567	310 (1HR)	347	21.4
NiMo/Al₂O₃ -TiO₂ (monocapa)	5700(1HR)	6300	320 (2HR)	359	22.5
NiMo/Al₂O₃ -TiO₂ (1/2 monocapa)	5042 (1HR)	5717	321 (2HR)	360	21.85

CONTINUACION TABLA No 8

catalizador	contenido min. de S ppm	contenido final de S ppm	contenido min. de N ppm	contenido final de N ppm	contenido final de aromáticos % Vol
NiMo/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (monocapa)	6420 (1HR)	7250	322(3HR)	355	21.75
NiMo/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (1/2 monocapa)	6900 (4HR)	6960	347 (2HR)	362	22.78
NiMo/Al ₂ O ₃ -B (0.5%)	6850 (2HR)	7210	325 (2HR)	359	22.6
NiMo/Al ₂ O ₃ -B (0.8%)	5750 (3HR)	6950	305 (2HR)	378	22.0
NiMo/Al ₂ O ₃ B(1.5%)	6930 (1HR)	7090	321 (1HR)	355	22.6
NiMoW/Al ₂ O ₃ (3% peso W)	7130 (1HR)	7330	321 (2HR)	370	22.0
NiW(16% peso)/Al ₂ O ₃ -B (0.8%)	7150 (3HR)	7360	300 (2HR)	378	20.9
NiMoW(3% peso)/Al ₂ O ₃ -B (0.8%)	6990 (2HR)	7240	354(2HR)	372	22.5
CoMoW(3% peso)/Al ₂ O ₃ -B (0.8%)	7100 (2HR)	7270	326 (2HR)	366	22.7
NiMoW(3% peso)/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (sup)	2100 (2HR)	4180	280 (1HR)	347	20.9
NiMoW/Al ₂ O ₃ (3% de W)	7200	7330	365	370	22.0
DSD + 3	5119 (1HR)	5228	340 (1HR)	360	21.68
ACREON	7060 (2HR)	7170	315 (2HR)	380	22.78

Se efectuó un tercer ensayo en el cual solo se utilizaron los catalizadores NiW/Al₂O₃-P (4% P₂O₅) y NiMoW(3% peso)/Al₂O₃-TiO₂ (sup). Que resultaron los mejores para la reducción de aromáticos, azufre y nitrógeno. Por lo cual se llevo a cabo este tercer ensayo variando las condiciones de operación como el flujo de hidrógeno y el flujo de carga al reactor. También se vario la cantidad de catalizador que se cargo al reactor, que fue de 0.8 grs.

Flujo de hidrogeno = 109.09 ml/min = 1.81 ml/seg.

Flujo de muestra (Diesel) = 5.8 ml/hr.

Presión en el sistema = 650 psi

Temperatura del sistema se mantuvo a 340°C

LHSV = 4.15 h⁻¹

Relación H₂/HC = 4530 ft³ H₂/B HC

En la tabla No 9 se muestran los resultados obtenidos tanto para contenido de azufre, nitrógeno y contenido de aromáticos.

Tabla No 9

catalizadores	contenido min de S p.p.m.	contenido final de S p.p.m.	contenido mínimo de N p.p.m.	contenido fina de N p.p.m.	contenido final de aromáticos % Vol.
NiW/Al ₂ O ₃ -P (4 P ₂ O ₅)	6217 (1 hr)	7155	260 (2 hr)	355	14.0
NiMoW(3% peso)/Al ₂ O ₃ -TiO (sup).	6414 (2 hr)	6915	237 (2 hr)	352	14.3

V. DISCUSION DE RESULTADOS

V. DISCUSION DE RESULTADOS

V.1 EFECTO DEL PROMOTOR Y PRECURSOR DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS PARA HDS, HDN Y HA.

Apoyados en los resultados de la determinación del contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos de la muestra de Diesel podemos determinar lo siguiente:

En el caso de las pruebas en reactor por lotes podemos concluir que no es la mejor opción para la reducción de los aromáticos en Diesel ya que por el tipo de reactor que se utilizó y condiciones de operación, los resultados obtenidos no fueron del todo satisfactorios por lo siguiente: Para el efecto de la reducción de los aromáticos los resultados obtenidos nos indican que existió rompimiento de los compuestos aromáticos por lo siguiente. De acuerdo con la literatura la reacción para la reducción de los aromáticos son más lentas que las reacciones de hidrodesulfuración. Como es sabido al efectuarse las reacciones de hidrodesulfuración se produce una gran cantidad de sulfuro de hidrógeno (que no es desalojado del reactor por su operación) y este bloquea los sitios activos del catalizador donde se lleva a cabo la hidrogenación. Por este motivo la reducción de los aromáticos es poca y solo se observa ataque a los anillos poliaromáticos que son los más fáciles de hidrogenar. Por otro lado los tiempos de residencia en el reactor (6 hrs.) dan oportunidad a que se lleve a cabo el rompimiento de los compuestos aromáticos causando que al terminar la reacción y contabilizar los aromáticos existentes estos aumentaron, concluyéndose que la utilización de un reactor por lotes no es la mejor opción de llevar a cabo el estudio de hidrogenación para la reducción de aromáticos en presencia de compuestos de azufre a menos que se trate de observar el efecto de estos compuestos sobre las reacciones de hidrogenación.

En lo que respecta a la hidrodesulfuración podemos decir lo siguiente: Como ya se mencionó las primeras reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor por su factibilidad son estas reacciones por lo que en este aspecto si se obtuvieron resultados que nos indican que hubo reducción del azufre contenido en los compuestos de Diesel, habiendo en algunos casos resultados satisfactorios.

En los catalizadores que se utilizó NiW/Al₂O₃-p donde se varió el contenido de P₂O₅ en la alumina, en promedio la reducción de azufre fue de un 60%. El catalizador que se utilizó como patrón (NiMo/Al₂O₃) se obtuvo una conversión de azufre del 86.33%. En los

catalizadores NiMo/Al₂O₃-TiO₂ con variaciones de TiO₂ en la alumina se obtuvo una conversión de azufre en promedio del 75%. Para los catalizadores de NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ con variación de ZrO₂ en la alumina la conversión de azufre que se alcanzó fue de un 70% en promedio. Los catalizadores de NiMo/Al₂O₃-B con variación de B₂O₅ en el soporte de alumina las conversiones de azufre que se alcanzaron en promedio fue de un 77%. En los catalizadores en que se varió el metal promotor o se adicionó un segundo elemento promotor se obtuvieron los siguientes resultados. Para el catalizador de NiMoW/Al₂O₃-B (0.8%): se obtuvo una conversión de azufre del 83.4%, para el catalizador de CoMoW/Al₂O₃-B (0.8%): se llegó a una conversión de azufre del 83.69%. Y finalmente para el catalizador NiMoW/Al₂O₃-TiO₂ (3% sup): se alcanzó una conversión de azufre del 84.95%. En los catalizadores IMP DSD+3 se obtuvo una conversión de azufre del 75.53% y usando el catalizador comercial Acreon se alcanzó una conversión de azufre del 75.86%.

Para la hidrogenación considerando ya el bajo contenido de nitrógeno que contiene la muestra de Diesel, se alcanzaron conversiones hasta de un 51%.

Los resultados gráficos de este ensayo se presentan en el apéndice A.

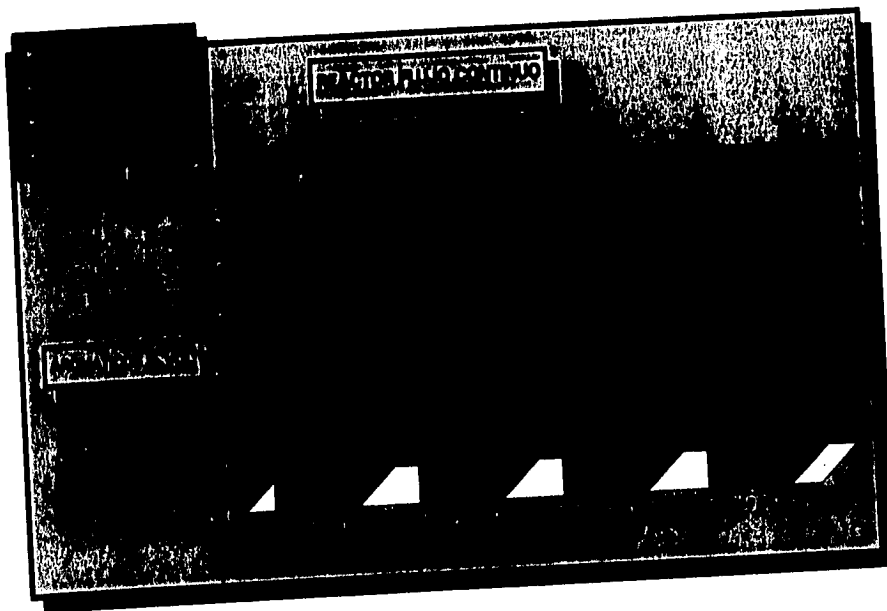
Para el segundo ensayo en el que se utilizó un reactor de flujo continuo se observa un comportamiento favorable para los catalizadores con una formulación de NiW/Al₂O₃ donde la Al₂O₃ se modificó con (4% de P₂O₅) y NiMo activada con 3% peso de W para tener una formulación de NiMoW soportada en Al₂O₃ modificada superficialmente con niveles de 0.8% en peso de B, o con 3% en peso de TiO₂ se obtuvieron los mejores resultados de actividades en hidrogenación de aromáticos, alcanzándose niveles de contenido de aromáticos de un 20% en volumen de los mismos. Este valor de un 20% en volumen de aromáticos cumple ya con los requerimientos establecidos para el Diesel por parte de PEMEX.

En las gráficas No 1 a No 15 se muestran los resultados obtenidos con las diferentes formulaciones.

Catalizadores modificados con Fósforo.

La gráfica No 1 muestra la serie de catalizadores modificados con P.

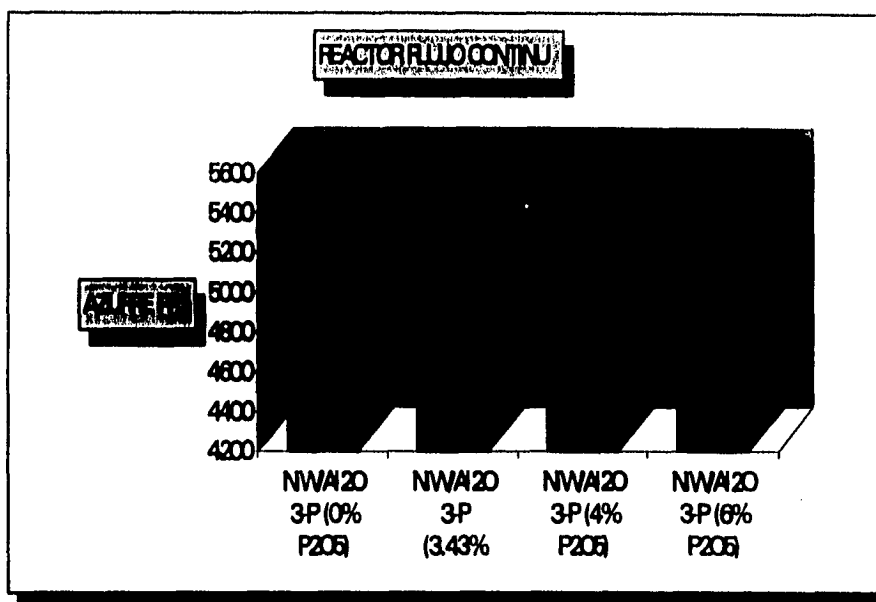
GRAFICA No 1



Aquí se observa lo siguiente que al ir aumentando el contenido de P2O5 se incrementa la reducción del contenido de aromáticos en el Diesel pero llega a un punto (4% P2O5) el que al aumentar este contenido ya no se reduce el contenido de aromáticos, si no por el contrario se nota un incremento de estos.

En la gráfica No 2 se presenta la variación de azufre en el producto al variar el contenido de fósforo en los catalizadores.

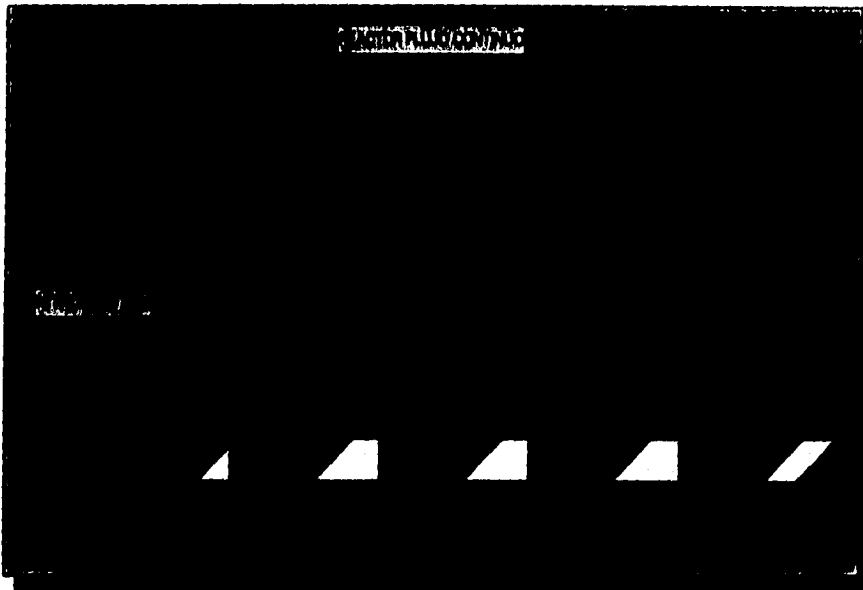
Gráfica No 2



Los resultados muestran que al ir aumentando el contenido de P en la alumina la eliminación de azufre se incrementa, así vemos que el catalizador que contiene el 6% de P₂O₅ es el que disminuye más el contenido de azufre. En la gráfica se observa que para el catalizador con un 4% de P₂O₅ hay un aumento en el contenido de azufre. Por el momento no se tiene una explicación clara para este comportamiento. Podría deberse a cambios estructurales en el tipo de fases precursoras de la fase activa tal como se ha observado en otros trabajos (85).

En la gráfica 3 se presenta para la misma serie de catalizadores los resultados obtenidos en las reacciones de hidrogenitrogenación del Diesel de destilación primaria.

GRAFICA No 3



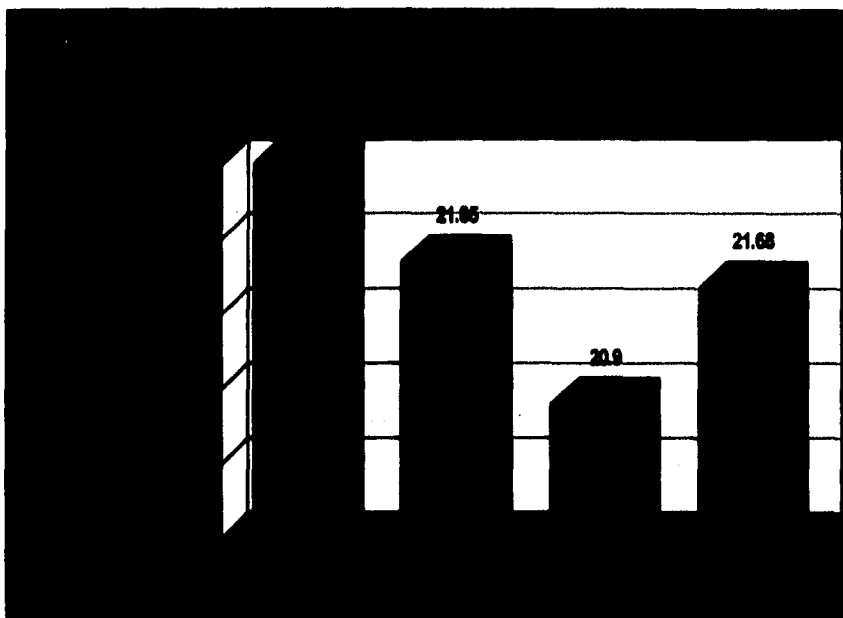
En esta gráfica observamos que al ir aumentando el contenido de P en la alumina la disminución del contenido de nitrógeno en el Diesel va decreciendo por lo que el mejor catalizador para este tipo de reacción es el que no contiene P en la alumina.

De la serie anterior de catalizadores analizados podemos llegar a la conclusión de que el mejor catalizador tomando en cuenta que debemos considerar los tres tipos de reacciones que se llevan a cabo y de los resultados obtenidos que están dentro del objetivo de este proyecto, el mejor catalizador es el NiW/Al₂O₃-(4% P₂O₅).

Catalizadores modificados con Titania.

En la gráfica No 4 presentamos los resultados obtenidos en las reacciones de hidrogenación de aromáticos cuando se utilizó un catalizador que en el soporte fue modificado con TiO_2 .

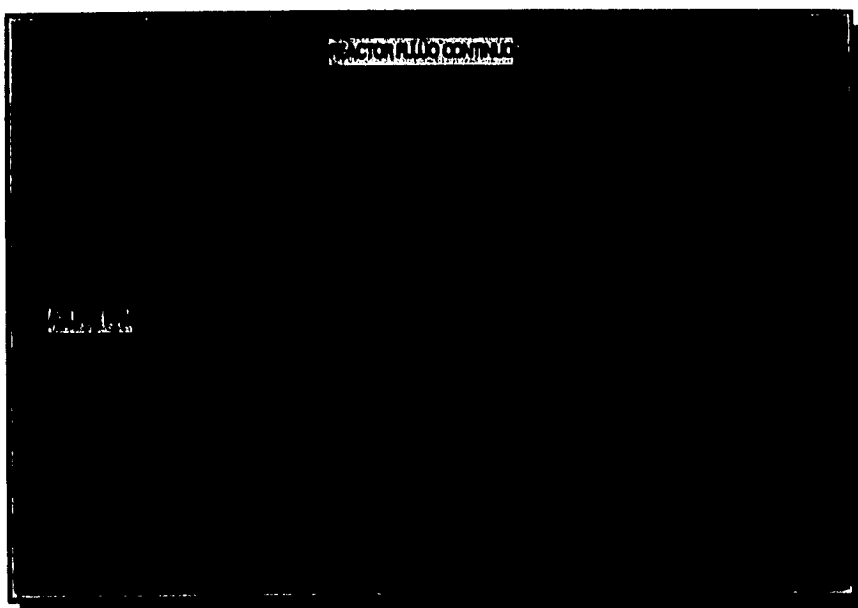
Gráfica No 4



De esta serie de catalizadores se observa que el catalizador que contiene como metales al Ni, Mo y W es el que mejor efecto tiene en el tratamiento del Diesel en la cuestión de reducción de los compuestos aromáticos. Alcanzándose valores que son satisfactorios con el objetivo de este proyecto. (20% en Vol. de Aromáticos).

En la gráfica No 5 presentamos los resultados obtenidos sobre la misma serie de catalizadores pero ahora observamos los obtenidos en la disminución del contenido de azufre.

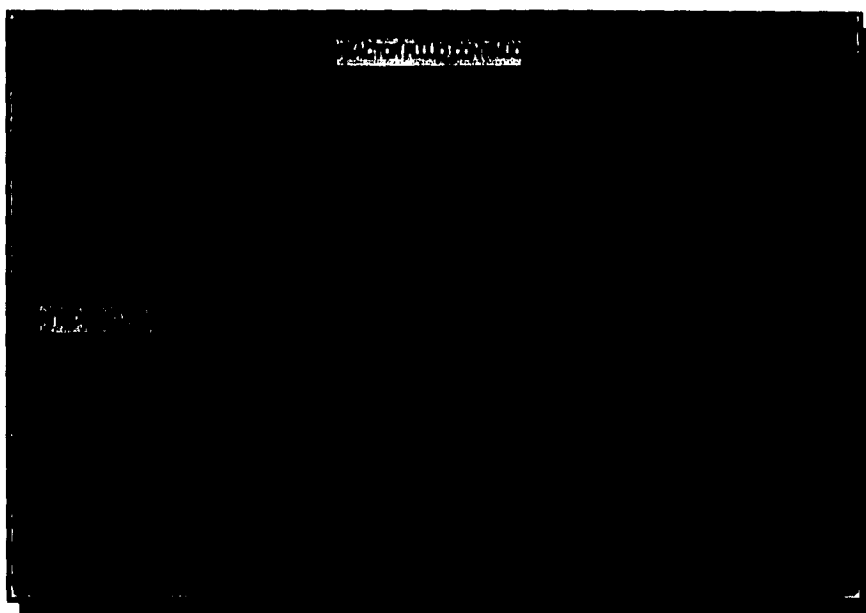
Gráfica No 5



De esta gráfica se podrá decir que al igual que en la gráfica anterior el mejor catalizador para la reducción del azufre en el Diesel es el que contiene Ni, Mo y W alcanzándose una reducción aceptable del azufre en el Diesel, de 9500 PPM de Azufre en la carga a 4180 en el producto.

En la gráfica No 6 se presentan los resultados para esta misma serie de catalizadores pero ahora se analizan los resultados en las reacciones de hidrogenitrogenación en el Diesel.

Gráfica No 6



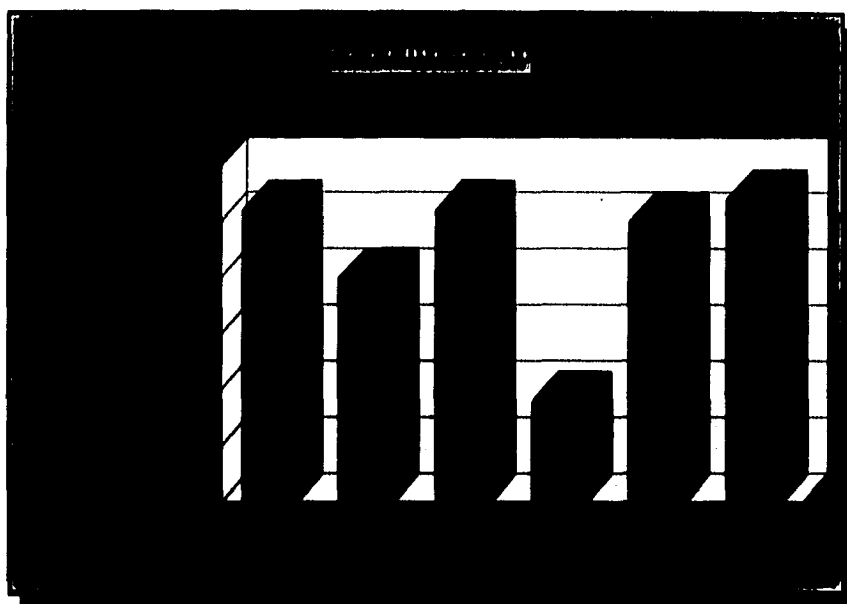
De esta gráfica se observa nuevamente que el catalizador que mejor llevó a cabo las reacciones de hidrogenitrogenación fue el que contiene Ni, Mo y W siendo el mismo que en los casos anteriores.

En vista de lo anterior se puede decir que el mejor catalizador de esta serie es el de NiMoW/Al₂O₃-TiO₂ ya que reduce el contenido de aromáticos a valores aceptables y al mismo tiempo reduce los contenidos de Azufre y Nitrógeno. Para una reducción mayor de Azufre y Nitrógeno se requerirá posiblemente de una segunda cama de catalizador.

Catalizadores modificados con Boro

En la gráfica No 7 se analiza la serie de catalizadores modificados con Boro. Con respecto a la reducción de aromáticos.

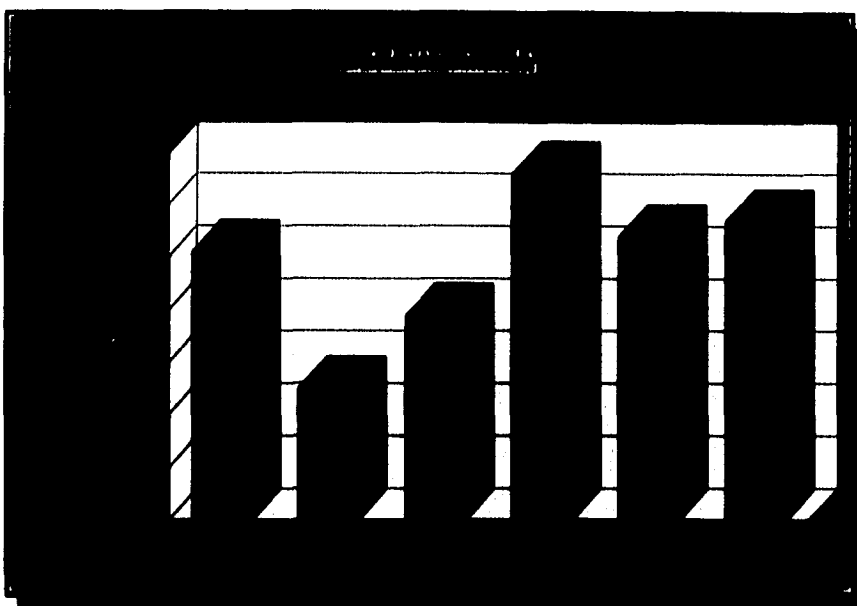
Gráfica No 7



En esta gráfica se observa que el mejor catalizador que lleva a cabo las reacciones de hidrogenación de los aromáticos es el que contiene Ni en 3.4%, W en un 16% y B en un 8%

La gráfica No 8 muestra la misma serie de catalizadores pero ahora se muestra el contenido de azufre en el producto de reacción.

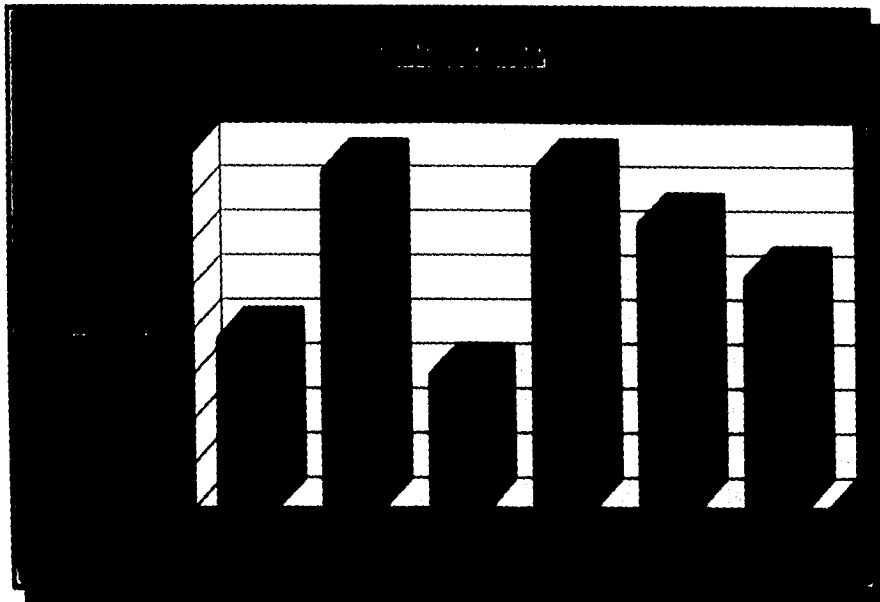
Gráfica No 8



De las reacciones de hidrodesulfuración que se llevaron a cabo con esta serie de catalizadores podemos desprender lo siguiente que los catalizadores que contienen solo como promotores al Ni y Mo se alcanzan valores menores de contenido de azufre en el producto, que los que contiene a demás el W, observándose que el mejor es el que contiene en su soporte un 0.8 % de (B).

En la gráfica siguiente No 9 se ven los resultados obtenidos con la misma serie de catalizadores pero ahora con respecto a la reducción de nitrógeno.

