

Modelación matemática y caracterización de la hidrodesulfuración del Tiofeno en sistemas de reacción utilizando los catalizadores Co–Mo soportado con Hidrocalumita

Luis Di Stefano^a, Edwin Oviedo^a, Ruth Alvarez^b, Pablo Breto^b, Carlos F. Linares^{*,b}

^aDepartamento de Matemática, Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.

^bDepartamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología (FACYT), Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.

Resumen.-

La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, porque incide directamente en la reducción del contenido de azufre en los combustibles. Se utiliza un catalizador selectivo en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, para eliminar los compuestos de azufre. En este trabajo se realiza un estudio exhaustivo de un soporte catalítico tipo hidrocalumita (HC) $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot (\text{NO}_3) \times \text{H}_2\text{O}$ como una alternativa para comparar su desempeño contra el convencional soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y finalmente se desarrolló un modelo matemático utilizando la teoría de aproximación de funciones del catalizador convencional $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y también CoMo/HC , $\text{CoMo}/\text{HC 420}$, $\text{NiMo}/\text{HC 420}$ y NiMo/HC respectivamente.

Palabras clave: Hidrodesulfuración, Hidrocalumita, Modelo matemático

Mathematical modeling and characterization hydrodesulfurization of the Thiophene reaction systems using catalysts supported with Co-Mo Hydrocalumita

Abstract.-

The hydrodesulfurization (HDS) of petroleum fractions is one of the most important processes in the oil industry to produce cleaner fuels, because direct impact on reducing the sulfur content in fuels, selective catalyst is used in combination with a current rich in hydrogen gas to remove sulfur compounds. This paper makes a comprehensive study of a catalyst support hydrocalumita type (HC) $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot (\text{NO}_3) \times \text{H}_2\text{O}$ as an alternative, in order to compare their performance against the conventional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support and finally it was developed a mathematical model using the theory of approximation of functions of the conventional it was catalyst $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and CoMo/HC , $\text{CoMo}/\text{HC 420}$, $\text{NiMo}/\text{HC 420}$, NiMo/HC respectively.

Keywords: Hydrodesulfurization, Hydrocalumita, Mathematical model

Recibido: abril 2012

Aceptado: julio 2012.

1. Introducción

El crudo del petróleo y sus fracciones contienen compuestos con heteroátomos: principalmente

azufre y nitrógeno, metales y aromáticos. Los compuestos de azufre y nitrógeno son los principales causantes de la lluvia ácida, acidificación de los cuerpos de agua y cambios climáticos, los cuales causan efectos perjudiciales sobre el ecosistema. La combustión del azufre contenido en el petróleo y sus fracciones, genera aerosoles de sulfato, afectando la salud humana. Estudios

* Autor para correspondencia

Correo-e: clinares@uc.edu.ve (Carlos F. Linares)

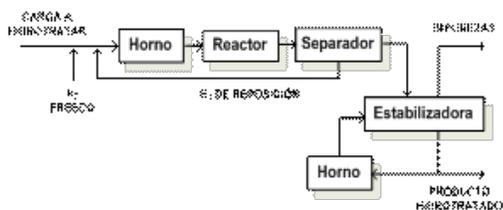


Figura 1: Esquema general del proceso de hidrotratamiento (HDT).

epidemiológicos de la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) han reportado que el tamaño medio de tales aerosoles ronda valores de $2,5 \mu\text{m}$, que ocasionan severos problemas en el sistema respiratorio [1]. El hidrotratamiento (HDT) es el método más utilizado para reducir la concentración de heteroátomos y aromáticos, surgió como respuesta a los nuevos requerimientos tecnológicos en la refinación del petróleo junto con el hidrocraqueo y el reformado catalítico. Como se puede apreciar en la Figura 1, en el proceso de HDT la carga a hidrotratar es mezclada con una cantidad efectiva de hidrógeno, luego de ser precalentada, pasa por un sistema de reacción donde los hidrocarburos que contienen las impurezas llegan a una zona de reacción, donde se encuentra un catalizador soportado y selectivo.

