



Revista Mexicana de Ingeniería Química

ISSN: 1665-2738

amidiq@xanum.uam.mx

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad

Iztapalapa

México

Rana, M. S.; Ancheyta, J.; Maity, S. K.; Rayo, P.

Efecto del soporte y el diámetro de poro en la hidrodesmetalización de crudo maya

Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 5, núm. 3, diciembre, 2006, pp. 227-235

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa

Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62050308>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

EFECTO DEL SOPORTE Y EL DIÁMETRO DE PORO EN LA HIDRODESMETALIZACIÓN DE CRUDO MAYA

SUPPORT AND POROUS DIAMETER EFFECT ON THE HYDRODEMETALLIZATION OF MAYA CRUDE

M. S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Maity y P. Rayo*

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, 07730.

Recibido 27 Enero 2006; Aceptado 2 Mayo 2006

Resumen

Para poder explicar el efecto del soporte en el funcionamiento de los catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de crudos pesados, se prepararon soportes de Al_2O_3 por tres métodos diferentes y mezclas de óxidos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) con diferentes propiedades texturales las cuales juegan un papel importante en la estabilidad así como en el depósito de metales sobre la superficie del catalizador. Se encontró que los soportes de alúmina preparados por la hidrólisis de úrea y carbonato de amonio mejoran la distribución de volumen de poro (DVP) así como el volumen de poro (VP). La actividad de hidrodesmetalización (HDM) aumenta mientras que la actividad de hidrodesulfuración (HDS) disminuye con el incremento del diámetro promedio de poro (DPP). De los resultados obtenidos de las reacciones de HDM e hidrodeasfaltenización (HDAs), se observó que al aumentar el DPP del soporte existe una mayor capacidad para retener metales sobre la superficie, además de mejorar la difusión de compuestos organometálicos. Se propone que el depósito de los sulfuros de vanadio y níquel actúan como autocatalizadores e incrementan la actividad de HDM y HDAs.

Palabras clave: HDM; HDS; HDAs; depósito metálico; catalizadores usados.

Abstract

In order to draw a concept governing the effect of support in heavy oil hydrotreating (HDT) catalysts performance, different Al_2O_3 support and its mixed oxides preparation methods were employed to vary the textural properties which play an important role in the stability as well as deposition of metals on the catalyst surface. It was found that alumina supports prepared by ammonium carbonate and urea hydrolysis methods have improved pore size distribution (PSD) as well as pore volume. The HDM activity increases while the HDS activity decreases with increasing the average pore diameter (APD). The results of HDM and HDAs activities of catalyst protrude distinct contribution of PSD of support which has more capabilities to retain metal deposition and better diffusion of complex organo-metallic compounds. It has been also proposed that deposited vanadium and nickel sulfides may act as auto-catalytic activity for HDM and HDAs.

Keywords: HDM; HDS; HDAs; metal deposition; spent catalysts.

1. Introducción

Uno de los retos en el hidrotratamiento de crudos pesados es la hidrodesmetalización (HDM), debido a la rápida desactivación del catalizador provocada por la acumulación de los sulfuros de metal en la superficie del catalizador y consecuentemente al bloqueo de los sitios y poros activos (Furimsky y Massoth, 1999, Gosselink 1998, Ancheyta y col., 2005, Marafi y Stanislaus, 1997). Esto

llega a ser muy complicado de explicar debido a que en los crudos pesados se tiene un número infinito de complejos de hidrocarburos llamados asfaltenos y resinas junto con moléculas que contienen heteroátomos, principalmente S, N, V y Ni, que se encuentran presentes en concentraciones altas, estas moléculas deben de reaccionar con el catalizador, el cual esta constituido principalmente por dos componentes; el soporte en donde se encuentran las propiedades texturales como