Gráfica No 9



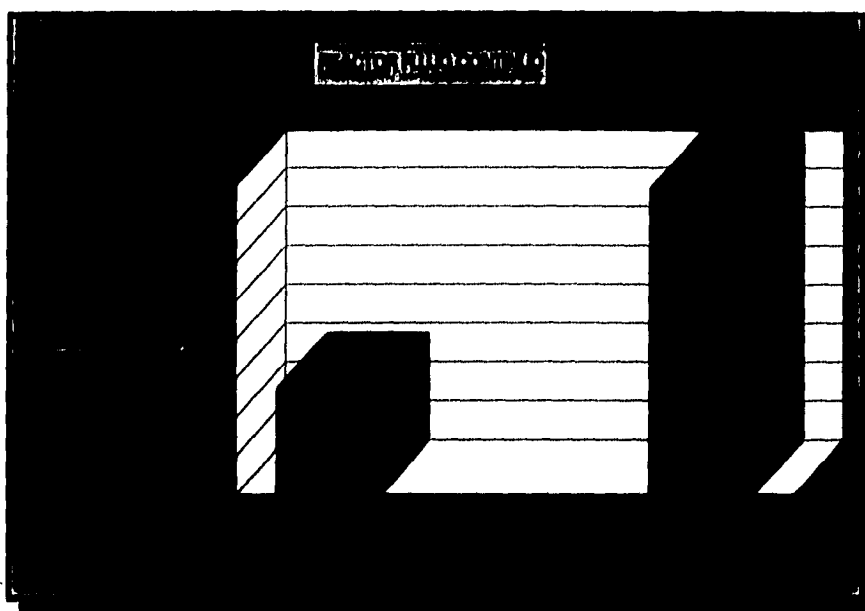
Aquí podemos observar que los catalizadores que solo contienen Ni y Mo son los mejores en la reacción de reducción de nitrógeno observándose que al aumentar el contenido de (B) en la alumina se aumenta la disminución del contenido de nitrógeno.

De esta serie de catalizadores, para las tres reacciones que nos interesan, vemos que uno es mejor para la reducción de los aromáticos, otro para la reducción del azufre y otro diferente a los dos anteriores para la reducción del nitrógeno, por lo que podemos decir que esta serie, en la que su base es la modificación de la alumina con (B), no tiene el efecto deseado para los alcances de este proyecto.

Catalizadores modificados con Zirconia.

Ahora se analizará una nueva serie de catalizadores en los que se modifica nuevamente el soporte ahora con ZrO_2 . En la gráfica No 10 se presenta el efecto de este modificador sobre la reducción de los aromáticos

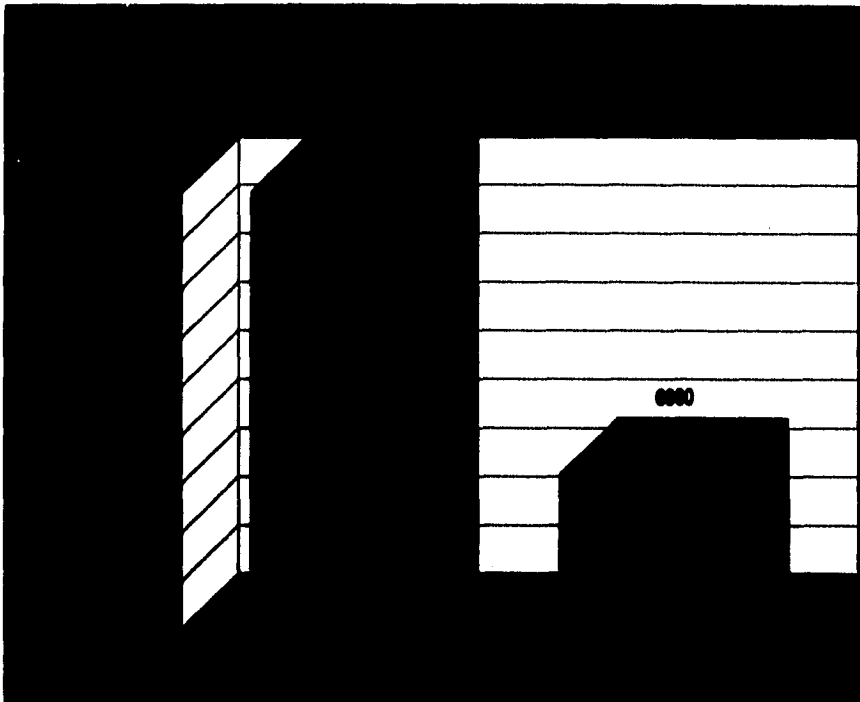
Gráfica No 10



De esta gráfica se puede observar que el catalizador que mejor efecto tiene en la reducción de los aromáticos es en el que se adiciona ZrO_2 en concentraciones equivalentes a una monocapa

En la gráfica No 11 se observa para la misma serie de catalizadores el comportamiento de estos con respecto a la reducción de azufre.

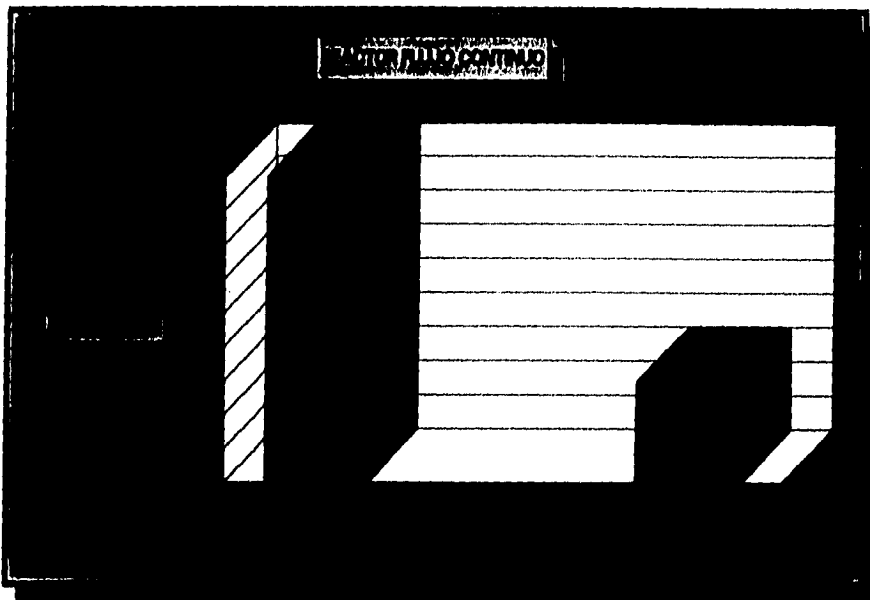
Gráfica No 11



Se ve que para la reducción de azufre en el Diesel el mejor catalizador es el que tiene media monocapa en su soporte como modificador

De la misma serie de catalizadores ahora analizaremos en la gráfica No 12 los resultados obtenidos en la reducción del contenido de nitrógeno.

Gráfica No 12



Aquí se observa que para eliminar el nitrógeno en el Diesel el mejor catalizador es el que contiene media monocapa de ZrO_2 en el soporte.

De esta serie de catalizadores en el que el soporte modificado con ZrO_2 se observa que la reducción de los aromáticos queda muy por debajo de otros catalizadores ya analizados por lo que se considera que este tipo de catalizadores no presenta una ventaja real sobre los anteriores.

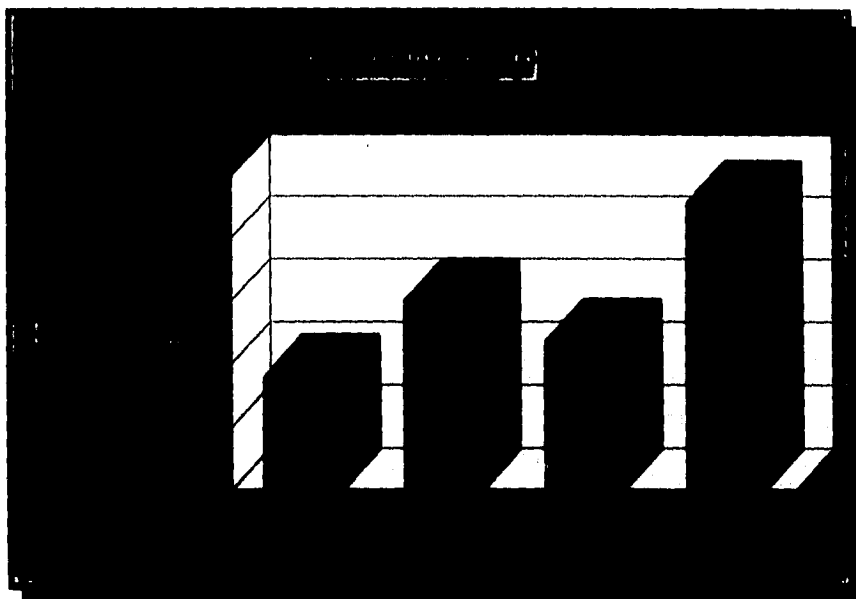
Catalizadores Comerciales.

Con el objeto de tener un punto de referencia a continuación se presenta el comportamiento de algunos catalizadores Industriales con respecto a la eliminación de Aromáticos, Azufre y Nitrógeno.

Los catalizadores estudiados fueron el Acreon, el IMP DSD+3 que es un catalizador muy utilizado en las plantas de PEMEX Refinación, igualmente se incluyen los resultados de un catalizador de NiMo/Al₂O₃ sin modificar preparado en el laboratorio y un catalizador de NiMoW/Al₂O₃ también sin modificar.

En la gráfica No 13 se observan los resultados de dichos catalizadores en cuanto a la reducción de los aromáticos.

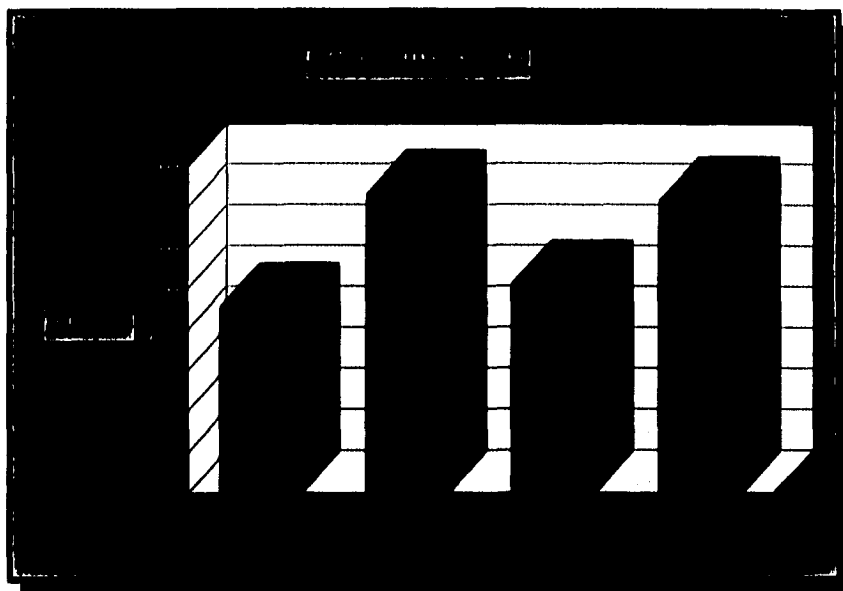
Gráfica No 13



Lo importante del análisis de estos resultados es poder observar y comparar los obtenidos por los catalizadores aquí preparados contra el catalizador comercial y del IMP DSD+3. Teniendo en cuenta esta consideración, vemos que los catalizadores del IMP y Acreon tienen valores de hidrogenación de los compuestos aromáticos por debajo de los catalizadores preparados para este trabajo.

En la gráfica No 14 se compararan los resultados obtenidos para reducción del azufre.

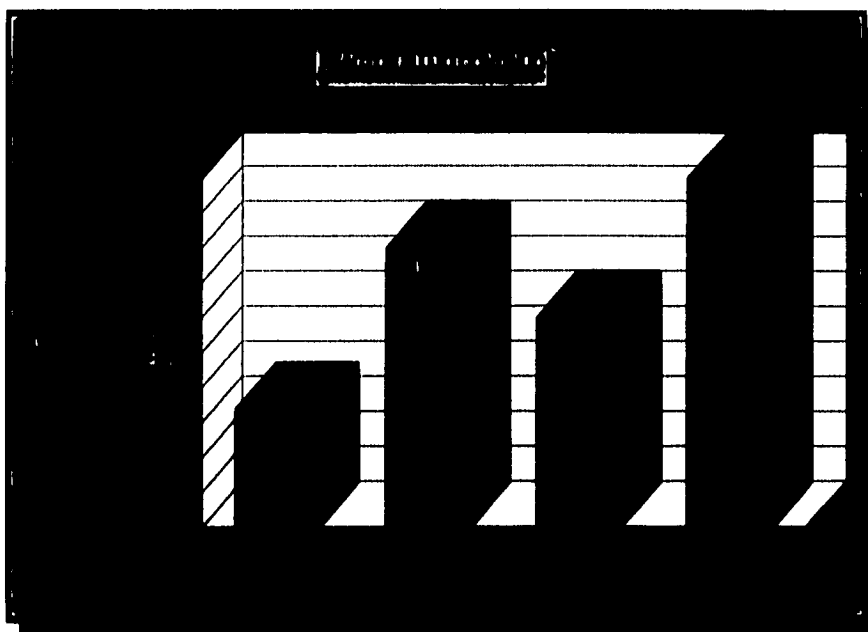
Gráfica No 14



Los resultados de esta gráfica nos llevan a la conclusión de que los catalizadores tanto comercial como IMP, utilizando las condiciones de operación ya mencionadas con anterioridad no satisfacen los propósitos de este proyecto

En la gráfica No 15 se analizan los resultados obtenidos para esta misma serie de catalizadores tomando en cuenta solo la reducción de nitrógeno.

Gráfica No 15



Al igual que para la reducción de los aromáticos y azufre lo mismo que los catalizadores comerciales tanto el del IMP como el Acreon quedan por debajo de los preparados en el laboratorio.

En la tabla 10 se comparan los resultados obtenidos tanto de los catalizadores del IMP DSD+3, Acreon y los dos mejores que fueron preparados en el laboratorio, tomando en cuenta las reacciones que nos interesan.

Primeramente se pondrá una gráfica con las características del Diesel, con la finalidad de tener una mejor perspectiva de los resultados obtenidos en este trabajo.

CARACTERIZTICAS DEL DIESEL DE DESTILACION PRIMARIA

DENSIDAD	0.8394
TEMPERATURA INICIAL DE EBULLICION	190°C
TEMPERATURA MEDIA DE EBULLICION	296°C
TEMPERATURA FINAL DE EBULLICION	380°C
CONTENIDO DE AZUFRE	9500 PPM
CONTENIDO DE NITROGENO	530 PPM
TEMPERATURA DEL PUNTO DE ANILINA	74.8°C
INDICE DE CETANO	52.8
CONTENIDO EN % VOL. DE AROMATICOS	22.78

Tabla 10

CATALIZADOR	% DE AROMATICOS	% DE AZUFRE	% DE NITROGENO
NIW/Al₂O₃-P(4%P₂O₅)	14.3 %Vol.	7100 PPM.	260 PPM.
NIMoW (3%)/Al₂O₃-TiO₂ (3%)	14.0 %Vol.	6900 PPM.	237 PPM.
ACREON	21.68 %Vol.	5119 PPM.	360 PPM.
IMP DSD+3	22.78 %Vol.	7170 PPM.	380 PPM.

En resumen para todos los catalizadores aquí estudiados las actividades obtenidas son como siguen:

Reducción de Aromáticos: CAT

3>18>15>5>20>8>7>11>13>19>6>16>12>1>10>17>21>9>2>4

Reducción de azufre: CAT

18>5>4>20>2>3>1>7>6>11>9>12>21>10>16>8>17>13>19>15

Reducción de nitrógeno: CAT

18>5>4>3>6>10>9>20>7>8>12>17>2>1>13>14>16>11>15>21>

Donde los números de los catalizadores se dan de acuerdo con la siguiente tabla.

NiW/Al ₂ O ₃ 0%P (1)	NiW/Al ₂ O ₃ -P (1.5%P) (2)	NiW/Al ₂ O ₃ -P (4%P ₂ O ₅) (3)
NiW/Al ₂ O ₃ -P (6%P ₂ O ₅) (4)	NiMo/Al ₂ O ₃ (Patrón) (5)	NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (Monocapa) (6)
NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (1/2 Monocapa) (7)	NiMo/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (Monocapa) (8)	NiMo/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (1/2 Monocapa) (9)
NiMo/Al ₂ O ₃ -B (0.5%) (10)	NiMo/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) (11)	NiMo/Al ₂ O ₃ -B (1.5%) (12)
NiMoW/Al ₂ O ₃ 3% peso de W (13)	NiW/Al ₂ O ₃ 16% peso de W (14)	NiW/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) y 16% peso de W (15)
NiMoW/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) y 3% peso W (16)	CoMoW/Al ₂ O ₃ -B (0.8%) y 3% peso W (17)	NiMoW/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ 3% W y TiO ₂ (Sup.) (18)
NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (3% peso de TiO ₂) (19)	DSD+3 (20)	ACREON (21)

Con el objeto de analizar el comportamiento de los mejores catalizadores a condiciones de operación similares a las de la industria, se efectuaron los experimentos para observar la reducción de los Aromáticos, Azufre y Nitrógeno con los catalizadores NiW/Al₂O₃-P (4% P₂O₅) y NiMoW (3%)/Al₂O₃-TiO₂ (3%). Las gráficas del No 16 al No 18 muestran estos resultados.

Las condiciones de operación en las que se efectuó este tercer ensayo son las siguientes: Flujo de Hidrógeno = 109.09 ml/min

Flujo de Muestra (Diesel) = 5.8 ml/min

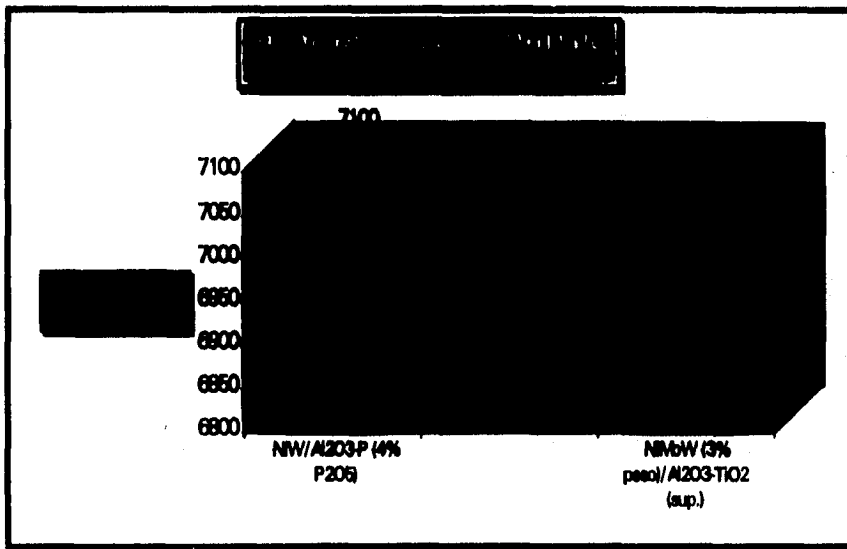
Presión del sistema = 650 psi

La temperatura del sistema se mantuvo a : 340°C

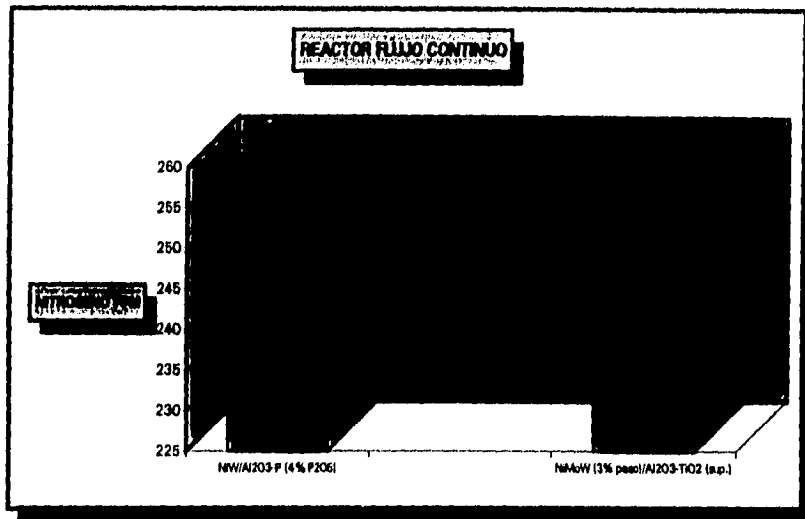
LHSV = 4.15 h⁻¹

Relación H₂/HC = 4530 ft³ H₂/B HC

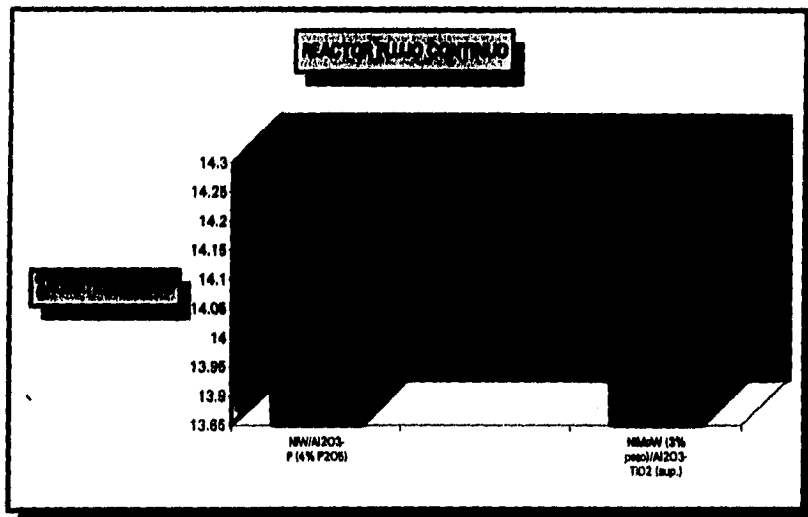
Gráfica No 16



Gráfica No 17



Gráfica No 18



Con los resultados obtenidos en este tercer ensayo se puede concluir que el objetivo que se pretendía con este trabajo de reducir el contenido de aromáticos, azufre y

nitrógeno, en el corte de Diesel de una destilación primaria se alcanzó de una manera aceptable en base a los requerimientos que se pretenden por parte de Petróleos Mexicanos, ya que se obtuvieron reducciones en aromáticos por debajo del 20% en volumen (14% vol) y reducciones importantes de azufre y nitrógeno. Sin embargo los resultados también muestran que un solo catalizador no puede cumplir con los requerimientos de las tres reacciones (hidrodesulfuración, hidrogenitrogenación e hidrodearomatización) por lo que se sugiere el uso de una cama con dos tipos de catalizadores, uno de CoMo que se sabe realiza muy bien la función de HDS y otra con catalizador NiMoW(3% peso)/Al₂O₃-TiO₂ (3%) que realizaría la función de HDA.

CONCLUSIONES y RECOMENDACIONES.

De los resultados anteriores se pueden extraer las siguientes conclusiones y recomendaciones.

Las conclusiones del presente trabajo son:

Que es posible bajar el contenido de aromáticos en el Diesel por debajo del 20% en vol. utilizando catalizadores de NiW/Al₂O₃-P (4% P₂O₅) y NiMoW(3% peso)/Al₂O₃-TiO₂ (3%) que fueron los mejores en este trabajo.

El sistema de estudio en reactor por lotes no es adecuado para analizar la reacción de HDA en cargas reales con contenidos altos de compuestos de Azufre y Nitrógeno, ya que se presenta el fenómeno de inhibición de la reacción por los productos de la misma. El sistema por lotes servirá solo para analizar efectos cualitativos de envenenamiento del catalizador por dichos compuestos.

La prueba de punto de anilina es un buen indicador cualitativo para observar la reducción de aromáticos en el corte de Diesel.

RECOMENDACIONES:

Con la finalidad de promover simultáneamente las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodearomatizado del Diesel primario, considerando los esquemas actuales y condiciones de operación de las unidades de HDS del sistema de PEMEX-Refinación, se

propone la aplicación de formulaciones catalíticas de NiMo con integración de W como aditivo (2-3% peso) soportados en Gamma alumina modificada con 2-3% peso de TiO₂ o el catalizador de NiW soportado en Gamma alumina modificada con un peso de P₂O₅ (4%).

Se sugiere para un estudio posterior optimizar las condiciones de operación (P, T, LHSV, Relación H²/HC) considerando solo los mejores catalizadores de este trabajo. Y llevar a cabo una caracterización detallada de los mismos para relacionar su estructura con la actividad catalítica en las tres reacciones aquí estudiadas.

Los sistemas catalíticos y arreglos de proceso considerados de interés para continuar el estudio, se listan a continuación:

1.- Definición del tipo de sistemas de reacción

- a) Combinación de dos lechos catalíticos (HDS_HDA) en un solo reactor.
- b) Uso de dos reactores. (HDS y HDA, respectivamente).

2.- Definición del sistema catalítico más adecuado en términos económicos.

Para llevar a cabo en forma más eficiente las reacciones de hidrotratamiento y favorecer substancialmente las reacciones de HDA, se recomienda la aplicación de las formulaciones NiW/Al₂O₃-P (4% P₂O₅) o NiMoW/Al₂O₃-TiO₂ (3%). La utilización de uno de estos dos catalizadores dependerá de un estudio más profundo de las condiciones de operación que se utilizarán en las plantas de HDS de PEMEX-Refinación. Así como de un estudio económico del costo de manufactura y operación y recuperación o reposición de catalizador. Considerado lo anterior y elegido el catalizador más adecuado y en caso de que fuese tomada en cuenta la propuesta de tener dos camas de catalizador o dos equipos de reacción la propuesta sería de utilizar el catalizador para HDA en el primer lecho o reactor, con el fin de disminuir el efecto de envenenamiento de los sitios de hidrogenación por el H₂S producido en la reacción de HDS.

Por lo tanto el desarrollo de catalizadores específicos para el hidrotratamiento de compuestos aromáticos en el Diesel de destilación Primaria podrán ser enfocados de acuerdo al tipo de sistema, esto es:

Para el caso de un sistema con dos lechos catalíticos, se propone el desarrollo de un catalizador para obtener una actividad de HDA profunda y que presente resistencia a atmósferas contaminadas con compuestos de azufre.

En un sistema con reactores independientes, donde se tiene el segundo reactor con una atmósfera libre de compuestos de azufre para favorecer las reacciones de HDA, (si se lleva a cabo una separación previa del H_2S). Se proponen formulaciones convencionales en hidrogenación del tipo de Ni, Pd, Pt, soportados en γ alumina.

