



VII. 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 hidrodesulfurización (HDS) del gasóleo.

7.1 Destilación atmosférica para la obtención de gasóleos.

Se destiló atmosféricamente el Crudo Maya para obtener el corte de gasóleos. Se necesitaron 3 destilaciones, para obtener los 300 ml requeridos para la reacción de HDS. Se tomó una muestra del corte de gasóleos original y al obtenido después de un segundo hidrotratamiento para hacerle un análisis de Resonancia Magnética Nuclear (^1H). En el apéndice D se muestran los espectros correspondientes al corte de gasóleo.

7.2 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.

7.2.1 Resultados de la síntesis de las zeolitas SAPO.



El procedimiento de la síntesis de las zeolitas se llevó a cabo 4 veces, obteniéndose un total aproximado de 50 g de zeolitas SAPO.

7.2.1.1 Resultados de la caracterización.

7.2.1.1.1 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 (SiO_2) y 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.

7.2.1.1.2 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 cm^{-1} y por último las bandas correspondientes a los sitios ácidos de Lewis ($1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$) y de Brönsted-Lowry ($3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) indican la presencia de estos sitios (toscano).

7.2.2 Impregnación de metales

7.2.2.1 Impregnación de CoMo en zeolita tipo SAPO.

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

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

Tabla 8. Datos para la impregnación.

La proporción de óxidos escogida, fue en base a la que arrojó mejor resultados en los cromatogramas (mayor porcentaje de área de H_2S) al efectuar las reacciones con los 3 catalizadores 100,200 y 300 CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2O_3$.

A continuación se muestran los distintos catalizadores CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2O_3$, empleados para dar un segundo hidrotreamiento a los gasóleos previamente hidrotreatados con un catalizador CoMo/SAPOy los resultados de los cromatogramas en cuanto a porcentaje de área de H_2S obtenido, empleando las mismas condiciones de presión dentro del reactor (200 psi), temperatura($25^\circ C$) y volumen (2 ml) al realizar cada inyección de los productos gaseosos en el cromatógrafo.



Reacción número	Clave catalizador	% peso NiO	% peso MoO ₃	% peso CoO	$\frac{M}{(M+Mo)}$	Soporte	% área H ₂ S
1	100	-----	8	4	0.333333	γ-alúmina	9
2	200	-----	14	4	0.222222	γ-alúmina	8.09
3	300	-----	14	6	0.3	γ-alúmina	9.88

Tabla 9. Porcentajes de área de H₂S obtenido después de hidrotratar el gasóleo.

En base a estos resultados, se escogió el catalizador 300 (14% en peso de MoO y 6% en peso de CoO), ya que fue en el que se observó un mayor desprendimiento de H₂S, para impregnar dicha relación en un soporte SAPO, y emplear este catalizador en una primera etapa de HDS sobre el corte de gasóleos destilado del Crudo Maya.

Las cantidades de las sales metálicas para llevar a cabo la impregnación en 15 g de soporte se muestran en la tabla 10.

Cantidades a emplear		
	g	%
Sal de Co	4.367851948	14.0921
Sal de Mo	3.21972697	10.3879
Agua	8.4075	27.1253
Soporte	15	48.3948
Total	30.99507892	100

Tabla 10. Cantidades necesarias para la impregnación de CoMo/SAPO

También se realizaron reacciones con los catalizadores 400, 500, 600 NiMo/γ-Al₂O₃ sobre los gasóleos obtenidos después de una primera etapa de hidrotratamiento cuyas proporciones en óxidos y el área porcentual de H₂S obtenida después de efectuar las inyecciones a las mismas condiciones (P_{reactor}=200 psi, T=25°C, V=2 ml) se presentan en la tabla 11.

Reacción número	Clave catalizador	% peso NiO	% peso MoO ₃	% peso CoO	$\frac{M}{(M+Mo)}$	Soporte	% área H ₂ S
4	400	4	15	-----	0.210526	γ-alúmina	13.4
5	500	6	14	-----	0.3	γ-alúmina	15.1
6	600	3.5	10	-----	0.259259	γ-alúmina	12.1

Tabla 11. Catalizadores NiMo/γ-Al₂O₃ empleados.



De acuerdo a los resultados obtenidos en las reacciones de segunda etapa de hidrotratamiento realizadas, se determinó que la proporción de óxidos a sintetizar en un soporte zeolítico SAPO, es la correspondiente al catalizador 500 (6% peso NiO y 14% MoO₃), ya que fue con el que se obtuvo un mayor porcentaje de H₂S en el análisis cromatográfico.