* Autor para la correspondencia: E-mail: prayo@imp.mx
Tel: 52-55-9175-8416; Fax: 52-55-9175-8429

son: ASE, VP y DPP y las fases activas que son responsables de la formación de los sitios activos. Por lo tanto los catalizadores deben diseñarse con las propiedades adecuadas al tipo de carga que se va hidrotratar. En este sentido el soporte juega un papel muy importante, porque es aquí donde se van a llevar a cabo las reacciones entre reactantes y reactivos además el tamaño de poro debe ser el óptimo para que no haya bloqueo de poros, el DPP de los asfaltenos en un crudo pesado se encuentra alrededor de 100 Å por lo que el DPP del catalizador debe ser mayor. En general la mayoría de los catalizadores comerciales de hidrotratamiento están soportados en alúmina. Sin embargo existen estudios sobre soportes novedosos como son los óxidos mixtos (Okamoto y col., 2003; Rana y col., 2005; Caloch y col., 2005; Maity y col., 2005) y los materiales meso-porosos (Turga y Song, 2003), etc.

La alúmina se puede preparar utilizando métodos diferentes provocando la formación de distintas fases como, la gibsita, bayerita, nordstrandita, boehmita o diaspore. Existe literatura sobre la hidroxilación de hidróxidos cristalinos, en especial el de la gibsita y la boehmita (MacZura y col., 1968). Estas alúminas son llamadas "alúminas de transición" y sus propiedades fisicoquímicas dependen de la temperatura de calcinación y las condiciones de preparación. Se ha sugerido que las causas de las diferencias entre las dos alúminas se deben a los diferentes tamaños de partícula, a la forma y a la textura. Estas alúminas actúan como precursores de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al variar la temperatura de calcinación.

El principal objetivo de esta investigación es estudiar el efecto del soporte en el funcionamiento de los catalizadores para HDT. Se sintetizó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por diferentes métodos de preparación para modificar la porosidad, principalmente el DPP los cuales juegan un papel importante en la estabilidad así como en la capacidad de retener metales en la superficie del catalizador. Los resultados de

la caracterización de los catalizadores antes y después de la reacción proporcionan información importante acerca del papel que juegan las propiedades texturales y el depósito de metales durante la reacción.

2. Experimentación

Los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se prepararon utilizando un agente precipitante como la urea ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-u}$), el carbonato de amonio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-acs}$) y el amoniaco ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-am}$). Los detalles de la preparación se describieron anteriormente (Rana y col., 2004). La mezcla de óxidos($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) se preparó de acuerdo al método de *precipitación homogénea retrasada*, usando nitrato de aluminio acuoso y la sal correspondiente para cada soporte (Ti, Zr y Mg), para esto se utilizó una solución de NH_3 (NH_4OH) al 10% volumen como agente precipitante controlándose la precipitación a un pH ~ 8.5. Con lo cual se espera que las partículas del segundo óxido precipitado queden depositadas en la superficie del primero. El producto se dejó añejar por 15 h aproximadamente, se lavo y filtró, posteriormente se secó a temperatura ambiente y se metió a la estufa a 120°C por 10 h. La calcinación se llevó a cabo en presencia de aire por 4 h. Los catalizadores Co-Mo se prepararon por el método de mojado incipiente y se impregnaron secuencialmente. La composición y propiedades texturales de los catalizadores se reporta en la Tabla 1.

El área superficial específica (ASE), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DPP) se obtuvieron en un equipo de adsorción-desorción de N_2 a -196°C (76 K). Los metales (Ni, V) se analizaron en la carga y en los productos usando un espectrofotómetro de llama de adsorción atómica (método ASTM D 5863- 00a). La difracción de rayos X se determinó en un equipo Siemens D-500 usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ con λ de 1.5409 Å. La acidez de los soportes se determinó por adsorción de

piridina y CO₂ en un equipo de FTIR de la marca Nicolet.