BIBLIOGRAFIA

- 1.-Antonymuthu Stanislaus y Barry H. Cooper, Catal Rev.SCI. ENG., 36(I) 75-123 (1994)
- 2.-S.P. Ahuja M.L. Derrien y J:F:Le Page, Ind Eng. Chem. Prod Res. Develop. Vol 9, No3 (1970) 272.
- 3.- R.J.H. Voorhoeve and J.C. M. Stuvier Journal of Catalysis 23,243-252 (1971)
- 4.- R.J.H. Voorhoeve and J.C.M. Stuver. Journal of Catalysis 23,228-235 (1971)
- 5.- R.J.H. Voorhoeve Journal of Catalysis 23, 236-242 (1971)
- 6.- V.H.J. De Beer, J.G.J. Dahlmans y J.G.M. Smeets, Journal of Catalysis 42 (1976) 467.
- 7.- Kung T. Ng and David M. Hercules. The Journal of Physical Chemistry, Vo. 80, No 19 (1976)
- 8.- L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown y D. M. Hercules, The Journal of Physical Chemistry Vol. 85, No 24 (1981) 3700.
- 9.-I:Xi-Yao, K.Xiao-Hong, Y. Xian-Chun, Li-Hui, T. Min, S. Lian-Xia, S. Ya-Hua y X. Guo-Quin, Research Institute of Petroleum Processing, Beijing (1986) 100.
- 10.- Catalysis Today Vol. 4, No.1. December, (1988).
- 11.- C. Gachet, M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, M Lacroix, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, J. C. Duchet, S. Housni, M. Lakhdar, M. J. Tilliette, J. Bachelier, D. Cornet, P. Engelhard, C. Gueguen y H. Toulhoat, CAalysis Today 4 (1988) 7.

- 12.- D. Ouafi, F. Mauge, J. C. Lavalley, E. Payen, S. Kasztelan, M. Houari, J. Grimblot y J. P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 23.
- 13.- M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, j. 1. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan y P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 39.
- 14.- E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 57.
- 15.- J. C. Douchet, J. C. Lavalley, S. Housni, D. Ouafi, J. Bachelier, M. Lakhdar, A. Mennour y D. Cornet, *Catalysis Today* 4 (1988) 71.
- 16.- J. C. Duchet, J. C. Lavalley, D. Ouafi, J. Bachelier, D. Cornet, C. Aubert, C. Moreau, P. Geneste, M. Houari, J. P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 97.
- 17.- C. Moreau, C. Aibert, R. Durand, N. Zmimita y P. Geneste, *Catalysis Today* 4 (1988) 117.
- 18.- S. Kasztelan, J. Grimblot y J. P. Bonnelle, *J. Chim. Phy.* 80 (1983) 493.
S. Kasztelan, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, *J. Phy. Chem.* 91 (1987) 1503.
- 19.- R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N. Y. Topsoe, B. S. Clausen and H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 763-773.
- 20.- Richard M. Nash *NAtional Petroleum Refiners Association. AM-89-29. Anual Meeting. March 19-21, 1989.*
- 21.- A. J. Suchanek. *NAtional Petroleum Refiners Association. AM-90-21. Annaul Meeting. March 28-27, 1990.*
- 22.- Alan D. Johson. *API. 48th. Mid-year. Refining Meeting. May 1983.*
- 23.- Li Dadong, Zhang Xinwei, Li Ke and Chen Jialin. *National Petroleum Refiners Association. AM-92-49.*
- 24.- Michael F. Wilson and Jerry F. Kriz. *Fuel* 190, 1984, Vol. 63, February.

- 25.- Jenny M. Lewis Ronald A. Kydd, P. Michael Boorman and Phyllis H. Van Rhyn. *Applied Catalysis A: General* , 84 (1992) 103-121.
- 26.-Carl W. Fitz, Jr., and Howard F. Rase. *Ind Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983, 22, 40-44.
- 27.- P. Atanasona . J. Uchtyil and M. Kraus. T. Halachev. *Applied Catalysis*, 65 (1990)53-68.
- 28.- S. Eijsbouts, J. N. M. Van Gestel. J. A. R. Van Venn. V. H. J. de Beer, and R. Prins. *Journal Of Catalysis* 131, 412-432 (1991).
- 29.- Jenny M. Lewis and Ronald A. Kydd. *Journal of Catalysis* 132, 465-471 (1991).
- 30.- *Journal of Catalysis*. 136, 478 (1992).
- 31.- Elaine c: Decanio. John C. Edwards. Thomas R. Scalzo. David A Storm. and Joseph W. Bruno. *Journal of Catalysis* 132, 498-511 (1991).
- 32.- Okamoto, Y., Maezana, A., and Imanaka. T., *Journal of CAalysis* 120, 29-45 (1989).
- 33.- Cáseres, C. V. , Fierro, J. L., López Agudo, A., and Sorra, J., *Journal of Catalysis* 122, 113-125 (1990).
- 34.- Ng, K. Y., and Gulari, E., *journal of Catalysis* 92, 340-354 (1985).
- 35.- Wei, Z. B. Xin, Q., Guo, X., Grange, P., and Delmon, B., *Catalysis Science and Technology*, 1, 147-152 (1991).
- 36.-Segawa, K., Soega, T., and Kim, D. S., *Catalytic Science and Technology*, 1, 153-158 (1991).
- 37.-Wei, Z. B., Xin, Q., Grange, P., and Delmon., *Applied Catlysis* 75, 179-191 (1991).

- 38.- Rodenas, E., Yamaguchi, T., Hattori, H., and Tanabe, K., *Journal of Catalysis* 69, 434-444 (1981).
- 39.- Stranick, M. A., Houalla, M., and Hercules, D. M., *Journal of Catalysis* 106, 362-368 (1987).
- 40.- Nishijima, A., Shimada, H., Sato, T., and Hiraishi., *Polyhedron* 5, 243-247 (1986).
- 41.- Ramirez, J., Ruíz-Ramirez, L., Cedeño, L., Harle, L., Vrinat, V., and Breyse, M., *Applied Catalysis* 93, 163-180 (1993).
- 42.- Pratt, K. C., Sanders, J. V., and Christov, V., *Journal of Catalysis* 124, 416-432 (1990).
- 43.- Hamon, D., Vrinat, V., Breyse, M., Durand, B., Beauchesne, F., and desCourieres, T., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100, 933-943 (1991).
- 44.- Duchet, J. C., Tilliete, M. J. Cornet, D., Vivier, L., Perot, G., Bekakra, L., Moreav, C., and Szabo, S., *Catalysis Today* 10, 579-592 (1991).
- 45.- Luck, F., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100, 781-800 (1991).
- 46.-Breyse, M., Portefaix, J. L., and Vrinat, M., *Catalysis Today* 10, 489-505 (1991).
- 47.- Hamon, D., Vrinat, M., Breyse, M., Durand, B., Jebrouni, M., Roubin, M., Magnoux, P., and desCourieres, T., *Catalysis Today* 10, 613-627 (1991).
- 48.-Daly, F.P., *Journal of Catalysis* 116, 600-603 (1989).
- 49.- Daly, F.P., Ando, H., Schmitt, J.L., and Sturm, E. A., *Journal of Catalysis* 108, 401-408 (1987).
- 50.- Ahuja, S. P., Derrien, M. L., and Le Page, J.F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 9, 272-281 (1970).

- 51.- Voorhoeve, R. J. H. and Stuiver, J. C. M., *Journal of Catalysis* 23, 228-235 (1971).
- 52.- *ibid*, págs. 236-242.
- 53.- *ibid*, págs. 243-249.
- 54.- de Beer, V. H. J., Dalhmans, J. G. J., and Smeets, J. G. M., *Journal of Catalysis* 42, 467-470 (1976).
- 55.- Nash, R. M., NPR Annual Meeting, March, 1-15 (1989). Criterion Catalyst L.P. Houston Texas.
- 56.- Nash, R. M., *Oil and Gas Journal*, May 29, 47-56 (1989).
- 57.- Suchaneck, A. J., NPR Annual Meeting, March, 1-20 (1990). Manager Technical Service. Criterion Catalyst Company L.P. Houston Texas.
- 58.- Suchaneck, A.J., *Oil and Gas Journal*, May 7, 109-116 (1990).
- 59.- Herrera, P.S., Oballa, M.C., Somoggvari, A.F., and Monnier, J., Paper presented at the 41 st. Annual Canadian Chemical Engineering Conference, Vancouver, B. C., Oct., 1855-1863 (1992).
- 60.- Anabtawi, J. A., Mann R. S., and Khulbe, K. C., *Journal of Catalysis* 63, 456-462 (1980).
- 61.- Nag, N K., Fraenkel, D., Moulijn, J. A., and Gates, B. C., *Journal of Catalysis* 66, 162-170 (1980).
- 62.- Ouafi, D., Mauge, F., Lavalley, j. c., Payen E., and Kasztelan , S., *Catalysis Today* 4, 23-37 (1988).
- 63.- Izumi, Y., and Shiba, T., *Journal Fuel Soc. Japan*, 37 , 1797-1809 (1964).

- 64.- Lafitau, H. Neel, and Clement, J. C., Preparation of Catalysis, Edited by Delmon, P. A., Jacobs and G. Poncelet. 1976, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- 65.- Houalla, M., and Delmon, B., Applied Catalysis 1, 285-289 (1981).
- 66.- Engels, S., Herold, E., Lausch, H., Mayr, H., Meiners, M-W., and Wilde, M.,
- 67.-Curtin, T., McMonagle, J. B., and Hodnett, B.K., Applied Catalysis 93, 91-101 (1992).
- 68.- Peil, K. P., Galya, L. G., and Marcelin, G., Journal of Catalysis, 115, 441-451 (1989).
- 69.- Tsai, M-C., Chen, Y.-W., Kang, B-C., Wu, J-C., and Leu, L-J., Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1801-1810 (1991).
- 70.- Li, Ch., Chen, Y-W., Yang, S-J., and Wu, J-C., Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1573-1578 (1993).
- 71.- Wilson, M. F., and Kriz, J. F., Fuel, 63, 190-196 (1984).
- 72.- Wilson, M. F., Fisher, I.P., and Kriz, J. F., Journal of Catalysis, 95, 155-166 (1985).
- 73.- Cooper, B. H., Stanislaus, A., and Hannerup, P. N., Hydrocarbon Proceeing, June, 83-87 (1993).
- 74.- Ramírez, J., Castillo, P., Cedeño, L., Cuevas, R., Palacios, J. M., and López-Agudo, A., en Prensa.
- 75.- Yui, S. M., and Sanford, E.C., API 50 th Midyear Refining Meeting, Kansas City, Missouri, May. 1985.
- 76.- Dadong, L., Xinwei, Z., Ke, L., and Jialin, C., Annual Meeting NPR- 29-49 (1992), 1-15.

- 77.- Ihm, S-K., Moon., S-J., and Choi, H-J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 19,1147-1152.
- 78.- Gutierrez, L. M. R., "Desarrollo de catalizadores de Hidrodesulfurización CoMo soportados sobre Alúmina Modificada con Boro", Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM., 1991
- 79.- Stranick, M. A., Houalla, M., Hercules, D. M., *J. Catal.*, 104, 396-412, (1987).
- 80.- Sato, S., Hasebe, S., Sakurai, H., Urabe, K., Izumi, y., *Appl. Catal.*, 29,107-115 (1987).
- 81.- Wang, W. J., Chen, Y. W., *Catal. Lett.* 10, 297-304, (1991).
- 82.- R. López Cordero, S. López Guerra, J. L. G. Fierro, and A. López Agudo. *Journal of Catalysis* 126, 8-12 (1990).
- 83.- Adrian Benitez Patricio. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (1992).
- 84.- J. Ramírez, V. M. Castaño, C. Leclercq, A. López Agudo. *Applied Catalysis* 83. 251-261 (1992).
- 85.-T. Halachev, A. Lopez Agudo, G. Arias, J. Ramirez.
- Enviado a *Appl. Catal.* Activity of P. NiW/Al₂O₃ Catalysts with varying P.

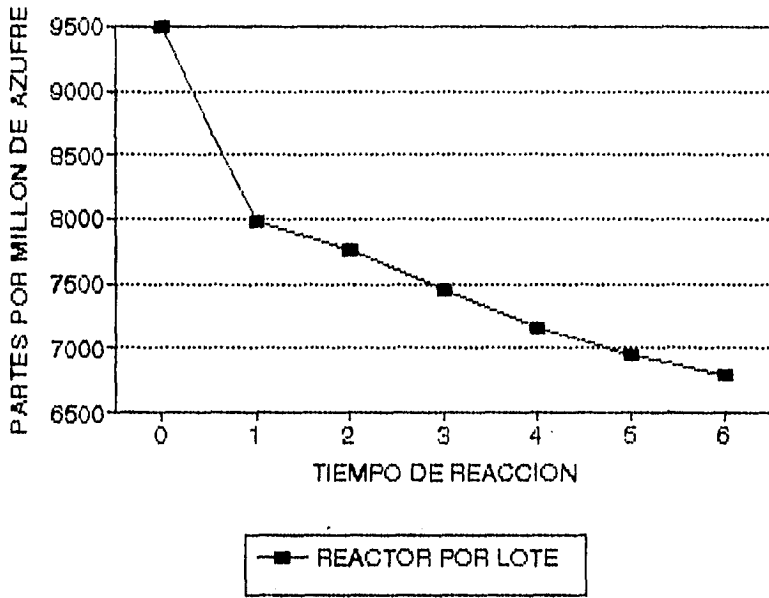
APENDICE "A"

GRAFICAS DE REACCIONES DEL REACTOR POR LOTES

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

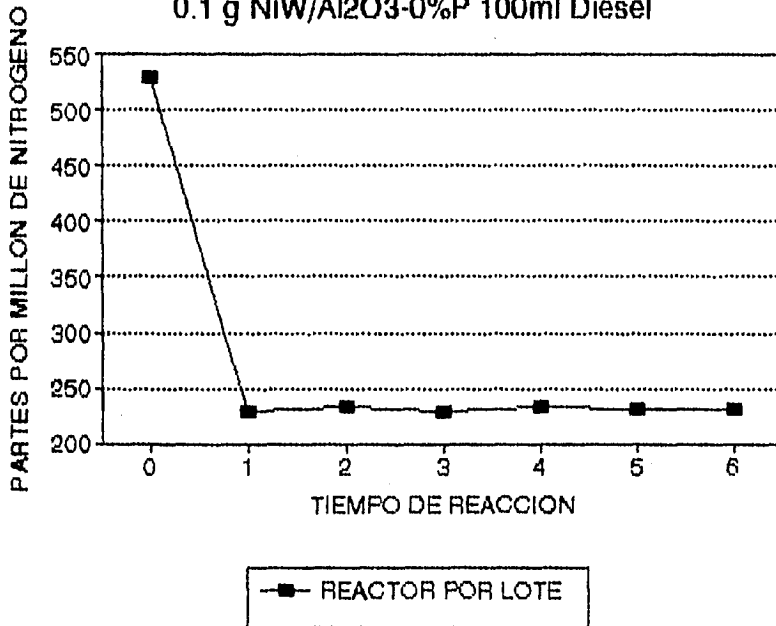
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.1 g NiW/Al₂O₃-0%P 100 ml Diesel



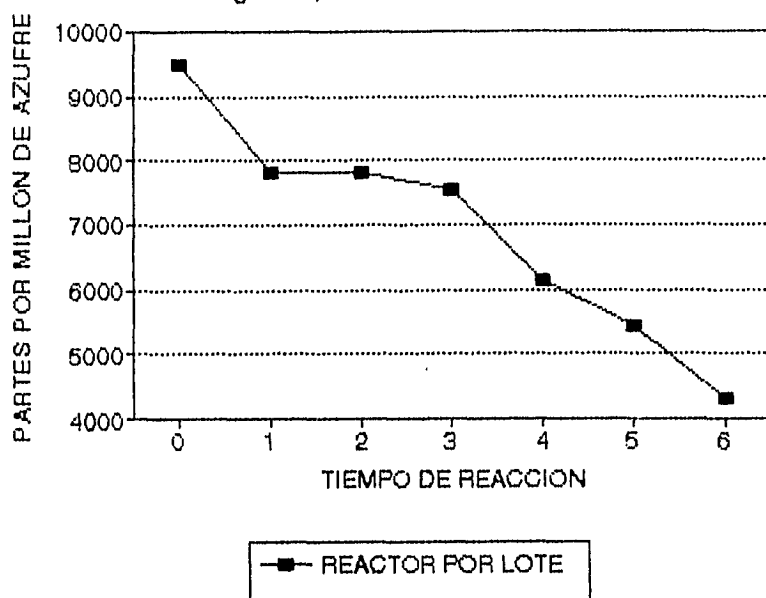
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.1 g NiW/Al₂O₃-0%P 100ml Diesel



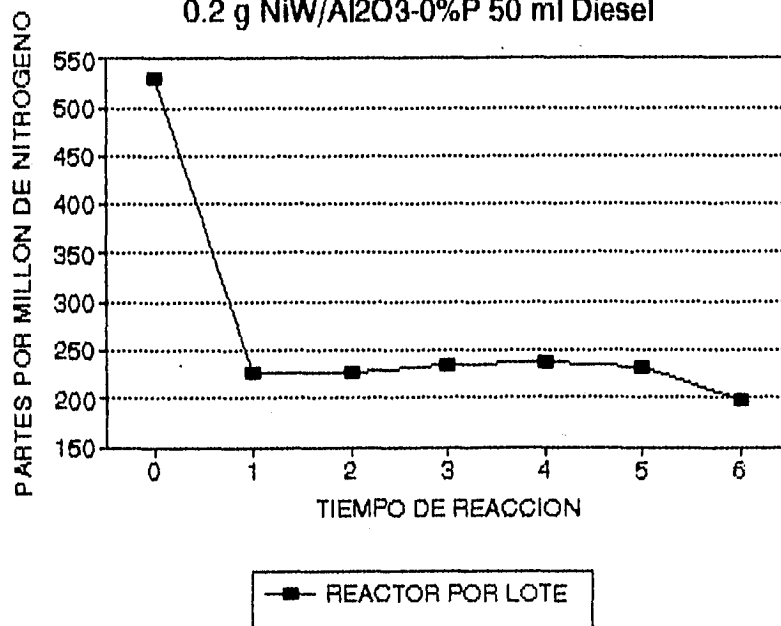
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃-0%P 50 ml Diesel

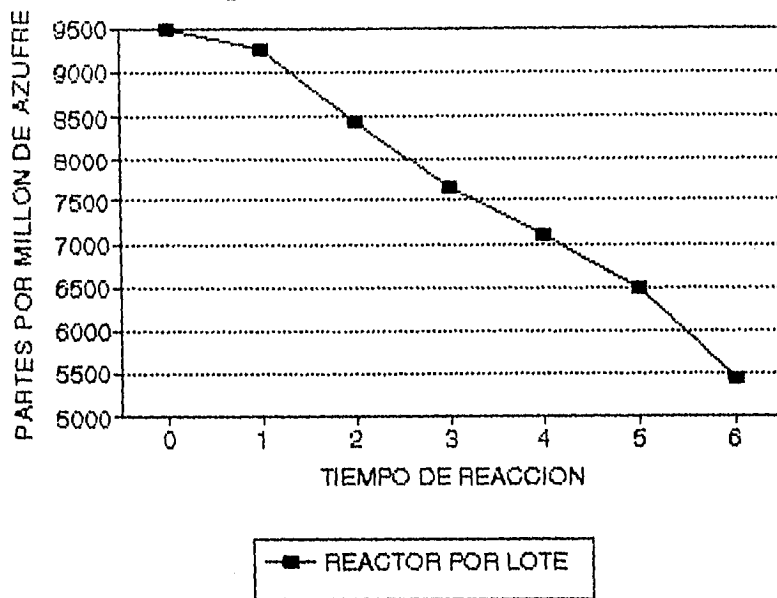


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

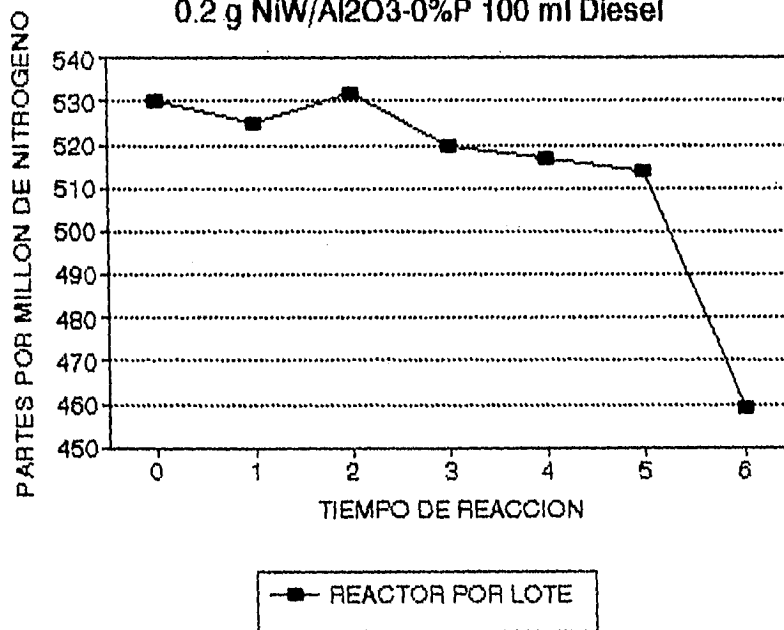
0.2 g NiW/Al₂O₃-0%P 50 ml Diesel



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.2 g NiW/Al₂O₃-0%P 100 ml Diesel

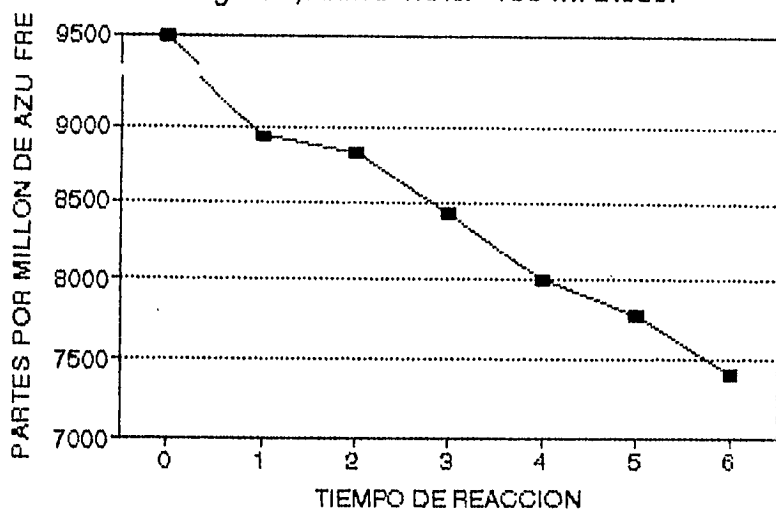


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.2 g NiW/Al₂O₃-0%P 100 ml Diesel



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

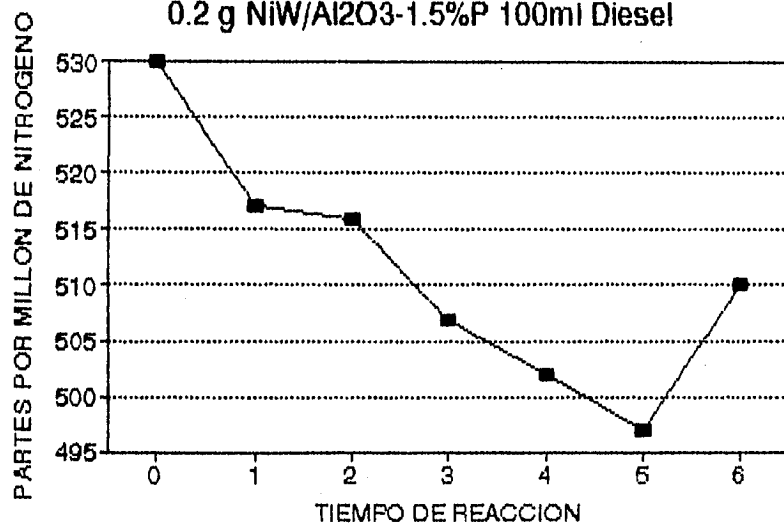
0.2 g NiW/Al₂O₃-1.5%P 100 ml Diesel



■ REACTOR POR LOTE

CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

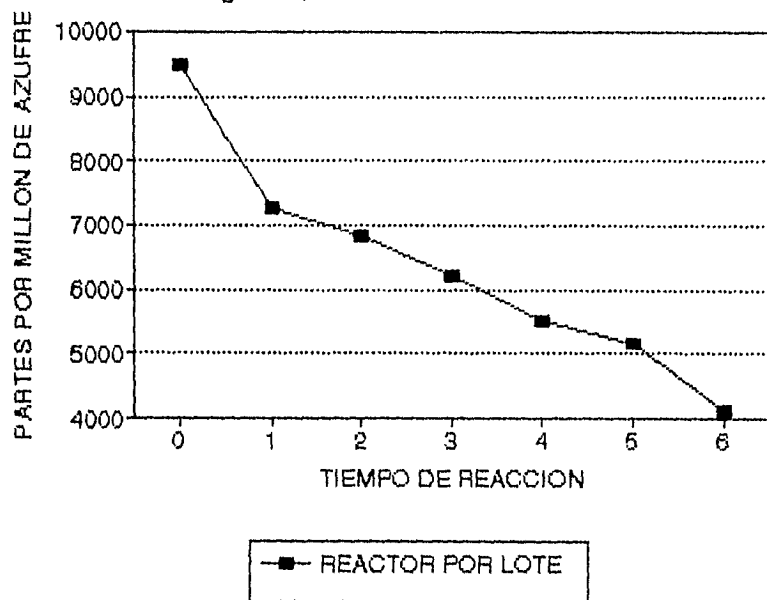
0.2 g NiW/Al₂O₃-1.5%P 100ml Diesel



■ REACTOR POR LOTE

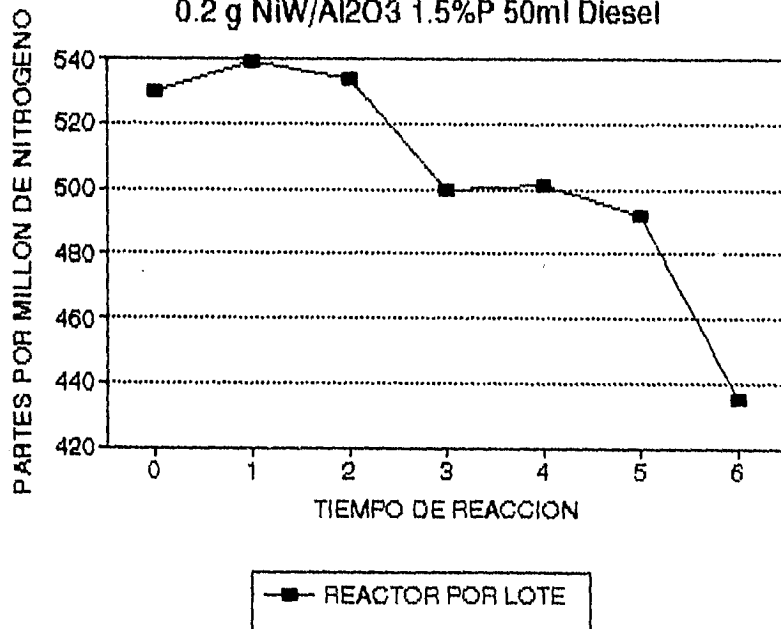
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃ 1.5%P 50 ml Diesel



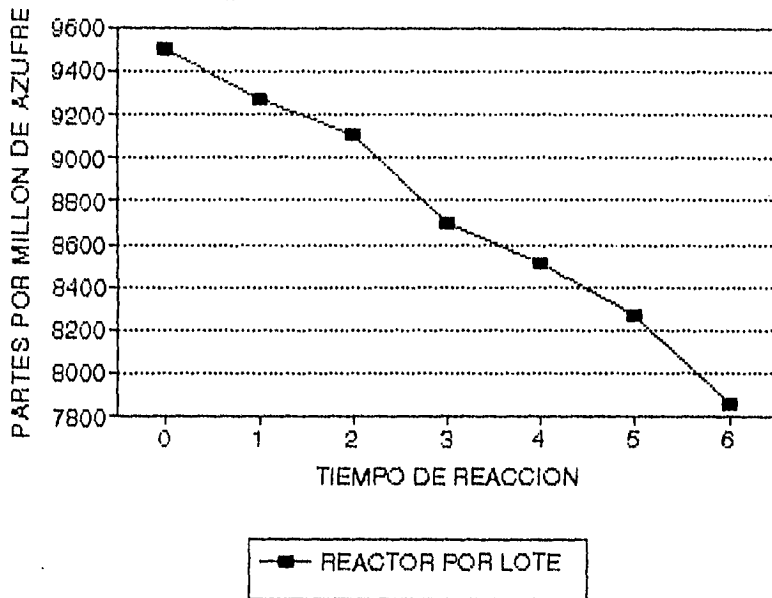
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃ 1.5%P 50ml Diesel



