



IV. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

4.1 Petróleo

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio.

Los hidrocarburos están formados por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. La composición media del petróleo sería 85%C, 12%H y 3% S+O+N, además de varios elementos metálicos. La composición de los crudos varía dependiendo del lugar donde se han formado. Las diferencias entre unos y otros se deben, a las distintas proporciones de las diferentes fracciones de hidrocarburos y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales. ⁽⁸⁾

En general, el petróleo es una mezcla que consta principalmente de cinco fracciones:

- Hidrocarburos saturados lineales y ramificados
- Hidrocarburos insaturados
- Compuestos aromáticos y poliaromáticos
- Resinas
- Asfaltenos

Se sabe que en su composición se tiene de 83 a 86% de carbono y de 11 a 13% de hidrógeno; el resto lo conforman átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel y vanadio. Por otro lado, son demasiados los compuestos que lo conforman; la volatilidad es una de las propiedades que los diferencian ⁽⁸⁾. A continuación se muestra una tabla de las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica de acuerdo al rango de temperaturas:



Fracción	Rango de Temperaturas (°C)	Uso
Nafta ligera	32-104	Gasolina
Nafta pesada	82-204	Gasolina
Querosina	165-282	Turbosina
Gasóleo ligero	215-337	Diesel
Gasóleo pesado (residuo)	320 →	Carga a FCC

Tabla 1. Fracciones de Destilación Atmosférica (Referencia: 8)

4.1.1 Petróleo tipo Maya

El crudo Maya se clasifica de acuerdo a su gravedad API (22.6 ° API) en mediano, sin embargo, su alto contenido de azufre (3.3 %peso) lo ubica en la categoría de petróleo pesado. La tabla 2 muestra el análisis elemental del petróleo Maya.

Análisis Elemental			
Elemento	Crudo Maya	Residuo de vacío	Gasóleo
%S	3.454	4.221	2.071
%C	83.8	83.64	
%H ₂	12.30	10.61	
%N ₂	0.386	0.570	
%O ₂	0.47	0.68	

Tabla 2. Análisis Elemental de Petróleo Maya.

4.1.2 Gasóleos (Combustible diesel)

El diesel es un combustible hidrocarburo (15 a 23 átomos de carbono), derivado de la destilación atmosférica del petróleo, cuyo rango de ebullición es de 150 a 400°C. El uso del gasóleo se orienta fundamentalmente como energético para la producción de electricidad, como combustible para motores Diesel, tales como camiones de carga de servicio ligero y pesado, automóviles, autobuses de servicio urbano, embarcaciones, maquinaria agrícola, industrial y de la construcción (trascabos, grúas, tractores, aplanadoras, etc.).⁽³³⁾



4.1.2.1 Propiedades del diesel

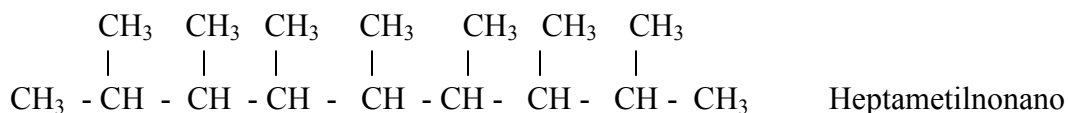
4.1.2.1.1 Índice de cetano

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición del diesel.

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos:



y



El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible prueba (ASTM D-613).

El índice de cetano es una propiedad muy importante, sin embargo existen otras relevantes que caracterizan la calidad del combustible.

4.1.2.1.2 Contenido de Azufre

El azufre del diesel contribuye significativamente a las emisiones de partículas (PM₁₀s). La correlación del contenido de azufre en el diesel con las emisiones de partículas y el SO₂ está claramente establecida. El dióxido de azufre es un gas tóxico incoloro con un olor irritante característico. La oxidación del dióxido de azufre produce trióxido de azufre que es el precursor del ácido sulfúrico, el cual 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.

4.1.3.1.3 Densidad y Viscosidad

Las variaciones en la densidad y viscosidad del combustible resultan en variaciones en la potencia del motor y, consecuentemente, en las emisiones y el consumo. Se ha encontrado, además, que la densidad influye en el tiempo de inyección de los equipos de inyección controlados mecánicamente.

4.1.3.1.4 Contenido de Aromáticos

Los aromáticos son moléculas del combustible que contienen al menos un anillo de benceno. El contenido de aromáticos afecta la combustión y la formación de PM₁₀ y de las emisiones de hidrocarburos poliaromáticos.

El contenido de aromáticos influye en la temperatura de la flama y, por lo tanto, en las emisiones de NO_x durante la combustión. La influencia del contenido de poliaromáticos en el combustible afecta la formación de PM₁₀ y las emisiones de este tipo de hidrocarburos en el tubo de escape.

4.1.3.1.5 Lubricidad

Las bombas de diesel, a falta de un sistema de lubricación externa, dependen de las propiedades lubricantes del diesel para asegurar una operación apropiada. Se piensa que los componentes lubricantes del diesel son los hidrocarburos más pesados y las sustancias polares.

Los procesos de refinación para remover el azufre del diesel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta.⁽³³⁾



4.2 Catalizadores para hidrotratamiento.

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero sale del proceso sin sufrir cambios. Un catalizador por lo regular altera la velocidad de una reacción promoviendo un diferente camino molecular (“mecanismo”) para la reacción.