La hidrodesulfuración (HDS), es un proceso de refinación que utiliza un catalizador selectivo en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, para eliminar los compuestos de azufre. También se elimina agua, obteniéndose un producto seco y libre de impurezas. El azufre se encuentra en el crudo en forma de tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, feniltiofenos y en general, tiofenos de orden superior. Las moléculas azufradas se descomponen en el siguiente orden: mercaptanos y sulfuros, polisulfuros y compuestos tiofénicos. El azufre es liberado bajo la forma de ácido sulfhídrico, mientras que la parte hidrocarbonada de la molécula se hidrogena [2]

El tiofeno es el compuesto orgánico más ampliamente usado como modelo en la reacción de HDS, a nivel de laboratorio, ya que este compuesto y sus derivados sustituidos con sus cadenas alifáticas, son los más abundantes en los crudos, además representan un buen modelo

no excesivamente reactivo como los tioles ni presenta grandes impedimentos estéricos como los dibenzotiofenos [3].

Los catalizadores actuales no están siendo efectivos como antes, sobre todo en los procesos de refinación de crudo venezolano, debido a que éste cada vez posee mayor cantidad de compuestos de azufre, tiofeno, dibenzotiofeno, 4,6 dimetildibenzotiofeno. A esto se le suma el hecho de que las restricciones ambientales son cada vez más exigentes (efecto de la lluvia acida que se genera a partir gases de combustión de los combustible fósiles), las concentraciones de compuestos sulfurados en gasolina y diesel tienen que ser reducidos drásticamente en los próximos años. Por ejemplo en USA estas concentraciones se redujeron de 500ppm a 15ppm a partir de 2006 [1]. Tales requerimientos representan un desafío en las refinerías de petróleo. Para obtener tales especificaciones bajas de azufre en la gasolina y diesel, es prioritario desarrollar novedosos procesos de Hidrodesulfuración, entre ellos esta desarrollar nuevos precursores catalíticos y nuevos soportes.

Para enfrentar las exigencias ambientales que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de azufre, surge la necesidad de estudiar nuevos catalizadores para HDS con un soporte diferente al convencional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y además desarrollar un modelo matemático utilizando la teoría de aproximación de funciones para modelar gráficamente el catalizador convencional y los nuevos catalizadores. En este orden de ideas, se propone un estudio exhaustivo de un soporte catalítico tipo hidrocalumita (HC) $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot (\text{NO}_3) \times \text{H}_2\text{O}$ para comparar su desempeño con el convencional soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con este catalizador es posible remover el azufre de una molécula orgánica y poder observar la proporción de remoción en comparación con los catalizadores convencionales.

La hidrocalumita (HC) se encuentra en los residuos de la construcción y demolición, también es económico sintetizarlo, es un material que ha mostrado buen desempeño catalítico en las reacciones de condensación aldólica [1].

2. Metodología

2.1. Síntesis del soporte tipo hidrocalumita

El soporte tipo hidrocalumita fue sintetizado por el método de coprecipitación homogénea propuesto por López, *et al* [4], se prepararon 100 mL de una solución de Ca/Al, disolviendo 11,90 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 14,90 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en agua destilada. Esta solución fue añadida gota a gota a 25 mL de una solución que contenía 7,00 g de NaOH, manteniendo agitación constante en atmósfera inerte. Se llevó la mezcla resultante a un sistema de reflujo y sumergió en un baño de glicerina, monitoreando la temperatura hasta que la solución alcanzó los 80°C.

2.2. Calcinación del soporte tipo hidrocalumita

Una parte del sólido obtenido, previamente pulverizado, se calcina en una mufla a 420°C. con rampa de calentamiento de 5°C./min durante 4 horas.

2.3. Impregnación del soporte tipo hidrocalumita

La impregnación de los soportes con las sales de amonio ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se realizó por el método de humedad incipiente:

Con una relación atómica Mo/Ni y Mo/Co igual a 3 y una solución de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2.4. Caracterización de los sólidos Espectroscopía de Infrarrojo (IR-TF)

Las muestras fueron preparadas utilizando como base KBr anhidro a una relación en peso 1:3 de muestra y KBr. Los sólidos se colocaron en un mortero ágata para ser mezclados uniformemente, posteriormente se llevó la mezcla a una prensa con la finalidad de formar una pastilla, la cual se analizó utilizando un espectrofotómetro de infrarrojo Shimadzu FTIR-480.