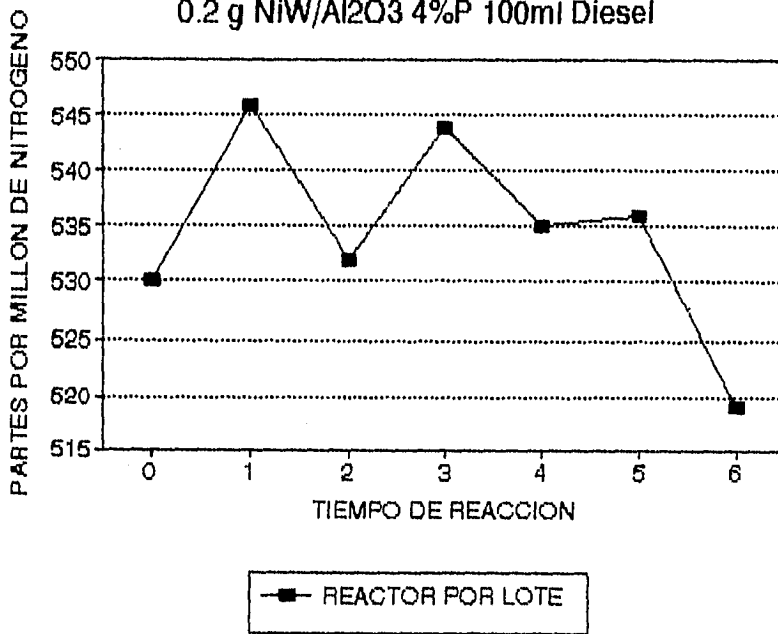
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃-4%P 100 ml Diesel



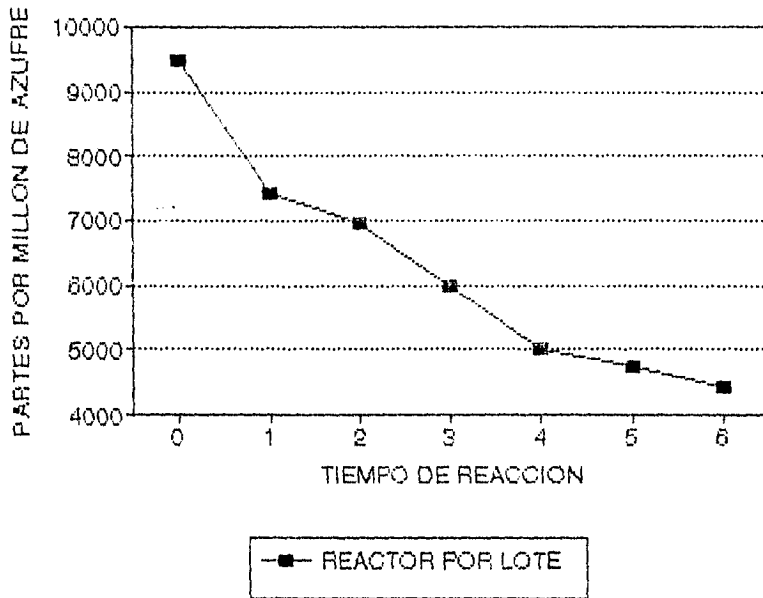
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃ 4%P 100ml Diesel



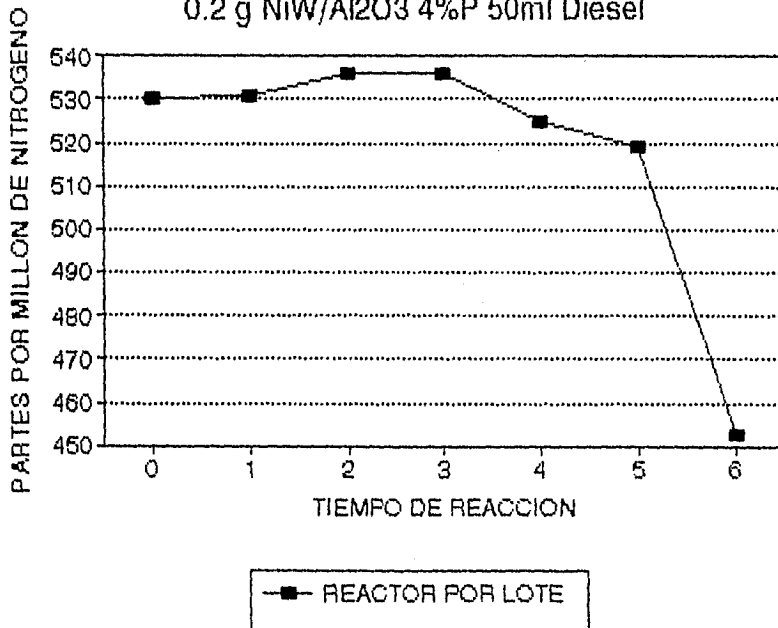
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃ 4%P 50 ml Diesel



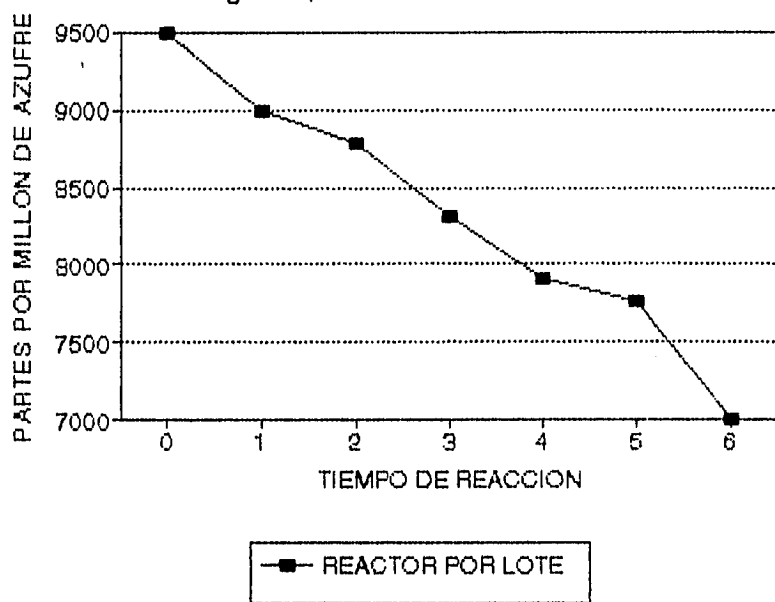
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃ 4%P 50ml Diesel



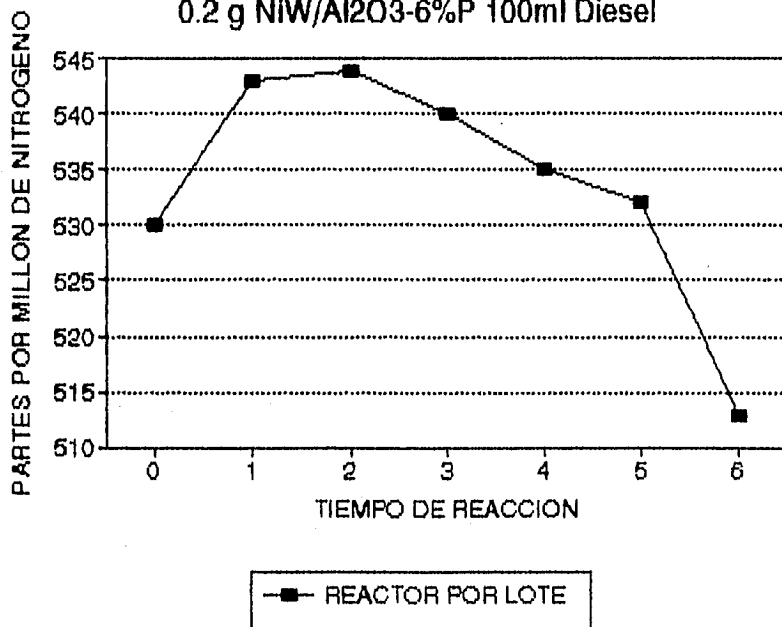
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃-6%P 100 ml Diesel

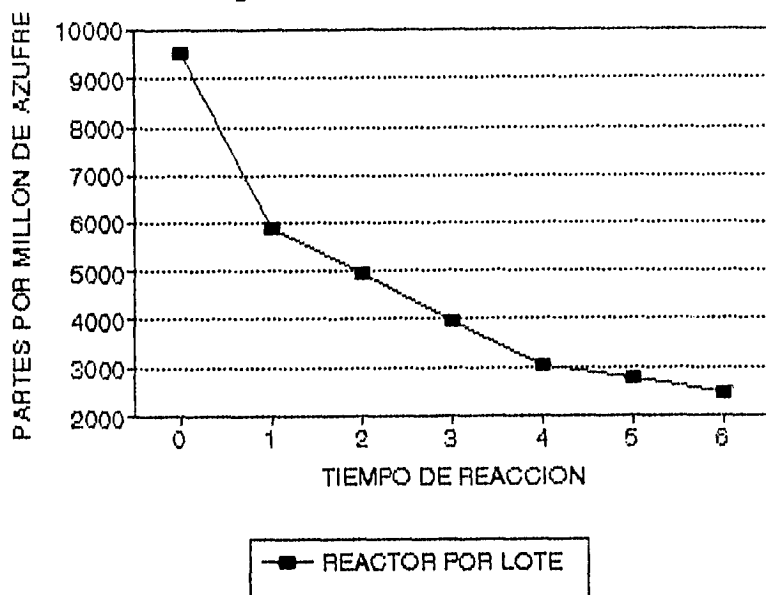


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

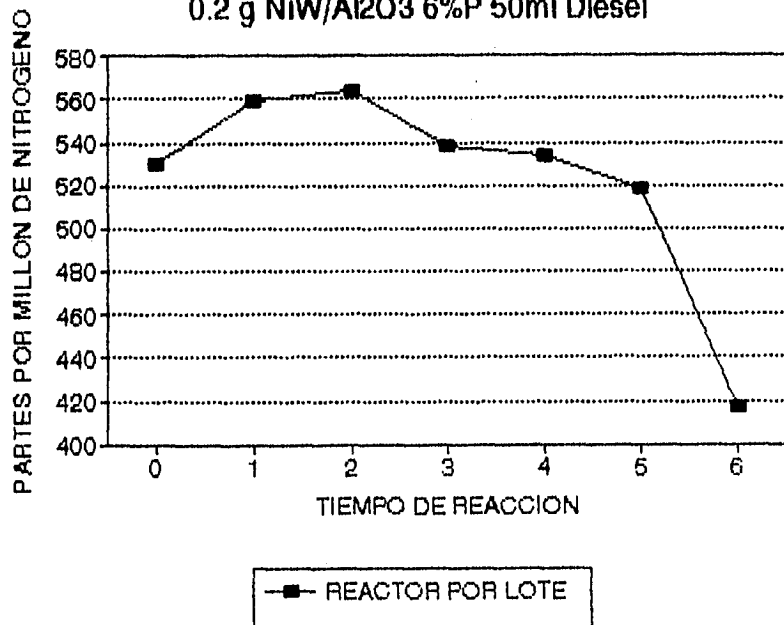
0.2 g NiW/Al₂O₃-6%P 100ml Diesel



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.2 g NiW/Al₂O₃ 6%P 50 ml Diesel

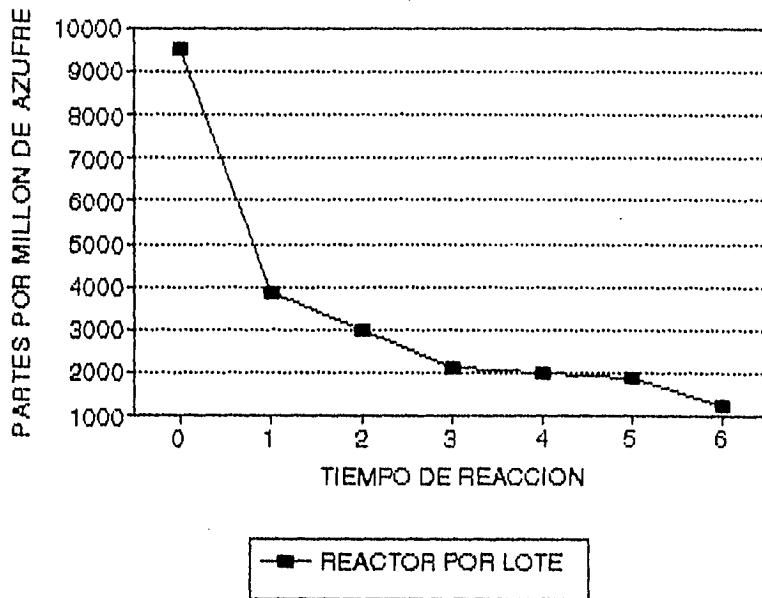


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.2 g NiW/Al₂O₃ 6%P 50ml Diesel



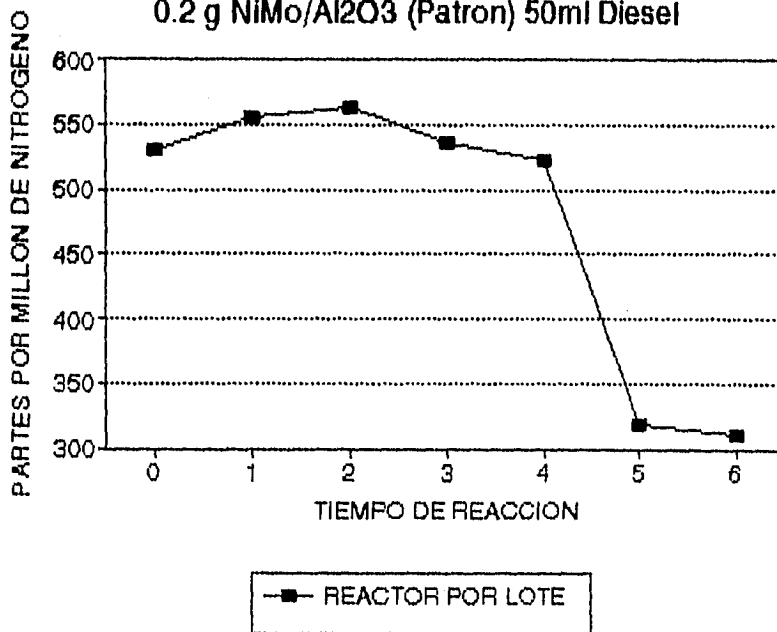
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃ (Patron) 50 ml Diesel



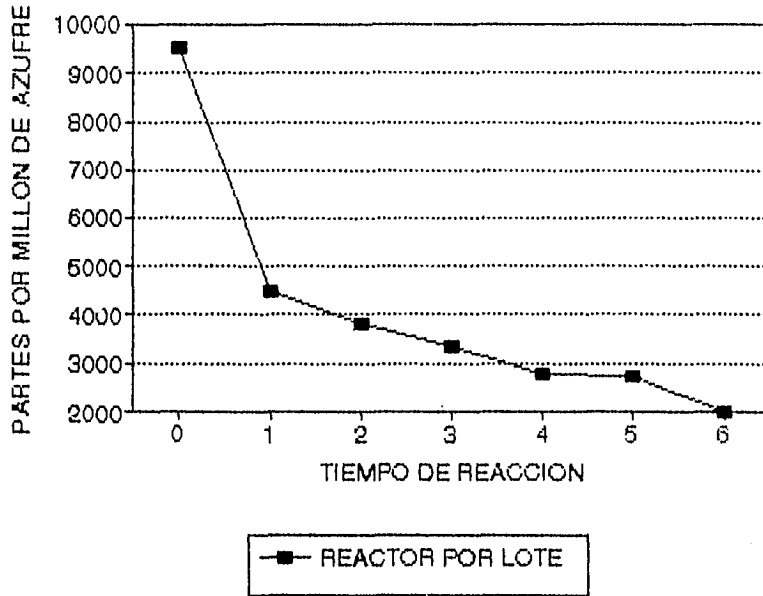
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃ (Patron) 50ml Diesel



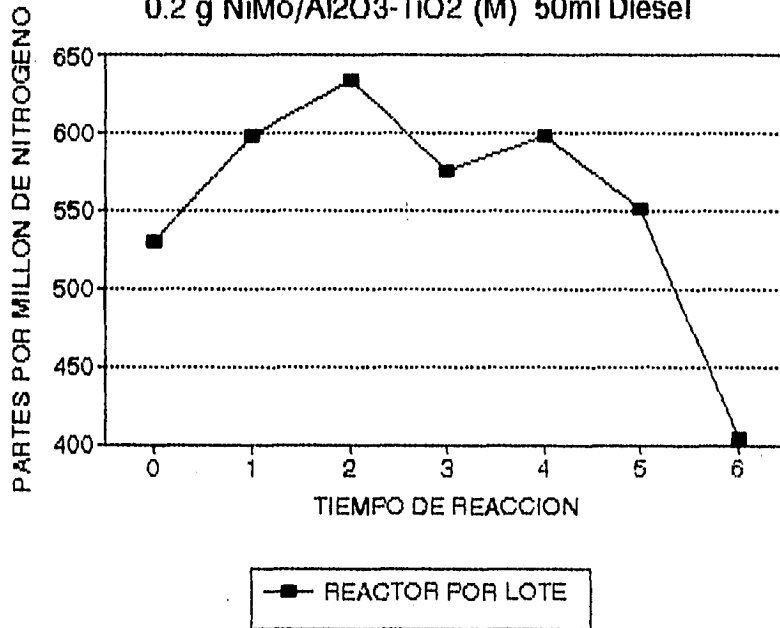
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (M) 50 ml Diesel



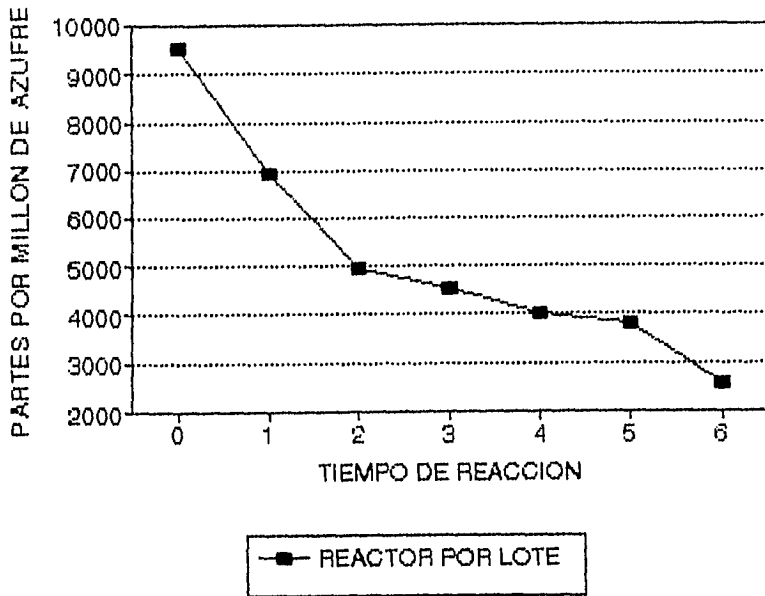
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (M) 50ml Diesel



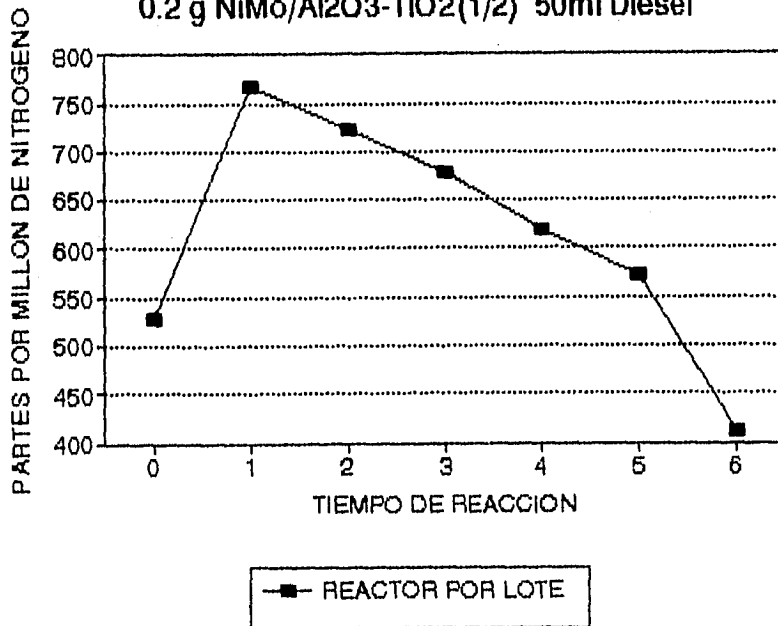
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-TiO₂(1/2) 50 ml Diesel



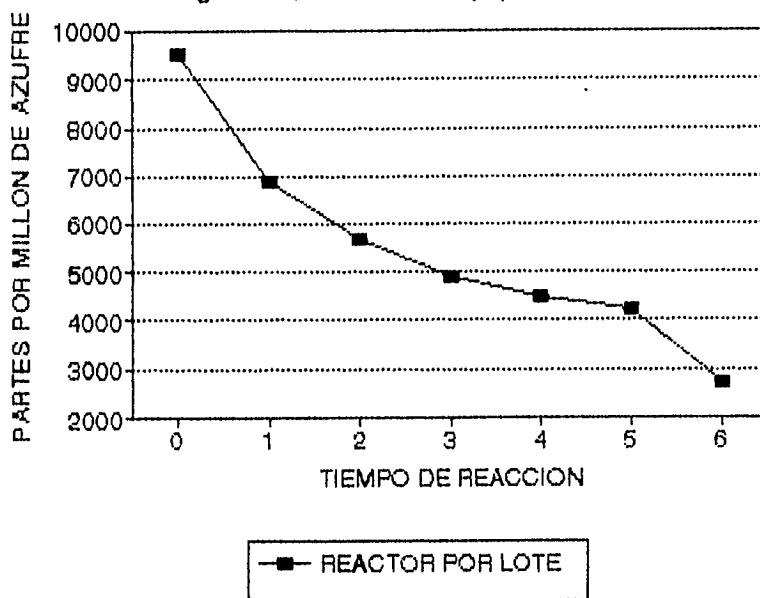
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-TiO₂(1/2) 50ml Diesel



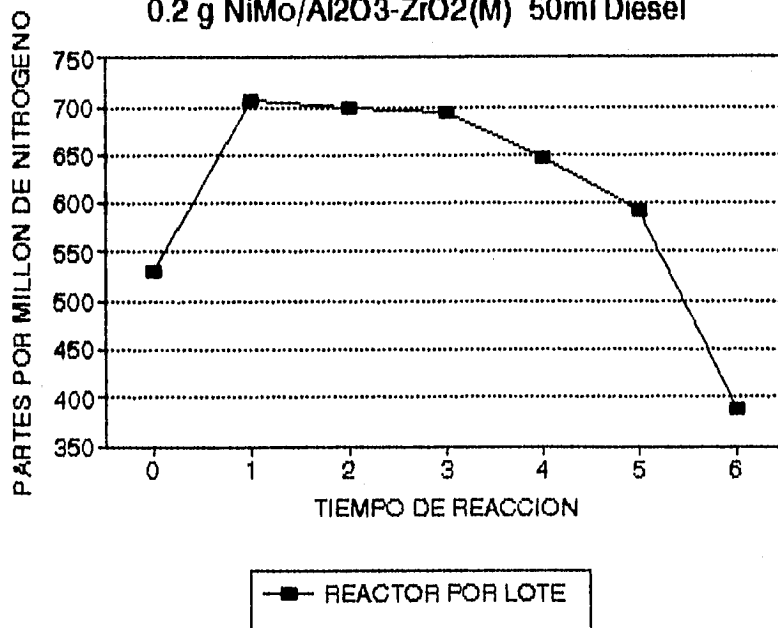
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-ZrO₂(M) 50 ml Diesel

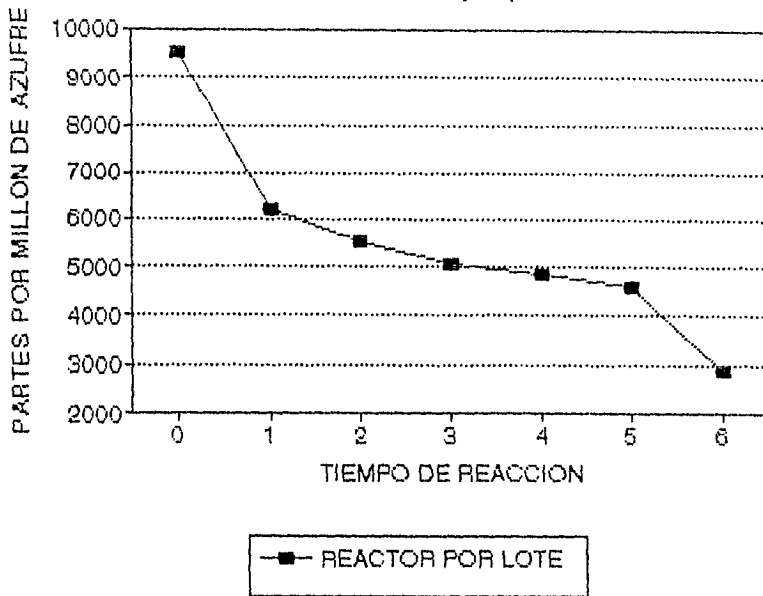


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

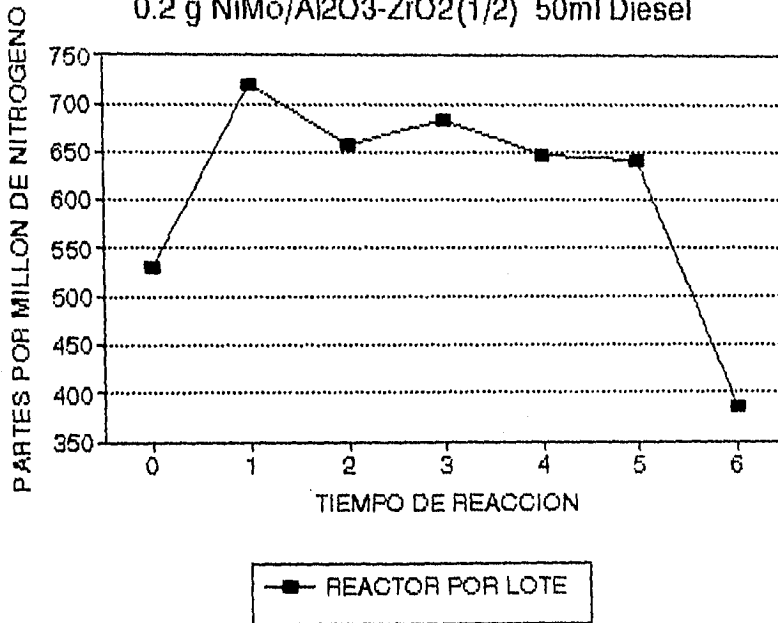
0.2 g NiMo/Al₂O₃-ZrO₂(M) 50ml Diesel



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION
0.2 g NiMo/Al₂O₃-ZrO₂(1/2) 50 ml Diesel