Puesto que un catalizador hace posible obtener un producto final por un camino distinto (p. ej., uno que tiene una barrera energética más baja), puede afectar tanto el rendimiento como la selectividad.

Normalmente, cuando hablamos de un catalizador nos referimos a uno que acelera la reacción, aunque en términos estrictos un catalizador puede acelerar o frenar la formación de una especie en particular. *Un catalizador modifica sólo la velocidad de una reacción; no afecta el equilibrio.*⁽⁷⁾

Se tienen tres tipos de catalizadores principalmente:

- Catalizadores másicos, que están exclusivamente constituidos por sustancias activas.
- Catalizadores soportados, en los que las especies activas están depositadas sobre soportes previamente preparados. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología y eventualmente una cierta actividad.
- Homogéneos (en solución).^(22,32)

El sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es



aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación. ^(19,29,42)

Los catalizadores para hidrotratamiento están típicamente compuestos por sulfuros de metales de transición (Mo o W) promovidos químicamente con Co o Ni y soportados en γ -alúmina, a veces mezclada con sílice. El componente activo de los catalizadores de hidrotratamiento es generalmente el Molibdeno en forma de óxido. Un segundo metal (también en forma de óxido) Cobalto o Níquel permite incrementar la actividad del catalizador, es decir, actúa como promotor. Los óxidos son convertidos en sulfuros ya sea mediante una presulfidización aparte o dentro del mismo reactor con el azufre presente en la carga. Las cantidades típicas de óxidos presentes en el catalizador varían del orden de 10-20% en peso Mo y de 2-6% en peso de Co o Ni.

Mientras que los sulfuros de Co y Ni proveen una baja hidrodesulfurización por sí mismos, cuando se combinan en solución con Mo, sirven para aumentar la actividad específica de Mo por factores de 2-10. Los catalizadores CoMo son generalmente más activos para la HDS, mientras que los NiMo para la HDN. ^(19, 26)

4.2.1 Soportes catalíticos.

Existe una gran variedad de soportes dentro de los cuales sobresalen: las alúminas, el carbón activado y la sílice, las tierras diatomáceas y los últimos soportes desarrollados y que se encuentran en proceso de investigación son soportes tipo zeolitas, como es el caso de los trabajos desarrollados en el laboratorio de Cinética de Reacciones Químicas. ⁽¹¹⁾

4.2.1.1 Soporte de zeolita.

Las zeolitas son una clase de minerales aluminosilicatos cristalinos que se encuentran en la naturaleza. Estructuralmente las zeolitas son complejos polímeros inorgánicos basados en una red tridimensional, conectando estructuras tetraédricas de AlO_4 y SiO_4 unidas por



iones de oxígeno, como se muestra en la figura 2. En estas estructuras existen canales y cavidades en las que se localizan cationes y moléculas de agua. Por otro lado, el intercambio catiónico se facilita por la alta movilidad de los cationes. ⁽⁶⁾

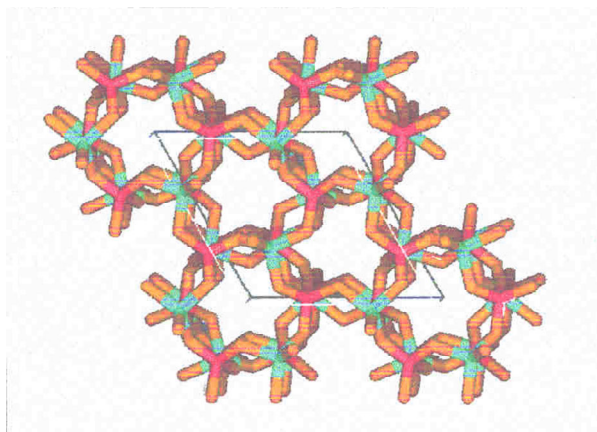


Figura 2. Representación de las estructuras tetraédricas de Al (rosa) y Si (verde) unidas por iones de oxígeno (naranja).

La fórmula empírica de las zeolitas es: $M_{2/n} O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$

En donde M = iones intercambiables (elementos del grupo I o II)

n = valencia catiónica

x \geq 2

El valor de x es igual o más grande que 2 debido a que el Al^{3+} no ocupa sitios tetraédricos adyacentes. ⁽²⁵⁾

4.2.1.1.1 Zeolitas tipo SAPO

Las zeolitas tipo SAPO son silicoaluminofosfatos de arreglo tridimensional de tetraedros de SiO_4 , PO_4 y AlO_4 , conectados por medio de átomos compartidos de oxígeno; al igual que en las zeolitas, se encuentran canales y cavidades de dimensiones cercanas a las atómicas; en éstos se localizan cationes y moléculas de agua. Es importante mencionar



que estos cristales han despertado interés a causa de la posibilidad que presentan de producir materiales de acidez controlable; por lo cual pueden utilizarse como catalizadores en algunas reacciones orgánicas. Su fórmula general es:



En donde:

R = compuesto orgánico

$$x + y + z = 1$$

La incorporación de silicio en las zeolitas tipo SAPO se realiza por la sustitución de silicio en una estructura hipotética de aluminofosfato ($AlPO_4$), dicha sustitución puede ser a (a) átomos de aluminio, (b) de fósforo o (c) a un par aluminio-fósforo. Es importante mencionar que en el mecanismo (a) se generan sitios básicos, en el (b) se generan ácidos de Brönsted y en el (c) no se genera ninguna carga.

