



I. Experimental

5.1 Preparación catalizador.

En el caso de este trabajo se sintetizará una zeolita tipo SAPO de acuerdo a la referencia 5. El equipo empleado para la síntesis de las zeolitas se muestra en la figura 10. La impregnación de las sales metálicas de Co y Mo, así como de Ni y Mo en diferentes relaciones Co/Mo y Ni/Mo en el soporte zeolítico se llevará a cabo por el método de *impregnación por aspersión*, en la cual el soporte se mantiene en movimiento dentro de un cilindro o tambor giratorio y luego es rociado con la solución de las sales metálicas hasta que toda la solución sea adsorbida ⁽⁵⁾. El esquema de la impregnación se presenta en la figura 11. Después de un proceso de secado a 120°C durante 24 horas, se somete el catalizador a un proceso de calcinación a 550°C durante 6 horas. Finalmente se presulfidiza el catalizador a una temperatura de 232°C con una mezcla de ácido sulfhídrico (5%) e hidrógeno(95%) durante 90 minutos. De esta forma se obtiene la fase activa del catalizador (como sulfuros metálicos). En la figura 12 se muestra el esquema para la presulfidización.

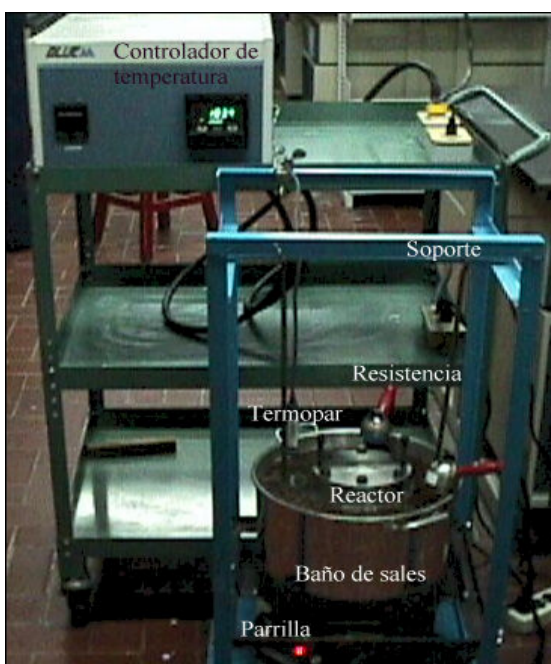


Figura 10. Sistema completo de reacción para la síntesis de zeolitas.

A continuación se presenta el esquema para la impregnación.

