



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

Evaluación de prototipos de catalizadores Mo/(Negro de Humo) en el
mejoramiento de crudo Ku Maloob Zaap

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. Sergio Tenoch Medina del Valle

TUTOR PRINCIPAL

Dr. Rogelio Cuevas García, Facultad de Química

Ciudad Universitaria, CD. MX, Enero 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

Secretario: Dr. José Felipe Sánchez Minero

Vocal: Dr. Hugo Ortiz Moreno

1er. Suplente: Dr. Héctor Rubén Nares Ochoa

2do. Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Laboratorio-225
Facultad de Química, Conjunto E
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rogelio Cuevas García

FIRMA



Contenido

| | |
|---|----|
| Índice de figuras | 6 |
| Índice de tablas | 10 |
| Abreviaturas | 12 |
| Resumen..... | 15 |
| 1. Antecedentes | 16 |
| 1.1 Panorama del consumo de energía a nivel mundial..... | 16 |
| 1.2 Contaminantes atmosféricos y normatividad..... | 16 |
| 1.3 Clasificación de crudos y su relación con agentes contaminantes | 17 |
| 1.4 Tendencias del procesamiento de crudos en México | 17 |
| 2. Introducción | 20 |
| 2.1 Composición química del crudo | 20 |
| 2.1.1 Saturados | 21 |
| 2.1.2 Aromáticos | 21 |
| 2.1.3 Resinas | 21 |
| 2.1.4 Asfaltenos..... | 22 |
| 2.2 Modelo coloidal | 24 |
| 2.3 Problemáticas durante el procesamiento de crudos pesados | 24 |
| 2.3.1 Alto contenido de asfaltenos | 25 |
| 2.3.2 Alto contenido de heteroátomos..... | 26 |
| 2.3.3 Alto contenido de metales..... | 27 |
| 2.4 Tecnologías desarrolladas para el mejoramiento de crudo pesado | 27 |
| 2.4.1 Desasfaltado por solvente | 28 |
| 2.4.2 Procesos Térmicos | 28 |
| 2.4.3 Procesos catalíticos | 30 |
| 2.5 Importancia de la forma del catalizador dentro de los reactores | 36 |
| 2.6 Reacciones implicadas en el mejoramiento del crudo | 38 |
| 2.6.1 Craqueo térmico | 38 |
| 2.6.2 Craqueo catalítico | 41 |
| 2.6.3 Conversión de las distintas clases de hidrocarburos | 45 |
| 2.6.4 Reacciones de heteroátomos | 49 |
| 2.6.5 Formación de coque | 53 |
| 2.6.6 Formación de coque por vía térmica | 55 |



| | |
|--|-----|
| 2.6.7 Formación de coque por vía catalítica | 57 |
| 2.6.8 Estabilidad coloidal, sedimentación y precipitación | 61 |
| 2.7 Catalizadores para hidroprocesamiento | 63 |
| 2.7.1 Soportes | 64 |
| 3. Alcance | 83 |
| 4. Hipótesis | 83 |
| 5. Objetivos generales | 85 |
| 5.1 Objetivos particulares | 85 |
| 6. Desarrollo experimental | 87 |
| 6.1 Preparación de catalizadores | 87 |
| 6.1.1 Determinación de volumen de poro | 87 |
| 6.1.2 Impregnación incipiente | 89 |
| 6.1.3 Maduración, secado y calcinación | 89 |
| 6.1.4 Activación del catalizador | 89 |
| 6.2 Caracterización de catalizadores | 89 |
| 6.2.1 Fisorción de nitrógeno a 77K | 89 |
| 6.2.2 Análisis Termogravimétrico de los soportes | 90 |
| 6.2.3 Microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM) | 90 |
| 6.3 Evaluación térmica y actividad catalítica en el reactor | 90 |
| 6.4 Caracterización de petróleo crudo y sus productos de reacción | 92 |
| 6.4.1 Fase gaseosa | 92 |
| 6.4.2 Fase líquida | 92 |
| 6.4.3 Fase sólida | 100 |
| 7. Análisis y discusión de resultados | 101 |
| 7.1 Caracterización a soportes y catalizadores | 101 |
| 7.1.1 Fisorción de nitrógeno a 77K | 101 |
| 7.1.2 Análisis Termogravimétrico de los soportes | 106 |
| 7.1.3 Microscopia de transmisión de alta resolución | 109 |
| 7.1.4 Espectroscopia infrarroja | 115 |
| 7.2 Procesamiento del crudo KMZ | 119 |
| 7.2.1 Pruebas térmicas | 121 |
| 7.2.2 Pruebas de actividad catalítica | 121 |
| 7.3 Caracterización del petróleo crudo y sus productos de reacción | 124 |



| | |
|--|-----|
| 7.3.1 Fase gaseosa | 124 |
| 7.3.2 Fase líquida | 127 |
| 8. Conclusiones | 153 |
| 8.1 En cuanto a catalizadores | 153 |
| 8.2 En cuanto a hidroprocesamiento..... | 154 |
| 9. Apéndices | 156 |
| Apéndice 1. Cálculo de volumen de poro | 156 |
| Apéndice 2. Cálculo de concentraciones en soluciones precursoras | 157 |
| Apéndice 3. Cálculo de carga de catalizador en el reactor | 159 |
| Apéndice 4. Curva de calibración de TGA | 160 |
| Apéndice 5. Curvas de destilación: TGA vs TBP | 162 |
| Apéndice 6. Bandas de absorción IR | 163 |
| 10. Referencias..... | 165 |



Índice de figuras

Figura 1.1 (a) Población total 2000 – 2050, (b) Consumo mundial de energía primaria, 2000-2011.

Figura 1.2 Producción por activo de la Región Marina Noreste 2012-2026 (Miles de barriles diarios)

Figura 1.3. Comportamiento del precio por barril en dólares para el crudo Brent, WTI, Olmeca, Istmo

Figura 2.1. Variación de componentes en el crudo con el punto de ebullición.

Figura 2.2. Compuestos representativos en la matriz del crudo. (a) Saturados, (b) Aromáticos, (c) Resinas y (d) Asfaltenos.

Figura 2.3. Representación del modelo coloidal con sus principales constituyentes SARA.

Figura 2.4. Relación entre distintas propiedades de petróleo crudo.

Figura 2.5. Reactores para hidroprocesamiento de crudos pesados y residuos.

Figura 2.6. Costos de operación de algunos procesos.

Figura 2.7. Efecto del diámetro de poro y área superficial en actividad catalítica de hidrotratamiento.

Figura 2.8. Mecanismo de craqueo catalítico en compuestos saturados.

Figura 2.9. Equilibrio ciclación-desciclación

Figura 2.10. Rutas de reacción térmica y catalítica del asfalteno.

Figura 2.11. Rutas de reacción para dibenzotiofeno

Figura 2.12. Representación de mecanismo de reacción según Prins

Figura 2.13. HDN sugerido para la quinolina

Figura 2.14. Mecanismo de reacción propuesto para HDM en presencia de una alta presión parcial de H_2S .

Figura 15. Rutas basadas en la distribución SARA para la formación de coque.

Figura 2.16. Polimerización de olefinas.

Figura 2.17. Formación de aromáticos a partir de naftenos.



Figura 2.18. Posible esquema de reacción de aromáticos alquilados (dibencil).

Figura 2.19. Representación esquemática de cambios que ocurren durante la formación de coque.

Figura 2.20. Imagen representativa del negro de humo, tal como se pone típicamente en el mercado.

Figura 2.21. Observación STM de la superficie del negro de humo con resolución de escala atómica.

Figura 2.22. Microestructura de grafito comparada con microestructura turbostrática de negro de humo.

Figura 2.23. Grados de agregación de negro de humo: (a) SEM de un agregado típico formado por partículas primarias (aumento: x 120 000), (b) alta estructura, (c) media estructura (d) baja estructura.

Figura 2.24. Interacciones de Van der Waals entre partículas.

Figura 2.25. Representación esquemática de grupos funcionales que contienen oxígeno en posiciones de alta energía (bordes y esquinas de cristales grafiticos).

Figura 2.26. Estructura de carbón activado

Figura 2.27. Representación esquemática de un granulo de carbón activado.

Figura 2.28. Algunos grupos funcionales que contienen oxígeno sobre la superficie de carbón activado.

Figura 2.29. Espinela "normal" $MgAl_2O_4$

Figura 2.30. Posibles estructuras OH en la superficie de la alúmina de transición espinela defectuosas.

Figura 2.31. Espectros FT-IR de cuatro muestras comerciales de $\gamma-Al_2O_3$.

Figura 4.1 Partícula catalítica de un sistema poroso (a) y partícula soportada en negro de humo (b).

Figura 6.1. Experimentación realizada durante la investigación.

Figura 6.2. Sistema de reacción.

Figura 6.3 Montaje del equipo para la determinación de insolubles en heptano.



Figura 6.4. Fraccionamiento general de crudos en base a su afinidad en diferentes disolventes.

Figura 6.5. Sistemas: (a) Extracción de asfaltenos y (b) Recuperación de asfaltenos

Figura 7.1 Isotermas de los distintos soportes

Figura 7.2 Distribución de tamaño de poro para los distintos soportes utilizados

Figura 7.3 (a) Comparación entre tamaño de partícula y de poro. (b) Aglomerado de partículas esféricas de negro de humo

Figura 7.4 Isotermas de los distintos soportes impregnados con molibdeno

Figura 7.5 Distribución de tamaño de poro para los distintos soportes utilizados, impregnados con precursor de molibdeno

Figura 7.6 Área obtenida por el método BET, antes y después de la impregnación.

Figura 7.7 Grupos superficiales sobre carbón y su descomposición en TPD.

Figura 7.8 TGA para cada uno de los soportes utilizados, se muestran intervalos de desorción de grupos funcionales oxigenados.

Figura 7.9 Curvas de $-dw/dT$ versus temperatura durante el análisis termogravimétrico de soportes base carbón.

Figura 7.10 HRTEM para los distintos catalizadores previamente sulfurados.

Figura 7.11 Histograma del tamaño de cristales MoS_2 .

Figura 7.12 Histograma de apilamiento de cristales MoS_2 .

Figura 7.13 Interacción MoS_2 /Negro de humo.

Figura 7.14 Espectros infrarrojos de los soportes base carbón.

Figura 7.15 Modelo de partículas catalíticas sintetizadas.

Figura 7.16. Interacción a escala entre partícula catalítica y asfalteno (20nm).

Figura 7.17 Cromatogramas

Figura 7.18. Curvas de destilación simulada para el crudo KMZ y sus productos de reacción con cargas de 1000ppm de Mo.



Figura 7.19. Distribución global de fracciones líquidas para reacciones térmicas.

Figura 7.20 Distribución global de fracciones líquidas para reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo.

Figura 7.21 Distribución global de fracciones líquidas para reacciones catalíticas Mo/NHC con cargas de 1000, 500 y 100ppm de Mo.

Figura 7.22 Distribución global de fracciones líquidas para reacciones catalíticas Mo/Al₂O₃ con cargas de 1000, 500 y 100ppm de Mo

Figura 7.23. Distribución global de fracciones líquidas para reacciones catalíticas Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ con cargas de 1000, 500 y 100ppm de Mo.

Figura 7.24 Formación de destilados medios.

Figura 7.25. Relación entre conversión global y formación de sedimentos.

Figura 7.26 Conversión de heteroátomos con catalizadores de distinta naturaleza.

Figura 7.27 Rutas de reacción para el asfalteno.

Figura 7.28 Conversiones de asfalteno y selectividades (M/C) de los catalizadores preparados.

Figura 7.29 Contenido de asfaltenos, carbenos y carboides en líquidos y sedimentos.

Tabla 8.1 Características finales de catalizadores 1000 ppm.

Figura A4. Temperatura real de ebullición vs Temperaturas arrojada por el TGA.

Figura A5. Comparación entre curvas de destilación TGA y TBP.



Índice de tablas

Tabla 1.1 Clasificación de crudos en base a gravedad API.

Tabla 1.2 Caracterización de crudos de exportación en México.

Tabla 2.1. Principales heteroátomos presentes en crudos

Tabla 2.2. Contenido SARA y metales en crudos pesados

Tabla 2.3 Procesos utilizados para mejoramiento de crudos pesados y residuos.

Tabla 2.4 Condiciones de operación de las tecnologías de procesamiento térmico.

Tabla 2.5. Diferentes tipos de reactores utilizados para el hidropesamiento de crudos pesados.

Tabla 2.6. Tecnologías de procesos para crudo pesado y residuos en el mundo.

Tabla 2.7. Energía de disociación de enlace.

Tabla 2.8. Energías de formación de radicales libres y carbocationes.

Tabla 2.9: Comparación en la obtención de negro de humo y hollín o negro de carbón.

Tabla 2.10. Tamaño de partícula y área superficial de distintos negros de humo.

Tabla 2.11. Área superficial y porosidad.

Tabla 6.1. Volumen de poro de los distintos soportes.

Tabla 6.2. Intervalos de temperatura de las fracciones consideradas en curvas de destilación simulada.

Tabla 7.1. Compuestos que permanecen después de la sulfuración (500°C).

Tabla 7.2 Tamaño promedio de partícula de los negros de humo utilizados.

Tabla 7.3 Rendimientos obtenidos de las distintas fases en reacciones térmicas.

Tabla 7.4 Rendimientos obtenidos de las distintas fases en reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo.

Tabla 7.5 Rendimientos obtenidos de las distintas fases en reacciones catalíticas con carga de 500 y 100ppm de Mo.

Tabla 7.6. Viscosidad, densidad y gravedad API para el crudo KMZ y reacciones térmicas.



Tabla 7.7. Viscosidad, densidad y gravedad API para reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo.

Tabla 7.8. Viscosidad, densidad y gravedad API para reacciones catalíticas con carga de 500 y 100ppm de Mo.

Tabla 7.9 Pesos moleculares y %residuos de carbón.

Tabla 7.10. Balance global porcentual de las fases obtenidas.

Tabla 7.11. Conversiones de las reacciones térmicas y catalíticas llevadas a cabo.

Tabla 7.12. Relaciones H/C, S/C y N/C en reacciones térmicas.

Tabla 7.13. Relaciones H/C, S/C y N/C en reacciones catalíticas con carga de 1000ppm.

Tabla 7.14. Relaciones H/C, S/C y N/C en reacciones catalíticas con carga de 500 y 100ppm de Mo.

Tabla 7.15. Balance global de maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides obtenidos en las reacciones térmicas.

Tabla 7.16. Balance global de maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides obtenidos en las reacciones catalíticas con 1000ppm de Mo.

Tabla 7.17. Balance global de maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides obtenidos en las reacciones catalíticas a distintas cargas de Mo.

Tabla 8.1 Características finales de catalizadores 1000 ppm.

Tabla 8.2. Rendimientos finales del catalizador más activo Mo/NHC

Tabla A4. Temperaturas reales de ebullición y las registradas por el TGA.



Abreviaturas

%w: por ciento masa

Al₂O₃: Alúmina Girdler T-126

API: American Petroleum Institute (Instituto Americano del Petróleo)

Ar: Aromáticos

ASTM: American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)

ASTM: American Society for Testing and Materials (Asociación Internacional para el Ensayo y Materiales)

bbbl: barril oil (barril de crudo); 42 galones ≈ 159L

BET: Método Brunauer-Emmett-Teller

BJH: Barret-Joyner-Halenda (BJH), método para obtener la distribución de tamaños de poro.

C.A: Carbón activado

FCC: Fluid Catalytic Cracking (Craqueo Catalítico Fluidizado).

FID: Flame Ionization Detector (Detector de Ionización de Llama)

GC-MS: Gas chromatography–mass spectrometry (Cromatografía de gases-Espectrometría de masas)

H/C: Relación en peso carbono/hidrogeno.

H₂/HC: se refiere al volumen alimentado en pies cúbicos de hidrógeno en condiciones estándar por barril de carga

H₂: Hidrogeno

HDA: Hidrodesasfaltado

HDM: Hidrosmetalización

HDN: Hidrodenitrogenación

HDS: Hidrodesulfuración

HMA: Heptamolibdato de amonio.



HRTEM: High resolution transmission electron microscopy (Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)

IH: Insolubles en heptano

IH: Insolubles en heptano

IR: Infrarojo

IT: Insolubles en tolueno

IT: Insolubles en tolueno

KMZ: crudo Ku-Maloob-Zaap

Mo: Molibdeno

MoS₂: Sulfuro de molibdeno

n-C₇: n-heptano

NHC: Negro de humo Conductex SC ultra

NHR: Negro de humo Raven 5000 ultra II

PM_m: Peso molecular promedio

ppm: partes por millón

PROFEPA: Procuraduría Federal de Protección al Ambiente

r_c: Rapidez de reacción de asfalteno hacia carbenos y carboides

RFCC: Residue Fluid Catalytic Cracking (Residuo de Craqueo Catalítico Fluidizado)

RFS: Reactor en Fase Slurry (Reactor de Lecho Disperso o Reactor de Lodos)

RLE: Reactor de Lecho en Ebullición

RLF: Reactor de Lecho Fijo

RLM: Reactor de Lecho Móvil

r_M: Rapidez de reacción de asfalteno hacia malteno

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.



SEM: Scanning Electron Micoscope (Microscopia electrónica de barrido)

SEMARNAT: Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales

SENER: Secretaria de Energía.

STM: Scanning Tunneling Micoscope (Microscopio de efecto túnel)

T: temperatura

TBP: True Boiling Point (Verdadero Punto de Ebullición)

TGA: Thermogravimetric analysis (Análisis Termogravimétrico)

TPD: Temperatura Programada de Desorción

T_s: Temperatura de formación de sedimentos

X=heteroátomos: En el presente trabajo se consideran S, N y O, aunque por definición un heteroátomo es cualquier átomo, salvo carbono e hidrogeno.

XRD: X-Ray Diffraction (Difracción de rayos X)

%w: porciento peso



Resumen

Con el incremento en la demanda de energía en México, se tiene la necesidad de procesar crudos pesados. Por ello, se requiere desarrollar nuevas tecnologías para tratar este tipo de alimentaciones. Esta investigación está enfocada en la hidroconversión catalítica en reactor slurry, en donde se sintetizaron catalizadores con soportes no convencionales a base de carbón: negro de humo; que por sus propiedades físico-químicas que exhibe, se piensa, es una buena alternativa como soporte para MoS_2 en el mejoramiento de crudos pesados.

Se sintetizaron cuatro catalizadores por el método impregnación incipiente, dos de ellos fueron soportados en negro de humo de diferentes propiedades (NHR, NHC), uno soportado en carbón activado (C.A) y otro soportado en alúmina (Al_2O_3), el cual, fungió como referencia. Todos ellos fueron caracterizados por fisorción de nitrógeno a 77K por el método BET, TGA, IR y HRTEM (algunos de ellos solo realizados a soportes).

Para evaluar la actividad de cada catalizador, fueron activados con una mezcla de 15% H_2S /85% H_2 %v/v, a una razón de flujo de 20mL/min por 4h y se trasladó a un reactor por lotes Parr 4840 de 500mL, cargado con 200mL de crudo Ku-Maloob-Zaap, a una presión de 1100 psi de hidrogeno (relación H_2/HC de 5000 ft^3/bbl), carga que es típica de las instalaciones industriales de hidrotatamiento, la temperatura de operación fue 390°C, lo suficientemente baja para detectar los efectos atribuidos al catalizador (disminución en la formación de sedimentos), y lo suficientemente alta para craquear y condensar moléculas.

Se cuantificaron los productos generados tras la reacción a las tres fases formadas: sedimentos, líquidos y gases; se analizaron mediante distintas técnicas (cromatografía de gases, gravedad API, peso molecular, determinación de carbón, destilación simulada, análisis elemental, insolubles en heptano y tolueno). Se encontró en uno de los catalizadores soportados en negro de humo (dada su superficie química), cuatro características principales que lo convierte a en catalizador activo: no es un sistema poroso, posee gran área específica, tiene cierta afinidad con moléculas de alto peso molecular en el crudo y es selectivo hacia la conversión de asfaltenos, resultando entonces, compuestos menos aromáticos. El catalizador soportado en C.A mostro una baja actividad, debido a que sus estrechos poros resultaron bloqueados por moléculas voluminosas. Por otro lado, el catalizador soportado en alúmina mostro actividad, sin embargo, se obtuvieron cortes de menor calidad en comparación con el soportado en negro de humo.

En esta investigación se muestra la factibilidad del uso de catalizadores soportados en negro de humo para hidrodeseintegración catalítica, ya que además de tener propiedades que favorecen la conversión hacia destilados de alto valor agregado, tiene un costo inferior al de la alúmina.



1. Antecedentes

1.1 Panorama del consumo de energía a nivel mundial.

Hoy en día la población mundial se incrementa de manera exponencial. En tan solo diez años la población ha pasado de 6000 millones a 7000 millones y las tendencias indican que continuara el crecimiento en la misma medida (Figura 1.1 a) [1]. Este incremento causa directamente un aumento en el consumo de energía; la que, es obtenida de distintas fuentes. En México, el petróleo es la principal (petróleo 63.4%, gas natural 23.6%, renovables 7.6%, carbón 3.4% y nuclear 1.1%) [2]. La misma tendencia se observa en el consumo mundial de energía (Figura 1.1 b), en donde se muestra la importancia de los combustibles fósiles [3].

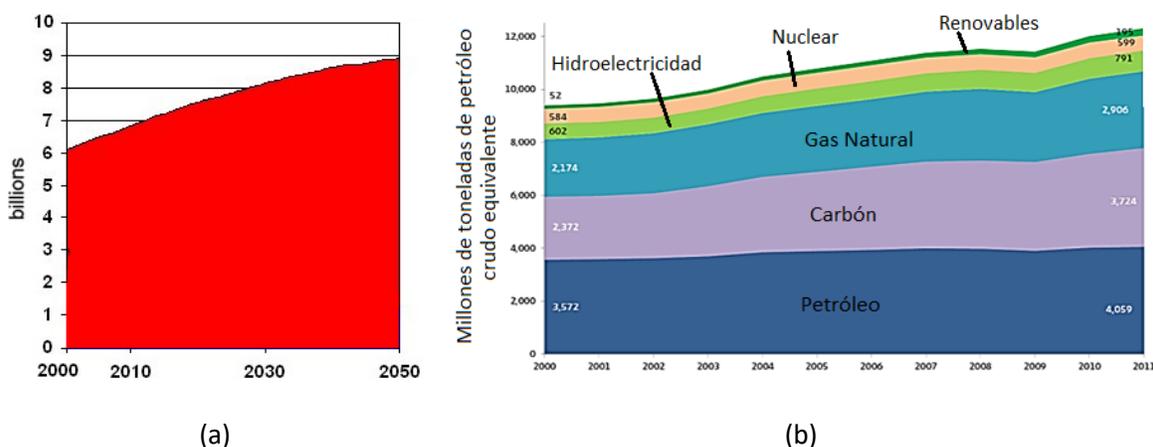


Figura 1.1 (a) Población total 2000 – 2050, (b) Consumo mundial de energía primaria, 2000-2011 [1].

Dado que la principal fuente de energía proviene de combustibles fósiles, su consumo será obligadamente acompañado de un aumento en la contaminación atmosférica generada en procesos industriales, parque vehicular, uso residencial y agropecuario, principalmente. Es por ello que, en gran parte del mundo, los gobiernos restringen año con año las emisiones de CO₂ y otros gases permitidos, obligando a desarrollar procesos más eficientes.

1.2 Contaminantes atmosféricos y normatividad.

Diversos estudios han demostrado que la emisión de contaminantes hacia la atmosfera está íntimamente relacionada con el deterioro de sistemas biológicos y ecosistemas. En la ciudad de México y en las ciudades más pobladas del mundo, se han detectado contaminantes en grandes volúmenes, entre ellos: CO, CO₂, hidrocarburos no convertidos, NO_x, SO_x y partículas en suspensión, consecuentemente su efecto pernicioso está continuamente presente. Con la finalidad de proteger a los ecosistemas y a la población se tiene la necesidad de generar regulaciones ambientales cada vez más estrictas con el transcurso de



los años. En México, la constitución asigna a diversas entidades su promulgación y estricto cumplimiento. Por mencionar algunas se tienen SEMARNAT, SENER, PROFEPA.

1.3 Clasificación de crudos y su relación con agentes contaminantes

En el apartado anterior vimos la importancia de disminuir los contaminantes emitidos a la atmósfera; sin embargo, dada la diversidad y condiciones a las que un determinado crudo fue formado, cada uno de ellos posee distinta composición, y por tanto, diferentes cantidades de contaminantes (S, N, Va, Ni). Los crudos pesados son los que contienen mayor proporción de heteroátomos contaminantes, acompañados de compuestos más difíciles de procesar por su estructura química compleja (resinas y asfaltenos). Así surgió la necesidad de la clasificación de los crudos como una propiedad fácilmente medible y que se relacionara con otras propiedades físicas. Es entonces que el Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés) definió el concepto de gravedad API, con el propósito de medir la calidad de un crudo. Esta expresión correlaciona la densidad del agua respecto a la densidad del petróleo o fracciones extraídas de él. De esta manera, clasifica cuán liviano o pesada es la muestra y permite determinar de manera sencilla importantes variables sobre la extracción, transporte, y hasta cierto punto composición (constituyentes de alto punto de ebullición, lugar donde los contaminantes tienen mayor concentración). En la Tabla 1.1 se muestra la clasificación de crudos basada en gravedad API [132].

Tabla 1.1 Clasificación de crudos en base a gravedad API.

| Aceite crudo | Densidad (g/cm³) | Gravedad API |
|---------------------|---|-------------------------|
| Extrapesado | >1.0 | 10.0 |
| Pesado | 1.0 - 0.92 | 10.0 - 22.3 |
| Mediano | 0.92 - 0.87 | 22.3 - 31.1 |
| Ligero | 0.87 - 0.83 | 31.1 - 39 |
| Superligero | < 0.83 | > 39 |

1.4 Tendencias del procesamiento de crudos en México

Hoy en día, México enfrenta una transición y disminución en la producción de crudo ligero o convencional e incrementa hacia crudos pesados. Entre los que han ganado mayor terreno se encuentra el Ku-Maloob-Zaap (KMZ), el cual, se produce en mayor proporción actualmente, mientras que la del complejo Cantarell (principal complejo de extracción en México) va en decremento, Figura 1.2 [3]. Además, se muestra que este crudo pesado se extrae y será procesado al menos hasta el año 2026, por lo que es de capital importancia su estudio.

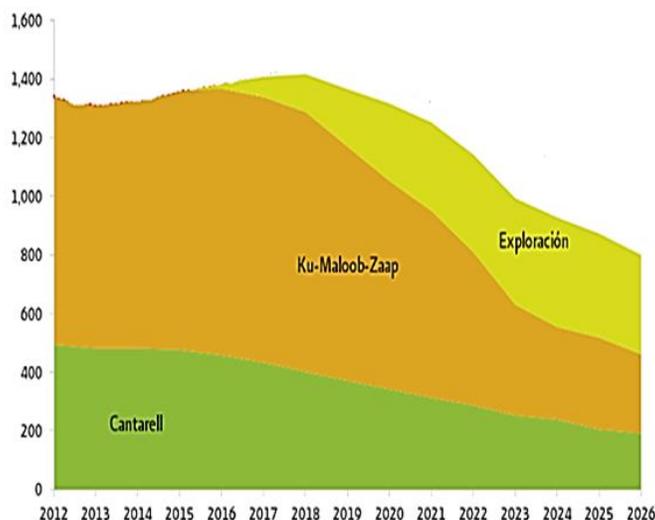


Figura 1.2 Producción por activo de la Región Marina Noreste 2012-2026
(Miles de barriles diarios)

Dado a que los crudos pesados traen consigo problemas durante su procesamiento, el precio de comercialización es bajo comparado con ligeros. En México se producen tres tipos de crudo para la exportación: Maya (pesado), Istmo (ligero) y Olmeca (súper ligero). En Tabla 1.2 se muestran algunas de sus propiedades, así como la del complejo KMZ, es importante remarcar que crudos con baja gravedad API, tienen elevada viscosidad, grandes cantidades de contaminantes y asfaltenos. Por consecuencia su precio disminuye (Figura 1.3).

Tabla 1.2 Caracterización de crudos de exportación en México.

| | KMZ | Maya | Istmo | Olmeca |
|--|-----------------|-------------|--------------|---------------|
| Densidad específica (20°C) | 0.9979 (15.6°C) | 0.9212 | 0.8560 | 0.8286 |
| Gravedad API | 11.94 | 21-22 | 32-33 | 38-39 |
| Azufre total (%w) | 4.6531 | 3.3-3.8 | 1.8 | 0.73-0.95 |
| Nitrógeno total (ppm) | 7948 | 3400 | 1461 | 780 |
| Viscosidad cinemática a 21.1°C (mm²/s) | 10752.2 | 285 | 12.93 | 6 |
| Carbón Ramsbotton (%w) | 14.32 | 11.68 | 4.23 | 2.45 |
| Asfaltenos(%w) | 19.8117 | 11.32 | 3.06 | 1.31 |



Puesto que la comercialización de los distintos tipos de crudo depende de cuan ligero es, los crudos mexicanos tienen distintos precios, estos son presentados en la Figura 1.3 [4]. Se puede observar la volatilidad de precios a través del tiempo basados en crudos referencia¹. En el caso de México se toma como referencia el West Texas intermediate (WTI) y el BRENT de Europa. El WTI es crudo extraído de Texas y Oklahoma. La calidad del crudo "dulce texano" es una de las más altas y se ha usado de referencia para los crudos americanos (crudo ligero con gravedad API alrededor de 39.6° y contenido de azufre de 0.24%), mientras el BRENT es una mezcla de 15 tipos de crudos, extraídos en el mar del norte (crudo ligero con gravedad API alrededor de 38.06° y contenido de azufre es 0.37%).

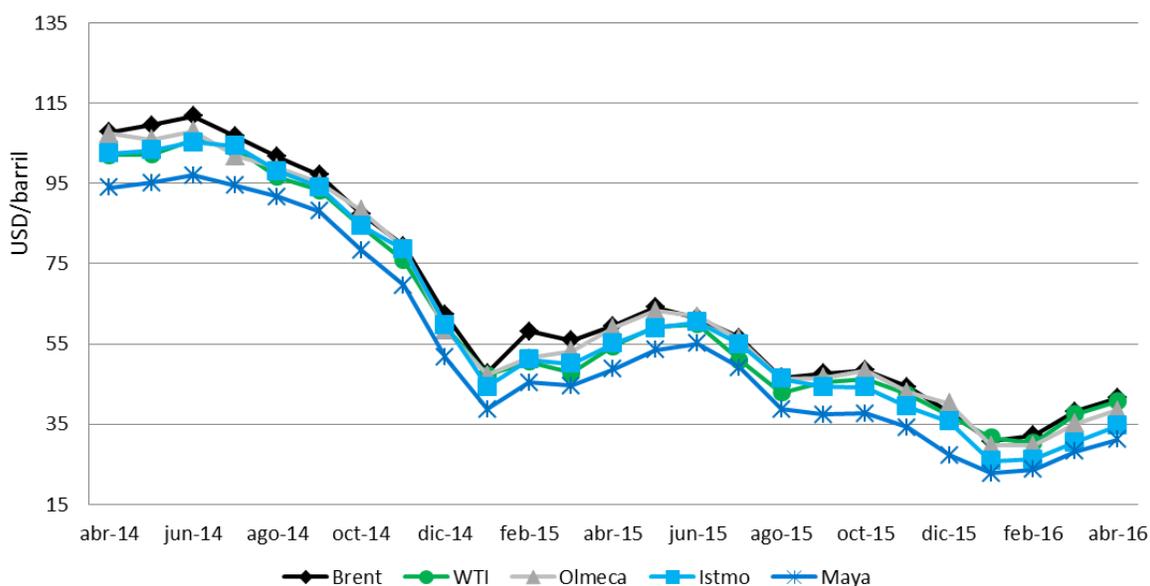


Figura 1.3. Comportamiento del precio por barril en dólares para el crudo Brent, WTI, Olmeca, Istmo

Dado que México enfrenta dificultades para procesar crudos pesados, se deben de desarrollar nuevas tecnologías para tratar este tipo de alimentaciones. En este trabajo nos enfocaremos en hidroconversión catalítica en reactor slurry (RFS), ya que dadas las características que este proceso presenta, se piensa, es posible abordar parte de los inconvenientes del crudo a procesar. Para desarrollar el catalizador o mejorar el proceso es necesario estudiar, desde la composición de crudos y los constituyentes problema (previamente mencionados), pasando por el breve análisis de procesos térmicos e

¹ Se refieren a la clasificación del petróleo que se ha extraído de fuentes específicas, que, por sus características de viscosidad, grado de azufre y pureza son tomados como base en la comercialización de los distintos tipos de petróleos a nivel mundial.



hidroconversión hasta los mecanismos térmicos y catalíticos a los que son sometidas las alimentaciones para alcanzar una alta conversión.

2. Introducción

Como se vio en el capítulo anterior, México incrementó la demanda y producción de crudos no convencionales o pesados, y tiene la necesidad de procesarlos. En este capítulo se abordarán los temas mínimos indispensables para comprender como está constituido el crudo, pues este factor tiene amplia influencia sobre los distintos mecanismos de reacción.

2.1 Composición química del crudo

Como es bien sabido, el petróleo crudo es un material complejo no uniforme, está compuesto por un vasto número de hidrocarburos y en menor proporción, contiene diferentes cantidades de compuestos orgánicos con azufre, oxígeno, nitrógeno y metales tales como vanadio, níquel, cobre y hierro (heteroátomos), constituyentes que causaran problemas durante la refinación, independientemente de su tamaño molecular y la fracción en que se encuentren. La composición de crudo puede variar extensamente en función de la ubicación, edad del pozo y la profundidad de este. De hecho dos pozos adyacentes pueden producir crudos con características completamente diferentes.

Dadas las consecuencias antes mencionadas que los heteroátomos generan, es indispensable conocer el contenido de cada uno de ellos. En refinación se acostumbran a reportar los contenidos en relaciones basadas en el carbono X/C ($X= S, N, O, H$), generalmente en por ciento masa.

Se ha observado que una estrecha variación de estas relaciones puede modificar por completo las propiedades físicas del crudo, como la densidad, viscosidad, puntos de ebullición, etc., por ejemplo, al decrecer la relación H/C , la gravedad API disminuye y el punto de ebullición se incrementa, indicando que se tiene un carácter más aromático y se requiere más hidrogeno para su mejoramiento. La gran cantidad de análisis realizados han revelado que gran parte de constituyentes (X), se asocian a fracciones pesadas con mayor aromaticidad, disminuyendo hacia fracciones ligeras con mayor contenido de hidrogeno, esto se ilustra claramente en la Figura 2.1 [5]

A pesar de que las relaciones nos brindan información importante, no son suficientes para describir la composición del crudo, sin embargo, puede ser descrita en términos de cuatro tipos de constituyentes principales: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, dentro de los cuales, existen varias familias de compuestos relacionados por sus propiedades químicas similares.

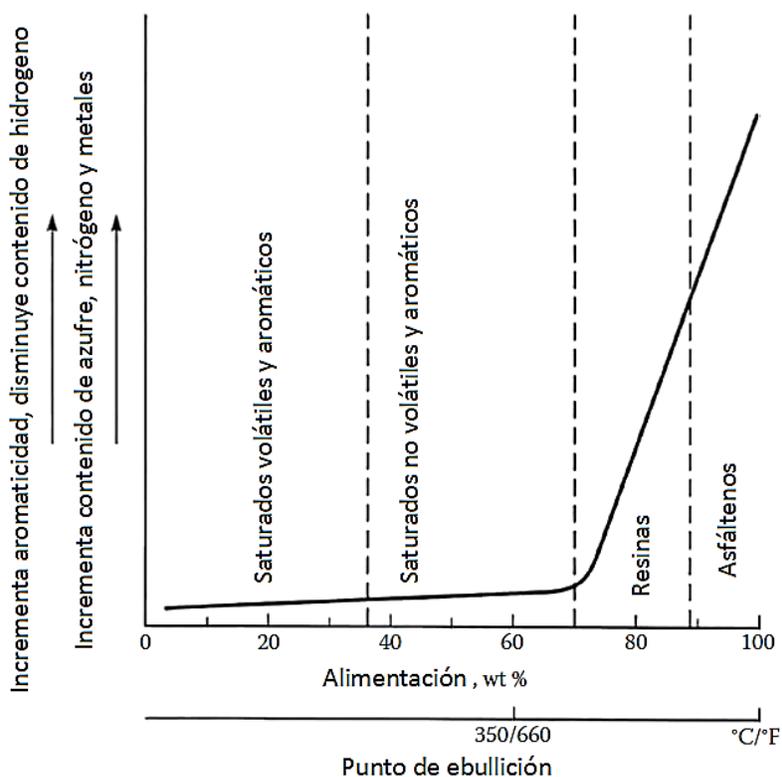


Figura 2.1. Variación de componentes en el crudo con el punto de ebullición.

2.1.1 Saturados

Son compuestos no polares y están estructuralmente relacionados con compuestos de bajo punto de ebullición, consisten en alcanos completamente saturados (n-parafinas), alcanos ramificados (iso-parafinas) y cicloalcanos (también conocidos como naftenos). Al decrecer la proporción de saturados, generalmente se incrementa el peso molecular y hay un incremento concomitante de aromaticidad y proporción de heteroátomos, Figura 2.2 (a).

2.1.2 Aromáticos

Los aromáticos son hidrocarburos que contienen uno o más anillos similares al benceno en donde los átomos son conectados por enlaces dobles resonantes. La mayoría de estos compuestos contiene cadenas parafínicas y anillos nafténicos. Usualmente al incrementar la cantidad de aromáticos, el peso molecular también se incrementa, Figura 2.2 (b).

2.1.3 Resinas

Las resinas son moléculas densas, viscosas y polares con un peso molecular de 500 a 1000g/mol [6], son insolubles en propano líquido; pero solubles en n-heptano y son tan volátiles como los hidrocarburos de su mismo tamaño. Se cree que las resinas son responsables de la disolución y la estabilización de las moléculas de asfaltenos sólidos en

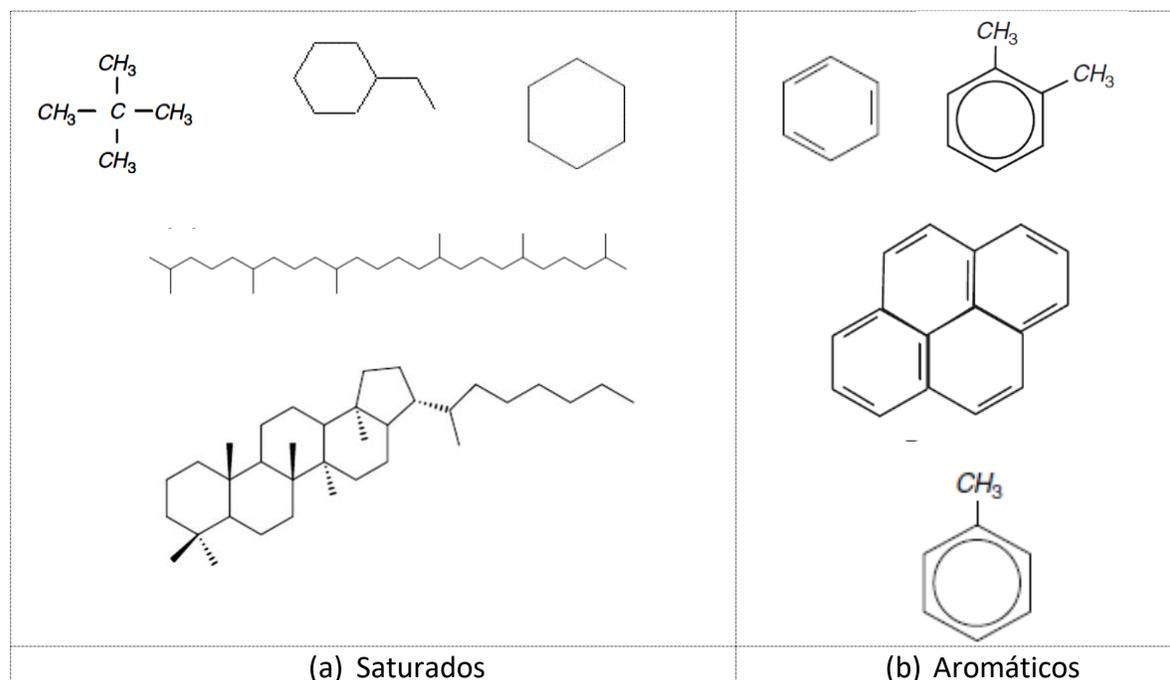


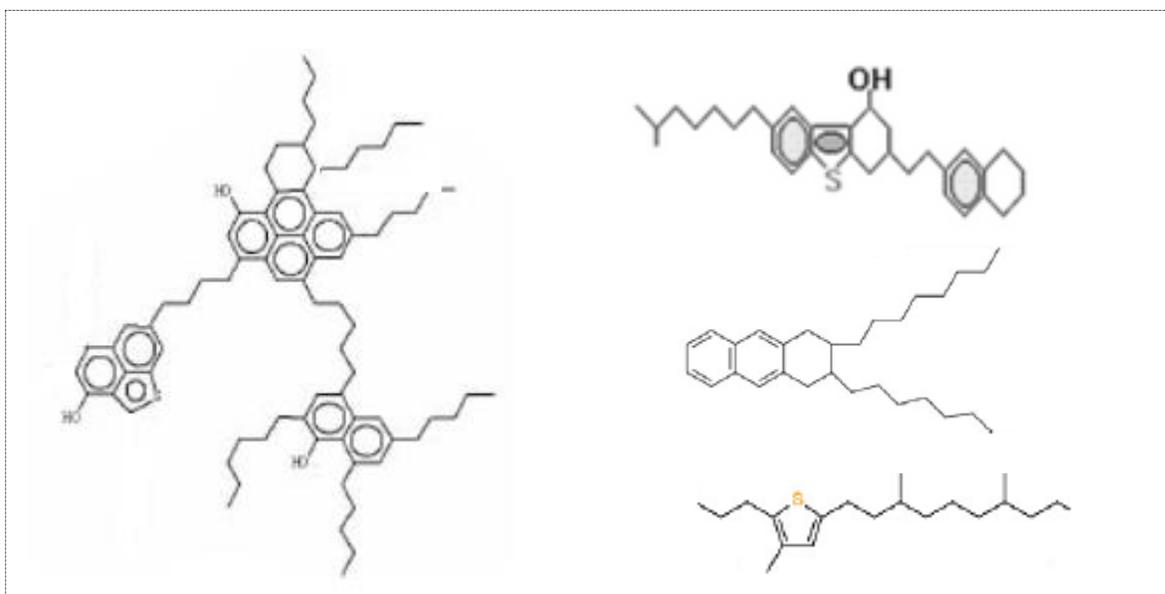
petróleo: los grupos terminales polares de las resinas rodean y se adsorben sobre los asfaltenos a través de interacciones dipolo-dipolo, mientras que las cadenas alifáticas se encuentran en la parte no polar del crudo. Dado a que cada asfalteno está rodeado por un número de moléculas de resina, el contenido de resinas en crudos siempre es mayor que la de los asfaltenos. Por tanto, crudos con cantidades grandes de resinas, serán más estables [7]. Figura 2.2 (c)

2.1.4 Asfaltenos

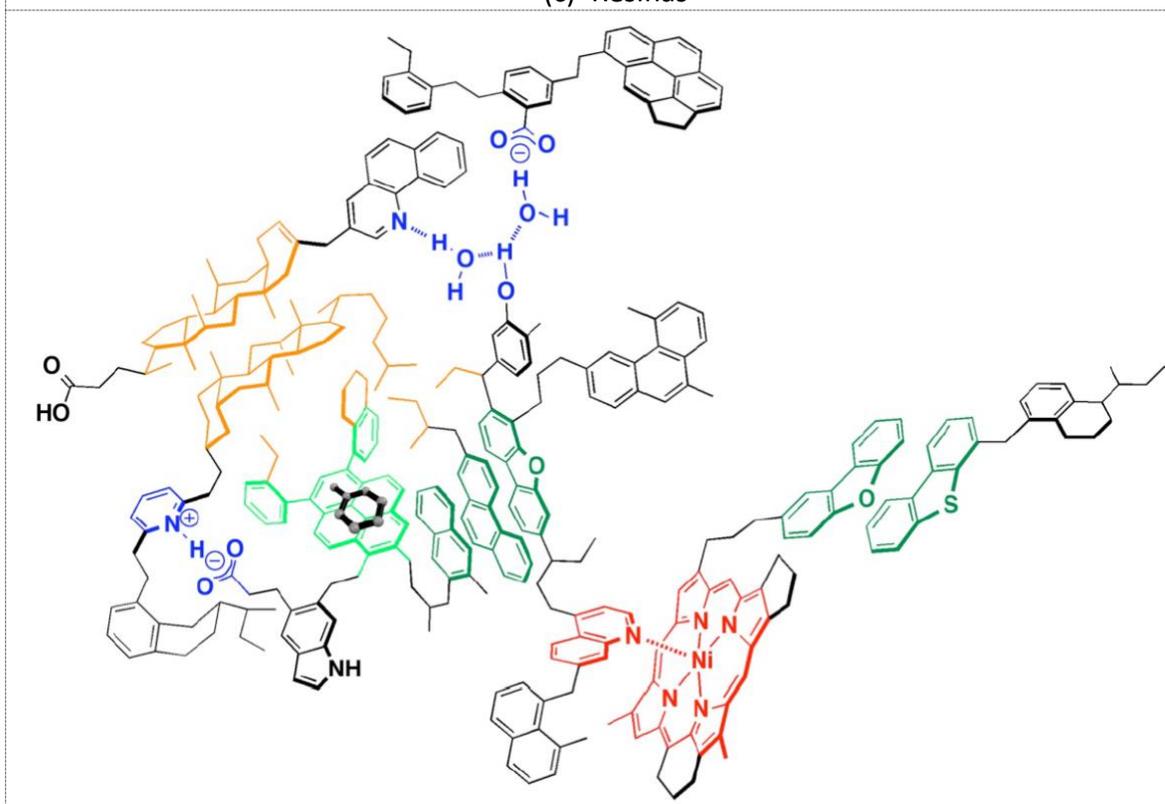
Los asfaltenos son compuestos sólidos no volátiles de color marrón oscuro, no se ha determinado un punto de fusión definido; porque pueden romperse antes de ebullición y por lo general dejan residuo carbonoso al calentarlos. Son insolubles en alcanos ligeros, pero solubles en tolueno o diclorometano [5,8,9]. Se componen de capas de aromáticos polinucleares condensados unidos por enlaces saturados, además contienen heteroátomos y metales. Estas capas están plegadas con estructuras químicas difíciles de definir. Sus pesos moleculares abarcan una amplia gama, desde unos pocos cientos a varios miles de UMAS.

Existen distintos tipos de interacciones, que pueden contribuir a la formación de agregados muy estables: interacciones ácido-base, puentes de hidrógeno, coordinación de complejos metálicos, asociación de grupos hidrófobos y aromáticos (traslape de orbitales π - π) [10], Figura 2.2 (d).





(c) Resinas



(d) Asfaltenos.

Interacciones que contribuyen a la formación de agregados: interacciones **acido-base** y **puentes de hidrogeno (azul)**, **coordinación de complejos metálicos (rojo)**, **asociación de grupos hidrófobos (naranja)** y **aromáticos (verde)**.

Figura 2.2. Compuestos representativos en la matriz del crudo. (a) Saturados, (b) Aromáticos, (c) Resinas y (d) Asfaltenos.



2.2 Modelo coloidal

El esquema de la Figura 2.3 se muestra una representación del crudo visto como un sistema, en términos de sus principales constituyentes SARA. Se cree que las resinas están adsorbidas en la superficie de los asfaltenos y actúan como agentes peptizantes y mantienen a los asfaltenos en una dispersión coloidal, mientras que los saturados y aromáticos son el medio continuo. La cantidad de resinas requeridas para mantener la estabilidad coloidal varía de crudo a crudo, y se cree que es dependiente de la polaridad de resinas y asfaltenos. Esto se muestra en la relación resinas/asfaltenos de la Tabla 2.2, la cual, varía de 1 a 4 [11].

Se asume que los asfaltenos no se disuelven en el petróleo, pero, están dispersos y suspendidos en un sistema coloidal. La precipitación de estas moléculas depende de la constitución química, estructura física, presión y temperatura [7]. Los asfaltenos se separan del petróleo utilizando disolventes no polares, tales como n-pentano y n-heptano (ver Figura 6.4).

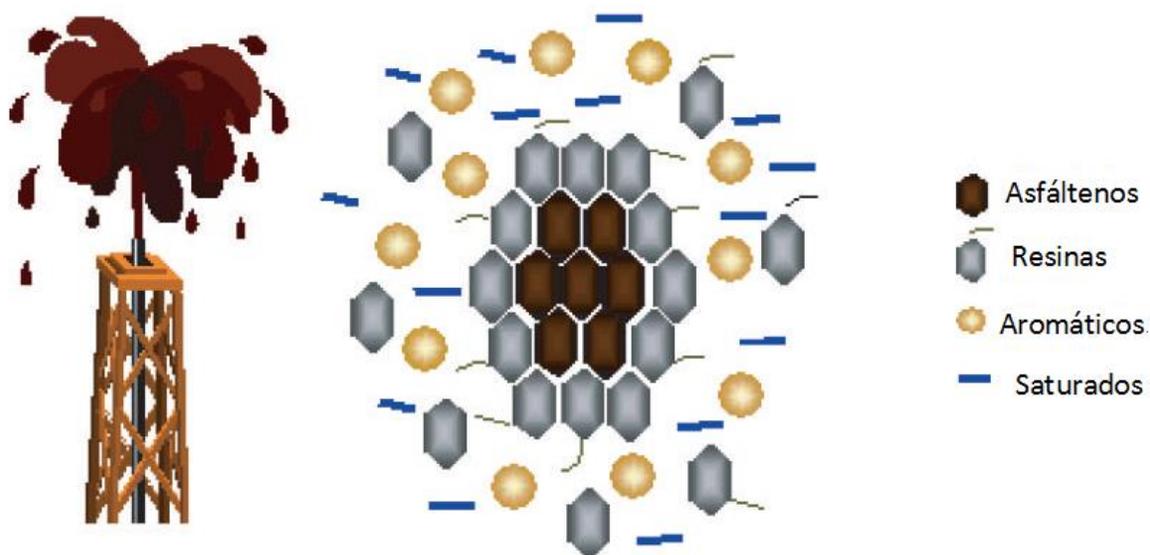


Figura 2.3. Representación del modelo coloidal con sus principales constituyentes SARA [7].

2.3 Problemáticas durante el procesamiento de crudos pesados

A diferencia de los crudos ligeros, los crudos pesados tienen propiedades similares a las de residuo atmosférico y se caracterizan por una gravedad API baja, altas viscosidades, grandes cantidades de impurezas (heteroátomos) y bajos rendimientos de destilados medios (Figura 2.4). Tales propiedades causan que su procesamiento sea distinto a crudos convencionales. Es decir, refinerías diseñadas para procesar crudos ligeros son incapaces de procesar crudos pesados en su totalidad, por lo que las refinerías estarán obligadas a dotarse de nuevas



unidades o en el mejor de los casos modificarlas. Esta es la razón por la que un crudo pesado a la venta será obligadamente más barato.

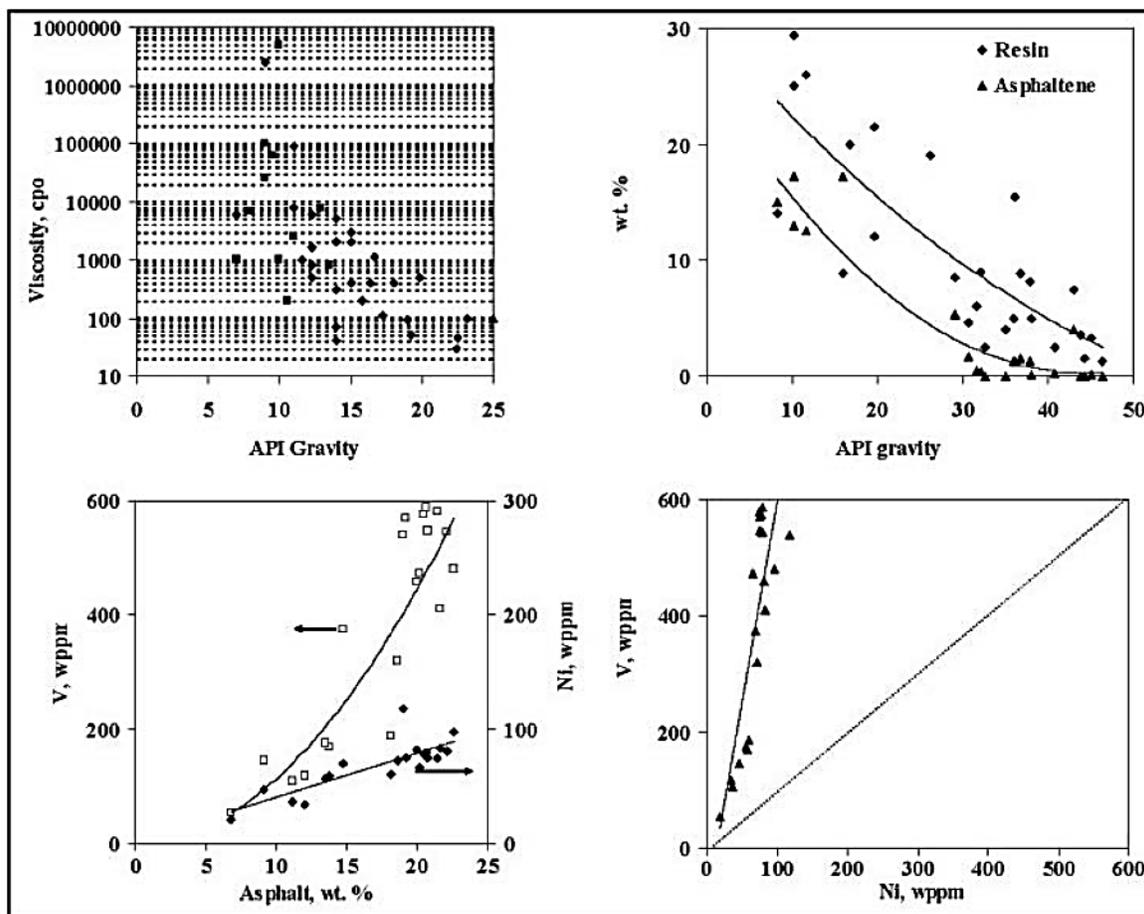


Figura 2.4. Relación entre distintas propiedades de petróleo crudo [12]

En las operaciones de refinación de crudo pesado, se enfrentan magnos conflictos durante el procesamiento, a continuación, se mencionaran los principales:

2.3.1 Alto contenido de asfaltenos

Por su gran tamaño y aromaticidad, los asfaltenos son moléculas precursoras de depósitos orgánicos (coque y sedimentos), que se adsorben sobre la superficie del catalizador, seguido de una combinación de oligomerización y reacciones de aromatización, consecuentemente acompañado de bloqueo de la estructura porosa y evidentemente la desactivación del catalizador. Es un fenómeno complejo que involucra la química de alimentación y termodinámica (por ejemplo, separación de fases, presión de hidrogeno, etc).