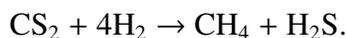
2.5. Análisis de área superficial específica por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller)

Se empleó un equipo Micromeritics ASAP 2010, basado en el método de adsorción por BET, el cual utiliza N_2 como gas absorbente.

Para desalojar cualquier especie adsorbida en la superficie de los sólidos, las muestras fueron sometidas a un calentamiento de 250°C por 4 h, bajo flujo de N_2 gaseoso (30 mL/min).

2.6. Activación de los precursores catalíticos por sulfuración

La activación de los precursores se efectúa in situ utilizando un reactor de vidrio Pirex provisto de una placa porosa sobre la cual se sostenía el lecho catalítico. La activación se realizó usando CS_2 como agente sulfurante, el cual se descompone en presencia de H_2 para generar como productos H_2S y CH_4 , como muestra la reacción:



2.7. Test catalítico

Tabla 1: Condiciones del análisis cromatográfico

Parámetros	Valores
Presión	10 psi
Velocidad lineal	30 cm/s
Flujo de columna	1,1 mL/min
Temperatura del puerto de inyección	50°C
Temperatura de la columna	200°C
Temperatura del detector	250°C
Tiempo de análisis	7 min
Gas de arrastre	N_2
Gas combustible	H_2
Gas oxidante	O_2

Una vez realizada la sulfuración, se llevó a cabo la reacción de HDS a una temperatura de 280°C y a presión atmosférica. El flujo de carga fue de 0,5 mL/h de solución de tiofeno en n- C_7 al 10 % v/v y un flujo de H_2 de 0,25 mL/s (900 mL/h) como gas de arrastre. Las condiciones del análisis se muestran en la Tabla 1

2.8. Tratamiento de datos

Para el cálculo de la conversión de tiofeno total, convertido por los catalizadores en la reacción de HDS de tiofeno se utilizó la Ecuación (1)

$$x = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \cdot 100, \quad (1)$$

x = conversión del tiofeno en el tiempo de reacción t ,

A_0 = Fracción de área inicial de tiofeno sin reaccionar (concentración inicial de tiofeno),

A_i = Fracción de área del tiofeno a tiempo t (concentración de tiofeno a un tiempo t).

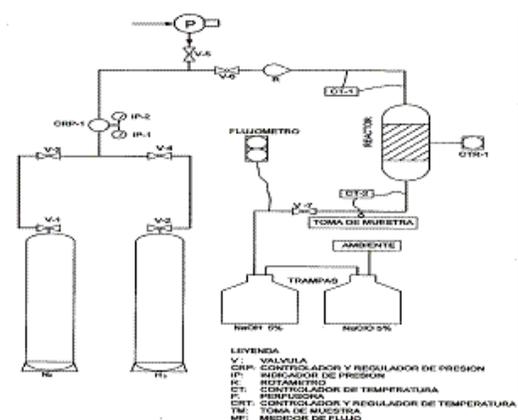


Figura 2: Equipo empleado en la activación de los precursores y en el test catalítico (HDS) de tiofeno

En la Figura 2, se muestra el diagrama del equipo empleado.

3. Analisis y discusión de resultados

3.1. Test catalítico

Tabla 2: Áreas específicas BET de la hidrocalumita sintetizada e hidrocalumita calcinada a 420°C

Muestra	Área BET (m ² /g)
HC	22
HC 420	17

El resultado del área específica BET de las muestras seleccionadas de HC y HC 420, se muestran en la Tabla 2. Se observa que la HC sintetizada tuvo una disminución de 23 % en su superficie.