Las ventajas de las zeolitas tipo SAPO son las siguientes sobre otros soportes son:

- Tamaño regular y estructura de los poros. El tamaño y la forma del poro de una zeolita afecta a la selectividad de una reacción, ya que de acuerdo al tamaño de la apertura es tal que admite solo un cierto tipo de moléculas pequeñas y no deja pasar a las más grandes.
 - Propiedades ácidas de la superficie (acidez de Brönsted y de Lewis), así como la densidad, fuerza y localización de los sitios ácidos.
 - Elevada estabilidad térmica.
 - Posibilidad de ser regeneradas (por ejemplo: se puede eliminar el coque depositado en la superficie catalítica por medio de calcinación).
 - Capacidad de actuar como soportes de moléculas con propiedades catalíticas, tales como iones metálicos y complejos metálicos⁽¹⁵⁾.
-



4.2.1.1.2 Acidez en las zeolitas tipo SAPO

La reactividad y selectividad de las zeolitas como catalizadores están determinadas por los sitios activos de Brønsted-Lowry y de Lewis. El ácido de Brønsted es un donador de protones; esto ocurre cuando en las zeolitas los cationes que balancean la carga aniónica son los protones (H^+). Está confirmado que los sitios ácidos de Brønsted consisten en un protón formando un enlace covalente con uno de los oxígenos alrededor del un átomo de Silicio.

El ácido de Lewis es un receptor de electrones: un átomo de aluminio trivalente coordinado, por ejemplo, es el electrón deficiente y puede aceptar un par de electrones, así se comporta un ácido de Lewis. En la figura 3 se muestra un ejemplo de los sitios de Brønsted y Lewis.

Para generar la acidez catalítica es necesario reemplazar los cationes por los aniones; este proceso representa la última etapa de la síntesis de los catalizadores ácidos, el tratamiento térmico, en la cual se descompone el catión de amonio utilizado como plantilla orgánica, liberando amonio y dejando los protones como potenciales sitios ácidos.

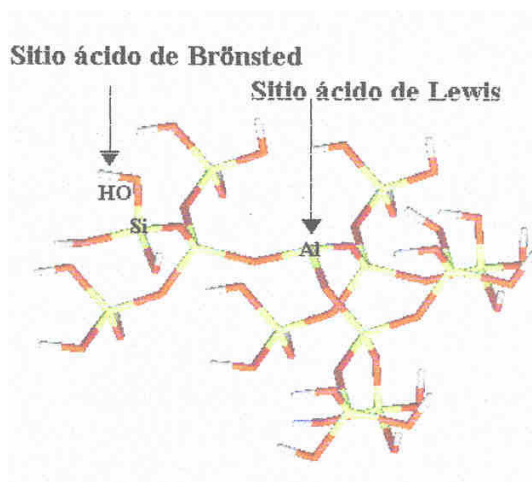


Figura 3. Sitios ácidos de Brønsted y Lewis.



Se cree que los soportes ácidos mejoran el desprendimiento del azufre de los sitios activos y la hidrogenación de las especies refractarias para acelerar su hidrodesulfurización profunda.⁽¹¹⁾

4.2.1.1.3 Síntesis de las zeolitas tipo SAPO

Las zeolitas tipo SAPO se sintetizan hidrotérmicamente; se parte de una mezcla que contiene una amina orgánica o un amonio cuaternario que funciona como plantilla tridimensional sobre la cual se forma la estructura cristalina, asimismo, ésta es eliminada del cristal mediante la calcinación. La mezcla cristaliza entre el rango de temperaturas 100 – 200 °C. Por otro lado, se requieren fuentes de silicio (sílice fumante), de aluminio (pseudoboheimita) y de fósforo (ácido fosfórico) en la formación del hidrogel. A continuación se muestra un diagrama de bloques del proceso en general:

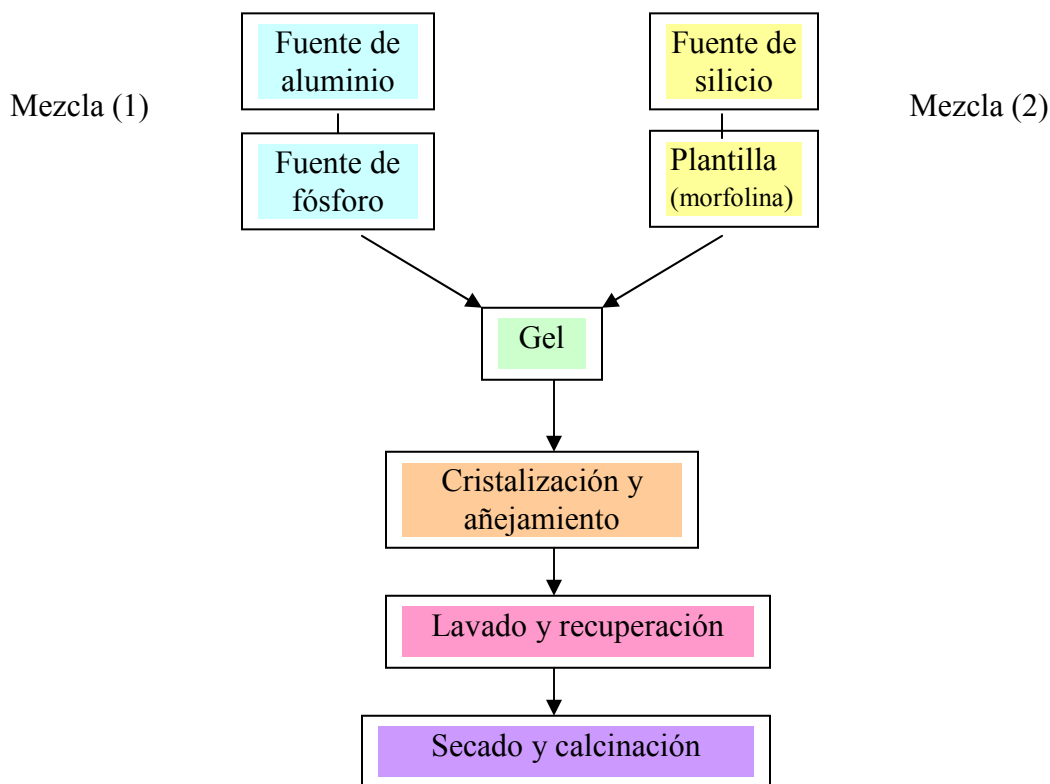


Figura 4. Diagrama del proceso de síntesis de las zeolitas tipo SAPO



La síntesis de los silicoaluminofosfatos está gobernada por una serie de factores, tales como, la composición del gel reaccionante, las fuentes de aluminio, silicio y fósforo, la molécula orgánica que se emplea como plantilla, la temperatura de cristalización, el añejamiento del producto y su recuperación, así como el secado y la calcinación final. ⁽²⁵⁾

4.2.2 Catalizadores CoMo y NiMo

Conforme se reduce el contenido de azufre a un nivel cada vez más bajo, se llega a un punto en el que sólo restan los compuestos más refractarios por hidrodesulfurizar.

Los compuestos sulfurados más refractarios son los dibenzotiofenos de alto peso molecular, principalmente los que tienen sustituyentes alquilos que están unidos a los átomos de carbono adyacentes al átomo de azufre, puesto que bloquean el acceso de éste último a los sitios activos del catalizador. Ejemplos de estos compuestos son el 4-metil dibenzotiofeno y el 4,6-dimetil dibenzotiofeno(4,6-DMDBT). ^(8,11)

La influencia de los compuestos aromáticos de azufre con efectos estéricos aumenta, conforme disminuye la especificación de azufre en el producto. Es por eso que para poder reducir más el contenido de azufre presente en el gasóleo, no basta con remover únicamente las moléculas más reactivas, sino que es necesario enfocarse en la HDS de las moléculas más refractarias mediante la aplicación de un segundo hidrotreatmento.

Se han hecho varios experimentos utilizando compuestos modelo, principalmente para evitar las complicaciones posibles por la presencia de aromáticos y compuestos nitrogenados en la materia prima real, ya que podrían ser fuente de envenenamiento de los catalizadores. De acuerdo a los resultados, se ha podido deducir el desempeño de los catalizadores bajo condiciones reales de HDS profunda. ^(1,4, 8,11)



El principal reactante modelo utilizado es el 4,6-DMBT, que constituye una de las especies más refractarias a la HDS. De acuerdo a los experimentos realizados, se determinó que existen dos rutas posibles para la HDS, las cuales se muestran en la fig. 4.

La primera ruta consiste en la hidrogenación del anillo aromático seguida de la extracción del átomo de azufre, conocida como ruta de hidrogenación. La segunda ruta elimina directamente el átomo de azufre(S) mediante “hidrogenólisis”, que consiste en la ruptura del enlace C-S. Hay suficiente evidencia de que los pasos de hidrogenólisis e hidrogenación ocurren en diferentes sitios, conocidos como σ y τ respectivamente. Por lo que un catalizador de alto desempeño para una profunda hidrodesulfurización debe tener una alta actividad de hidrogenación y de desulfurización.

Los catalizadores **CoMo** desulfurizan principalmente por la ruta de extracción directa, mientras que los catalizadores **NiMo**, tienen una selectividad mayor a la desulfurización mediante la ruta de hidrogenación. Pruebas con compuestos modelo han demostrado que las reacciones de HDS para los compuestos más reactivos progresan preferencialmente por la vía de extracción directa, mientras que los compuestos más refractarios reaccionan preferencialmente por la vía de hidrogenación seguida de la extracción del átomo de azufre.⁽⁴⁾

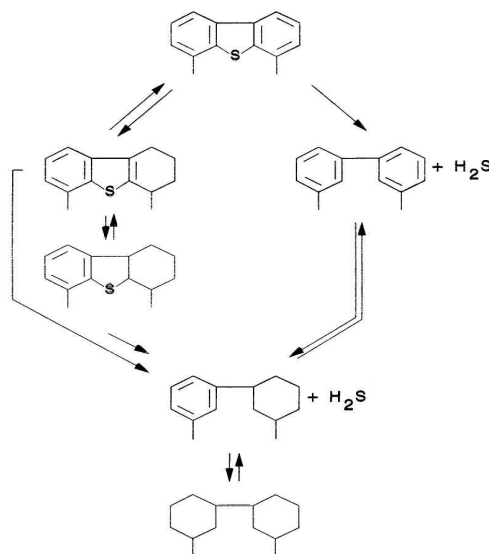


Figura 5. Esquema de reacción de HDS para 4-6-DMDBT.⁽⁴⁾



En el caso de las moléculas más refractarias, la ruta de hidrogenólisis directa se ve desfavorecida, debido a que los sustituyentes (en las posiciones 4 y 6) interfieren con la coordinación del reactante a la superficie. En la ruta de hidrogenación por otro lado, los anillos se vuelven más flexibles al saturarse, por lo que los efectos estéricos se ven fuertemente reducidos, permitiendo así la extracción del átomo de azufre. ^(4, 9)

4.2.2.1 Modo de preparación del catalizador.

Un catalizador de este tipo, se prepara mediante la impregnación de soluciones conteniendo nitratos de cobalto ó níquel y sales de amonio de molibdeno en el soporte. Después de secar, calcinar y remover los productos de descomposición, el catalizador consiste en óxidos de Mo y Co/Ni (MoO_2 y CoO/NiO) en el soporte. La sulfidización convierte estos óxidos en los sulfuros de los metales.