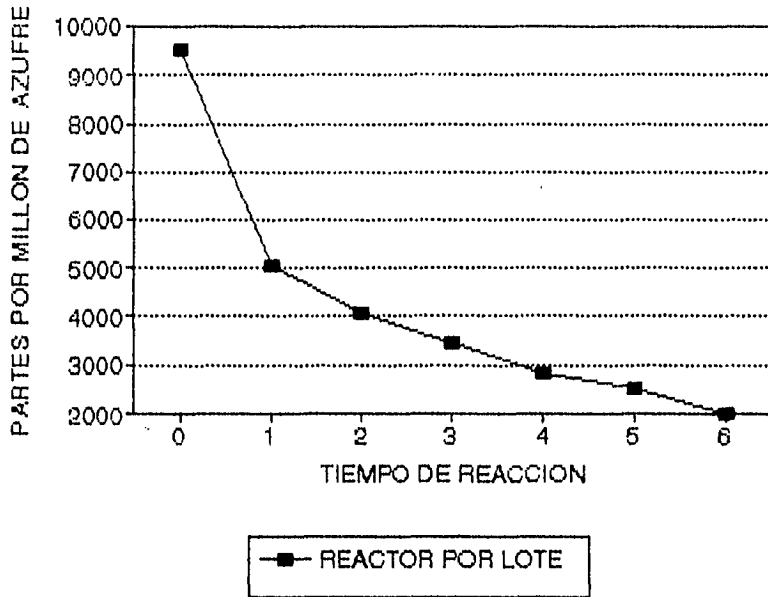


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION
0.2 g NiMo/Al₂O₃-ZrO₂(1/2) 50ml Diesel



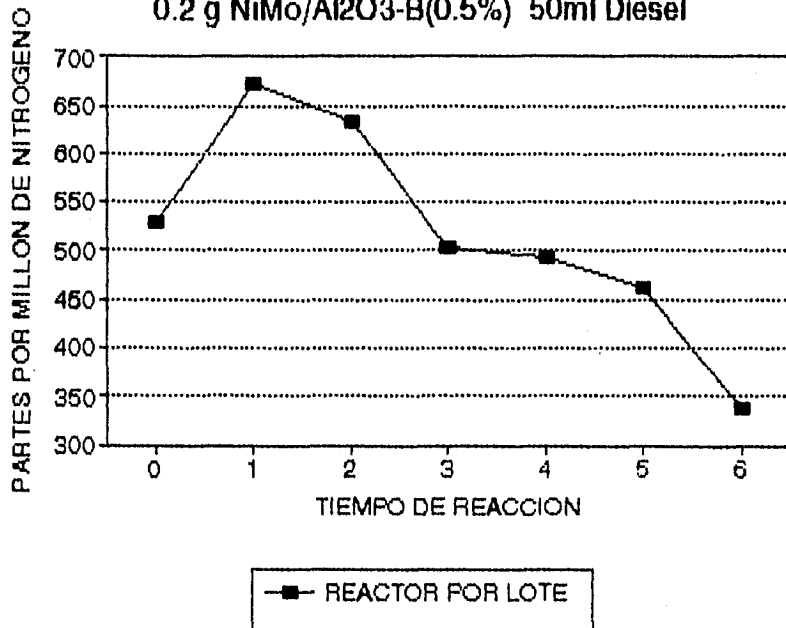
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-B(0.5%) 50 ml Diesel



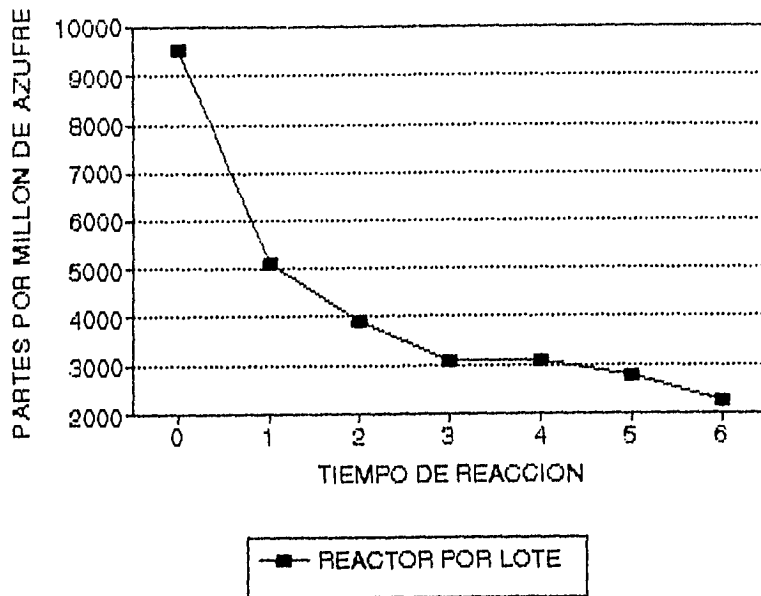
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-B(0.5%) 50ml Diesel



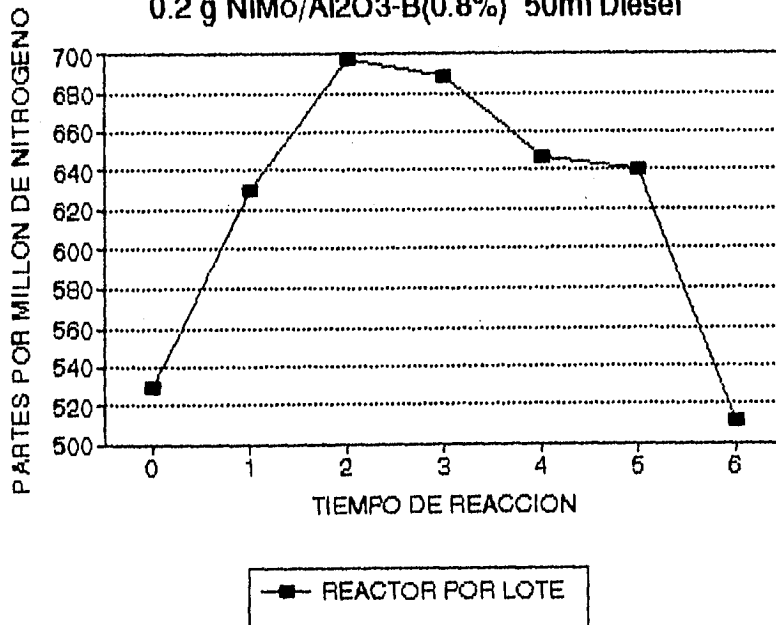
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-B(0.8%) 50 ml Diesel



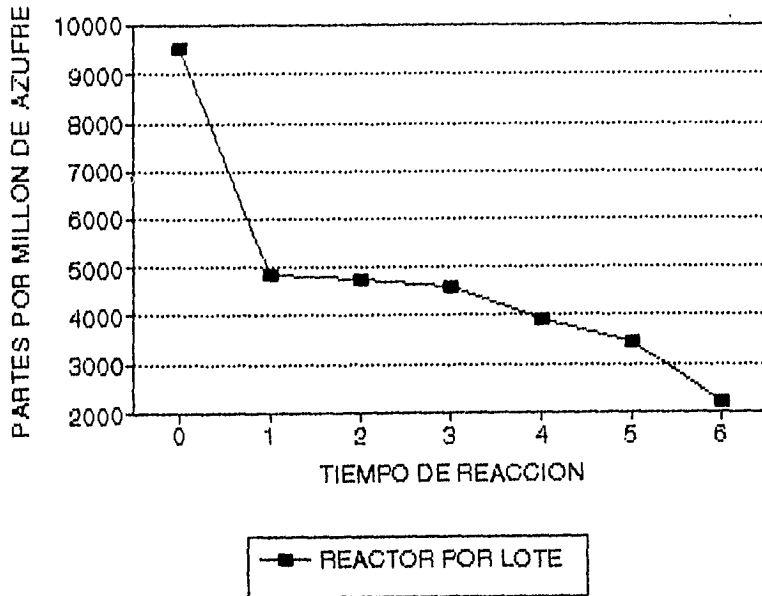
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-B(0.8%) 50ml Diesel



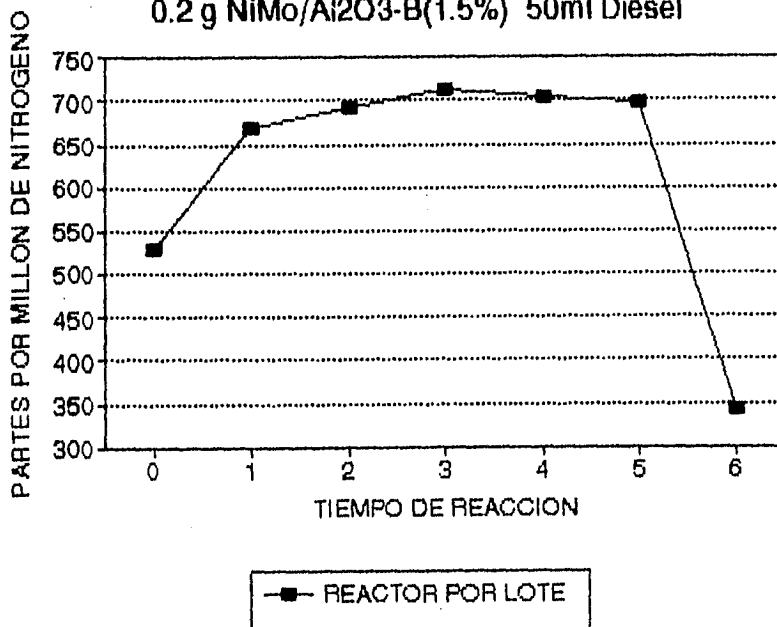
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-B(1.5%) 50 ml Diesel



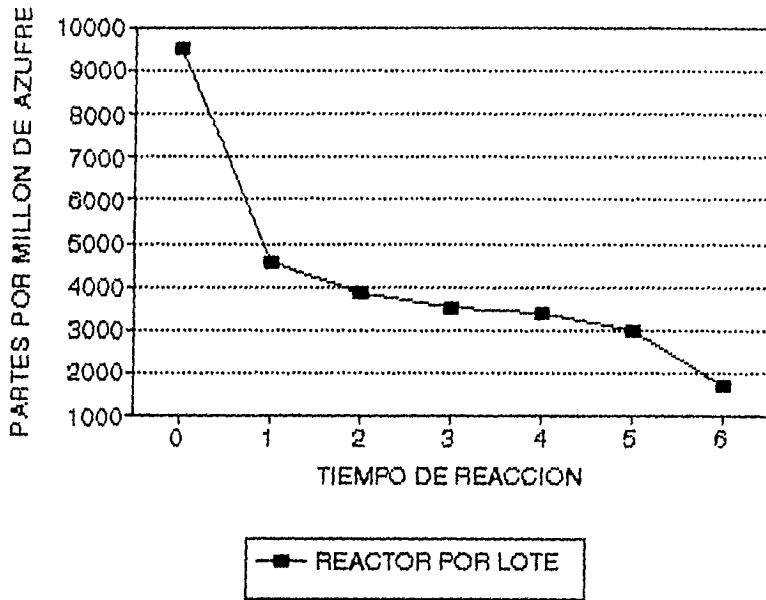
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-B(1.5%) 50ml Diesel



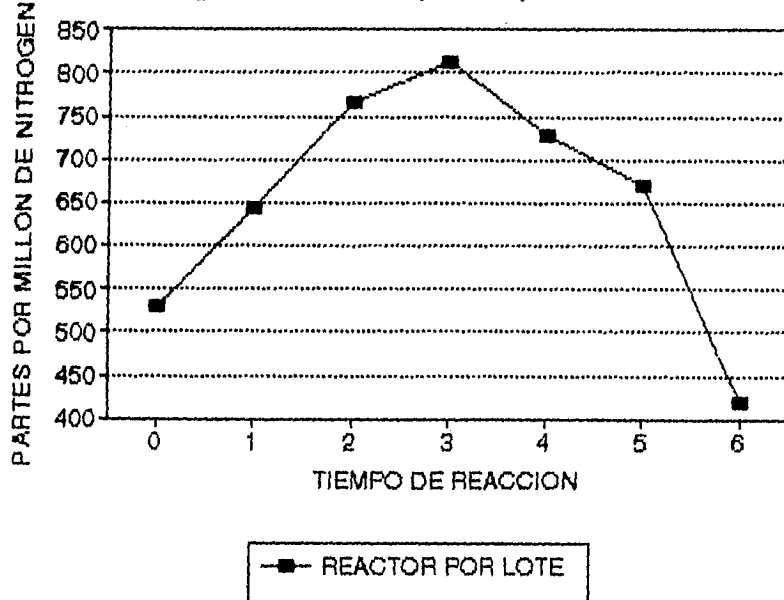
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMoW/Al₂O₃ (3% P W) 50 ml Diesel



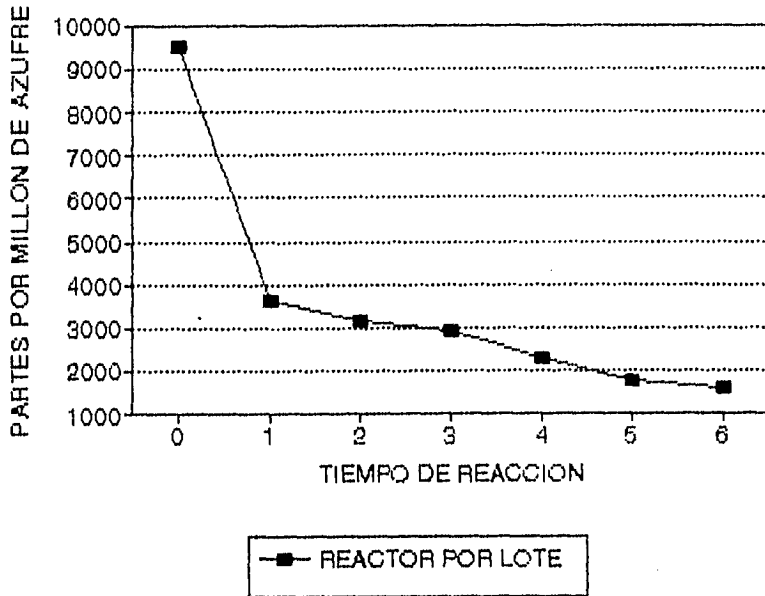
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMoW/Al₂O₃(3%P W) 50ml Diesel



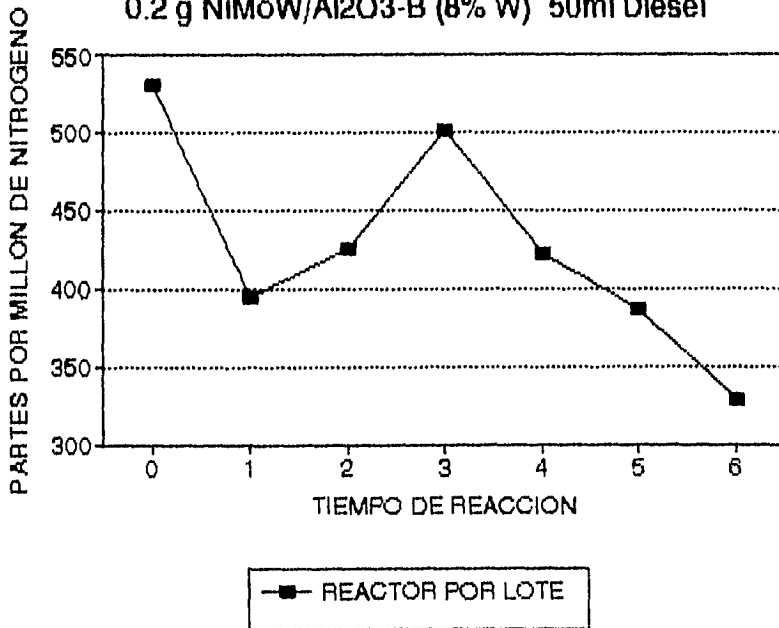
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMoW/Al₂O₃-B (8% W) 50 ml Diesel



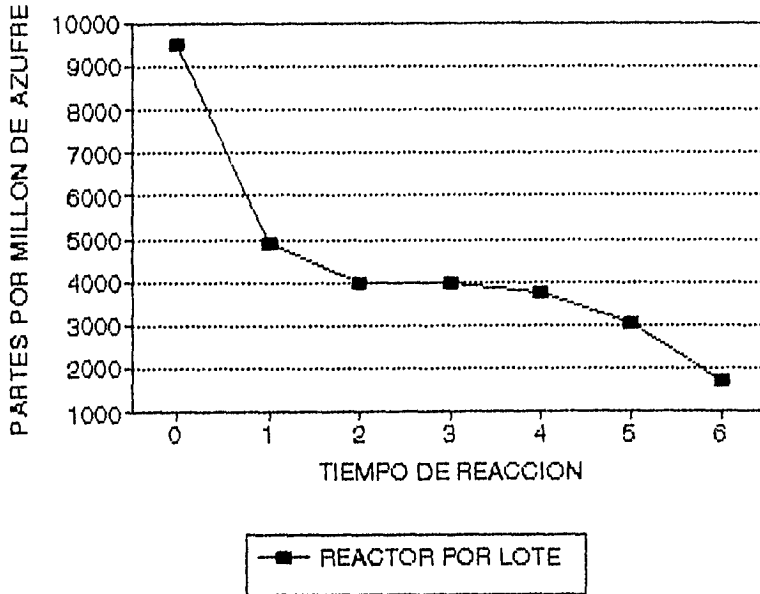
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMoW/Al₂O₃-B (8% W) 50ml Diesel



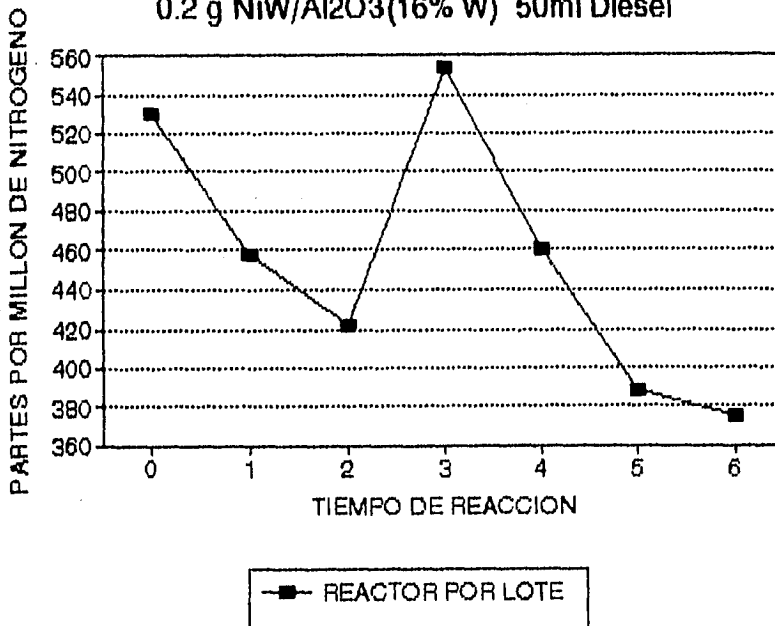
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃ (16% W) 50 ml Diesel



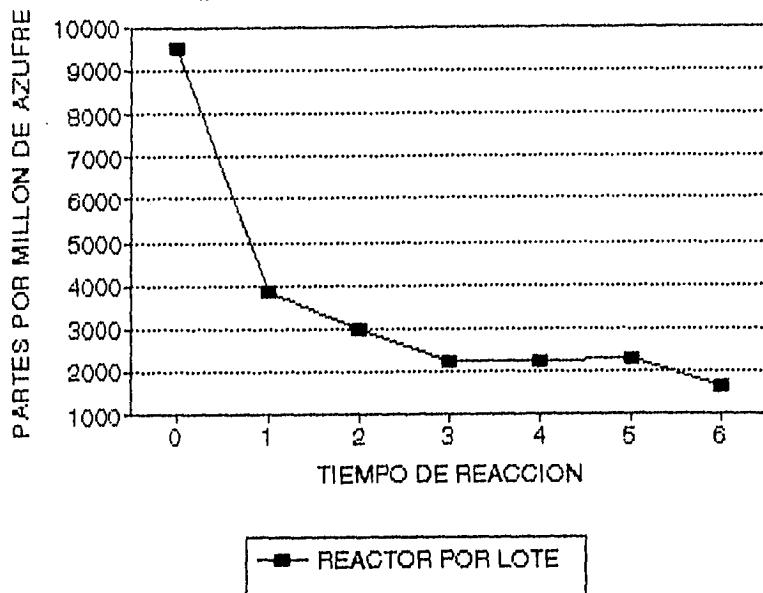
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃ (16% W) 50ml Diesel



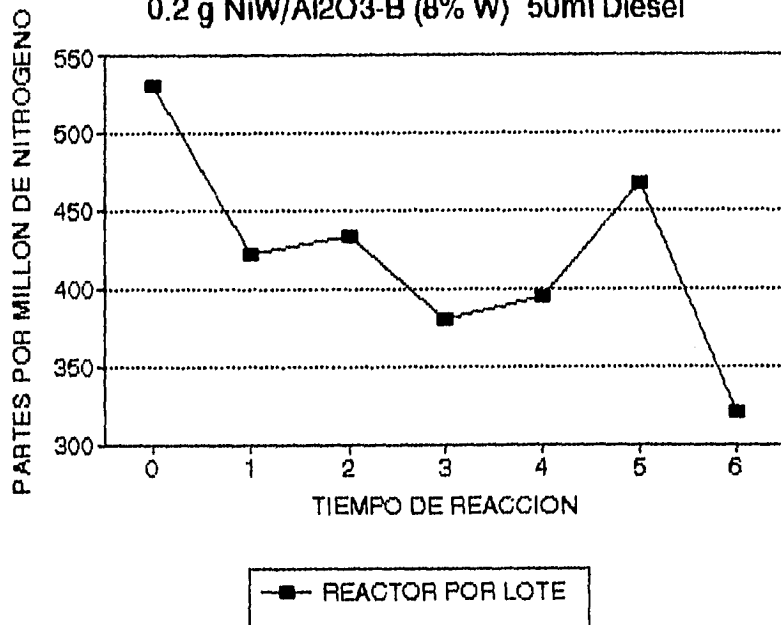
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃-B (8% W) 50 ml Diesel



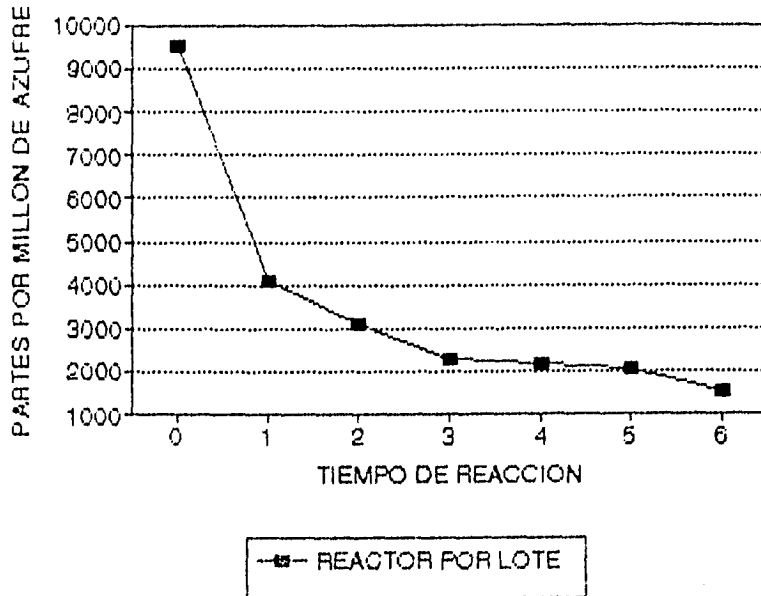
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiW/Al₂O₃-B (8% W) 50 ml Diesel



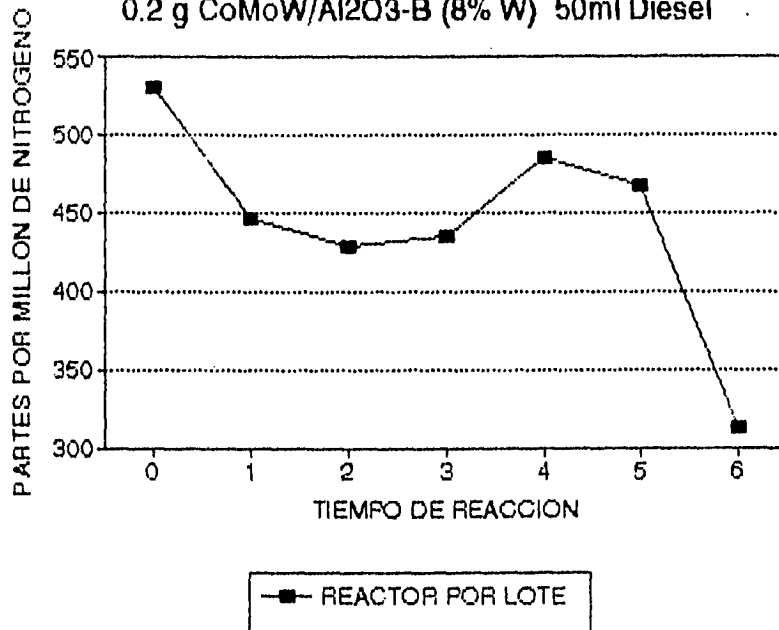
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g CoMoW/Al₂O₃-B (8% W) 50 ml Diesel



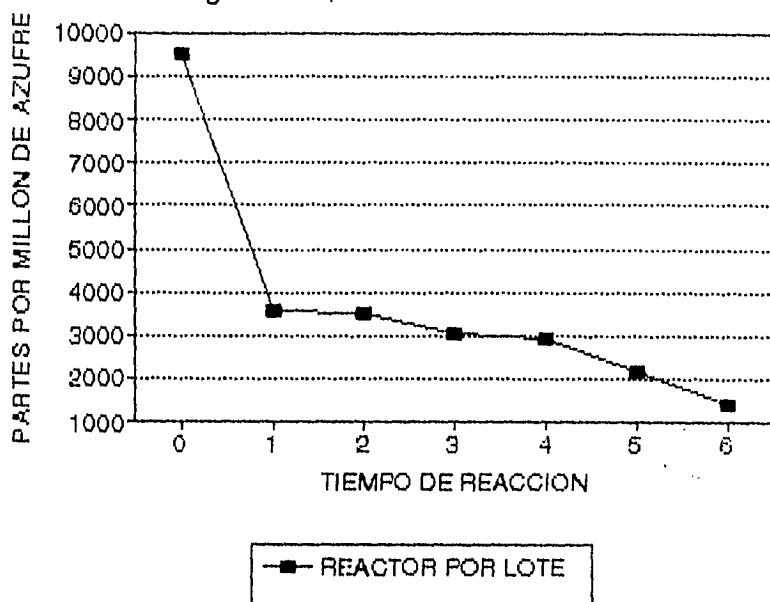
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g CoMoW/Al₂O₃-B (8% W) 50 ml Diesel