Tabla 1. Caracterización y composición de los catalizadores

Catalizadores	Propiedades texturales y composición							DVP, %, vol			
	ASE	VP	DPP	Mo	Co	< 5	10	20	50	100	> 200
CoMo/Al ₂ O ₃ -u	136	0.39	12.9	7.5	2.5	3.3	15	34.8	34.9	11.8	0.2
CoMo/Al ₂ O ₃ -acs	160	0.47	17.3	6.8	2.5	7.6	4.8	19.2	32.8	29.7	5.0
CoMo/Al ₂ O ₃ -am	169	0.27	6.5	7.5	2.5	32.1	59	7.0	1.0	-	-
CoMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	230	0.40	9.2	7.3	2.1	18.2	31.2	35.7	12.0	2.9	-
CoMo/Al ₂ O ₃ -MgO	169	0.31	7.4	7.9	2.3	25.3	49.1	16.7	7.3	1.0	-
CoMo/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	193	0.32	6.2	7.2	3.6	26.3	44.8	24.9	3.2	0.8	-

Mo y Co, % peso; ASE, m²g⁻¹; VP, ml g⁻¹; DPP, nm; DVP, nm; U; urea, am; amoníaco, acs; carbonato de amonio.

El contenido de S total se determinó en un equipo HORIBA, modelo SLFA-2100/2800, en donde se generan rayos X los cuales excitan a los átomos de azufre provocando fluorescencia de rayos X. El campo de rayos X se separa selectivamente con la ayuda de un filtro y la fluorescencia de rayos X se utilizó por la detección de la concentración de azufre. El nitrógeno se analizó por combustión oxidativa y quimiluminiscencia (método ASTM D 4629-02), la combustión se realizó a alta temperatura en una atmósfera rica en oxígeno. Los asfaltenos se definieron como la fracción insoluble en n-heptano, que es una medida indirecta de la formación de los mismos. El análisis morfológico y elemental se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución y un sistema dispersivo de energía (MEB-SDE) (FEI Schottky FEG, 30-1 keV - xT Nova NanoLab 200) combinando dos detectores uno de alta resolución (Ga FIB) tipo SUTW y otro de Si(Li). Para este análisis en un soporte de grafito se pegó un extrudado transversalmente, la muestra se depositó dentro del equipo y se evacuó a alto vacío (10⁻⁵ Torr). Antes de la toma de imagen se realizaron 5 análisis elementales representativos sobre la parte radial del

extrudado para confirmar los resultados, igualmente para el perfil de línea se marcó una línea imaginaria en la parte radial del catalizador, sobre la cual se tomaron 5 puntos, uno en el borde del extruído (externo 1 y 2), uno inmediatamente después (semiexterno 3 y 4) el último en el centro (5).

La actividad catalítica de los catalizadores se probó con una mezcla de crudo Maya-diesel 50/50 % peso en un microreactor a alta presión. El diesel se empleó como diluyente para evitar la formación de precipitado durante la alimentación. Las propiedades de la carga se presentan en la Tabla 2. La sulfidación del catalizador se realizó *in-situ* utilizando una mezcla de dimetil disulfuro (DMDS) y gasóleo ligero primario, GLP (10 ml) con un contenido de S de ≈2 % peso. Antes de la sulfidación el lecho del catalizador se humectó a temperatura ambiente. Las condiciones finales de la sulfidación fueron de 320°C de temperatura, 2.8 MPa de presión por un tiempo de 5 h. Después de la sulfidación el flujo se cambió por la carga real y las condiciones de reacción se ajustaron a 380°C de temperatura, LHSV de 1 h⁻¹, HC/H₂ de 356 m³/m³ y una presión de 54 MPa.

Tabla 2. Composición de la carga

Propiedades	
Análisis elemental	
C, % peso	84.2
H, % peso	8.8
N, % peso	0.18
S, % peso	2.21
(Ni+V), ppm	151
Propiedades físicas	
Asfaltenos, % peso	8.43
Densidad, 20/4°C	0.88
Punto de escorrimiento, °C	-15
Carbón Ramsbottom , % peso	5.45
Viscosidad,g/cm s,100°C	9.45