El área específica de la HC 420 obtenida resultó mucho menor que la determinada por López *et al.* [4] quienes calcinaron muestras de HC en un intervalo entre 400–500°C conllevado a áreas superficiales entre 34–26 m²/g. Esta diferencia puede deberse a la presencia de la fase adicional CaCO₃ que pudiese obstruir los poros

del sólido, reflejándose en una disminución del área específica

Tabla 3: Áreas específicas BET de precursores catalíticos sintetizados

Muestra	Área BET (m ² /g)
CoMo/HC	38
CoMo/HC 420	43
NiMo/HC	43
NiMo/HC 420	59

En la Tabla 3 se encuentran los valores de área específica BET para los precursores catalíticos estudiados. Se observó un incremento de 38 a 43 m²/g (aproximadamente 13 %) en la superficie del precursor Co-Mo al usar como soporte HC 420 en lugar de HC, del mismo modo, se tuvo un incremento de 43 a 59 m²/g (aproximadamente 37 %) en el precursor Ni-Mo en las mismas condiciones del soporte. Esto puede deberse a la formación de microporos por parte de los óxidos de los metales soportados. Comparando el comportamiento del área específica del sólido HC de la Tabla 2 con aquel, reportado en la Tabla 3, se encuentra que ésta disminuye tras la calcinación. Luego, el área específica aumenta después de calcinar el sólido ya impregnado con los metales.

3.2. Análisis del soporte tipo hidrocalumita en el medio catalítico

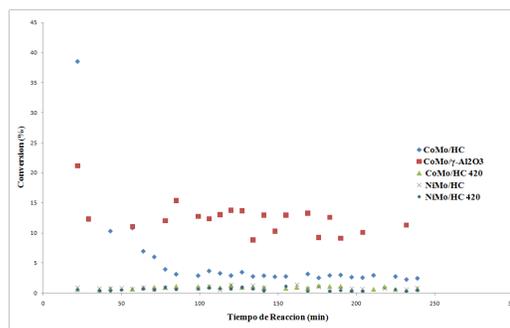


Figura 3: Efecto de calcinación pre-impregnación sobre comportamiento catalítico de los catalizadores

En la Figura 3 se muestra el comportamiento catalítico de los precursores Co-Mo soportados en HC y HC 420, en comparación con el catalizador comercial (Co-Mo) soportado en γ -Al₂O₃. Tal

como se puede observar, con el catalizador comercial se logró la mayor conversión en el sistema de reacción. En la misma Figura 3 se muestra el comportamiento catalítico de los precursores Ni-Mo soportados en HC y HC 420 comparándose con el catalizador comercial. Ambos precursores (Ni-Mo) muestran una actividad catalítica poco significativa en el sistema de reacción, logrando conversiones de $\sim 0,9\%$ con el precursor soportado en HC y $\sim 0,7\%$ con el precursor soportado en HC 420. Se observa el comportamiento catalítico de los precursores Co-Mo y Ni-Mo soportados en HC, comparándose con el catalizador comercial. En el cual, se muestra claramente que el precursor con contenido de Co logró mayor conversión ($\sim 2,5\%$) que aquél con Ni ($\sim 0,9\%$). Esto puede deberse, a una mejor interacción entre el Mo y el promotor de Co en comparación con el que contiene Ni. Generalmente el Co tiene mayor capacidad de desulfurar que el Ni [5].

También, en la Figura 3 se compara el comportamiento catalítico de los precursores Co-Mo y Ni-Mo, usando como referencia el soporte HC 420, obteniéndose que el que precursor Co-Mo logró una conversión ligeramente mayor ($\sim 0,9\%$) que el precursor Ni-Mo ($\sim 0,7\%$), aunque ambas conversiones fueron poco significativas. En ambos casos al comparar el efecto del promotor (Co y Ni) para cada soporte (HC y HC 420), se encuentra que los precursores con contenido de Co mostraron conversiones mayores (2,5 y 0,9%), obteniendo mejores resultados, como ya se mencionó, con el precursor CoMo.

3.3. Modelo matemático y validación

El desarrollo del modelo matemático se efectuó mediante el estudio de la Teoría de Aproximación de Funciones (Métodos Numéricos), que consiste en ajustar funciones a un conjunto de datos y encontrar la “mejor” función de cierta clase que pueda usarse para representarlos.