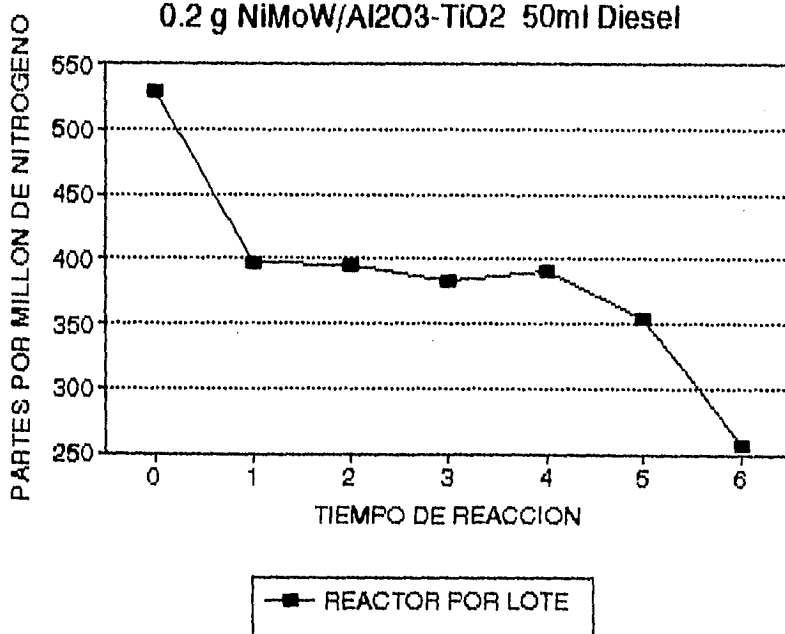
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMoW/Al₂O₃-TiO₂ 50 ml Diesel



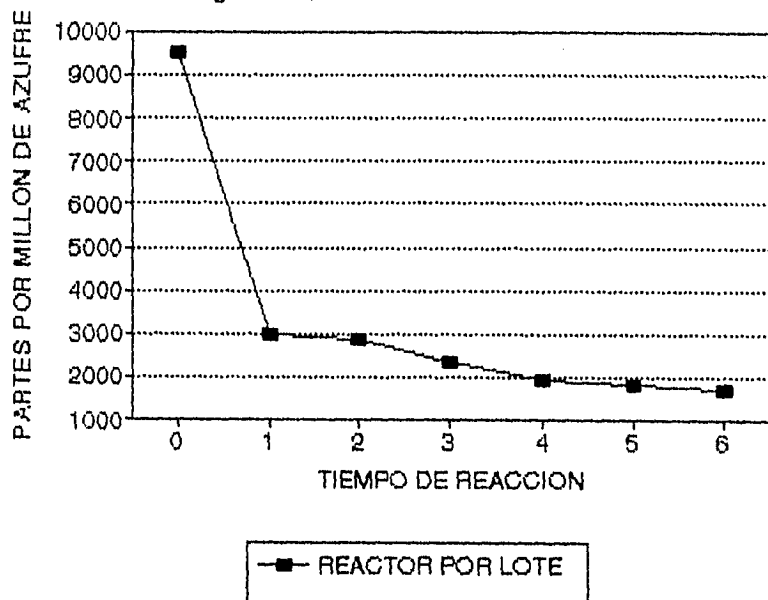
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMoW/Al₂O₃-TiO₂ 50ml Diesel



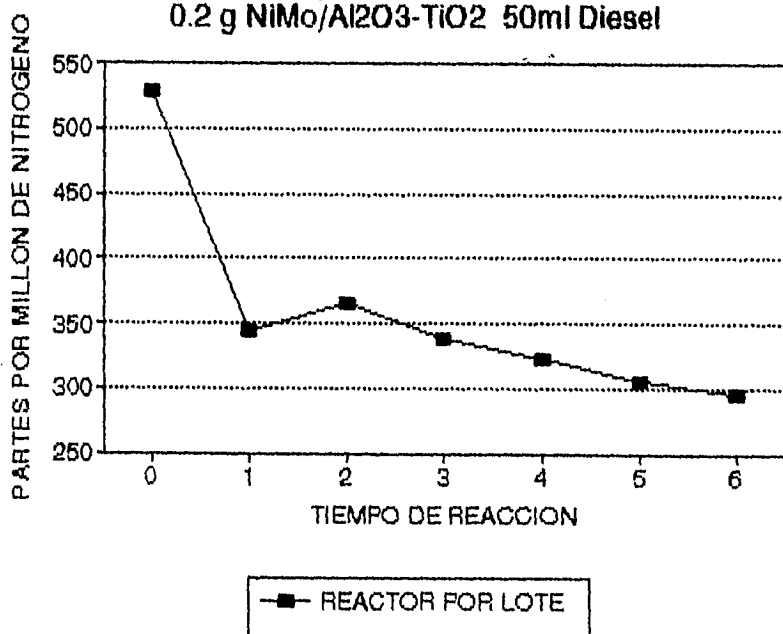
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-TiO₂ 50 ml Diesel



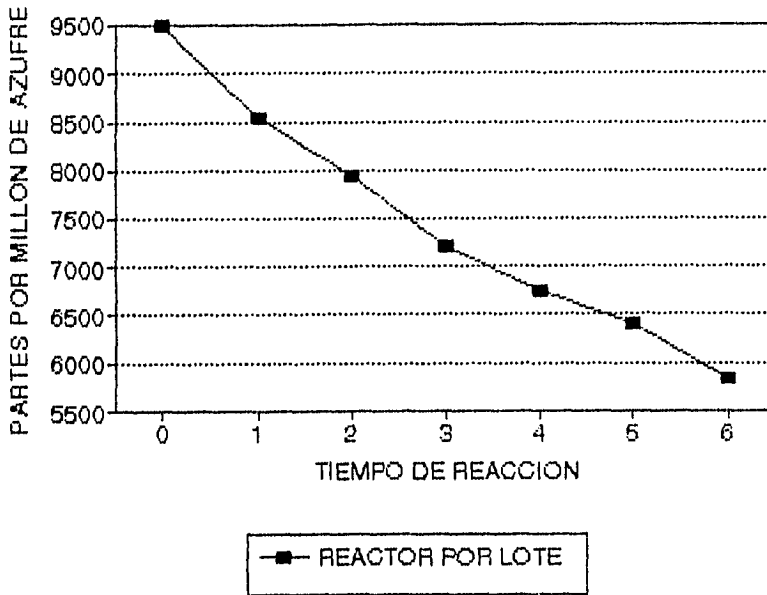
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g NiMo/Al₂O₃-TiO₂ 50ml Diesel



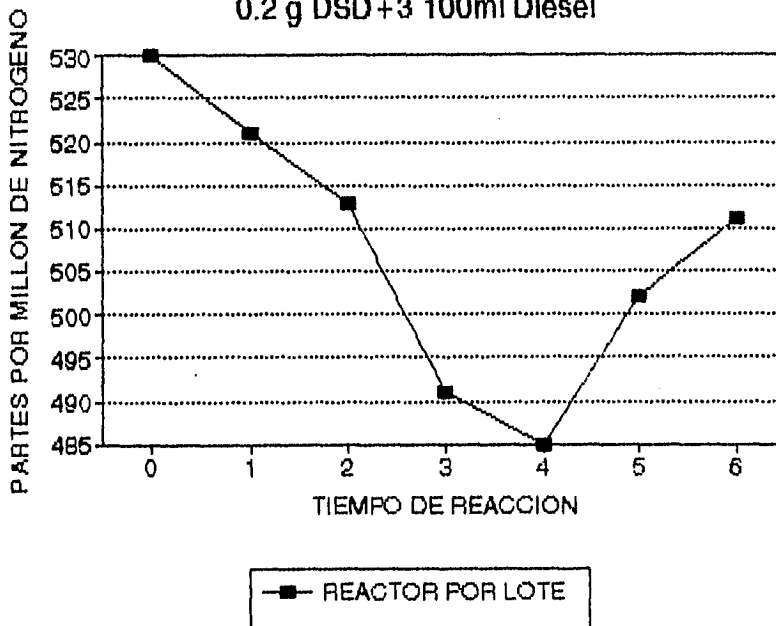
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g DSD+3 100 ml Diesel



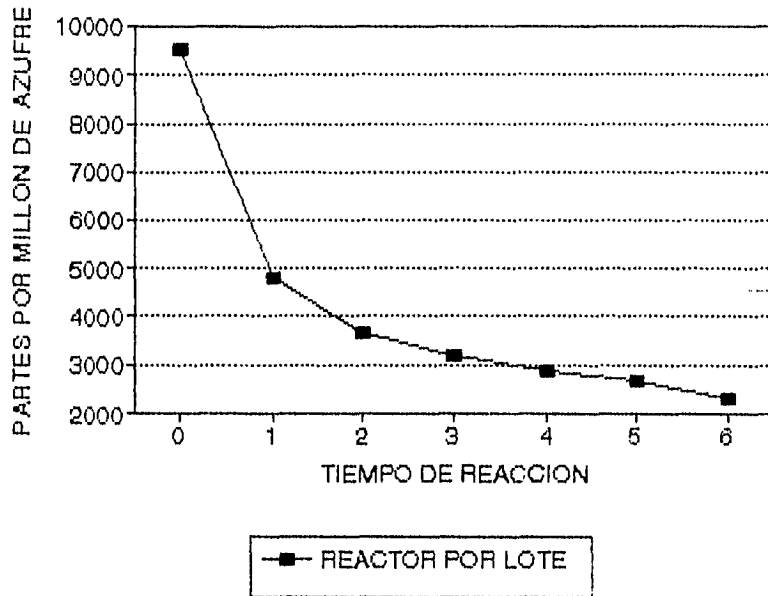
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g DSD+3 100ml Diesel



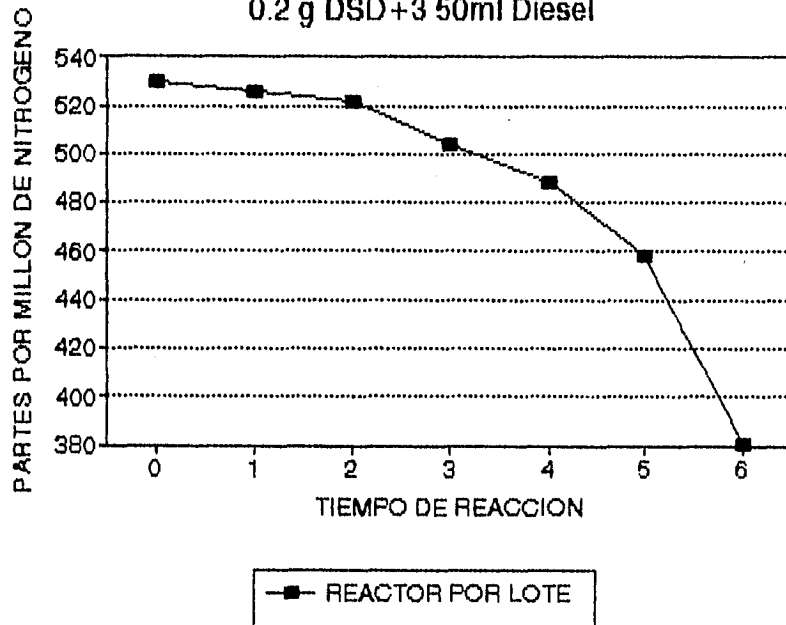
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g DSD+3 50 ml Diesel



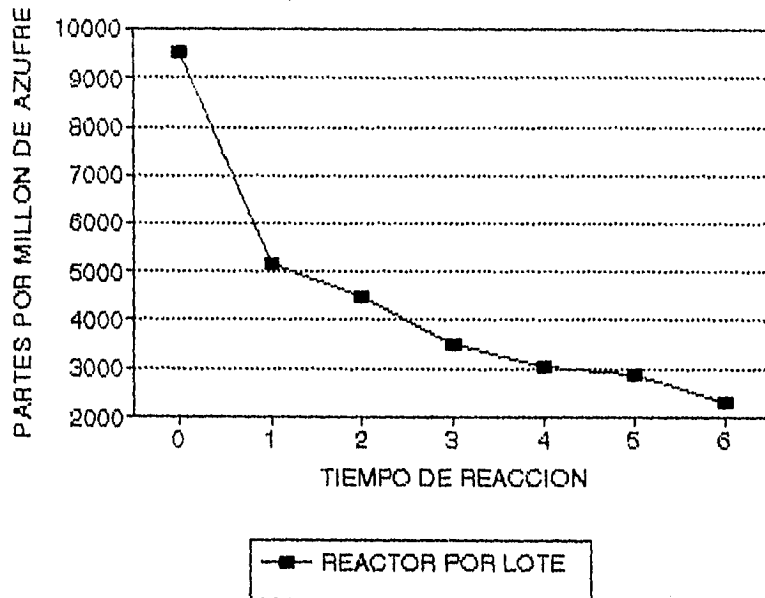
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.2 g DSD+3 50ml Diesel



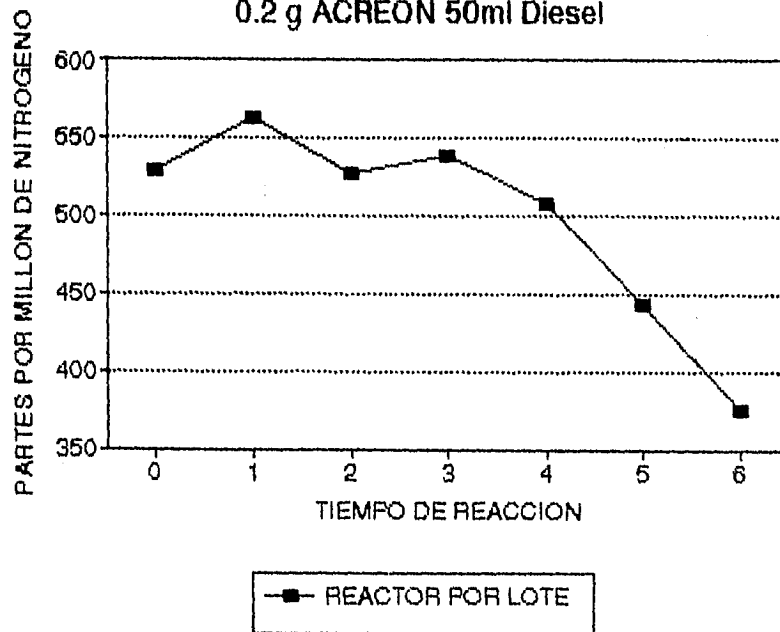
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.2 g ACREON 50 ml Diesel



CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

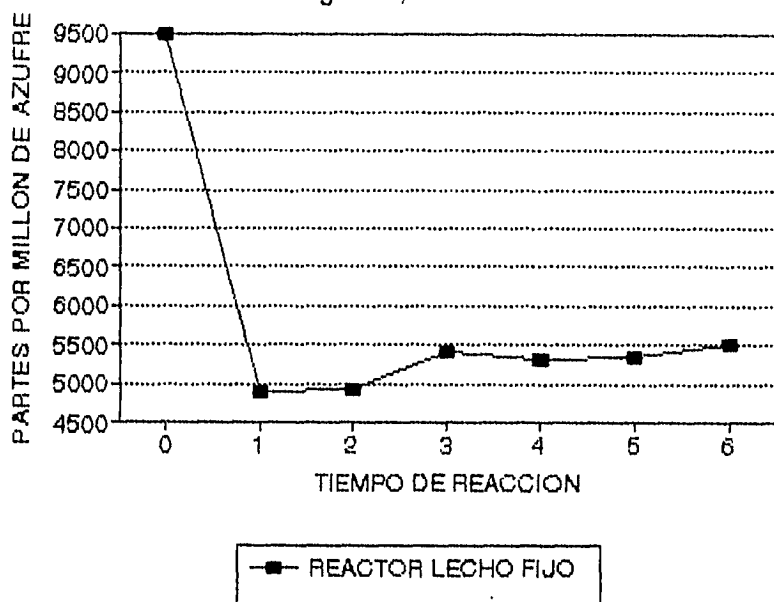
0.2 g ACREON 50ml Diesel



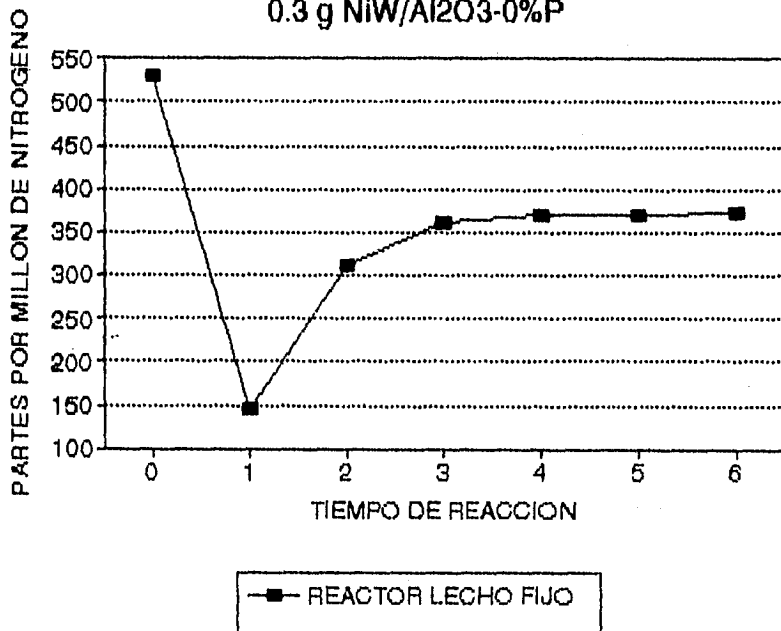
APENDICE "B"

GRAFICAS DE REACCIONES DEL REACTOR FLUJO CONTINUO

CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiW/Al₂O₃-0%P

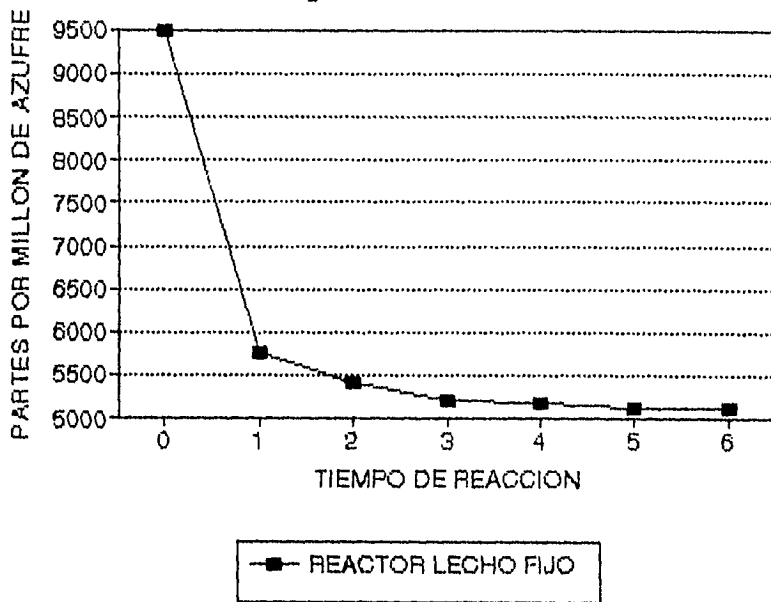


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiW/Al₂O₃-0%P



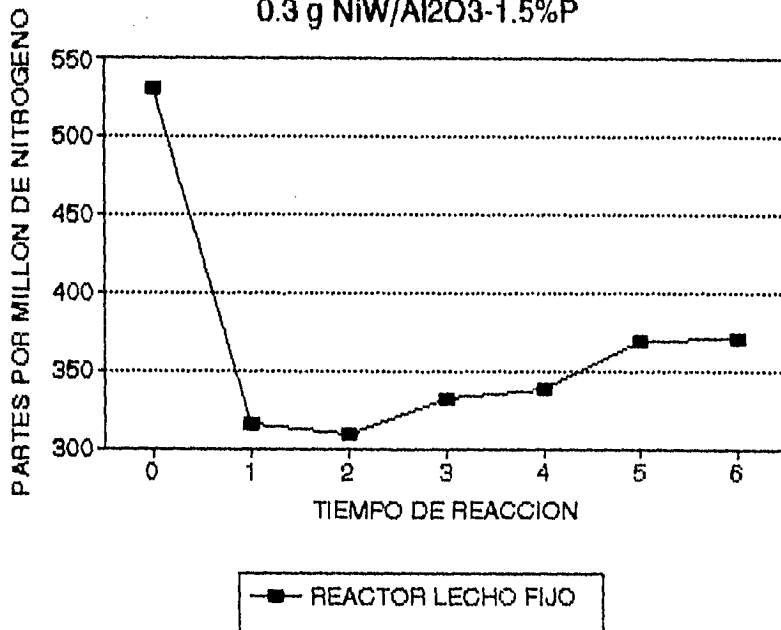
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.3 g NiW/Al₂O₃-1.5%P



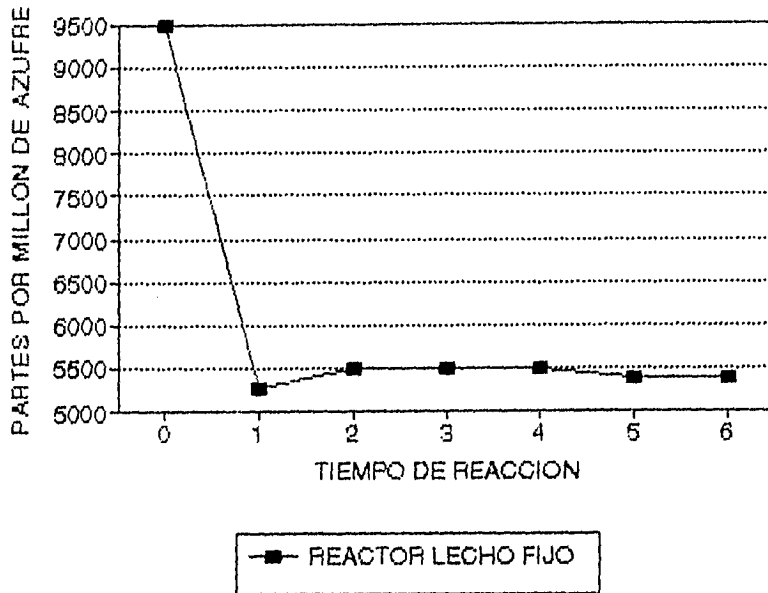
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.3 g NiW/Al₂O₃-1.5%P



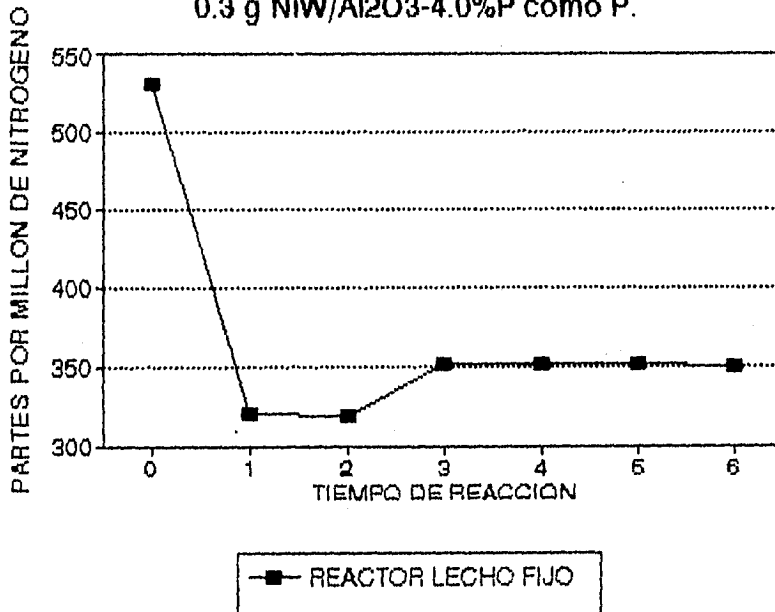
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.3 g NiW/Al₂O₃-4.0% como P

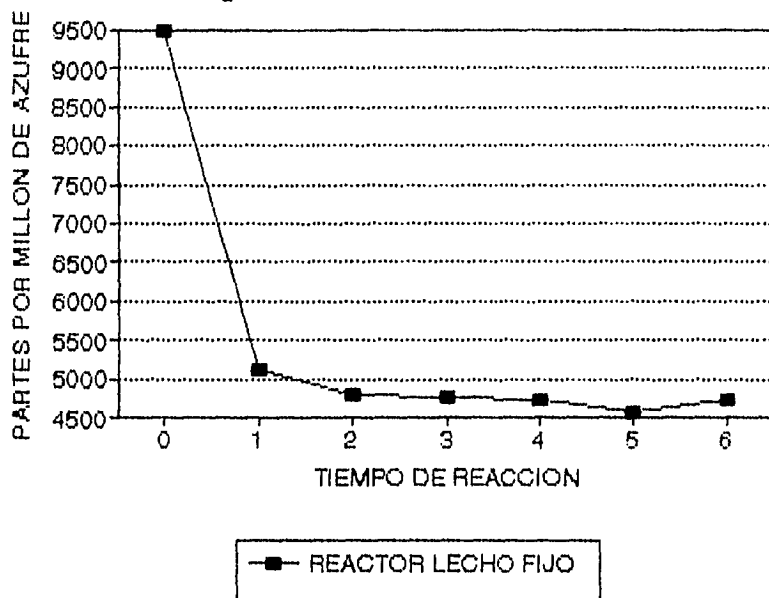


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

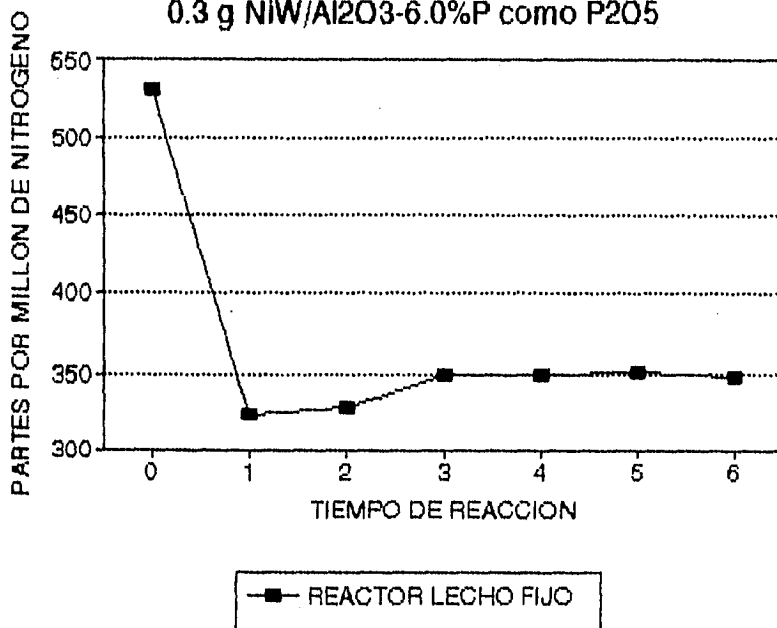
0.3 g NiW/Al₂O₃-4.0%P como P.