2.3.2 Alto contenido de heteroátomos

Estos constituyentes se encuentran en todas las fracciones del crudo pero tienden a concentrarse en cortes pesados y en residuos no volátiles. Además de ser responsables de problemas ambientales, se asocian a la corrosión de equipos de refinación y el envenenamiento de catalizadores. En general, los heteroátomos se adsorben fuertemente en el catalizador debido a su polaridad [13]. La desactivación ocurre en paralelo con la formación de coque. Como efecto adicional, retarda la activación de hidrogeno y por tanto su disponibilidad (factor crucial en reacciones de hidroproceso para inhibir la formación de coque) [14]. Por lo tanto, al menos una parte del coque formado es una consecuencia del envenenamiento catalítico por heteroátomos. También se ha observado que compuestos nitrogenados son mucho menos reactivos y por tanto más problemáticos. Así, se estima que contaminaran la mayoría de los procesos de conversión en refinería, principalmente FCC en donde el rendimiento de coque será muy elevado. En la siguiente tabla se muestran los principales heteroátomos presentes en crudos, así como sus compuestos asociados:

Tabla 2.1. Principales heteroátomos presentes en crudos

| Heteroátomo | Intervalo, contenido porcentual ² (%) | Compuestos asociados |
|----------------------|--|---|
| Azufre ³ | 0.04-5 | Ácido sulfhídrico, mercaptanos, polisulfuros, tiofenos y benzotiofenos [15]. |
| Nitrógeno | 0.1-2 | No básico: Pirroles, índoles y sus derivados alquilados, carbazoles, benzocarbazoles. Básico ⁴ : Piridina, acridinas y sus derivados alquilados, quinolinas, benzoquinolinas [16] |
| Oxígeno ⁵ | <2 | Grupos hidroxilo, fenoles y derivados, cetonas, esterres, éteres ácidos carboxílicos, ácidos benzoicos, así como ciclo-furanos y derivados. [17] |

² Mínimo (crudos ligeros) y máximo (crudos pesados).

³ Mayor proporción de heteroátomos totales.

⁴ Es considerado un contaminante extremadamente importante en procesos de conversión, ya que son compuestos menos reactivos y se adsorben fuertemente sobre la superficie catalítica.

⁵ El contenido de oxígeno puede ser incrementado debido a una prolongada exposición a la atmosfera durante su producción.



2.3.3 Alto contenido de metales

Durante la reacción, los asfaltenos se difunden con dificultad dentro de la estructura porosa del catalizador, donde los átomos metálicos V y Ni principalmente, son removidos de sus estructuras aromáticas [18]. Dado a que los metales se encuentran en resinas y asfaltenos principalmente⁶, $\approx 12.42\%$ y 87.54% respectivamente (Tabla 2.2), el depósito de metales será inevitable sobre la estructura porosa del catalizador, causando bloqueo y una temprana desactivación.

Tabla 2.2. Contenido SARA y metales en crudos pesados [19]

| | Heavy Arab | Hondo | Maya | Gach Saran |
|---|-----------------------|--------------|-------------|-------------------|
| Saturados + Aromáticos (%wt) | 59.9 | 43.9 | 48.9 | 64.7 |
| Resinas (%wt) | 27.5 | 40.2 | 25.9 | 28.9 |
| Asfaltenos (%wt) | 12.6 | 13.9 | 25.2 | 6.8 |
| Resinas/Asfaltenos | 2.2 | 2.9 | 1 | 4.2 |
| | V+Ni (ppm/%wt) | | | |
| En saturados y aromáticos | 0/0 | 2.4/0.13 | 1/0.05 | 0/0 |
| En resinas | 83/11.23 | 238/13.32 | 233/10.99 | 241/14.12 |
| En asfaltenos | 656/88.77 | 1547/86.55 | 1887/88.97 | 1466/85.88 |

2.4 Tecnologías desarrolladas para el mejoramiento de crudo pesado

Con la necesidad de mejorar la calidad de los crudos pesados, se añade una nueva dimensión a las operaciones de refinación que requiere el uso de unidades adicionales para evitar altos rendimientos de coque y más rendimientos beneficiosos del destilado. En general, la conversión de petróleo pesado implica dos rutas generales:

- a) Rechazo de carbono, es un proceso químico que consiste en la remoción de coque como subproducto (con baja relación atómica de H/C), generando al mismo tiempo, destilados ligeros (alta relación atómica H/C).
- b) La adición de hidrógeno por un mecanismo de hidrocraqueo/hidrogenólisis, proceso por el cual, el rendimiento de coque se reduce en favor de mejorar rendimientos líquidos.

En la Tabla 2.3 se muestran los principales procesos para tratar crudos pesados no convencionales o residuos atmosféricos, dichos procesos pueden o no utilizar catalizador.

⁶ Una pequeña parte de metales puede ser encontrada en aromáticos y saturados.



Tabla 2.3 Procesos utilizados para mejoramiento de crudos pesados y residuos.

| Procesos no catalíticos | Procesos catalíticos |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Desasfaltado por solvente• Térmicos (rechazo de carbono)<ul style="list-style-type: none">○ Gasificación○ Coquización retardada○ Coquización fluida○ Flexocoking○ Visbreaking | <ul style="list-style-type: none">• Desintegración catalítica fluidizada de residuos (RFCC)• Hidroprocesamiento<ul style="list-style-type: none">○ Hidrotratamiento de lecho fijo○ Hidrodesintegración de lecho fijo○ Hidrodesintegración Slurry○ Hidrotratamiento de lecho en ebullición○ Hidrodesintegración de lecho en ebullición |

A continuación, se hará una breve descripción de los procesos más importantes.

2.4.1 Desasfaltado por solvente

Crudos pesados y residuos tienen una concentración alta de asfaltenos, estos pueden ser separados con la adición de un solvente (propano, butano, pentano o n-heptano), en donde se generarán dos fases, una líquida que contiene saturados, aromáticos y resinas y una fase sólida compuesta prácticamente por asfaltenos y coque. El desasfaltado por solvente es un proceso en donde se obtienen crudos con pequeñas cantidades de contaminantes y por lo general son ricos en parafinas. La separación se lleva a cabo en un extractor diseñado para una división eficiente de dos fases y así minimizar el arrastre de contaminantes. Finalmente, parte del solvente es recuperado y reciclado a la etapa inicial.

2.4.2 Procesos Térmicos

En los procesos térmicos, se da el rompimiento de grandes moléculas únicamente por vía térmica teniendo como consecuencia grandes cantidades de coque (al menos un tercio de la alimentación) y no es necesario el uso de catalizadores, la reacción principal es la escisión β ; estas tecnologías son las más rudimentarias para el procesamiento de crudos pesados. Por otro lado, las condiciones de operación son severas en cuanto a temperatura (encima de 500 °C en todos ellos) y moderada para presión. En la Tabla 2.4 se muestran las condiciones de operación de estos procesos, así como el licenciador.



Tabla 2.4 Condiciones de operación de las tecnologías de procesamiento térmico [18].

| Proceso térmico | Licencia | Condiciones de operación | |
|------------------------------|--|--------------------------|---------------|
| | | Temperatura (°C) | Presión (MPa) |
| Coquización retardada | ABB LUMMUS FOSTER Wheeler/ UOP ConocoPhillips | 480-515 | 0.61 |
| Visbreaking | ABB Lummus Global | 450-510 | 0.34-2.0 |
| Coquización fluida | Exxon Mobil | 480-565 | 0.07 |
| Flexicoking | Conoco-phillips Halliburton KBR | 830-1000 | - |
| Gasificación | Chevron Texaco | >1000 | - |

2.4.2.1 Gasificación

Es un proceso que consiste en un completo craqueo térmico de residuo, en donde es convirtiéndose hacia productos, tales como, gas de síntesis, negro de humo y cenizas, con una incontrolada selectividad hacia el carbón. La gasificación tiene menor aplicación que otros procesos ya que opera a condiciones muy severas ($T > 1000^{\circ}\text{C}$)

2.4.2.2 Coquización retardada

La coquización retardada ha sido seleccionada por muchos refinadores como su opción preferida, debido a que el proceso es flexible para manejar cualquier tipo de crudo o residuo. El proceso realiza el rechazo de los metales y carbono, al tiempo que proporciona la conversión parcial a productos líquidos (nafta y diésel). La principal desventaja de este proceso es la formación de grandes cantidades de coque y bajo rendimiento de productos líquidos. La selectividad del producto puede ser parcialmente controlada por presión y temperatura. Este proceso, aunque es más caro que desasfaltado por solvente, es menos costoso que otros procesos térmicos [20].

Los dos procesos expuestos a continuación: Coquización Fluida y Flexcoking fueron creados a partir de la tecnología de FCC, ambas son tecnología de vanguardia en el procesamiento de residuos [21].

2.4.2.3 Coquización fluida

Es un proceso continuo, en el cual, el crudo pesado es calentado y atomizado en un lecho fluidizado de partículas de coque. La coquización se produce en la superficie de estas partículas a temperaturas de 510 a 520°C. Los vapores craqueados se elevan a la parte superior del reactor en el que se enfrían por contacto con líquido condensado o la alimentación. El calor proporcionado para las reacciones de craqueo es generado por la



combustión de una parte del coque. La temperatura del proceso y el tiempo de residencia de los componentes alimentados determinan los rendimientos de producto. El uso de un lecho fluidizado reduce el tiempo de residencia de los productos en fase de vapor y reduce la producción de coque con un aumento concomitante en el rendimiento de gasóleo y olefinas [22].

2.4.2.4 Flexicoking

Es una forma extendida de coquización fluida y utiliza un gasificador de coque para convertir el exceso de coque a gas de síntesis: una mezcla de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e hidrogeno (H₂). A la temperatura de operación (830-1000) °C, la conversión total de coque es imposible [21,22].

2.4.2.5 Visbreaking

El proceso visbreaking consiste en un horno de reacción seguido del enfriamiento con crudo reciclado. En este proceso las reacciones se producen al fluir el crudo a través de los tubos del horno de reacción. La severidad es controlada por la velocidad de flujo a través del horno y la temperatura. Las condiciones típicas son 470-500 °C, por lo que se considera un proceso no severo, en el que se lleva a cabo un craqueo térmico suave mejorando las características de viscosidad de crudo pesado (sin intentar una conversión significativa de los destilados). Se requieren tiempos de residencia bajos para evitar las reacciones de coquización, generalmente de 1 a 3 minutos [5,23]. El uso de aditivos puede ayudar a suprimir los depósitos de coque en los tubos del horno.

Una vez examinados los principales procesos térmicos, es posible mencionar algunas características importantes:

- producen grandes cantidades de coque y bajos rendimiento de líquidos, así que representa pérdidas monetarias.
- los productos líquidos que son obtenidos, contienen S, N y metales (V, Ni, etc.) que, efectivamente, necesitara purificación adicional por el proceso HDT como HDS, HDN y HDM.

2.4.3 Procesos catalíticos

Son procesos en donde los reactivos se ponen en contacto con un catalizador, generalmente con una presión de hidrogeno. En estos procesos se convierte una significativa porción de fracciones pesadas a destilados medios (productos de alto valor), disminuyendo así la cantidad de coque. Es una tecnología que es selectiva.

2.4.3.1 Desintegración catalítica fluidizada de residuos (RFCC)

FCC es un proceso bien establecido para la conversión de las fracciones más pesadas de la destilación (fondo de barril) en gasolina de alto octanaje y destilados intermedios. La RFCC es una extensión de la tecnología de FCC; fue desarrollada durante la década de 1980 y



ofrece una mejor selectividad hacia gasolina disminuyendo coque y gases (mayor al hidroprocesamiento y procesos térmicos). La desventaja de RFCC es que requiere calidad en alimentación, es decir, alta relación H/C y bajo contenido de metales y heteroátomos, de esta forma se evita la producción de coque y alto consumo de catalizador. Esta es la razón que hace este proceso menos frecuente que el hidroprocesamiento.

El diseño del proceso RFCC incluye la regeneración de dos etapas, el control de temperatura y el enfriamiento de catalizador de la mezcla, con el fin de producir vapor. Las propiedades del catalizador también juegan un papel importante: soportar el contenido de metales y la deposición de coque. Es usual utilizar catalizadores ácidos tales como aluminosilicatos cristalinos (zeolitas USY o HY), que cumple las propiedades físico-químicas requeridas [24,25]. En la estructura porosa de estos catalizadores, la difusión de reactivos es limitada hacia los sitios catalíticos, por lo que este proceso sólo puede tratar residuo atmosférico, que predominantemente contiene cantidades relativamente bajas de metales, azufre y carbono. Sin embargo, el producto obtenido es de alto precio [18].

2.4.3.2 Hidroprocesamiento

El hidroprocesamiento es la manera más eficiente de convertir residuos y crudos pesados en destilados ligeros. Tiene una función dual: hidrodesintegración e hidrogenación. En este tipo de procesos, los reactivos se someten a presiones altas de hidrogeno en presencia de un catalizador sulfurado⁷. Las propiedades hidrogenantes del catalizador permiten disminuir a los precursores de coque y evita su depósito sobre el catalizador, además, se remueven heteroátomos.

En la Figura 2.5 se pueden observar las distintas tecnologías de hidroprocesamiento, se incluyen tres tipos de reactores comerciales principalmente: de lecho fijo (RLF), lecho móvil (RLM) y de lecho en ebullición (RLE). Adicionalmente, existe uno poco usual, nombrado Reactor en Fase Slurry (RFS), solo existía una unidad operando en el mundo en el 2003). Estos operan individualmente o bien, en combinación de dos o más etapas dependiendo de la calidad de la alimentación [26].

⁷ En el proceso industrial, el catalizador es sulfurado y activado in situ.

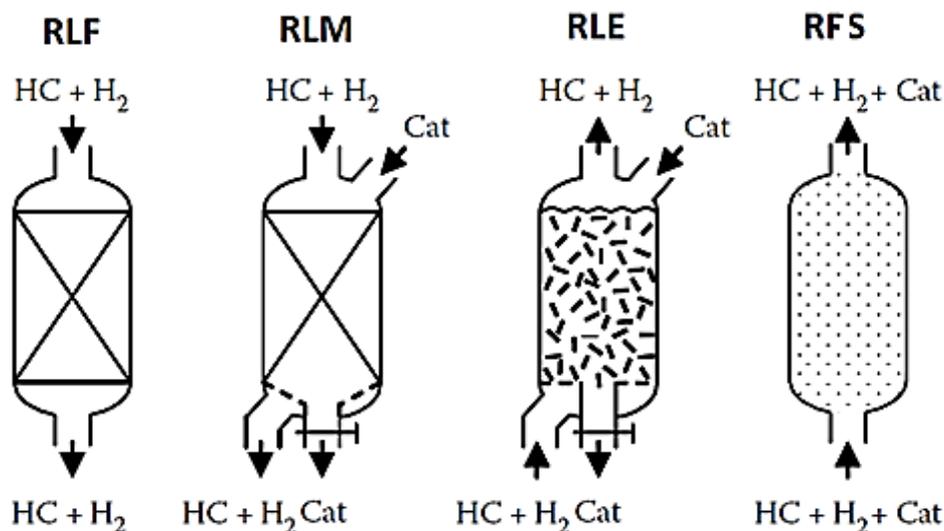


Figura 2.5. Reactores para hidroprocesamiento de crudos pesados y residuos [26].

La tecnología de hidroproceso se selecciona en base a la pureza de la alimentación, puesto que se debe mantener la actividad y selectividad el máximo tiempo posible (semanas, meses o incluso años) [27]. Por eso, el uso de reactores de lecho fijo es limitado para tratar cargas con altos contenidos de impurezas como asfaltenos y metales, dado al bajo tiempo de vida del catalizador. Los reactores lecho móvil y de cama en ebullición han demostrado ser más eficientes. En la Tabla 2.5 se puede observar el ciclo de operación de cada unidad, así mismo, se presentan las condiciones de operación. Curiosamente se observa que el RFS tiene una operación continua, alcanza mayores conversiones con mayor LHSV. Sin embargo, opera en un mayor intervalo de presión y temperatura.

Tabla 2.5. Diferentes tipos de reactores utilizados para el hidroprocesamiento de crudos pesados [28]

| | RLF | RLM | RLE | RFS |
|--|---------|---------|--------------------|--------------------|
| Presión (MPa) | 100-200 | 100-200 | 100-200 | 100-300 |
| Temperatura (°C) | 380-420 | 380-420 | 400-440 | 420-480 |
| LHSV (h-1) | 0.1-0.5 | 0.1-0.5 | 0.2-1.0 | 0.2-1.0 |
| Máxima conversión a 550 °C (%wt) | 50-70 | 60-70 | 70-80 | 80-95 |
| Duración del ciclo de operación de la unidad (meses) | 6-12 | 12 | Operación continua | Operación continua |

A continuación, se dará una breve descripción de estas tecnologías.



2.4.3.2.1 Proceso catalítico de crudo pesado y residuos en Reactor de Lecho Fijo.

Los reactores de lecho fijo (RLF) son los sistemas de reactores comerciales más utilizados en las operaciones de hidrot ratamiento. La razón es que son fáciles y simples de operar. En estos reactores, una alimentación líquida fluye de la parte superior a la parte inferior del reactor a través del catalizador. El gas de hidrógeno pasa en co-corriente a través del lecho. Dependiendo de las impurezas, principalmente metales, se pueden empacar con dos y tres tipos de catalizadores. En tal sistema, un catalizador que tiene una tolerancia elevada a metales se coloca en la parte inicial del reactor, mientras que el segundo y tercer catalizador presenta una mayor actividad hacia desulfuración. Es un sistema que puede operar hasta un año [29]. Otra solución al envenenamiento es la protección de RLF y procesos posteriores con el llamado “reactor guardia”, con el fin de minimizar la deposición de coque y metales.

2.4.3.2.2 Proceso catalítico de crudo pesado y residuos en Reactor de Lecho Móvil.

En un reactor de lecho móvil (RLM) el catalizador fresco entra en la parte superior y baja por gravedad a la parte inferior. El diseño especial dentro del reactor asegura que el catalizador descienda de forma de flujo pistón. A medida que la reacción avanza, el catalizador se va desactivando gradualmente hasta abandonar el reactor totalmente envenenado, esto mientras la alimentación de crudo va descendiendo en co-corriente a través del reactor (la velocidad del catalizador es lenta comparada con la alimentación). Cribas especiales separan el catalizador de los fluidos de proceso antes de dejar el reactor [30]. El catalizador se puede sustituir fácilmente de forma continua o discontinua generalmente una o dos veces por semana, sin interrumpir la operación al menos por un año. Este catalizador, además, es bastante tolerante a metales y otros contaminantes [28]. Ejemplos de este tipo de reactores son los llamados Hyvahl y Bunker.

2.4.3.2.3 Proceso catalítico de crudo pesado y residuos en Reactor de Lecho en Ebullición.

Al igual que los RLM, los reactores de lecho en ebullición (RLE) son capaces de manejar alimentaciones pesadas con grandes cantidades de metales y asfaltenos, así como residuo de vacío. En general, existen dos diferentes RLE, los cuales son similares en concepto, pero diferentes en detalles mecánicos, estos son H-Oil y LC-Fining [31].

La tecnología de RLE consiste en un sistema trifásico: gas, líquido y sólido (catalizador), en donde se alimenta la carga pesada e hidrogeno por la parte de abajo del reactor a través de un distribuidor, expandiendo y mezclando uniformemente con el catalizador que es alimentado en la cima del reactor (fluidización). Después, los productos son divididos: una parte es retirada y la otra recirculada, a través de una bomba en ebullición para mantener el reactor prácticamente en condiciones isoterma s, de esta manera no hay necesidad de enfriamiento dentro del reactor. La recirculación del líquido puede ser ajustada variando la velocidad de la bomba en ebullición, en el cual, a gran cantidad de reciclo, provoca que el reactor se comporte como un reactor continuo de tanque agitado. Finalmente, el



catalizador gastado es retirado por el fondo, minimizando el taponamiento y por tanto, los problemas de caída de presión.

2.4.3.2.4 Proceso catalítico de crudo pesado y residuos en Reactor en Fase Slurry.

Un reactor en fase slurry (RFS) es poco usado en hidroprocesamiento, sin embargo, en la última década ha sido objeto de estudio en centros industriales de investigación, dada la baja calidad de crudos. Esta tecnología se está perfilando para convertirse en proceso comercial, pues, es capaz de hidroprocesar alimentaciones con gran cantidad de metales y obtener de esta, productos de bajo punto de ebullición. En la operación RFS, se logra un íntimo contacto entre el crudo o residuo con el catalizador, además de operar con menor grado de reciclo que RLE. A diferencia de RLF y RLE, se usa un catalizador finamente disperso (puede ser un aditivo o un precursor), el cual, es mezclado con los reactivos antes de entrar al reactor y son sometidos a una presión de hidrogeno, en donde fluyen rápidamente en forma de burbujas. Se ha reportado que las partículas suspendidas sirven como un sitio de depósito para pequeñas cantidades de coque, de manera que paredes, válvulas e intercambiadores de calor se mantengan limpias y asegurar buena operatividad [26]

RFS tienen ventajas que son importantes mencionar, entre ellas están:

- No se tiene equipamiento interno dentro del reactor.
- La mezcla solido-liquido se comporta como una fase homogénea debido al pequeño tamaño del catalizador.
- Dado que las partículas de catalizador son de tamaño pequeño y el catalizador está bien disperso (comparado con catalizadores de otros reactores), resulta en distancias más pequeñas entre partículas y menor tiempo para el reactante encontrar un sitio activo. Mejora la transferencia de masa.
- El uso de catalizadores dispersos selectos dentro de la alimentación inhibe la formación de coque.
- La pseudo fase homogénea de RFS provee operación térmica estable.
- La conversión de residuo es alta, generalmente 90% (a veces se alcanzan hasta 95% y muy cerca del 100%). Estas conversiones pueden ser obtenidas con espacio-velocidad mucho más grandes que las usadas en RLF, RLM y RLE.

Sin embargo, la efectividad de este proceso es altamente dependiente de la selección del catalizador. Una baja actividad generara grandes cantidades de coque, resultando en problemas de proceso. Dos aspectos importantes que deben tener estos catalizadores son: grandes áreas superficiales y partículas pequeñas (del orden de micras).

Como se mencionó anteriormente, los procesos catalíticos son selectivos y alcanzan mayores rendimientos que los procesos térmicos; sin embargo, los costos de inversión y



operación son una limitante. Esto se puede observar en la Figura 2.6, los costos por barril de tecnologías térmicas cuestan menos de la mitad que las catalíticas. Los tratamientos térmicos tienen la desventaja de requerir otro tratamiento subsecuente, dadas las altas concentraciones de contaminantes.

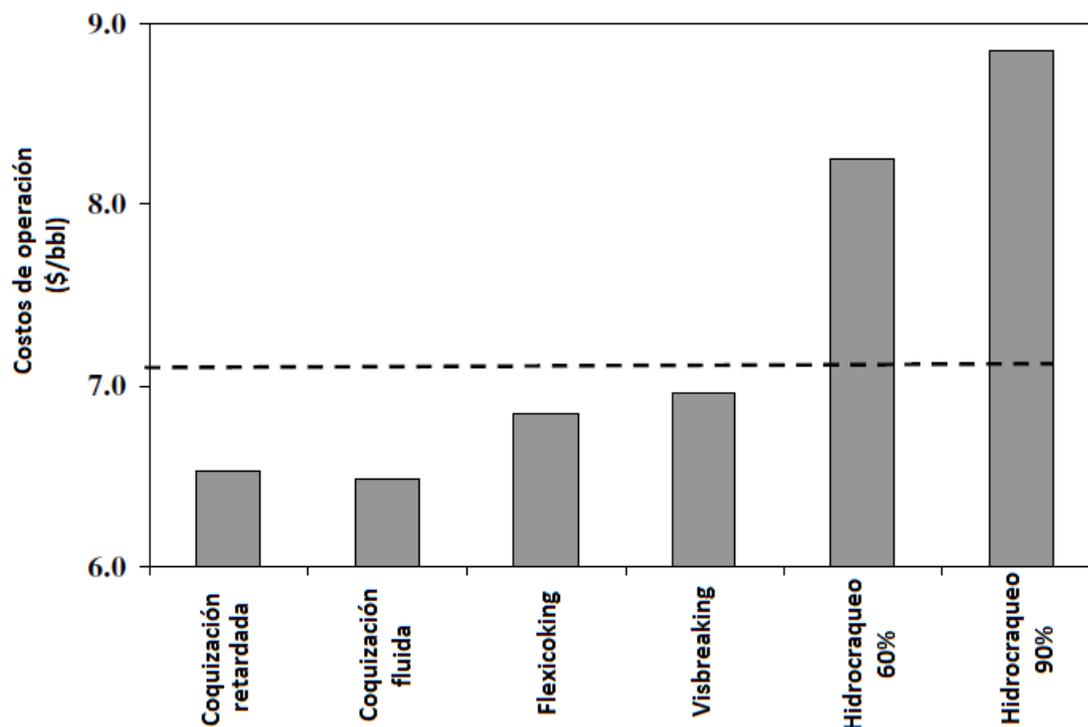


Figura 2.6. Costos de operación de algunos procesos [18].

A causa de una menor inversión, los procesos térmicos continúan siendo los más comunes para la mejora de crudos y residuos, representando el 69 % del total, mientras que el hidropceso representa tan solo el 12%, en su mayoría tecnologías de RLF, Tabla 2.6. Hay que mencionar, además que, dada a la gran demanda de destilados ligeros, se acoplan los beneficios de hidroconversión (adición de hidrogeno) con unidades de visbreaking o coquización (rechazo de carbono).



Tabla 2.6. Tecnologías de procesos para crudo pesado y residuos en el mundo [121].

| Proceso tecnológico | Norte y Sudamérica | Europa y Japón | Otros | Total | % ⁸ |
|----------------------------------|--------------------|----------------|-------|-------|----------------|
| Hidroproceso | | | | | |
| Cama Fija | 12 | 21 | 27 | 60 | 9 |
| Cama en ebullición | 7 | 4 | 1 | 12 | 2 |
| Slurry | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Total de hidroproceso | 20 | 25 | 28 | 73 | 12 |
| Desasfaltado por solvente | 15 | 3 | 6 | 24 | 4 |
| Proceso térmico | 131 | 155 | 147 | 433 | 69 |
| RFCC | 19 | 26 | 57 | 102 | 16 |
| Total | 185 | 209 | 238 | 632 | 100 |

2.5 Importancia de la forma del catalizador dentro de los reactores

Con la creciente necesidad de procesar alimentaciones pesadas y con el objetivo de maximizar el tiempo en operación de los catalizadores, se ha puesto especial atención en las propiedades superficiales (volumen de poro, área superficial, forma y medida de las partículas), pues de estas se obtendrán importantes efectos en actividad, selectividad y respuesta a venenos, los cuales son provocados por el tiempo y la manera en que los hidrocarburos son transportados dentro y fuera de los intersticios [32]. Se ha observado que en la medida que se procesan cargas con altos contenidos de resinas, asfaltenos y metales, las propiedades superficiales comienzan a tomar gran importancia (pues de estas dependerá su tolerancia), mientras que la composición química del catalizador comienza a carecer de ella [33]. Existen dos propiedades principales que están relacionadas con la desactivación del catalizador y presentan distintos efectos:

1. Área superficial: Una alta actividad catalítica está relacionada con una gran dispersión de sitios activos, por lo que un incremento en área generará catalizadores con alta actividad, sin embargo, serán desactivados con mayor rapidez [34,35,36].
2. Diámetro de poro y/o volumen de poro: Controla la difusión de moléculas hacia sitios catalíticos, por lo que un sistema poroso estrecho dificulta el transporte de reactantes y eventualmente se tapaná.

Es por ello que debe existir un balance óptimo de superficie y diámetro de poro basándose en el tipo de alimentación [37,38]; por ejemplo, en la Figura 2.7, se observa que para alimentaciones pesadas, la estabilidad catalítica se mejora con el uso de macroporos, ya

⁸ Unidades operando en Marzo del 2003



que se mantienen accesibles a grandes moléculas (incluso después del depósito de metales), sin embargo, el área superficial resulta afectada y en consecuencia la actividad [37].

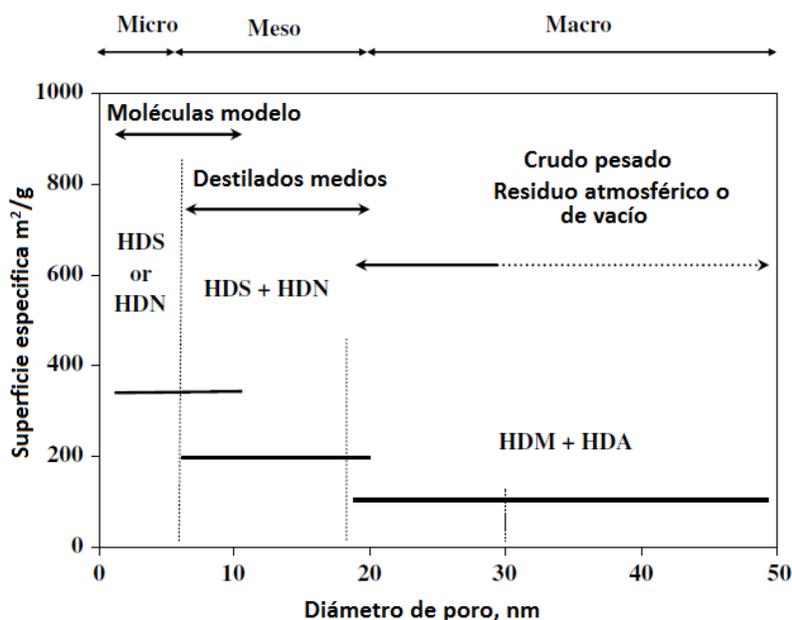


Figura 2.7. Efecto del diámetro de poro y área superficial en actividad catalítica de hidrotratamiento [37]

Otro factor importante a ser considerado es el tamaño de partícula, ya que de este depende la difusión y la hidrodinámica dentro del reactor. Por un lado, la difusión se favorece con pequeños tamaños de partícula, ya que el recorrido que toma a los reactantes llegar a los sitios activos es menor (aumenta el módulo de Thiele) [39]. Por otro lado, la caída de presión se incrementará con la disminución del tamaño de partícula.

Esta es la razón por la que se combinan los procesos en una, dos o tres etapas (como se mencionó previamente en el apartado 2.4.3), con la finalidad de maximizar el tiempo de vida de los catalizadores, evitando costos de operación por inestabilidad y paros frecuentes. Sin embargo, estos problemas pueden ser parcialmente minimizados con el uso de reactores slurry ya que permite el acercamiento de grandes moléculas a los sitios activos, en vez de tapar los poros para producir coque.



2.6 Reacciones implicadas en el mejoramiento del crudo

Dada la composición de crudos pesados o de residuo y su composición, se requiere someter este tipo de cargas a procesos de mejoramiento en donde los objetivos principales son: hidrodeseintegrar moléculas pesadas de alto peso molecular hacia otras más ligeras, aumentar relación H/C y remover heteroátomos a niveles aceptables. Durante este proceso, se presentan diversas reacciones simultáneamente a diferentes velocidades y decrecen, generalmente, en el siguiente orden: HDS > HDN > saturación de olefinas > saturación de aromáticos. Para lograr el mejoramiento, es necesario someter el crudo pesado o residuo atmosférico a un número indeterminado de diferentes reacciones en condiciones termodinámicas favorables, algunas de ellas son térmicas y algunas son catalíticas. A continuación, se explicara lo que ocurre en cuanto a las reacciones químicas principales.

2.6.1 Craqueo térmico

Las reacciones térmicas ocurren espontáneamente en mezclas orgánicas con o sin presencia de algún catalizador, tienen una magna importancia; ya que de ellas se originan los productos ligeros, tales como, gas natural y compuestos más volátiles que la gasolina. En este tipo de reacciones se da el rompimiento homolítico de enlaces C-C, C-S, C-O y C-N, las cuales, tienen distintas energías de disociación que definirán la distribución de productos, Tabla 2.7 [40]. Las reacciones térmicas son termodinámicamente favorecidas a altas temperaturas ya que son reacciones endotérmicas.

Tabla 2.7. Energía de disociación de enlace [40].

| Enlace químico | Energía (Kcal/mol) |
|-------------------------|---------------------------|
| C-C | 83 |
| C=C | 146 |
| C≡C | 200 |
| C-H | 100 |
| C-H (aromáticos) | 110.5 |
| C-S | 65 |
| C-O | 86 |
| O-H | 111 |
| S-H | 81 |
| S-S | 54 |
| C-N | 73 |
| N-H | 93 |

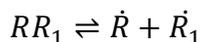


Se puede observar en la Tabla 2.7, que las energías de enlace para todos los compuestos presentan valores cercanos, excepto para los que tienen doble y triple enlace, así como anillo aromático, indicando que estas rupturas se darán difícilmente. Se piensa que la ruptura de enlaces C-C para generar radicales libres será mayoritaria: los enlaces débiles C-C de cadenas alifáticas son los más propensos a romperse, los enlaces C-C de naftenos pueden craquearse durante el proceso, aunque en menor grado y los enlaces C-C de compuestos aromáticos son estabilizados por resonancia electrónica, y por tanto, aún menos propensos a reaccionar por vía térmica.

Por otra parte, en los análisis de datos realizado por S. Raseev [41] se ha observado que la energía de enlaces C-C en n-alcanos decrece al moverse hacia el centro de la molécula, además de que la energía de disociación de un carbono cuaternario es menor que la de un terciario, secundario y primario. Todas estas transformaciones implicadas proceden por activación térmica y se llevan a cabo de acuerdo con las siguientes etapas:

2.6.1.1 Iniciación

Fenómeno químico inicial, consiste en la homólisis de un hidrocarburo para generar dos radicales libres

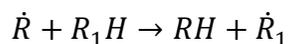


2.6.1.2 Propagación

Varios tipos de reacciones pueden llevarse a cabo, a continuación se mostraran las más representativas

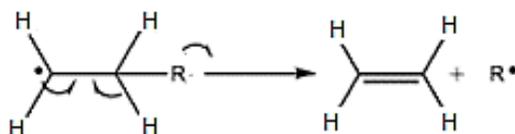
2.6.1.2.1 Transferencia del radical H

Los radicales libres creados previamente pueden activar las moléculas circundantes a través de la transferencia de un radical H. Esta es la reacción más rápida para transferir un radical de una molécula a otra.



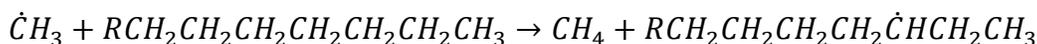
2.6.1.2.2 Descomposición

Esta reacción se lleva a cabo por el mecanismo escisión- β , en donde se obtiene un nuevo radical libre primario, reducido en dos átomos de carbono y una olefina (etileno) [42].

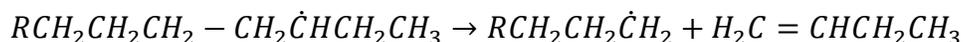




El nuevo radical libre formado puede continuar reaccionando mediante el mismo mecanismo hasta formar el radical metilo, entonces, este abstraerá un radical hidrogeno de otro hidrocarburo, el cual, producirá un radical secundario y metano.



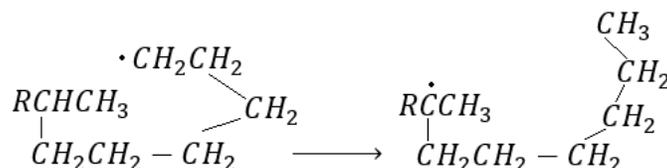
Este radical formado, puede someterse nuevamente a escisión- β , produciendo una α -olefina y un radical libre primario



La repetición de estas reacciones lleva a la formación de grandes cantidades de etileno y pequeñas cantidades de metano a partir de las α -olefinas.

2.6.1.2.3 Isomerización

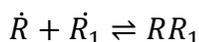
La isomerización y ciclación pueden llevarse a cabo dependiendo del tipo de radical involucrado y la configuración del hidrocarburo; los radicales libres no isomerizan de un grupo alquilo a otro, o cambian de un centro a un carbono vecino de la cadena. En cambio, un radical primario de cadena larga puede enrollarse sobre sí mismo y remover un radical hidrogeno de una posición secundaria o terciaria, ya que un radical primario es menos estable que un secundario o terciario:



La isomerización solo se da en moléculas de cadena larga, mayor a 5 átomos de carbono, debido a la gran energía de activación que se requiere; esta energía es más grande que las reacciones de descomposición o reacciones de sustitución.

2.6.1.3 Terminación

La terminación se presenta si dos radicales libres se combinan para formar un enlace. Esta reacción sucede infrecuentemente debido a que los radicales libres están presentes en bajas concentraciones y están involucrados todos los SARA.





2.6.2 Craqueo catalítico

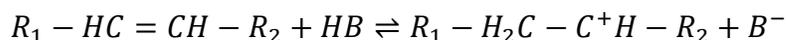
El término craqueo catalítico o cracking catalítico consiste en la descomposición térmica de los componentes del crudo en presencia de un catalizador. A diferencia del craqueo térmico, en donde las especies activas que controlan las reacciones son los radicales libres, en craqueo catalítico las especies activas son carbocationes⁹ que se forman sobre sitios ácidos del catalizador, los cuales, se producen por distintas rutas de reacción que se explicaran a continuación.

2.6.2.1 Formación de carbocationes

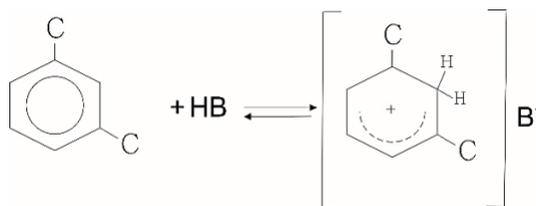
En general, existen cuatro maneras de formar un carbocatión, son creados generalmente sobre la superficie de un catalizador ácido: Al_2O_3 , TiO_2 , aluminosilicatos (zeolitas), SiO_2/MgO , silicagel, fosfatos como AlPO_4 y algunas arcillas después de someterlas a un tratamiento químico.

2.6.2.1.1 Adición de un catión

Esta reacción ocurre cuando se adiciona un catión a una molécula insaturada para formar un ion carbenio. Tal reacción ocurre durante la adsorción de un alqueno sobre un sitio catalítico ácido de Brönsted (el ion formado permanece adsorbido sobre el sitio ácido):



Tal interacción puede llevarse a cabo también con una molécula aromática:

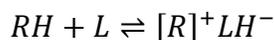


En este caso la carga eléctrica está deslocalizada y distribuida en toda la molécula aromática.

2.6.2.1.2 Extracción de hidruro

En este caso, la generación de iones carbenio se da por medio de la extracción de un ion hidruro provocado por un sitio ácido de Lewis. La reacción se puede ilustrar:

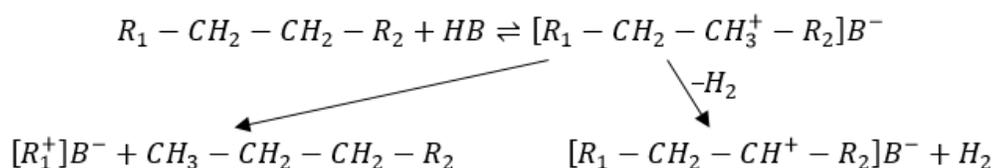
⁹ Según la nomenclatura de la IUPAC, los iones CH_3^+ son llamados iones carbenio, mientras que las especies CH_5^+ son llamadas iones carbonio. El término carbocation comprende ambas especies y en general todas las especies que tienen una carga positiva.



en donde ion carbenio permanece adsorbido en el sitio activo.

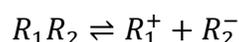
2.6.2.1.3 Formación intermedia de iones carbonio

Se supone que la reacción se lleva a cabo por la formación intermedia de iones carbonio (C⁺ penta-coordinado), la cual, se divide para producir alquenos más pequeños e iones carbenio (C⁺ tri-coordinado). Como una ruta alternativa, los iones carbonio se pueden convertir en iones carbenio por la pérdida de una molécula de hidrógeno.



2.6.2.1.4 Descomposición heterolítica

Es una reacción análoga a la iniciación de craqueo térmico, en donde se divide la molécula en dos radicales. La diferencia radica en que una especie capta ambos electrones por lo que son fragmentos con cargas opuestas:



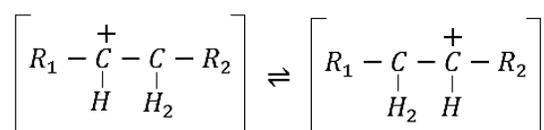
Esta reacción se lleva a cabo en procesos de fase líquida; aparentemente no se lleva a cabo en craqueo catalítico en donde se forman los carbocationes como resultado de la adsorción sobre un sitio ácido.

2.6.2.2 Reacciones con carbocationes

Los iones carbenio adsorbidos sobre los sitios activos del catalizador pueden iniciar varios tipos de reacciones, a continuación, se explicaran las principales.

2.6.2.2.1 Isomerización de la carga

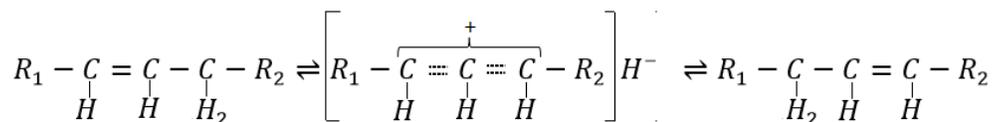
La isomerización de la carga puede ser ejemplificada por la siguiente reacción, en donde la migración de la carga es en sentido contrario a un átomo de hidrogeno:





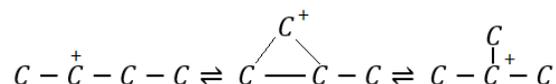
2.6.2.2.2 Isomerización de enlace C=C

De manera similar a la transferencia de carga, se da la transferencia del doble enlace C=C en una olefina, provocada por la migración de un átomo de hidrogeno:



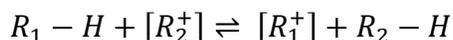
2.6.2.2.3 Isomerización de la cadena

La isomerización de la cadena implica la conversión de un ion secundario en uno terciario. Para hidrocarburos con 6 átomos de carbono o más se da la migración de un grupo metilo a lo largo de la cadena. El mecanismo más aceptado involucra la formación del ion intermediario ciclopropil, el cual, es mostrado a continuación [43]:



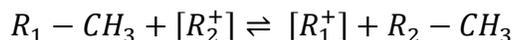
2.6.2.2.4 Transferencia de ion hidruro

Esta reacción es de magna importancia ya que es la responsable del proceso reacción en cadena. Inicia cuando un ion es adsorbido sobre el sitio activo e interacciona con una molécula de la fase líquida/gaseosa o bien con una que esta físicamente adsorbida, se extrae un ion hidruro de esta y escapa a la fase gas/líquido. El sitio activo retiene un ion de la molécula que perdió el ion hidruro.



2.6.2.2.5 Transferencia de grupo alquilo

De manera similar a la transferencia de hidruro, es posible transferir un grupo alquilo a la molécula adsorbida. Se expresa mediante la siguiente reacción:



2.6.2.2.5 Ruptura de enlace C-C

Al igual que en la descomposición térmica, los iones carbenio pueden sufrir la ruptura de enlace C-C en posición β, en donde el átomo de carbón lleva la carga eléctrica. La principal diferencia entre ambas es el valor de la energía de formación de iones carbenio y las debidas

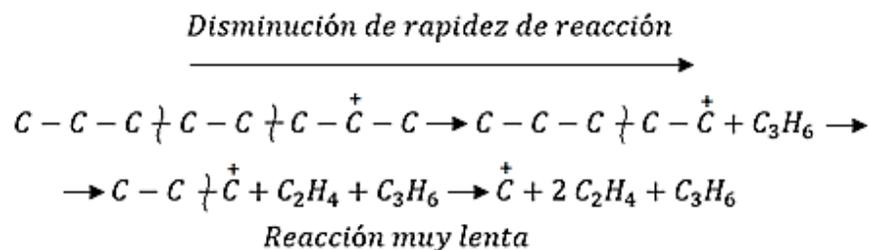


a los radicales. Esta diferencia tendrá impacto en la distribución de los productos de reacción, veamos porqué:

Tabla 2.8. Energías de formación de radicales libres y carbocationes [45].

| Radical libre | Energía de formación (kJ/mol) | Carbocation | Energía de formación (kJ/mol) |
|--|-------------------------------|---|-------------------------------|
| $\cdot\text{CH}_3$ | 431 | CH_3^+ | 1097 |
| $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_3$ | 410 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ | 955 |
| $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ | 398 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$ | 917 |
| $\text{CH}_3\cdot\text{CH-CH}_3$ | 394 | $\text{CH}_3\text{-CH}^+\text{-CH}_3$ | 833 |
| $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ | 394 | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$ | 883 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot$ | 322 | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$ | 930 |
| $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ | 427 | C_6H_5^+ | 1202 |
| | | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$ | 883 |
| | | $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}^+\text{-CH}_3$ | 812 |
| | | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_2^+$ | 800 |
| | | $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}^+\text{-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$ | 600 |

Como se puede observar en la Tabla 2.8, la energía de formación para los iones metilo y etilo son grandes comparados con moléculas de mayor número de carbonos, esto provoca una considerable disminución en la rapidez de reacción del mecanismo escisión- β y una baja producción de iones metilo y etilo; por lo que se obtendrá una mayor razón de $(C3+C4)/(C1+C2)$ en comparación con craqueo térmico. A continuación, se muestra el ejemplo del sec-octil a manera de ilustración:



En la misma tabla se puede observar que el calor de formación de ion metilo es 180 kJ/mol más grande que la del ion propilo, por lo que la última escisión- β no se llevará a cabo o tendrá una rapidez muy baja, en cambio, este mismo ion propilo al liberar 84 kJ/mol sufrirá una isomerización de carga.



asfaltenos. En los próximos apartados se hará una breve reseña de la forma en estos reaccionan en presencia de catalizador.

2.6.3.1 Saturados

La reactividad de compuestos saturados sigue el mecanismo ruptura del enlace C-C, el cual fue explicado anteriormente. A continuación, se presenta un ejemplo típico del mecanismo de reacción [45,46]:

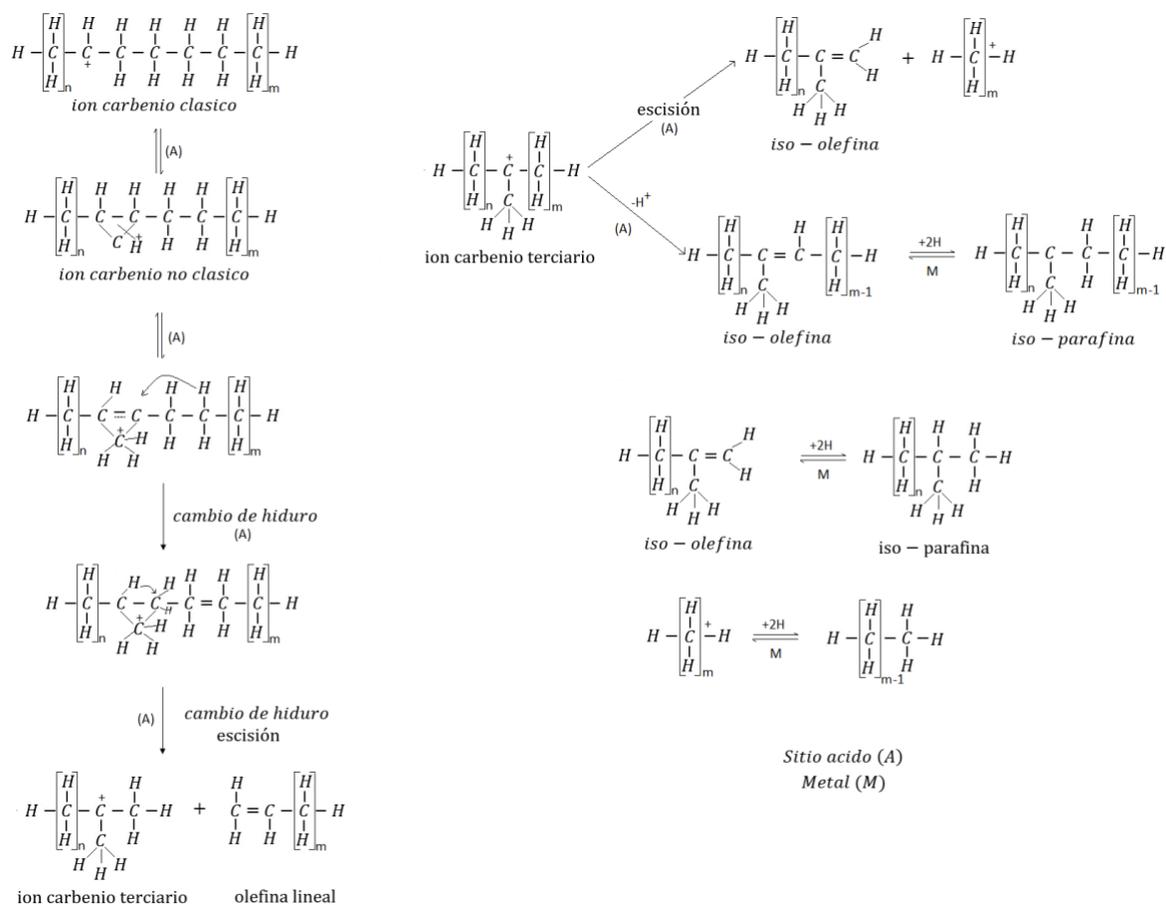


Figura 2.8. Mecanismo de craqueo catalítico en compuestos saturados

2.6.3.2 Alquenos

Los alquenos al ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador (sitios de Brönsted) y captar un protón para formar iones carbenio, tendera a reaccionar a mayor velocidad y más fácilmente que los alcanos, siguiendo el mismo mecanismo mostrado anteriormente. Estos pueden interactuar con otros alquenos en fase vapor o los que están físicamente adsorbidos sobre la superficie catalítica, generando moléculas con alto peso molecular. Se cree que los alquenos son participes en la ciclación, aromatización y formación de coque.



2.6.3.3 Naftenos

Las principales reacciones de cicloalcanos o naftenos sobre catalizadores bifuncionales para hidrocrqueo son la isomerización de cadena e hidrocrqueo, similar a las observadas en n-parafinas. La diferencia más importante entre iones carbenio de parafinas y naftenos es la dificultad de romper el anillo, solo bajo condiciones severas la escisión- β ocurre. Se cree que el ion carbenio tiene la tendencia de regresar a la forma cíclica, tal y como se muestra en la Figura 2.9 [47].

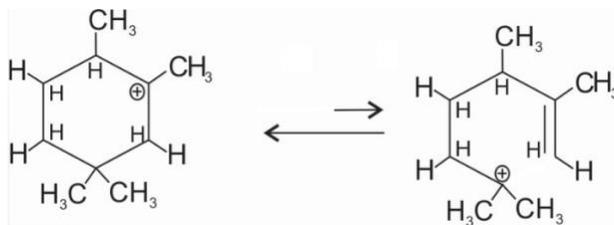


Figura 2.9. Equilibrio ciclación-desciclación

Estudios han mostrado que durante la reacción de naftenos se produce hidrógeno, sugiriendo que una parte de la alimentación reacciona para formar aromáticos y en concomitancia con alquenos, formación de coque¹⁰ [48].

2.6.3.4 Aromáticos

Los alquil-aromáticos principalmente sufren rompimiento de cadenas laterales, también pueden isomerizarse por la migración de grupos metilo, desalquilarse o ciclarse. Alquil-bencenos con tres o cuatro átomos de carbono brindan productos relativamente simples, mientras que aquellos con cadenas más grandes producen una mezcla compleja de compuestos. Por otro lado, los anillos aromáticos son altamente estables. A condiciones de hidrocrqueo (400°C y 1000 Psi) una parte de ellos sufren rompimiento de anillo para obtener naftenos e hidroaromáticos. Según Morrison y Boyd (1973) entre más anillos en un grupo aromático, se favorece termodinámicamente la reacción de hidrogenación, por lo que anillos de benceno serán los menos reactivos. Esto es atribuido a la alta estabilidad del benceno debida a su mayor energía de resonancia [49], sin embargo, estos también participan en reacciones de condensación para formar coque [46].

2.6.3.5 Resinas y asfaltenos

Si bien las resinas y los asfaltenos son estructuras similares, la principal diferencia entre ellas es que las resinas tienen un menor peso molecular. Durante su conversión, ambas producirán destilados medios y sufrirán reacciones de condensación. La principal diferencia radicará en que las resinas son precursoras de asfaltenos y los asfaltenos de coque. El

¹⁰ Reacciones de aromatización son favorecidas al disminuir la presión de hidrogeno



esquema de reacción de estas moléculas es bastante complejo ya que es una combinación de reacciones térmicas y catalíticas. Savage et al. [50] propuso el esquema de reacción mostrado en la Figura 2.10¹¹. Según los autores, la primera etapa es la ruptura de cadenas alquílicas laterales del asfalto (A), esta descomposición producirá maltenos (M), gases (G) y el producto del asfalto que reaccionó (A*). Después de la reacción, la relación H/C, S/C disminuye y se incrementa la relación N/C. Dos rutas son posibles dentro del reactor.

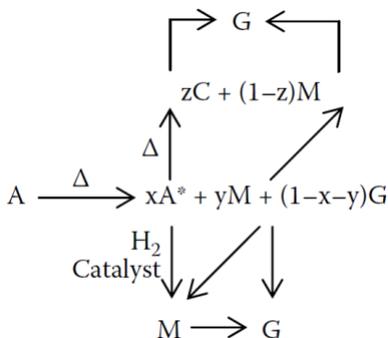


Figura 2.10. Rutas de reacción térmica y catalítica del asfalto [50].

- Si se lleva a cabo una descomposición térmica, los asfaltos que se sometieron a (A*) producen coque (C) y maltenos. Posteriormente, desalquilación de coque y maltenos producirán gases.
- Si el hidrogeno o un donador de hidrogeno está presente, la deshidrogenación de naftenos será limitada y la relación H/C se incrementa. Adicionalmente, si el catalizador es presente, además de la hidrogenación de asfaltos (A*), habrá una disminución de peso molecular, produciendo hidrocarburos ligeros y maltenos. Si la reacción ocurre sobre sitios ácidos, la reacción superficial controlara la velocidad de reacción general [51,52]

Adame et al. [53] afirman que durante la conversión catalítica de (A*) pueden ocurrir reacciones de desmetalización para dar asfaltos más condensados y aromáticos. Menciona que, en ausencia de catalizador, la descomposición de (A*) es gradual y la desmetalización no se favorece ya que no se tiene una efectiva transferencia de hidrogeno.

De lo anteriormente explicado, se puede concluir de manera general que las reacciones de estos compuestos polinucleares generan grandes cantidades de coque sobre el catalizador, que para ser disminuido, se requiere una presión aproximada de 90-150 bar, y así, reducir los efectos negativos ya mencionados [54].

