



---

## VIII. RESULTADOS.

Los resultados se presentan para las tres etapas que conformaron el presente trabajo de investigación y se discuten por separado.

1. Destilación atmosférica del crudo maya para la obtención del corte de gasóleos.
2. Preparación, activación y caracterización del catalizador (CoMo/SAPO) incluyendo la síntesis de las zeolitas, la impregnación de metales en el soporte y la presulfidización del complejo catalítico.
3. Aplicación del catalizador para la reacción hidrodesulfurización (HDS) del gasóleo.

### **8.1 Destilación atmosférica para la obtención de gasóleos.**

El primer paso en el desarrollo del proyecto, consistió en la destilación del crudo maya la obtención del corte de gasóleos. En total se realizaron 33 destilaciones, obteniéndose alrededor de 4 litros de gasóleos. La tabla 14, muestra los resultados obtenidos en cada destilación respecto a la cantidad de Crudo Maya (600 ml).

Se tomó una muestra del corte de gasóleos para hacerle un análisis de Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ ). En el apéndice D se muestran los espectros correspondientes al corte de gasóleo.

---



---

---

No. destilación	Gasóleos ligeros (ml)	Gasóleos Pesados (ml)	Residuos (ml)
1	120	170	310
2	80	100	400
3	120	120	360
4	112.5	100	387.5
5	80	105	415
6	103	80	417
7	123	120	357
8	135	123	342
9	125	95	380
10	112	95	393
11	125	100	375
12	135	100	365
13	140	85	375
14	125	103	372
15	115	100	385
16	120	100	380
17	100	125	375
18	115	125	360
19	127	120	353
20	105	126	369
21	115	105	380
22	85	150	365
23	156	105	339
24	112	155	334
25	140	150	310
26	150	152	298
27	100	140	360
28	150	155	295
29	100	140	360
30	152	100	348
31	120	140	340
32	130	115	355
33	150	150	300
Total	3977.5	<b>3949</b>	11854.5

Tabla 14. Total de ml obtenidos de las fracciones del crudo Maya

---

---



---

---

### 8.2.1 Preparación y activación de catalizadores (CoMo/SAPO)

Para llevar a cabo la preparación y activación de catalizadores CoMo/SAPO, fue necesario primeramente sintetizar las zeolitas y posteriormente impregnarlas con los metales.

La activación se refiere a la etapa de presulfidización, mediante la cual los óxidos metálicos se convierten en los sulfuros correspondientes.

### 8.2.2 Resultados de la síntesis de las zeolitas SAPO 34.

El procedimiento de la síntesis de las zeolitas se llevó a cabo 13 veces, obteniéndose un total de 108.985 g de zeolitas SAPO 34. La tabla 14 muestra los gramos obtenidos en cada lote.

Lote no.	Grs. SAPO 34 calcinada
1	7.859
2	4.9
3	10.013
4	9.658
5	7.391
6	8.477
7	8.547
8	9.412
9	10.637
10	8.756
11	6.978
12	7.442
13	8.915
Total	108.985

Tabla 15. Total de zeolitas SAPO sintetizadas

---

---



---

---

## **8.2.1 Resultados de la caracterización.**

### **8.2.1.1 Difracción de rayos X.**

Los difractogramas obtenidos para los silicoaluminofosfatos sintetizados calcinados, se presentan en el apéndice A.

En general, los difractogramas son regulares. Al comparar los difractogramas de las zeolitas SAPO 34 sintetizadas en el laboratorio con el reportado en la literatura (figura 3), se puede observar que se obtienen los picos característicos correspondientes a las estructuras cristalinas de cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) y  $\text{AlPO}_4$ .

La disminución de la intensidad en los picos de un difractograma indica una pérdida de cristalinidad en el sólido estudiado. En los difractogramas de las zeolitas elaboradas, es posible observar esta condición, por lo tanto podemos establecer que se pierde parte de la cristalinidad. Esta pérdida de la cristalinidad es común durante el proceso de calcinación y sólo afecta la capacidad de adsorción de las zeolitas.