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiW/Al₂O₃-6.0%P como P₂O₅

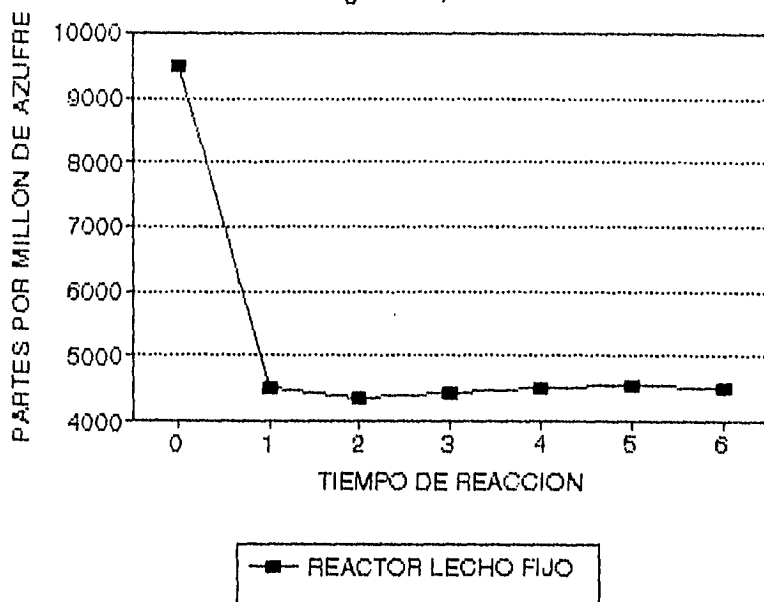


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiW/Al₂O₃-6.0%P como P₂O₅



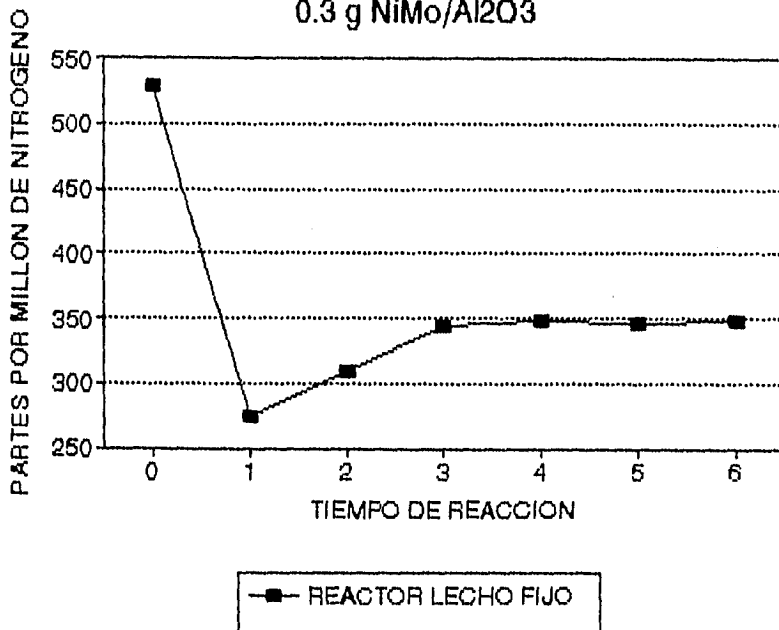
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.3 g NiMo/Al₂O₃

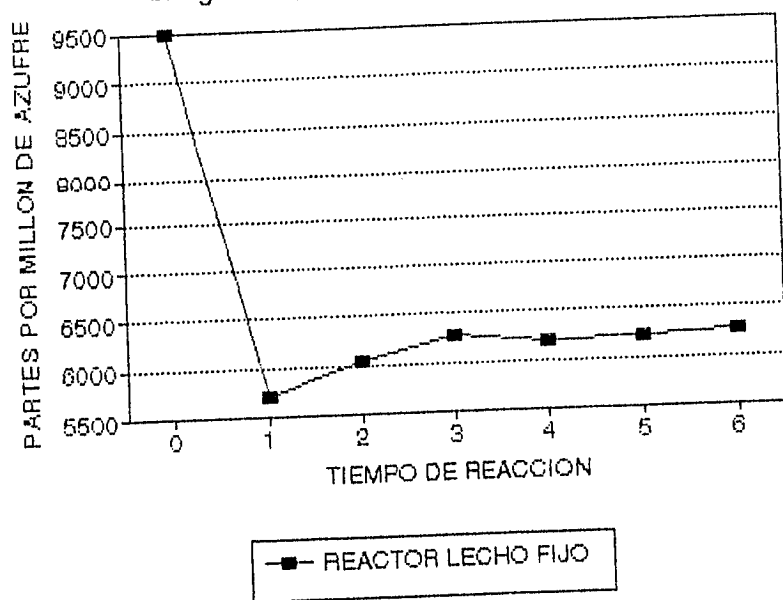


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

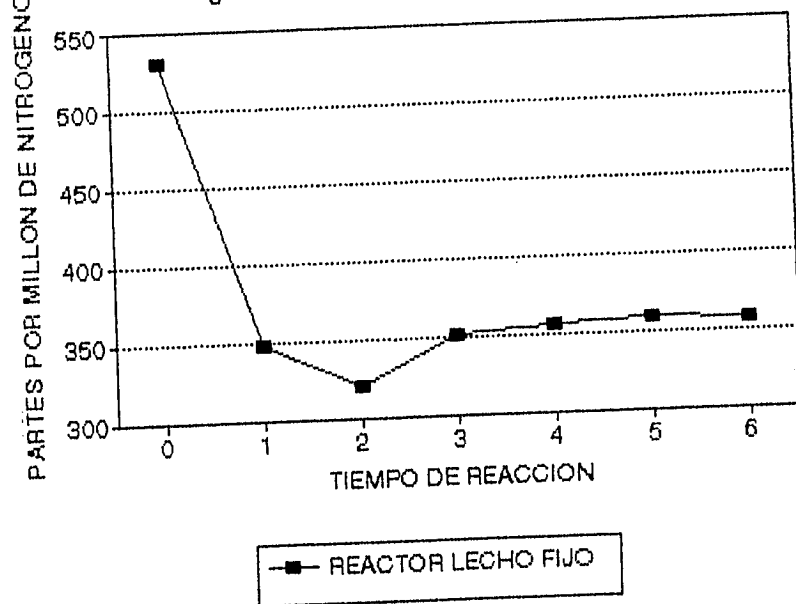
0.3 g NiMo/Al₂O₃



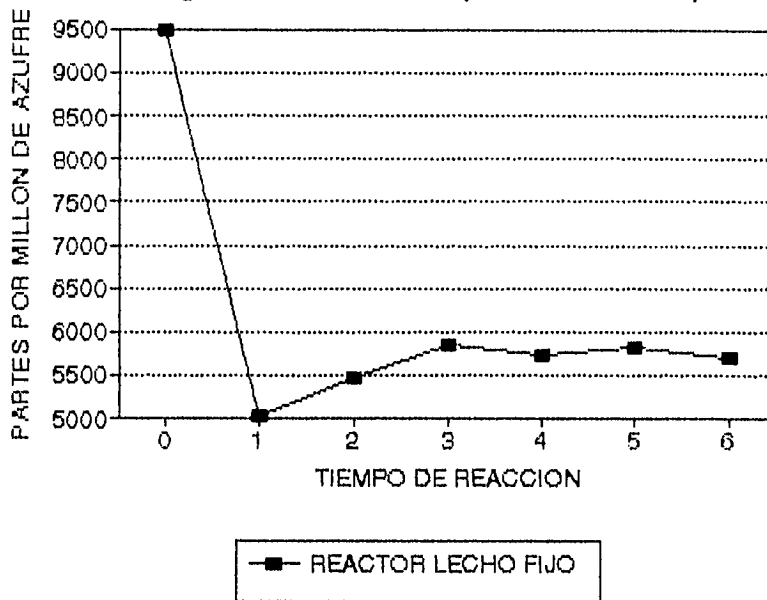
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-TiO2 (MONOCAPA)



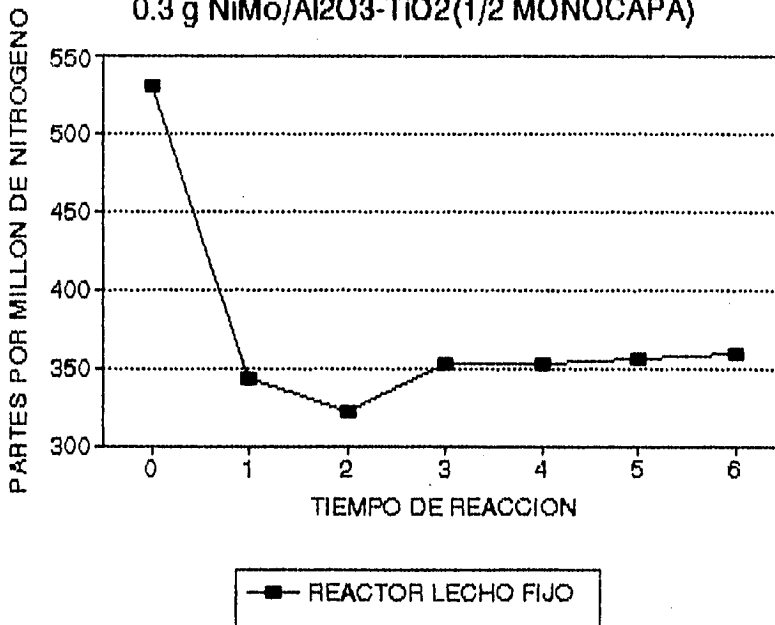
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-TiO2 (MONOCAPA)



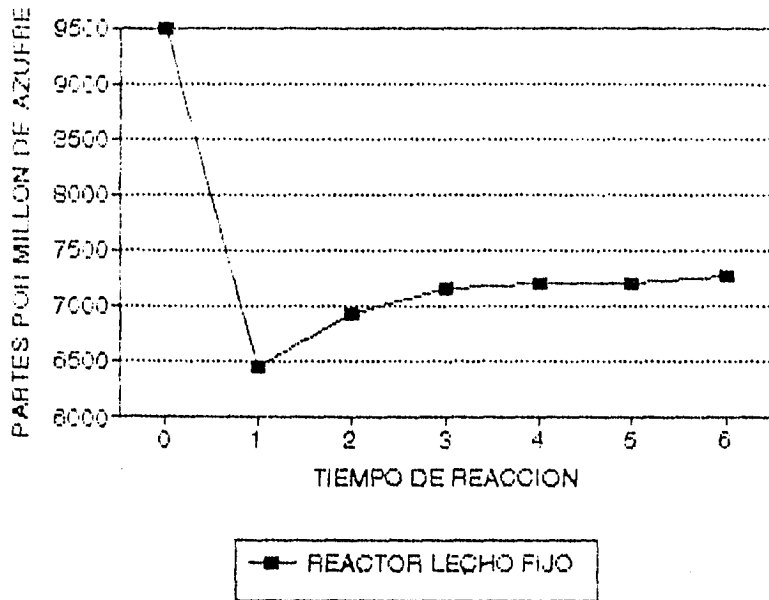
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-TiO2(1/2 MONOCAPA)



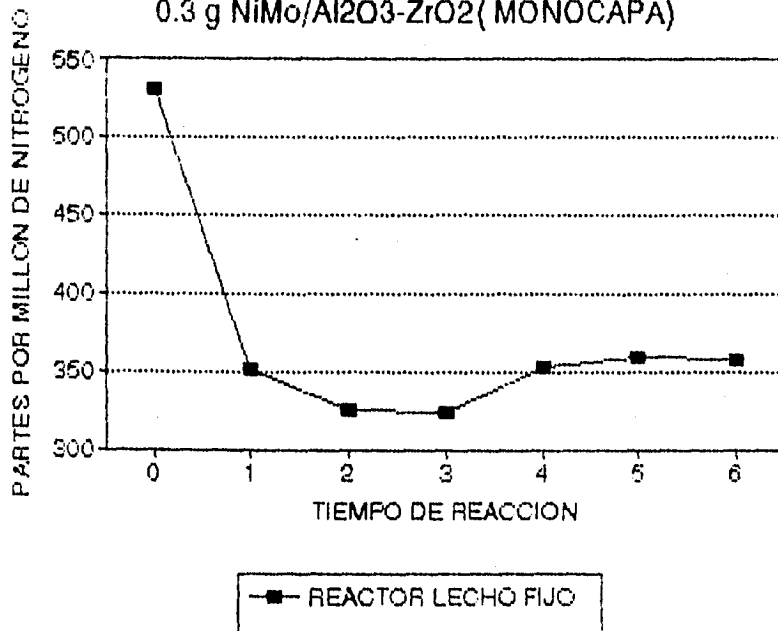
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-TiO2(1/2 MONOCAPA)



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ (MONOCAPA)

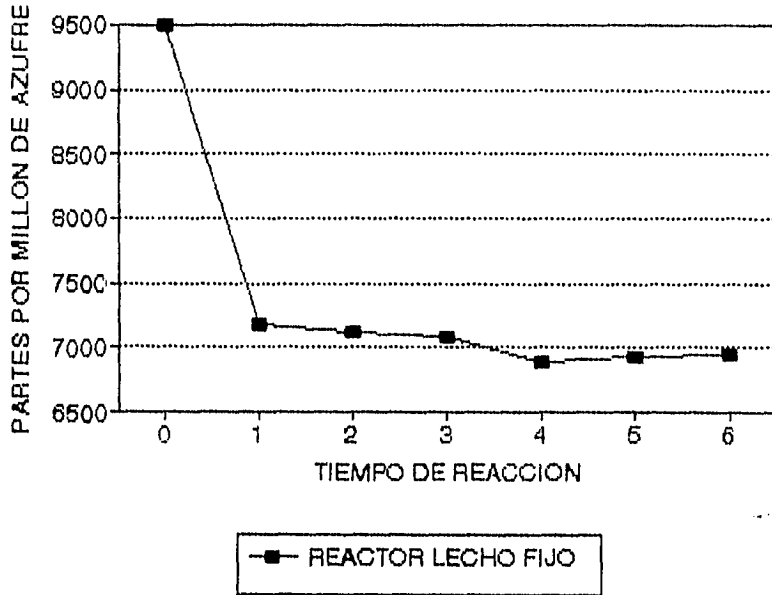


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/Al₂O₃-ZrO₂ (MONOCAPA)



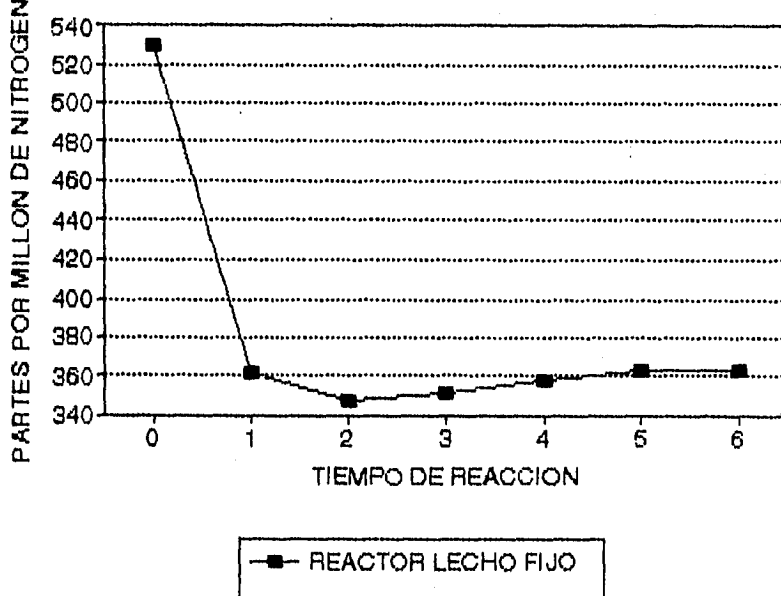
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.3 g NiMo/AL₂O₃-ZrO₂(1/2 MONOCAPA)

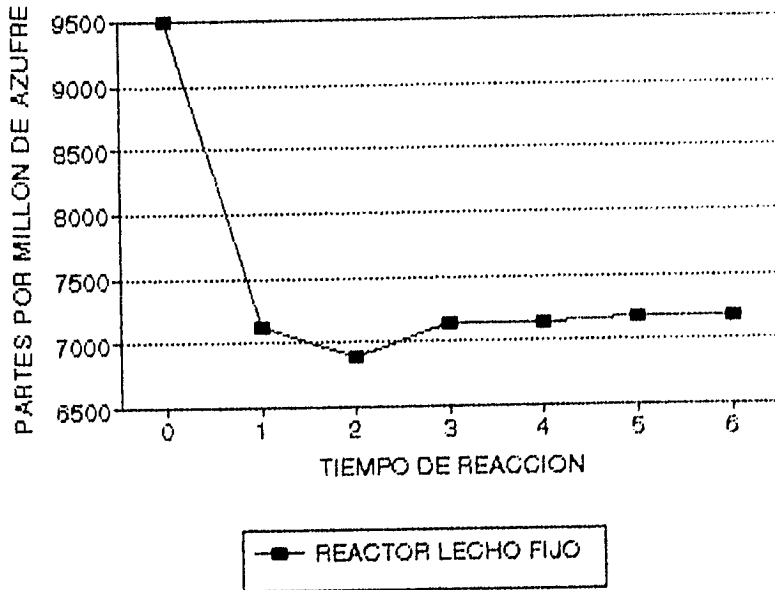


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

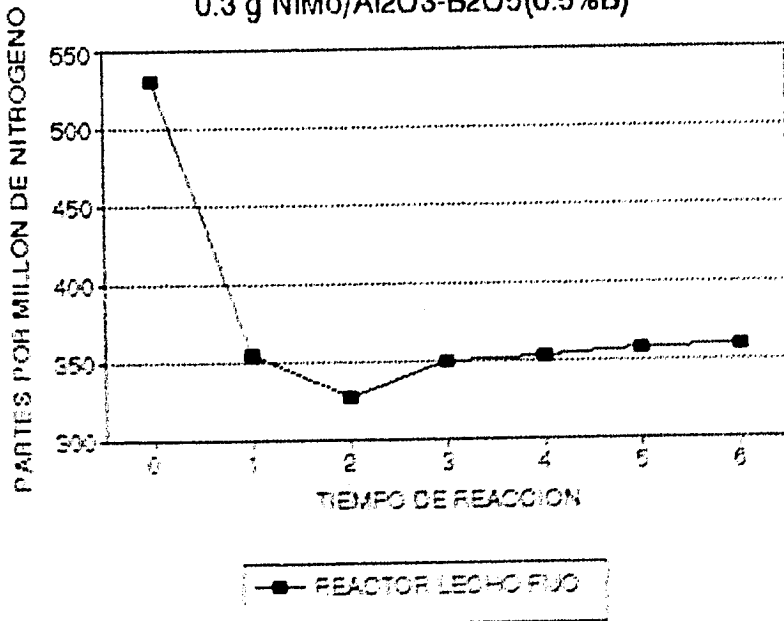
0.3 g NiMo/AL₂O₃-ZrO₂(1/2 MONOCAPA)



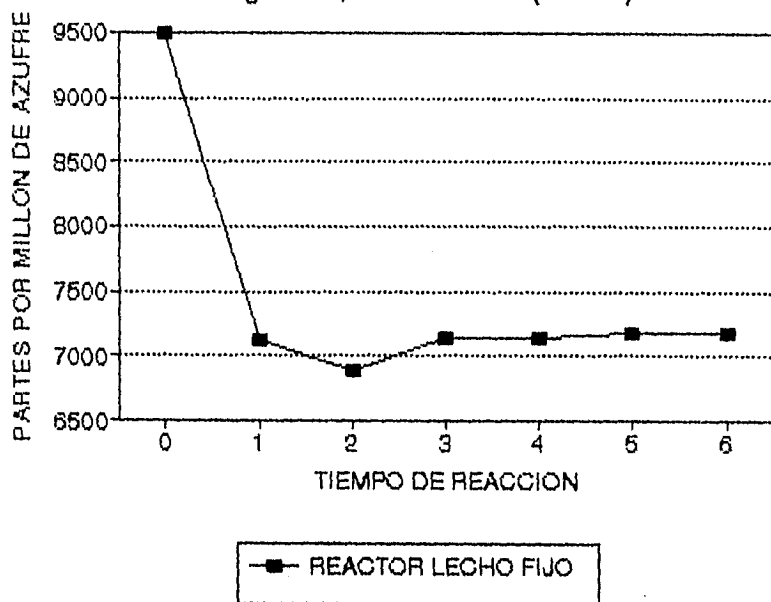
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-B2O5(0.5%B)



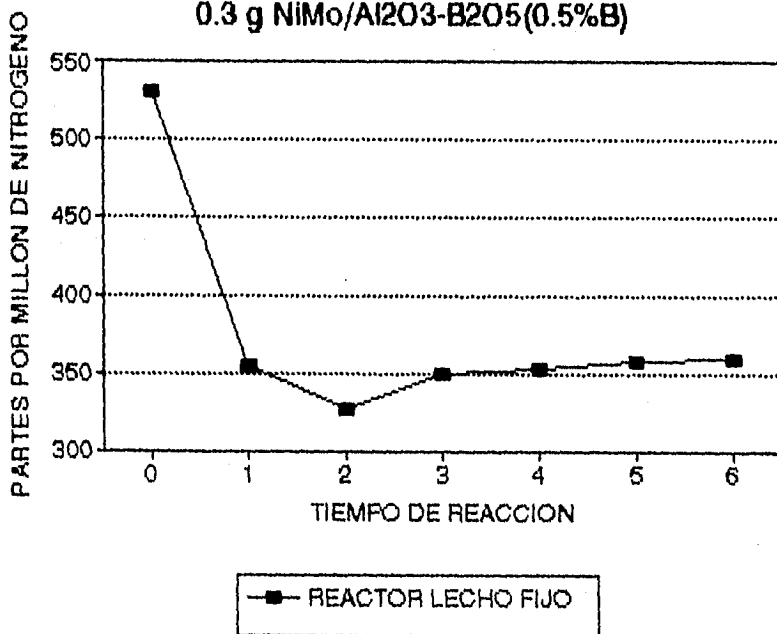
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-B2O5(0.5%B)



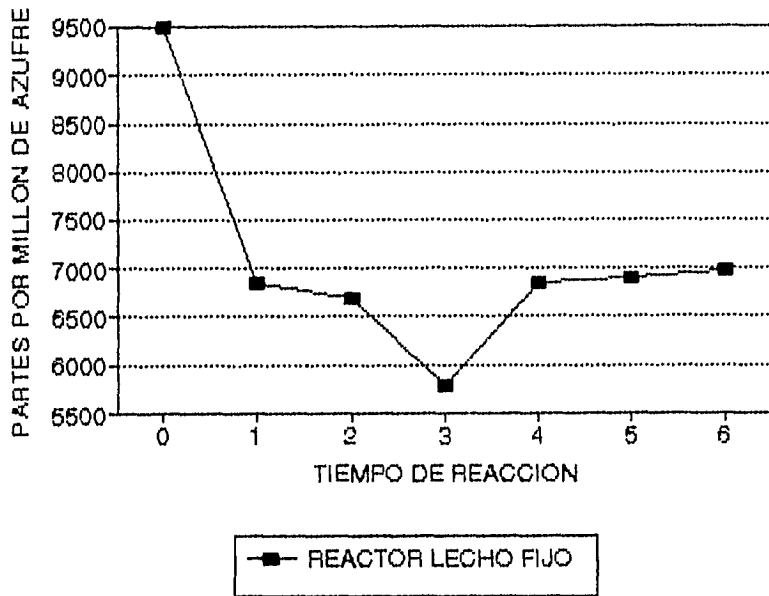
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL₂O₃-B₂O₅(0.5%B)



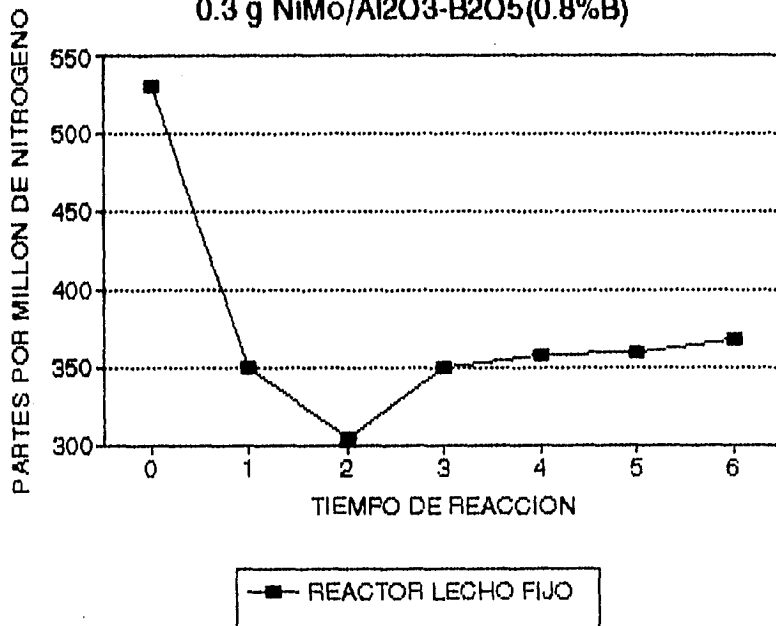
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL₂O₃-B₂O₅(0.5%B)



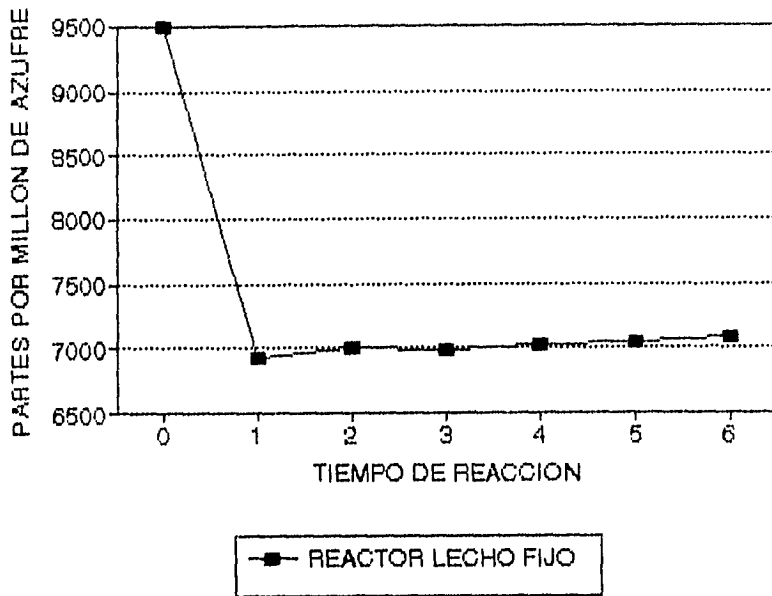
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-B2O5(0.8%B)



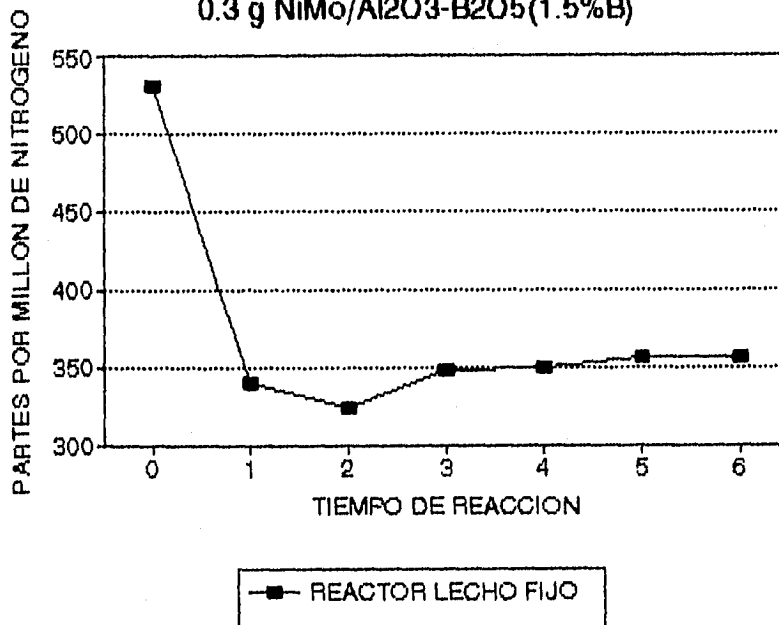
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/Al2O3-B2O5(0.8%B)