Un cristal hexagonal MoS_2 tiene una estructura en forma de capas. Las capas simples de Mo^{+4} se intercalan entre dos capas de aniones S^{-2} . Cada átomo de Mo se coordina con 6 átomos de S y cada átomo de S con 3 átomos de Mo.

Generalmente se cree que los catalizadores sulfurados completamente coordinados no pueden adsorber moléculas que contienen azufre, por lo que los sitios activos para HDS y HDN son sitios no coordinados o vacantes de azufre con cationes de Mo expuestos (figura 5) cuya estructura y propiedades electrónicas pueden ser fuertemente afectadas por los metales promotores vecinos. Estos sitios insaturados ocurren en las esquinas y centros de los cristales de MoS_2 . Los sitios activos se crean mediante la activación del catalizador con hidrógeno y los constituyen los átomos de Mo que están insaturados. ⁽¹⁶⁾

La energía requerida para remover S de la estructura mediante hidrógeno varía fuertemente con el número de Mo con el cual el átomo de S está unido. En las esquinas y centros del cristal, es más común encontrar átomos de Mo insaturados.

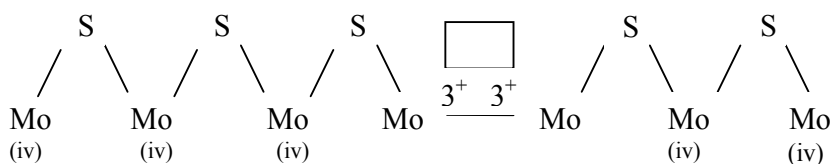


Figura 6. Estructura de la superficie de sulfuro de molibdeno. ⁽¹⁶⁾

La actividad de MoS_2 para HDS generalmente se ve beneficiada mediante la adición de Co_9S_8 o de sulfuros de Níquel, aunque estos compuestos por sí mismos son poco activos para la HDS. Dichos compuestos actúan como promotores, dado que incrementan la actividad catalítica del catalizador. La sinergia entre Mo y Co ó Ni ha originado muchos debates científicos. De acuerdo al grupo H.TΦpsoe esta sinergia podría resultar de la formación de una fase CoMoS que es particularmente activa para la HDS. ⁽⁴⁾

Las estructuras que se cree que son los sitios activos respectivamente para hidrogenación e hidrogenólisis se presentan en las figuras 7a y 7b.

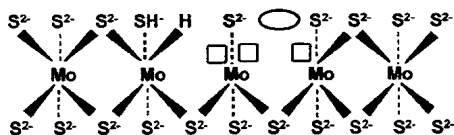


Figura 7a. Centro de Hidrogenación en un catalizador CoMo. ⁽⁴¹⁾

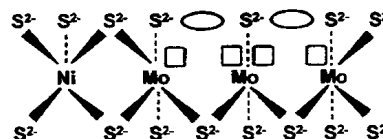


Figura 7b. Centro de Hidrogenólisis en un catalizador CoMo. ⁽⁴¹⁾

La hidrogenólisis ó los sitios σ son más reducidos que los sitios de hidrogenación o sitios τ y pueden ser formados por la interacción con hidrógeno. La interconversión de sitios bajo la acción del hidrógeno es posible ⁽⁴⁾. Resultados recientes de Kasztelan ⁽¹³⁾ indican que esta interconversión también es posible mediante H_2S . Está claro que tanto el hidrógeno como el producto de reacción ácido sulfhídrico condicionan la actividad y selectividad del catalizador. La presencia de átomos promotores en los bordes de las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S juega un papel primordial. Para muchos sistemas catalíticos, se han establecido relaciones directas entre la actividad catalítica y el número de estos átomos en los bordes.



A continuación se describen más detalladamente cada uno de los pasos para la preparación del catalizador:

4.2.2.1.1 Impregnación

El método de impregnación consiste en poner los compuestos metálicos en solución en contacto con un soporte, en el cual, bajo el efecto de capilaridad, la solución se introduce dentro de los poros del soporte. La impregnación puede realizarse de dos maneras:

- Impregnación con exceso de solución. Si el soporte es sumergido en una solución y la cantidad de ésta es superior a la cantidad de adsorción del soporte.
- Impregnación incipiente. Si por el contrario, el soporte adsorbe toda la solución.⁽³²⁾

Dentro de esta última forma de impregnación, se encuentra el caso de la *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.^(12,32,40)

4.2.2.1.2 El secado

Esta operación consiste en provocar la cristalización del precursor dentro de los poros del soporte. Generalmente por simple evaporación el soporte ya impregnado se seca dentro de una mufla a temperaturas entre 100 y 150°C por varias horas.^(12,32,40)