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se preparó por el método de hidrólisis por precipitación *in situ* mezclando una solución de nitrato de aluminio y urea. La Tabla 1 presenta una comparación entre los diferentes métodos de preparación de la alúmina, el diámetro de poro y la distribución del diámetro de volumen de poro de los catalizadores. Los soportes preparados con urea ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-u}$) y carbonato de amonio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-acs}$), muestran un diámetro promedio de poro más grande que el preparado con amoniaco ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-am}$), una posible explicación para un alto DPP es que durante la precipitación, la urea se descompone dentro de la solución que contiene los iones amonio (NH_4^+) y carbonato (CO_3), el ion amonio también se hidroliza dentro del NH_4OH mientras los iones CO_3 permanecen atrapados dentro de toda la masa del oxihidróxido de aluminio y se escapa durante la etapa de calcinación generando poros grandes y mejoras en el DPP. La alúmina preparada utilizando amoniaco muestra una isoterma del tipo IV indicativa de mesoporosidad. Los otros soportes muestran isothermas del tipo II que empiezan a altas presiones relativas y contribuyen con una gran cantidad relativa de macroporos. El catalizador CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una gran cantidad de poros de diámetros intermedios.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-u}$ muestra gran número de poros de diámetros alrededor de los macroporos, mientras que el catalizador CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-am}$ muestra únicamente mesoporos después de la impregnación del metal activo. El análisis por DRX de los óxidos mixtos (no se presenta), muestra que los difractogramas se parecen a los de Al_2O_3 ya que predominan sus picos. Esto se debe a la buena dispersión de los óxidos de MgO , TiO_2 y ZrO_2 sobre la superficie de la alúmina o a la baja concentración de los mismos. El DRX de los catalizadores tiene el mismo comportamiento que el de los soportes y no proporciona información sobre la cristalización del metal activo, lo cual podría deberse al bajo contenido de Mo sobre un ASE grande o a una buena dispersión de los metales activos. En la Tabla 3 se muestran los resultados por FTIR de piridina y se observó que de 100°C a 200°C existe una caída de la acidez en todos los soportes debido a que a 200°C se elimina la mayoría de la piridina fisisorbida. Los resultados más confiables son los obtenidos a 400°C, temperatura a la cual sólo existe piridina quimisorbida. Se observa que en los casos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ la acidez es casi nula, lo que concuerda con los resultados reportados en la literatura(Rana y col., 2005) en donde se menciona que estos soportes tienen una naturaleza básica.

Tabla 3. Acidez en los soportes

Soportes	Acidez, $\mu\text{mol/g}$ de piridina		
	200°C	300°C	400°C
Al_2O_3	107	48	34
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	256	75	47
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	116	70	30
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	71	39	10

Los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores frescos y gastados indican que los catalizadores probablemente se desactivaron debido al depósito de metales y carbón en la boca del poro. Los poros del catalizador fresco se consideran cilíndricos mientras que los del

catalizador gastado, debido al depósito de metales se va bloqueando modificando su forma hasta obtener un poro en forma de "tintero"(ink-bottle) (Rana y col., 2005). Los sitios activos de MoS_2 se reducen drásticamente en los catalizadores usados debido al depósito de contaminantes y cristales, debido a que disminuye el ASE y el VP (Toulhoat y col., 1990; Smith y Wei, 1991; Eijsbouts, 1999; Takeuchi y col., 1985). En la Fig. 1 se presentan las isotermas de los catalizadores frescos $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-acs}$, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-am}$ y usados $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-acs-u}$, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-am-u}$ los cuales cuentan con diferentes tamaños de diámetro de poro (6.5 y 17.3nm respectivamente). En el caso de los catalizadores frescos los poros se consideran cilíndricos y en los catalizadores usados debido al depósito de metales y carbón se consideran en forma de "tintero"(ink-bottle), lo que aumenta el área de la histéresis debido a la dificultad de desorber el N_2 condensado dentro del poro, este aumentó en el área de la histéresis se considera como representativo de la desactivación por taponamiento del poro, por lo que se puede inferir que el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-acs}$ tiene una alta capacidad para retener metales (V, Ni) debido a que tienen 62% de poros de diámetro >50 nm evitando la desactivación del catalizador por taponamiento de la boca del poro.