¹¹ Los esquemas de reacción de resinas y asfaltos son similares, por lo que se mostrara solamente el del asfalto.



2.6.4 Reacciones de heteroátomos

Dentro de la compleja conversión de los pseudocomponentes del petróleo se encuentran, además, los heteroátomos: compuestos que contienen nitrógeno y/o oxígeno y/o azufre y/o metales, unidos dentro de una estructura molecular. Estos compuestos se encuentran tanto en cortes ligeros como en pesados, y los más refractarios en fracciones con alto punto de ebullición y de carácter polar. Estos heteroátomos, al igual que los precursores de coque, causan graves problemas durante su proceso, ya que se adsorben fácilmente tanto en sitios ácidos como metálicos sobre la superficie del catalizador, reduciendo así su actividad. Es por ello que estas especies deben someterse a una rápida hidrogenación para preservar la actividad del catalizador, seguida de hidrodeshidrogenación, hidroisomerización e hidrocrackeo. Dado el impacto que tienen estas moléculas a lo largo de la refinación del petróleo, se hará una breve descripción de sus reacciones más relevantes.

2.6.4.1 Hidrodesulfuración (HDS)

Los compuestos azufrados dentro de crudos pesados tienen diferentes grados de reactividad: las cadenas alifáticas son convertidas rápidamente por reacciones térmicas, mientras que los compuestos con anillos aromáticos requieren hidrodesulfuración catalítica. El catalizador brinda dos rutas de reacción que ocurren de manera paralela: hidrogenólisis en donde el rompimiento del enlace es causado por el hidrógeno y la segunda, la hidrogenación del anillo. A manera de ejemplo, en la Figura 2.11 se muestra las rutas de reacción del dibenzotiofeno:

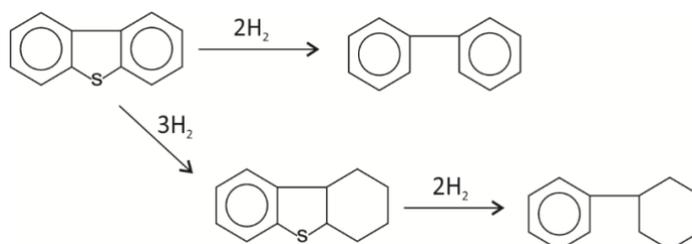


Figura 2.11. Rutas de reacción para dibenzotiofeno [16]

La conversión de estos compuestos depende de la mezcla de reacción, el catalizador y la presión de hidrógeno. De acuerdo a Prins et al (1989), el mecanismo de reacción sobre la superficie catalítica es como se muestra en la Figura 2.12 [55]:

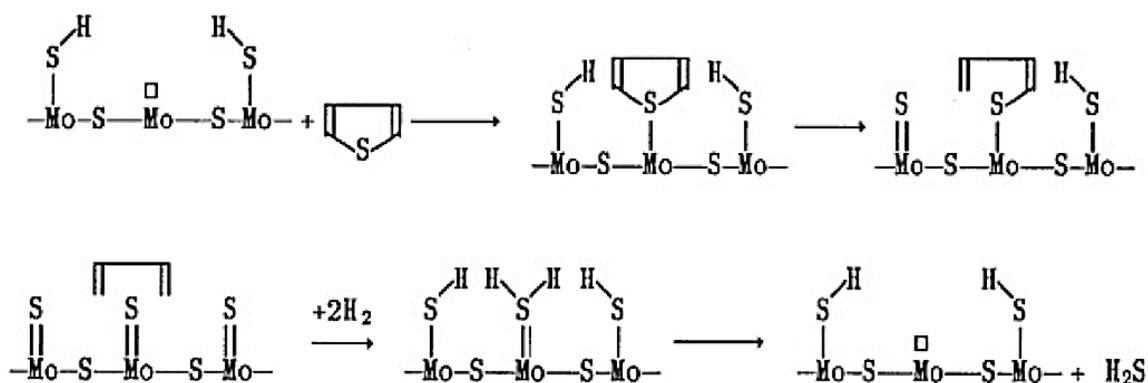


Figura 2.12. Representación de mecanismo de reacción según Prins [55].

En este ciclo catalítico, los sitios activos sobre el molibdeno sirven para anclar la molécula azufrada, hidrogenarla y finalmente convertir a sulfuro de hidrógeno.

2.6.4.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)

En la Tabla 2.1 (pag. 25), se vio que las estructuras heterocíclicas nitrogenadas básicas son poco reactivas y tienen una tendencia a adsorberse fuertemente sobre la superficie del catalizador, principalmente los sitios para hidrogenación (mayor acidez) inhibiendo la actividad para cualquier tipo de reacción HDS, HDO, HDM. A diferencia de HDS, HDN requiere de un catalizador por naturaleza y únicamente sigue la ruta de hidrogenación (genera un intermediario), por esta razón las reacciones HDN son más sensibles a la presión parcial de hidrogeno que HDS [16].

En cuanto al mecanismo de reacción, varios estudios sugieren que, durante la conversión de moléculas aromáticas nitrogenadas, primeramente se hidrogena un anillo, en donde un enlace fuerte y resonante (C-N) es transformado en un enlace alifático más débil (alquilaminas). Posteriormente la remoción de nitrógeno se lleva a cabo por sustitución nucleofílica y eliminación H de Hofmann. A manera de ejemplo sobre lo mencionado, en la Figura 2.13 se muestra el mecanismo de quinolina, compuestos representativo en crudos que desactiva catalizadores:

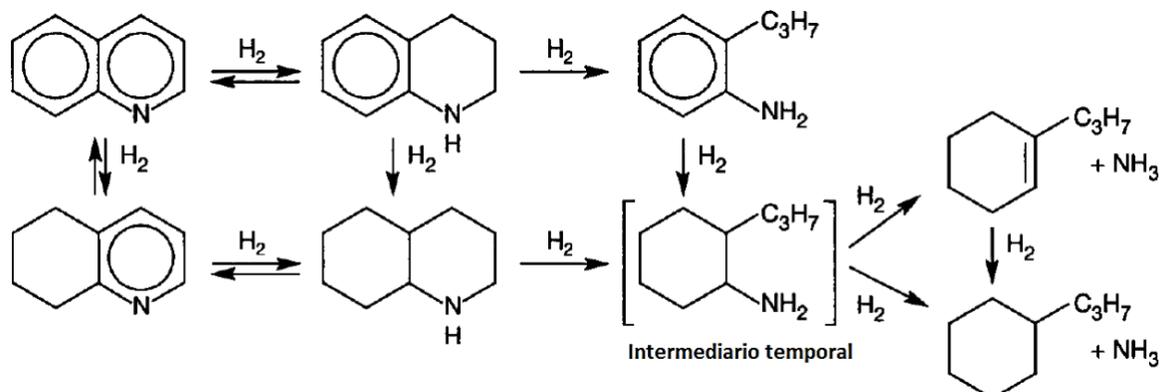


Figura 2.13. HDN sugerido para la quinolina [16]

Por otro lado, Satterfield et al., 1985, encontró que el sulfuro de hidrogeno que se libera en las reacciones HDS y el agua que se libera en reacciones HDO, promueven de manera sinérgica las reacciones HDN de compuestos nitrogenados básicos, probablemente por el incremento de la acidez en la superficie catalítica. [56].

2.6.4.3 Hidrodesmetalización (HDM)

La eliminación de metales es absolutamente necesaria. Este tipo de reacciones son termocatalíticas y provienen en su mayoría de resinas y asfaltenos en forma de porfirinas¹². Estos complejos metálicos reaccionan de manera irreversible para formar principalmente depósitos metálicos de V_3S_4 y Ni_3S_2 , los cuales poseen una actividad catalítica menor que MoS_2 . En la medida que los metales se depositan sobre la superficie del catalizador, comienzan a tapar poros y eventualmente contribuyen en reacciones de coquización por desactivación catalítica. Dependiendo de la estructura del catalizador, el taponamiento de poros puede incluso ocurrir a relativamente niveles bajos de deposición metálica ya que los metales principalmente son depositados fuera de las partículas catalíticas [57,58].

Según Rana M.S [59], el mecanismo de hidrodesintegración de porfirinas se mejora con la presencia de sitios ácidos de Brönsted (protón) facilitando la adsorción y transferencia de hidrogeno, dado a que induce una significativa flexibilidad dentro del complejo metal-ligando, por lo que disminuye la estabilidad de la molécula. El mecanismo consta de tres etapas, Figura 2.14:

Etapas I. Adsorción de anillo metal-porfirina en sitios saturados (deslocalización de densidad electrónica)

¹² Los metales que no se encuentran en porfirinas se consideran más reactivos.



Etapa II. Hidrogenación del complejo metálico para formar clorina¹³ (uno de los dobles enlaces de pirrol es hidrogenado)

Etapa III. Hidrogenolisis y desmetalización (rompimiento del enlace metal-N en una vacante anionica o sitio coordinativamente insaturado).

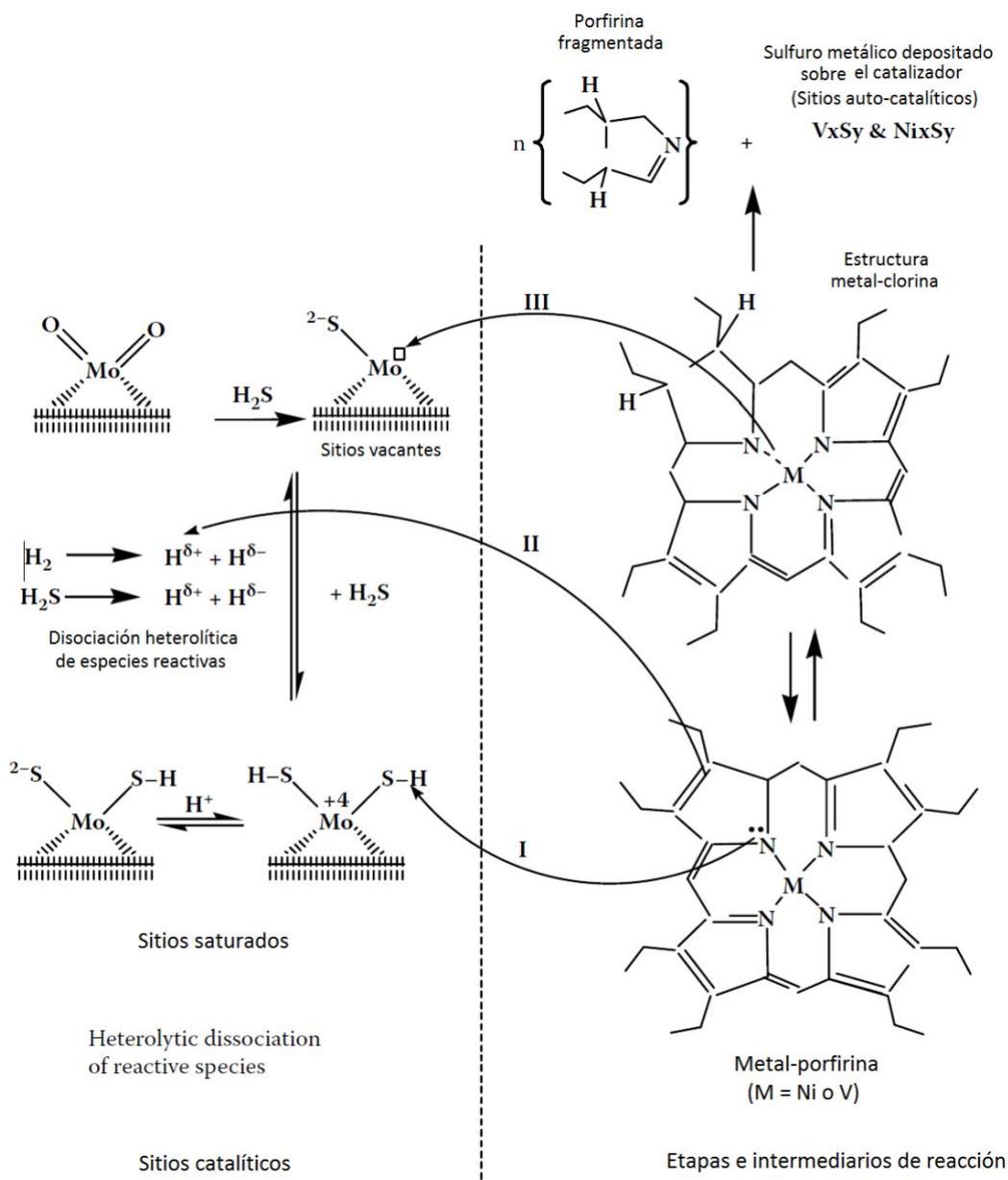


Figura 2.14. Mecanismo de reacción propuesto para HDM en presencia de una alta presión parcial de H₂S [59].

¹³ La hidrogenación del anillo aromático del pirrol se da con relativa sencillez a altas presiones parciales de H₂S, incluso, sin catalizador (Ancheyta et al., 2005b; Furimsky and Massoth, 1999).



2.6.5 Formación de coque

Anteriormente se ha mencionado acerca de la problemática y consecuencias que tiene la formación de coque durante procesos de refinación sin llegar a definirlo con precisión. En este apartado se definirá y se mencionaran brevemente los principales mecanismos de formación que ocurren de manera simultánea: de reacciones térmicas que implican radicales libres (conducen a reacciones de condensación) y catalíticas (deshidrogenación promovida por el catalizador a temperaturas altas sobre sitios ácidos) [60].

El coque se forma gradualmente en casi todas las reacciones relacionadas con hidrocarburos, en donde son creadas diversas especies químicas con gran variedad de estructuras, todas ellas comparten la característica de poseer una relación baja H/C y ser insolubles en cualquier tipo de disolvente, siendo este, un producto indeseable de bajo valor agregado.

La formación de coque depende principalmente de tres factores:

2.6.5.1 Composición de alimentación

La formación de coque es consecuencia de la rápida adsorción de heteroátomos sobre sitios activos y la condensación de asfaltenos principalmente. Sin embargo, no solo ellos forman coque, también lo hacen resinas, aromáticos, saturados y volátiles. La diferencia radica en la rapidez de formación. En el caso de los saturados, por ejemplo, necesitan ser convertidos a varios productos antes de formar coque, Figura 2.15. Speight, 2004 [13], observó que las resinas y asfaltenos pueden producir del 25 al 65% en peso del coque o incluso más. Los asfaltenos por si mismos pueden producir de 35 a 65% de coque cuando la descomposición es puramente térmica, el resto se forma por compuestos más ligeros. Esta es la razón por lo que la composición de crudos muy importante.

Saturados → Volátiles

Resinas ← Aromáticos → Saturados + Volátiles

Asfaltenos ← Resinas → Aromáticos + Saturados + Volátiles

Coque ← Asfaltenos → Resinas + Aromáticos + Saturados + Volátiles

Figura 2.15. Rutas basadas en la distribución SARA para la formación de coque.

Por otro lado, en estudios realizados por Raseev et al [61], se observó que los alquenos participan muy activamente en la formación de coque durante la hidroconversión, los cuales, primeramente se ciclan para después formar estructuras aromáticas, siendo estas semillas precursoras de coque.



2.6.5.2 Catalizador utilizado

Khorasheh et al. detectaron ciertas características importantes dentro de la gran variedad de catalizadores que existen [62]:

- Un incremento en la razón función metálica/función acida, incrementa el contenido de hidrogeno en depósitos de coque. El coque será disminuido a medida que el catalizador este mejor dispersado.
- El grado de interacción entre el catalizador y los compuestos dentro del crudo disminuye a medida que el peso molecular disminuye (compuestos ligeros no resultan afectados por el catalizador).

2.6.5.3 Condiciones de operación

Durante el procesamiento de crudos, el incremento en la presión de hidrogeno reduce la acumulación de coque por la supresión de reacciones de oligomerización de especies adsorbidas. Por otro lado, las altas temperaturas causan una mayor deposición de coque ya que las reacciones de deshidrogenación son termodinámicamente favorecidas, incluso, con el aumento de temperatura, la adsorción de especies es disminuida, Murray Gray [49]. Adicionalmente, el tiempo de residencia del reactor es otro factor de capital importancia, ya que debe encontrarse en un punto óptimo: tiempos grandes provocan una alta concentración de gases y coque, por el contrario, en tiempos cortos, no se alcanzan conversiones que generen cortes de alto valor agregado.

Estas dos condiciones, altas temperaturas (400-500)°C y tiempos de residencia grandes, provocan que los depósitos de carbón formen estructuras pseudografíticas totalmente insolubles sobre la superficie del catalizador [63], esto fue comprobado mediante difracción de rayos X [64].

Una vez vistos los principales factores principales que influyen en la formación de coque dentro del complejo sistema de hidroproceso, se tratara de explicar con mayor claridad los mecanismos que llevan a su formación¹⁴. Primeramente, se comienza por explicar su formación por vía térmica y catalítica (dada su interacción simultanea), posteriormente se explicara la manera en que el coque una vez formado comienza a precipitar y sedimentar.

¹⁴ Reacciones termo-catalíticas, a pesar de su amplio estudio, no existe aún un esquema que describa la totalidad del proceso, sin embargo, se han identificado algunas reacciones características.



El contenido de cadenas alquílicas laterales que permanecen unidas a un aromático juega un papel importante: aquellas que no contienen, poseen una gran estabilidad térmica y forman menor cantidad de radicales libres (especies requeridas para reacciones de condensación). Por otro lado, aquellas que contienen cadenas alquílica laterales, indudablemente generan cantidades grandes de radicales libres del tipo $\text{Ar}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ o $\text{Ar}-\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, causando más tarde, la condensación de anillos aromáticos [65]. A manera de ejemplo se presenta la reacción del dibencil en la siguiente figura:

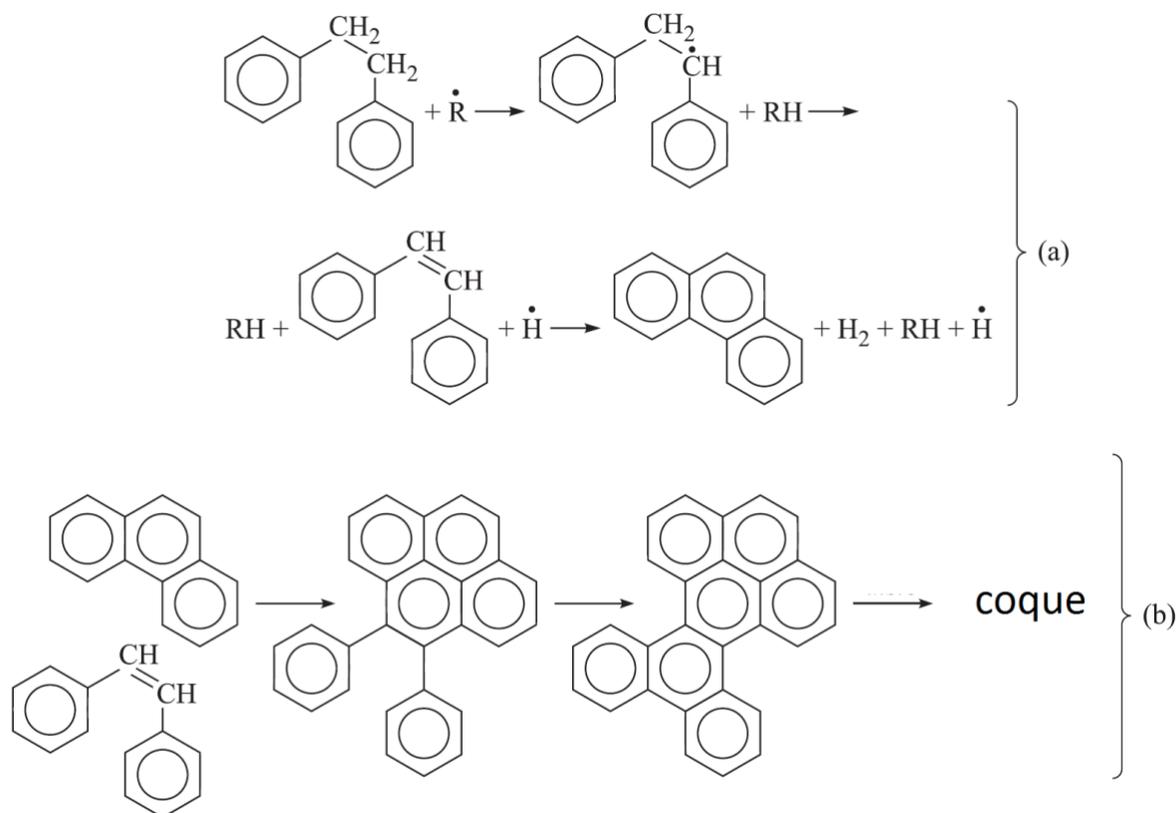


Figura 2.18. Posible esquema de reacción de aromáticos alquilados (dibencil) [41].

Se puede observar en el esquema de reacción anterior, que la regeneración de los radicales libres aseguran la continuación de la reacción en cadena (a), por otro lado en (b) se forman aromáticos de alto peso molecular mediante reacciones de condensación. Este proceso finaliza cuando los radicales de alto peso molecular capturan un hidrogeno, terminando el mecanismo en cadena y deteniendo la tendencia para condensarse y formar coque.



2.6.7 Formación de coque por vía catalítica

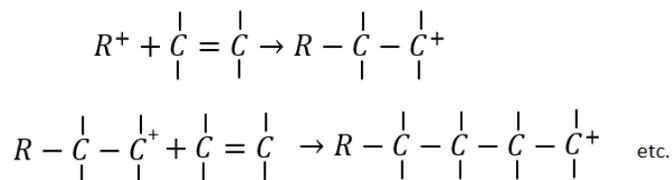
Es una consecuencia de la adsorción¹⁶ de moléculas sobre la superficie catalítica, que al igual que en la conversión vía radicales libres, se llevan cabo reacciones de oligomerización de alquenos, ciclación, aromatización, alquilación y condensación, la diferencia radica en que, en este caso, la reacción es catalizada por carbocationes o sitios ácidos [64,66,67].

Diversos estudios [64] han mostrado que la acidez de los soportes afecta la composición y distribución de coque, propiedad que es relacionada con la estructura porosa: soportes ácidos con poros y cavidades grandes tienen una fuerte tendencia formar coque, por el contrario, soportes con baja acidez y poros estrechos retardan las reacciones que conducen a la formación de coque, provocada por la supresión de iones carbenio y las reacciones de transferencia de hidrógeno.

A continuación, se presentara una breve explicación de las principales reacciones precursoras de coque con presencia de catalizador.

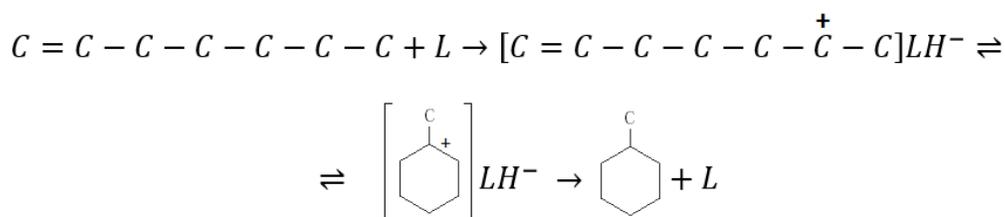
2.6.7.1 Oligimerización

La oligomerización comúnmente se lleva a cabo por la interacción de iones adsorbidos con moléculas insaturadas producidas por reacciones de descomposición.



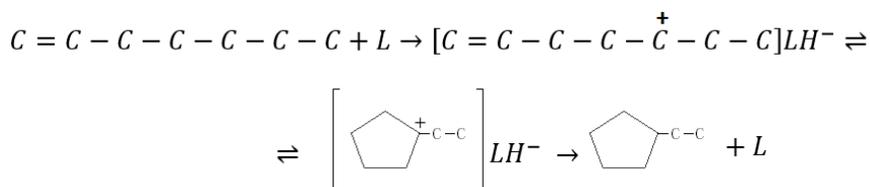
2.6.7.2 Ciclación y formación de hidrocarburos policíclicos

Durante este proceso, generalmente se forman ciclos de cinco y seis átomos de carbono. El mecanismo de reacción de este proceso se muestra a continuación:

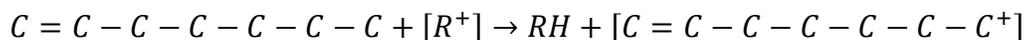


De manera similar, se pueden formar ciclos de cinco carbonos:

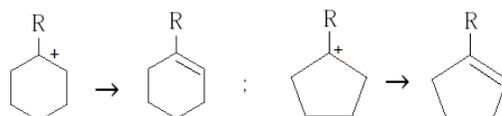
¹⁶ La adsorción es el primer paso del proceso. Crudos pesados y residuos atmosféricos generan mayor cantidad de coque que un equivalente de fracción de gasóleo, debido a que decrece la volatilidad de moléculas reactivas (mayores pesos moleculares), y más aún, cuando contienen heteroátomos, Furimsky, 1979.



Los iones ciclopentil y ciclohexil no solo se forman con la interacción con un ácido de Lewis, también se pueden formar por la transferencia de hidruro:

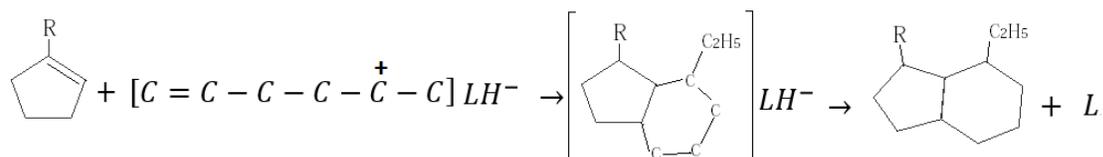
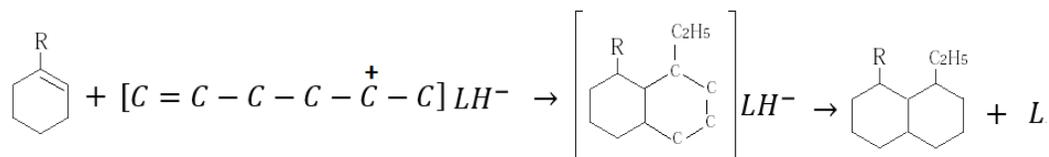


Después de la isomerización de la carga, el alqueno adsorbido puede ciclarse para formar los intermediarios ya mencionados. Estos iones pueden desorberse y producir cicloalquenos:



Los cicloalquenos que se forman de cinco o seis átomos de carbono, fácilmente pueden sufrir isomerización recíproca. Aquellos con seis átomos en el ciclo pueden desproporcionarse para formar cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos, aunque pueden deshidrogenarse directamente [68,69].

Además, los cicloalquenos formados, pueden interactuar con iones alquenilo adsorbidos sobre el catalizador para formar hidrocarburos bicíclicos.



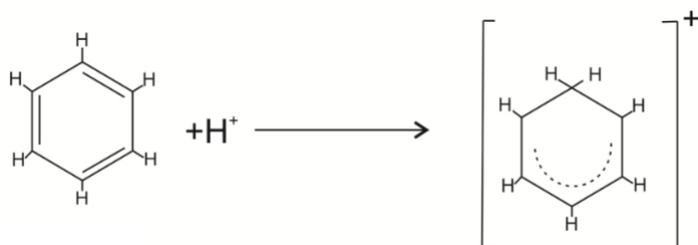


Posteriormente, las reacciones de deshidrogenación se llevan a cabo principalmente en anillos naftenicos, generalmente de seis carbonos¹⁷ mediante el mecanismo mostrado en el apartado anterior. Subsecuentemente se forman hidrocarburos policíclicos condensados e incluso hidroaromáticos. A continuación, se hablara de ello con más detalle.

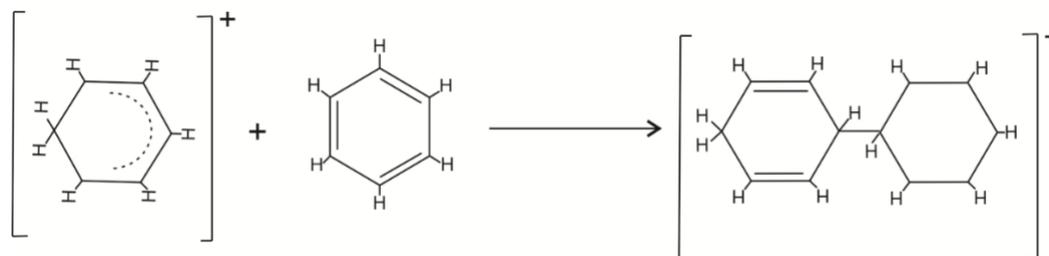
2.6.7.3 Formación de poliaromáticos a partir de benceno

Una vez formados compuestos aromáticos, el enlace a otras moléculas similares es relativamente sencillo. Según los estudios realizados por Gates et al, [42] la formación de poliaromáticos se da a partir del benceno, a través de reacciones de adición de cadena mediante iones carbenio, las cuales, son provocadas por la gran estabilidad de iones aromáticos polinucleares. Se ha observado que las alimentaciones con alto contenido de aromáticos tenían la tendencia a formar mayor cantidad de coque, a diferencia de las alimentaciones con gran contenido de saturados, esto, bajo las mismas condiciones de operación. A continuación, se muestra el esquema de reacción:

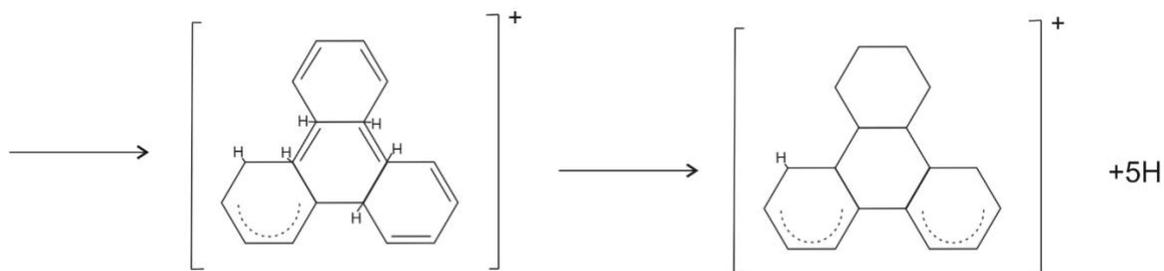
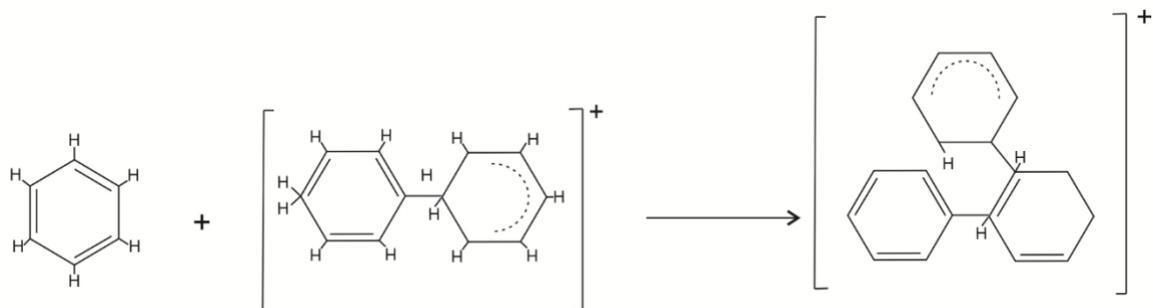
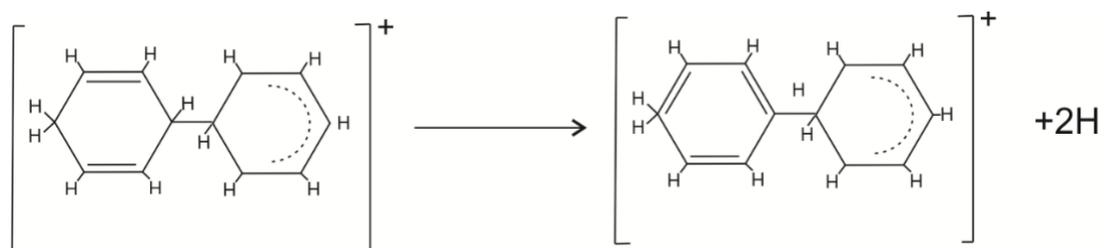
Etapa 1. Iniciación



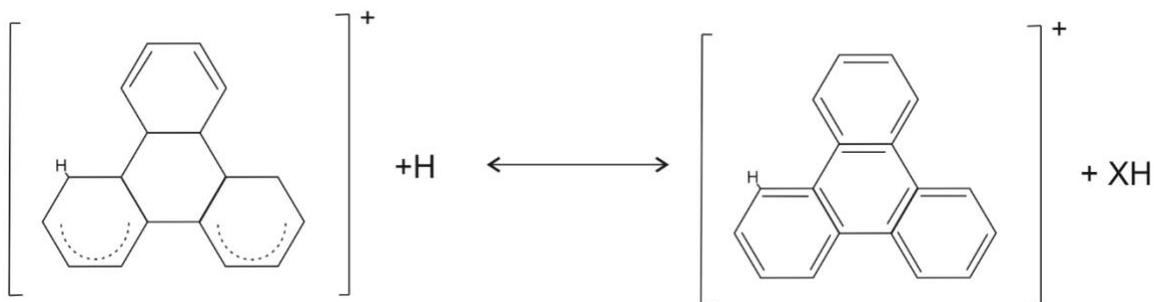
Etapa 2. Propagación



¹⁷ El proceso de aromatización se favorece por el Ni y Va que se encuentra en la superficie catalítica a causa de reacciones HDM.



Etapas 3. Terminación



Además, Gates, observó que los sistemas de anillos condensados (naftaleno, antraceno, etc), mayoritariamente favorecen las reacciones de coquización en comparación con sistemas enlazados (bifenilo, terfenilo, etc). Así mismo, los aromáticos sustituidos con



cadenas alquílicas incrementan la deposición de coque al crecer la longitud de sus cadenas, sin embargo, aromáticos con mayor número de sustituyentes alquilo disminuyen su producción [64].

2.6.8 Estabilidad coloidal, sedimentación y precipitación

Como se mencionó en el apartado 2.2, los asfaltenos se encuentran suspendidos dentro del sistema coloidal. Cada partícula consiste en una o más láminas aromáticas de monómeros de asfalteno con resinas adsorbidas, actuando como tensoactivos para estabilizar la suspensión coloidal. Este sistema, al encontrarse bajo condiciones termodinámicas e hidrodinámicas desfavorables tienden a incrementar sus dimensiones, causando problemas tales como: taponamiento de poros, líneas de flujo y ensuciamiento en instalaciones.

En el año 2015 Zhang et al. realizaron estudios con la finalidad de elucidar la estabilidad de crudos [70]. Ellos establecieron un vínculo entre la coquización (precursor de precipitación), estabilidad coloidal (sedimentación)¹⁸ y propiedades moleculares durante las reacciones térmicas. Definió un parámetro denominado estabilidad coloidal, en donde observó, que durante el período de inducción¹⁹ no se formaba coque; sin embargo, la estabilidad coloidal disminuía. Posterior a este periodo, se notó una rápida producción de coque y un parámetro de estabilidad casi sin cambios, Figura 2.19.

¹⁸ Es importante diferenciar entre precipitación y sedimentación, puesto que puede ser confundida; la precipitación es la formación de una fase sólida en el seno de la fase líquida, mientras que la sedimentación se describe como la formación y crecimiento de una capa del sólido precipitado sobre una superficie. Es decir, la precipitación, aunque sea precursora de la sedimentación, no asegura necesariamente la sedimentación. Ambas dependen de distintos factores y propiedades del crudo, siendo la precipitación una función de variables termodinámicas principalmente, tales como composición, presión y temperatura, en cambio, la sedimentación depende de la hidrodinámica del fluido, transferencia de calor y masa, así como fenómenos de superficie [71].

¹⁹ Tiempo necesario para que el coque aparezca como una fase separada.

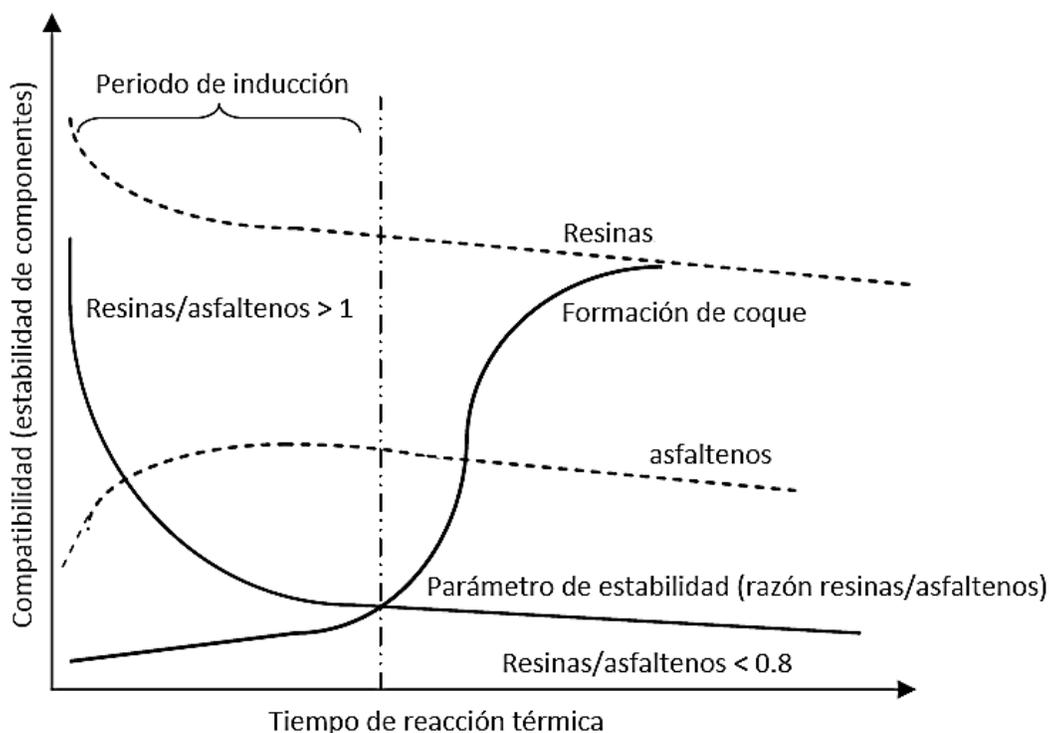


Figura 2.19. Representación esquemática de cambios que ocurren durante la formación de coque [70].

A continuación, se explicarán las principales características de este fenómeno:

- A medida que avanza la reacción térmica, la relación entre asfaltenos y resinas cambia, provocando una disminución en la estabilidad coloidal. Se ha observado que una relación resina/asfaleno menor a uno, favorece la formación de sedimentos.
- La conversión de maltenos durante el periodo de inducción reduce bruscamente el contenido de resinas, así como la estabilidad coloidal, dejando a los asfaltenos desprotegidos, propensos a agregarse y transformarse en coque. Una vez que finaliza este periodo, la disminución de maltenos es muy suave.
- La concentración de asfaltenos aumenta durante el período de inducción, alcanzando un máximo al final del período, en donde es probable que comience a precipitar. Posteriormente se observa una suave disminución a medida que el tiempo avanza, indicando que la agregación de asfaltenos es llevada a cabo y es transformada en coque (formación de sedimento).
- El peso molecular de los maltenos disminuye a medida que avanza la reacción térmica, mientras que en los asfaltenos aumenta durante el periodo de inducción a causa de reacciones de agregación, alcanzando un máximo al fin del periodo, punto en el que comienza una reducción de su peso molecular.



- El momento dipolar en los asfaltenos aumenta a medida que la reacción térmica avanza, se alcanza un máximo al final del período de inducción y luego disminuye. Esto significa que los asfaltenos con un momento dipolar alto tienden a agregarse durante el período de inducción y después forman coque.

2.7 Catalizadores para hidroprocesamiento

La demanda global de energía en todo el mundo ha ido en incremento; al transcurso de los años, los crudos convencionales se vuelven más escasos e insuficientes para abastecer a la población. Por ello, en los procesos de mejoramiento se trata de maximizar el rendimiento de los crudos pesados; esto, junto con el desarrollo de catalizadores altamente activos y capaces de tolerar grandes cantidades de resinas, asfaltenos, heteroátomos, así como de metales. Una limitante de estos procesos son las grandes inversiones monetarias para la preparación de catalizadores, operación, mantenimiento de reactores, así como, paros inesperados de plantas provocados por taponamiento de tuberías o desactivación rápida de catalizadores.

El catalizador para hidroprocesamiento consiste en un soporte y metales activos en una composición equilibrada; el soporte proporciona al catalizador una naturaleza textural, así como las propiedades ácido-base, mientras que los metales activos proporcionan la actividad catalítica deseada.

El molibdeno ha atraído el mayor interés debido a su alta actividad de hidrogenación en forma de sulfuro en comparación con otros, principalmente W, Ni, Co, Fe, Cu. Estos metales se soportan sobre Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO y sus óxidos mixtos en una gran variedad de formas y tamaños, entre los que destacan son: extrudidos cilíndricos, esferas, pellets, anillos, etc. Estas formas sirven para controlar la caída de presión, brindar resistencia mecánica y maximizar el área de contacto, esto acompañado de un incremento en la actividad. Los catalizadores para hidroprocesamiento deben proporcionar:

- **Función hidrogenante:** Especie activa (sulfuro metálico); sitio donde la hidrogenación toma lugar: se saturan aromáticos, olefinas, se desactivan los radicales libres formados en el craqueo, se inhiben la condensación, polimerización y se protege consecuentemente del envenenamiento por la formación coque.
- **Función acida:** Sitios ácidos en donde se lleva a cabo el hidrocraqueo de moléculas; sin embargo, la formación de coque también es favorecida por estos sitios y disminuye al incrementar la presión de hidrogeno.
- **Propiedades texturales:** Su objetivo principal es evitar problemas de difusión de moléculas grandes, tales como, resinas y asfaltenos, además de brindar estabilidad mecánica. Estas son altamente dependientes de la alimentación a tratar.



Estas funciones son especialmente necesarias para evitar la formación de coque. Para este fin, la hidrogenación de los alquenos resultantes del proceso de craqueo debe tomar lugar durante un corto periodo de tiempo, antes de que se sometan a polimerización o condensación hacia precursores de coque. En este respecto, se debe establecer una combinación entre la composición química de los catalizadores: el número y tipo de sitios activos (función hidrogenante/función acida), selectividad; con sus propiedades físicas: resistencia térmica, mecánica, tamaño y forma de las partículas de catalizador; en donde ambas, deben ajustar con las propiedades de la alimentación (gravedad API, viscosidad, contenido de resinas, asfaltenos, heteroátomos, metales, etc.), así como, el tipo de reactor. Es por ello, que la selección y preparación del soporte es un paso fundamental para obtener catalizadores activos capaces de convertir crudos pesados hacia productos de alto valor agregado.

Es importante recordar que la actividad de las funciones mencionadas, no se basa únicamente en las características de la catálisis, sino también, en las condiciones termodinámicas de proceso seleccionadas:

- Altas temperaturas favorecen las reacciones en los sitios ácidos.
- El aumento de la presión parcial de hidrógeno favorece la hidrogenación en los sitios metálicos.

2.7.1 Soportes

De la amplia gama de soportes preparados y evaluados bajo condiciones de hidroprocesamiento, ninguno de ellos ha sido capaz de tolerar alimentaciones de crudo pesado dadas las vastas propiedades que deben poseer, siendo entonces este, un tópico actual de ardua investigación. Uno de los principales problemas que impacta en la actividad catalítica, es la difusión de moléculas grandes a través de los poros: al ser preparados con grandes diámetros se evitan estos problemas, sin embargo, se pierde área específica, dispersión e indudablemente actividad. Por el contrario, en un sistema altamente poroso (alúmina, zeolitas, carbón activado, etc) el metal activo se dispersa eficientemente; pero, durante la reacción, el estrecho poro rápidamente sufre un taponamiento evitando el acceso hacia sitios activos.

De los inconvenientes anteriormente mencionados, emerge esta investigación, la cual está enfocada en la propuesta de uso de soportes no convencionales a base de carbón (negro de humo), que, dadas sus propiedades fisicoquímicas, se espera una mejora en la producción de cortes ligeros de alto valor agregado durante la destilación. A continuación, se hablara de manera general de los soportes base carbón, para después describir particularmente las propiedades de los negros de humo y carbón activado. Al finaliza este



capítulo, se mencionarán las principales propiedades del soporte comúnmente utilizado: “Alumina”, el cual, funge como referencia en este trabajo.

2.7.1.1 Soportes base carbono

La estructura de carbono ofrece una flexibilidad sin precedentes para adaptar las propiedades de los catalizadores a las necesidades específicas, esta flexibilidad es una consecuencia de una estructura porosa que determina la carga de la fase activa, una estructura química que influye en la interacción con moléculas de diferente naturaleza y una amplia gama de sitios activos. A este respecto, de manera breve se presentan las virtudes de las superficies de carbono [72]:

1. La estructura de carbono es resistente a los medios ácidos o básicos.
2. La estructura es estable a altas temperaturas (incluso por encima de 1000 K).
3. La estructura de poros puede adaptarse para obtener la distribución del tamaño de poro necesaria para una reacción dada.
4. Los carbones porosos se pueden preparar con diferentes formas físicas (gránulos, extruidos, tela, fibras, etc.)
5. Aunque el carbono es generalmente hidrófobo, la naturaleza química de la superficie puede modificarse para aumentar la hidrofiliidad, e incluso se pueden preparar carbones con propiedades de intercambio iónico.
6. La fase activa se puede recuperar fácilmente de los catalizadores gastados quitando el soporte de carbono (muy importante cuando la fase activa es un metal precioso y/o la carga es muy levada).
7. El costo de los soportes de carbono es normalmente más bajo que los soportes convencionales tales como alúmina y sílice.
8. Una de las principales ventajas de los soportes base carbón con respecto a los soportes oxídicos convencionales (como alúmina y la sílice), es la fácil reducibilidad del metal sobre el soporte: la interacción de la fase de carbón activado es débil y el comportamiento del catalizador se rige básicamente por la naturaleza química de la fase activa [73].

Dentro de los sistemas carbonosos, existen sistemas parcialmente porosos (negro de humo) y porosos (carbón activado), a continuación, se presentaran cada uno de ellos.

2.7.1.1.1 Negros de humo

El negro de humo se ha producido y comercializado durante más de un siglo sin cambios significativos en sus propiedades físico-químicas. Cada año se producen más de 10 millones de toneladas de negro de humo en todo el mundo. Se pone en el mercado como un polvo negro o como pellets. Más del 90% de negro de humo se utiliza en aplicaciones para caucho, aproximadamente un 9% como pigmento y el porcentaje restante como ingrediente esencial en una multitud de aplicaciones diversas.



Antes de definir y abordar las propiedades del negro de humo, es importante señalar que muchos artículos científicos y un gran número de entidades utilizan equivocadamente los términos hollín y negro de carbón como sinónimos de negro de humo. Los procesos de obtención los hace físicamente y químicamente distintos, en la siguiente tabla se presentan algunas diferencias:

Tabla 2.9: Comparación en la obtención de negro de humo y hollín o negro de carbón.

| Negro de humo | Hollín o negro de carbono |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">- Se fabrica mediante pirólisis controlada en fase vapor y la combustión parcial de hidrocarburos líquidos o gaseosos. Existen varios procesos para producir negro de humo y se denominan comúnmente por el material fuente del que se fabrican, por ejemplo, negro de horno, negro térmico, negro de acetileno y negro de canal. Los distintos procesos les proveen ciertas características únicas.- Contiene más del 97% de carbono elemental ordenado en forma de partículas.- Es un material que no existe de forma natural. | <ul style="list-style-type: none">- Proviene de diversos subproductos carbonosos no deseados que resultan de la combustión incompleta de materiales que contienen carbono, tales como petróleo, gasolina, carbón, papel, caucho, plásticos y materiales de desecho.- Contiene típicamente menos del 60% de carbono, dependiendo de la fuente.- Contiene materia inorgánica (potasio, cloro y calcio principalmente) |

2.7.1.1.1.1 Morfología

El negro de humo es un polvo fino cuyo tamaño de partícula es del orden de nanómetros, extremadamente esponjoso, se compone esencialmente de carbón elemental y es uno de los productos químicos más estables. Es el nanomaterial²⁰ más utilizado que imparte propiedades especiales a los compuestos de los que forma parte.

²⁰ Siguiendo la definición ASTM D3053 y aplicando la terminología de la Especificación Técnica 80004-1 de 2010 de la Organización Internacional de Normalización (ISO), el negro de humo se considera un material nanoestructurado (un material que tiene estructura interna o superficial en la nanoescala).



Figura 2.20. Imagen representativa del negro de humo, tal como se pone típicamente en el mercado.

2.7.1.1.1.2 Partícula primaria

Es la unidad más pequeña de una partícula de negro de humo, tiene forma cuasi esférica y su tamaño oscila entre 5-500 nm dependiendo de su método y condiciones a las que fue sometido. Su medida es inversamente proporcional al área y define el grado de interacción con la fase continua: cuanto menor es el tamaño de las partículas primarias, mayor es la energía en la interfaz.

Dada la escala nanométrica que presenta el negro de humo, se han requerido varias técnicas de caracterización para observar directamente la estructura interna de las partículas primarias de negro de humo, entre las principales destacan: STM [74,75], TEM [76] y XRD [77,78]. Los estudios sugieren que la morfología de la superficie del negro de humo consiste en la superposición de láminas gráficas turbostráticas²¹ de aproximadamente 5x5nm con estructura parecida a una cebolla²² (Figura 2.21). La superficie de negro de humo parece ser sorprendentemente ordenada, en donde al final de los bordes gráfiticos se identifican zonas químicamente reactivas (zonas amorfas) [79,80].

²¹ Estructura cristalina en la que los planos basales han deslizado fuera de la alineación.

²² Heidenreich et al. en sus estudios indica capas continuas de grafito alrededor de las partículas, incluso de agregados [76].

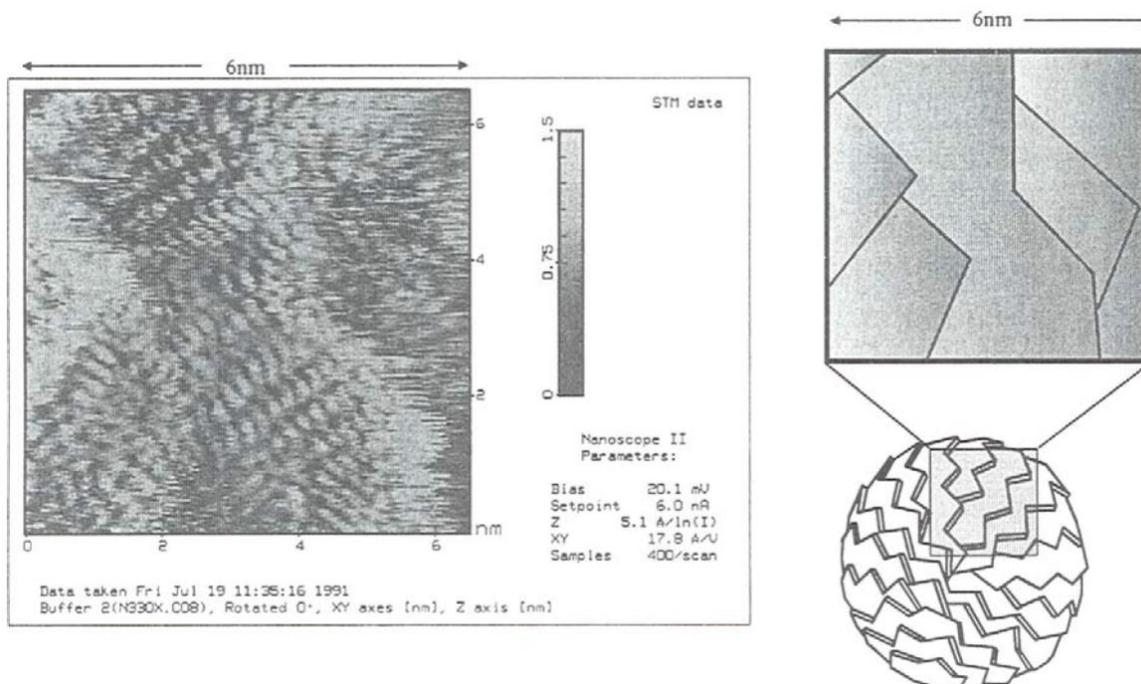


Figura 2.21. Observación STM de la superficie del negro de humo con resolución de escala atómica [81].

Con el objeto de mostrar el ordenamiento mencionado, en la Figura 2.22 (a) [82] se ilustra el esquema para la celda unitaria de grafito con una separación entre capas de aproximada de 0.333nm, en donde los átomos de carbono en cada capa están alineados como una baraja de cartas perfectamente apiladas; en contraste con la estructura turbostrática de negro de humo, en donde las cartas son giradas o desplazadas horizontalmente en el mismo plano con una separación aproximada de 0.35nm, Figura 2.22 (b) [83].

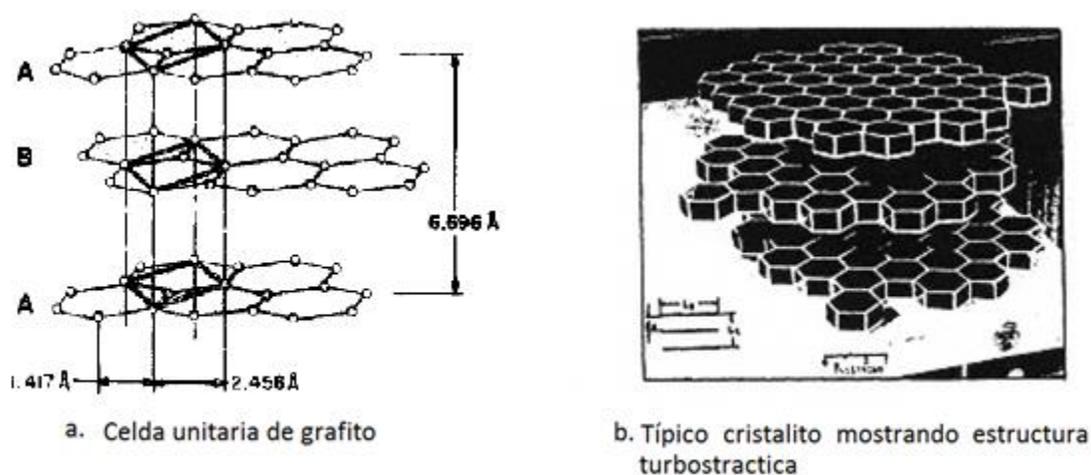


Figura 2.22. Microestructura de grafito comparada con microestructura turbostrática de negro de humo [82].



2.7.1.1.1.3 Agregados

Un agregado es una cadena de “partículas primarias” de carbono aciniforme (parecido a un racimo de uva) que se fusionan permanentemente [84] en una ramificación aleatoria (Figura 2.23a), pueden consistir en unas pocas o cientos de partículas esféricas, dependiendo del método de preparación. El grado de agregación de las partículas se conoce comúnmente como “estructura”: un negro de humo con agregados compuestos de muchas partículas primarias formando ramificaciones y encadenamientos largos se denomina negro de humo de “alta estructura”, por el contrario, si un agregado consiste en relativamente pocas partículas primarias o esferas simples, se denomina de “baja estructura”. En la Figura 2.23 se muestran cada una de ellas.