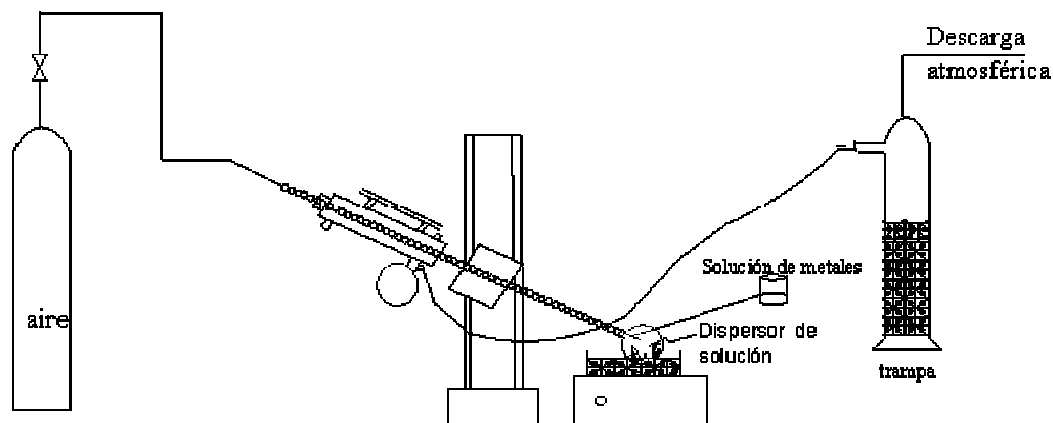


Figura 11. Esquema de impregnación de metales

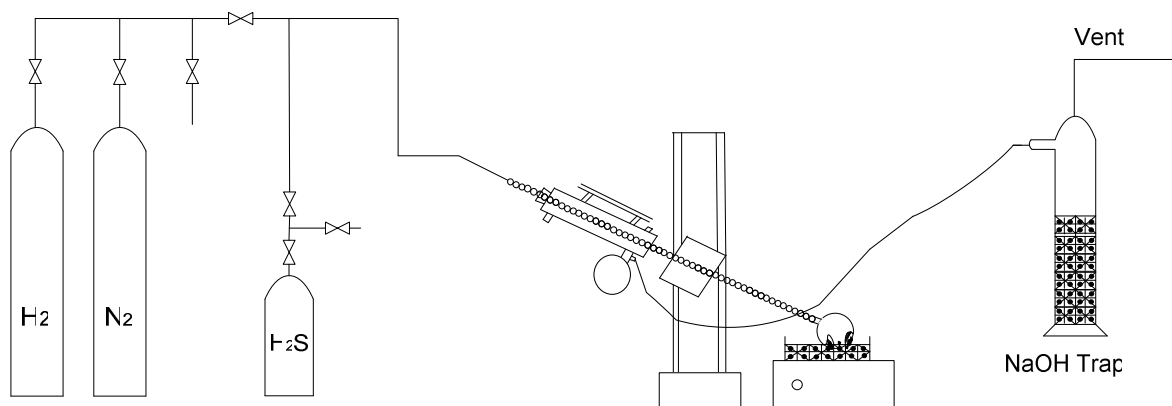


Figura 12. Esquema para la presulfidización.

5.2 Destilación atmosférica del crudo Maya, para la obtención del corte de gasóleos.

La metodología empleada para la destilación atmosférica se basan en la referencia 12.

5.3 Caracterización catalizadores.

- **Difracción de rayos X.** Cristalinidad del soporte.



- **Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier.** Determinación de la presencia de sitios ácidos de Brönsted y Lewis en el soporte.
- **Espectroscopía de Absorción Atómica de flama.** Determinación de la presencia de Co , Ni y Mo en el catalizador .

5.4 Reacciones de HDS.

Se hacen reaccionar 300 ml de gasóleo con hidrógeno en presencia del catalizador presulfidizado (10g) en un reactor de tanque agitado Autoclave Engineers con capacidad de 1 L. En las figura 12 se presenta el esquema y el equipo empleados para las reacciones de HDS.