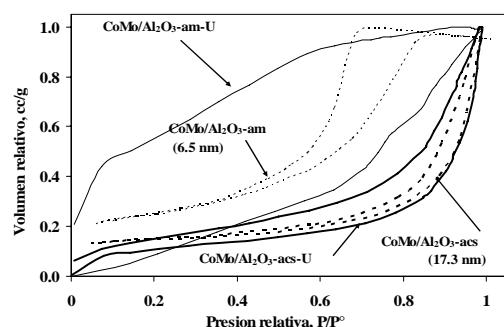


Fig. 1. Efecto del tamaño de poro en la forma de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno

El análisis cualitativo del contenido de metal y carbón depositado sobre la superficie del catalizador usado $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-acs-u}$ se realizó usando la técnica MEB-SDE y se muestra en la Fig. 2. Estos resultados se confirmaron realizando análisis puntuales cuantitativos de V sobre una zona radial del extrudado, mostrando un enriquecimiento de V y Ni en la periferia del catalizador.

En la Fig. 2a se observa una micrografía de la morfología de la parte radial del catalizador usado $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-acs-u}$, sobre esta superficie se realizó el análisis elemental global en donde se observan los componentes característicos del catalizador y además los metales provenientes de la carga que se retuvieron en la superficie del catalizador como son V, Ni y carbón (Fig. 2b). En la Fig. 2c se muestra la gráfica del perfil de línea a lo largo de cinco puntos tomando como base la imagen de la Fig. 2a y se observa que en los bordes del catalizador existe un mayor depósito V y carbón en comparación con el centro del catalizador usado. Estos resultados de MEB-SDE concuerdan con los resultados obtenidos por ad-des de N_2 ayudando a explicar y correlacionar el incremento del área de las isotermas en los catalizadores usados ya que al aumentar el depósito de contaminantes en los bordes del catalizador aumenta el área de la isoterma que indica la capacidad de retención de metales de los catalizadores y en consecuencia la vida del catalizador. La mayoría de las porfirinas metálicas están asociadas con las moléculas de asfaltenos y es posible que algunas moléculas de asfaltenos no se difundan dentro de los poros del catalizador.

3.2 Actividad catalítica

Los resultados de caracterización de los catalizadores frescos y usados generan información importante acerca del papel que juegan las propiedades texturales y químicas en el depósito de metales. En general las diferentes actividades como son

HDS, HDM, HDAs, y HDN disminuyen en los crudos pesados con el tiempo de corrida debido principalmente al depósito de metales y carbón sobre la superficie del catalizador que afecta al ASE, VP y DPP. En la Fig. 3 se muestra la HDM del crudo

Maya en función del tiempo de corrida y se reportan los tres catalizadores CoMo/Al₂O₃ con diferentes diámetros de poro (6.5, 12.9 y 17.3 nm).