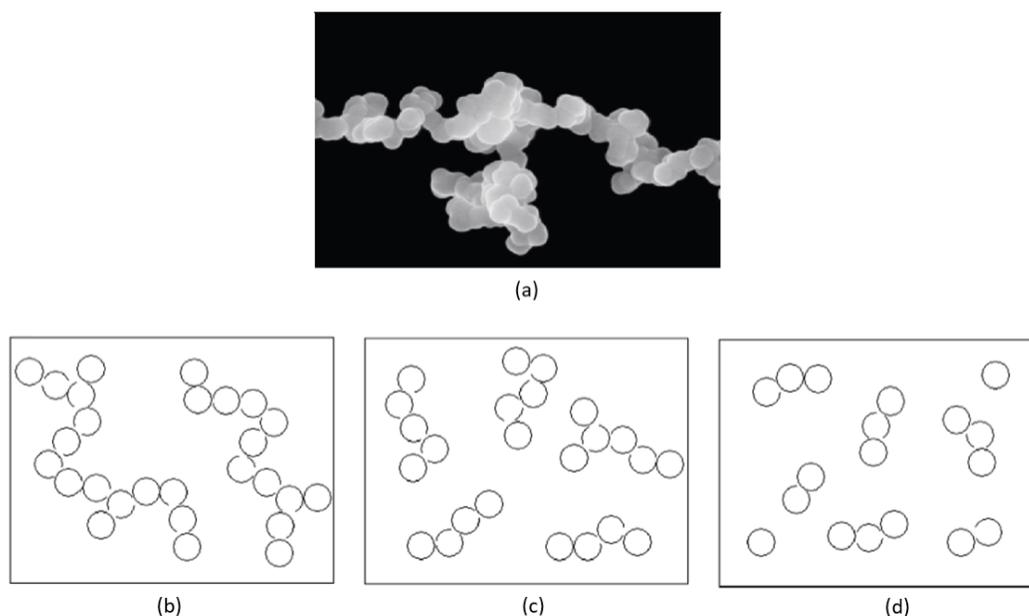


Figura 2.23. Grados de agregación de negro de humo: (a) SEM de un agregado típico formado por partículas primarias (aumento: x 120 000) [124], (b) alta estructura, (c) media estructura, (d) baja estructura [125].

Los agregados se unen entre sí mediante fuerzas de Van der Waals dependiendo de la intensidad del potencial atractivo del inter-agregado y de la distancia entre agregados [85,86]. En la Figura 2.24 se observa claramente (moviéndose de derecha a izquierda) que a medida que disminuye la distancia entre dos partículas de negro de humo, las fuerzas repulsivas aumentan, mientras las fuerzas atractivas disminuyen en el mismo sentido. Al sumar estas dos funciones se genera una energía potencial total (línea roja), en donde se observa un pozo que representa una máxima atracción a un mínimo de energía. Las partículas atrapadas en el pozo generan aglomerados, y como se observa en la misma Figura, requieren energía para ser separados.

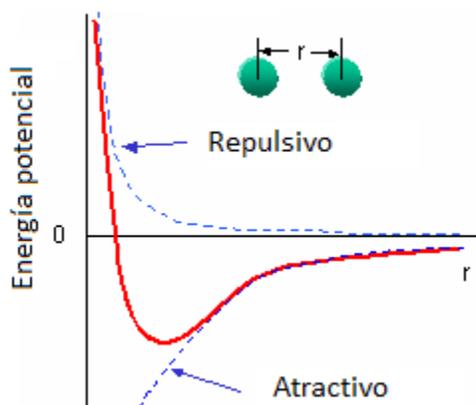


Figura 2.24. Interacciones de Van der Waals entre partículas.

Como se mostró, la morfología de los agregados es tan compleja como la de las mismas partículas. La cantidad de agregados puede considerarse como un factor primario en muchos de los cambios observados en los compuestos en donde es añadido: a medida que aumenta la cantidad por unidad de masa, se reduce el espaciado intersticial del agregado, lo que afecta la movilidad.

2.7.1.1.1.4 Área y porosidad

La superficie es una de las propiedades más importante dentro de la catálisis, debido a que corresponde a la interacción entre el medio y los sitios catalíticos. Como fue evidenciado en la microscopía electrónica de transmisión [87,88] y análisis de superficie, el área de los negros de humo está directamente vinculados al tamaño de las partículas primarias. Dada su estructura morfológica compuesta de nanopartículas agregadas, pueden tener una gran área superficial por unidad de masa. A manera de ejemplo, en la Tabla 2.10 se presentan distintos negros de humo, se puede observar una correlación inversa entre el tamaño de partícula y el área superficial, además es evidente que, al incrementar el tamaño de partícula, también lo hace el agregado.



Tabla 2.10. Tamaño de partícula y área superficial de distintos negros de humo [89].

| Negro de humo | Tamaño de partícula primaria (nm) ^a | Tamaño de agregado (nm) | Área superficial (m ² /g) |
|---------------|--|-------------------------|--------------------------------------|
| N110 | 27 | 93 | 143 |
| N220 | 31 | 109 | 120 |
| N234 | 32 | 103 | 117 |
| N326 | 36 | 106 | 105 |
| N330 | 39 | 122 | 96 |
| N339 | 41 | 108 | 94 |
| N351 | 46 | 146 | 80 |
| N375 | 50 | 159 | 75 |
| N550 | 93 | 240 | 41 |
| N660 | 109 | 252 | 34 |
| N774 | 124 | 265 | 30 |
| N990 | 403 | 593 | 9 |

a. Medida por TEM

La tendencia observada ajusta principalmente para negros de humo poco porosos, no obstante, como se mencionó, el grado de porosidad puede variar por el modo de preparación y/o post-tratamientos. En la Tabla 2.11 se muestra áreas superficiales de negros de humo de distinta naturaleza, se observa el área atribuida propiamente a la superficie externa y la atribuida a poros; es evidente que si la partícula es porosa se incrementará el área considerablemente.

Tabla 2.11. Área superficial y porosidad [126]

| Negro de humo | Área total (m ² /g) | Área superficial (m ² /g) | Porcentaje de área porosa (%) |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| N110 | 133 | 99.3 | 25.3 |
| N220 | 116 | 91 | 22.2 |
| N330^a | 88.7 | 70.2 | 22.8 |
| N330 | 97.6 | 44.1 | 55.3 |
| N700 | 22.5 | 18.6 | 17.6 |
| N700^a | 39.3 | 24.8 | 36.9 |
| Mogul A^b | 275.4 | 107.4 | 61 |
| Carbolac 1^b | 942 | 375 | 60.2 |

a. Oxidado

b. Alto grado de oxidación



Dentro de los negros de humo, la porosidad puede o no contribuir de manera importante al área medida, dado a que pueden presentar dos tipos de porosidad: abierta y cerrada. La porosidad abierta, como su nombre lo indica, proporcionan acceso a huecos internos y posee poros del orden de nanómetros de una forma indefinida sobre la superficie. Por el contrario, en la porosidad cerrada los poros internos no son accesibles.

2.7.1.1.2 Superficie química.

Como se mencionó anteriormente, el negro de humo consiste en agregados de partículas quasi-esféricas unidas entre sí. La superficie presenta zonas ordenadas de pequeños cristallitos grafiticos unidos por zonas menos ordenadas de alta energía (valencias insaturadas) sobre las que se localizan los grupos funcionales superficiales. Estos sitios de alta energía tienen la tendencia de reducir su energía potencial formando enlaces con heteroátomos, típicamente con compuestos oxigenados²³ dado a que están expuestos al aire durante su producción, siendo entonces, constituyentes principales.

Estudios de XRD han demostrado que los oxígenos están enlazados en los bordes y esquinas de láminas aromáticas sobre los átomos de carbono en posiciones defectuosas, o bien, se incorporan dentro de capas de carbono formando sistemas de anillos heterocíclicos. Diversas técnicas se han utilizado para elucidar como y que grupos funcionales se encuentran en la superficie: espectroscopia infrarroja (FTIR, DRIFTS) [90,91,92], XPS [93], y cromatografía de gases inversa (IGC) [94,95], en las cuales, se han identificado principalmente grupos carboxilos, carbonilos, quinonas, hidroxilos y lactonicos. En la Figura 2.25 se muestra un esquema modelo.

²³ La cantidad de óxido superficial formado depende de la naturaleza de la superficie del negro de humo y del historial de formación, su área superficial y la temperatura de tratamiento.

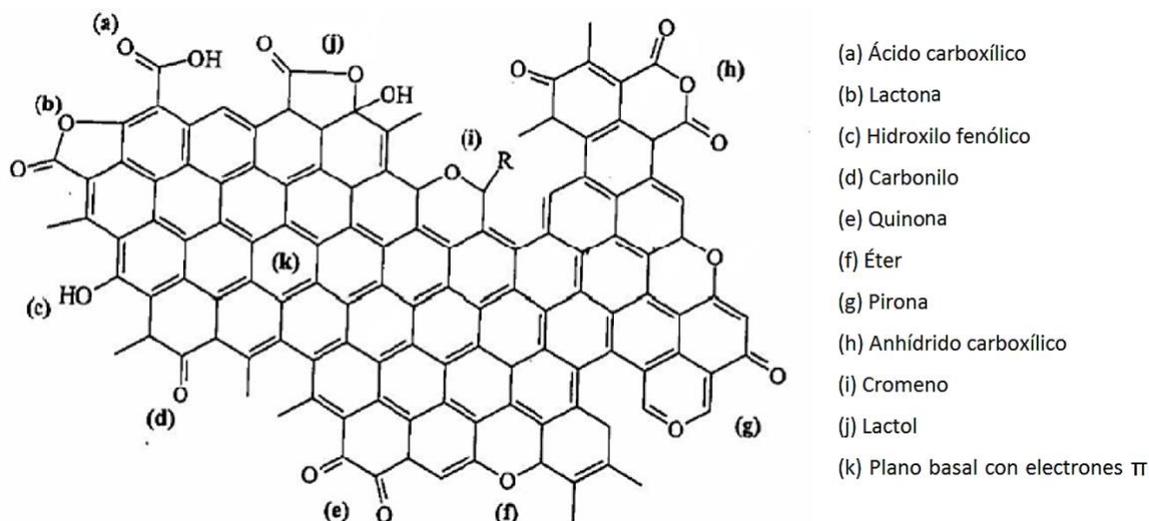


Figura 2.25. Representación esquemática de grupos funcionales que contienen oxígeno en posiciones de alta energía (bordes y esquinas de cristales grafíticos) [127].

De estos grupos presentados, algunos tienen propiedades ácido-base (como los grupos carboxílicos, que son ácidos débiles, o grupos fenólicos que son ácidos muy débiles), algunos tienen propiedades redox (como la quinona-fenol) y otros son neutros o no reactivos en condiciones normales de pH (cetonas, ésteres). Sin embargo, debido a interacciones mutuas entre funciones químicas vecinas, no se espera que las funcionalidades de superficie reproduzcan exactamente las propiedades conocidas de compuestos orgánicos simples. Esto es lo que hace que la química superficial de los carbonos sea tan compleja y tan versátil al mismo tiempo.

Estas estructuras superficiales de carbono-oxígeno son por mucho, los grupos de superficie más importantes que influyen en las propiedades fisicoquímicas, tales como, humectabilidad, reactividad catalítica, eléctrica y química, es decir, definen la utilidad para una aplicación o proceso determinado.

El negro de humo no solo contiene compuestos oxigenados, también contiene en su superficie compuestos de hidrógeno, nitrógeno y azufre. El contenido puede variar dependiendo del proceso de donde proviene. Según Studebaker y Puri et al, el contenido de hidrogeno puede variar entre 0.01 y 0.7% y se encuentra presente como agua quimisorbida, grupos hidroxilo, fenoles, hidroquinonas y enlaces C-H en los bordes y esquinas de la estructura de grafito. Por otro lado, Juan et al [96] mediante análisis FTIR mostro que se tienen grupos funcionales nitrogenados tales como $-\text{NH}$, $-\text{CN}$. Chang [128] mediante la misma técnica, sugirió que compuestos azufrados de superficie eran tiocarbonilos ($=\text{C}=\text{S}$) y tiolactones análogos a carbonilos y lactonas existentes en la superficie de carbonos.



2.7.1.1.3 Dispersión en el medio

La actividad superficial determina el grado de dispersión del negro de humo (interacción medio-negro de humo e interacción agregado-agregado). El grado de dispersión depende principalmente de tres factores: área superficial, estructura, forma y superficie química. Estas, están íntimamente relacionadas y se comportan en general de la siguiente manera:

- cuanto mayor es el área superficial, menor es la dispersión [97]. Este resultado se debe al hecho de que grandes áreas desarrollan altas energías de superficie, generando interacciones fuertes con sus vecinos en estado seco; suelen tener agregados más pequeños y compactos. Es importante mencionar que la superficie química tiene influencia en el grado de agregación de acuerdo a los grupos funcionales expuestos.
- cuanto mayor es la estructura, mayor es la dispersión; un negro de humo de alta estructura se caracteriza por agregados compuestos de muchas partículas primarias, agrupadas junto con ramificaciones y encadenamientos (Figura 2.23 (b)); como resultado, los agregados se empaquetan y reducen las fuerzas atractivas entre partículas.

2.7.1.1.2 Carbón activado

A diferencia del negro de humo estudiado en el apartado anterior, todos los carbones activados tienen una estructura altamente porosa, usualmente con una cantidad considerable de heteroátomos (principalmente oxígeno) y puede contener hasta el 15% de materia mineral (la naturaleza y la cantidad es una función del precursor), que se da generalmente como contenido de la ceniza [98].

2.7.1.1.2.1 Morfología

Actualmente se ha aceptado que la estructura del carbón activado consiste en láminas y tiras aromáticas, a menudo dobladas, semejantes a una mezcla de virutas de madera y papel arrugado, con espacios variables de dimensiones moleculares entre ellos, siendo estos, microporos (considerados, al menos localmente, de forma hendida), Figura 2.26 [99]. Esta estructura altamente desorganizada, al igual que el contenido de heteroátomos y cenizas, depende de su precursor y de su tratamiento previo.

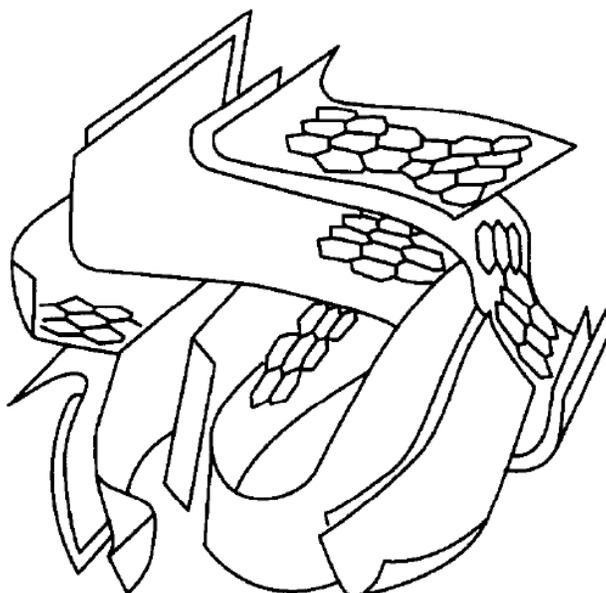


Figura 2.26. Estructura de carbón activado [99].

2.7.1.1.2.2 Área y porosidad

Durante la pirólisis del precursor, los heteroátomos tales como oxígeno y nitrógeno se eliminan como productos gaseosos volátiles y los átomos residuales de carbón elemental se agrupan en pilas de hojas aromáticas planas reticuladas de una manera aleatoria. Dado que el arreglo de estas láminas es irregular, se generan intersticios libres entre ellas, las cuales, pueden quedar llenas o parcialmente bloqueadas con los alquitranes y otros productos de descomposición. Este carbono desorganizado es el primero en reaccionar con los gases en el proceso de activación, generando la porosidad y a su vez, grandes aéreas que llegan hasta los $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que hace del carbón activado, un adsorbente excelente.

Usualmente, el carbón activado tiene poros que dependen del grado de activación²⁴: microporos (<2 nm), mesoporos (2-50nm) y macroporos (> 50 nm), Figura 2.27. Aunque la mayor parte de la adsorción toma lugar en los microporos de carbón activado, meso y macroporos desempeñan un papel muy importante en cualquier proceso de adsorción, ya que sirven como un paso para el adsorbato a los microporos, pues sólo unos pocos de éstos se colocan en el exterior de la superficie de la partícula.

²⁴ El grado de activación (química o térmica), condiciona la reducción del número de hojas aromáticas en el carbón, dejando en algunos casos capas simples y en general, no planas.

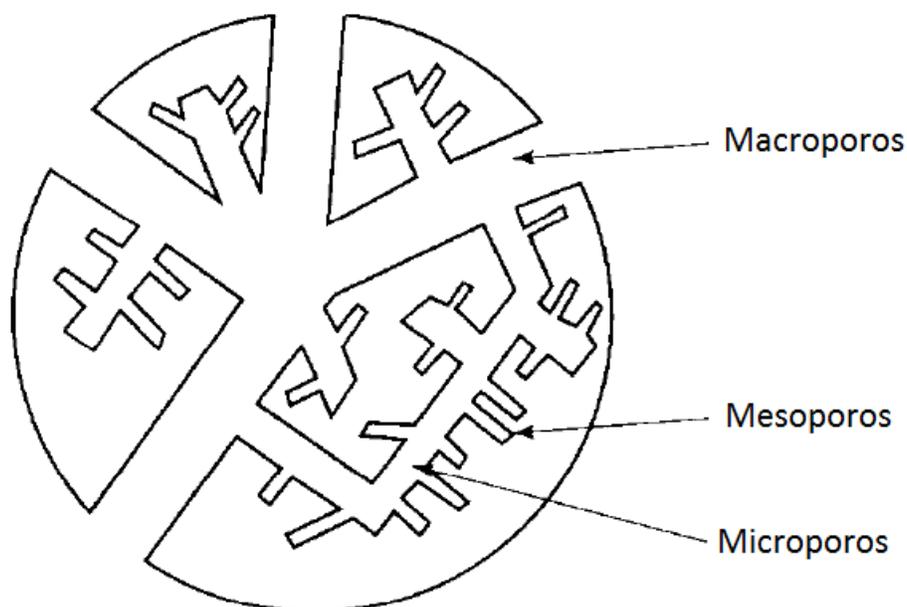


Figura 2.27. Representación esquemática de un granulo de carbón activado [129].

2.7.1.1.2.3 Propiedades de adsorción

Las propiedades de adsorción del carbón activado se determinan no sólo por su estructura porosa sino también por su composición química, por ejemplo, el grafito, con una estructura altamente orientada adsorbe moléculas principalmente por fuerzas de van der Waals. En cambio, las hojas aromáticas imperfectas ordenadas de manera aleatoria en el carbón activado, da lugar a valencias insaturadas y electrones desapareados, influyendo en el comportamiento de adsorción especialmente moléculas polares o moléculas polarizables [98].

2.7.1.1.2.4 Superficie química

La superficie química dentro de los carbonos activados es muy variable, no obstante, se reporta que la presencia de oxígeno e hidrógeno en grupos superficiales es aproximadamente de 30% mol de H y 15% de O [100] y tienen un gran efecto sobre las propiedades de adsorción del carbón activado [101]. El origen de estos grupos superficiales proviene de la materia prima original, del proceso de activación o la introducción después de la preparación vía post-tratamiento. Por lo tanto, aunque compuestos como fenol-formaldehído y otros polímeros produzcan carbonos libres de oxígeno y con sólo trazas de hidrógeno, estos carbonos pueden quimisorber oxígeno, produciendo grupos funcionales que lo contienen. A su vez, estos últimos tienen gran influencia en las características superficiales y el comportamiento de adsorción. A continuación, veremos en qué sitios se adsorben estos compuestos para generar una gran diversidad de especies químicas.



En el borde de los planos basales de átomos de carbono en la estructura de grafito, donde la unión en el plano se termina, en encuentran átomos de carbono insaturados. Estos sitios están asociados con altas concentraciones de electrones desapareados y juegan un papel significativo en la quimisorción. Por ejemplo, en un grafito cristalino, el área del borde es pequeña comparada con la del plano basal, y no exhibe quimisorción significativa de oxígeno; sin embargo, los carbonos microcristalinos como carbones activados, tienen planos basales que contienen varios defectos, dislocaciones y discontinuidades, en general estructuras más desordenadas con mayor área de borde, lo que da como resultado una tendencia a quimisorber oxígeno. [102].

Esta adsorción del oxígeno sobre los defectos y bordes de alta energía depende de la temperatura: a bajas temperaturas es completamente reversible, mientras que a altas se provoca la disociación de las moléculas en átomos. Consecuentemente reaccionan químicamente con los átomos de carbono para formar compuestos de superficie enlazados al oxígeno²⁵ [103].

Los grupos funcionales responsables de las propiedades de adsorción ácido-base se han identificado mediante diversas técnicas, encontrando en la mayoría de ellas los grupos funcionales mostrados en la Figura 2.28, en donde, a mayor cantidad de grupos oxigenados y compuestos polares, se disminuye la hidrofobicidad y viceversa. Es importante recordar que estas propiedades pueden variar por distinciones en el pretratamiento y condiciones de operación [104].

²⁵ Los grupos de superficie de carbono-oxígeno no se forman exclusivamente por reacción con oxígeno, sino que también pueden resultar de la reacción con muchos otros gases oxidantes (ozono, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc.) y con soluciones oxidantes (ácido nítrico, hipoclorito, peróxido de hidrógeno, etc.).

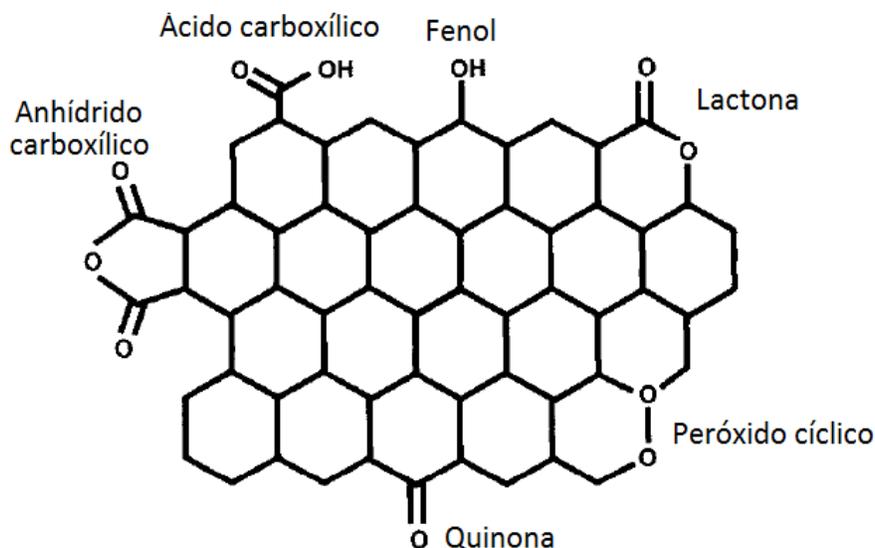


Figura 2.28. Algunos grupos funcionales que contienen oxígeno sobre la superficie de carbón activado [129].

Concluida la explicación de manera resumida de algunas de las propiedades de los soportes base carbón, en el apartado siguiente se hablará de nuestro soporte referencia alúmina (Al_2O_3).

2.7.1.2 Alúmina

La alúmina a lo largo del tiempo se ha convertido en el material de referencia en la química de estado sólido y la ciencia de superficie, gran parte del conocimiento se remonta a trabajos y estudios realizados a este material. Muchos de estos se extrapolaron a otros óxidos y muchos conceptos se expandieron para incluir otros materiales.

La alúmina es un soporte catalítico capaz de dispersar la fase activa, además de poseer una alta estabilidad térmica a un precio moderado. La capacidad de dispersión de una fase activa catiónica se asocia con el carácter ácido-base y es la razón principal de su amplio uso.

2.7.1.2.1 Estructura de la alúmina

Actualmente, los detalles de su estructura todavía son materia de controversia. Según Lippens y de Boer [105] tiene una estructura cúbica descrita como una espinela defectuosa ($\text{Fd}3\text{m}$; $Z=8$), aunque puede estar distorsionada de forma tetragonal. Siendo la estequiometría espinela "normal" MgAl_2O_4 (con iones Al prácticamente en coordinación octaédrica y iones Mg en coordinación tetraédrica, Figura 2.29) la presencia de todos los cationes trivalentes en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ implica la presencia de vacantes en sitios de coordinación tetraédrica u octaédrica ocupados habitualmente.

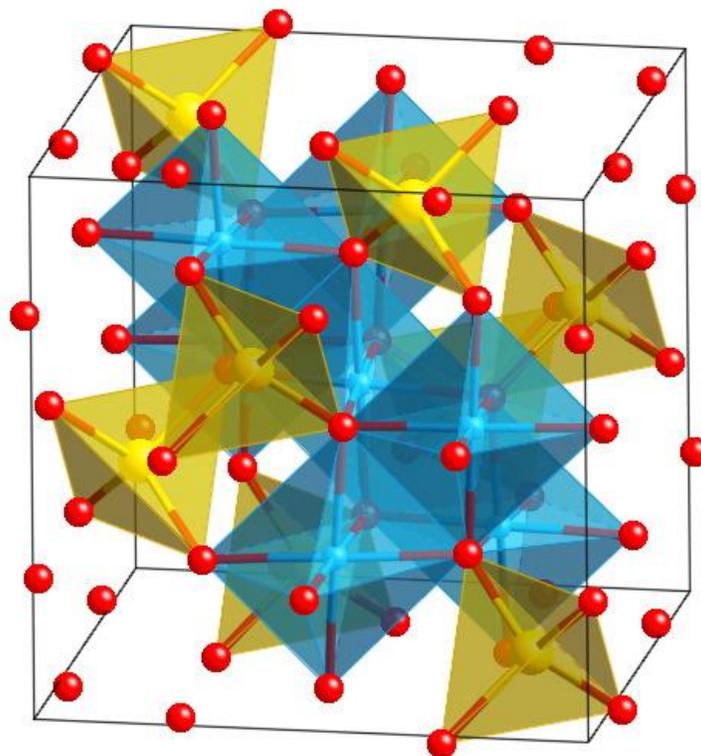


Figura 2.29. Espinela "normal" $MgAl_2O_4$ [130].

Espectros analizados en RMN no solo muestran que el Al tetraédrico está cerca del 25% de todos los iones Al, sino que también tiene una pequeña fracción de iones Al que están en coordinación cinco [106] o tetraédrica altamente distorsionada. Soled [107] propuso que la carga de catión puede ser equilibrada, más que por vacantes, por los iones hidroxilo en la superficie (de hecho, $\gamma-Al_2O_3$ siempre está hidroxilada).

Se ha observado que la pérdida de estos grupos hidroxilo se produce bruscamente entre (673-773)K, y en paralelo la constante de velocidad específica de las reacciones de conversión aumenta en un factor de aproximadamente 10. Estos datos demuestran claramente que la eliminación de agua y/o grupos hidroxilo (ligandos de superficie), crean sitios coordinadamente insaturados (CUS). Estos sitios están involucrados en la quimisorción y sitios catalíticamente activos [108].

2.7.1.2.2 Sitios activos

Diversos modelos han sido propuestos acerca de los diferentes planos expuestos y sitios activos de alúmina, todos ellos relacionados con la estructura y la multiplicidad de los grupos hidroxilo de la superficie; entre los principales trabajos se encuentran los realizados por Peri [109], Tsyganenko y Filimonov [110], Knözinger y Ratnasamy [111] y el más reciente realizado por Busca et al. [112, 113], estudio revisado posteriormente por Morterra y Magnacca [114]. Este modelo considera el rol de las vacantes de catión impuestas por la



estructura de la espinela, provocada por la estequiometría de alúmina (modificación del modelo de Knözinger). Las posibles estructuras OH en la superficie de la alúmina de transición de espinela defectuosa se presentan en la Figura 2.30.

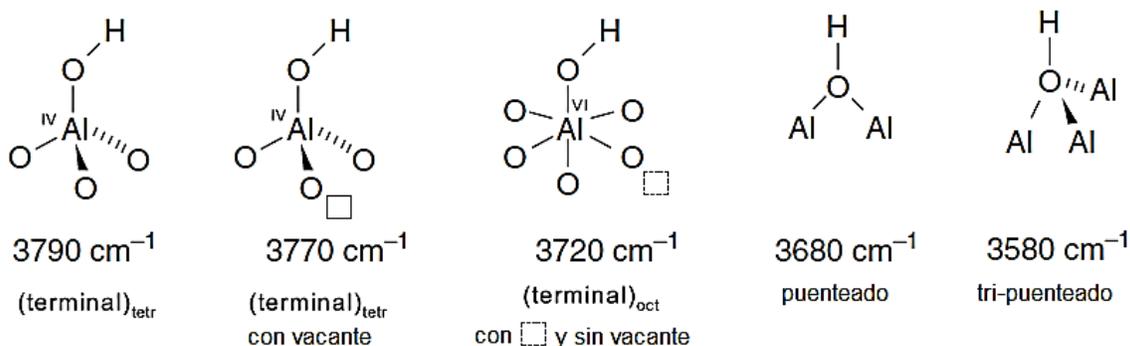


Figura 2.30. Posibles estructuras OH en la superficie de la alúmina de transición espinela defectuosas. El cuadrado representa una vacante en una posición normalmente ocupada [112,113].

La presencia de la vacante catiónica en la superficie de la alúmina determina la multiplicidad de bandas OH observadas en los óxidos de aluminio [112, 113, 114]. El espectro vibratorio de hidroxilos superficiales de la alúmina es complejo, pero bastante típico. La posición promedio de las bandas OH en el espectro IR²⁶ observado para varias alúminas transicionales se muestran en la Figura 2.31, las cuales, fueron activadas a 773 K y desgasificadas.

²⁶ Fases metaestables de baja cristalinidad caracterizadas por alta área superficial y porosidad abierta, que son de interés práctico para aplicaciones catalíticas.

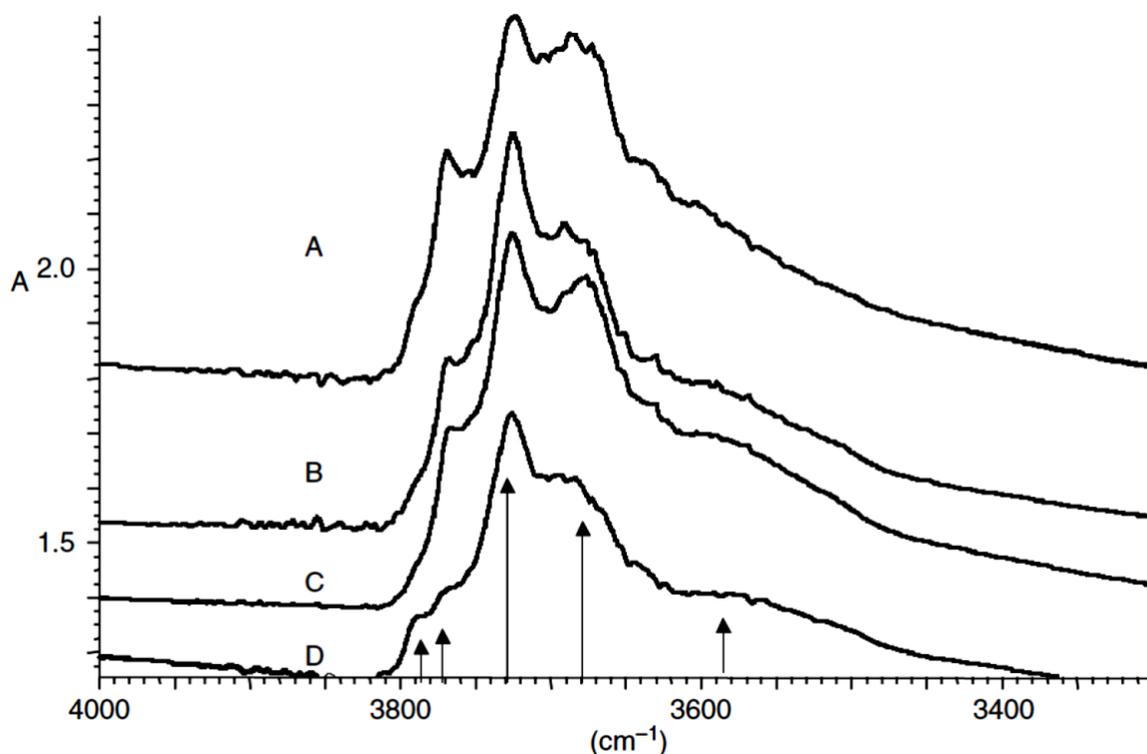


Figura 2.31. Espectros FT-IR de cuatro muestras comerciales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se presentan cinco bandas principales de νOH de los grupos hidroxilo de superficie de alúminas propuestas por Busca et al. [113,114]

2.7.1.2.2.1 Propiedades ácido-Base

La actividad catalítica de las alúminas de transición se relaciona principalmente con la acidez de Lewis y la acidez media-débil de Brønsted²⁷, estos sitios otorgan:

- Grupos OH superficiales de la alúmina muy estables (se comportan como sitios ácidos de Brønsted)
- Fuerte acidez de Lewis
- Alta polaridad de pares ácido-base

siendo estos, sitios específicos para el anclaje de especies catiónicas, aniónicas y metálicas que proporcionan un equilibrio óptimo entre actividad y estabilidad, que como se vio en el apartado 2.6, promueven la activación de enlaces hidrógeno-hidrógeno, carbono-hidrógeno y carbono-carbono, con eficiencias dependientes de las condiciones de operación; estos sitios tienen la característica de mantener la actividad mientras su desactivación es lenta.

²⁷ Generalmente estos sitios son caracterizados por adsorción de moléculas sondas, tales como, piridina, monóxido de carbono y varias bases.



Por otro lado, aunque la mayoría de los autores atribuyen correctamente a las alúminas de transición esencialmente propiedades ácidas, varios estudios muestran que algunos de sus múltiples grupos hidroxilo de superficie también tienen una acidez media de Brønsted [115] lo que podría provocar un incremento en la selectividad si se le brinda un tratamiento adecuado.

Hasta este punto se han revisado las principales problemáticas que enfrenta la investigación para el hidroprocesamiento, así como, los principales factores que la influyen: regulaciones gubernamentales, efecto de la composición de acuerdo al tipo de crudo, catalizadores utilizados y que los hace químicamente activos, tecnologías desarrolladas y las condiciones de operación a las que se someten. Todos estos factores mencionados anteriormente, influirán en la distribución final de productos, sin embargo, de los que toma mayor relevancia, es el catalizador utilizado, pues de este depende el rendimiento final y muchos de los costos inherentes al proceso.

Es por ello, que dentro del hidroprocesamiento, es importante el desarrollo de catalizadores con alta actividad hidrogenante (grandes áreas para la dispersión de sulfuro metálico), sistemas porosos que soporten cargas pesadas, así como, la promoción de craqueo ácido mediante la química superficial; todo esto principalmente enfocado hacia moléculas voluminosas polares, teniendo como fin obtener mayores rendimientos de productos de alto valor agregado (gasolina y productos ligeros principalmente).

Esta investigación pretende contribuir a la solución de la problemática mencionada, desarrollando y evaluando catalizadores no convencionales. A continuación se plantea el alcance y objetivos que pretende este trabajo.



3. Alcance

Desarrollar prototipos de catalizador utilizando soportes base carbonosa (negro de humo y carbón activado) y evaluar su actividad para el hidroprocesamiento de crudos pesados, así mismo, caracterizar los productos de reacción y comparar su desempeño con el catalizador referencia Mo/Al₂O₃.

4. Hipótesis

La actividad catalítica en reactores de hidroprocesamiento está altamente influenciada por el tipo de soporte que se utiliza, ya que muestran variación en el área superficial, volumen, distribución de tamaños de poro y química superficial. Estos factores juegan un papel fundamental en la distribución final de los productos. Se piensa que el negro de humo es una buena alternativa como soporte para catalizadores en el mejoramiento de crudos pesados o residuos de vacío, ya que por las propiedades físico-químicas que exhibe, podría hacer frente a los complejos problemas que se presentan al hidrotratar este tipo de cargas. A continuación, se verán las principales razones.

En el mejoramiento de crudos pesados se requiere de catalizadores bifuncionales²⁸ que alcancen conversiones altas de residuo de vacío, minimizando las pérdidas producidas por la generación de coque. Por un lado, para la hidrogenación de moléculas voluminosas de alto peso molecular como lo son los asfaltenos, se requieren diámetros de poro en el soporte lo suficientemente grandes para permitir un fácil acceso y difundir las moléculas hacia sitios activos; por otro lado, al incrementar el tamaño y diámetro de poro, el área específica es severamente disminuida y con esta, la dispersión de la fase activa sobre el soporte. El uso de negro de humo remedia ambos problemas, sus partículas cuasi-esféricas del orden de nanómetros generan gran área superficial, y como no existen poros, la transferencia de masa interna ya no es una etapa en el proceso catalítico. Además, se tendrían varias ventajas:

- El catalizador se encontraría altamente disperso en forma de coloide en el seno del crudo a hidrotratar.
- Alta dispersión del metal activo sobre el soporte negro de humo.
- Al no ser un material altamente poroso, todos los sitios activos (o la gran mayoría) estarían expuestos, de tal forma que las moléculas de gran tamaño contenidas en el crudo no presentarían problemas de transferencia de masa interna, obteniendo una íntima interacción entre el catalizador y las moléculas del crudo. Por otro lado, no se tendrían pérdidas de sitios activos por bloqueo de poros a causa de la formación de coque, Estas hipótesis se plasman en la Figura 4.1.

²⁸ Actividad de hidrogenación en los cristallitos metálicos y actividad de craqueo en la superficie.

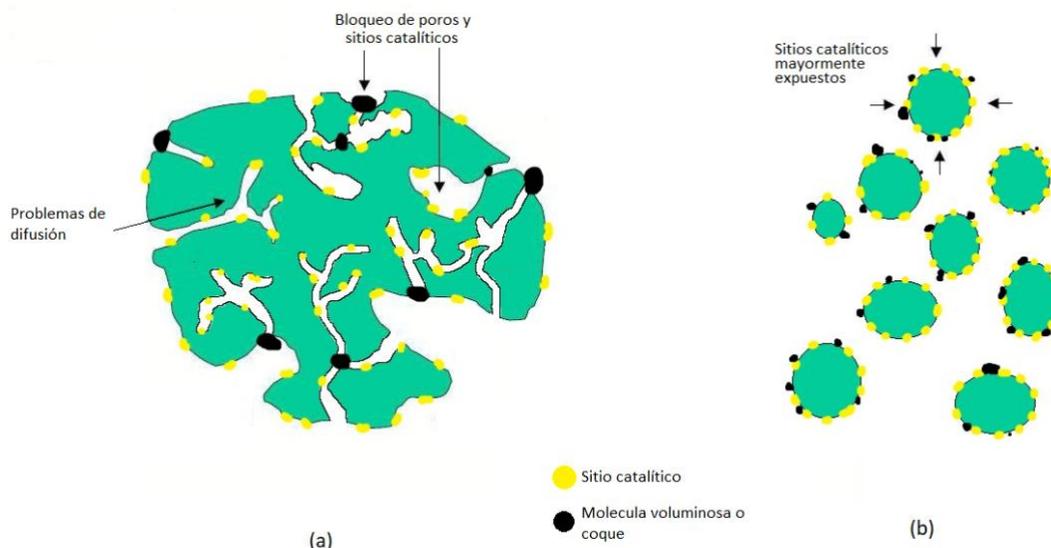


Figura 4.1 Partícula catalítica de un sistema poroso (a) y partícula soportada en negro de humo (b).

La superficie química es otro factor importante que debe ser destacado, ya que como se mencionó en la introducción, el negro de humo tiene intersecciones de capas de grafito turbostráctico, donde se alojan grupos funcionales (principalmente oxigenados) que le brindan un carácter polar. Dada su escala nanométrica podría tener propiedades similares a las de los asfaltenos (grupos polares sobre carbonos condensados). Entonces se puede prever que pueden ocurrir dos posibilidades:

1. La partícula catalítica por afinidad tendría la tendencia a dirigirse hacia asfaltenos e hidrodeseintegrarlos, es decir, cierta selectividad provocada por su superficie química.
2. En contraposición, el soporte podría ser semilla de nucleación en reacciones de condensación. Es decir, si la interacción negro de humo-asfalteno es muy fuerte, el asfalteno adsorbido actuaría como veneno.

Conjuntamente, los soportes base carbón se caracterizan por tener superficies poco ácidas; entonces se esperaría que se envenenen en menor medida con heteroátomos (S,N,O), consecuentemente se inhibiría la formación de coque o sedimentos, sin embargo, la actividad de hidrodeseintegración podría resultar disminuida.

Es por ello, que en este proyecto de investigación se eligieron dos diferentes tipos de negro de humo, uno con gran cantidad de grupos adsorbidos y de baja estructura y el otro con bajo contenido de compuestos adsorbidos con alta estructura. Aquí se entiende por estructura el grado de agregación entre las partículas que constituyen el negro de humo.

A continuación, se presentan los objetivos perseguidos.



5. Objetivos generales

- Determinar la factibilidad del uso de catalizadores Mo soportados en negro de humo.
- En específico, evaluar prototipos de catalizador base carbonosa, utilizando como soporte negro de humo: Mo/NHR, Mo/NHC y un sistema poroso Mo/C.A en reacciones de hidrodesintegración y compararlo con el catalizador convencional Mo/Al₂O₃.
- Determinar el efecto de las propiedades físico-químicas del soporte carbonoso en el crudo KMZ, como los son el tamaño y contenido de grupos superficiales, para dos tipos distintos de negro de humo.

5.1 Objetivos particulares

- Determinar la temperatura en la cual el efecto térmico comienza a ser considerable en crudo Ku-Maloob-Zaap (formación de sedimentos).
- Preparación de tres catalizadores a base de carbón: dos utilizando negro de humo de distintas propiedades físico-químicas y uno más soportado sobre carbón activado, además, un catalizador referencia utilizado ampliamente en la industria (γ -Al₂O₃). Todos ellos preparados por el método impregnación incipiente de volumen de poros, utilizando como solución precursora heptamolibdato de amonio.
- Caracterizar catalizadores sintetizados por medio de fisorción de nitrógeno, TGA, HRTEM, IR y en base a lo encontrado, explicar su efecto en el crudo Ku-Maloob-Zaap (maltenos y asfaltenos).
- Incrementar la dispersión del metal activo en la superficie de negros de humo en comparación con la referencia.
- Evaluar la actividad catalítica de cada catalizador.
- Determinar el efecto de los grupos superficiales de negro de humo en el crudo KMZ y elucidar si existe selectividad hacia moléculas de alto peso molecular.
- Minimizar la formación de sedimentos y de residuo atmosférico, así como incrementar rendimiento de destilados ligeros de alto valor agregado (principalmente gasolinas).
- Caracterizar petróleo crudo Ku-Maloob-Zaap y sus productos de reacción, con la finalidad de determinar el grado de craqueo, aromaticidad, actividad y selectividad; esto mediante procedimientos ASTM:



-
-
- Densidad, viscosidad y gravedad API
 - Peso molecular
 - Residuo de carbón Ramsbotton
 - Contenido de asfaltenos y su conversión
 - Análisis elemental (C, N, H, S)
-
- Simular destilación atmosférica y obtener rendimientos de los distintos cortes.
 - Obtener las conversiones globales en el crudo KMZ que genere cada catalizador.



6. Desarrollo experimental

En este apartado se describirá con detalle la experimentación realizada durante esta investigación: la preparación y caracterización de los distintos catalizadores (Mo/NHR, Mo/NHC, Mo/C.A. y Mo/Al₂O₃), las reacciones térmicas y catalíticas llevadas a cabo, así como la caracterización de sus productos de reacción. En la Figura 6.1 se muestra un diagrama simplificado de las actividades realizadas en esta investigación.

6.1 Preparación de catalizadores

Cuatro catalizadores fueron preparados por el método impregnación incipiente. Dos de ellos fueron soportados en negro de humo de diferentes propiedades: Los dos negros de humo elegidos son conocidos comercialmente como Raven (NHR) y Conductex (NHC), ambos tienen compuestos adsorbidos en su superficie, siendo su contenido sustancialmente más grande en el primero que en segundo. Un catalizador soportado en carbón activado y otro más en alúmina Girdler T-126 como referencia (Al₂O₃), los cuales, posteriormente fueron secados y en el caso de (Al₂O₃) calcinada. A continuación, se describe la preparación a detalle.

6.1.1 Determinación de volumen de poro

Para la preparación de los distintos catalizadores, fue necesaria la determinación del volumen de poro para cada soporte. Esta prueba consistió en medir de manera precisa el volumen de disolvente que el soporte es capaz adsorber sobre una masa específica, llenando gota a gota la totalidad de los poros con ayuda de una jeringa cromatografica de 1 mL. Se realizaron diez pruebas experimentales, utilizando 0.5g de cada soporte para su determinación. Posteriormente se obtuvieron promedios aritméticos, los cuales, son mostrados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Volumen de poro de los distintos soportes.

| Soporte | NHR | NHC | C.A | Al ₂ O ₃ |
|------------------------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| Volumen de poro (mL/g) | 1.3578 | 3.7715 | 1.3096 | 0.8376 |

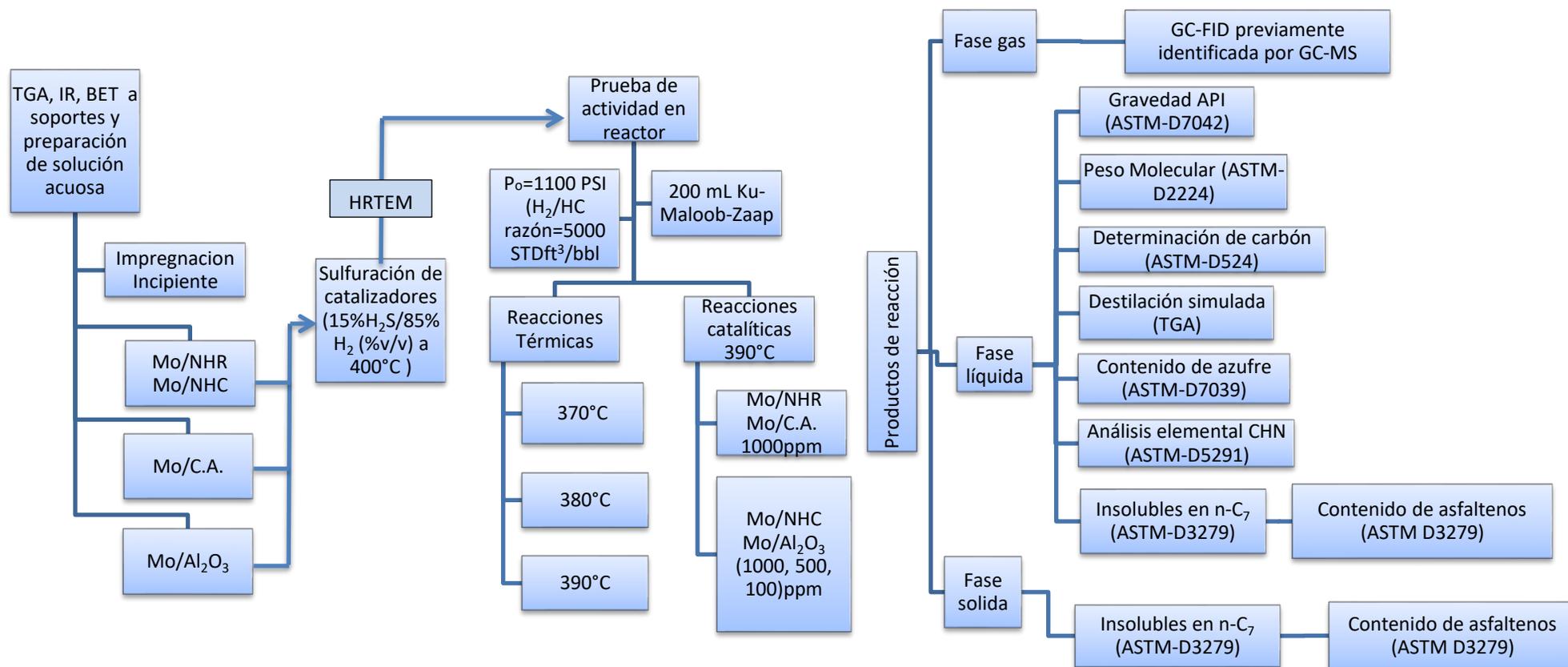


Figura 6.1. Experimentación realizada durante la investigación.



6.1.2 Impregnación incipiente

Una vez determinado el volumen de poro y el área superficial del soporte (ver apartado 6.2.1), se impregno el soporte por el método de humedad incipiente, utilizando heptamolibdato de amonio (R.A. Sigma-Aldrich) como sal precursora (ver Apéndice 2), con la cantidad necesaria para obtener una monocapa teórica de $2.8 \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2}$.

6.1.3 Maduración, secado y calcinación

Todos los catalizadores fueron madurados por 24h, con la finalidad de alcanzar concentraciones uniformes en cada punto del soporte. Posteriormente se secaron en una estufa WTC Binder por 2h a 110°C, incrementando la temperatura a una razón de 5°C/min con el propósito de eliminar el agua de las soluciones impregantes. Posteriormente, el catalizador referencia soportado en alúmina fue calcinado por 5h a 500°C, con incremento de temperatura a razón de 5°C/min, teniendo como fin oxidar el HMA. El resto de los catalizadores NHR, NHC y C.A, no fueron calcinados para evitar reacciones de combustión del soporte.

6.1.4 Activación del catalizador

Todos los catalizadores fueron activados en un reactor de cuarzo en forma de “U”, dotado de una cama porosa. A través de esta cama, se hizo pasar una corriente de ácido sulfhídrico-hidrogeno (mezcla certificada Praxair 15% H_2S /85% H_2 %v/v). El procedimiento fue el siguiente:

1. Se colocó la cantidad requerida de catalizador en la cama del reactor (ver Apéndice 3) y se acoplo al sistema gaseoso de activación.
2. Se ajustó una razón de flujo de 20mL/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.
3. Los distintos catalizadores fueron llevados de temperatura ambiente a 400°C a razón de calentamiento de 5°C/min. Alcanzada esta temperatura fue mantenida por 4h.
4. Culminada la activación, el catalizador fue enfriado a temperatura ambiente a razón de 5°C/min, manteniendo el flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.
5. Finalmente, el catalizador fue trasladado rápidamente al reactor para evitar su oxidación.

6.2 Caracterización de catalizadores

6.2.1 Fisisorción de nitrógeno a 77K

Utilizando los métodos BET y BJH, fue posible obtener el área específica y la distribución de tamaños de poro por fisisorción de nitrógeno a 77K, en un equipo Micromeritics Tristar Surface Area and Porosity Analyzer. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en un Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System a 250°C, con la finalidad de retirar impurezas adsorbidas sobre las muestras y evitar alteraciones durante la medición.



6.2.2 Análisis Termogravimétrico de los soportes

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en TA Instruments-SDT 2960, con el propósito de determinar la cantidad de compuestos adsorbidos sobre la superficie de los soportes, así como, evaluar su estabilidad al incremento de temperatura. El programa de calentamiento utilizado fue de temperatura ambiente a 800°C con incrementos de 10°C/min. Al llegar a 800°C, la temperatura fue mantenida por 30 min. A fin de asegurar una atmosfera inerte, se hizo pasar un flujo de N₂ de 100 mL/min. El análisis de los datos se realizó “Advantage Thermal Analysis Instruments”.

6.2.3 Microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La finalidad de esta técnica fue medir la longitud y el apilamiento de los cristalitas MoS₂ ya que es una medida de la dispersión. Se analizaron aproximadamente 25 micrografías para cada catalizador con ayuda del software “Digital Micrograph Gatan”, considerando al menos 500 cristales en cada uno, posteriormente se construyeron sus respectivos histogramas. Adicionalmente, para los catalizadores soportados en negro de humo, se midió el diámetro de partícula de al menos 50 partículas detectadas.

Esta técnica fue llevada a cabo en un JEOL JEM 2010, operando en alto vacío a 200 kV, utilizando tungsteno como fuente de electrones, en donde se colocaron los catalizadores previamente sulfurados.

6.3 Evaluación térmica y actividad catalítica en el reactor

El crudo KMZ fue sometido a pruebas para evaluar la posibilidad de craqueo únicamente por vía térmica (sin catalizador) y catalíticas, los productos obtenidos de las reacciones térmicas permitieron conocer la temperatura donde la formación de sedimentos fue significativa (T_s), mientras que las catalíticas permitieron evaluar la función hidrogenante y función craqueo de los distintos catalizadores preparados. Teniendo como propósito evaluar el poder hidrogenante, a T_s se realizaron las pruebas de actividad catalítica. De esta forma, la temperatura fue lo suficientemente baja para detectar los efectos atribuidos al catalizador (disminución en la formación de sedimentos), y lo suficientemente alta para craquear y condensar moléculas. De lo contrario, al operar a temperaturas más elevadas, las reacciones por radicales libres hubiesen sido predominantes sobre las catalíticas enmascarando su actividad con la excesiva formación de sedimentos.

Estas evaluaciones térmicas y catalíticas se ejecutaron en un reactor por lotes Parr 4840 de 500mL, cargado con 200mL de crudo Ku-Maloob-Zaap, a una presión de 1100 psi de hidrogeno (relación H₂/HC de 5000 ft³/bbl), carga que es típica de las instalaciones industriales de hidrotratamiento [116]. Para evitar sobrepresión asociada al incremento de temperatura y generación de gases por reacciones de hidrodesintegración, se acoplo al



reactor un recipiente de acero inoxidable de 2L (bala) cargado con hidrogeno a la misma presión del reactor. En la Figura 6.2 se muestra un diagrama del sistema de reacción.