4.2.2.1.3 El Calcinado

La temperatura final a la que es sometido el catalizador tiene varios propósitos. Uno de ellos es el de eliminar materiales extraños tales como lubricantes, peptizantes, etc., así como cationes y aniones inestables que han sido previamente introducidos pero que no



son deseados en el catalizador final. Otro propósito es de incrementar la fuerza del catalizador sin provocar la sinterización. La sinterización es un proceso físico asociado a la pérdida del área específica, provocando cambios en la estructura porosa y la consecuente pérdida de la actividad. ^(12,32,40)

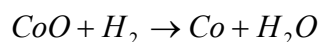
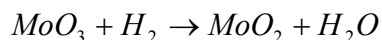
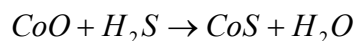
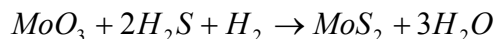
4.2.2.1.4 El pretratamiento

Un acondicionamiento debe ser dado al catalizador antes de su uso. Comúnmente un metal es formado por reducción por la reducción de su óxido a una temperatura elevada y poniéndolo en contacto con un flujo de hidrógeno o bien hidrógeno diluido en nitrógeno.

Antes de efectuar una reacción en el proceso de hidrosulfurización, el catalizador es generalmente presulfidizado con una mezcla de ácido sulfhídrico e hidrógeno. Esta sulfidización se lleva a cabo a altas temperaturas y puede hacerse de manera separada o bien dentro del reactor debido al sulfuro de hidrógeno liberado durante la reacción. La sulfidización convierte los óxidos de los metales, en los sulfuros correspondientes. ⁽²²⁾

La tabla 3 muestra estequiométricamente lo que podría pasar en las reacciones de sulfuración y reducción.

Tabla 3. Reacciones de sulfuración y reducción.



4.2.3 Métodos de caracterización

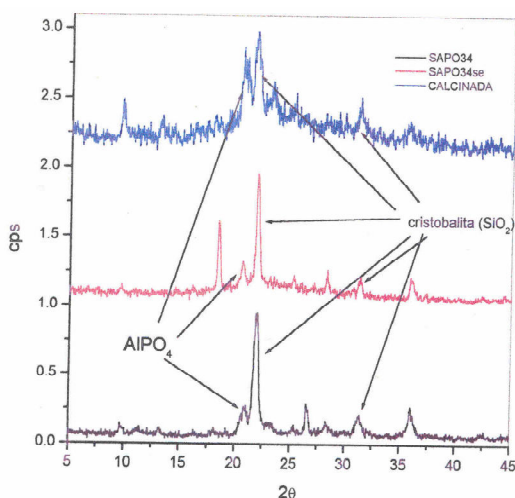
Los métodos experimentales para la caracterización del catalizador que con más frecuencia se usan son:



4.2.3.1 Difracción de rayos X.

Realizando este análisis se obtiene información referente a la formación o no de un material cristalino, presencia de una o varias fases zeolíticas, identificación de los tipos de estructuras formadas, porcentaje de cristalinidad logrado. Cabe mencionar que los picos característicos de una estructura zeolítica se encuentran en un rango de valores 2θ de 5 a 40° ; sin embargo, el cambio de intensidad de éstos puede presentarse por diferencias en la composición, eliminación de la molécula orgánica, sustitución de otros iones en la estructura, orientación preferencial de los cristales en el portamuestras del aparato⁽²⁵⁾.

Una medición de la cristalinidad de una zeolita se realiza utilizando la suma de las alturas aproximadamente ocho picos en el difractograma. El porcentaje de cristalinidad se calcula como la suma de las ocho alturas de los picos del material desconocido, entre la suma de las alturas de los ocho picos de inmaterial patrón. Este último se toma como 100% cristalino. La figura 8 muestra un difractograma de la zeolita SAPO 34, que servirá de referencia para comparar las zeolitas sintetizadas en el laboratorio.



Difracción de Rayos X

Figura 8. Patrón de difracción de rayos-X de la zeolita SAPO-34⁽⁴⁷⁾



4.2.3.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Las investigaciones de espectroscopia infrarroja (IR) con o sin transformada de Fourier (FTIR), están involucradas con el reconocimiento de los sitios activos (sitios ácidos de Brönsted y de Lewis) y con información referente a detalles estructurales del material.

La región del espectro infrarrojo intermedio contiene las vibraciones estructurales fundamentales de los grupos Si(Al)O_4 . Estas vibraciones comprenden: Los alargamientos simétricos y asimétricos, los anillos dobles, los modos de los enlaces tetraédricos y posiblemente las formas geométricas de las entradas de los poros.

En el espectro infrarrojo de las zeolitas puede distinguirse dos grupos de vibraciones:

1. Vibraciones internas de los grupos tetraédricos TO_4 , que son insensibles a la variación estructural.
2. Vibraciones relacionadas con los enlaces externos de las unidades TO_4 , en la estructura.

Las asignaciones generales de las bandas del espectro infrarrojo para estos dos tipos de vibraciones se dan en la tabla 4:

Estructura tetraédrica interna	
Alargamiento asimétrico	1250-950
Alargamiento simétrico	720-650
Inclinación T-O	420-500
Enlaces externos	
Anillo doble	650-500
Alargamiento asimétrico	750-820
Alargamiento simétrico	1050-1150

Tabla 4. Asignación de las bandas de infrarrojo para las zeolitas, cm^{-1}



Las bandas características de los grupos hidroxilo en la región del espectro infrarrojo alrededor de los 3000 cm^{-1} , se han asociado con la acidez de las zeolitas. Las muestras deben mantenerse rigurosamente secas, puesto que, la presencia de agua suprime las características de los grupos hidroxilo. Esta técnica en esta región del espectro infrarrojo, nos proporciona información importante acerca de la naturaleza de la acidez de la zeolita.
(25)

4.2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para líquidos.