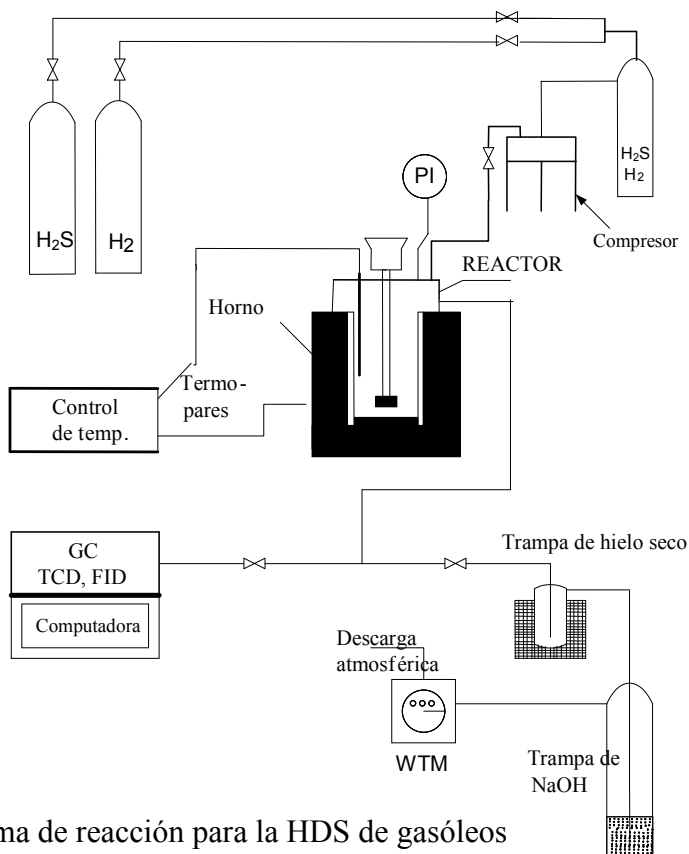


Figura 12. Sistema de reacción para la HDS de gasóleos



En la investigación realizada anteriormente (referencia 5) se realizaron reacciones de HDS para el corte de gasóleos previamente destilado del petróleo tipo Maya a diferentes condiciones de operación utilizando como catalizador CoMo soportado en una zeolita, en reactor de tanque agitado.

Se logró una mayor HDS (0.3296% peso azufre) en las condiciones de reacción: $T=350^{\circ}\text{C}$, $P= 500$ psi y tiempo de reacción= 100 min. En este trabajo se emplean estas óptimas condiciones de HDS obtenidas en el primer hidrotatamiento para llevar a cabo una segunda etapa de hidrodesulfurización de dicho corte de gasóleos.

Se parte de una concentración promedio resultante después del primer hidrotatamiento efectuado (restando tanto el valor mayor como el menor), arrojando el siguiente valor:

$$\bar{C} = 0.6892 \text{ \% peso de azufre}$$

El número total de experimentos efectuados son 8, ya que se hace una reacción probando cada uno de los catalizadores NiMo y CoMo soportados en γ -alúmina a las mismas condiciones de operación sobre los gasóleos previamente hidrotatados, y posteriormente en base a la proporción de óxidos metálicos que arroje el mejor resultado en base a los cromatogramas, se sintetizan dichos catalizadores en un soporte zeolítico. Se sintetiza entonces un catalizador CoMo/SAPOy un NiMo/SAPO, y se le realiza un primer y segundo hidrotatamiento al corte de gasóleos obtenido a partir de la destilación atmosférica del petróleo maya con dichos catalizadores.

Los catalizadores sintetizados en el laboratorio de Cinética de las Reacciones Químicas que se emplearán para realizar el segundo hidrotatamiento se presentan a continuación:



Número	Clave catalizador	% peso NiO	% peso MoO3	% peso CoO	$\frac{M}{(M+Mo)}$	Soporte
1	100	-----	8	4	0.333333	γ -alúmina
2	200	-----	14	4	0.222222	γ -alúmina
3	300	-----	14	6	0.3	γ -alúmina
4	400	4	15	-----	0.210526	γ -alúmina
5	500	6	14	-----	0.3	γ -alúmina
6	600	3.5	10	-----	0.259259	γ -alúmina

Tabla 5. Tabla de catalizadores empleados

En base a los resultados obtenidos con la prueba de estos distintos catalizadores cuyos soportes y relaciones de los óxidos metálicos varían, se lleva a cabo un doble tratamiento a un corte de gasóleo sin hidrotreamiento previo con el par de catalizadores que lograron una reducción mayor del contenido de azufre.

La mezcla gaseosa del reactor se analizará mediante un cromatógrafo de gases Varian 3400 con detector de conductividad térmica (TCD) a las siguientes condiciones:

Tabla 6. Condiciones de operación del cromatógrafo.

Detector	Detector de conductividad térmica (TCD)
Temperatura del detector	150°C
Temperatura del inyector	120°C
Temperatura de la columna	30°C
Temperatura del filamento	180°C
Columna	Porapak Q (80-100) Diámetro 1/8" Longitud 6 ft
Flujo de gas acarreador	Helio, 30 ml/min
Volumen de muestra	2 ml

En la siguiente tabla, se muestran los factores de corrección para el ácido sulfhídrico y el hidrógeno.



Compuesto	Factor de corrección
H ₂ S	1.82
H ₂	1

Tabla 7. Factores de corrección.

El análisis elemental (CHONS) en los gasóleos se lleva a cabo en los laboratorios del IMP.