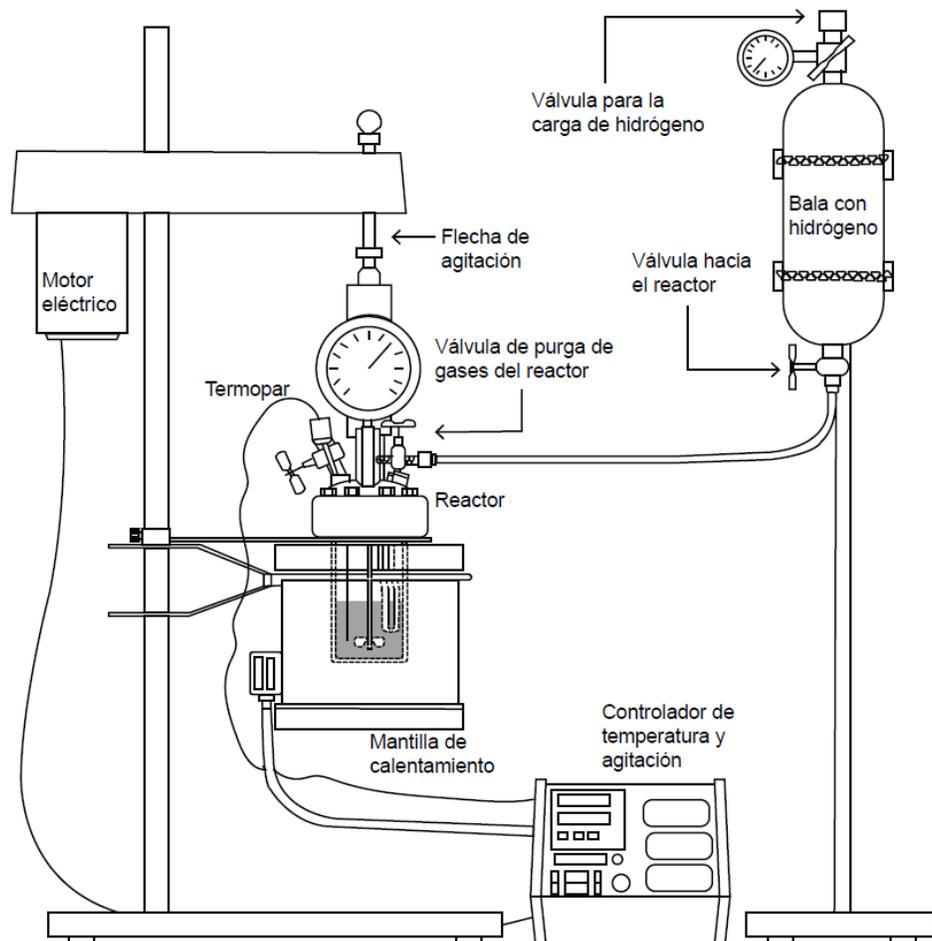


Figura 6.2. Sistema de reacción (imagen tomada con permiso) [117].

A continuación, se explica el procedimiento efectuado:

1. Se cargaron 200 mL (199.6g) de crudo KMZ en el reactor junto con el catalizador previamente sulfurado (ver apartado 6.1.4), se selló el reactor y se presurizo a 1100 PSI con hidrogeno.
2. De igual modo, se cargó con hidrogeno la bala de 2L (a la misma presión del reactor) y se acoplo al sistema de reacción.
3. Se ajustó la agitación del sistema a 800 rpm.
4. Se comenzó el calentamiento de dos etapas: en la primera el reactor fue llevado a una temperatura de 350°C a razón de 5°C/min, y fue mantenida por 30 min, esto



con la finalidad de no sobrepasar la temperatura de reacción. En la segunda etapa, la temperatura fue llevada a 390°C a razón de calentamiento 1°C/min.

5. Se mantuvo la operación a estas condiciones durante 4h y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente.
6. Finalmente, se cuantificaron y analizaron los productos generados durante la reacción (sedimentos²⁹, líquidos y gases³⁰).

En todas las evaluaciones catalíticas (Mo/NHR, Mo/NHC, Mo/C.A y Mo/Al₂O₃), se cargaron 1000 ppm de Mo en relación a la carga de crudo KMZ (ver Apéndice 3). En base a resultados obtenidos y dada su similitud, se efectuaron pruebas de actividad adicionales para los catalizadores Mo/NHC y Mo/Al₂O₃, con cargas de 500 y 100 ppm.

6.4 Caracterización de petróleo crudo y sus productos de reacción

Posterior a las pruebas realizadas en el reactor, se procedió a caracterizar los productos de reacción de las tres fases formadas. Se aplicaron distintas técnicas, algunas de ellas por métodos certificados (ASTM). En la segunda parte de la Figura 6.1, se muestran los experimentos realizados a las distintas fases, los cuales se explican en los próximos apartados.

6.4.1 Fase gaseosa

6.4.1.1 Cromatografía de gases

Teniendo como propósito detectar cualitativamente los principales gases formados dentro del reactor, se tomaron 0.2 mL de la fase gaseosa y se inyectaron a un cromatógrafo de gases HP 5890 series II con una columna HP-1 (fase estacionaria de metilsiloxano entrecruzado; 50m x 0.32 mm x 0.52 μm) y equipado con un detector FID. Los productos gaseosos fueron identificados previamente con un GC-MS.

6.4.2 Fase líquida

6.4.2.1 Gravedad API, densidad y viscosidad

Estas propiedades son las primeras que se miden en la industria petrolera para evaluar la calidad del crudo, pues como es bien sabido, está relacionada con otras propiedades fisicoquímicas, tales como: peso molecular, aromaticidad, contenido de heteroátomos, asfaltenos, residuos de carbón etc. Es por ello que esta propiedad es un parámetro de gran importancia y de fácil medición.

La densidad y la viscosidad dinámica del crudo KMZ y sus productos de reacción fueron determinadas en un equipo SVM 3000 de rotación con geometría cilíndrica. Se llevó a cabo

²⁹ Se define como sedimentos aquellos cúmulos que no pasan a través de una malla de 1mmX1mm, el resto se consideran líquidos.

³⁰ Debido a la imposibilidad de cuantificar la masa de la fase gaseosa, esta fue determinado por diferencia, es decir: Gases = masa inicial – (sedimentos + líquidos).



a una temperatura de 15.3 °C de acuerdo con la metodología ASTM D7042. La gravedad API fue obtenida haciendo uso de la siguiente expresión:

$$API = \frac{141.5}{\rho_{15.3^{\circ}C}} - 131.5$$

6.4.2.2 Peso molecular

El peso molecular nos brinda una medida de la calidad y composición del crudo, representa un promedio de todos compuestos presentes en la muestra. Si este se incrementa, es posible que se tengan moléculas pesadas como resinas y asfaltenos, en cambio sí disminuye, indica dominio de compuestos ligeros. Además, es de utilidad para calcular otras propiedades físicas.

El peso molecular fue obtenido experimentalmente por el método depresión del punto de congelación. Este método se aplicó a productos líquidos de reacción, utilizando benceno como disolvente. El procedimiento consistió en determinar el punto de congelación del disolvente puro y observar su disminución al agregar el soluto (productos de reacción). La prueba fue realizada en 6 ocasiones para cada muestra. La relación para obtener el peso molecular de la muestra fue:

$$PM_m = \frac{1000 * k_f * m_1}{\Delta T * m_2}$$

Donde

k_f = Constante de depresión del punto de congelación equivalente a 5.12 °C/mol para benceno

m_1 = masa del soluto en gramos

ΔT = Depresión del punto de congelación en °C

m_2 = Masa del disolvente en gramos

6.4.2.3 Determinación de carbón residual Ramsbottom

Cuando una fracción de petróleo se vaporiza en ausencia de aire a presión atmosférica, los compuestos no volátiles tienen un residuo carbonoso conocido como residuo de carbón: fracciones pesadas con mayor contenido de aromáticos, tienen mayores residuos de carbón, mientras que las fracciones volátiles y ligeras tales como naftas y gasolinas no generan residuos. Es una característica importante de los crudos y los residuos de petróleo, está relacionado con una baja calidad de combustibles, es decir, altos contenidos de aromáticos.



La determinación de carbón residual fue llevada a cabo siguiendo el estándar ASTM-D524 (Ramsbotton) en un horno Korhler, haciendo uso de bulbos de vidrio marca Pyrex. En este método la muestra es calentada rápidamente, generando evaporación, craqueo y expulsión de los compuestos volátiles. Los residuos pesados permanecen dentro del bulbo donde se producen reacciones de coquización. Se colocó aproximadamente 1 g de muestra dentro del bulbo a una temperatura de 550°C por 20 minutos y se cuantificó el residuo de carbón de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Residuo de carbón (\%)} = \frac{\text{bulbo mas carbón residual (g)} - \text{bulbo vacío(g)}}{\text{masa inicial de la muestra (g)}} * 100$$

6.4.2.4 Destilación simulada

El crudo KMZ y los productos de reacción fueron sometidas a destilación simulada, en un analizador termogravimétrico TA instruments-SDT 2960. De la misma manera como se mencionó en el apartado 6.2.2, se hizo pasar flujo de 100 mL/min de N₂ a través del horno para asegurar una atmosfera inerte. Este flujo de gas inevitablemente modifica los puntos reales de ebullición de los compuestos adsorbidos a causa del cambio en la presión de vapor. Con el objetivo de corregir estas variaciones, se realizó una curva de calibración, la cual, ajusta los puntos de ebullición a condición estándar de presión (1atm), ver Apéndice 4. En el análisis de datos se utilizó el software “Advantage Thermal Analysis Instruments”. El programa de temperatura fue en tres etapas: En la primera, se llevó de temperatura ambiente hasta 450°C a razón de calentamiento de 5°C/min. La segunda etapa de 450 a 550 °C a razón de 1°C/min con el fin de evitar una evaporación violenta y finalmente una tercera etapa isotérmica durante 30 minutos. Se definieron siete fracciones representativas de la destilación, los intervalos de temperatura son mostrados en la Tabla 6.2. [118].

Tabla 6.2. Intervalos de temperatura de las fracciones consideradas en curvas de destilación simulada [118].

| Fracción | Intervalo de Temperatura (°C) |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Nafta | <180 |
| Turbosina | 180-230 |
| Queroseno | 230-270 |
| Diésel | 270-340 |
| Gasóleo ligero | 340-450 |
| Gasóleo pesado | 450-540 |
| Residuo de vacío | >540 |



Existe controversia sobre el uso de un equipo termogravimétrico para simular la destilación, en esta investigación se dedica el Apéndice 5 a la comparación de las TBP con TGA.

6.4.2.5 Determinación de insolubles en heptano

La determinación de insolubles en heptano es una prueba que permite conocer el contenido de maltenos en una muestra, en nuestro caso al crudo KMZ y productos de reacción. Esta metodología fue llevada a cabo de acuerdo con el método ASTM-D3279, que consiste en agregar heptano a una muestra de petróleo crudo o de sus productos de reacción y llevarla a temperatura de ebullición por 20 minutos, ver Figura 6.3. De esta forma se provocó la precipitación de compuestos de alto peso molecular en la matriz del crudo: asfaltenos, carbenos y carboides en su mayoría (ver Figura 6.4). En seguida se filtró con ligero vacío a través de una membrana de celulosa marca Sartorius-Stedim de 2.5cm de diámetro con poros de 1.2 μ m previamente pesada y desecada. Posteriormente la membrana con insolubles se llevó a una temperatura de 107°C por 30 min para evaporar los volátiles remanentes y se obtuvo la concentración másica por diferencia de pesos. Se calculó el porcentaje masa de los insolubles mediante la siguiente expresión:

$$\%IH = \frac{(A - B)}{C} * 100$$

Donde:

%IH= Porcentaje de insolubles en heptano

A= Membrana + insolubles en heptano [=] g

B= Membrana desecada [=] g

C= Masa inicial de la muestra [=] g

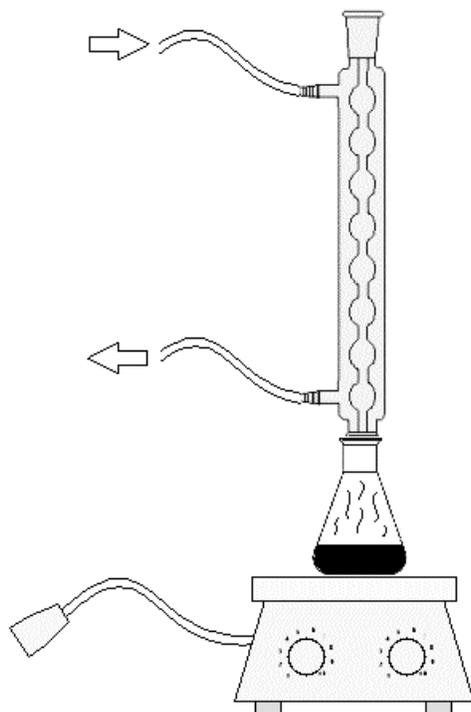


Figura 6.3. Montaje del equipo para la determinación de insolubles en heptano.

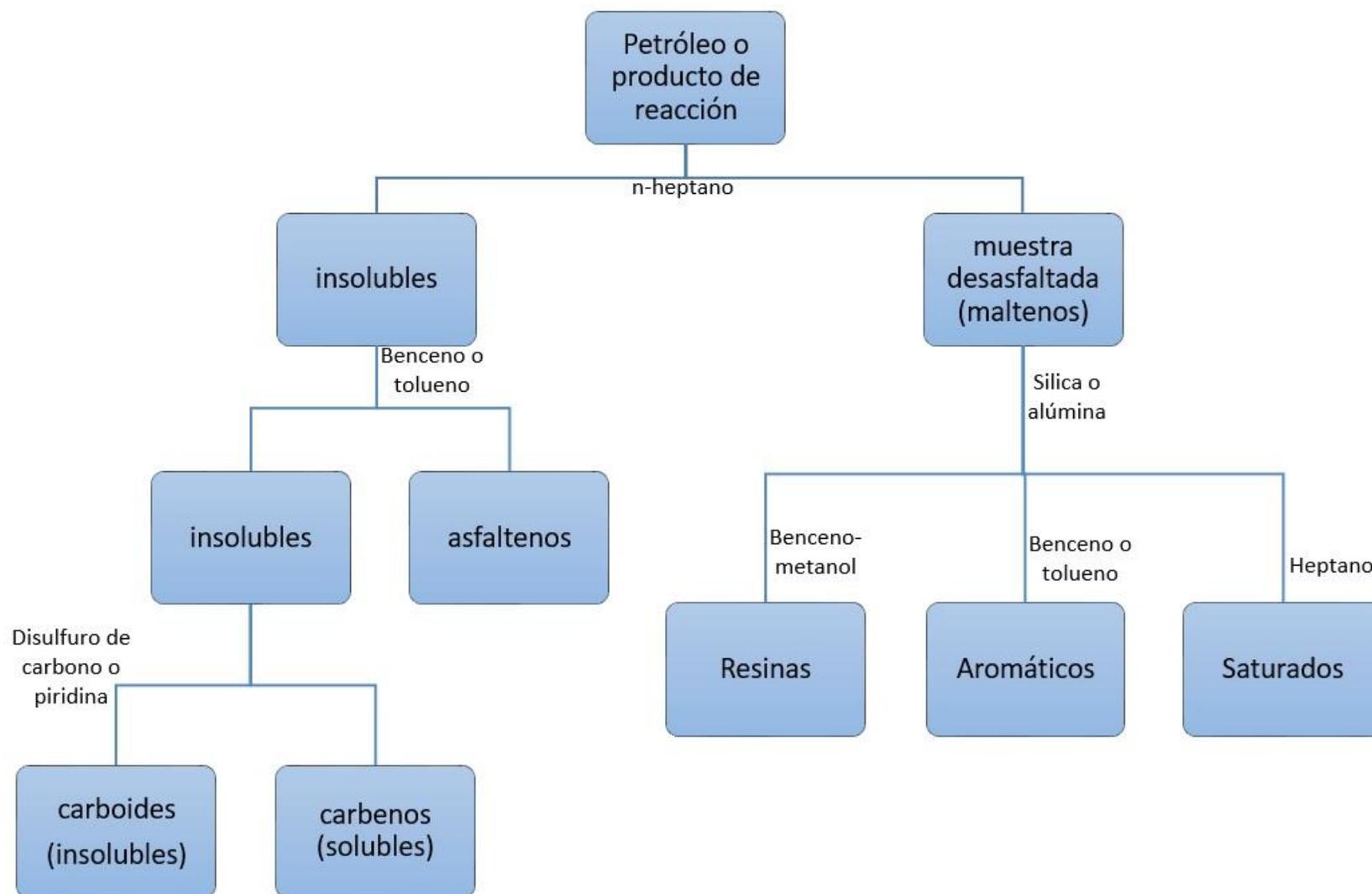


Figura 6.4 Fraccionamiento general de crudos en base a su afinidad en diferentes disolventes.



6.4.2.6 Determinación de contenido de asfaltenos, carbenos y carboides

Del producto obtenido en el apartado anterior “insolubles en heptano”, se procedió a separar asfaltenos de carbenos y carboides (ver Figura 6.4), para ello, se llevaron a cabo extracciones con tolueno en un sistema Soxhlet. Se siguió el método ASTM-D6560 (IP-149), en donde, se tomaron los insolubles en heptano obtenidos en apartado 6.4.2.5, y se colocaron en un dedal de celulosa para Soxhlet marca Whatman de pared simple, previamente pesado y desecado. Posteriormente se montó el sistema mostrado en la Figura 6.5 (a) y se inició el calentamiento hasta llevar el tolueno a ebullición, se mantuvo en operación por 5 horas. Posteriormente se colocó el dedal más los insolubles en tolueno (%IT) en una estufa WTC Binder a una temperatura de 107°C por 1h con la finalidad de eliminar los residuos de tolueno; se determinó la masa del residuo mediante la siguiente expresión:

$$\%IT = \frac{\text{Insolubles en tolueno (g)}}{\text{Masa inicial de la muestra (g)}} * 100$$

Por otro lado, los asfaltenos disueltos en el tolueno fueron recuperados por evaporación con ayuda de una presión de vacío, mediante el sistema mostrado en la Figura 6.5 (b). Una vez evaporado todo el disolvente, fueron trasladados y secados en la estufa a una temperatura de 107°C durante 40 minutos. El porcentaje de asfaltenos fue obtenido con la ecuación:

$$\% \text{ asfaltenos} = \frac{A' - B'}{C} * 100$$

Donde

A'= Matraz Erlenmeyer + asfaltenos

B'= Matraz Erlenmeyer

C= Masa inicial de la muestra (la misma utilizada en el apartado anterior)

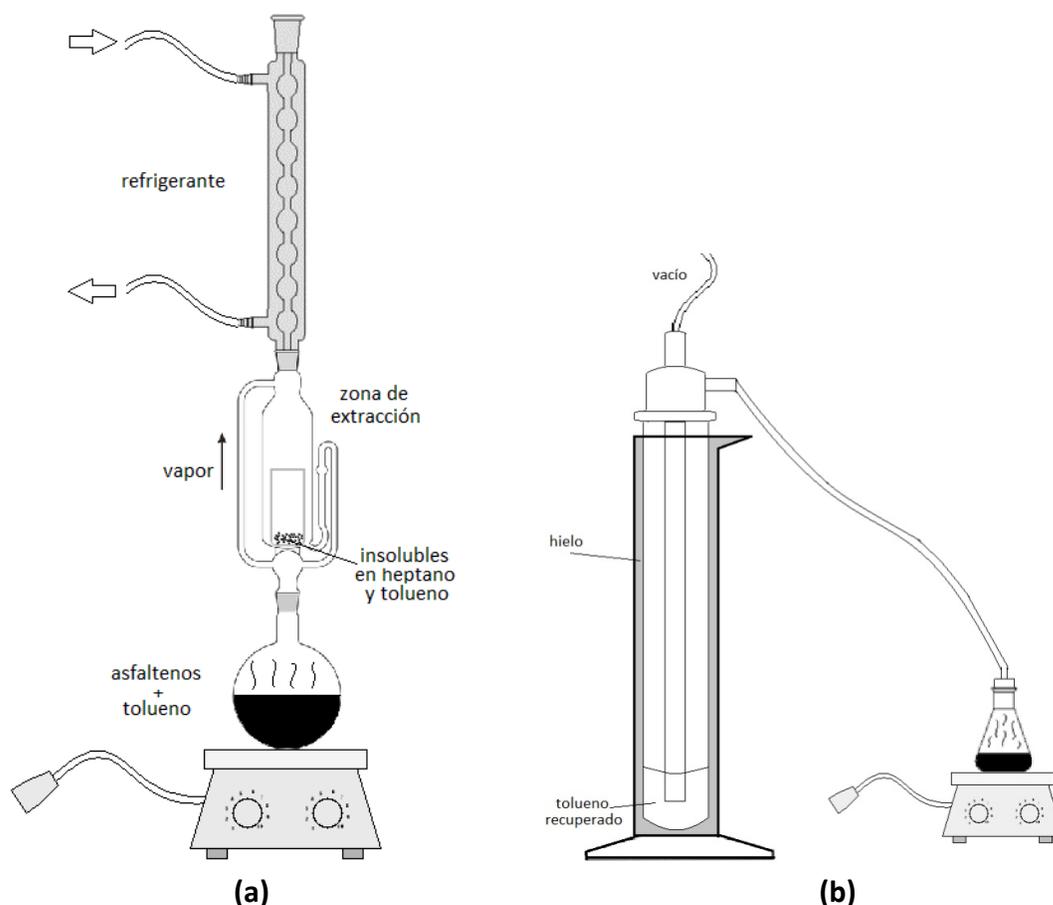


Figura 6.5. Sistemas: (a) Extracción de asfaltos y (b) Recuperación de asfaltos

6.4.2.7 Contenido de azufre

La determinación de contenido total de azufre en líquidos se realizó bajo el procedimiento ASTM-D7039, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de dispersión monocromática, en un equipo Sindie 2622 bench sulfur analyzer. El experimento se repitió por triplicado para cada muestra y se calculó un promedio aritmético.

6.4.2.8 Análisis elemental (CHN)

Este estudio se realizó pesando de 2 a 3mg de muestra e introduciéndolo en el equipo "Automatic Elemental Analyzer FLASH 2000 CHN", en un proceso de combustión a aproximadamente 900 °C, en donde el carbono es convertido a dióxido de carbono; hidrógeno a agua; nitrógeno a nitrógeno gas/óxidos de nitrógeno, retirando los productos de combustión con un flujo de helio (gas portador inerte), para pasar sobre cobre calentado (alrededor de 600 °C) de alta pureza, para eliminar todo el oxígeno que no se consumió en la combustión inicial.



6.4.3 Fase solida

Se obtuvieron los insolubles en heptano, contenido de asfalteno, carbeno y carboides de acuerdo con los métodos mostrados en apartados 6.4.2.5 y 6.4.2.6.



7. Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos realizados durante esta investigación, así mismo, se destacarán resultados de importancia que ayudan a conseguir los objetivos del proyecto.

7.1 Caracterización a soportes y catalizadores

7.1.1 Fisisorción de nitrógeno a 77K

Las isotermas de fisisorción de nitrógeno de los distintos soportes utilizados se presentan en la Figura 7.1.

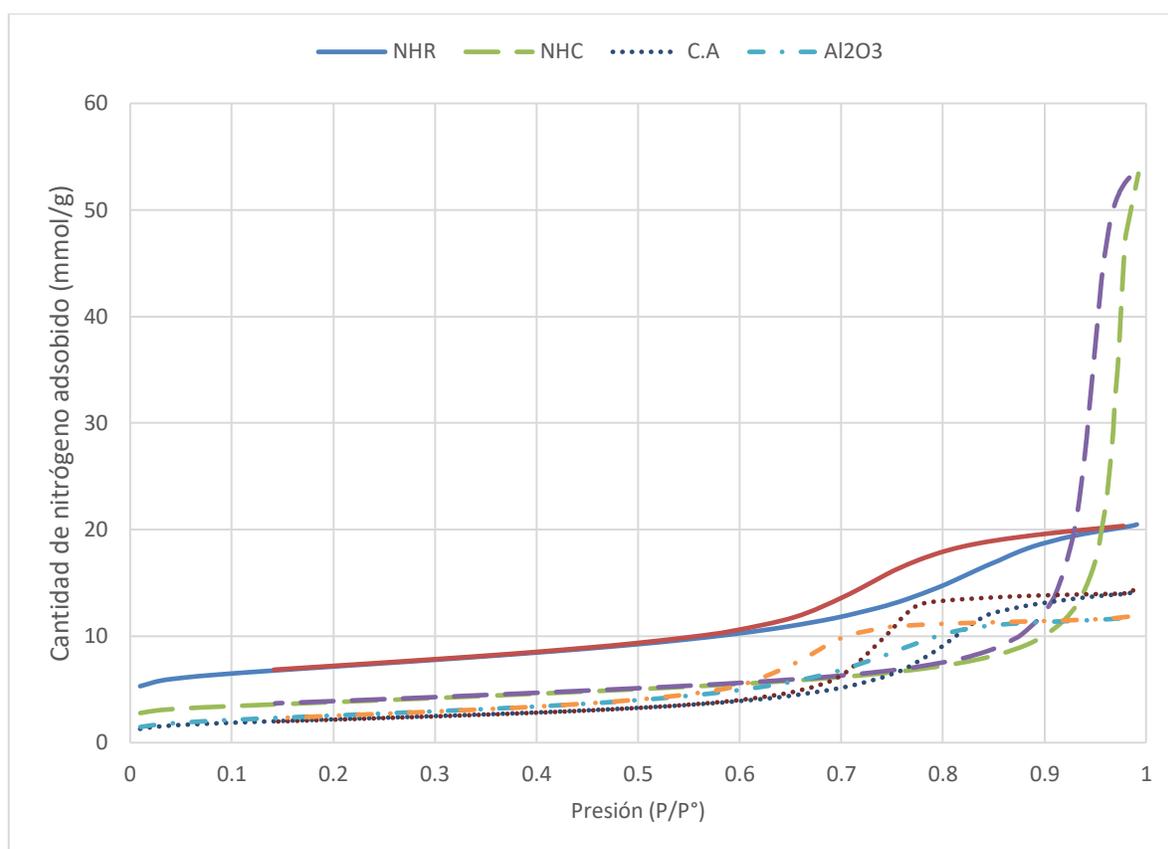


Figura 7.1 Isotermas de los distintos soportes

De acuerdo con la IUPAC, el ciclo de histéresis para NHR está relacionado con poros hendidos de distintas medidas, mientras que en el NHC se evidencia un material poroso formado por canales en forma de cilindros de tamaños uniformes, así como, agregados de esferas compactas más o menos homogéneas. En lo que respecta al C.A y Al₂O₃ el ciclo de histéresis, corresponde a poros desordenados y no bien definidos.

Por otro lado, el análisis realizado con el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) de distribución de tamaños de poro (Figura 7.2), muestra que los tamaños de poros de todos



los soportes se encuentran en la región mesoporosa. Tres de ellos con intervalos similares: NHR y C.A comprendidos entre 60-80 Å y Al_2O_3 entre 50-70Å. En cuanto al NHC se observan poros bastante más grandes que el resto, en un intervalo de (300-500) Å. Además, es evidente, la gran cantidad de nitrógeno adsorbido por gramo en comparación con el resto de los soportes, esto se atribuye a que el NHC tiene espacios intersticiales entre partículas en donde se lleva a cabo condensación capilar, posiblemente a causa de su alta estructura (aglomerados de partículas), provocando gran capacidad de adsorción, ver Figura 7.3 (b).

Una característica importante para el NHR, es que al inicio de la distribución en la zona <50 Å, se tiene un incremento no pronunciado de pendiente en comparación con los soportes NHC y C.A, este comportamiento sugiere que se tiene un proporción considerable de microporos (cerca del 25% de la distribución total). Se aprecia, además, que en el soporte NHC la pendiente se incrementa hasta los 100 Å, mostrando ausencia de poros más pequeños a esta longitud.

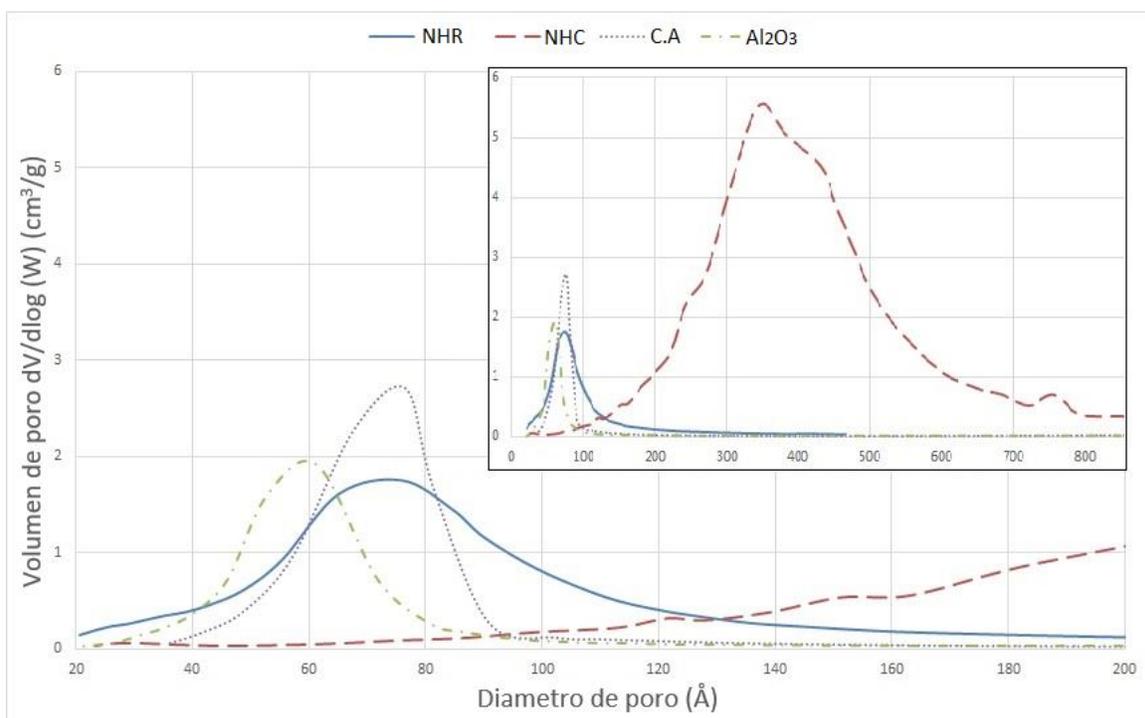


Figura 7.2 Distribución de tamaño de poro para los distintos soportes utilizados

Así mismo, considerando los resultados obtenidos en HRTEM (apartado 7.1.3), los tamaños de partícula son en promedio 105Å para el NHR y 249Å para el NHC. Primeramente, comparando el tamaño de poro NHR con el de partícula en la Figura 7.3 (a) realizada a escala, se puede observar que un solo poro abarca cerca de la totalidad de la partícula, lo cual, es prácticamente imposible, pues este no se detectaría como un poro. En este sentido y a manera de ilustración, en la misma figura se muestran cuatro partículas adyacentes,



entre ellas la medida de un poro. Tomando en consideración la geometría del sistema, se aprecia que el espacio vacío que hay entre las partículas es parecido al tamaño de poro, reafirmando lo mencionado anteriormente: el valor observado no es resultado del sistema poroso de las partículas, más bien, son los intersticios interparticulares donde se aloja el nitrógeno, Figura 7.3 (b). En cuanto a NHC se tiene un caso más extremo, ya que el análisis BJH arroja medidas de poro más grandes que la partícula misma, lo cual es provocado por el mismo fenómeno ya mencionado.

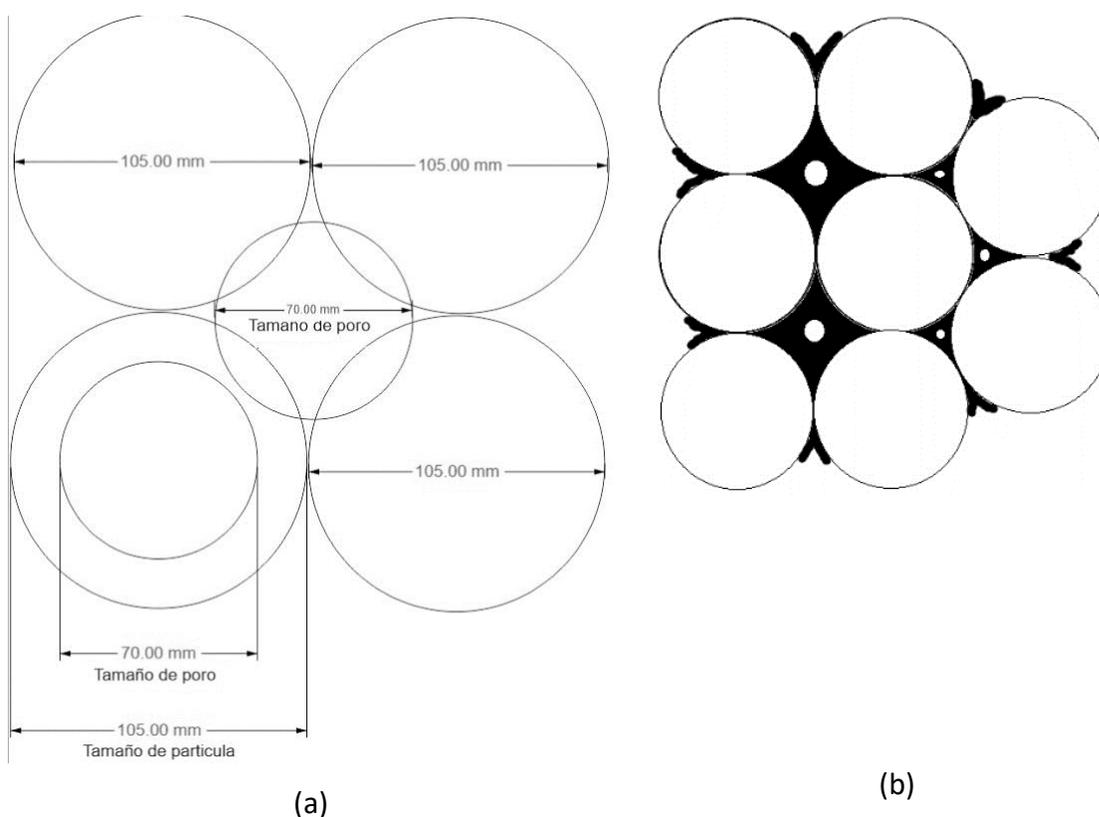


Figura 7.3 (a) Comparación entre tamaño de partícula y de poro. (b) Aglomerado de partículas esféricas de negro de humo (color blanco) y condensación capilar entre partículas (color negro).

En la Figura 7.4 se muestran las isotermas de los catalizadores posteriores a la impregnación^{31,32}. En todas ellas es notoria la disminución en la cantidad de nitrógeno

³¹ En los catalizadores soportados en una base de carbón, la temperatura máxima de secado fue 110°C; según W. M. Shaheen durante la descomposición del HMA a esta misma temperatura, se tiene la especie $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$.

³² $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el único catalizador calcinado a 500°C teniendo la especie MoO_3 .



adsorbido, naturalmente provocado por la impregnación de la solución precursora. Pese a ello, todas las isothermas mantienen su forma original a excepción de C.A, en donde el punto de inflexión B de la isoterma cambió a una presión relativa menor a 0.1, fenómeno característico de una saturación rápida de microporos.

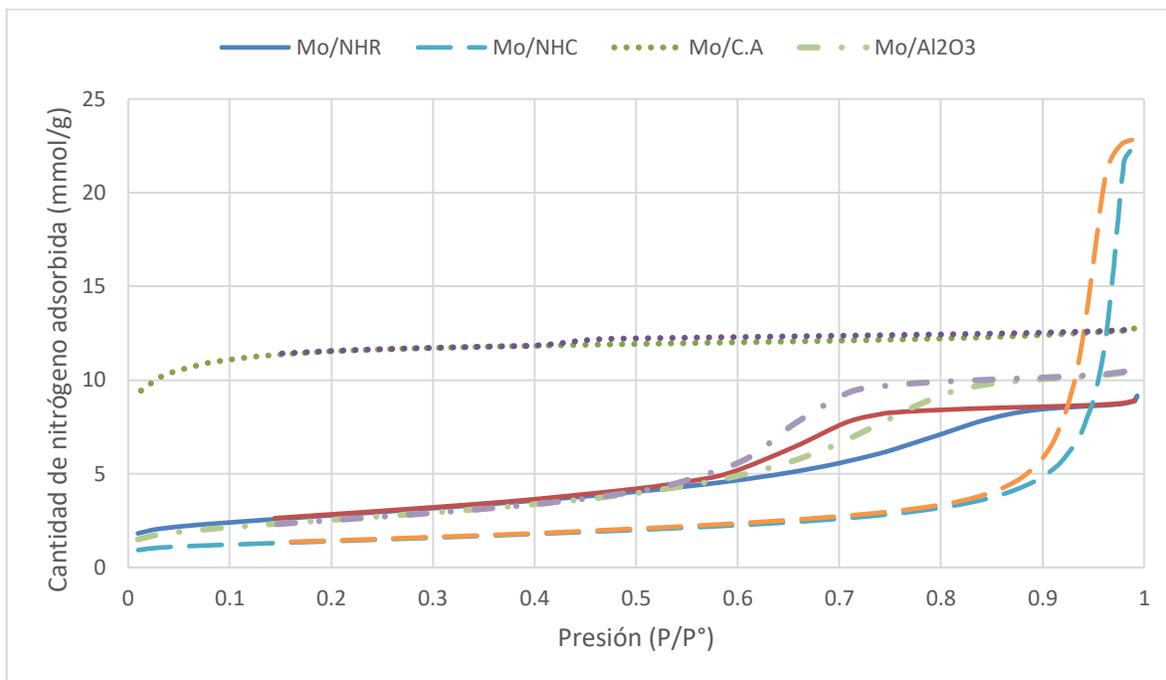


Figura 7.4 Isothermas de los distintos soportes impregnados con molibdeno.

Al observar la distribución de tamaños de poro (BJH) igualmente para el soporte C.A en la Figura 7.5, se presenta una moda entre 30-40 Å, menor a la que se tenía previa a la impregnación. Esto evidencia que la sal precursora principalmente fue depositada en los mesoporos del material. Este fenómeno ocurrió también en el resto de los catalizadores, pero más atenuado.

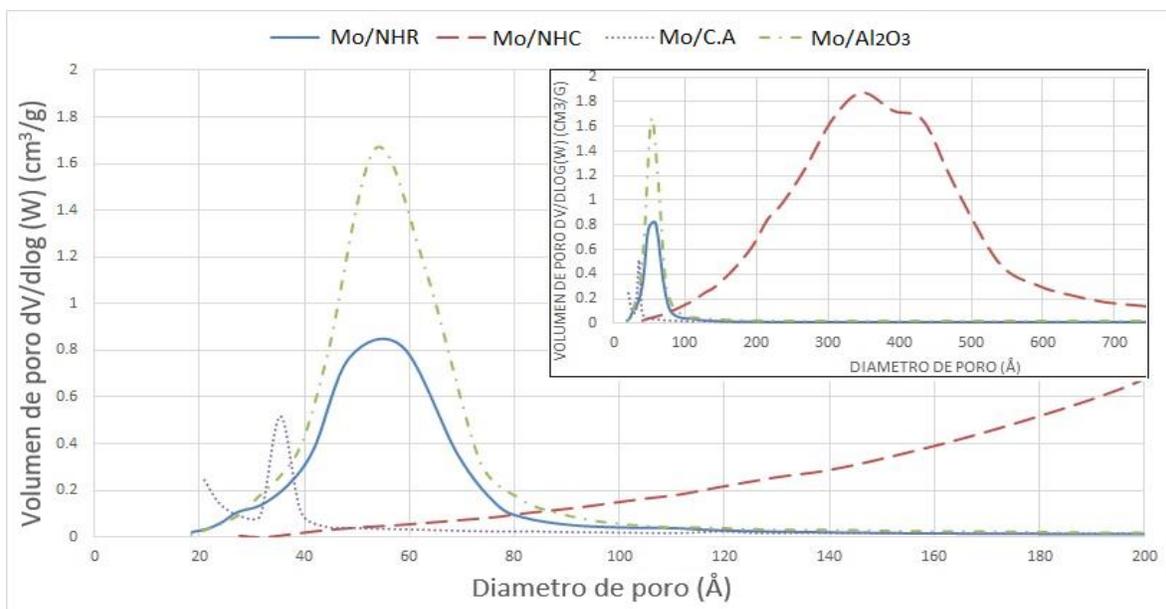


Figura 7.5 Distribución de tamaño de poro para los distintos soportes utilizados, impregnados con precursor de molibdeno.

En cuanto al área, presentada en la Figura 7.6 para cada soporte antes y después de la impregnación, se puede observar que los negros de humo (NHR y NHC) perdieron aproximadamente el 60% de área, siguiendo el C.A con el 23%. Estas pérdidas son provocadas por especies voluminosas molibdicas que aún se encuentran sobre el soporte, pues como se mencionó con anterioridad, no fueron calcinadas. A diferencia de ellos, la alúmina prácticamente no tuvo pérdidas en área ya que este soporte fue calcinado.

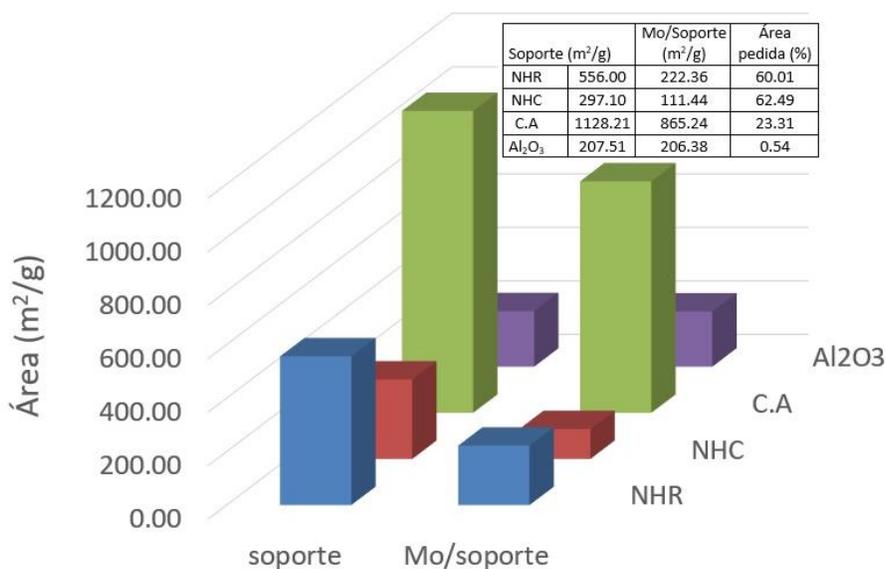


Figura 7.6 Área obtenida por el método BET, antes y después de la impregnación.



7.1.2 Análisis Termogravimétrico de los soportes

En el análisis termogravimétrico realizado, se generaron distintas curvas para cada uno de los soportes utilizados. Su forma está relacionada con el tipo de compuestos que se encuentran adsorbidos sobre su superficie. En la Figura 7.8 se presentan los termogramas obtenidos para las diferentes muestras. Lo primero que se desorbe es agua, hasta 100 °C. Por otra parte, de acuerdo con la recopilación realizada por Figueiredo et al [119] en TPD's³³ para materiales carbonosos, la descomposición de los distintos grupos funcionales que contienen oxígeno varía con la temperatura, en relación a los mostrados en la Figura 7.7. Estos a su vez, pueden ser relacionados con las temperaturas y cambios de peso registrados por el TGA, brindando cualitativamente una proporción de grupos encontrados en cada soporte de base carbonosa. Es importante mencionar que varios compuestos de alto peso molecular pueden encontrarse en los mismos rangos de temperatura.

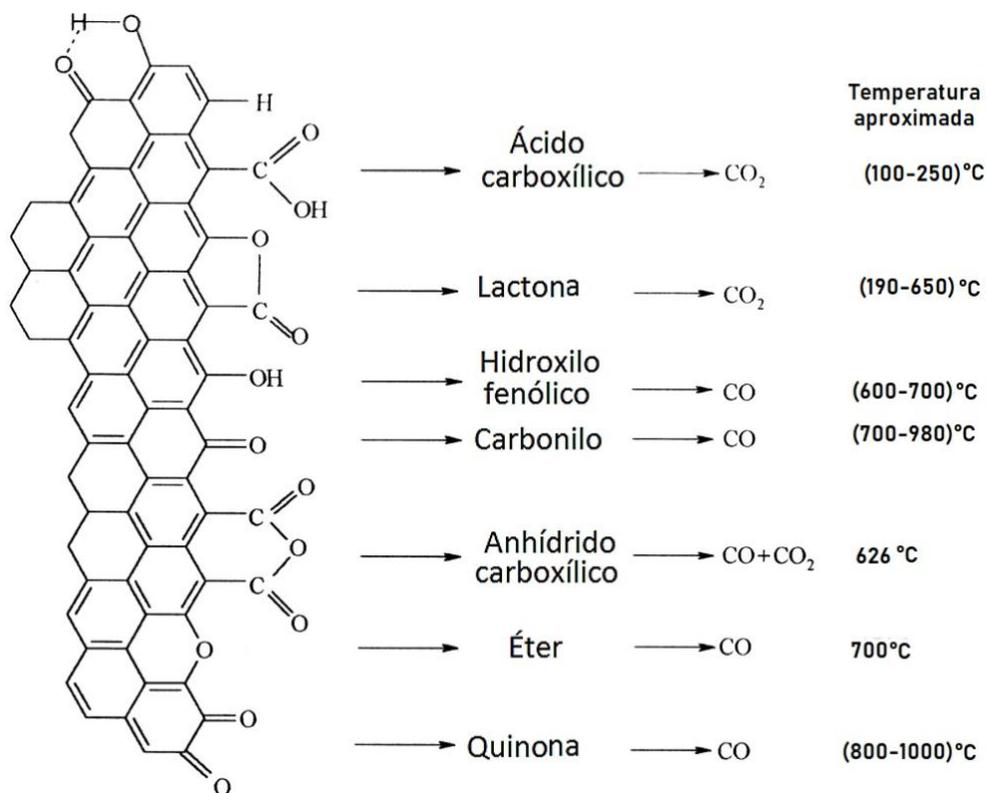


Figura 7.7 Grupos superficiales sobre carbón y su descomposición en TPD [119].

³³ Al realizar TPD, los grupos funcionales que contienen oxígeno superficial en materiales de carbono se descomponen al ser calentados, liberando CO y CO₂ a diferentes temperaturas, las cuales, fueron monitoreadas por un espectrómetro de masas.



Se puede observar en la Figura 7.8 las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura de los soportes, además, se muestran los intervalos de temperatura de desorción de algunos grupos funcionales marcados en distintos colores³⁴. Se puede apreciar en la primera parte de las curvas de los soportes carbonosos un traslape hasta aproximadamente los 110°C, indicando la pérdida de compuestos volátiles más ligeros que el tolueno³⁵ y agua, aproximadamente en las mismas proporciones. Posterior a este punto, cada muestra comienza a comportarse de manera distinta, pues hay cambios en las pendientes, las cuales, son una medida de la concentración de los grupos funcionales adsorbidos. En el intervalo de temperatura (100-250)°C correspondiente a ácidos carboxílicos, el NHR tiene la pendiente de mayor longitud y disminuye abruptamente hasta alcanzar 89%w remanente (equivalente a pérdida en peso del 11%), siendo indicador de una mayor concentración de estos grupos; siguiendo el C.A con 95%w y finalmente el NHC con 97.5%w.

Para el NHR, el peso de la muestra continúa disminuyendo sin llegar a ser cero aún a temperaturas bastante elevadas (>1000°C), sugiriendo un contenido considerable de lactonas, aproximadamente 3%, fenoles, anhídridos carboxílicos y carbonilos, todos ellos alrededor del 4%.

En cuanto a NHC, a temperaturas mayores de 250 °C, se presenta pérdida en peso apenas perceptible, sugiriendo que cerca de la totalidad de los grupos superficiales son ácidos carboxílicos.

En cambio, el C.A después de 250°C el peso permanece prácticamente constante hasta los 800°C y después decrece lentamente a aproximadamente el 2%. Este resultado apunta a que sobre la superficie se tiene éteres, carbonilos y quinonas con ausencia de lactonas, anhídridos carboxílicos y fenoles.

Finalmente, en lo que respecta a Al₂O₃, se puede observar una pérdida constante de masa hasta aproximadamente 95%w, disminuyendo posteriormente en menor medida hasta llegar a 91%w. Dado a que la alúmina es un mineral inorgánico, la pérdida se atribuye puramente a la deshidroxilación de la superficie y cambio de fase cristalográfica, en donde la pérdida de OH's se vuelve más difícil a medida que estos forman parte de la estructura interna.

³⁴ Es probable que posterior a la máxima temperatura mostrada en la Figura 7.8, permanezcan algunos grupos oxigenados adicionales.

³⁵ Punto de ebullición de Tolueno 110°C

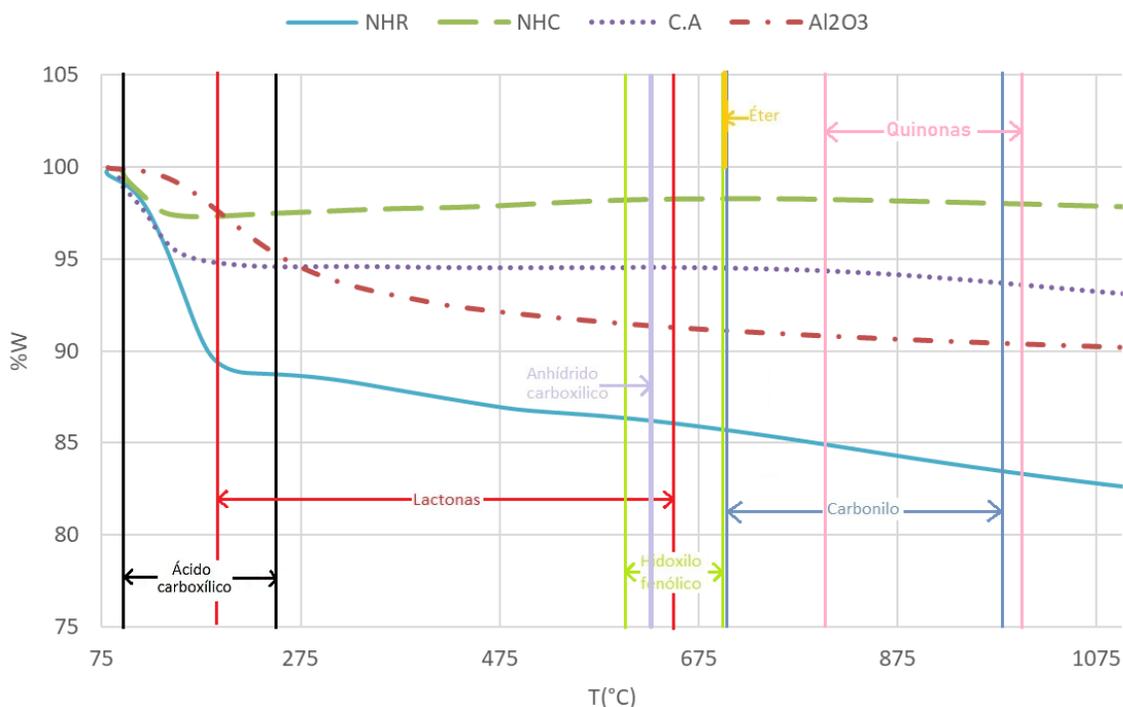


Figura 7.8 TGA para cada uno de los soportes utilizados, se muestran intervalos de desorción de grupos funcionales oxigenados.

Al graficar $\frac{-dw}{dT}$ contra temperatura, se aprecian con mayor facilidad los cambios en peso debidos a la descomposición de los diferentes grupos funcionales que se encuentran en el soporte. El NHR contiene gran variedad de ellos en todo el intervalo de temperatura, contrario a lo que muestra el NHC, donde después de los 130°C los cambios prácticamente se acercan a cero. A temperaturas elevadas >780°C, se aprecia un casi imperceptible incremento de concentración de carbonilos y quinonas para NHC y C.A, siendo bastante más considerable el correspondiente C.A.

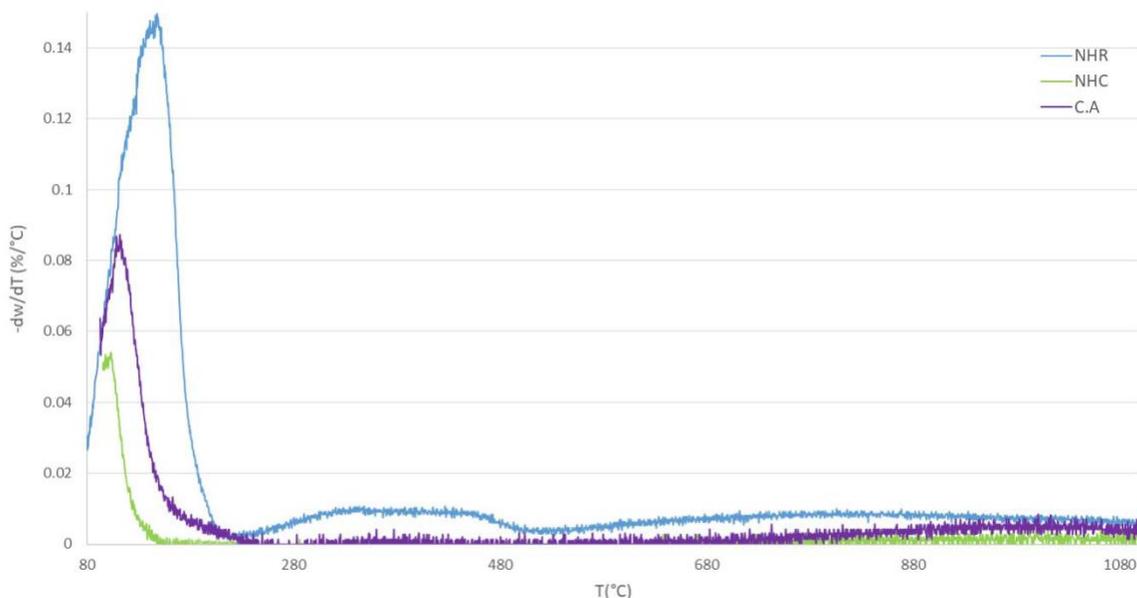


Figura 7.9 Curvas de $-dw/dT$ versus temperatura durante el análisis termogravimétrico de soportes base carbón.

7.1.3 Microscopía de transmisión de alta resolución

Micrografías de cada catalizador previamente sulfurado se muestran en la Figura 7.10. Las que se encuentran en la parte superior de la figura corresponde a negros de humo: del lado izquierdo se tiene el catalizador Mo/NHR y lado derecho Mo/NHC. En ambas se pueden observar partículas primarias y sus respectivas medidas. Adicionalmente, en la parte superior derecha de cada micrografía se observa una fracción de partícula(s), en donde se pueden percibir claramente bandas continuas que rodean parcialmente la partícula primaria, Figura 7.10 (a) e incluso parte de un agregado, Figura 7.10 (b). Estas bandas al ser medidas desde el inicio de una línea oscura o clara hasta el comienzo de otra tienen una medida de 0.344nm, distancia que corresponde al espaciado entre capas gráficas turbostráticas. En la Figura 7.10 (c) y (d) se muestran Mo/C.A y Mo/Al₂O₃, característicamente amorfos.