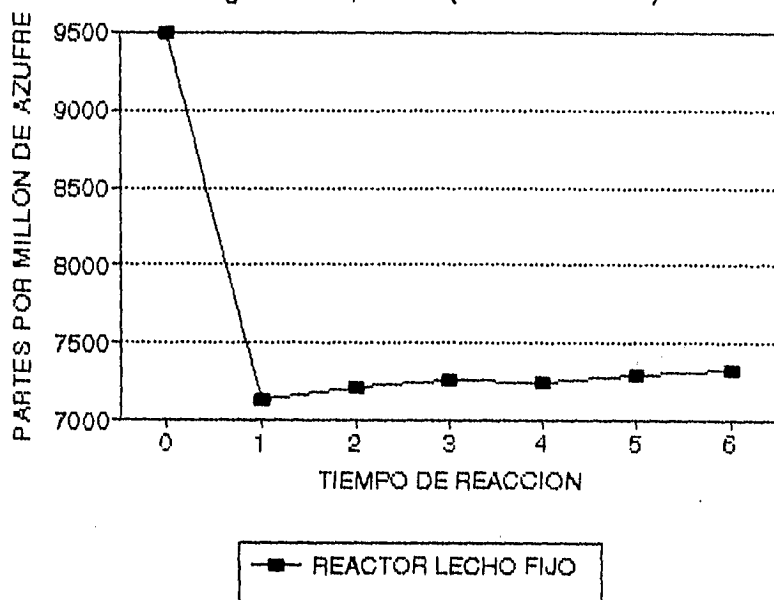
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION
0.3 g NiMo/AL2O3-B2O5(1.5%B)



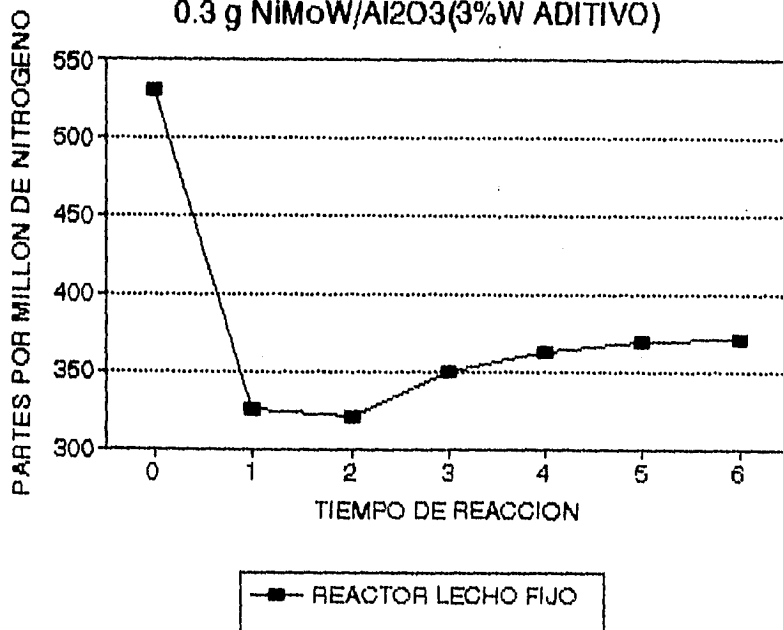
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION
0.3 g NiMo/Al2O3-B2O5(1.5%B)



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMoW/Al₂O₃(3%W ADITIVO)

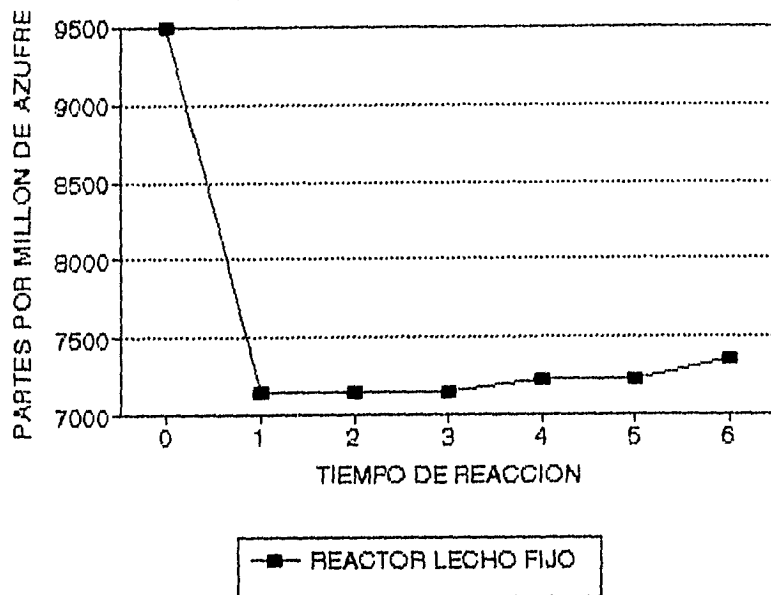


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMoW/Al₂O₃(3%W ADITIVO)



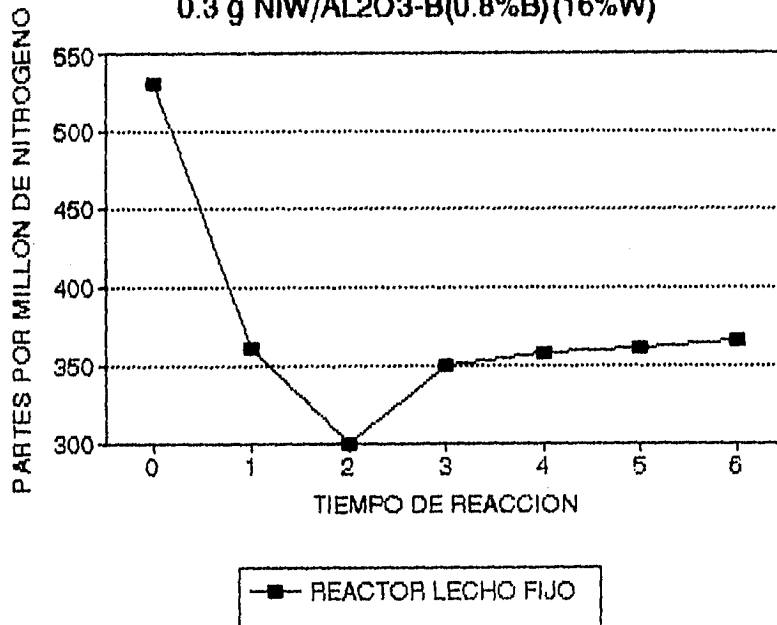
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.3 g NiW/AL2O3-B(0.8%B)(16%W)



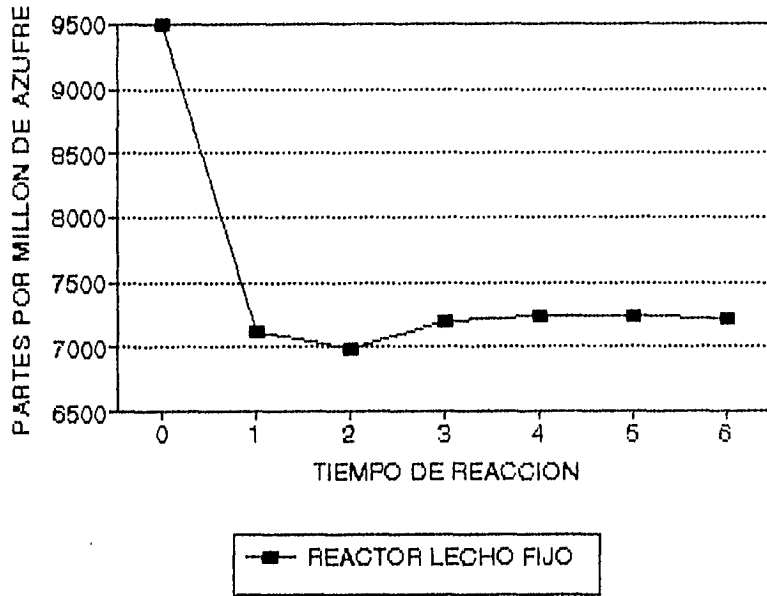
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.3 g NiW/AL2O3-B(0.8%B)(16%W)



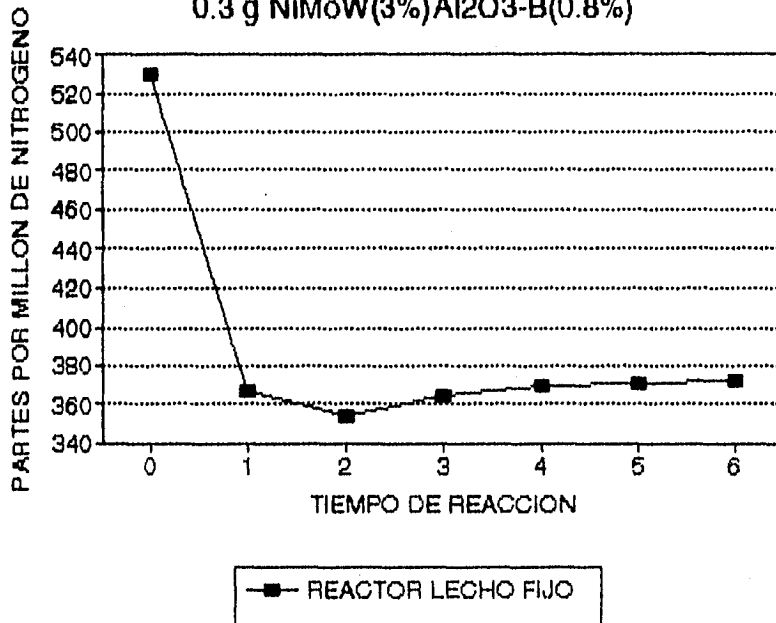
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.3 g NiMoW(3%)Al₂O₃-B(0.8%)



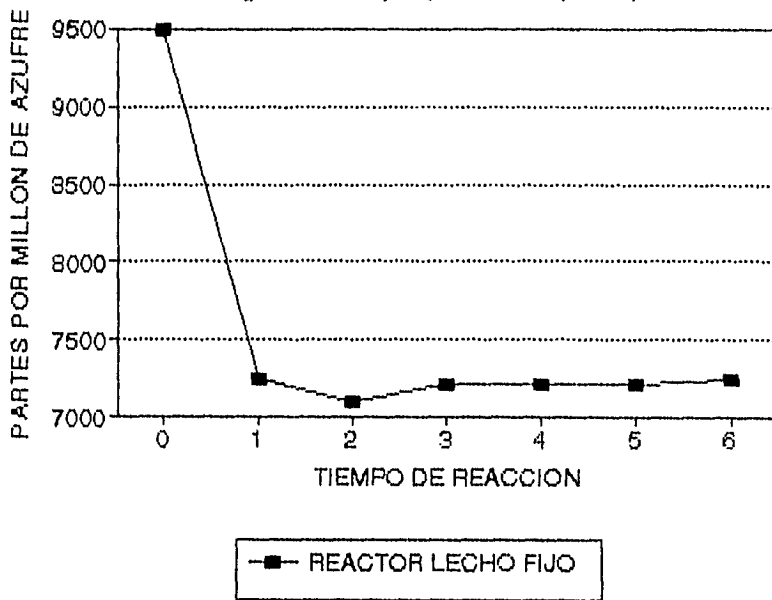
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

0.3 g NiMoW(3%)Al₂O₃-B(0.8%)



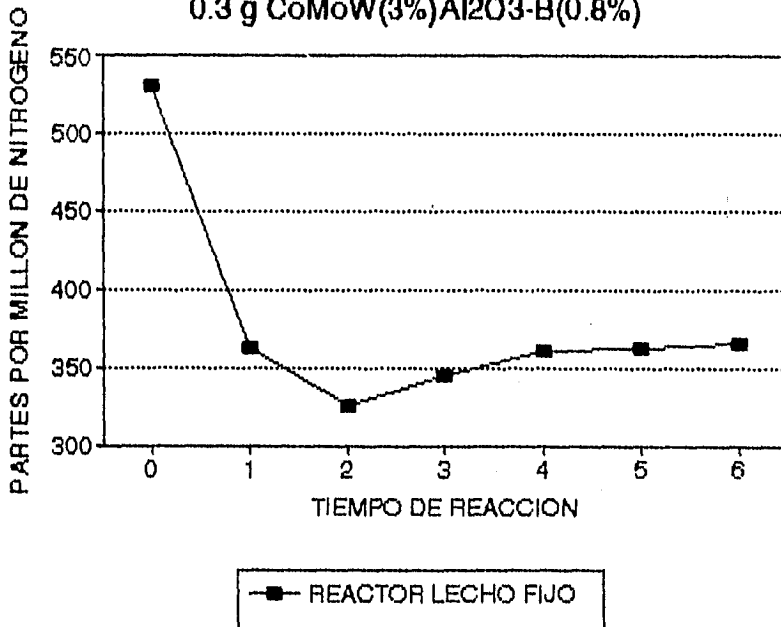
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION

0.3 g CoMoW(3%)Al₂O₃-B(0.8%)

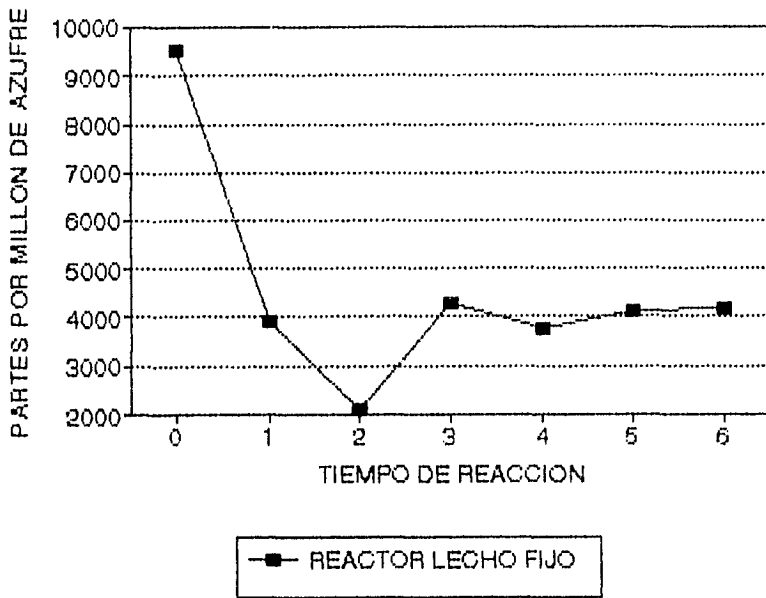


CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION

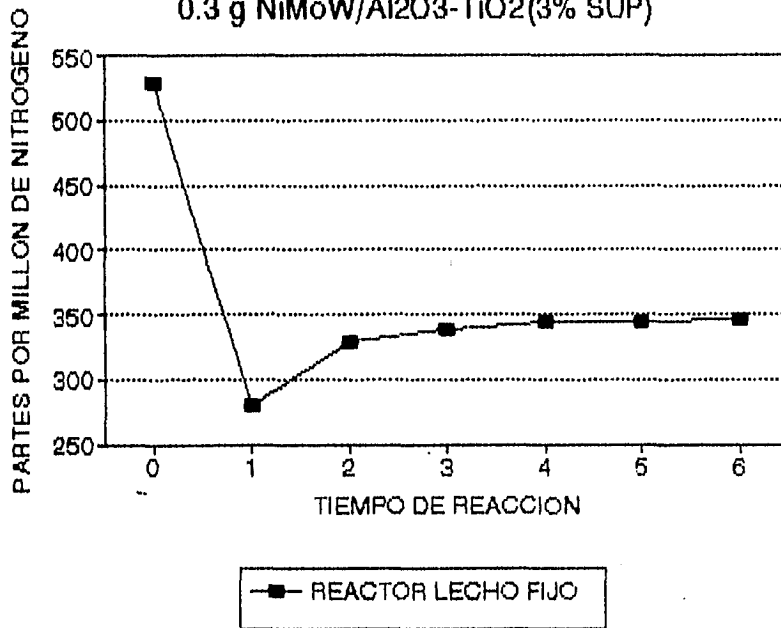
0.3 g CoMoW(3%)Al₂O₃-B(0.8%)



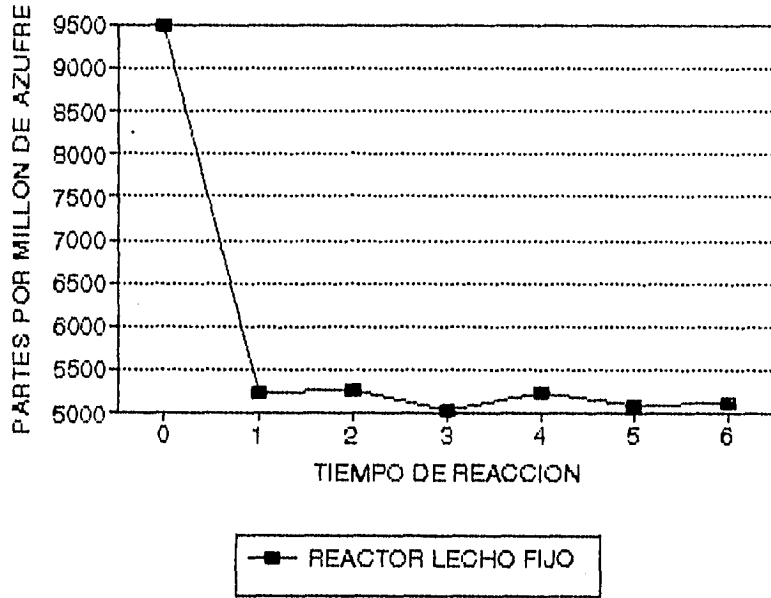
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMoW/AL2O3-TiO2(3% SUP)



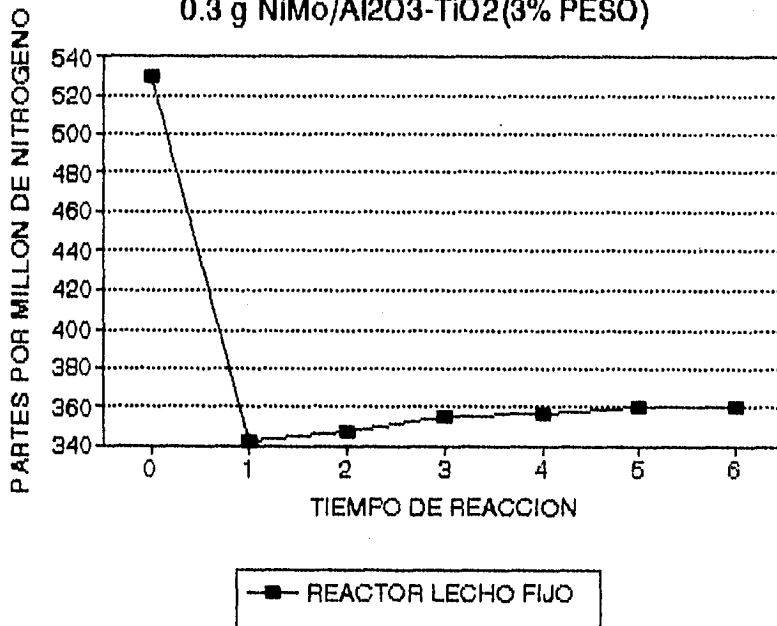
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMoW/AL2O3-TiO2(3% SUP)



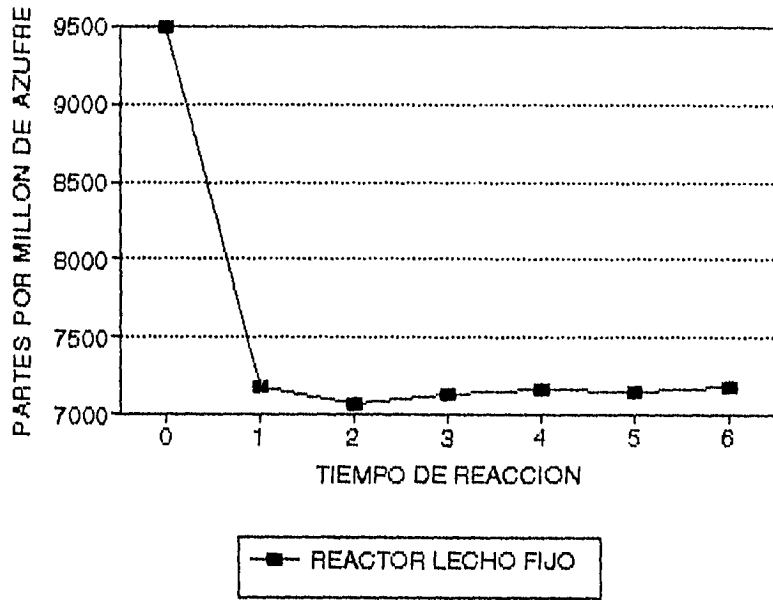
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-TiO2(3% PESO)



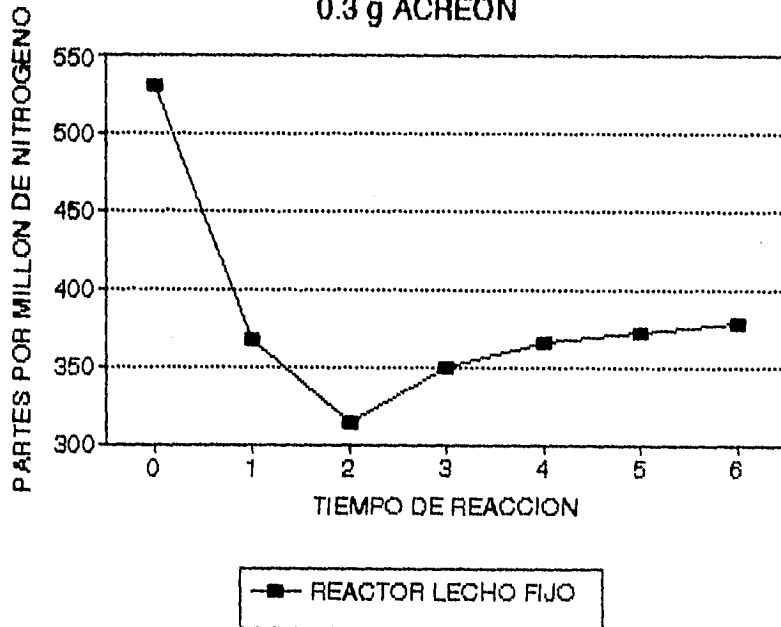
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.3 g NiMo/AL2O3-TiO2(3% PESO)



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION
0.3 g ACREON



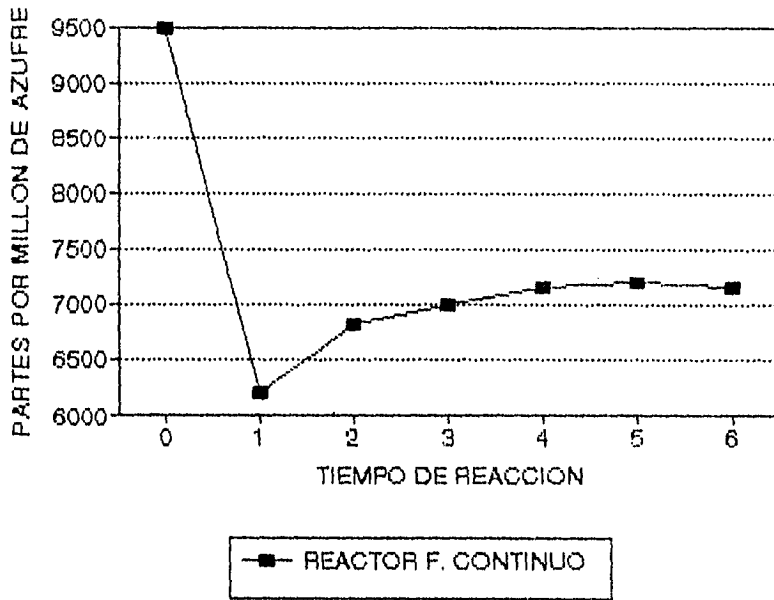
CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION
0.3 g ACREON



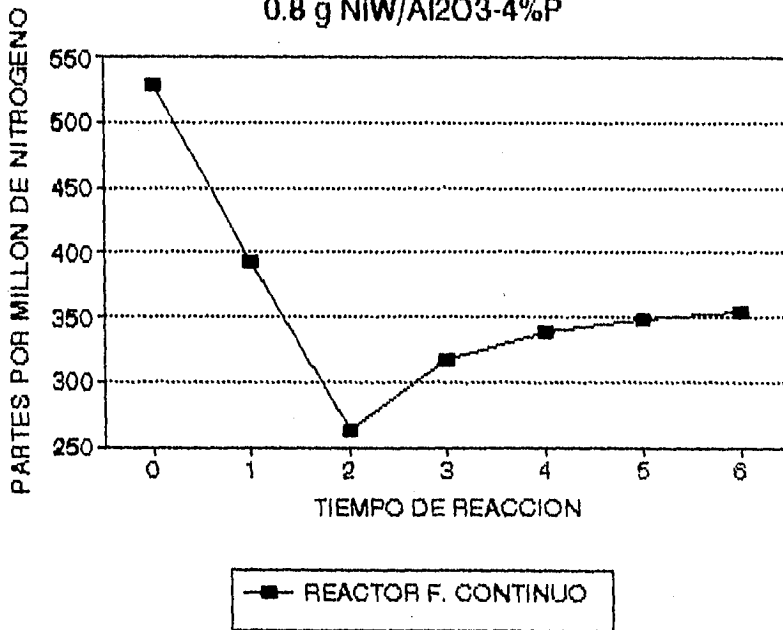
APENDICE "C"

**GRAFICAS DE REACCIONES
DEL REACTOR FLUJO CONTINUO
CON CATALIZADORES OPTIMOS**

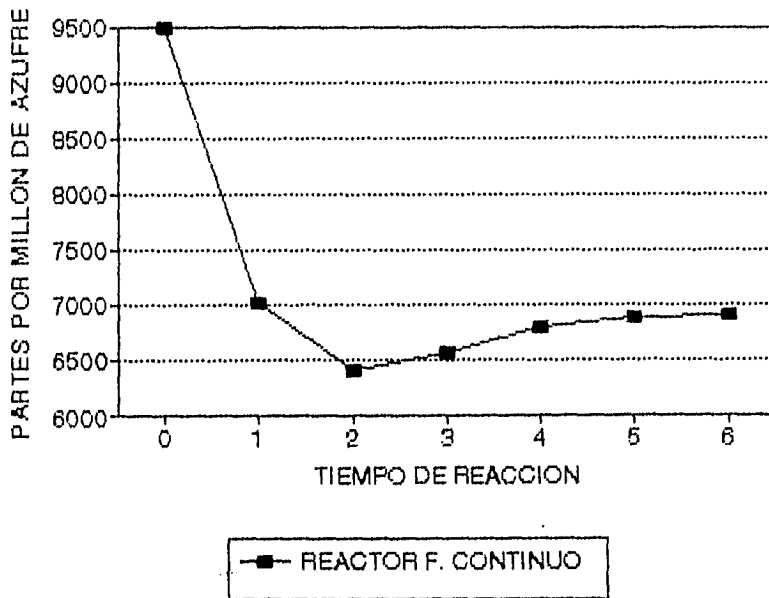
CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION 0.8 g NiW/Al₂O₃-4%P



CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION 0.8 g NiW/Al₂O₃-4%P



CONT. DE AZUFRE VS T. DE REACCION
0.8 g NiMoW(3%)/Al₂O₃-TiO₂ (SUP.)



CONT. DE NITROGENO VS T. DE REACCION
0.8 g NiMoW(3%)/Al₂O₃-(TiO₂) (SUP.)