Para nuestro caso de estudio, la función de aproximación es un polinomio algebraico de grado n , mostrado en la Ecuación (2),

$$P_n(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_1 x + a_0. \quad (2)$$

El problema de ajuste consiste en encontrar los coeficientes a_i que hagan que este polinomio se parezca lo más posible a los datos de acuerdo a alguna definición de error [6]. Se define el error ε_j del polinomio en el punto x_j como la diferencia entre el valor que toma el polinomio $P_n(x_j)$ y el valor f_j (dato experimental). El error medio cuadrático (EMC) se define como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores individuales, siendo n el total de datos muestrales.

$$\varepsilon_j = f_j - P_n(x_j) \quad (3)$$

$$EMC = \sqrt{\frac{(\varepsilon_j)^2}{n}}. \quad (4)$$

Este cálculo se efectuó en MAPLE V, versión 14, empleando un procedimiento desarrollado para determinar las diferentes funciones, con los datos experimentales obtenidos, se hizo un ajuste por mínimos cuadrados para hallar la función aproximada utilizando la instrucción *leastsquare* para análisis de datos, que permite el cálculo de los coeficientes del polinomio, inicialmente se ensayo con polinomios de grado uno, luego de grado dos y tantas veces hasta obtener un polinomio con el menor error ε_j y por lo tanto el menor error medio cuadrático entre los valores experimentales y los calculados en la función. Posteriormente se procedió a representar gráficamente los datos experimentales y los datos obtenidos con el polinomio de aproximación determinado, con la finalidad de observar como la función obtenida modela el conjunto de datos experimentales. Para este caso la variable x representa el rendimiento del sistema extraído (porcentaje de conversión de tiofeno en el sistema de reacción) y la variable $y = P(x)$ el tiempo.

3.4. Procedimiento MAPLE V

El procedimiento de la determinación del polinomio está en la Figura 4.

Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando CoMo/ γ -Al₂O₃

POLINOMIO DE APROXIMACION DE GRADO: 10

```

polinomio:=proc()
global F, f, fa, fp, Xn, Yn, E, i, y, c, plt, plt0, a, aux, DN;
lectura();
c:=readstat("Coeficientes = ");
printf("\nPOLINOMIO DE APROXIMACION DE GRADO:%3.0f\n",c);
aux:=coef[c];
fa:=f[c]; fp:=x->fa;
print(`f(x)=`, f[c]\n);
E:=leastsquare[[x,y],y=fp(x),{aux}][[Xn,Yn]];
printf("\nCOEFICIENTES DEL POLINOMIO DE APROXIMACION:\n"):
print(E\n);
F:=unapply(rhs(E),x);
DN:=N2(Yn-map(F,Xn)); evalf(%);
printf("\nCantidad de Datos Experimentales: %3.0f`,count(Xn));
printf("\nError Medio Cuadratico: %3.8f\n",DN);
for i from 1 by 1 to count(Xn) do
printf(`Dato Polinomio:[%3.2f , %3.8f]
Dato Experimental: [%3.2f, %3.5f] Error:%10.8f \n`,Xn[i], subs((x=Xn[i]),
F(x)),Xn[i],Yn[i],
abs((Yn[i]-subs((x=Xn[i]), F(x)))));
end do;
printf("\n REPRESENTACION GRAFICA: DATOS EXPERIMENTALES Y POLINOMIO DE APROXIMACION:\n"):
plt0:=scatterplot(Xn,Yn,color=red,thickness=1):
plt:=plot(F,0..300,color=black,thickness=3):
display([plt,plt0]);
end:

```

Figura 4: Procedimiento MAPLE V versión 14: (Determinación del Polinomio:)

$$\begin{aligned}
 P(x) = & -8,3894 \cdot 10^{-18} x^{10} + 1,0198 \cdot 10^{-14} x^9 \\
 & -5,3689 \cdot 10^{-12} x^8 + 1,6044 \cdot 10^{-9} x^7 \\
 & -2,9953 \cdot 10^{-7} x^6 + 3,6222 \cdot 10^{-5} x^5 \\
 & -2,8444 \cdot 10^{-3} x^4 + 1,4127 \cdot 10^{-1} x^3 \\
 & -4,1677 x^2 + 64,2622 x - 369,8303
 \end{aligned}$$

Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando CoMo/HC

POLINOMIO DE APROXIMACION DE GRADO: 10

$$\begin{aligned}
 P(x) = & 2,0615 \cdot 10^{-18} x^{10} - 2,8965 \cdot 10^{-15} x^9 \\
 & + 1,7772 \cdot 10^{-12} x^8 - 6,2486 \cdot 10^{-10} x^7 \\
 & + 1,3882 \cdot 10^{-7} x^6 - 2,0257 \cdot 10^{-5} x^5 \\
 & + 1,9540 \cdot 10^{-3} x^4 - 1,2210 \cdot 10^{-1} x^3 \\
 & + 4,8896 x^2 + 99,2158 x - 884,0114
 \end{aligned}$$

Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando CoMo/HC 420

POLINOMIO DE APROXIMACION DE GRADO: 12

$$\begin{aligned}
 P(x) = & 2,4112 \cdot 10^{-22} x^{12} - 3,7251 \cdot 10^{-18} x^{10} \\
 & + 2,5596 \cdot 10^{-16} x^{10} - 2,7092 \cdot 10^{-11} x^8 \\
 & + 4,8671 \cdot 10^{-9} x^7 - 6,2213 \cdot 10^{-7} x^6 \\
 & + 5,3856 \cdot 10^{-5} x^5 - 3,3898 \cdot 10^{-3} x^4 \\
 & + 0,1352 \cdot x^3 - 3,5303 x^2 \\
 & + 52,24448769 x - 329,4285642
 \end{aligned}$$

Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando NiMo/HC

POLINOMIO DE APROXIMACION DE GRADO: 11

$$\begin{aligned}
 P(x) = & 2,8474 \cdot 10^{-21} x^{11} - 4,0671 \cdot 10^{-18} x^{10} \\
 & + 2,5488 \cdot 10^{-15} x^9 - 9,2132 \cdot 10^{-13} x^8 \\
 & + 2,1239 \cdot 10^{-10} x^7 - 3,2607 \cdot 10^{-8} x^6 \\
 & + 3,3804 \cdot 10^{-5} x^5 - 2,3536 \cdot 10^{-4} x^4 \\
 & + 1,0671 \cdot 10^{-5} x^3 - 0,2992 x^2 \\
 & + 4,6294 x - 28,9138
 \end{aligned}$$

Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando NiMo/HC 420

POLINOMIO DE APROXIMACION DE GRADO: 11

$$\begin{aligned}
 P(x) = & 4,0909 \cdot 10^{-21} x^{11} - 5,9872 \cdot 10^{-18} x^{10} \\
 & + 3,8535 \cdot 10^{-15} x^9 - 1,4542 \cdot 10^{-13} x^8 \\
 & + 3,4140 \cdot 10^{-10} x^7 - 5,4298 \cdot 10^{-8} x^6 \\
 & + 5,8525 \cdot 10^{-5} x^5 - 2,2458 \cdot 10^{-4} x^4 \\
 & + 2,0159 \cdot 10^{-3} x^3 - 0,5913 x^2 \\
 & + 9,5554 x - 63,4092
 \end{aligned}$$

En la Tabla 4 se muestra las condiciones experimentales del proceso y en la Tabla 5 se detalla el menor error medio cuadrático, utilizando el programa desarrollado, obtenido de los datos experimentales con relación a los datos del polinomio de aproximación.

Tabla 4: Conversión de tiofeno en el sistema de reacción, condiciones experimentales del proceso (presión del sistema ambiente)

Catalizador	Temperatura de Reacción °C	Masa de catalizador
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	280,0 ± 0,1	200,5 ± 0,1 mg
CoMo/HC	280,0 ± 0,1	200,6 ± 0,1 mg
CoMo/HC 420	280,0 ± 0,1	200,6 ± 0,1 mg
NiMo/HC 420	280,0 ± 0,1	200,8 ± 0,1 mg
NiMo/HC	280,0 ± 0,1	200,9 ± 0,1 mg

