



II. Introducción.

El azufre del diesel contribuye significativamente a las emisiones de partículas. La correlación del contenido de azufre en el diesel con las emisiones de partículas y el SO_2 está claramente establecida. La oxidación del dióxido de azufre produce trióxido de azufre que es el precursor del ácido sulfúrico, que es el responsable de las emisiones de partículas. Los óxidos de azufre tienen un profundo impacto en el ambiente, siendo la causa principal de las lluvias ácidas ⁽¹⁷⁾.

En 1998, la Unión Europea acordó que el límite máximo permisible para el contenido de azufre en el diesel fuera de 350 ppm para el año 2002 y de 50 ppm para al año 2005. La E.P.A. (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos, para el año 2000, propuso que el límite de azufre estuviera entre 30 y 80 ppm ⁽⁷⁾. En México, a partir de 1998 la calidad para cualquier combustóleo, en cuanto a contenido de azufre, se especifica un máximo de 0.05%(NOM-086). Para poner esta tendencia en perspectiva, la figura 1 muestra una buena aproximación de cómo la especificación de azufre se ha ido reduciendo exponencialmente a través de los años.

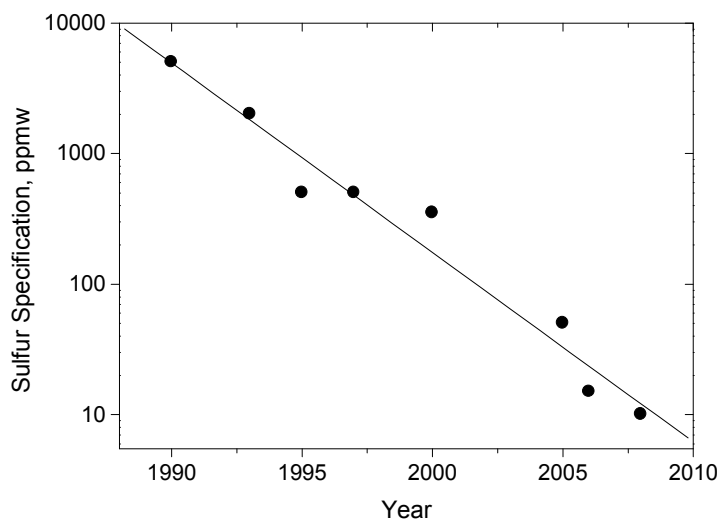


Figura 1. Especificación de azufre (escala logarítmica vs año). ⁽⁶⁾



Se justifica la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles, en principio, para controlar a los productores, ya que es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera en su origen ⁽¹⁷⁾. Es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles. Para lograr tal mejora, se lleva a cabo la hidrodesulfurización catalítica del diesel mediante la cual se reduce el contenido de compuestos de azufre presentes en él, por su reacción con hidrógeno, en presencia de un catalizador. Al mismo tiempo que se extrae el azufre, se remueven el nitrógeno, el oxígeno y los metales pesados. ⁽⁵⁾

Recientemente el potencial para obtener gasóleos con un contenido reducido de compuestos sulfurados, usando una simple etapa de hidrotratamiento ha sido muy discutido. En muchas publicaciones se ha mostrado que, dependiendo de la calidad de la materia prima, los catalizadores convencionales permiten una reducción importante del contenido de azufre en el gasóleo. Sin embargo, en cuanto a la saturación de aromáticos y a la hidrodesnitrogenación y especificaciones de calidad del producto, existen limitaciones si se considera tratamiento en una sola etapa. ^(13,20)

En la primera etapa, mediante el catalizador de sulfuros de Co y Mo soportados, se logra una hidrodesulfurización de los compuestos más reactivos (dejando a los más refractarios) y una saturación parcial de los aromáticos. En la segunda etapa, sin embargo se presenta una saturación de los aromáticos casi total, lo cual favorece la HDS de los compuestos más refractarios ^(13,20). La concentración de azufre obtenida después de un primer tratamiento al gasóleo es de alrededor de 500 ppm ^(5,12).

En los últimos años, ha habido un aumento sustancial de la investigación básica en hidrotratamiento en aspectos tales, como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, promotores, nuevas fases activas y la variación en sitios activos. ^(1,2,3,5,8,9,15,21,22,23). A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, éstos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en



cuanto a contenido de aromáticos y de azufre. Con el fin de satisfacer los requerimientos en el futuro, se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deben presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

Dentro de las posibilidades consideradas para lograr obtener catalizadores más activos y selectivos a las reacciones de HDS, las principales están enfocadas hacia:

- Modificación de la fase activa con aditivos. Se han estudiado numerosos modificadores y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores CoMo^(2,3,5). La línea de investigación con modificadores de acidez, como compuestos de flúor, no se ha proseguido. Los modificadores más investigados en estudios recientes son titanio y zirconio, los cuales aumentan la dispersión de las especies activas y aumentan la fuerza con que los cristalitas de la fase activa se ligan a la superficie del soporte.⁽²³⁾

- Modificación o cambio del soporte. La modificación o reemplazo del soporte de alúmina persigue diferentes objetivos: mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducción del óxido precursor, incrementar el contenido de Co(Ni) útil del catalizador y reducir la desactivación por la formación de coque. Entre otros soportes se destacan el carbón activado, los basados en óxidos de titanio y de zirconio, la sílice, la alúmina, las zeolitas y las arcillas.^(5,21,23, 24)

- Uso de metales nobles. El uso de metales nobles y sus combinaciones es una de las líneas más prometedoras de investigación, ya que proveen una mayor actividad de hidrogenación a comparación de los catalizadores convencionales.⁽¹³⁾

En este trabajo se busca reducir substancialmente el contenido de azufre presente en los gasóleos del petróleo tipo Maya, previamente hidrotratados con un catalizador CoMo soportado en una zeolita, mediante una segunda etapa de hidrosulfurización catalítica en un reactor de tanque agitado. Se explora la factibilidad de emplear tanto catalizadores



de hidrogenólisis (CoMo) como de hidrogenación (NiMo) en diferentes proporciones de óxidos metálicos para poder determinar su actividad y comportamiento en una segunda etapa de hidrotratamiento al corte de gasóleos del petróleo tipo Maya.

Actualmente los grupos de investigación sobre el hidrotratamiento de gasóleos que utilizan catalizadores soportados en zeolitas se van incrementando, pero aquellos que utilizan zeolita son escasos y la mayoría de las pruebas de hidrotratamiento se utilizan con moléculas modelo. Se emplearán para el desarrollo de esta investigación dos tipos de soportes: alúmina y zeolita, para determinar la influencia del soporte ácido en la HDS de los gasóleos.