La espectrometría de resonancia magnética nuclear consiste en medir la absorción de radiación de radiofrecuencia que experimenta una muestra situada en un campo magnético fuerte. Proporciona información referente a las especies presentes en la solución. Además, es posible determinar la composición de la estructura con mayor exactitud que con otros métodos. En el caso del gasóleo, el análisis consta de la identificación de carbonos ^{13}C y de protones ^1H .⁽²⁾

4.2.3.4 Espectroscopía de Absorción Atómica de flama.

Determinación de la presencia de Co y Mo en el catalizador.

4.3 Reacciones de hidrotratamiento

El proceso de refinación involucra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50 - 200 bar y temperaturas entre 300 y 700 K), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación a conversiones posteriores y /o mejorar la calidad de productos finales.

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que



designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK).

En general, el tratamiento con hidrógeno se clasifica en:

- Hidrotratamiento. Proceso en el cual se reduce el tamaño de las moléculas y es posible remover especies como S, N, O, Ni y V.
- Hidrorefinación. Proceso en el cual se reduce el peso molecular de pequeñas cantidades de la alimentación (mayor al 10%).
- Hidrocracking. Proceso en el cual se reduce el peso molecular del 50% o más de la alimentación.^(12,32)

En los tratamientos antes descritos pueden efectuarse las siguientes reacciones:

- Hidrodesulfurización (HDS). Conducen a la eliminación de azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión a H_2S y a productos de hidrocarburos. Los catalizadores están formados por compuestos de metales de transición.
 - Hidrotratamiento catalítico (HC). Es una combinación entre hidrógeno y craqueo catalítico, el proceso se efectúa a presiones altas; se previene el envenenamiento del catalizador. Asimismo, la gasolina se somete a este tratamiento para formar productos puros y estables.
 - Hidrogenólisis (hidrocracking). Involucra desintegración e hidrogenación de hidrocarburos para obtener combustibles refinados con una mayor relación de H/C.
-



-
- Hidrodesmetalización (HDM). En el petróleo están presentes trazas de níquel y vanadio en forma de compuestos organometálicos de alto peso molecular; la cantidad de éstos aumenta con el incremento del punto de ebullición. Por ejemplo, las porfirinas son compuestos en donde el átomo metálico está rodeado por cuatro anillos de tipo pirroles; a los cuales se asocian los asfaltenos que contienen heteroátomos de azufre, nitrógeno y oxígeno.
 - Hidrodesnitrogenación (HDN). La reducción de nitrógeno se requiere para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes, ya que son la principal fuente de formación de coque en la desintegración catalítica e inhiben la reacción de desintegración por su absorción en los sitios ácidos.
 - Hidrodesoxigenación (HDO). Los compuestos oxigenados están presentes en concentraciones bajas en el petróleo, incrementándose ésta con el punto de ebullición. ^(8, 12,32)

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un alifático o un grupo aromático.⁽²⁴⁾

El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. Los catalizadores y los procesos correspondientes deben ser capaces de hacer selectivamente la HID ó la hidrogenólisis, ó una proporción bien definida de cada una que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga. La selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad. Tanto el tipo de catalizador como la naturaleza de la alimentación ó las condiciones del proceso, influyen en la forma y en la cuantía de la alteración de la actividad y selectividad del catalizador.



La relación de la presión parcial de H_2S y presión parcial de H_2 en el medio reaccionante influye sobre la relación de las velocidades de hidrogenación y de hidrodesulfuración (hidrogenólisis).⁽¹¹⁾

4.3.1 Hidrodesulfurización

El contenido de azufre en el crudo varía de 0.1 a 7.5% según el yacimiento del cual se obtenga, por lo general es menos del 5%, sin embargo, su concentración aumenta con el punto de ebullición de la fracción. Este elemento está presente en forma de sulfuros de hidrógeno, mercaptanos, sulfuros, benzotiofenos y sulfuros cíclicos (figura 9).

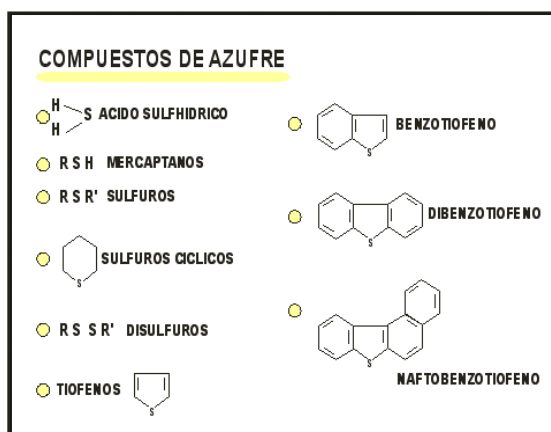
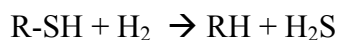


Figura 9. Compuestos de azufre (Referencia: 29)

El principio en el que se basa la hidrodesulfurización es que los enlaces C-C y C-H en hidrocarburos son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto, los primeros son atacados más rápido por el hidrógeno. Las reacciones típicas de HDS son las siguientes:

Mercaptanos (tioles)



Sulfuros

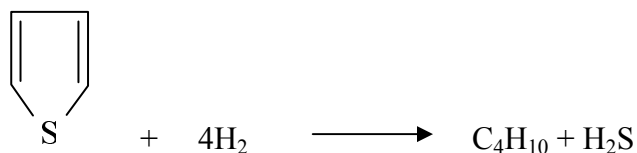




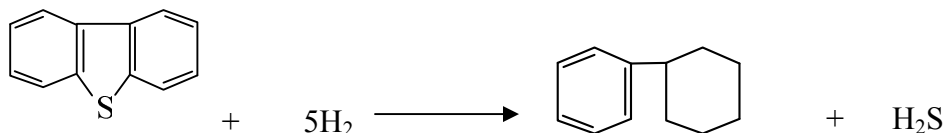
Tiofano



Tiofeno



Dibenzotiofeno



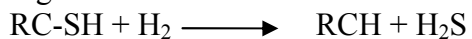
4.3.2 Pasos catalíticos de la reacción de HDS.