Las cantidades de las sales metálicas para llevar a cabo la impregnación en 15 g de soporte se muestran en la tabla 12.

Cantidades a emplear		
	g	%
Sal de Ni	2.883346471	9.70890253
Sal de Mo	3.407118486	11.4725655
Agua	8.4075	28.3100206
Soporte	15	50.5085113
Total	29.69796496	100

Tabla 12. Cantidades necesarias para la impregnación de NiMo/SAPO

Se impregnaron en total 30 g de zeolita SAPO, 15 g con las sales metálicas de Cobalto y Molibdeno y los otros 15 g con sales de Níquel y Molibdeno.

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

La determinación de Co, Ni y Mo en los catalizadores sintetizados 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 13. 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	Ni	1.1104	42.47
2	Mo	0.1405	27.16

Tabla 14. Porcentaje de MoO₃ y CoO en la muestra.

No. muestra	%MoO ₃	%CoO	%NiO
1	13.96	5.93	----
2	14.85	----	3.76

Con este análisis podemos comprobar la presencia de cobalto y molibdeno en el catalizador, y la proporción de los óxidos metálicos impregnada.

7.3 Reacción de HDS del gasóleo.

Después de efectuar las reacciones, se hizo un análisis tanto de los productos líquidos como gaseosos de la reacción.

7.3.1 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 efectuadas.



Tabla 15. Contenido de azufre en los productos líquidos de reacción.

Rx no.	θ(min)	T(°C)	P(psi)	catalizador empleado	AZUFRE TOTAL (% peso)
0	Muestra original				0.6806
1	100	350	500	100	0.2006
2	100	350	500	200	0.2155
3	100	350	500	300	0.1802
4	100	350	500	400	0.0844
5	100	350	500	500	0.1341
6	100	350	500	600	0.1546
7	100	350	500	ISAF1, ISAF2	0.0274

Como se puede observar, en la reacción 7, en la que se emplearon los catalizadores sintetizados en el laboratorio de Cinética de Reacciones Químicas (ISAF1 para la primera etapa e ISAF2 para una segunda etapa de HDS), fue donde se obtuvo el mejor resultado de HDS profunda.

En la tabla siguiente se presenta el porcentaje de reducción en cuanto a contenido de azufre en los líquidos, con respecto a la concentración inicial de azufre presente en el gasóleo.

Reacción número	Azufre total original (%peso)	Azufre después de reacción (%peso)	% Reducción de azufre
1	0.6806	0.2006	70.52600646
2	0.6806	0.2155	68.33676168
3	0.6806	0.1802	73.52336174
4	0.6806	0.0844	87.5991772
5	0.6806	0.1341	80.29679694
6	0.6806	0.1546	77.28474875
7	2.071	0.0274	98.67696765

Tabla 16. Reducción del contenido de azufre presente en los líquidos.

En la última reacción efectuada que consistió en un doble hidrotratamiento primero empleando un catalizador CoMo/SAPO-34 y un NiMo/SAPO-34 después, se obtuvo una reducción de azufre de casi el 99%, lo cual es un indicativo de la buena selección realizada para este tren de hidrotratamiento.



7.3.2 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 al porcentaje de área H_2S producido en la reacción.

Rx no.	catalizador empleado	% área H_2S
1	100	9
2	200	8.09
3	300	9.88
4	400	13.4
5	500	15.1
6	600	12.1

Tabla 17. Porcentajes de área de H_2S obtenidos

No se pudo realizar el análisis de los productos gaseosos de las últimas dos reacciones, debido a que hubo un problema en el detector del cromatógrafo. En la siguiente tabla se muestra la comparación entre los resultados obtenidos del análisis de los productos líquidos y de los gaseosos.

Rx no.	catalizador empleado	AZUFRE TOTAL (% peso)	% área H_2S
1	100	0.2006	9
2	200	0.2155	8.09
3	300	0.1802	9.88
4	400	0.0844	13.4
5	500	0.1341	15.1
6	600	0.1546	12.1
7	ISAF1, ISAF2	0.0274	

Tabla 18. Porcentajes de área de H_2S y % peso azufre presente en el corte de gasóleos.

Como era de esperarse, cuando se tiene un menor contenido de azufre presente en el producto líquido de la reacción, se libera una mayor cantidad de ácido sulfhídrico en los productos gaseosos.