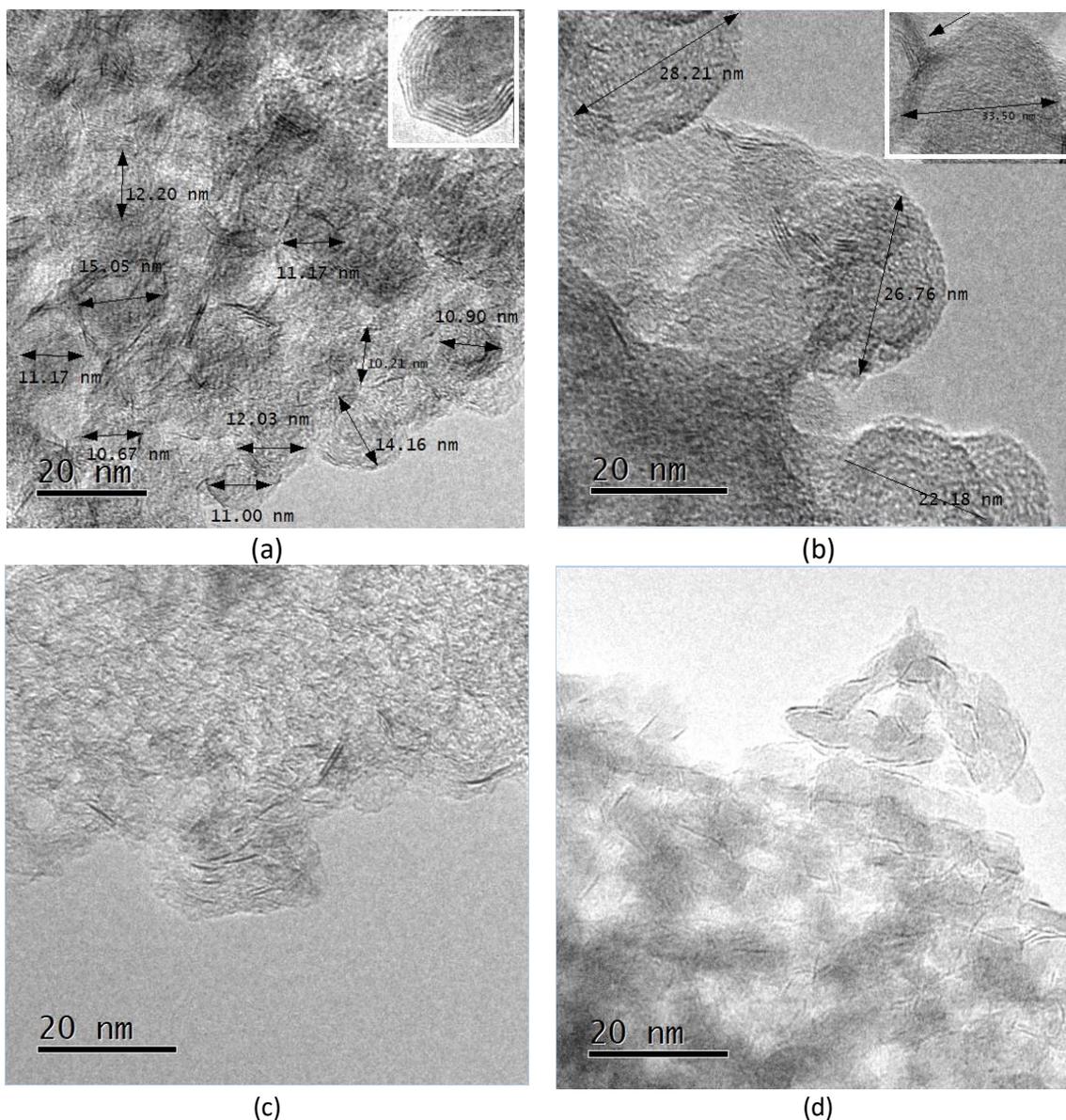


Figura 7.10 HRTEM para los distintos catalizadores previamente sulfurados : (a) Mo/NHR (b) Mo/NHC (c) Mo/C.A (d) Mo/Al₂O₃

Por medio de esta misma técnica, se midió la longitud y apilamiento de los cristales MoS₂ de los distintos catalizadores preparados, puesto que es una medida de la dispersión. Una vez procesada la información, se obtuvieron los histogramas. En la Figura 7.11 se muestra el concerniente al tamaño de cristales MoS₂ y en la Figura 7.12 el apilamiento. Se puede observar que el Mo/NHR tiene una amplia distribución de 2-9 nm, teniendo una moda entre 2-3nm, además se encontraron cristales mayores a 9nm, indicando posibles aglomeraciones, y consecuentemente, una función hidrogenante afectada (aunque también es dependiente de la estructura).



El Mo/NHC a diferencia de Mo/NHR, posee una distribución de tamaños de cristal más reducida, mayoritariamente entre 1-4 nm. Destaca, que es el único catalizador que posee cristales en el rango 0-1 nm y supera por casi el doble al resto en la longitud comprendida entre 1-2 nm. Posteriormente se encuentra la moda entre 2-3 nm y comienza a disminuir la frecuencia a medida que se incrementa la longitud del cristal, al menos en una cuarta parte en comparación con los otros catalizadores en cada intervalo.

El Mo/C.A posee una moda entre 2-4 nm, sin embargo, también se detectó alta concentración de cristales con longitud mayor a 9 nm sugiriendo puntos de aglomeración. Respecto a Mo/Al₂O₃ posee distribución de cristales mayoritariamente comprendida entre 1-5 nm tamaños comunes para este soporte utilizado.

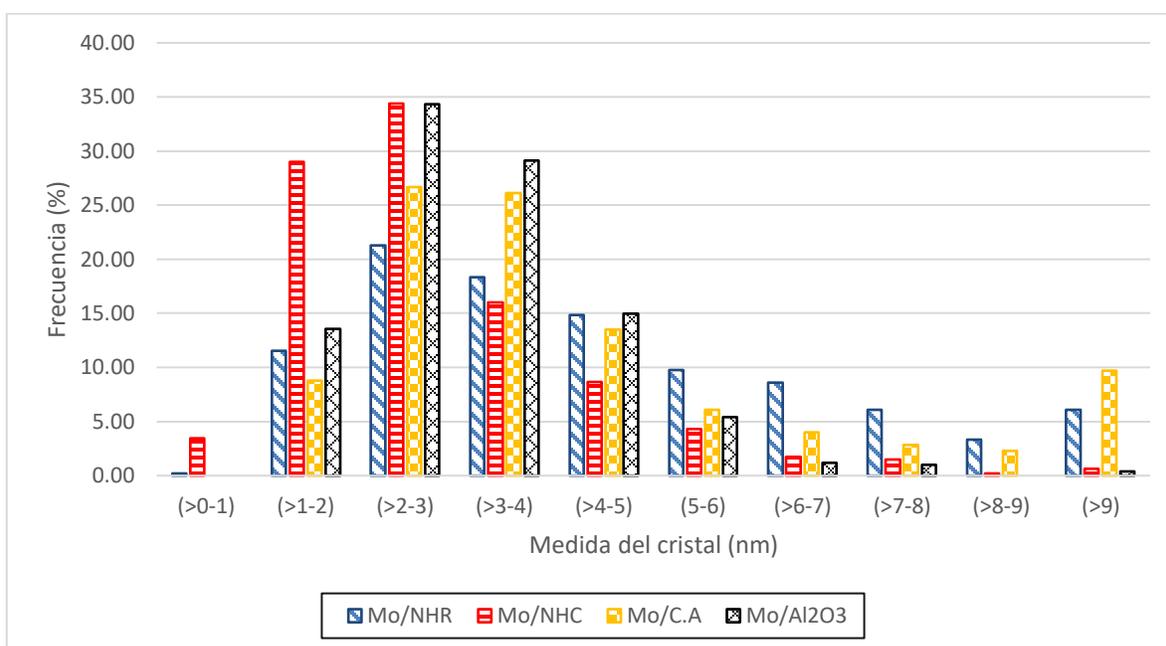


Figura 7.11 Histograma del tamaño de cristales MoS₂.

En lo que respecta al apilamiento (Figura 7.12), el Mo/NHR presenta una y dos capas principalmente; cerca del 65% corresponde al de una capa y disminuye aproximadamente el 50% en frecuencia a medida que se apila un cristal más. Este comportamiento probablemente es causado por la alta concentración y fuerte interacción con los grupos superficiales que contienen oxígeno. A diferencia de este, el Mo/NHC es el catalizador que presenta mayor apilamiento en multicapas, teniendo un 50% de frecuencia para cristales de dos capas y el 30% para los de una sola, completamente contrario al visto en Mo/NHR. Es importante recordar que este contiene menor cantidad de grupos funcionales oxigenados en comparación con el resto.



En cuanto al Mo/C.A, se puede observar que su histograma de apilamiento es similar al de Mo/NHR, teniendo mayor relevancia en los cristales de una y dos capas dada la proporción que representa. En la muestra Mo/Al₂O₃, aproximadamente el 85% de los cristales son de una sola capa y una pequeña porción de dos, la frecuencia de cristales con más de dos capas es despreciable.

Es importante recalcar que se esperaría que el catalizador Mo/NHR al tener mayor área tendría que dispersar mejor los cristales en comparación con el Mo/NHC, sin embargo, sucedió totalmente lo contrario. Esto únicamente puede ser explicado por las diferencias en la superficie química que posee cada uno. Si la interacción entre los grupos superficiales que contienen oxígeno y molibdeno en cristales de una capa es fuerte, se esperarían estructuras tipo I de Topsoe [131]. Sin embargo, no se debe olvidar que se tienen soportes basados en carbón.

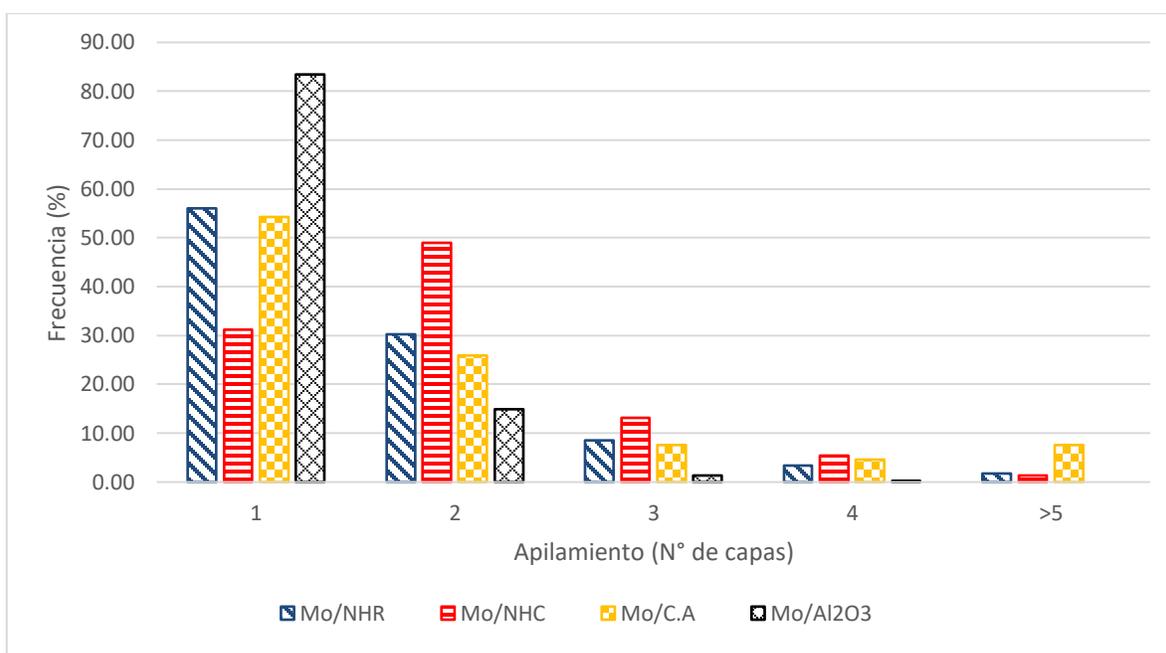


Figura 7.12 Histograma de apilamiento de cristales MoS₂.



Al realizar un análisis en conjunto, estimando los compuestos que permanecen después de la sulfuración³⁶ según el análisis termogravimétrico (Tabla 7.1) con la microscopia de transmisión de alta resolución, se encuentra lo siguiente:

Tabla 7.1. Compuestos que permanecen después de la sulfuración (>500°C).
El signo positivo (+) indica existencia y el negativo (-) inexistencia.

| Grupo funcional | NHR | NHC | C.A |
|-----------------------|-----|---------------------------|-----|
| Acido carboxílico | - | - | - |
| Lactona | + | - | - |
| Hidróxido fenólico | + | - | - |
| Anhídrido carboxílico | + | - | - |
| Éter | + | - | - |
| Carbonilo | + | + (casi imperceptible) | + |
| Quinonas | + | + (casi imperceptible) | + |

El NHR contiene cierta cantidad de grupos funcionales oxigenados, entre ellos lactonas, fenoles, anhídridos carboxílicos, éteres, carbonilos y quinonas, mientras que el C.A contiene carbonilos y quinonas, ambos con frecuencias similares en cristales de una sola capa en proporciones elevadas. De aquí se deduce que los compuestos remanentes a temperaturas de sulfuración, generan interacciones fuertes con los cristales MoS₂ inhibiendo el apilado. Es importante recordar que, pudiera ser, este tipo de estructuras sean menos activas que las multicapas [131].

Por otro lado, el Mo/NHC contiene menor cantidad de grupos funcionales en la superficie y presenta frecuencias altas de apilamiento. Estas estructuras están posiblemente unidas a estructuras de carbón paracristalino que se encuentra expuesto (bordes y plano basal). Estos sitios posiblemente proporcionan interacciones débiles y de ahí el multi-apilamiento. Se piensa que estas interacciones se dan principalmente en las terminales grafiticas turbostráticas con átomos de azufre y con menor frecuencia sobre el plano basal, incluso, Zhen-Kun Tang propone que existe el enlace Mo-C que posiblemente podría brindar mayor estabilidad.

Dados los criterios presentados en párrafos anteriores, se sugieren tres sitios de anclaje sobre la superficie del soporte base carbón: uno de interacción fuerte, formado a través de

³⁶ Se consideran compuestos que se desorben a temperaturas mayores a la de sulfuración (500°C) para los catalizadores base carbón. Además, se omiten grupos funcionales que tienen una pendiente igual a cero en el TGA.



enlaces de oxígeno, Figura 7.13 (c), otro con una interacción media, unido a átomos de azufre en los bordes del cristal formando multicapas (sustituyen a los de oxígeno), Figura 7.13 (b), ambos unidos covalentemente. Finalmente, un tercer sitio menos frecuente, ubicado sobre el plano basal con interacciones débiles del tipo Van der Waals, Figura 7.13 (a), el cual, probablemente es inestable ya que la fijación del metal es pobre, este podría apilarse.

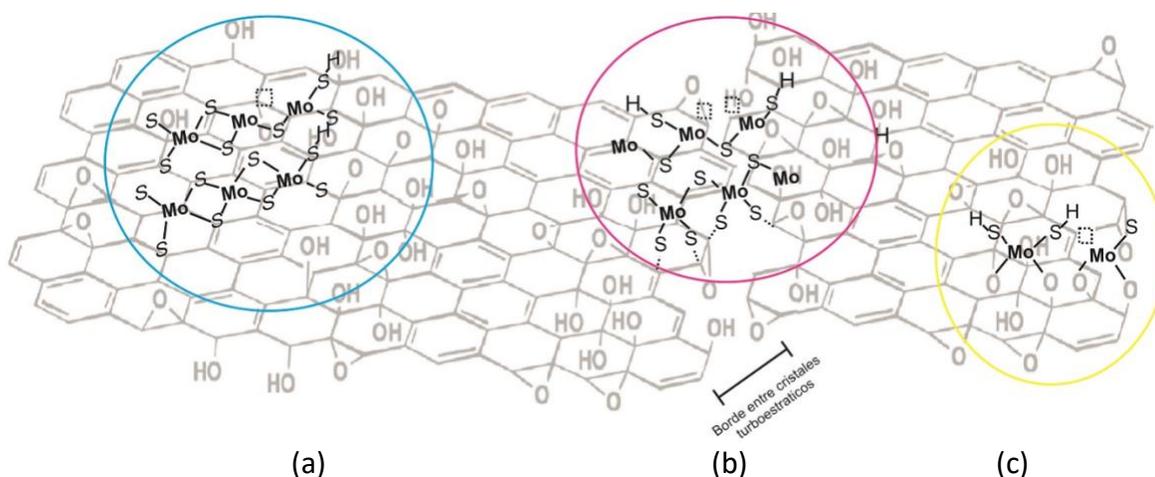


Figura 7.13 Interacción MoS₂/Negro de humo (a) débil del tipo de Van der Waals, (b) media con formación de enlaces Mo-S y (c) fuerte con formación de enlaces Mo-O.

Vale la pena recordar, que, como parte de los objetivos, se busca tener una alta dispersión para que los catalizadores sean activos ante nuestro sistema de reacción, es decir, se deben tener cristales de MoS₂ de tamaño corto y apilados preferentemente en dos capas (al existir mayor número se pierden sitios activos y disminuye la dispersión). Hasta el momento, se han obtenido resultados destacados del prototipo Mo/NHC ya que presenta mejor dispersión que el catalizador referencia.

Adicionalmente, se midieron los tamaños de partícula promedio de los negros de humo, resultando que las partículas primarias medidas son ligeramente más grandes que las indicadas por el fabricante. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:



Tabla 7.2 Tamaño promedio de partícula de los negros de humo utilizados.

| Tamaño de partícula (nm) | | |
|--------------------------|-------|-------|
| Soporte | NHR | NHC |
| HRTEM | 10.52 | 24.87 |
| Fabricante | 8 | 20 |

El NHC tiene partículas cercanas al doble de tamaño que el NHR, razón por la cual, el primero de ellos tiene mayor área superficial con valores más o menos en la misma proporción. Probablemente, este sea el motivo de la mayor cantidad y variedad de grupos funcionales formados por adsorción, pues como es bien sabido, partículas pequeñas presentan mayor energía superficial, además de tener mayor número de defectos en su estructura. Por otro lado, como se observó en las distribuciones BJH, apartado 7.1.1, se evidencio que NHR poseía micro poros, incrementando aún más esta energía.

7.1.4 Espectroscopia infrarroja

En este apartado se presenta la espectroscopia infrarroja realizada a los soportes base carbón. Se puede apreciar que la transmitancia IR es débil porque el material absorbe gran parte de la radiación infrarroja incidente, lo que dificulta la obtención de una buena señal. Por otro lado, la interpretación del espectro es complicada por el hecho de que cada grupo origina diversas bandas en diferentes números de onda y en ocasiones están muy cercanas entre sí; por lo tanto, cada banda puede incluir contribuciones de varios grupos (ver Apéndice 6), sin embargo, es posible apreciar las señales de algunos grupos característicos, algunos más perceptibles que otros. En la Figura 7.14 se presentan los espectros obtenidos para cada soporte, las líneas que se encuentran en la parte de abajo en diversos colores, muestran el ancho de banda de cada grupo funcional con la finalidad de facilitar la visualización.

En los espectros se pueden apreciar las bandas más intensas señaladas con flechas en la parte superior, las cuales, se encuentran en principalmente dos regiones: la primera entre 1000 y 2000 cm^{-1} , donde se presentan vibraciones relacionadas con grupos funcionales que contienen oxígeno, C-O, C=O y C-O-H. La segunda, muy poco perceptible entre los 2500 y 3500 cm^{-1} caracterizada por poseer bandas relacionadas con el enlace de hidrogeno.

Cabe señalar, de manera general, que el espectro infrarrojo del NHC tiene bandas con menor intensidad, debido a una menor cantidad de compuestos adsorbidos, tal y como se observó previamente el análisis TGA, donde además se pudo concluir que la mayor proporción de compuestos desorbidos y descompuestos fueron ácidos carboxílicos, de



acuerdo al siguiente orden: NHR, C.A y finalmente NHC. De manera similar en los espectros infrarrojos, las bandas más intensas coinciden con ácidos carboxílicos (930, 1120-1200, 1395-1440, 1665-1760, 2500-3300 cm^{-1}), y exactamente en el mismo orden de intensidad en cuanto a concentración, $\text{NHR} > \text{C.A} > \text{NHC}$.

En la región 1550-1750 cm^{-1} se aprecia una de las bandas más intensas, donde coexisten los grupos con enlaces C=O, de cetonas, esteres, aldehídos, lactonas y quinonas, sugiriendo la presencia de estos grupos. En los soportes NHR y C.A se pueden apreciar bandas adicionales y de menor tamaño en 1750-1850 cm^{-1} y 1000-1300 cm^{-1} , atribuibles a grupos anhídridos. Es importante mencionar que la intensidad de la banda para NHR es mayor que para C.A, concordado nuevamente con lo visto en el TGA.

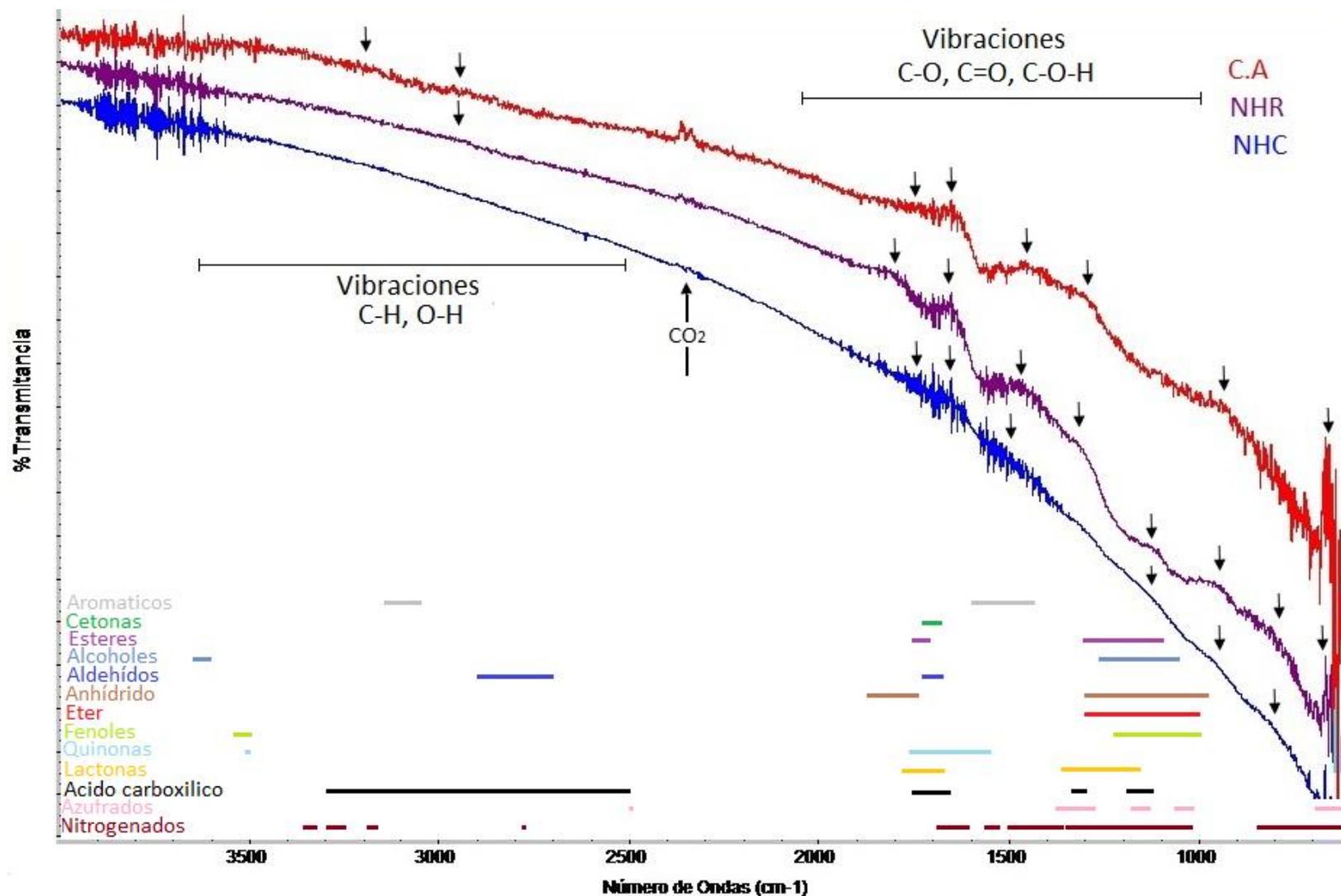


Figura 7.14 Espectros infrarrojos de los soportes base carbón.



Respecto a compuestos que contienen azufre y nitrógeno³⁷, se muestran bandas que posiblemente estén asociadas a estos grupos. Aproximadamente en 1450cm^{-1} , se presenta una banda donde coexisten los grupos nitro y el enlace C=C de compuestos aromáticos, mientras que las bandas de los grupos que contienen azufre son $1000\text{-}1350\text{cm}^{-1}$ y $600\text{-}700\text{cm}^{-1}$, que se encuentran igualmente traslapadas, la primera con grupos relacionados con oxígeno y la segunda con aromáticos C-H (bending).

Hasta este punto, se ha recabado información de las distintas técnicas utilizadas para caracterizar las partículas catalíticas, por tanto, se tiene una idea general de cómo están conformadas. En la Figura 7.15 se presenta una concepción sobre cómo se encuentra la fase activa sobre los soportes de negro de humo. Se trató de que las figuras estuviesen a escala, y se muestran algunas de las observaciones realizadas: (a) Mo/NHR, principalmente sin apilamiento MoS_2 (líneas rojas) y con gran cantidad de grupos funcionales oxigenados remanentes en la superficie, estos se convirtieron en los sitios de anclaje, (b) partícula Mo/NHC con menor cantidad de compuestos adsorbidos y apilamiento doble de sulfuro de metal óptimamente dispersado; En (c), se muestra Mo/C.A con un sistema poroso en donde se encuentran compuestos oxigenados principalmente, con cristalitas MoS_2 no apilados, mientras que en (d), se tiene a la alúmina en su sistema poroso y sus característicos hidroxilos superficiales.

³⁷ Es poco probable que alguna vibración corresponda a estos compuestos, pues como es bien sabido, se encuentran en una considerable menor proporción y su intensidad queda totalmente encubierta.

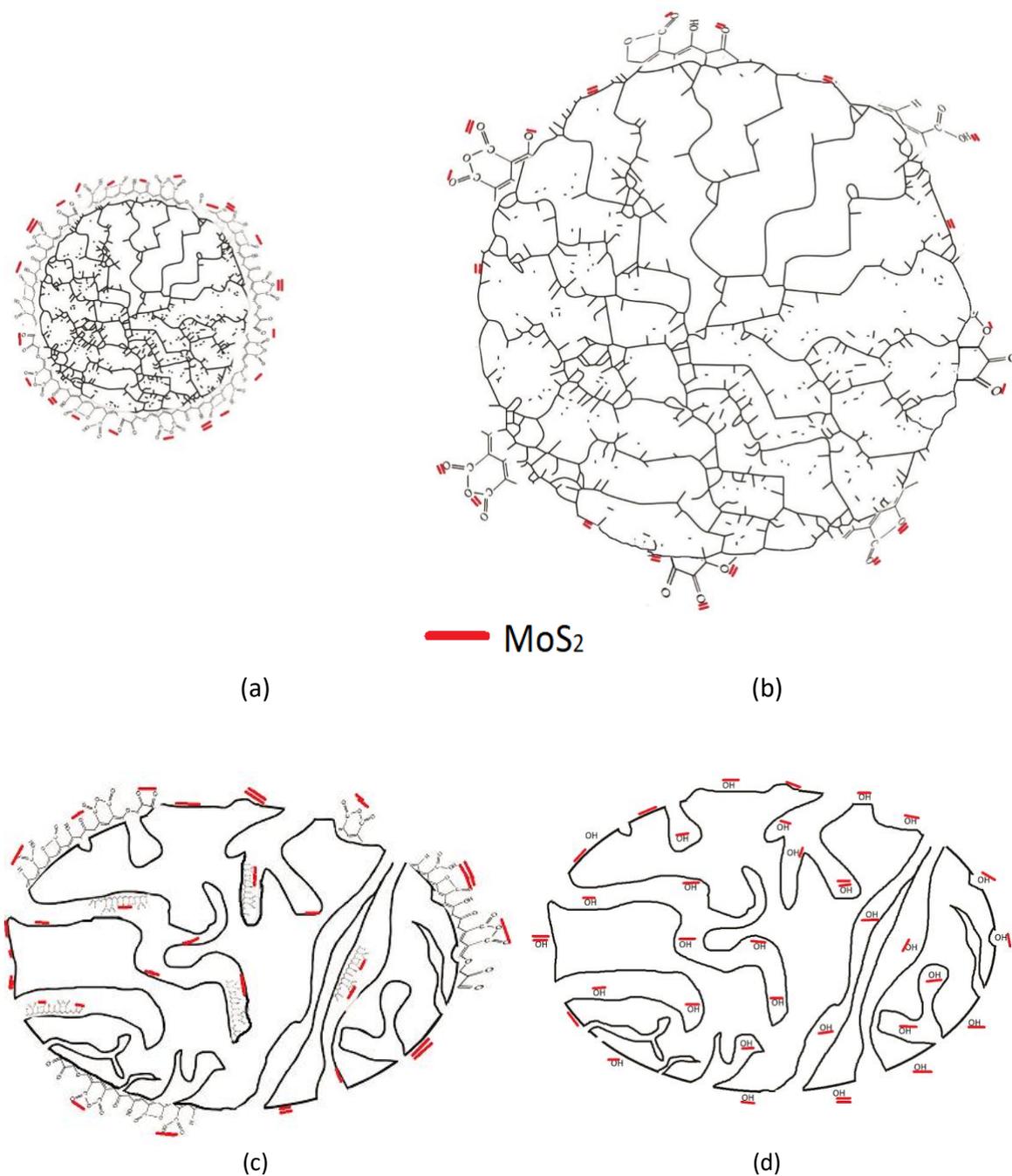


Figura 7.15 Modelo de partículas catalíticas sintetizadas: (a) Mo/NHR, (b) Mo/NHC, (c) Mo/C.A y (d) Mo/Al₂O₃.

7.2 Procesamiento del crudo KMZ

Con la finalidad de tener una referencia acerca de las variaciones que se obtuvieron a lo largo de cada prueba en el reactor, a continuación se muestra la caracterización realizada al crudo Ku Maloob Zaap:

**Gravedad API:**

10.3° API

Residuo de carbón Ramsbottom

14.32%

Viscosidad (medida a 37.5 °C)

10 465.1 mP·s

Peso molecular

493.03 g/mol

Destilación simulada

| Fracción | Temperaturas de corte (°C) | Rendimiento (%) |
|------------------|----------------------------|-----------------|
| Gases | <30 | 0 |
| Nafta | 30-180 | 4.34 |
| Turbosina | 180-230 | 4.66 |
| Kerosinas | 230-270 | 3.66 |
| Diésel | 270-340 | 7.11 |
| Gasóleo Ligero | 340-450 | 12.58 |
| Gasóleo Pesado | 450-540 | 10.99 |
| Residuo de vacío | >540 | 56.64 |

Análisis elemental

| Relación por ciento peso | | | Relación atómica |
|--------------------------|--------|--------|------------------|
| H/C | S/C | N/C | H/C |
| 0.133 | 0.0577 | 0.0097 | 1.5842 |

Maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides

| Maltenos (%) | Asfalteno (%) | Carbenos y Carboides (%) |
|--------------|---------------|--------------------------|
| 79.11 | 20.07 | 0.82 |



7.2.1 Pruebas térmicas

De acuerdo con lo descrito en el apartado 6.3, primeramente, había que determinar la temperatura de reacción y evaluar el efecto puramente térmico, es decir, temperatura suficientemente alta para craquear y condensar moléculas. Se realizaron tres pruebas térmicas: 370°C, 380°C y 390°C, en donde se determinaron las fracciones masa para cada fase (sedimento, líquidos y gas), los resultados se presentan en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3 Rendimientos obtenidos de las distintas fases en reacciones térmicas.

| Temperatura de reacción (°C) | Sedimentos (%) | Líquidos (%) | Gases (%) |
|------------------------------|----------------|--------------|-----------|
| 370 | 0.00 | 99.85 | 0.15 |
| 380 | 0.00 | 97.90 | 2.10 |
| 390 | 30.21 | 69.05 | 0.74 |

Los resultados en la tabla anterior muestran que a 370 y 380°C no se producen sedimentos, indicando que a estas temperaturas no existe una concentración elevada de radicales libres que promueva la condensación de aromáticos en forma de sedimentos. Por el contrario, a 390°C, la producción se incrementó hasta un 30% de la masa total, intensificando considerablemente los efectos térmicos. De los resultados obtenidos, se optó por llevar a cabo las reacciones catalíticas a 390°C, teniendo como fin hacer evidente la actividad de cada catalizador en cuanto a función hidrogenante, que en principio reduciría la producción de sedimento.

7.2.2 Pruebas de actividad catalítica

7.2.2.1 Reacciones con carga de 1000ppm de Mo

Una vez establecidas las condiciones de operación (390°C y presión inicial de 1100 psi de H₂), se agregó al reactor una carga de catalizador igual a 1000ppm de Mo en relación con la carga de crudo KMZ, previamente sulfurado. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4 Rendimientos obtenidos de las distintas fases en reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo.

| Catalizador | Sedimentos (%) | Líquidos (%) | Gases (%) |
|-----------------------------------|----------------|--------------|-----------|
| Mo/NHR | 18.49 | 79.51 | 2.01 |
| Mo/NHC | 0.00 | 99.60 | 0.40 |
| Mo/C.A | 22.65 | 75.75 | 1.60 |
| Mo/Al ₂ O ₃ | 0.00 | 98.12 | 1.88 |



Se puede observar que los catalizadores Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ (catalizador de referencia y que se sabe es activo) no generaron sedimentos. Esto indica que se están hidrogenando los precursores de coque antes que se comience la condensación vía radicales libres.

Contrario a los resultados esperados, el catalizador Mo/NHR no resulto suficientemente activo, presentando una formación de sedimentos del 18.5%. Tomando en cuenta que su porosidad es baja para tener problemas considerables de difusión y que el mayor porcentaje de cristales están expuestos en la superficie externa en una capa. Su baja actividad es atribuida a la alta concentración de grupos superficiales polares ($\approx 17\%w$). A diferencia del catalizador Mo/NHC, las moléculas polares y pesadas en el crudo son tan afines al catalizador Mo/NHR que interactúan con demasiada fuerza y terminan adsorbiéndose sobre su superficie; entonces actúan como venenos, inhibiendo así la función hidrogenante. De cualquier manera, al final la formación de sedimentos paso del 30 % (efecto térmico) a 18.5%, es decir hubo una mejoría notable. En la Figura 7.16 se ilustra lo mencionado, en (a) se presenta la fuerte interacción generada por la alta concentración de grupos oxigenados superficiales en Mo/NHR, en (b) se presenta la interacción de Mo/NHC, en donde, se genera una menor fuerza de adsorción. Es importante mencionar que la figura está realizada a escala, en donde se tiene una molécula de asfalteno de 20nm y los tamaños de negro de humo reportados en la Tabla 7.2.

En cuanto al catalizador Mo/C.A, genero la mayor cantidad de sedimentos, cerca del 23%w. Como se vio en el apartado 2.7.1.1.2.2 este soporte está formado por grandes sistemas porosos en toda su estructura, su baja actividad se atribuye a los problemas de transferencia de masa que las moléculas grandes presentan, seguramente muchas de ellas bloqueando la entrada hacia otros sitios activos, ver Figura 4.1.

Al realizar una comparación entre el catalizador Mo/Al₂O₃ teniendo un sistema poroso y cristales de MoS₂ sin apilar, contra el catalizador Mo/NHR con gran parte de los cristales en la superficie externa igualmente en capas simples. Se esperaría que en el catalizador Mo/NHR al no tener que difundir moléculas para alcanzar el sitio activo alcanzaría mayor actividad, por ello es probable que los grupos superficiales sean los responsables de este comportamiento.

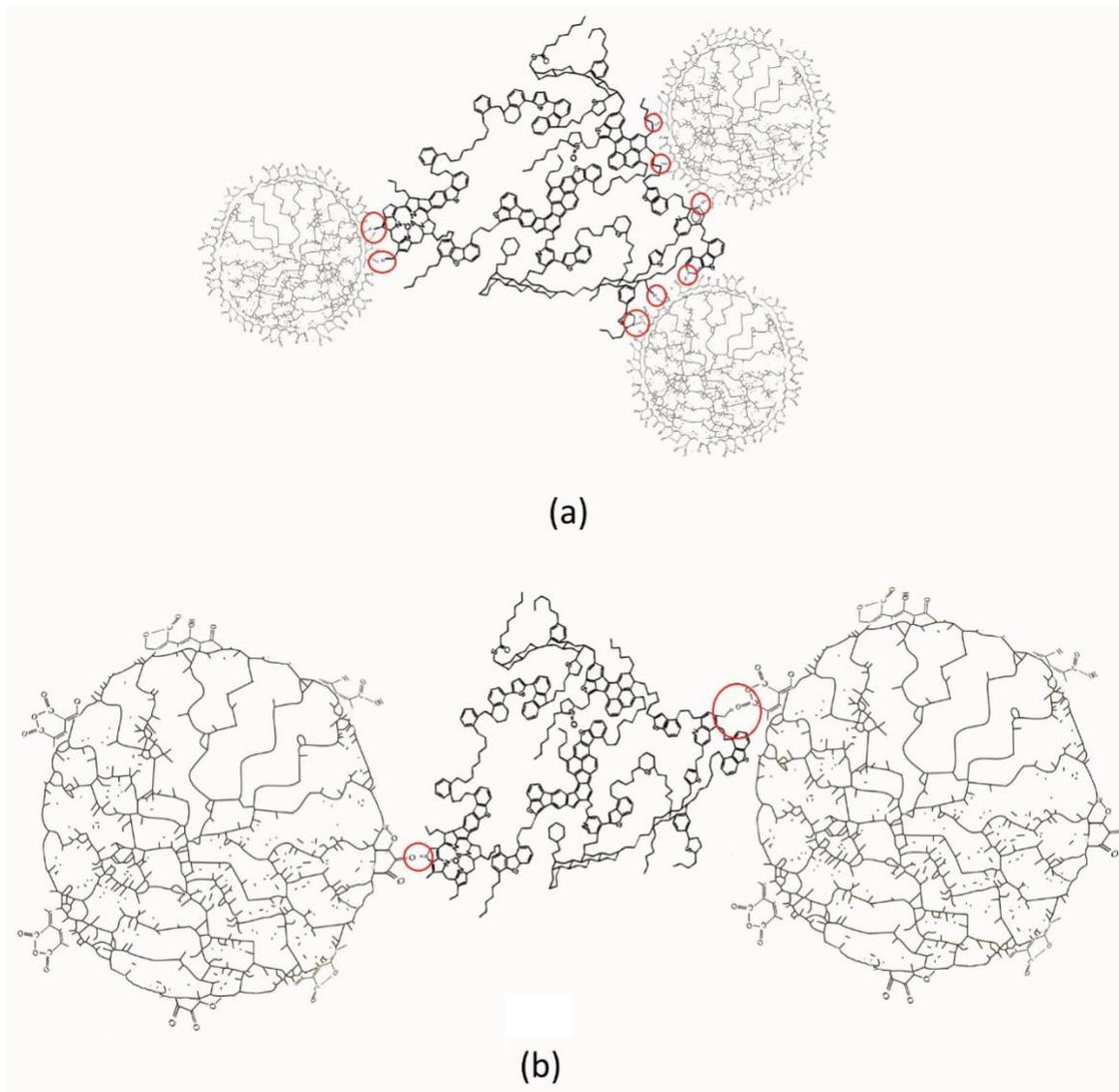


Figura 7.16. Interacción a escala entre partícula catalítica y asfalteno (20nm): (a) Mo/NHR, 10.5nm y (b) Mo/NHC, 24.8nm.

7.2.2.2 Reacciones con carga de 500 y 100ppm de Mo en catalizadores Mo/NHC y Mo/Al₂O₃

Una vez evaluada la actividad catalítica para los catalizadores Mo/NHC, Mo/Al₂O₃ y observar su similitud, se llevan a cabo reacciones catalíticas adicionales con una carga menor de molibdeno e igual a 500 y 100ppm, a fin de elucidar el catalizador que hidrogena en una proporción mayor. A continuación, se presentan los resultados.



Tabla 7.5 Rendimientos obtenidos de las distintas fases en reacciones catalíticas con carga de 500 y 100ppm de Mo.

| Catalizador | Sedimentos (%) | Líquidos (%) | Gases (%) |
|---------------------------------------|----------------|--------------|-----------|
| 500 ppm | | | |
| Mo/NHC | 8.54 | 90.13 | 1.33 |
| Mo/Al₂O₃ | 6.92 | 91.88 | 1.19 |
| 100ppm | | | |
| Mo/NHC | 15.96 | 82.11 | 1.93 |
| Mo/Al₂O₃ | 18.38 | 81.36 | 0.26 |

Como era de esperar, a medida que disminuye la carga de molibdeno, se incrementa la producción de sedimentos. Es notoria la semejanza de resultados que se obtuvieron para cada uno de los catalizadores, siendo las diferencias no mayores al 2%. Dadas las pequeñas variaciones que se obtuvieron, no se le puede atribuir estos cambios a uno u a otro catalizador ya que este porcentaje de cambio puede caer dentro del error experimental. No obstante, a continuación, se caracterizan cada una de las fases que se obtuvieron en cada reacción, observando de manera más profunda las diferencias que existen entre ellos.

7.3 Caracterización del petróleo crudo y sus productos de reacción

Antes de comenzar con las caracterizaciones de los productos de reacción, es importante conocer las propiedades que el crudo KMZ tiene inicialmente. Estas se presentan como primer resultado en todas las técnicas realizadas, pues a partir de este, se realizan las comparaciones con las distintas reacciones llevadas a cabo.

7.3.1 Fase gaseosa

7.3.1.1 Cromatografía de gases

Los gases que resultaron después de la reacción, son aquellos que se formaron mayoritariamente por craqueo térmico, pues como se mostró en el apartado 2.6.1, estas reacciones se dan preferentemente vía radicales libres.

En todos los cromatogramas analizados se identificaron dos compuestos típicos del craqueo, representando entre el 93 y 96% de la proporción total de los gases. Estos compuestos tienen un tiempo de retención ubicado en 1.724 minutos y corresponde a metano y etano, el resto de los compuestos identificados se encuentran en proporciones menores al 1%, de entre más de 50 compuestos. Es importante mencionar que la intensidad en cada cromatograma nos brinda una medida cualitativa del craqueo térmico que tomo



lugar durante la reacción³⁸. En la Figura 7.17 se muestran las intensidades en función de los tiempos de retención arrojados por el cromatógrafo.

En la Figura 7.17 (a) se puede apreciar que en la medida que se opera el reactor a mayor temperatura, la intensidad del metano y etano mostrada en el cromatograma se incrementa también. Esto es debido al aumento en la concentración de radicales libres, que consecuentemente, produce mayor cantidad de gases.

En la Figura 7.17 (b), se presentan las intensidades que resultaron después de cargar cada catalizador en el reactor a 1000ppm de Mo. Curiosamente, se pudo observar que ellos generaron mayor cantidad de metano y etano que la reacción puramente térmica, de aquí se infiere que todos los catalizadores tienen sitios ácidos que incrementan aún más la producción de estos compuestos.

Hay que mencionar, además, que los catalizadores base carbón generan mayor cantidad de metano y etano que Mo/Al₂O₃. En un principio, podría pensarse que es contradictorio ya que la alúmina posee mayor cantidad de sitios ácidos; sin embargo, es probable que en los catalizadores base carbón, el tiempo que las moléculas permanecen estabilizadas y adsorbidas es ligeramente mayor al de Mo/Al₂O₃, disminuyendo la velocidad de reacción por la vía catalítica e incrementando la térmica, aumentando así, en una pequeña porción la producción de metano y etano. Esto puede ser corroborado al comparar los conteos del metano y etano con la producción de sedimentos: el Mo/C.A con un contenido de sedimentos del 22.65%, tiene la mayor producción de metano con unos conteos de 3.09x10⁶, siguiendo el Mo/NHR con el 18.23% y 2.99x10⁶, indicando que ambos catalizadores alcanzaron las máximas concentraciones de radicales libres, veamos por qué. El catalizador Mo/C.A posee un sistema poroso que puede ser bloqueado por grandes moléculas contenidas en el crudo, disminuyendo reacciones vía catalítica e incrementando las térmicas a falta de hidrogeno. Por otro lado, el catalizador Mo/NHR posee la mayor cantidad de compuestos superficiales (principalmente grupos oxigenados), que provocan que las moléculas contenidas en crudo se adsorban fuertemente sobre la superficie catalítica, especialmente las polares. De esta forma, se generan concentraciones mayores de metano y etano en la fase gaseosa, no obstante, el catalizador Mo/NHR contiene menor cantidad de sedimentos que el Mo/C.A ya que los sitios activos están más expuestos.

Posteriormente, se encuentra el Mo/NHC con un contenido de sedimentos del 0% y conteos de 2.99x10⁶. A diferencia del Mo/NHR, el soporte contiene considerablemente una menor concentración de compuestos superficiales e interactúa más débilmente con las moléculas

³⁸ La intensidad mostrada de metano y etano en los cromatogramas es dada preferentemente por vía radicales libres, ya que en comparación con craqueo catalítico que se da vía carbocationes, la energía requerida para la formación de radicales metilo y etilo, son sustancialmente menores (ver Tabla 2.8).



del crudo. De este modo, se incrementan las reacciones vía catalítica, y consecuentemente, la disminución del contenido de metano y etano.

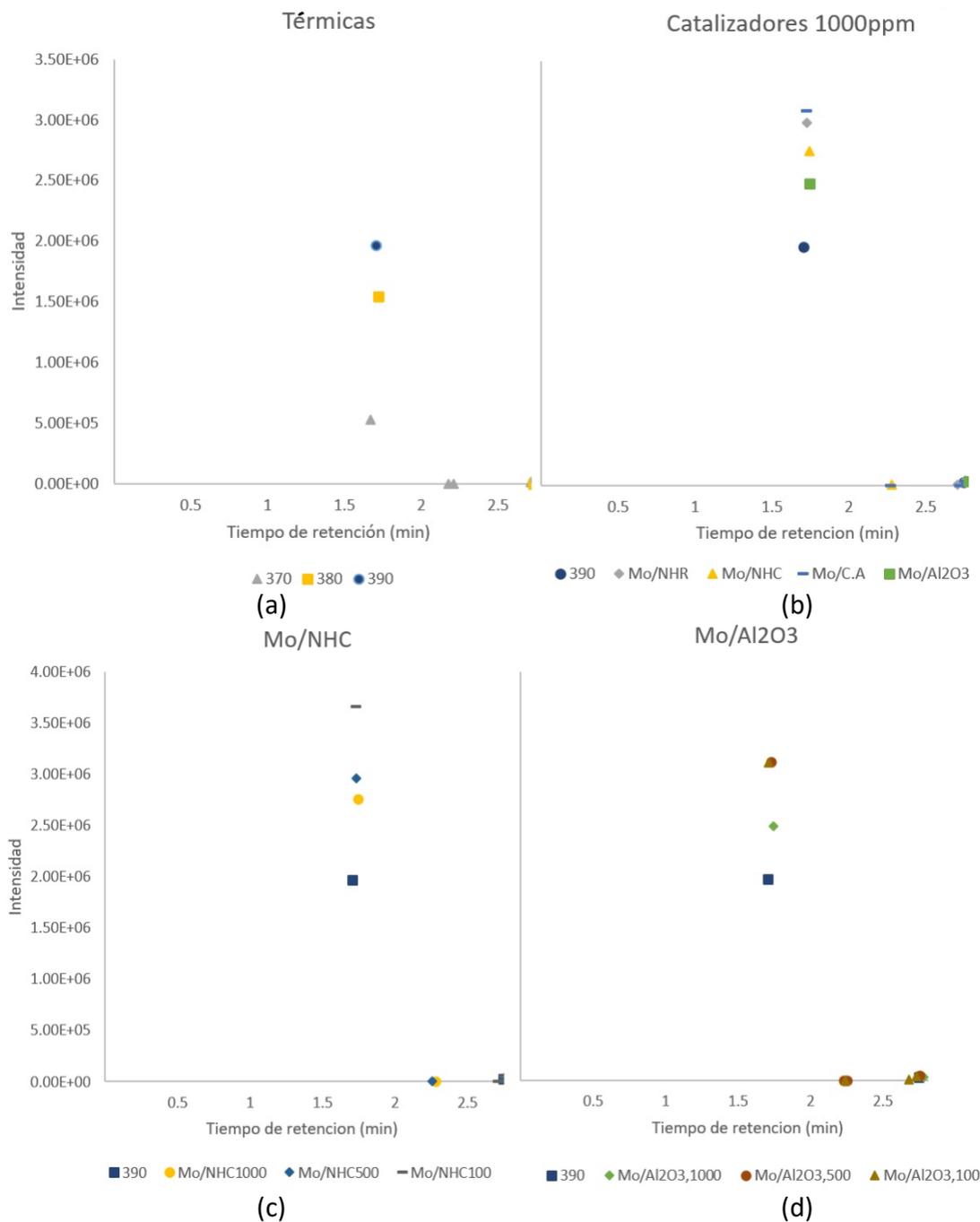


Figura 7.17 Cromatogramas (a) Reacciones térmicas (b) Reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo (c) Mo/NHC con distintas cargas de Mo (d) Mo/Al₂O₃ con distintas cargas de Mo



En la Figura 7.17 (c) y (d) se presentan los conteos del catalizador Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ respectivamente para las distintas cargas utilizadas. Se puede observar de manera general una tendencia proporcional no necesariamente lineal: a menor carga de molibdeno, mayor es la cantidad de sedimentos y conteos de metano y etano, que provienen del craqueo térmico por la disminución de sitios activos. Finalmente, comparando entre ambos catalizadores a distintas cargas, se puede observar que los conteos son ligeramente mayores para Mo/NHC indicando que posiblemente las moléculas permanecen mayor tiempo adsorbidas sobre la superficie catalítica, incrementando el craqueo térmico.

7.3.2 Fase líquida

Diferentes caracterizaciones de los productos líquidos de reacción fueron llevadas a cabo, para un análisis más adecuado, algunos de ellos se presentan en conjunto.

7.3.2.1 Gravedad API, densidad y viscosidad

Como se mencionó anteriormente, estos parámetros son los primeros que se miden en la industria petrolera ya que está relacionada con otras propiedades fisicoquímicas. Lo conveniente es tener valores de gravedad API altos. En las tablas siguientes se presentan los resultados obtenidos para el KMZ en reacciones térmicas y catalíticas con distintas cargas de Mo. Se puede observar inicialmente en la Tabla 7.6, que el crudo KMZ posee una densidad de 1 g/cm³, ubicándolo en la frontera de crudos pesados y extrapesados. Adicionalmente, se aprecia que el crudo posee una viscosidad bastante alta, por lo que difícilmente fluye a condiciones ambientales. Estos resultados nos hablan de la problemática en su procesamiento, por ello, es necesario un proceso de mejoramiento con catalizadores altamente activos que maximicen sus rendimientos.

En la misma tabla es notorio, que a medida que aumenta la temperatura de reacción, la gravedad API se incrementa también. Esto a causa del craqueo de moléculas relacionado a la generación de radicales. El procesamiento a la temperatura de 390°C alcanzó la gravedad API más alta (21.13), valor cercano al típico crudo mediano, además, se disminuyó considerablemente la viscosidad. Pero, recordemos que a esta temperatura se perdió aproximadamente el 30.22%w en forma de sedimentos.



Tabla 7.6. Viscosidad, densidad y gravedad API para el crudo KMZ y reacciones térmicas

| Reacción | η (mP·s) | ν (mm ² /s) | ρ (g/cm ³) | API |
|-----------------|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------|
| KMZ | *10465.10 | *10752.20 | 1.00 | 10.30 |
| Térmicas | | | | |
| 370 | 3679.90 | 3800.00 | 0.97 | 14.62 |
| 380 | 272.09 | 288.16 | 0.94 | 18.36 |
| 390 | 28.40 | 30.63 | 0.93 | 21.13 |

*Medidas a 37.5°C debido a que la viscosidad es alta y excede los intervalos de medición del equipo.

En la Tabla 7.7, se presentan los resultados obtenidos en las reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de molibdeno, se puede observar que las gravedades API más altas fueron alcanzadas por los catalizadores Mo/NHR y Mo/C.A, acompañado de las viscosidades más bajas, sin embargo, son los que producen los más altos contenidos de sedimentos 18.48 y 22.62% respectivamente.

En cuanto a los catalizadores que no producen sedimentos, Mo/NHC y Mo/Al₂O₃, se aprecia que sus gravedades API son más bajas y con pequeñas variaciones entre sí. Estas pequeñas variaciones son atribuidas a la composición que se genera tras la reacción: altas gravedades API están relacionadas con moléculas más pequeñas, que, a su vez, están relacionadas con bajas viscosidades. Entonces, al observar las viscosidades de Mo/NHC (57.86 mP·s) y Mo/Al₂O₃ (69.89 mP·s) se percibe una diferencia considerable, por lo que es probable que en el sistema catalítico Mo/NHC se craquean moléculas en mayor medida, disminuyendo el peso molecular, obtenido con ello una menor viscosidad, y seguramente, una mayor proporción de destilados medios y ligeros.

Tabla 7.7. Viscosidad, densidad y gravedad API para reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo.

| Reacción | η (mP·s) | ν (mm ² /s) | ρ (g/cm ³) | API |
|---------------------------------------|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------|
| Mo/NHR | 21.68 | 23.57 | 0.92 | 22.37 |
| Mo/NHC | 57.86 | 61.56 | 0.94 | 19.06 |
| Mo/C.A | 19.01 | 20.55 | 0.93 | 21.42 |
| Mo/Al₂O₃ | 69.89 | 74.41 | 0.94 | 19.16 |

En la siguiente tabla se muestran los prototipos más activos hacia hidrogenación (0% de sedimentos). Comparando los catalizadores Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ con cargas iguales, nuevamente se hace presente el fenómeno que se dio en el caso anterior: con pequeñas variaciones en gravedad API y una formación similar de sedimentos (no más de 2% de



variación, ver apartado 7.2.2), se obtienen viscosidades considerablemente más bajas con el catalizador Mo/NHC, corroborando que los productos de reacción que se obtienen son craqueados en mayor proporción, evidenciando una función craqueo de mayor poder. Cabe mencionar finalmente, que a medida que disminuye la carga de Mo, las diferencias en viscosidad entre ambos catalizadores son menores ya que se tiende a una reacción puramente térmica.

Tabla 7.8. Viscosidad, densidad y gravedad API para reacciones catalíticas con carga de 500 y 100ppm de Mo.

| Reacción | η (mP·s) | v (mm ² /s) | ρ (g/cm ³) | API |
|-----------------------------------|---------------|--------------------------|-----------------------------|-------|
| Catalíticas 500 ppm | | | | |
| Mo/NHC | 37.58 | 40.36 | 0.93 | 20.47 |
| Mo/Al ₂ O ₃ | 46.22 | 49.85 | 0.93 | 21.11 |
| Catalíticas 100 ppm | | | | |
| Mo/NHC | 21.07 | 22.96 | 0.92 | 22.71 |
| Mo/Al ₂ O ₃ | 26.52 | 28.76 | 0.92 | 21.94 |

7.3.2.2 Peso molecular y residuo carbón Ramsbotton

Con estas pruebas realizadas se obtuvo información importante: por un lado, el peso molecular nos brindó una medida del craqueo que tomo lugar durante las reacciones térmicas y catalíticas. Por otro lado, el residuo de carbón nos dio una idea del contenido aromático presentes en las muestras. En la Tabla 7.9 se muestran los resultados para el crudo KMZ y las reacciones térmicas. Como se puede observar, el KMZ tiene un peso molecular promedio de 493 g/mol y 14.32% de residuo de carbón, siendo evidentemente estos valores, los más grandes obtenidos para ambas pruebas.