El hidrotreamiento involucra un número de pasos catalíticos. Por ejemplo, los pasos de la reacción de HDS incluyen ⁽¹⁹⁾:

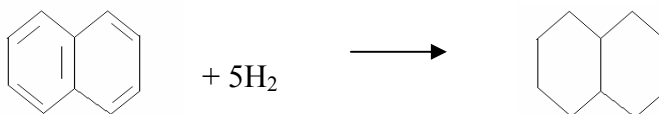
Adsorción de H_2 en vacante cercana (1)

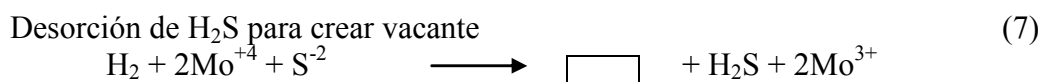
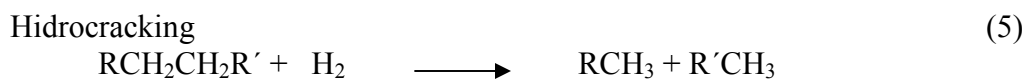
Adsorción de RS en vacante (2)

Hidrogenólisis del enlace C-S (3)



Hidrogenación de insaturados (4)





4.4 Tecnologías establecidas y tecnologías en desarrollo.

Básicamente la dirección de las investigaciones enfoca su desarrollo en torno a la presencia de sulfuros de metales conformando parte de la fase activa de los nuevos catalizadores. Se buscan catalizadores más activos y selectivos para la eliminación de compuestos aromáticos y compuestos de azufre contenidos en las fracciones pesadas del petróleo.

Dentro de los trabajos en ejecución actualmente se está analizando la influencia de diversos parámetros como: (i) la adición de un metal noble como fase activa adicional a los catalizadores convencionales CoMo; (ii) el procedimiento de impregnación; la impregnación del metal noble sobre el óxido de molibdeno, el sulfuro de molibdeno y la co-impregnación de los precursores de las fases activas de los catalizadores; (iii) la calcinación y temperatura de calcinación (iv) la temperatura, composición y naturaleza de la mezcla sulfurante como parámetros de activación, en catalizadores bimetálicos (metal noble-molibdeno) y trimetálicos (metal noble-cobalto-molibdeno). Evaluando la influencia de cada uno de los parámetros anteriores en el comportamiento de los catalizadores en reacciones de HDS.^(4,7,9,12,24,35)

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



-
- Modificación de la fase activa con aditivos. Numerosos modificadores han sido estudiados y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores CoMo. La línea de investigación con modificadores de acidez tales como fluoruro no se ha proseguido. Los modificadores más investigados en estudios recientes son titanio y circonio, los cuales actúan sobre la dispersión de las especies activas ^(16,43) y sobre la fuerza con la cual los cristalitos de la fase activa se ligan a la superficie del soporte.
 - Modificación o cambio del soporte. La modificación o reemplazo del soporte de alúmina persigue diferentes objetivos como: mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducibilidad 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, soportes basados en óxidos de titanio y de circonio, sílice alúmina, zeolitas y arcillas.
 - Uso de metales nobles. El uso de metales nobles o combinaciones de tales metales justo como se hizo hace algunos años con el conocido catalizador Co(Ni)-Mo(W) es una de las líneas más prometedoras de investigación. La escogencia de los metales nobles está basada en los resultados publicados por Pecoraro y Chianelli ⁽²⁰⁾ quienes observaron que el efecto primario en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del sulfuro de Mo. Resultados comparables de incremento de actividad fueron observados por Ledoux et al. ⁽¹³⁾ para sulfuros de metales de transición soportados sobre carbón en la HDS de tiofeno.
-



El trabajo desarrollado por B. Delmon et. al. ⁽²¹⁾ empleando catalizadores másicos de MoS₂ mezclados mecánicamente con fases soportadas de sulfuros de metales nobles, en la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, ponen en evidencia el efecto de sinergia y un incremento de actividad respecto a los sulfuros individuales y a los catalizadores convencionales debido a la presencia de los metales nobles. Breysee M. y su grupo de investigadores⁽⁹⁾ encontraron que para catalizadores de rutenio sulfurados, la concentración de sitios activos depende principalmente de la relación de la mezcla sulfurante y de la temperatura de sulfuración, es decir de las condiciones de activación. Así mismo, Zdražil ⁽²⁸⁾ basó su investigación de metales nobles en lo que tiene que ver con las reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis del enlace heteroátomo-carbono, observó que el Ru y el Pt favorecen más la hidrogenación, lo cual sería útil para disminuir el contenido de hidrocarburos aromáticos de los carburantes.