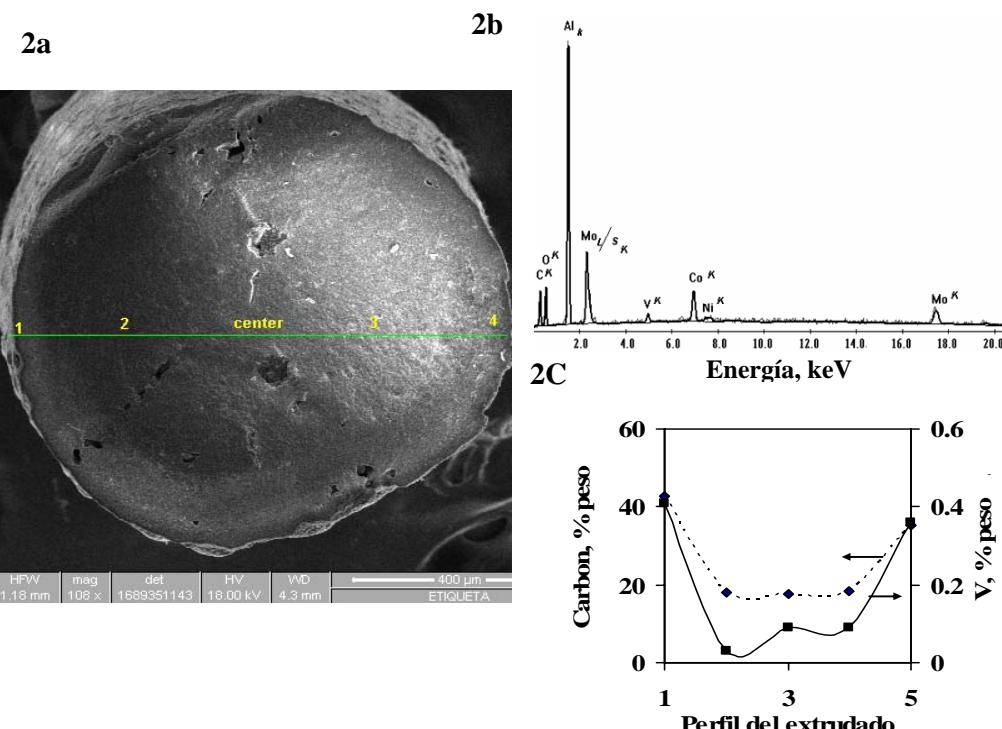


Fig. 2.Composición de los catalizadores usados analizados por MEB-SDE. a) Imagen de la superficie radial de un extrudado en donde se realizó el perfil de línea. b) Análisis elemental de los componentes del catalizador usado. c) Resultados del perfil de línea sobre la concentración de vanadio y carbón sobre el catalizador.

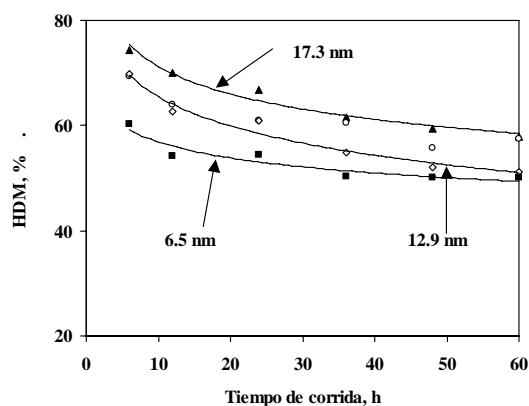


Fig. 3.Conversión de HDM en catalizadores de CoMo/Al₂O₃ con diferente DPP.

La actividad de HDM es mejor en el catalizador CoMo/γ-Al₂O₃-acs con un DPP de 17.3 nm con respecto al catalizador CoMo/γ-Al₂O₃-a con un DPP de 6.5 nm el cual muestra una HDM menor. Los datos del DPP y los resultados de MEB-SDE son congruentes a los resultados de HDM. Una actividad menor en el caso del catalizador CoMo/γ-Al₂O₃-am se debe también a que el 99% de la DVP se encuentra en el intervalo de 5-20 nm, a diferencia del catalizador CoMo/γ-Al₂O₃-acs que tiene el 62.5% de poros en el intervalo de 20-200 nm y el 5.0% en el intervalo de >200 nm. El efecto del DPP en las diferentes reacciones como

son HDS, HDM y HDAs después de 60 h de corrida se muestra en la Fig. 4. La actividad de HDM aumenta mientras la HDS disminuye cuando aumenta el DPP. La disminución de HDM podría deberse a la reducción del diámetro de poro provocado por la aglomeración de moléculas orgánicas complejas en los poros de diámetro pequeño. Sin embargo la HDS se comporta de manera contraria debido a que al aumentar el DPP la ASE disminuye provocando con esto que haya una menor cantidad de sitios activos que puedan reaccionar con las moléculas que contienen compuestos de azufre o de que el DPP sea tan grande que las moléculas se difundan fácilmente dentro del poro y no alcancen a reaccionar a diferencia de la reacción de HDM en donde los catalizadores deben ser de naturaleza macro-porosa. Por lo que la conversión de HDM está limitada en el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃-am debido al bloqueo de poros por la penetración de porfirinas o compuestos complejos de metal dentro de los poros, también se observa que la HDM así como la HDAs dependen de la estructura porosa del catalizador así como de la fase activa. En este sentido el comportamiento de HDS para los catalizadores de Al₂O₃ sigue esta tendencia CoMo/Al₂O₃-am > CoMo/Al₂O₃-u > CoMo/Al₂O₃-acs que puede deberse principalmente a la buena dispersión de la fase activa sobre la superficie del catalizador, la fase activa se encuentra en su fase sulfurada MoS₂ en donde los iones azufre de los bordes de la molécula reaccionan fácilmente dando como resultado la formación de vacancias anionicas de azufre (CUS) generando acidez tipo Lewis.