Tabla 5: Error Medio Cuadrático (EMC)

Catalizador	Datos experimentales	EMC
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	20	0,16805922
CoMo/HC	24	0,16851582
CoMo/HC 420	25	0,11063418
NiMo/HC 420	22	0,10203519
NiMo/HC	23	0,14315336

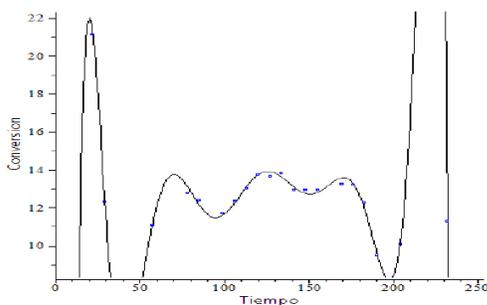


Figura 5: Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando CoMo/ γ -Al₂O₃

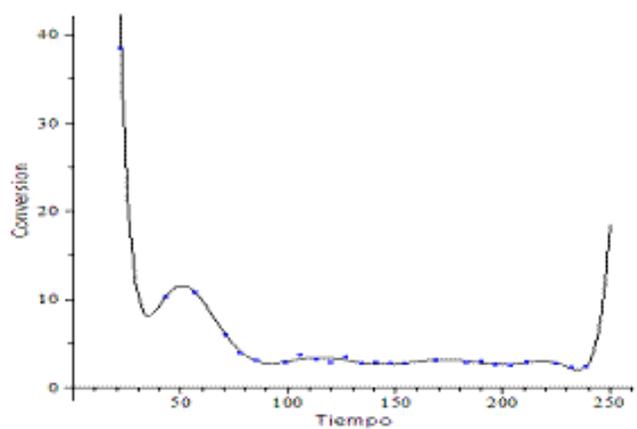


Figura 6: Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando CoMo/HC

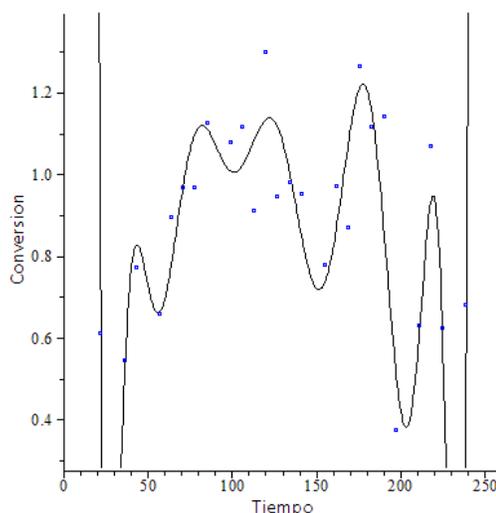


Figura 7: Conversión tiofeno en el sistema de reacción empleando CoMo/HC 420

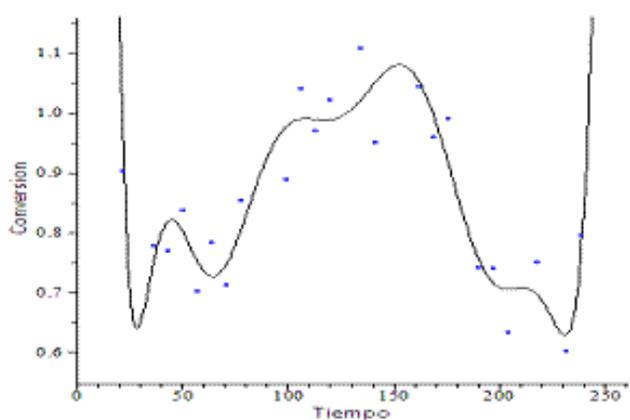


Figura 8: Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando NiMo/HC

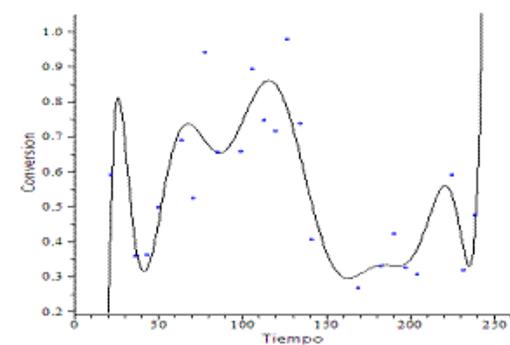


Figura 9: Conversión de tiofeno en el sistema de reacción empleando NiMo/HC 420

En las Figuras 5, 6, 7, 8 y 9 respectivamente representamos gráficamente los datos experimentales y los datos obtenidos con el polinomio de

aproximación para el menor EMC (Tabla 5).