### **8.2.1.2 Espectroscopía Infrarroja**

Los espectros del análisis por rayos infrarrojos de las zeolitas sintetizadas en la presente investigación, se muestran en el apéndice B.

Las bandas correspondientes a la región de vibración estructural ( $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  alargamiento asimétrico, y  $720\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  alargamiento simétrico), se observan en los espectros del análisis por rayos infrarrojos, lo que indica una estructura tipo chabazita. Las correspondientes a los grupos hidroxilo que se asocian con la acidez de las zeolitas se presentan alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  y por último las bandas correspondientes a los sitios

---

---



ácidos de Lewis ( $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ ) y de Brönsted-Lowry ( $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ ) indican la presencia de estos sitios (toscano).

## 8.2.2 Impregnación de metales

Para la preparación de la solución de sales metálicas se emplearon los datos que se presentan a continuación.

	<b>Mo</b>	<b>Co</b>	<b>O</b>	<b>MoO3</b>	<b>CoO</b>	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_6 \cdot Mo_7 \cdot O_{24} \cdot 4H_2O$
<b>P.F.</b>	<b>95.94</b>	<b>58.933</b>	<b>16</b>	<b>143.94</b>	<b>74.933</b>	<b>290.93</b>	<b>1235.86</b>

Tabla 16. Datos para la impregnación.

Las cantidades de las sales metálicas para llevar a cabo la impregnación en 15 g de soporte se muestran en la tabla 17.

Cantidades a emplear		
	g	%
Sal de Co	2.10498889	7.356
Sal de Mo	3.1033513	10.845
Agua	8.4075	29.381
Soporte	15	52.419
Total	28.6158402	100

Tabla 17. Cantidades necesarias para la preparación de la solución de las sales.

Para llevar a cabo la impregnación se utiliza la metodología presentada en el capítulo VII. En la siguiente tabla se presenta el número de impregnaciones realizadas y el total de gramos impregnados.



Tabla 18. Cantidad de gramos impregnados

No. impregnación	g soporte	g soporte impregnado
1	7.442	9.546
2	9.412	10.561
3	18.669	21.646
4	30.993	32.054
5	20.113	23.343
6	8.763	9.445
TOTAL	95.392	106.595

### 8.2.1 Determinación de Co y Mo por Absorción Atómica en el catalizador.

La determinación de Co y Mo se hizo mediante Espectroscopia de Absorción Atómica, SpectraAA-220. En primer lugar, se prepararon las soluciones estándar de cobalto y molibdeno para hacer las curvas de calibración, después se analizó una muestra problema para determinar la concentración de Co y Mo presente en el catalizador. Las curvas de calibración se presentan en el apéndice C.

En la tabla siguiente se presenta la absorbancia y la concentración en ppm de cada uno de los metales presentes en el catalizador para 3 muestras diferentes:

Tabla 19. Concentración y absorbancia de Co y Mo en el catalizador

No. muestra	Metal	Absorbancia	Concentración (mg/L)
1	Co	0.2572	5.154
1	Mo	0.1981	72.12
2	Co	0.2659	5.412
2	Mo	0.1828	67.05
3	Co	0.248	4.99
3	Mo	0.1754	66.12



Tabla 20. Porcentaje de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CoO}$  en la muestra.

No. muestra	% $\text{MoO}_3$	% $\text{CoO}$
1	12.5	2.34
2	11.06	2.45
3	11.43	2.26

Con este análisis podemos comprobar la presencia de cobalto y molibdeno en el catalizador.

### 8.3 Reacción de HDS del gasóleo.

La reacción de hidrodesulfurización del gasóleo se llevó a cabo de acuerdo a la metodología presentada en el capítulo VII y después de efectuarla se hizo un análisis tanto de los productos líquidos como gaseosos de la reacción.

#### 8.3.1 Análisis de los productos líquidos de la reacción.

El análisis de los productos líquidos de la reacción se llevó a cabo en los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). En la tabla 21, se muestra el contenido de azufre en cada una de las reacciones a diferentes condiciones de operación.