Existen dos cambios destacables para ser analizados en las reacciones térmicas: entre los 370 y 380°C se observa que el residuo de carbón se incrementa y el peso molecular disminuye, señal del craqueo de las moléculas vía radicales libres; al mismo tiempo formando precursores de coque como olefinas y aromáticos sin llegar a condensarse. Al ser sometidos a 550°C (temperatura de la prueba Ramsbotton), estos precursores se condensan generando mayor cantidad de residuo de carbón. Por lo que al operar el reactor a 390°C e incrementar la velocidad de reacción, estos precursores precipitan y forman sedimentos.

El otro cambio se da entre los 380 y 390°C, donde existe una abrupta disminución de peso molecular y residuo de carbón, esto fue provocado por la precipitación de los compuestos aromáticos más pesados, formando posteriormente sedimentos (30.22%w). De esta forma,



en la fase líquida permanecieron mayoritariamente compuestos parafínicos, notorio en el resultado residuo de carbón y peso molecular. Entonces, se podría esperar de manera general, que en reacciones térmicas o catalíticas en donde se obtienen sedimentos, se tendrán mayores contenidos de compuestos ligeros parafínicos en su fase líquida, esto acompañado de una disminución en su peso molecular.

Tabla 7.9 Pesos moleculares y %residuos de carbón.

| Reacción | PM (g/mol) | % de residuo de carbón | % Sedimentos |
|---------------------------------------|------------|------------------------|--------------|
| KMZ | 493.03 | 14.32 | N.A |
| Térmicas | | | |
| 370 | 338.24 | 14.13 | 0 |
| 380 | 222.51 | 15.92 | 0 |
| 390 | 193.03 | 9.57 | 30.22 |
| Catalíticas 1000ppm | | | |
| Mo/NHR | 254.26 | 9.26 | 18.49 |
| Mo/NHC | 276.43 | 12.69 | 0.00 |
| Mo/C.A | 220.91 | 9.97 | 22.65 |
| Mo/Al₂O₃ | 315.00 | 12.91 | 0.00 |
| Catalíticas 500ppm | | | |
| Mo/NHC | 248.17 | 11.12 | 8.54 |
| Mo/Al₂O₃ | 287.98 | 13.33 | 6.92 |
| Catalíticas 100ppm | | | |
| Mo/NHC | 264.38 | 9.79 | 15.96 |
| Mo/Al₂O₃ | 271.96 | 10.79 | 18.38 |

Respecto a las reacciones catalíticas de Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ (1000, 500, 100ppm) y considerando que se formaron cantidades similares de sedimentos, se puede observar en todos los casos que el Mo/NHC tiene menores pesos moleculares, siendo indicador que se están craqueando más moléculas grandes con este catalizador. Esta idea se soporta al aludir los resultados obtenidos en dos pruebas previas: cromatografía de gases y viscosidad. Por un lado, en cromatografía de gases se tiene una mayor producción de metano y etano en comparación con Mo/Al₂O₃, por otro lado, las viscosidades que se obtuvieron con el catalizador Mo/NHC son en todos los casos menores que las de Mo/Al₂O₃, por lo que se puede argumentar con seguridad que está llevando a cabo este fenómeno; pero el catalizador está actuando para inhibir en cierta etapa a los radicales libres.

En cuanto a los residuos de carbón obtenidos con este mismo catalizador Mo/NHC, se aprecia que son menores en todas las pruebas, evidenciando que se está teniendo una mayor hidrogenación de compuestos aromáticos.



De los resultados obtenidos hasta este punto, se puede constatar que en el catalizador Mo/NHC las moléculas se craquean en mayor proporción (pesos moleculares más bajos). Así mismo y a pesar de estar craqueando, se tiene un menor contenido aromático (menor residuo de carbón), indicando que existe una eficiente hidrogenación de precursores de coque, tales como olefinas y aromáticos antes de convertirse en carbón.

7.3.2.2 Destilación simulada

A través de esta técnica se simula destilación atmosférica, la cual, mediante los intervalos de cada fracción presentados en el apartado (6.4.2.4), nos brinda la distribución de productos que tomo lugar durante la reacción. En la Figura 7.18 se presentan las curvas de destilación para los productos hidrotratados con cargas de 1000ppm de Mo y las temperaturas de cada corte. Como análisis preliminar, se puede apreciar que entre menor pendiente tenga la curva a temperaturas bajas, mayor es el rendimiento de productos de alto valor agregado.

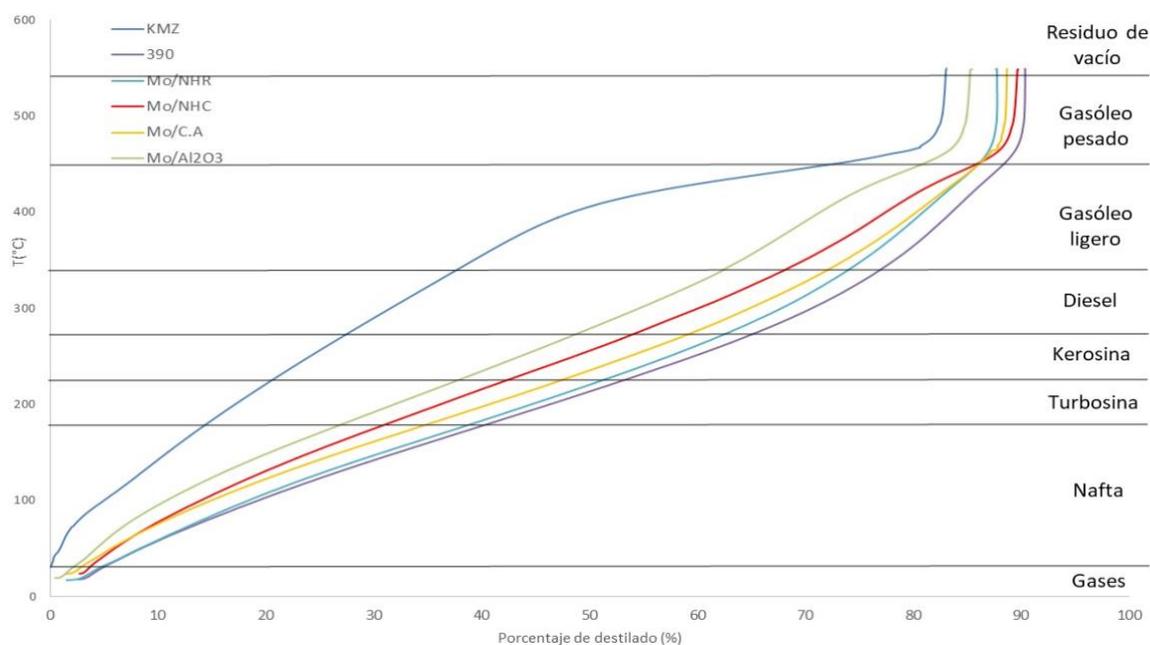


Figura 7.18. Curvas de destilación simulada para el crudo KMZ y sus productos de reacción con cargas de 1000ppm de Mo.

Basándose en los rendimientos obtenidos en el reactor, las temperaturas de corte y la destilación simulada, se construyen el balance global mostrado en la Tabla 7.10. En esta, se muestran las tres fases y los porcentajes en masa que se generó cada reacción térmica y catalítica.



| Fracción | Temperaturas de corte | KMZ | 370 | 380 | 390 | Mo/NHR | Mo/NHC1000 |
|------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|--------|------------|
| Gases | <30 | 0.00 | 0.15 | 2.10 | 0.74 | 2.01 | 0.40 |
| Nafta | 30-180 | 4.34 | 8.10 | 8.10 | 12.48 | 13.73 | 12.99 |
| Turbosina | 180-230 | 4.66 | 5.35 | 6.03 | 6.72 | 7.34 | 7.59 |
| Kerosinas | 230-270 | 3.66 | 5.12 | 5.57 | 5.97 | 6.76 | 7.00 |
| Diésel | 270-340 | 7.11 | 10.21 | 10.99 | 10.47 | 11.75 | 13.19 |
| Gasóleo Ligero | 340-450 | 12.58 | 16.51 | 17.07 | 13.70 | 14.97 | 20.21 |
| Gasóleo Pesado | 450-540 | 10.99 | 12.07 | 11.73 | 6.57 | 7.62 | 12.62 |
| Residuo de vacío | >540 | 56.64 | 42.49 | 38.40 | 13.13 | 17.33 | 25.99 |
| Sedimentos | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 30.21 | 18.49 | 0.00 |

| Fracción | Temperaturas de corte | Mo/C.A | Mo/Al ₂ O ₃ ,1000 | Mo/NHC500 | Mo/Al ₂ O ₃ ,500 | Mo/NHC100 | Mo/Al ₂ O ₃ ,100 |
|------------------|-----------------------|--------|---|-----------|--|-----------|--|
| Gases | <30 | 1.60 | 1.88 | 1.33 | 1.19 | 1.93 | 0.26 |
| Nafta | 30-180 | 10.48 | 9.77 | 12.59 | 11.21 | 12.87 | 11.86 |
| Turbosina | 180-230 | 6.81 | 6.89 | 7.75 | 6.69 | 7.78 | 7.13 |
| Kerosinas | 230-270 | 6.22 | 6.63 | 7.18 | 6.17 | 7.00 | 6.50 |
| Diésel | 270-340 | 11.29 | 12.54 | 13.89 | 11.84 | 12.61 | 11.85 |
| Gasóleo Ligero | 340-450 | 15.05 | 18.83 | 19.74 | 17.51 | 17.08 | 16.38 |
| Gasóleo Pesado | 450-540 | 8.58 | 11.84 | 10.24 | 10.87 | 8.39 | 8.55 |
| Residuo de vacío | >540 | 17.33 | 31.62 | 18.74 | 27.60 | 16.37 | 19.09 |
| Sedimentos | | 22.65 | 0.00 | 8.54 | 6.92 | 15.96 | 18.38 |

Tabla 7.10. Balance global porcentual de las fases obtenidas.



Posteriormente, se generó la distribución general de productos. En estos se comparan en porcentaje masa los cortes iniciales obtenidos del crudo KMZ con los cortes que se obtuvieron durante las distintas reacciones llevadas a cabo. En las abscisas se tienen las temperaturas de las fracciones destiladas y en las ordenadas el porcentaje en masa que fue ganado o perdido según sea el caso, siendo el origen el rendimiento para el crudo KMZ, es decir, nuestro punto de comparación. Es importante mencionar que, para los cálculos realizados, se asumieron dos características importantes. La primera es que el crudo KMZ se encuentra totalmente en fase líquida por lo que sedimentos y gases, serán siempre positivos. La segunda es que los sedimentos obtenidos en el reactor se consideran como sólidos irrecuperables de los que no se extraen productos adicionales. Es decir, se están subestimando los rendimientos líquidos. En cuanto al análisis gráfico se refiere, las columnas positivas indican porcentaje de ganancia y las negativas porcentaje de desaparición, o dicho de otra manera, conversión del corte para formar otra fracción. Por ello, es conveniente tener valores positivos altos en cortes ligeros y valores bajos (o negativos) en cortes pesados.

7.3.2.2.1 Reacciones térmicas

En la Figura 7.19 se presenta los resultados obtenidos para la destilación simulada en reacciones puramente térmicas. Se puede apreciar que, para la reacción térmica a 390°C (en comparación) con temperaturas más bajas, se tiene una conversión muy alta de residuo de vacío y otra considerablemente más pequeña para gasóleo pesado. Además, se mejora la producción de keroseno, turbosina y principalmente naftas, así como, la formación de gasóleo ligero en muy pequeñas cantidades. Sin embargo, dado que se presentan reacciones vía radicales libres, se forman grandes cantidades de sedimentos. Así, en cuanto al rendimiento líquido, el craqueo térmico no es la mejor opción. En las reacciones a 370 y 380°C no hay formación de sedimentos, por la que la desaparición de residuo de vacío se distribuye preferentemente en gasóleos ligeros, diésel y naftas.

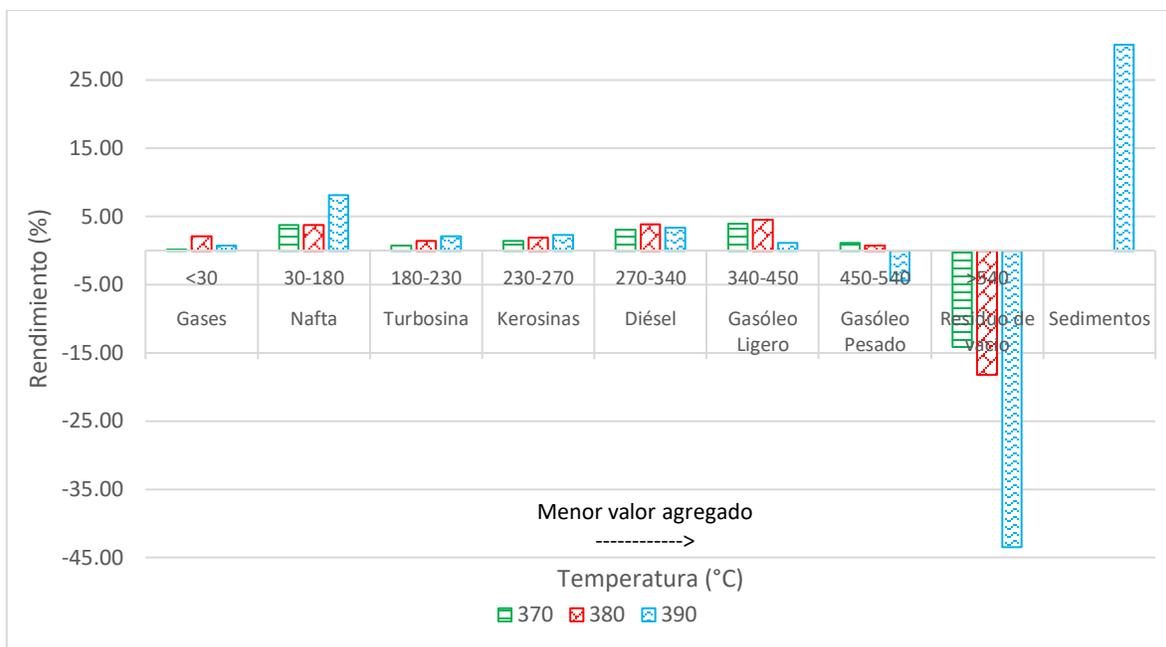


Figura 7.19. Distribución global de fracciones líquidas para reacciones térmicas.

7.3.2.2.2 Reacciones catalíticas con carga 1000 ppm de Mo

En la Figura 7.20 se presentan los principales cortes en función de los catalizadores con una carga de 1000 ppm de Mo. Se puede observar que después de la reacción térmica a 390°C, el catalizador Mo/NHR fue el que convirtió en mayor proporción el residuo de vacío y gasóleo pesado. Otra diferencia es que se reducen los sedimentos en una tercera parte aproximadamente. Esto se atribuye, en primer lugar, a que el catalizador es hidrogenante por naturaleza y disminuye la presencia de radicales libres en el medio.

Por otra parte, surge la pregunta de porque se obtienen menores rendimientos de productos líquidos con el Mo/NHR respecto al Mo/NHC. Esto pudiera explicarse por la gran cantidad de grupos polares en su superficie, donde preferentemente se dirija hacia los compuestos pesados y polares del crudo, tales como, resinas y asfaltenos. No obstante, la afinidad entre ambos es tan alta que permanecen adsorbidos, provocando hasta cierto punto un envenenamiento, lo cual tiene como consecuencia un incremento en la concentración de radicales libres que resultan en una alta generación de sedimentos. Por otro lado, parte de los sitios aun activos promueven la hidrodeseintegración generando grandes cantidades de naftas (máximo generador) y en menor proporción diésel kerosinas y turbosina.

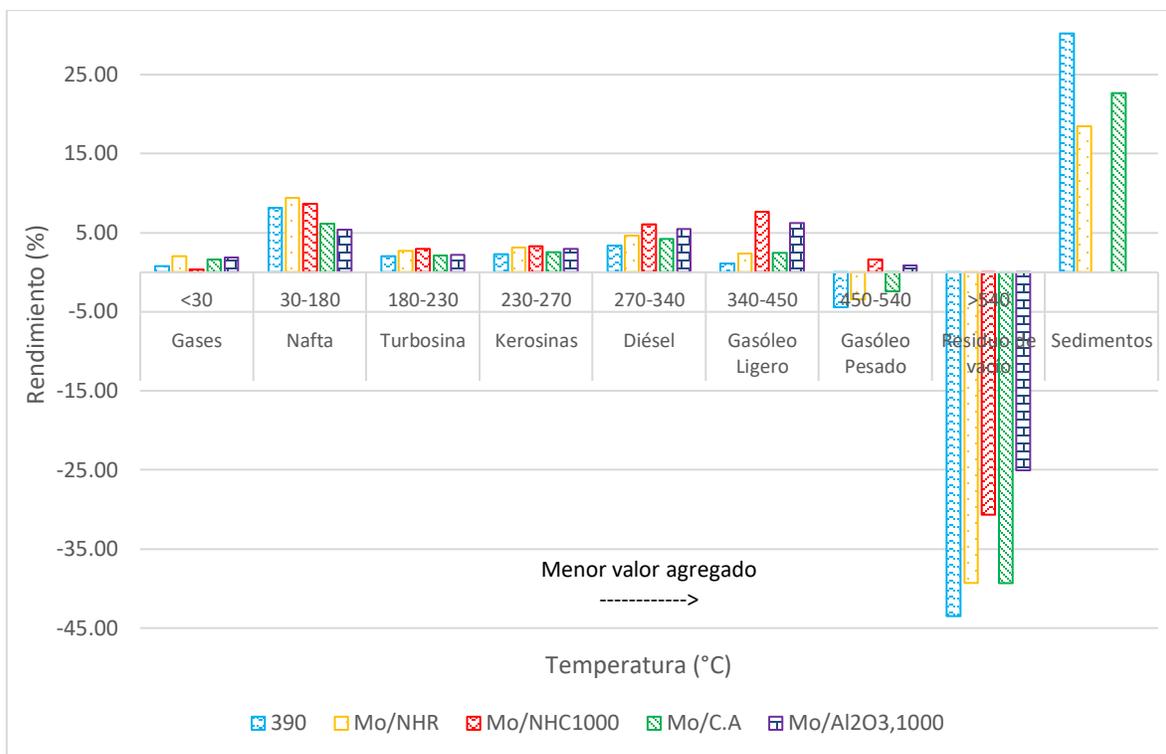


Figura 7.20 Distribución global de fracciones líquidas para reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo.

En el catalizador Mo/NHC hay varios resultados destacados que mencionar: Se puede apreciar que la conversión de residuos de vacío es la tercera más alta de las reacciones catalíticas; sin embargo, a diferencia de ellos, este catalizador no generó sedimentos. Esto indica, que los productos hidrodesintegrados se dividieron entre los distintos cortes, se puede apreciar que la parte proporcional más grande fue dirigida hacia naftas, incluso con valores superiores a los de la propia reacción térmica a 390°C ($\approx 5\%$). Se observa además que fue uno de los dos catalizadores que generó gasóleo pesado y grandes cantidades de gasóleo ligero y diésel provenientes de moléculas pesadas.

Para explicar su alta actividad, hay que aludir a dos resultados obtenidos previamente: En HRTEM se evidenció que este catalizador tiene los cristales de MoS₂ mejor dispersados, es decir, con longitudes bastante pequeñas y apiladas preferentemente, lo que provoca un incremento de sitios activos y por tanto actividad. Por otro lado, en el IR y TGA, se observó que la concentración de grupos superficiales es considerablemente menor que la del NHR.

Entonces, con los cristales MoS₂ bien dispersos en la partícula catalítica y cierta afinidad hacia moléculas polares en el crudo (sin llegar a tener la fuerza que en el caso del catalizador NHR) se genera una interacción, ni muy fuerte para que los compuestos permanezcan adsorbidos, ni muy débil para no interactuar, probablemente generando una “selectividad”



hacia moléculas polares de alto peso molecular. Por lo tanto, al craquear enlaces y generar radicales en cortes pesados, hay hidrogeno disponible proveído por el catalizador, que inhibe las reacciones de condensación y las dirige hacia cortes más ligeros.

Otro factor que puede tener influencia y que no fue incluido en esta investigación es el nivel de agregación. Considerando la información del fabricante en cuanto a esta propiedad, el NHR tiene baja estructura y el NHC alta estructura. Puede que este efecto repercuta en los resultados, pues el NHR al encontrarse en forma de partículas primarias y con tamaños del orden de nanómetros (≈ 10), se genera una gran energía superficial y consecuentemente interacciones fuertes. Por el contrario, el NHC con mayor tamaño ($\approx 25\text{nm}$) y con alta estructura disminuye su energía superficial y con esto la fuerza de la interacción.

Respecto al catalizador Mo/C.A, en general se obtuvieron rendimientos bajos para los cortes de mayor valor agregado. La disminución de la cantidad de residuo de vacío y gasóleo pesado fue alta, pero gran parte de esta conversión se condensa para formar sedimentos. Como se mencionó en apartados anteriores, este fenómeno puede explicarse con el taponamiento de poros causado por moléculas voluminosas, bloqueando los sitios activos (ver Figura 4.1) y tendiendo a ser una reacción puramente térmica.

Finalmente, tenemos el catalizador referencia Mo/ Al_2O_3 , tampoco formo sedimentos, no obstante, presento una distribución de productos de menor calidad en comparación con Mo/NHC. Se pueden apreciar altos contenidos de destilados medios, diésel y gasóleo ligero principalmente. Esto causado porque, en comparación con el Mo/NHC, las reacciones que están ocurriendo están en proceso y todavía no se ha alcanzado la producción de cortes más ligeros (nafta, turbosina y kerosina), ya que como se puede ver, los rendimientos de estos últimos cortes son bajos. Este es el motivo por el cual, la viscosidad y peso molecular previamente vistos en apartados 7.3.2.1 y 7.3.2.2, en son mayores.

En cuanto a la producción de naftas, fue el catalizador con menor rendimiento, siendo aproximadamente el 25% menor en comparación con Mo/NHC. Es probable que a razón de que también es un sistema poroso, la velocidad de reacción global sea vea disminuida provocada por la difusión de moléculas voluminosas.

7.3.2.2.3 Reacciones catalíticas de Mo/NHC con carga 1000, 500 y 100 ppm de Mo

Hasta este punto se han analizado los distintos catalizadores utilizados con una carga de Mo de 1000ppm. A continuación, se analizan los prototipos con mayor rendimiento líquido: Mo/NHC y Mo/ Al_2O_3 , con cargas de 500 y 100ppm con la finalidad de profundizar en el desempeño catalítico. En la Figura 7.21 se muestra los catalizadores de Mo/NHC, es notorio que, al aumentar la carga de Mo, disminuye la conversión de residuo de vacío, pues se promueve la transferencia de hidrogeno para producir moléculas más estables,



disminuyendo así, la concentración de radicales libres que son los responsables de condensar moléculas en grandes agregados y formar sedimentos. Esta es la razón por la que preferentemente se forman destilados más ligeros.

Se observa que en todos los catalizadores (1000, 500 y 100ppm de Mo) se producen compuestos ligeros en mayor proporción que la reacción puramente térmica, sugiriendo que existen sitios ácidos en la superficie catalítica. Curiosamente, se aprecia que la producción de nafta, turbosina, kerosina, diésel y en menor medida el gasóleo ligero, se producen en proporciones muy similares. Este resultado sugiere que la producción de estos cortes es independiente a la carga catalítica, es decir, los sitios activos disponibles para hidrogenar exceden a los requeridos para convertir las moléculas presentes en el crudo, indicando, además, que no se están perdiendo sitios activos en grandes proporciones. Es por ello que se obtienen rendimientos similares, esto se atribuye a la dispersión en la superficie del catalizador. Adicionalmente se puede decir que la producción de estos cortes a diferentes cargas de Mo es semejante, ya que seguramente se da en el mismo tipo de moléculas. Este efecto soporta al mencionado anteriormente: se posee “selectividad” hacia moléculas de altos pesos moleculares y polares.

Por otro lado, la diferencia de rendimientos hacia cortes pesados podría deberse a que a medida que transcurre el tiempo, permanecen moléculas más pesadas y con velocidades de reacción más bajas³⁹, es aquí donde la carga de molibdeno comienza a ser importante, pues al tener velocidades de reacción más bajas, los sitios activos disponibles son menores, por lo que al disminuir la concentración de estos sitios (en nuestro caso 500 y 100ppm de Mo), las reacciones vía radicales libres comenzaran a predominar, generando así sedimentos.

³⁹ Primeramente, se craquean cadenas laterales de moléculas pesadas de resinas o asfaltenos, se convierten a anillos condensados, carbenos, carboides y finalmente coque.

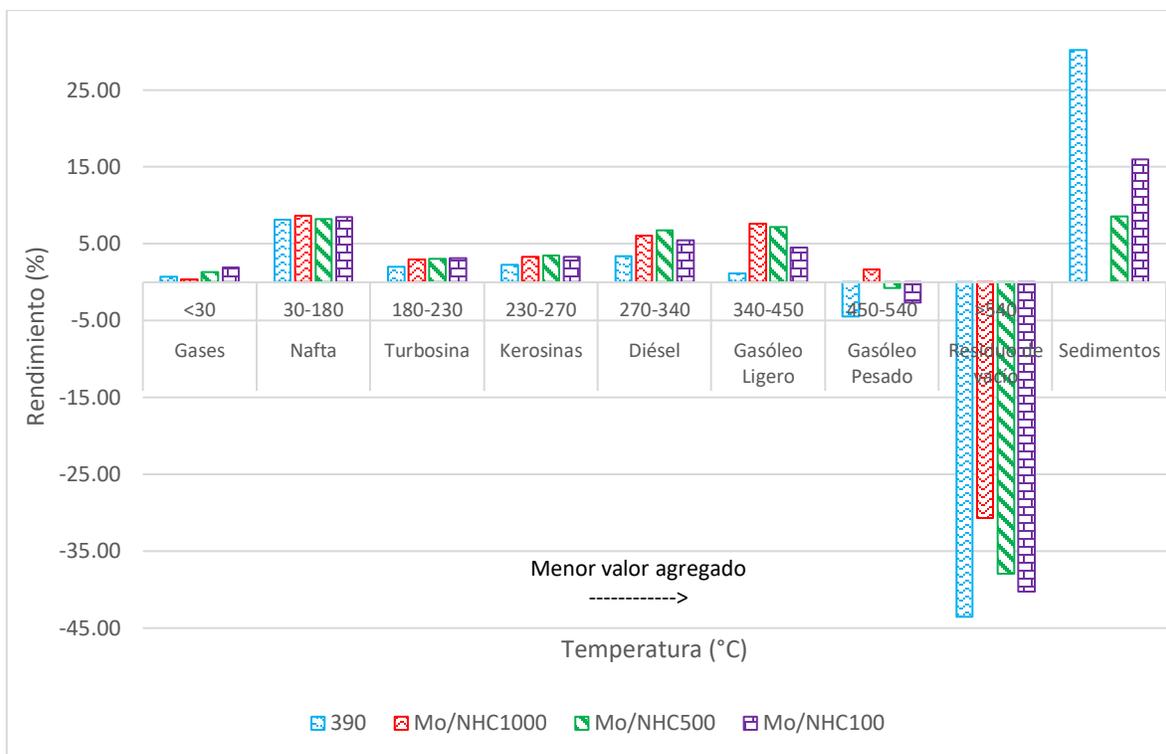


Figura 7.21 Distribución global de fracciones líquidas para reacciones catalíticas Mo/NHC con cargas de 1000, 500 y 100ppm de Mo.

7.3.2.2.4 Reacciones catalíticas de Mo/Al₂O₃ con carga 1000, 500 y 100 ppm de Mo

En la Figura 7.22 se presenta el catalizador referencia con las distintas cargas utilizadas, al igual que en el Mo/NHC se sigue la misma tendencia, al aumentar la carga de Mo, disminuye la conversión de residuo de vacío. Podemos observar que esta conversión de residuos de vacío se dirige preferentemente a naftas y se produce en mayor proporción a medida que disminuye la carga de molibdeno, esto provocado por incremento en la concentración de radicales libres que craquean moléculas, desencadenando, además, la condensación aromáticos y formación de sedimentos.

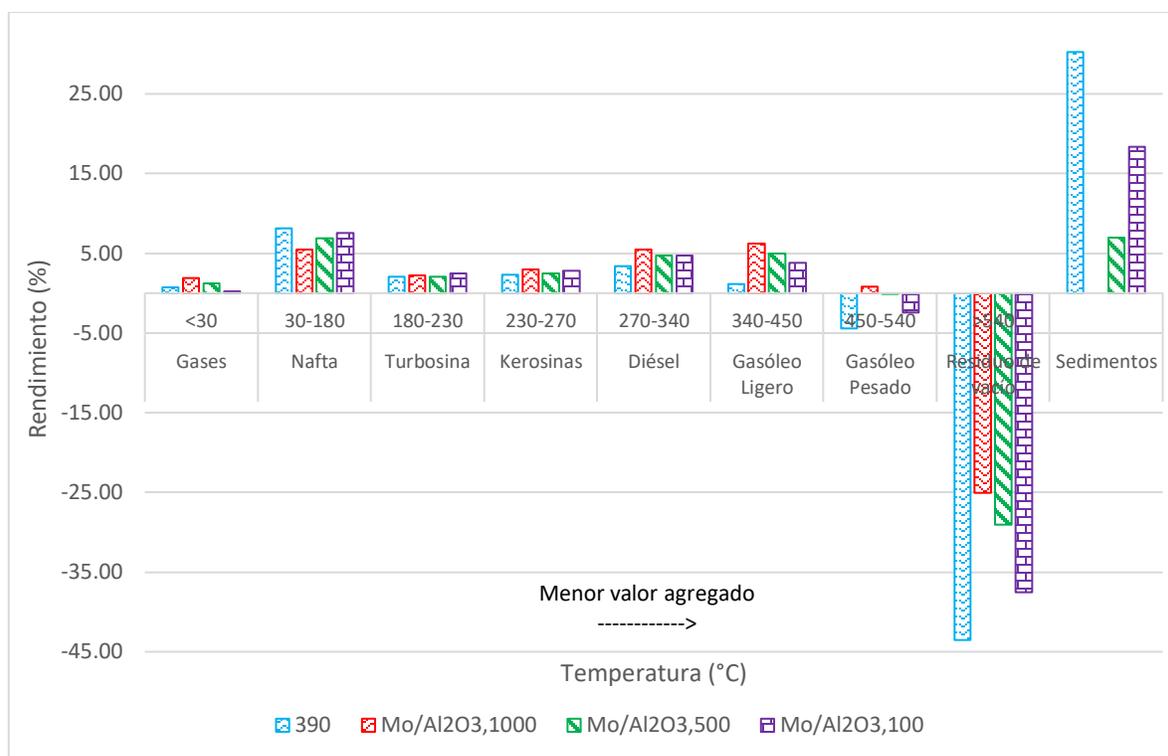


Figura 7.22 Distribución global de fracciones liquidas para reacciones catalíticas Mo/Al₂O₃ con cargas de 1000, 500 y 100ppm de Mo

7.3.2.2.5 Comparación de los catalizadores Mo/NHC y Mo/Al₂O₃

Finalmente, al realizar la comparación de rendimientos entre estos dos catalizadores Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ a las distintas cargas de Mo (1000, 500 y 100ppm) Figura 7.23, se observa que la producción en todos los cortes a lo largo de la destilación atmosférica fue mayor en el Mo/NHC, acompañado de una considerable mayor conversión de residuo de vacío, que se distribuye mayoritariamente en naftas. Se aprecia que Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ con carga de Mo de 1000ppm son los únicos catalizadores que produjeron gasóleo pesado (provenientes de residuo de vacío), siendo cerca del doble para el catalizador Mo/NHC. Esta es una evidencia de que la función hidrogenante y función craqueo es mayor en este catalizador. Además, se aprecia, que los rendimientos de cada corte en ambos catalizadores se asemejan a medida que se disminuye la carga de Mo, debido a que se tiende a una reacción puramente térmica.

Hablando de manera general, se pudo observar que, en todos los gráficos presentados en este apartado, se obtuvieron cantidades considerables de destilados medios, principalmente de diésel y gasóleo ligero. Esto es provocado por la hidrodesintegración de



cortes más pesados⁴⁰: el craqueo de moléculas con cadenas largas tienen velocidad de reacción más grandes, a medida que procede el craqueo, esta velocidad de reacción es más lenta, razón por la cual, se forman cantidades considerables de diésel y gasóleo ligero (ver Figura 7.24). Entonces, la producción de cortes ligeros (naftas, turbosinas y kerosinas) en catalizadores que no generaron sedimentos, muestra la capacidad hidrogenante al momento de craquear moléculas, siendo más alta la correspondiente a Mo/NHC.

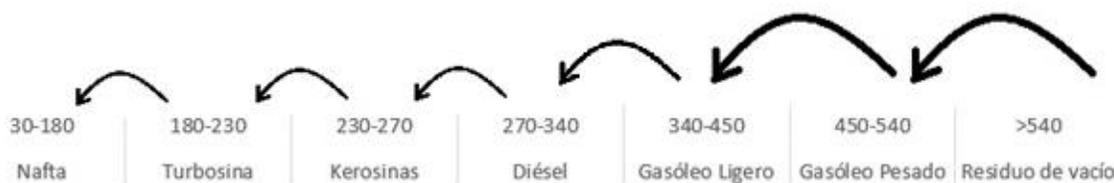


Figura 7.24 Formación de destilados medios.

⁴⁰ El crecimiento de moléculas ligeras es termodinámicamente limitado.

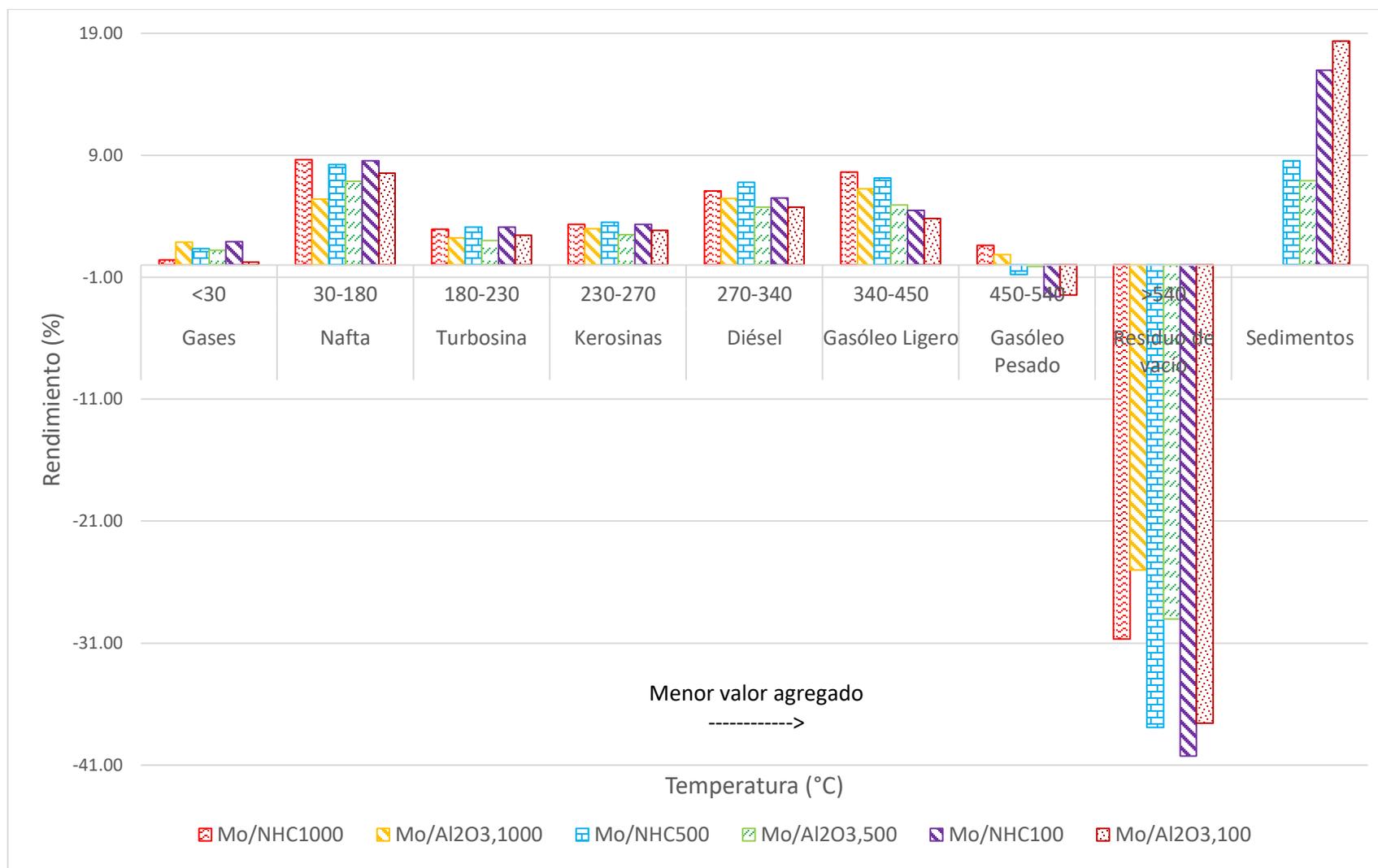


Figura 7.23. Distribución global de fracciones líquidas para reacciones catalíticas Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ con cargas de 1000, 500 y 100ppm de Mo.



7.3.2.2.6 Conversión de crudo

A partir de los rendimientos de cada fracción se obtuvo una medida de la conversión⁴¹ (porque esta expresada en peso), considerando a la alimentación original al crudo KMZ. En la Tabla 7.11 se presentan los resultados obtenidos. Es notorio el incremento en la conversión a medida que la temperatura se incrementa, incluso se puede apreciar su comportamiento exponencial a causa del incremento de los coeficientes cinéticos, este comportamiento es independiente del tipo de reacción porque todo coeficiente cinético sigue la ecuación de Arrhenius.

Tabla 7.11. Conversiones de las reacciones térmicas y catalíticas llevadas a cabo

| Reacción | | Conversión (%) |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------------|
| Térmicas | 370 | 14.16 |
| | 380 | 18.25 |
| | 390 | 47.94 |
| Catalíticas 1000 ppm | Mo/NHR | 42.69 |
| | Mo/NHC | 30.65 |
| | Mo/C.A | 41.73 |
| | Mo/Al ₂ O ₃ , | 25.02 |
| Catalíticas 500 ppm | Mo/NHC | 38.66 |
| | Mo/Al ₂ O ₃ , | 29.18 |
| Catalíticas 100 ppm | Mo/NHC | 42.88 |
| | Mo/Al ₂ O ₃ , | 37.55 |

En el Apartado 2.4, se hizo mención de que los procesos térmicos alcanzan altas conversiones globales; pero, con una pobre distribución de productos líquidos, generando principalmente coque. En los procesos catalíticos, si bien la conversión global es menor; se tiene la ventaja de que los cortes obtenidos, poseen un mayor valor agregado. Claramente se aprecia este efecto en los resultados obtenidos (ver Figura 7.25), siendo la reacción a 390°C la más alta en conversión y el mayor generador de sedimentos, siguiendo Mo/NHR y Mo/C.A que por razones ya mencionadas, reaccionan en mayor medida por esta vía. Por otro lado, los catalizadores Mo/NHC y Mo/Al₂O₃ que obtuvieron fracciones con mayor valor agregado, son los que menor conversión alcanzaron. Podemos considerar entonces, este punto de vista: cuando se tienen reacciones que ocurren por radicales libres, no se tiene control de las posibles reacciones que están ocurriendo. Se podría pensar que, en presencia

⁴¹ La conversiones fueron calculadas respecto a la desaparición de compuestos (residuo de vacío y gas oleo pesado).



de catalizadores de hidrogenación, disminuye la concentración de radicales libres y entonces el medio reaccionante tiene “mayor estabilidad” y se evitan las reacciones en cadena causadas por los radicales. Esto puede ser observado de mejor manera en los catalizadores con distintas cargas, pues si disminuyen, se incrementa la conversión vía radicales, formándose más sedimentos.

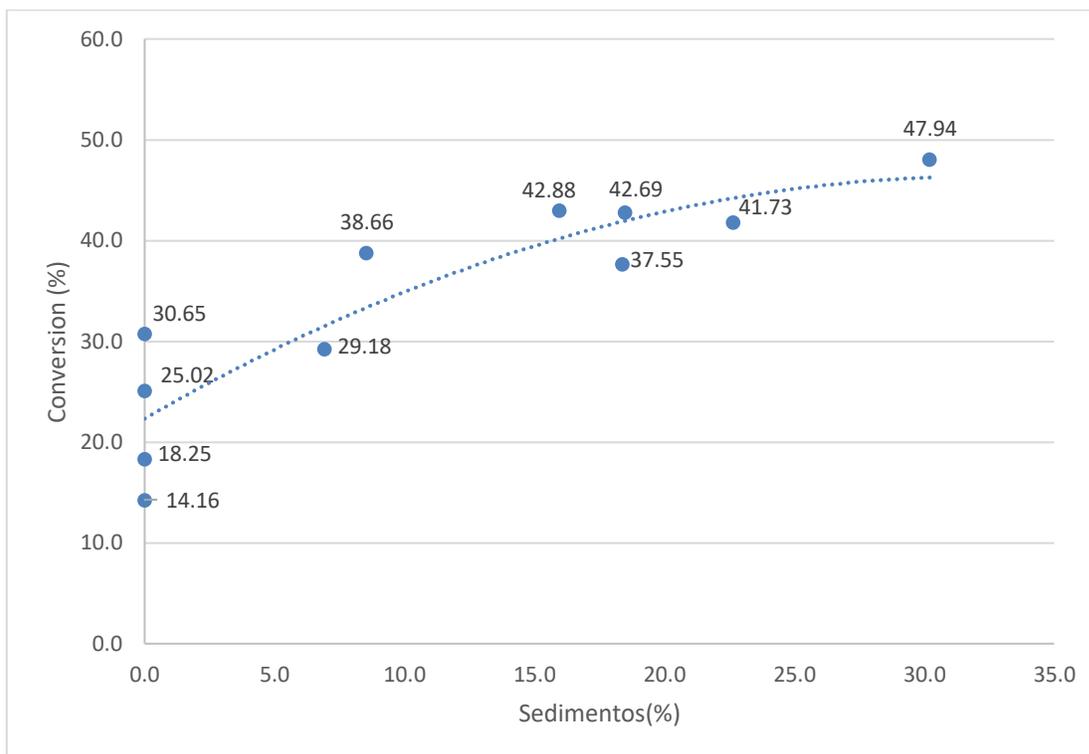


Figura 7.25. Relación entre conversión global y formación de sedimentos.

Se puede decir finalmente, que la conversión de Mo/NHC es notablemente mayor que la correspondiente a Mo/Al₂O₃: ≈6% para cargas de 1000ppm, ≈9% para cargas de 500ppm y ≈5% para cargas de 100ppm. Aunado a esto, como se vio en el apartado anterior, se tiene una mejor distribución de productos de alto valor, revelando nuevamente una mejor función hidrogenante y función craqueo.

7.3.2.3 Análisis elemental

En el análisis elemental realizado a fracciones líquidas, se determinaron los porcentajes en peso de nitrógeno, hidrógeno, azufre y carbono. Con la finalidad de verificar el grado de aromaticidad y por tanto el grado de hidrogenación que tomo lugar con cada catalizador, se convirtió la relación en peso H/C a relación atómica, en donde a menores valores, indica mayor aromaticidad. En las siguientes tablas se presentan las relaciones en base a carbón.



Tabla 7.12. Relaciones H/C, S/C y N/C en reacciones térmicas

| Reacciones | Relaciones en por ciento peso | | | Relación atómica |
|------------|-------------------------------|--------|--------|------------------|
| | H/C | S/C | N/C | H/C |
| KMZ | 0.1330 | 0.0577 | 0.0097 | 1.5842 |
| 370 | 0.1250 | 0.0454 | 0.0092 | 1.4889 |
| 380 | 0.1225 | 0.0420 | 0.0087 | 1.4592 |
| 390 | 0.1253 | 0.0410 | 0.0072 | 1.4924 |

Se aprecia que a medida que se incrementa la temperatura de reacción, la relación H/C disminuye, esto provocado por la deshidrogenación de las moléculas para formar olefinas o aromáticos. Así mismo, se observa una disminución en el contenido de azufre y nitrógeno, probablemente por la ruptura de enlaces alifáticos que contienen estos heteroátomos.

Tabla 7.13. Relaciones H/C, S/C y N/C en reacciones catalíticas con carga de 1000ppm de Mo

| Reacciones | Relaciones en por ciento peso | | | Relación atómica |
|-----------------------------------|-------------------------------|--------|--------|------------------|
| | H/C | S/C | N/C | H/C |
| KMZ | 0.1330 | 0.0577 | 0.0097 | 1.5842 |
| Mo/NHR | 0.1294 | 0.0383 | 0.0063 | 1.5423 |
| Mo/C.A | 0.1240 | 0.0468 | 0.0055 | 1.4769 |
| Mo/NHC | 0.1256 | 0.0415 | 0.0039 | 1.4970 |
| Mo/Al ₂ O ₃ | 0.1222 | 0.0423 | 0.0041 | 1.4565 |

Respecto a los catalizadores con carga de 1000ppm se observa que el Mo/NHR es el que tiene la relación atómica H/C más alta, seguida de Mo/NHC, lo cual concuerda con el orden de compuestos ligeros obtenidos en el análisis TGA; posteriormente Mo/C.A y finalmente Mo/Al₂O₃. Los catalizadores Mo/NHR y Mo/C.A generaron sedimentos, por lo que gran parte de los anillos aromáticos condensados fueron retirados, incrementando con esto la relación atómica H/C. A pesar de ello, el catalizador Mo/NHC obtuvo relaciones atómicas H/C bastante cercanas, incluso superior a la de Mo/C.A sugiriendo una hidrogenación más eficiente respecto al resto de los catalizadores. Finalmente se tiene el catalizador Mo/Al₂O₃, con la menor relación, esto sin generar sedimentos.

En cuanto a las relaciones S/C y N/C, se puede observar una disminución en todos los catalizadores, con diferencias en el contenido final de cada heteroátomo provocado por la naturaleza de cada catalizador. Se puede observar que el Mo/NHC convirtió en mayor



proporción el nitrógeno y azufre que el $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este fenómeno podría deberse a que el catalizador Mo/NHC tiene los sitios activos más expuestos y no resulta influenciada la velocidad de reacción por la difusión dentro de la partícula, además que se dirige preferentemente hacia la fase asfaltenica, en donde se encuentra la mayor concentración de estos compuestos, Figura 7.26 (a). A diferencia de este, el $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentra distribuido uniformemente en todo el seno del fluido, donde es menos probable de encontrar heteroátomos, para mejor entendimiento ver Figura 7.26 (b).

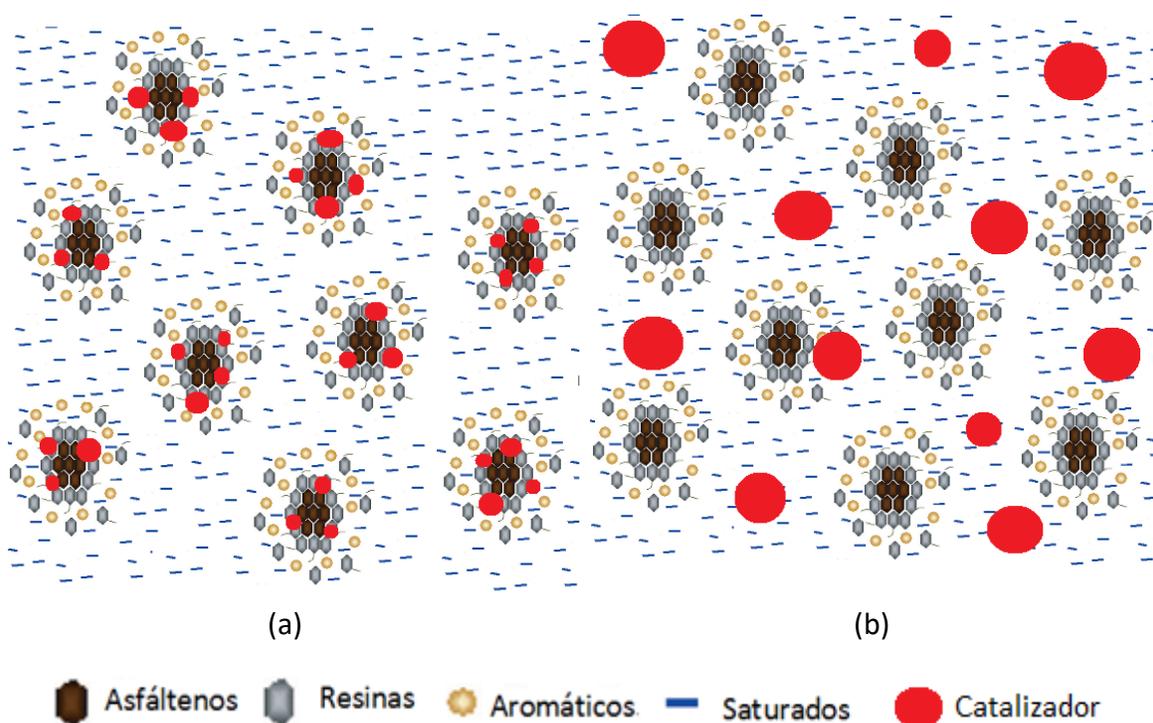


Figura 7.26 Conversión de heteroátomos con catalizadores de distinta naturaleza: (a) catalizador preferentemente en moléculas polares, (b) Catalizador distribuido uniformemente en todo el seno del fluido.

En la Tabla 7.14, se puede observar la misma tendencia que en caso de 1000ppm, en ambas cargas el catalizador Mo/NHC tiene una relación atómica H/C considerablemente más grande que el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, a menores cargas, el catalizador Mo/NHC remueve mayor cantidad de azufre y nitrógeno.



Tabla 7.14. Relaciones H/C, S/C y N/C en reacciones catalíticas con carga de 500 y 100ppm de Mo.

| Reacciones | Relaciones en porcentaje peso | | | Relación atómica |
|--|-------------------------------|--------|--------|------------------|
| | H/C | S/C | N/C | H/C |
| Mo/NHC500 | 0.1251 | 0.0429 | 0.0057 | 1.4909 |
| Mo/Al ₂ O ₃ ,500 | 0.1155 | 0.0487 | 0.0064 | 1.3763 |
| Mo/NHC100 | 0.1127 | 0.0471 | 0.0060 | 1.3425 |
| Mo/Al ₂ O ₃ ,100 | 0.1072 | 0.0502 | 0.0071 | 1.2770 |

Como es bien sabido, la conversión HDS y HDN depende en gran medida de la dispersión del sulfuro de metal en microporos y mesoporos. Con los resultados observados anteriormente, se muestra que las partículas de negro de humo son capaces de dispersar el sulfuro de metal tan bien como en catalizadores convencionales como lo es la alúmina, mejorando incluso, la conversión de heteroátomos.

7.3.2.4 Determinación de carbenos, carboides y asfaltenos

En este apartado se presentan los resultados de las pruebas de determinación de insolubles en heptano y contenido de asfaltenos, tanto para la fase líquida, como para los sedimentos. Brindando información importante acerca de los principales constituyentes del crudo KMZ: maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides, caracterizados por causar problemas durante el proceso. Además, nos permitió conocer las transformaciones que se llevaron a cabo al someterlos a reacciones químicas en presencia de los distintos catalizadores preparados, de modo que fue posible evaluar su actividad.

7.3.2.4.1 Efecto térmico

En la Tabla 7.15 se muestran algunos constituyentes del crudo tras las reacciones químicas, se puede apreciar inicialmente que el crudo KMZ no contiene carbenos ni carboides, sin embargo, tiene gran cantidad de sus precursores, cerca del 20% de asfaltenos.

De manera general, se puede observar una disminución en el contenido de asfaltenos al incrementar la temperatura, en donde a 370 y 380°C se comienzan a hacer presentes los efectos de los radicales: se incrementan las concentraciones de maltenos, carbenos y carboides como consecuencia de la conversión de asfaltenos, esto sin llegar a sedimentar. En los 390°C la concentración de radicales es tan grande que se pierde la estabilidad coloidal y terminan por sedimentar. Se puede observar en este punto, que la conversión del asfaltano es alta, acompañado de una alta producción de carbenos y carboides.



Tabla 7.15. Balance global de maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides obtenidos en las reacciones térmicas.

| Reacción | Contenidos totales (%) | | | | |
|----------------------------|------------------------|-----------|----------------------|-------|-------------------------|
| | Maltenos | Asfalteno | Carbenos y carboides | Gases | Conversión de asfalteno |
| Reacciones térmicas | | | | | |
| KMZ | 79.11 | 20.07 | 0.82 | 0.00 | 0.00 |
| 370 | 82.87 | 15.27 | 1.71 | 0.15 | 23.89 |
| 380 | 81.44 | 11.85 | 4.60 | 2.10 | 40.95 |
| 390 | 78.66 | 8.66 | 11.94 | 0.74 | 56.86 |

7.3.2.4.2 Efecto del catalizador

En lo que respecta a las reacciones catalíticas, se obtuvieron resultados importantes que destacar, pues se corrobora la hipótesis mencionada en apartados anteriores: “selectividad”. En la Tabla 7.16, se puede apreciar que la conversión de asfaltenos alcanzada por el catalizador Mo/NHC es máxima en comparación con el resto, incluyendo las reacciones térmicas, de menor carga de Mo y referencia, teniendo todos ellos en promedio una conversión del 52.37%, lo que hace al catalizador Mo/NHC aproximadamente 20% más activo. Los productos convertidos por este catalizador Mo/NHC no formaron grandes cantidades de carbenos ni carboides (solo 1% más que el crudo KMZ), los asfaltenos en cambio se distribuyeron en cortes más ligeros preferentemente naftas, alcanzando un contenido de maltenos superior al 91%, en concordancia con la destilación simulada.

El catalizador Mo/NHR también alcanzo una alta conversión de asfalteno, reafirmando el mismo fenómeno de “selectividad” que en el caso anterior, a diferencia que este, a causa de su alta concentración de grupos superficiales polares e interacción con relativa más fuerza, posiblemente provoca una adsorción fuerte, causando una disminución en la velocidad de reacción en hidrogenación. Simultáneamente, otras moléculas igualmente de alto peso molecular reaccionan vía térmica, y dado que no tienen un sitio de hidrogenación disponible, se tiene como consecuencia una alta producción de carbenos, carboides y de compuestos ligeros.