La formación de estas vacancias requiere de una buena dispersión de la fase activa, esto se observa claramente en el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃-am que presentan una mayor actividad de HDS que los otros dos catalizadores comprobándose que existe una alta formación y dispersión de vacancias aniónicas sobre la superficie del catalizador.

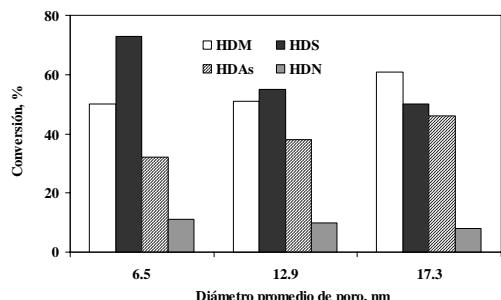


Fig. 4. Efecto del diámetro de poro en la conversión de HDT después de 60 h de corrida.

A diferencia de las actividades HDM y HDAs dependen de la porosidad del catalizador que pueden causar limitaciones difusionales de los complejos metaloides y de las moléculas de asfaltenos con un diámetro de poro alrededor de 10 nm.. El depósito metálico sobre la superficie de los catalizadores es mayor para los sulfuros de vanadio que para los cristalitos de Ni como se muestra en el análisis de energía dispersa. El crudo Maya contiene una cantidad significativa de asfaltenos que son responsables de la desactivación de los catalizadores por el depósito de metales. La caracterización de los catalizadores usados muestra que a un mayor DDP es también mayor el depósito de metales y carbón, y por lo tanto la estabilidad o la capacidad para retener metales es mejor. También se deduce que las fases depositadas de VxSx generan actividad autocatalítica en la superficie de los catalizadores (Ancheyta y col., 2005; Rana y col., 2005). Por lo tanto, el catalizador de HDM debe ser esencialmente de naturaleza macroporosa a diferencia del catalizador para HDS que no se ve afectada por la porosidad. En el caso de los soportes de óxidos mixtos, la distribución porosa es prácticamente la misma para todos, con excepción del soporte de Al₂O₃-ZrO₂ puesto que un alto porcentaje de sus poros se presenta en la región de microporos, mientras que en el resto de los soportes existe un porcentaje alto en la región de 5 a 25 nm. Se realizó una comparación sobre todo de las

propiedades texturales de diferentes óxidos mixtos, aunque definitivamente las propiedades ácidas juegan un papel importante en las reacciones de hidrotratamiento.

En la Fig. 5 se observa el comportamiento de los catalizadores CoMo en diferentes soportes con respecto a la reacción de HDM y el tiempo de corrida y se observa que a mayor Los soportes de naturaleza básica ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) son ligeramente más selectivos y estables en las reacciones de hidrogenólisis sobre todo en HDM a diferencia del catalizador soportado en $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ de naturaleza ácida. Este comportamiento se debe principalmente al poco contenido (7.2, 9.2 y 9.0) de MgO , ZrO_2 y TiO_2 respectivamente incorporado dentro del soporte de Al_2O_3 como se muestra en la Fig. 5. Los catalizadores que contienen TiO_2 muestran una alta actividad inicial generada por la naturaleza ácida del soporte. Las desventajas de utilizar soportes de naturaleza básica para procesar crudos pesados es la baja actividad de hidrogenación, la cual es igualmente importante para la reacción de HDM. Los efectos del área superficial específica, el diámetro de poro o el volumen de poro en la desactivación de los catalizadores ya se han reportado en la literatura (Fukase y Akashah, 2004; Tanaka y col., 2003; Fleisher, 1963). Los catalizadores para procesar crudos pesados se podrían diseñar considerando compuestos de peso molecular alto y optimizar las variables de preparación del soporte. Sin embargo, obtener catalizadores con poros grandes no es fácil ya que la porosidad aumenta mientras que la resistencia a la fractura del catalizador disminuye.