Rx No.	T(°C)	P(psi)	$\theta$ (min)	Azufre total ( % peso)
1	350	600	100	0.5115
2	350	600	80	0.6804
3	350	500	100	0.3296
4	350	600	90	0.7357
5	350	500	80	0.7882
6	350	550	100	0.5793
7	350	550	90	0.6309
8	350	550	80	0.7764
9	350	500	90	0.6921
10	350	550	90	0.6356

Tabla 21. Tabla de condiciones de operación para las reacciones de HDS.



Comparando con el contenido de azufre inicial de los gasóleos del petróleo Maya (2.071 % peso), se presencia una disminución significativa en el contenido de azufre. Las reacciones 1, 3, 6 ,7 y 10 indican la mayor reducción de azufre. Se obtienen en general, mejores resultados en los tiempos de contacto más largos entre el catalizador y los reactantes.

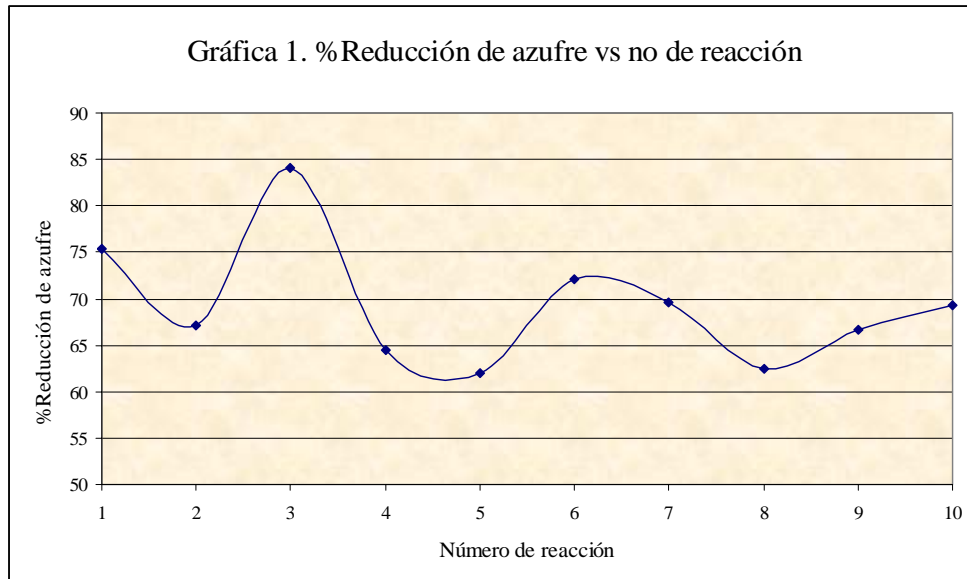
En la tabla 22 se presenta la reducción del contenido de azufre con respecto al inicial en cada una de las reacciones:

<b>Rx No.</b>	<b>Azufre total ( % peso)</b>	<b>Reducción de azufre (%)</b>
1	0.5115	75.30178658
2	0.6804	67.14630613
3	0.3296	84.0849831
4	0.7357	64.4760985
5	0.7882	61.94109126
6	0.5793	72.02800579
7	0.6309	69.53645582
8	0.7764	62.51086432
9	0.6921	66.58136166
10	0.6356	69.30951231

Tabla 22. Reducción de azufre (%) por reacción

En la siguiente gráfica se presenta el porcentaje de reducción en el contenido de azufre en cada una de las reacciones con respecto al inicial.





En el apéndice D se muestran los espectros correspondientes a los gasóleos resultantes de cuatro de las reacciones de hidrodesulfurización en las que se obtuvo un mejor resultado.

### 8.3.2 Análisis de los productos gaseosos de la reacción.

Para el análisis de los gases productos de la reacción se utilizó un cromatógrafo de gases, modelo Varian 3400. A continuación en la tabla 23, se presentan los resultados en cuanto a la cantidad en gramos producidos de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) en la reacción.