Tabla 7.16. Balance global de maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides obtenidos en las reacciones catalíticas con 1000ppm de Mo.

| Reacción | Contenidos totales (%) | | | | |
|---------------------------------------|------------------------|-----------|----------------------|-------|-------------------------|
| | Maltenos | Asfalteno | Carbenos y carboides | Gases | Conversión de asfalteno |
| Reacciones catalíticas 1000ppm | | | | | |
| Mo/NHR | 81.88 | 7.70 | 8.42 | 2.01 | 61.64 |
| Mo/NHC | 91.67 | 6.04 | 1.89 | 0.40 | 69.88 |
| Mo/C.A | 80.11 | 9.29 | 9.01 | 1.60 | 53.71 |
| Mo/Al₂O₃ | 86.61 | 9.11 | 2.41 | 1.88 | 54.62 |

Como hemos visto, los catalizadores soportados en negro de humo no solo son selectivos hacia asfaltenos, además promueven su conversión probablemente mediante algunos sitios ácidos u radicales adicionales proveídos por la partícula de carbón, pues como se puede notar en la Tabla 7.16, las conversiones son mayores en ambos que en la reacción térmica 390°C y Al₂O₃ con sus sitios ácidos⁴² de mayor fuerza. Se debe recordar que la producción de metano y etano fue mayor en Mo/negro de humo que la alúmina y por otro lado en destilación simulada, donde se obtuvo mayor producción de ligeros, entonces, se puede confirmar que hay un mayor hidrocrqueo en general.

Por otro lado, el catalizador Mo/C.A alcanza una conversión de asfalteno similar al Mo/Al₂O₃ (≈54%), con la diferencia que en este se produjeron bastante más carbenos y carboides posiblemente por la pérdida de sitios metálicos a causa de su bloqueo. La mayor proporción del asfalteno convertido con el catalizador Mo/Al₂O₃ fue preferente hacia maltenos.

7.3.2.4.3 Efecto de la carga de molibdeno

Se puede apreciar en la Tabla 7.17, de manera general, que los catalizadores con menor carga de Mo obtienen proporciones más altas de carbenos y carboides, siendo evidencia de la disminución en los sitios de hidrogenación. Con la disminución de la carga a 500ppm, se aprecia que la conversión de Mo/NHC alcanzo el 57% con el 87% de maltenos, resultando un mejor desempeño que el catalizador Mo/Al₂O₃ con la misma carga, e incluso superior al resto de los catalizadores con 1000ppm de Mo (ver Tabla 7.16). A cargas de 100ppm, el catalizado Mo/NHC tiene un desempeño similar al Mo/Al₂O₃ con 500ppm de Mo, acompañado de una conversión superior.

⁴² La máxima conversión de asfalteno es alcanzada por el catalizador con mayor número de sitios ácidos que promuevan el craqueo, esto a la misma temperatura de reacción.



Tabla 7.17. Balance global de maltenos, asfaltenos, carbenos y carboides obtenidos en las reacciones catalíticas a distintas cargas de Mo.

| Reacción | Contenidos totales (%) | | | | |
|---------------------------------------|------------------------|-----------|----------------------|-------|-------------------------|
| | Maltenos | Asfalteno | Carbenos y carboides | Gases | Conversión de asfalteno |
| Reacciones catalíticas 500ppm | | | | | |
| Mo/NHC | 87.13 | 8.58 | 2.95 | 1.33 | 57.22 |
| Mo/Al₂O₃ | 80.04 | 10.84 | 7.93 | 1.19 | 45.99 |
| Reacciones catalíticas 100ppm | | | | | |
| Mo/NHC | 80.32 | 10.08 | 7.67 | 1.93 | 49.79 |
| Mo/Al₂O₃ | 81.65 | 12.21 | 5.88 | 0.26 | 39.13 |

De lo mencionado en los párrafos anteriores, es notorio que la conversión del asfalteno y sus productos de reacción son una medida del grado de interacción que existe entre el catalizador y moléculas pesadas en del crudo. Considerando que tienen preferentemente dos rutas de reacción, tal y como se ilustra en la Figura 7.27: por un lado, vía catalítica promoviendo hidrogenación de compuestos tras el craqueo y la otra, vía radicales para condensarse en anillos aromáticos formando carbenos y carboides (sin interacción con el catalizador). Entonces, ahora es posible definir formalmente la “selectividad” de acuerdo con la siguiente relación⁴³:

$$\frac{r_M}{r_C} = \frac{\frac{dC_M}{dt}}{\frac{dC_C}{dt}} = \frac{dC_M}{dC_C} = \frac{M}{C}$$

⁴³ Se considera que todos los maltenos formados provienen de asfaltenos, y estos a su vez se convirtieron a gases, a pesar de poder formar gases directamente por la ruptura de cadenas laterales del asfalteno.

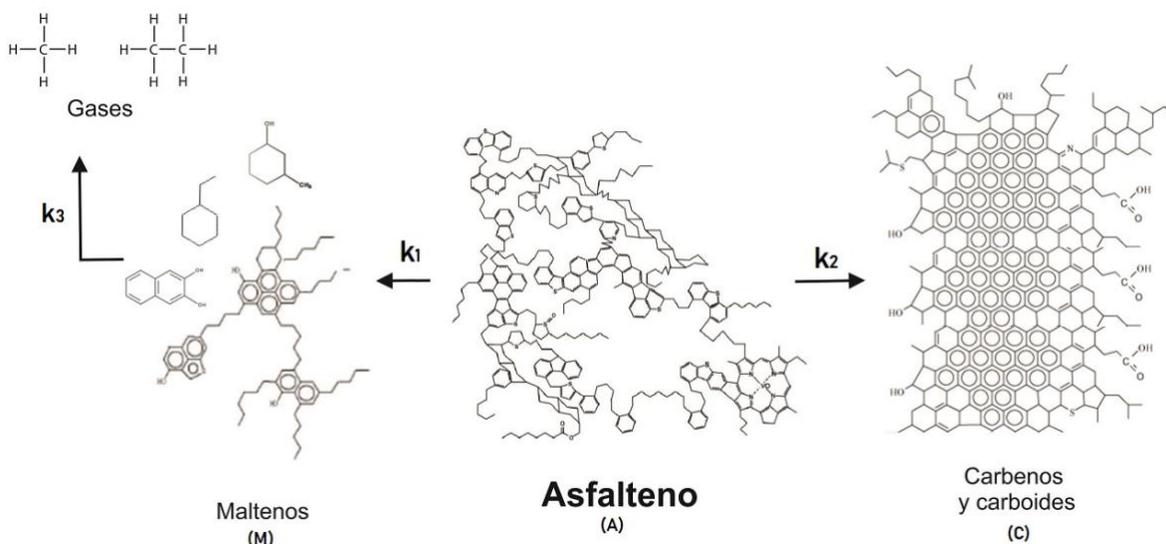


Figura 7.27 Rutas de reacción para el asfalteno.

Se puede considerar a los maltenos (M) como una corriente susceptible de procesamiento; en cambio los carbenos y carboides (C) como precursores de coque. Por lo que altas conversiones de asfalteno y altos valores en la relación M/C nos habla de un íntimo y eficiente contacto entre asfalteno y catalizador. En la Figura 7.28 se presentan las conversiones y selectividades para cada catalizador.



Figura 7.28 Conversiones de asfalteno y selectividades (M/C) de los catalizadores preparados.



Se puede observar en el gráfico la reacción puramente térmica a 390°C como punto de referencia, esta tiene una alta conversión de asfalteno comparada con los distintos catalizadores. Aplicando la definición de selectividad propuesta, se tiene un valor muy cercano a cero pero negativo en selectividad. La razón de este valor, es que desaparecieron maltenos y se convirtieron en gases mediante reacciones puramente térmicas, produciendo grandes cantidades de carbenos y carboides.

En caso contrario se tiene el catalizador Mo/NHC, el cual es el que alcanza apreciablemente una mayor conversión de asfalteno, siendo el más selectivo en la relación (M/C). Estas particularidades son factor para que este catalizador no genere sedimentos, una posible explicación a este fenómeno se da a continuación: la velocidad a la que se están convirtiendo los asfaltenos es relativamente rápida en comparación con los maltenos, en especial las resinas como responsables de la estabilidad coloidal en crudos. En caso contrario, causaría precipitación y posterior formación de sedimentos debido a sistema adverso e incompatibilidad⁴⁴. Todo esto parece confirmar que la conversión y selectividad observada es debida a las propiedades texturales, grupos superficiales quimisorbidos y dispersión de sitios activos que posee el catalizador Mo/NHC.

El segundo prototipo con alta conversión de asfalteno y selectividad es el catalizador Mo/Al₂O₃, pero en menor proporción en comparación con Mo/NHC, aproximadamente 15% en conversión y 0.1 en selectividad, ver Figura 7.28. En cuanto a los catalizadores con menores cargas de molibdeno, se observa la misma tendencia de manera general, pero con una disminución en conversión y selectividad, siendo medianas en 500ppm de Mo y abruptas con 100, principalmente con el catalizador referencia. En general, es notorio que con el catalizador Mo/NHC se obtiene en la totalidad de reacciones un mejor desempeño.

Respecto a los catalizadores Mo/NHR y Mo/C.A, alcanzan conversiones de asfalteno medianamente altas, con selectividades pobres y consecuentemente grandes cantidades de carbenos y carboides. La pobre actividad catalítica de Mo/NHR se debe a adsorción fuerte de compuestos superficiales y reacciones vía radicales libres, incluso, probablemente se incorpore a la estructura de anillos condensados de asfaltenos, carbenos y carboides, mientras que en el catalizador Mo/C.A la estructura porosa seguramente permanece bloqueada.

7.3.2.4.4 Asfaltenos, carbenos, carboides en líquidos y sedimentos

Finalmente, en la Figura 7.29 se muestra la fase donde se encuentran los asfaltenos, carbenos y carboides. Se puede apreciar que la mayor proporción de asfaltenos se encuentran en la fase líquida para todos los catalizadores que produjeron sedimentos, por

⁴⁴ Para que se mantenga una estabilidad en crudos, debe de existir en todo momento mayor cantidad de resinas que de asfaltenos, y preferentemente menor cantidad de saturados ligeros.



otro lado, la mayor proporción de carbenos y carboides se encuentran en los sedimentos. Esto nos prueba que los asfaltenos son moléculas determinantes, que de acuerdo al catalizador⁴⁵ utilizado, pueden craquearse e hidrogenarse para formar moléculas ligeras, o bien, se condensan para formar carbenos y carboides, que difícilmente se desintegraran en moléculas simples en cualquier proceso posterior.

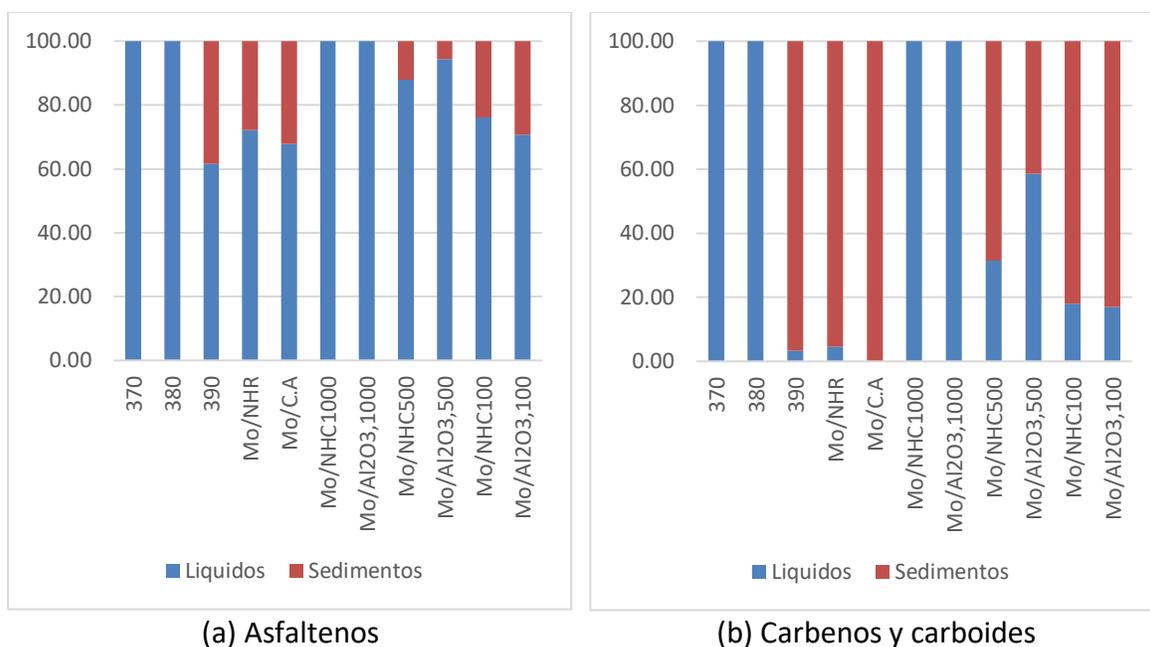


Figura 7.29 Contenido de asfaltenos, carbenos y carboides en líquidos y sedimentos.

⁴⁵ En el sistema estudiado, la única variable fue el catalizador.



8. Conclusiones

Una vez realizado el análisis de resultados se puede concluir lo siguiente:

8.1 En cuanto a catalizadores

- Como fue evidenciado en IR y TGA se tienen mayoritariamente compuestos oxigenados adsorbidos sobre las superficies carbonosas: ácidos carboxílicos, lactonas, hidróxido fenólico, anhídrido carboxílico, éter, carbonilo y quinonas, variando de acuerdo a la Tabla 8.1.
- La dispersión del metal activo sobre soportes a base de carbón, depende de la naturaleza química de la superficie y la concentración de grupos oxigenados quimisorbidos (en nuestro sistema), ya que a pesar de que NHR tiene mayor área, dispersa menos el sulfuro metálico que NHC.
- El catalizador Mo/NHC alcanzó la mayor dispersión del sulfuro metálico que el resto de los catalizadores (cristalitos de dos capas y longitudes cortas), incluso, más que la de Mo/Al₂O₃, el cual, fue utilizado como referencia.
- En este trabajo se puede notar la relevancia que tienen las propiedades texturales y químicas del soporte: por un lado, el carbón activado al no poseer poros grandes, impide el acceso a moléculas de alto peso molecular y consecuentemente resultan bloqueados; por otro lado, de acuerdo a las diferencias en la superficie química en los negros de humo, la actividad catalítica cambia notablemente.
- Se debe tener una concentración óptima de compuestos quimisorbidos sobre la superficie de negro de humo: ni muy fuerte para que los compuestos del crudo permanezcan adsorbidos, ni muy débil para no interactuar.
- Recalcando lo anteriormente expresado, cuatro características convierte a Mo/NHC en un catalizador activo: no es un sistema poroso, posee gran área específica (297.10 m²/g), tiene cierta afinidad con moléculas de alto peso molecular en el crudo y es selectivo hacia la conversión de asfaltenos.

Tabla 8.1 Características finales de catalizadores 1000 ppm.

| Soporte | Selectividad | Conversión de asfalteno (%) | Grupos funcionales encontrados | Sistema poroso |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------------|--|----------------|
| Mo/NHR | 0.27 | 61.64 | Lactonas, hidróxido fenólico, anhídrido carboxílico, éter, carbonilo, quinonas | No |
| Mo/C.A | 0.11 | 53.71 | Carbonilos y quinonas | Si |
| Mo/NHC | 0.92 | 69.88 | Carbonilo y quinonas (casi imperceptibles) | No |
| Mo/Al ₂ O ₃ | 0.83 | 54.62 | Hidroxilos | Si |



8.2 En cuanto a hidroprocesamiento

- La temperatura de formación de sedimentos fue 390°C, en donde se alcanza la más alta conversión global en comparación con el resto de las reacciones realizadas; pero, con una pobre distribución de productos líquidos, generando principalmente coque.
- Los asfaltenos son moléculas que determinan el comportamiento del crudo: se pueden craquear e hidrogenar para formar moléculas ligeras, o bien, condensarse para formar carbenos y carboides. Además, se encuentran principalmente en fase líquida, a diferencia de carbenos y carboides que se encuentran principalmente en sedimentos.
- Como se evidencio en destilación simulada a distintas cargas de catalizador Mo/NHC, la mayor proporción de cristales de MoS₂ se encuentran en la superficie externa del negro de humo, donde las moléculas grandes no tienen problema para difundirse y encontrar sitios activos, generando una disminución en la concentración de precursores de coque.
- En las pruebas de viscosidad, peso molecular, gravedad API y destilación simulada, se muestra que en el catalizador Mo/NHC, las moléculas se craquean en mayor proporción. Así mismo y a pesar de estar craqueando, se tiene una menor aromaticidad (menor residuo de carbón y mayor relación atómica H/C), indicando que existe una rápida hidrogenación de precursores de coque, tales como olefinas y aromáticos.
- Los asfaltenos convertidos por el catalizador Mo/NHC no formaron grandes cantidades de carbenos ni carboides (solo 1% más que el inicial de crudo KMZ), en cambio fueron distribuidos en cortes más ligeros preferentemente naftas, como lo evidencio la destilación simulada, alcanzando un contenido de maltenos superior al 91%, demostrando una mayor función hidrogenante.
- Los catalizadores soportados en negros de humo tienen propiedades selectivas hacia moléculas polares de alto peso molecular, ya que alcanzaron mayores conversiones de asfalteno que el catalizador convencional Mo/Al₂O₃ y C.A (altas conversiones y altos valores en la relación M/C nos habla de un íntimo y eficiente contacto entre asfalteno y catalizador, ver Tabla 8.1).
- El catalizado Mo/NHC tiene una mayor función hidrogenante y función craqueo, consiguiendo un catalizador bifuncional que genera una rápida hidrogenación de asfaltenos y moléculas pesadas durante el craqueo y, a menor velocidad los maltenos (principalmente las resinas). De lo contrario la estabilidad coloidal se rompería generando sedimentos, lo cual no ocurrió con carga de 1000 ppm de Mo.
- El contenido final de compuestos con azufre y nitrógeno fue menor en el catalizador Mo/NHC, demostrando que la partícula de negro de humo dispersa el sulfuro de metal tan bien como en soportes convencionales como la alúmina. Es importante recordar que estas reacciones son dependientes de la dispersión del sulfuro de metal en microporos y mesoporos.



- Como se pudo observar, la factibilidad del uso de catalizadores soportados en negro de humo para hidrogenación catalítica es evidente, ya que además de tener propiedades que favorecen la conversión hacia destilados de alto valor agregado, tiene un costo inferior al de la alúmina⁴⁶. En la Tabla 8.2 se muestran los rendimientos finales del catalizador más activo y selectivo Mo/NHC comparado con el crudo KMZ.

Tabla 8.2. Rendimientos finales del catalizador más activo Mo/NHC.

| Fracción | Temperaturas de corte (°C) | Rendimiento (%) | |
|------------------|----------------------------|-----------------|----------------|
| | | KMZ | Mo/NHC 1000ppm |
| Gases | <30 | 0 | 0.4 |
| Nafta | 30-180 | 4.34 | 12.99 |
| Turbosina | 180-230 | 4.66 | 7.59 |
| Kerosinas | 230-270 | 3.66 | 7 |
| Diésel | 270-340 | 7.11 | 13.19 |
| Gasóleo Ligero | 340-450 | 12.58 | 20.21 |
| Gasóleo Pesado | 450-540 | 10.99 | 12.62 |
| Residuo de vacío | >540 | 56.64 | 25.99 |
| Sedimento | | 0 | 0 |

⁴⁶ Comparación entre los costos de alúmina activada con los de negro de humo de dos diferentes proveedores (todos los costos más IVA):

Alúmina activada: Alcotrade S.A de C.V → 6.90 dli/kg, Carmen química → 8 dli/kg.

Negro de Humo: Abaquim S.A de C.V → 52 \$/kg, Trade chemicals & products → 38 \$/kg.



9. Apéndices

Apéndice 1. Cálculo de volumen de poro

Para el cálculo del volumen de impregnación se realizó un promedio aritmético de diez determinaciones de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{10} x_i$$

Los resultados a lo que se llegaron fueron:

| Soporte | NHR | NHC | C.A | Al ₂ O ₃ |
|------------------------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| Volumen de poro (mL/g) | 1.3578 | 3.7715 | 1.3096 | 0.8376 |



Apéndice 2. Cálculo de concentraciones en soluciones precursoras

En este apartado se presenta el cálculo de la carga de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ necesaria para preparar la solución precursora que se impregna sobre la superficie del soporte Raven (negro de humo). El resto de las soluciones precursoras, fueron calculadas de la misma manera.

Suponiendo una mono capa teórica:

$$2.8 \frac{\text{átomos Mo}}{nm^2}$$

$$2.8 \frac{\text{átomo Mo}}{nm^2 \text{ NHR}} * \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 * 10^{23} \text{ átomo Mo}} \left(\frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} m} \right)^2 * \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} =$$

$$6.6423 * 10^{-7} \frac{\text{mol HMA}}{m^2 \text{ de NHR}}$$

Previamente obtenida el área superficial por el método BET y preparando 3g de catalizador NHR:

$$557.1148 \frac{m^2 \text{ de NHR}}{g \text{ de NHR}} * 3 \text{ g de NHR} = 1671.3444 m^2 \text{ de NHR}$$

Obteniendo la cantidad de HMA a impregnar:

$$6.6423 * 10^{-7} \frac{\text{mol HMA}}{m^2 \text{ de NHR}} * 1671.344 m^2 \text{ de NHR} = 1.1102 * 10^{-3} \text{ mol HMA}$$

$$1.1102 * 10^{-3} \text{ mol HMA} * \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 1.3720 \text{ g HMA}$$



Por otro lado, el promedio de volumen de poro fue (ver Apéndice 1):

$$1.3578 \frac{mL}{g \text{ de NHR}}$$

$$1.3578 \frac{mL}{g \text{ de NHR}} * 3 g \text{ de NHR} * \frac{1 L}{1000 mL} = 4.0734 * 10^{-3} L$$

La concentración de la solución a preparar es:

$$M = \frac{1.1102 * 10^{-3} \text{ mol HMA}}{4.0734 * 10^{-3} L} = 0.2725 \frac{\text{mol HMA}}{L}$$

Utilizando un matraz aforado de 5mL:

$$0.2725 \frac{\text{mol HMA}}{L} * 0.005 L * \frac{1235.86 g HMA}{1 \text{ mol HMA}} = 1.6842 g HMA$$

De la solución preparada con concentración de 0.2725M, se toma una alícuota de 4.0734mL y se impregna 3g de soporte.



Apéndice 3. Cálculo de carga de catalizador en el reactor

En cada reacción catalítica realizada, se cargaron en el reactor 200mL de crudo KMZ (199.58 g), conjuntamente con catalizador previamente sulfurado. A continuación, se presenta el cálculo para una carga de catalizador de 1000 ppm de Mo, en relación a la carga de crudo:

$$1000 \frac{\cancel{mg \text{ de Mo}}}{\cancel{Kg \text{ de crudo}}} * \frac{10^{-3} \text{ g de Mo}}{1 \cancel{mg \text{ de Mo}}} * 0.1996 \cancel{Kg \text{ de crudo}} = 0.1996 \text{ g de Mo}$$

$$2.8 \frac{\cancel{\text{átomo Mo}}}{\cancel{nm^2 \text{ de NHR}}} * \frac{1 \cancel{\text{mol Mo}}}{6.022 * 10^{23} \cancel{\text{átomo Mo}}} \left(\frac{1 \cancel{nm}}{10^{-9} \cancel{m}} \right)^2 * \frac{95.94 \text{ g de Mo}}{1 \cancel{\text{mol Mo}}} =$$

$$4.4608 * 10^{-4} \frac{\text{g de Mo}}{\cancel{m^2 \text{ de NHR}}} * 557.1148 \frac{\cancel{m^2 \text{ de NHR}}}{\text{g de NHR}} = 0.2485 \frac{\text{g de Mo}}{\text{g de NHR}}$$

$$0.1996 \cancel{\text{g de Mo}} * \frac{\text{g de NHR}}{0.2485 \cancel{\text{g de Mo}}} = 0.8032 \text{ g de NHR}$$

Del mismo modo fueron calculadas las cargas de los distintos catalizadores en función de su área superficial.



Apéndice 4. Curva de calibración de TGA

El analizador termogravimétrico fue calibrado mediante el método de Zhang [120] y aplicado por A. Vila [117], bajo la atmosfera inerte provocada por un flujo constante de nitrógeno a razón de 100mL/min, con la finalidad de evitar cualquier tipo de reacción de combustión u oxidación. Dado el cambio de presión de vapor causado por el flujo de nitrógeno, se obtuvieron puntos de ebullición menores a los reales, por lo que se realizó un ajuste estadístico a este cambio (curva de calibración), mediante una correlación lineal entre la temperatura marcada por el TGA y la temperatura real de ebullición de compuestos testigo de distintos pesos moleculares, entre los que se utilizaron fueron:

Tabla A4. Temperaturas reales de ebullición y las registradas por el TGA.

| Compuesto | T_{real} (°C) | T_{TGA} (°C) |
|-----------------------|-----------------|----------------|
| Naftaleno | 218 | 128.77 |
| Floureno | 298 | 189.68 |
| Carbazol | 355 | 258.2 |
| 4,6 DMDBT | 365 | 213.56 |
| Pireno | 393 | 261.64 |
| 1,3,5 trifenilbenceno | 460 | 321.19 |
| n-hexatriacontano | 499 | 333.22 |
| n-tetracontano | 522 | 361.35 |

En donde al realizar el ajuste estadístico entre ambas temperaturas se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9652 y la siguiente expresión:

$$T_{Real} = 1.2795(T_{TGA}) + 58.064$$

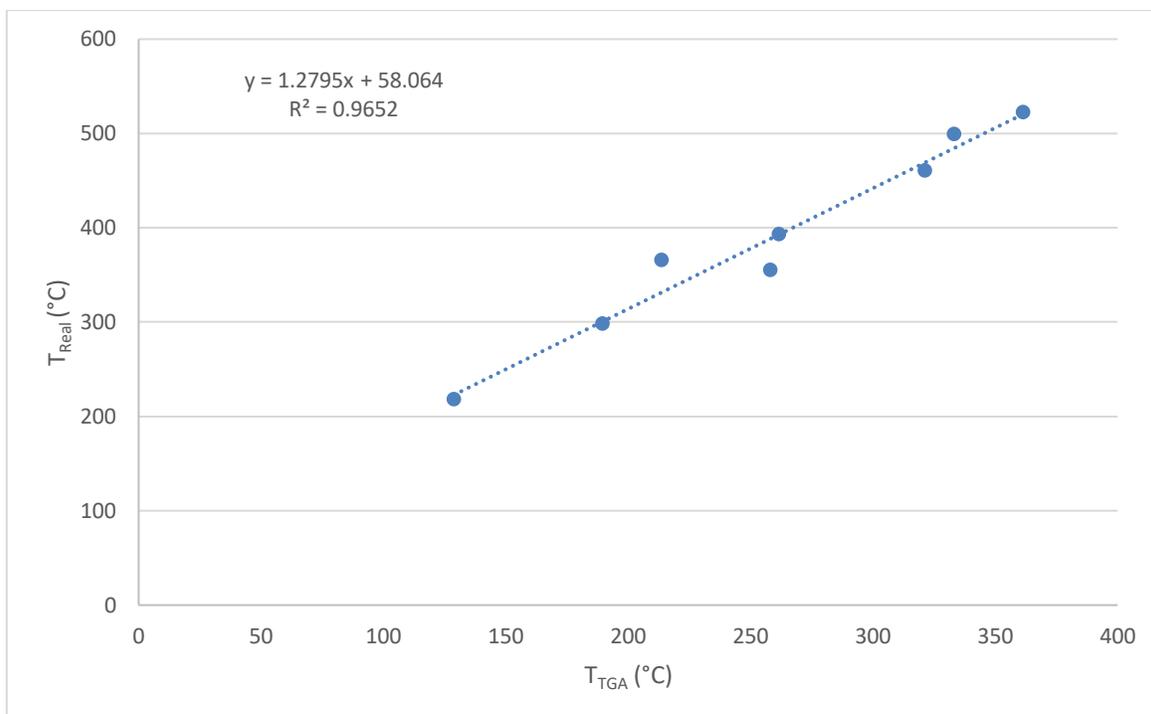


Figura A4. Temperatura real de ebullición vs Temperaturas medida por el TGA.



Apéndice 5. Curvas de destilación: TGA vs TBP

Dentro de la comunidad científica, no se ha aceptado del todo el uso de un TGA para la obtención de curvas de destilación. Para comparar nuestros resultados con respecto a otros reportados, en este apartado se realiza la comparación de la curva de destilación (TBP) obtenida de la base de datos del software “Aspen Hysys V8.8” para el crudo Ku-Maloob-Zaap en el año 2007 y el TGA que se utilizó para realizar las pruebas de destilación simulada. A continuación, se muestran las curvas obtenidas. Conviene remarcar que los datos son de 2007 y entonces se esperaría un KMZ ligeramente más pesado en la actualidad.

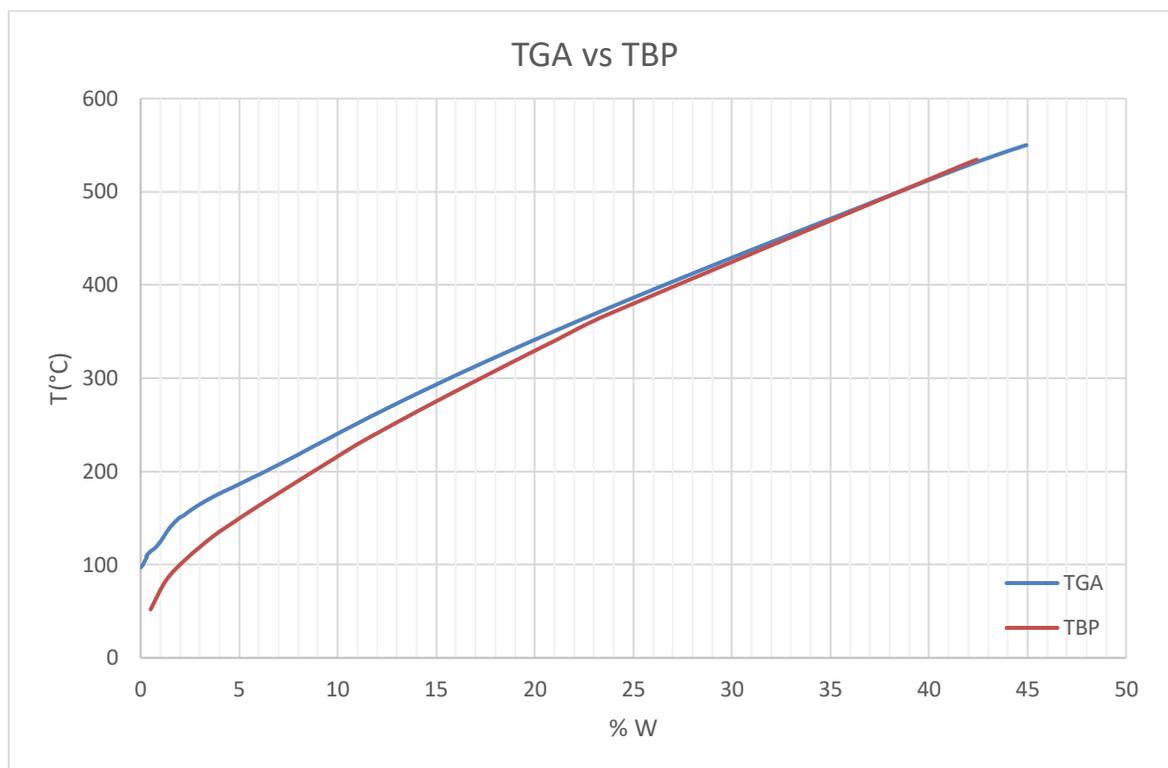


Figura A5. Comparación entre curvas de destilación TGA y TBP.

Se puede observar al inicio de las curvas, una diferencia aproximada de 2.28% para fracciones destiladas a una temperatura menor a 100°C, siendo este error el más representativo. A medida que se incrementa el punto de ebullición, la diferencia entre ambas curvas comienza a decrecer hasta quedar traslapadas completamente. Pese a estas pequeñas diferencias (error máximo de 2.28%) que pueden ser provocadas por la anisotropía de los pozos y el tiempo, las curvas muestran gran semejanza. De esta manera es posible demostrar, que la destilación simulada obtenida por TGA representa bien una TBP.



Apéndice 6. Bandas de absorción IR

A continuación, se reportan las bandas de absorción IR de los principales grupos funcionales encontrados en materiales carbonosos de acuerdo con la bibliografía [119,122].

| Grupo funcional | Región de banda (cm ⁻¹) | | | |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|
| | 600 - 1000 | 1000 - 1500 | 1500 - 2050 | 2050 - 3700 |
| Éter | | C-O (stretching) | 1100 | |
| | | C-O aromático (stretching) | 1250 | |
| | | C-O (stretching) cíclico | 1000-1300 | |
| Alcohol | | C-O (stretching) | 1049-1276 | |
| | | O-H (stretching) | | 3600-3640 |
| Fenoles | | C-OH (stretching) | 1000-1220 | |
| | | O-H (stretching) | | 3550-3500 |
| Aromáticos | | C=C (stretching) | 1450-1600 | |
| | | C-H (stretching) | | 3150-3050 |
| Quinonas | | C-H (blending out of plane) | 900-690 | |
| | | C=O (stretching) | | 1550-1680 |
| | | OH (stretching) | | 3500 |
| Ácidos Carboxílicos | | C-O (Stretching)) | 1120-1200 | |
| | | C=O (stretching) | | 1665-1760 |
| | | O-H (stretching) | | 2500-3300 |
| | | C-O-H (blending on the plane) | 1395-1440 | |
| | | C-O-H (blending out of plane) | 930 | |
| Lactonas | | C=O(stretching) | | 1675-1790 |
| | | C-O (stretching) | 1160-1370 | |
| Anhídrido | | C=O (stretching) | | 1740-1880 |
| | | C-O (stretching) | 980-1300 | |
| Aldehídos | | C=O (stretching) Aromáticos | | 1680-1720 |
| | | C=O (stretching) alifáticos | | 1720-1740 |
| | | C-H (stretching) | | 2700-2900 |
| Cetonas | | C=O (stretching) aromático | | 1680-1700 |
| | | C=O (stretching) alifáticos | | 1700-1730 |
| Esteres | | C=O (stretching) alifático | | 1730-1750 |



| | | | |
|---------------------------------|---|---|-----------|
| | C-O (stretching) alifático | 1300-1100 | |
| | C=O (stretching) aromático | | 1730-1705 |
| | C-O (stretching) aromático | 1310-1250 | |
| Compuestos azufrados | C-S (stretching) | 700-600 | |
| | S-H (stretching) | | 2500 |
| | SO ₂ (asymetric stretching) | 1390-1290 | |
| | SO ₂ (symetric stretching) | 1190-1120 | |
| | S=O (stretching) | 1060-1020 | |
| | | N-H (stretching) | |
| Aminas | N-CH ₂ (stretching) | | 2780 |
| | NH ₂ (scissoring) N-H (bending) | | 1615 |
| | C-N (Stretching) aromatico | 1360-1250 | |
| | C-N (Stretching) alifatico | 1220-1020 | |
| | NH ₂ (wagging and twisting) | 850-750 | |
| | N-H (wagging) | 715 | |
| | | NH ₂ (stretching asymetric) | |
| Amidas | N-H (stretching) secundaria | | 3300-3250 |
| | N-H ₂ (stretching) primaria | | 3190-3170 |
| | C=O (stretching) primaria | | 1680-1660 |
| | C=O (stretching) secundaria | | 1680-1640 |
| | NH ₂ (bending) primaria | | 1650-1620 |
| | N-H bending secundaria | | 1560-1530 |
| | C-N stretching | | |
| | N-H (wagging) | 750-650 | |
| Nitro | R-NO ₂ (asymmetric) | 1350-1500 | |



10. Referencias

- [1] Ryan Cragun. 2005. World Population Growth. The World Bank 2005.
- [2] Leonardo Beltrán Rodríguez. Secretaría de Energía (2015). Balance Nacional de Energía 2014. Primera edición. México.
- [3] Secretaria de Energía. 20 de Octubre del 2015. <http://www.gob.mx/sener#documentos>
- [4] U.S. Energy Information Administration. 2016. Petroleum & Other Liquids. Data. 30 de Junio del 2016. <http://www.eia.gov/petroleum/data.cfm>
- [5] J.G. Speight. 2014. Chapter 8: Chemical Composition. The Chemistry and Technology of Petroleum, Fifth edition. Editor CRC Press.
- [6] M.A. Fahim, TA. Al-Sahhaf, A.S. Alkilani. 2010. Chapter two: Refinery Feedstocks and Products Refinery Feedstocks and Products, Fundamentals of Petroleum Refining. First edition.
- [7] Oliver C. Mullins, Eric Y. Sheu, Ahmed Hammami, Alan G. Marshall. 2007. Chapter Chemistry of Petroleum Fluids. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics.
- [8] Hammami, A., C. H. Phelps, T. Monger-McClure, and T. M. Little. 2000. Energy Fuels 14(1), 14–18.
- [9] Stankiewicz, A.B., M.D. Flannery, N.A. Fuex, G. Broze, J.L. Couch, S.T. Dubey, S.D. Iyer, J. Ratulowski, and J.T. Westerich. 2002. Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations. In: Proceeding of 3rd International Symposium on Mechanisms and Mitigation of Fouling in Petroleum and Natural Gas Production, AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, USA, March 10–14, paper 47C, pp. 410–416.
- [10] Murray R. Gray. 2015. Chemical composition. Upgrading oil sans bitumen and heavy oil. Department of Chemical and Materials Engineering. University of Alberta
- [11] Edward Furimsky. Sep 2007. Chapter two. Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. Studies in surface science and catalyst
- [12] Jorge Ancheyta, Mohan Rana. Future technology in heavy oil processing. Petroleum engineering-downstream. Instituto Mexicano del Petróleo.
- [13] Jorge Ancheyta, Fernando Trejo, Mohan Singh Rana. 2009. Chapter 4.2. Asphaltenes. Chemical transformation during Hydroprocessing of heavy oils.



[14] M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix and G. Perot, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 44 (2002) 651.

[15] Edward Furimsky. Sep 2007. Chapter 7. Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. *Studies in surface science and catalyst*

[16] A. Quignard, S. Kressmann. 2011. Chapter 18: Catalytic Hydrotreatment and Hydroconversion: Fixed Bed, Moving Bed, Ebullated Bed and Entrained Bed. *Heavy crude oils. From geology to upgrading an overview.*

[17] J.G. Speight. 2014. Chapter 8.3.2 Oxygen Compounds. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Fifth edition. Editor CRC Press.

[18] Mohan S. Rana, Vicente Samano, Jorge Ancheyta, J.A.I. Diaz. 2006. Review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* 86 (2007) 1216–1231

[19] D.A. Vilorio, J.H. Krasuk, O. Rodriguez, H. Buenafama and J. Lubkowitz, *Hydroc. Proc.* 3 (1977) 109.

[20] Reinoso FR, Santana P, Palazon ER, Diez M-A, Marsh H. *Carbon* 1998;36:105–16.

[21] Furimsky E. *Fuel Process Technol* 2000; 67:205

[22] James G. Speight. September 2004. New approaches to hydroprocessing. *Catalysis Today* 98 (2004) 55–60

[23] J.G. Speight, B. Ozum, *Petroleum Refining Processes*, Marcel Dekker Inc., New York, 2002

[24] O'Connor P, Verlaan JPJ, Yanik SJ. *Catal Today* 1998;43:305–13.

[25] Andersson S-I, Myrstad T. *Appl Catal A: Gen* 1998;170:59.

[26] Schulman, B.L. and Dickenson, R.L. 1991. Upgrading heavy crudes: a wide range of excellent technologies now available. In *UNITAR 5th International Conference*, Caracas, Venezuela, August, pp. 105–113

[27] Moulijn, J.A., van Diepen, A.E., and Kapteijn, F. 2001. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? *Appl. Catal. A* 212:3–16

[28] Morel, F., Kressmann, S., Harlé, V., and Kasztelan, S. 1997. Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues. In *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, Froment, G.F., Delmon, B., and Grange, P. (Editors). Elsevier, Amsterdam.



-
-
- [29] Scheffer, B., van Koten, M.A., Robschlager, K.W., and de Boks, F.C. 1988. The shell residue hydroconversion process: development and achievements. *Catal. Today* 43:217–224
- [30] Gosselink, J.W. 1998. Sulfide catalysts in refineries. *Cattech* 2:127–144
- [31] Daniel, M., Lerman, D.B., and Peck, L.B. 1988. Amoco's LC-Fining Residue Hydrocracker Yield and Performance Correlations from a Commercial Unit. Paper presented at the 1988 NPRA Annual Meeting, San Francisco, CA, March 15–17
- [32] James G. Speight. 2013. Chapter 3: Catalytic cracking. *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*
- [33] Edward Furimsky. Sep 2007. Chapter 5. Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds. *Studies in surface science and catalyst*
- [34] Bartholdy, J. and Cooper, B.H. 1993. Metal and coke deactivation of resid hydroprocessing catalysts. *Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.–Prepr.* 38 (2): 386–390.
- [35] Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Trimm, D.L. 1991. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. *Appl. Catal. A* 72 (2): 193–215.
- [36] Rana, M., Ancheyta, J., Rayo, P., and Maity, S.K. 2004. Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98 (1–2): 151–160.
- [37] Ancheyta J, Rana MS, Furimsky E. *Catal Today* 2005; 109:3
- [38] Rana MS, Ancheyta J, Maity SK, Rayo P. *Catal Today* 2005; 104:86
- [39] J.C. Plumail, H. Toulhoat, Y. Jacquin and G. Martino, *Proc. 8th World Congr. Catal.*, 1984, Berlin, Vol. 11, p. 317
- [40] A. Quignard, S. Kressmann. 2011. Chapter 16. Heavy crude oils. From geology to upgrading an overview.
- [41] S. Raseev. 2003. Chapter 2: Theoretical Background of Thermal Processes. *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*. Marcel Dekker
- [42] Bruce C. Gates, James R. Katzer, G.C.A Schuit. 1979. Chapter 1. Chemistry of catalytic processes
- [43] DM Brouwer, JM Oelderik, *Recl. Trav. Chem. Holland* 87: 721, 1968.



-
-
- [44] BW Wojciechowski, A Corma. 1986. Catalytic Cracking, New York: Marcel Dekker, Inc.
- [45] Srge Raseev. 1997. Chapter 6. Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining
- [46] Julius. Gruia, Adrian. 1996. Chapter 6: Reactions and Reaction Pathways Hydrocracking Science and Technology Chemical
- [47] C. J. Egan, G. E. Langlois, and R. J. White, J. Am. Chem. Soc. 84:1204 (1962).
- [48] J Scherzer, DP McArthur, Oil and Gas J 84 76: 27 Oct. 1986.
- [49] Murray Gray. 1994. Chapter 3.3 Reaction of aromatic compound. Upgrading petroleum residues and heavy oils.
- [50] Savage, P.E., Klein, M.T., and Kukes, S.G. 1988. Asphaltene reaction pathways. 3. Effect of reaction environment. Energy Fuels 2 (5): 619–628.
- [51] Weisz, P.B. and Prater, C.D. 1957. Advances in Catalysis, Vol. 9. Academic Press: New York, 575.
- [52] Keulemans, A.I.M. and Voge, H.H. 1959. Reactivities of naphthenes over a platinum reforming catalyst by a gas chromatographic technique. J. Phys. Chem. 63 (4): 476–480.
- [53] Adarme, R., Sughrue, E.L., Johnson, M.M., Kidd, D.R., Phillips, M.D., and Shaw, J.E. 1990. Demetallization of asphaltenes: Thermal and catalytic effects with small pore catalysts. Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.–Prepr. 35 (4): 614–618.
- [54] Scherzer, Julius.; Gruia, Adrian. 1996 . Hydroconversion of Industrial Feedstocks 6.2.5. Hydrocracking Science and Technology Chemical Industries
- [55] Prins, R.; De Beer, V.H.J.; Somorjai, G.A. 1989. "Structure and function of the catalyst and the promoter in CoMo hydrodesulfurization catalysts", Catal. Rev. Sci. Eng. 31, 141.
- [56] Satterfield, C. N.; Smith, C. M.; Ingalis, M. 1985. "Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline. Effect of water and hydrogen sulfide". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 1000-1004.
- [57] Furimsky, E. and Massoth, F.E. 1999. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Catalyst Today, 52: 381–495
- [58] Verstraete J, Le Lannic K, Guibard I (2007) Modelling Fixed Bed Residue Hydrotreating Processes, Chem. Eng. Sci., 62 (18-20), pp 5402-5408.



[59] Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P., and Maity, S.K. 2007c. Heavy oil hydroprocessing over supported NiMo sulfided catalyst: An inhibition effect by added H₂S. *Fuel* 86: 1263–1269.

[60] Ho, 1992; de Jong, 1994

[61] KR Al Latif, Ph.D. Thesis directed by S Raseev, Inst. Petrol Gaze, Ploiesti, 1975.

[62] Khorasheh, F, Rangwala H, Gray M. R, Dalla Lana. 1989. "Interactions between thermal and catalytic reactions in mild hydrocracking of gas oil". *Energy Fuels*, 716-722.

[63] A. T. Bell, in *Catalyst Deactivation* (E. E. Petersen and A. T. Bell, eds.), Marcel Dekker, New York, 1987, p. 235.

[64] Scherzer, Julius. Gruia, Adrian. 1996. Chapter 8.2: Coke Formation and Composition, *Hydrocracking Science and Technology* Chemical

[65] IC Lewis, LS Singer. 1981. In: *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 17, PL Walker, PA Throver, eds. New York: Marcel Dekker, Inc.

[66] Furimsky, E. 1979. "Deactivation and Regeneration of Refinery Catalysts". *Erdol & Kohle* 32, 383-390.

[67] S. Raseev. 2003. Chapter 6.3.4. Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining. Marcel Dekker

[68] RZ Magaril, *Teoreticheskie osnovy himicheskikh protsessov pererabotki nefti*, Himia, Moscow, 1976, p. 165.

[69] JE Germain, *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, London-New York: Academic Press, 1969.

[70] Zhang, L., Yang, G., Que, G., Zhang, Q., and Yang, P. 2006. Colloidal stability variation of petroleum residue during thermal reaction. *Energy Fuels* 20(5):2008–2012.

[71] Oliver C. Mullins, Eric Y. Sheu, Ahmed Hammami, Alan G. Marshall. 2007. Chapter Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview. *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*.

[72] Rodriguez-Reinoso, F. 1995. Porosity in Carbons: Characterization and Applications, ed. J. W. de Patrick. Edward Arnold, London; p. 253.

[73] James F. Kwiatkowski. 2012. Chapter 2. Activated Carbon classifications, properties and applications. Published by Nova Science Publishers, Inc. New York



-
-
- [74] N. Probst and J. B. Donnet. 1993. "Differentiation of Carbon Black Particularities by Scanning Tunneling Microscopy," 2nd International Conference on Carbon Black, pp. 261-263.
- [75] J.-B. Donnet and E. Custodero, 1992. C. R. Acad. Sci., Ser. 2 314, 579.
- [76] Heidenreich, R. D., Hess, W. M. and Ban, L. L. 1968. J. Appl. Cryst., 1, 1.
- [77] Warren, B. E. 1934. J. Chem. Phys., 2, 551.
- [78] Bayer, J. and Ergun, S. 1967. Carbon, 5, 107.
- [79] J.-B. Donnet and E. Custodero. 1992. Carbon 30, 813.
- [80] De, S., Naskar, K., White, J. 2008. Rubber Technologist's Handbook, Volume 2. Smithers Rapra.
- [81] E Bueche, J. 1960. Appl. Polym. Sci. 4, 107.
- [82] Warren, B. E. 1956. Proc. of 1st Conf. on Carbon, University of Buffalo, New York, p.49.
- [83] Sweitzer, C. W. and Heller, G. L. 1956. Rubber World, 134, 855.
- [84] Christopher M. Long, Marc A. Nascarella, Peter A. Valberg. 2013. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. Environmental Pollution 181, 271-286
- [85] Jean-Baptiste Donnet, Emmanuel Custodero. Cap. 8 Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers. The Science and Technology of Rubber, 4th ed.
- [86] Dannenberg EM, Paquin L, Gwinnell H. Carbon black. 1992. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4th ed. Vol.4, p. 631–666
- [87] W. M. Hess. 1991. Rubber Chem. Technol. 64, 386
- [88] C. R. Herd, G. C. McDonald, and W. M. Hess. 1992. Rubber Chem. Technol. 65, 107.
- [89] Wang, M.J., Reznik, S.A., Mahmud, K., Kutsovksy, Y., 2003. Carbon black. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 4. John Wiley & Sons, Inc., pp. 761-803.
- [90] Zawadzki J. 1978. Carbon;16:491–7.
- [91] Smith DM, Chughtai AR. 1995. Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects;105:47–77.
- [92] O'Reilly JM, Mosher RA. Carbon 1983;21(1):47–51.



-
-
- [93] Bradley RH, Sutherland I, Sheng E.J. 1996. Colloid Interf Sci blacks. In: The second international conference on carbon;179:561–9.
- [94] Darmstadt H, Cao NZ, Pantea DM, Roy C, Summchen L, Roland U, Donnet JB, Wang TK, Peng CH, Donnelly PJ. 2000. Rubber Chem Technol;73:293–309
- [95] Papirer E, Lacroix R, Donnet JB. 1996. Carbon;34(12):1521–9
- [96] Juan L, Fangfang H, Yiwen L, Yongxiang Y, Xiaoyan D, Xu L. 2003. A New Grade Carbon Black Produced by Thermal Plasma Process. Plasma Sci. Technol;5:1815-1819.
- [97] K. Sone, M. Ishiguro, H. Akimoto, and M. Ishida, Rubber World 206, 29 (1992).
- [98] Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, H. F. 1988. Active Carbon. Marcel Dekker, New York.
- [99] Stoeckli, H. F. 1990. Carbon, 28, 1.
- [100] Wigmans, T. Carbon and Coal Gasification, cd. J. L. Figuciredo and J. A. Moulijn. Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1986; p. 559.
- [101] Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. and Muiiecas, M. A., J. Phys. Chem., 1992, 96, 2707.
- [102] Radovic. L. R. and Rodriauez-Reinoso, F. 1997. Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 25, ed. P. A. Thrower. Marcel Dekker, New York; p. 243.
- [103] Leon, C. A. and Radovic, L. R. 1994. Chemistry and Physics of Carbon, ed. P. A. Thrower. Marcel Dekker, New York; p. 213
- [104] Rodríguez-Reinoso, F. 1997. Introduction to Carbon Technologies, ed. H. Marsh, E. A. Heintz and F. Rodríguez-Reinoso. Secretariado de Publicaciones, University of Alicante, Alicante, Spain; p. 35.
- [105] Lippens B.C. and de Boer, J.H. 1964. Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. Acta Crystallogr. 17, 1312–1321.
- [106] Chen, F.R., Davis J.G., and Fripiat, J.J. 1992. Aluminum coordination and Lewis acidity in transition aluminas. J. Catal. 133, 263–278.
- [107] Soled, S. 1983. γ -Al₂O₃ viewed as a defect oxyhydroxide. J. Catal., 81, 252–257.



- [108] H. Knözinger & P. Ratnasamy. 1978. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 17:1, 31-70
- [109] Peri. 1965. J.B. Infrared and gravimetry study of the surface hydration of γ -alumina. *J. Phys. Chem.*, 69, 211–220.
- [110] Tsyganenko, A. and Filimonov, V.N. 1972. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides. *Spectrosc. Lett.*, 5, 477–487.
- [111] Knözinger, H. and Ratnasamy. 1978. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17, 31–70.
- [112] Busca, G., Lorenzelli, V., Ramis, G., and Willey, R.J. 1993. Surface sites on high-area spinel-type metal oxides. *Langmuir*, 9, 1492–1499.
- [113] Busca, G., Lorenzelli, V., Sanchez Escribano, V., and Guidetti, Catal. 1991. R. FT-IR study of the surface properties of the spinels NiAl_2O_4 and CoAl_2O_4 in relation to those of transitional aluminas. *J.*, 131, 167–177.
- [114] Morterra, C. and Magnacca, G. 1996. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catal. Today* 1996, 27, 497–532.
- [115] Tretyakov, N.E. and Filimonov, V.N. *Kinet. Catal.* 1972, 13, 815.
- [116] G. Marroquin Sanchez. IPN 2007. Formación de sedimentos durante el hidrotratamiento catalítico de crudos pesados; Tesis de doctorado en tecnología avanzada, Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada.
- [117] Antonio Garcia Vila. Agosto 2014. Tesis para obtener el grado de maestro: Hidrodesintegración catalítica de asfaltenos de crudo maya empleando catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ en un reactor intermitente. Facultad de Química. UNAM.
- [118] Assay para el crudo Maya. Septiembre 1995. Instituto Mexicano del Petróleo.
- [119] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao. December 1998. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37 (1999) 1379–1389
- [120] S. Zhang, B. Xu, A. Herod, R Kandiyoti; Hydrocracking reactivities of primary coal extracts prepared in a flowing solvent reactor; *Energy and fuels*: 10, 733-742 (1996).
- [121] Jorge Ancheyta, James G. Speight. May 2007. Chapter 6, Characteristics of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*, 1st Edition.



[122] Barbara H. Stuart, July 2005, Chapter 4, Wiley, Analytical Techniques in the Sciences, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.

[123] Irwin A. Wiehe. 2008. Chapter 6: Fouling Mitigation. Process Chemistry of Petroleum Macromolecules, first edition.

[124] Rahul G. Karmanka. 2017. IRJET. Extraction of carbon black from organic compound. International Research Journal of Engineering and Technology. Nagpur University Maharashtra India. ISSN: 2395-0056.

[125] Chuangang Lin, D.D.L. Chung. Carbon. Carbon 45 (2007) 2922–2931

[126] Jean-Baptiste Donnet. 1993. Chapter 3: Microstructure, Morphology and General Physical Properties. Carbon Black: Science and Technology, Second Edition.

[127] Cristian I. Contescu, Timothy D. Burchell. November 2005. Selection and Characterization of Carbon Black and Surfactants for Development of Small Scale Uranium Oxide Kernels. Oak Ridge National Laboratory.

[128] Chang. C.H, C.H., Carbon, 19, 175(1981)

[129] Rodriguez-Reinoso, F. Introduction to Carbon Technologies, ed. H. Marsh, E. A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso. Secretariado de Publicaciones, University of Alicante, Alicante, Spain, 1997; p. 35.

[130] CrystalMaker Software Ltd. 12 de septiembre del 2016. The structure of materials. Cambridge University Press. <http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html>

[131] Henrik Topsøe, Berit Hinnemann, Jens K. Nørskov, Jeppe V. Lauritsen, Flemming Besenbacher, Poul L. Hansen, Glen Hytoft, Rasmus G. Egeberg, Kim G. Knudsen. 2005. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. Catalysis Today. Catalysis Today 107–108 (2005) 12–22

[132] Página oficial de Instituto Mexicano del Petróleo (consultada el 12 de Julio del 2016), <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>