La desactivación o conversión del tiofeno (reacción de HDS) es un procedimiento muy complejo, actualmente se desarrollan teorías que intentan explicar el proceso a nivel molecular, prueba de ello es que los polinomios que modelan las reacciones son de grado 10, 11 y 12. No se obtienen polinomios lineales, cuadráticos ni cúbicos, lo cual significa que ocurren una serie de eventos o reacciones a nivel molecular en proceso de estudio.

4. Conclusiones

La calcinación de la hidrocalumita condujo a la formación de diferentes fases, tales como, CaO y mayenita $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ la fase CaCO_3 ya estaba presente. El área específica de la hidrocalumita disminuyó de $22 \text{ m}^2/\text{g}$ a $17 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que, el volumen poroso aumentó de 1,7 a 6,0 mL/g, al ser calcinada a 420°C .

Los precursores Co-Mo y Ni-Mo presentaron mayor área específica cuando están soportados en HC 420 ($43 \text{ m}^2/\text{g}$ y $59 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente). El precursor catalítico CoMo/HC, que presentó la menor área específica ($38 \text{ m}^2/\text{g}$), logró una conversión de 2,5 % en la reacción de HDS de tiofeno, mientras que el resto presentó conversiones poco significativas. Los precursores Co-Mo, independientemente del soporte, presentaron mayor conversión en comparación con los precursores Ni-Mo.

El uso catalizadores en aplicaciones de hidrotatamiento (HDT) e hidrosulfuración (HDS) con un soporte diferente al convencional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, genera la necesidad de simular matemáticamente un modelo que permita predecir su comportamiento. En este trabajo se obtienen los modelos matemáticos de los catalizadores CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CoMo/HC, CoMo/HC 420, NiMo/HC 420 y NiMo/HC respectivamente, observando en la Tabla 5, el error medio cuadrático (EMC) entre los datos experimentales y los datos obtenidos con el polinomio de aproximación determinado, apreciamos como los polinomios de aproximación en las Figuras 5, 6, 7, 8 y 9 modelan con gran precisión los datos experimentales.

Con la finalidad de mejorar la eficiencia de la hidrocalumita (HC) para usarse como posible soporte en los catalizadores de hidrotatamiento, se plantea para investigaciones posteriores impregnar el soporte con sulfato de sodio y ácido acético, lo cual implica el inicio de una serie de investigaciones al respecto. La hidrocalumita (HC) es un material que se puede encontrar en los residuos o escombros de construcciones, también es económico sintetizarlo, por lo tanto se justifica la investigación al respecto considerando su economía y reusabilidad.

Referencias

- [1] Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, EPA, febrero de 2011.
- [2] Instituto Mexicano de Petróleo, IMP. Antiensuciantes benéficos para la reducción de contaminantes presentes en las corrientes de hidrocarburos de tipo gasóleo (2009). Febrero de 2011.
- [3] Ramírez, Y. y Roa, W., (2006). Hidrotatamiento de tiofeno utilizando catalizadores CoMo/Hidrotalcitas de relación $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Zn})$ variable, Universidad de Carabobo. Facultad de Ciencia y Tecnología, Dpto. de Química, Valencia-Venezuela.
- [4] López, E., Llanos, E., Cortés, A. y Schifter, I., (1995). Characterization of Synthetic Hydrocalumite-Type
- [5] Juliana Cota, Applied Clay Science (2011) 498-502, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química, Universidad de Rovira, Tarragona, España.
- [6] Burden, R., Faires D., (2002), Analisis Numerico, 7ma Edicion, Thomson Learnig, Mexico.