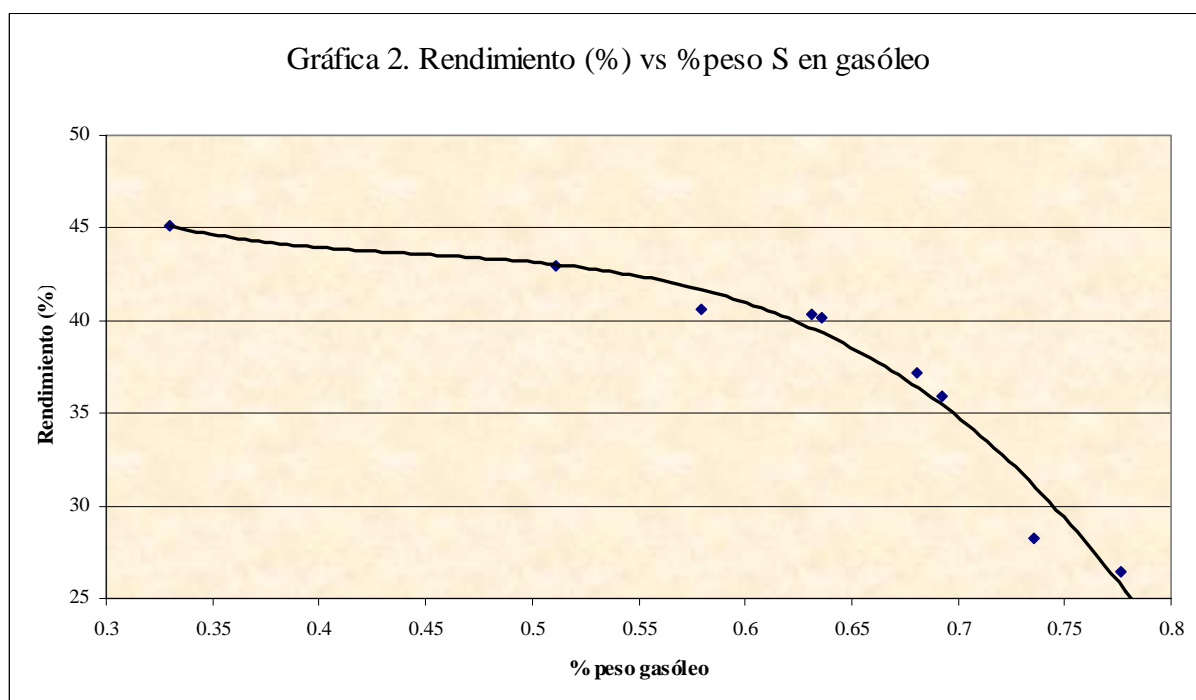
Rx No.	g $H_2S$ producidos
1	6.05283103
2	3.431079004
3	8.302813692
4	4.449156812
5	4.025727715
6	5.110804229
7	5.102754273
8	3.191814614
9	4.340943345
10	5.014805619

Tabla 23. Gramos de  $H_2S$  producidos por reacción



En la gráfica 2 se tiene en el eje de las abscisas el % peso del gasóleo y en el de las ordenadas el rendimiento en porcentaje, definiéndose éste último como:

$$\text{Rendimiento}(\%) = \frac{\text{moles}H_2S}{(\text{moles}H_{2\text{entrada}} - \text{moles}H_{2\text{salida}})} * 100$$



De acuerdo a la gráfica, se puede concluir que mientras mayor es la concentración de azufre en el gasóleo, menor es el rendimiento, es decir, se obtiene menor cantidad de  $H_2S$  producto gaseoso de la reacción y viceversa.

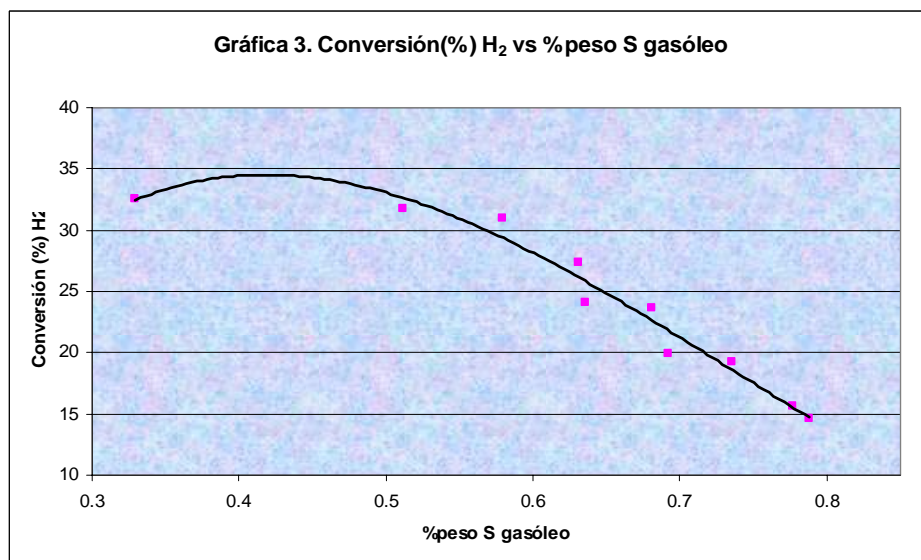
En la gráfica 3, se tiene la conversión(%) de hidrógeno contra la concentración en % peso de azufre en el gasóleo.

La conversión se define como:

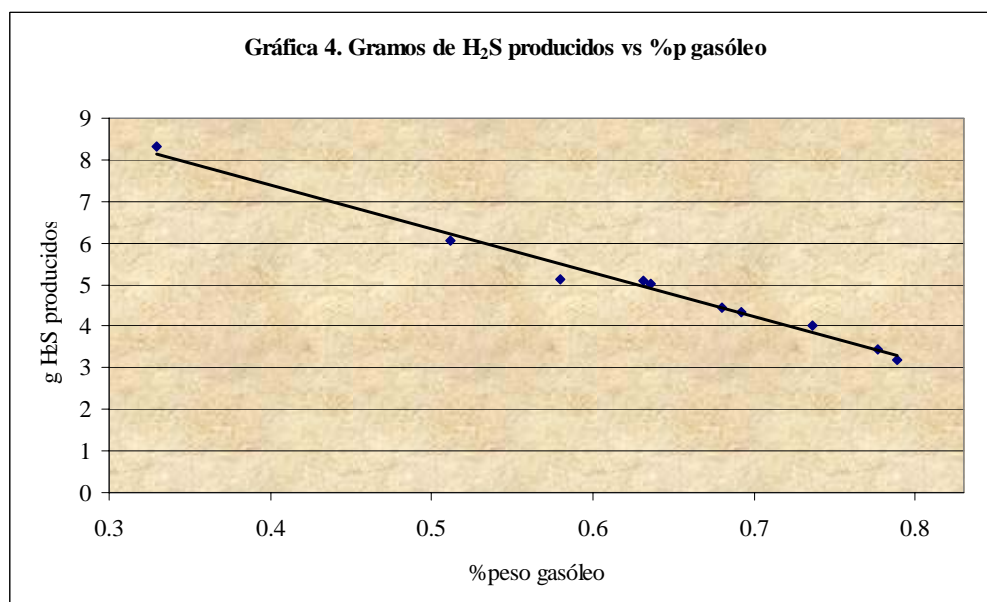


$$x_{H_2} = \frac{(\text{moles } H_{2\text{salida}} - \text{moles } H_{2\text{entrada}})}{\text{moles } H_{2\text{entrada}}} * 100$$

Se observa que se obtiene una mayor conversión de hidrógeno conforme se obtiene menor concentración de azufre en el gasóleo.



La gráfica 4 representa la cantidad de gramos de ácido sulfhídrico producidos contra la concentración de azufre presente en el gasóleo.





El comportamiento indica que se obtiene una mayor cantidad de ácido sulfhídrico conforme se hidrodesulfuriza el gásoleo en mayor medida.

En la gráfica siguiente se presenta el comportamiento de la temperatura y presión contra el tiempo para una de las reacciones efectuadas (reacción 8). La etapa de calentamiento ocurre de 0-60 minutos y la de reacción de 60 -140 minutos.