Conclusiones

Los efectos de la distribución porosa y el diámetro promedio de poro en la preparación del soporte aparentemente controlan la actividad catalítica de las reacciones de HDM y HDAs de los crudos

pesados, a diferencia de la actividad de HDS que puede depender de una buena dispersión metálica sobre la superficie del catalizador y de la interacción de la fase activa con las propiedades ácidas del soporte.

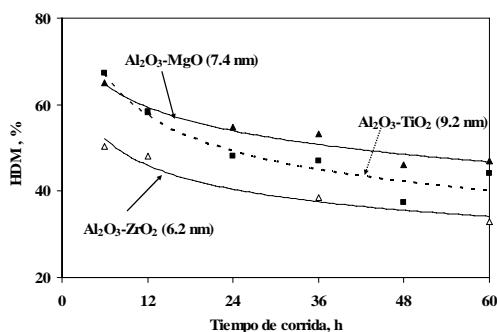


Fig. 5. Efecto de la composición del soporte y DPP en la reacción de HDS

Referencias

- Ancheyta, J., Rana, M.S. y Furimsky, E. (2005). Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial. *Catalysis Today* 109,3-15.
- Caloch, B., Rana, M.S. y Ancheyta, J. (2005). Improved hydrogenolysis (C-S, C-M) function with basic supported hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today* 98,91-98.
- Eijsbouts, S. (1999). Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management. *Studies in Surface Science and Catalysis* 127, 21.
- Fleischer, EB. (1963).The structure of Nickel Etioporphyrin-I. *Journal of the American Chemical Society* 85, 146.
- Fukase, S. y Akashah, S. (2004). *Hydrocarbon Asia*, March/April, 24.
- Furimsky, E., y Massoth, F.E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today* 52, 381-495.
- Gosselink, J.W. (1998). Sulfide catalyst in refineries. *Catalysis Technology* 2(2), 127.

- MacZura, G., Goodboy, K.P. y Koenig, J.J. (1968). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 218.
- Maity, S.K., Ancheyta, J. y Rana, M.S. (2005). Support Effects on Hydroprocessing of Maya Heavy Crude. *Energy & Fuel* 19,343-347.
- Marafi, M. y Stanislaus, A. (1997). Effect of initial coking on hydrotreating catalyst functionalities and properties. *Applied Catalysis A* 159, 259-267.
- Okamoto, Y., Breyssse, M., Murali Dhar, G. y Song, C. (2003). Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels. *Catalysis Today* 86, 1-3.
- Rana, M.S. Ancheyta, J., Maity, S.K. y Rayo, P. (2005). Characteristics of Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today* 104, 86-93.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S. K. y Rayo, P. (2005). Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO_2 incorporation in Al_2O_3 . *Catalysis Today* 109, 61-68.
- Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P. y Maity, S. K. (2004). Effect of alumina preparation on hydrodemetallization and hydrodesulfurization of Maya crude. *Catalysis Today* 98, 151-160.
- Rana, M.S., Huidobro, M.L., Ancheyta, J. y Gómez, M.T., (2005). Effect of support composition on hydrogenolysis of thiophene and Maya crude. *Catalysis Today* 346, 107-108.
- Smith, B.J. y Wei, J. (1991). Deactivation in catalytic hydrodemetallation III. Random-Spheres Catalyst Models. *Journal of Catalysis* 132, 41-57.
- Takeuchi, C., Asaoka, S., Nakata, Shin-ichi, y Shiroto, Y. (1985). Characteristics of residue hydrodemetallation catalysts. *American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry* 30(1), 96-107.
- Tanaka, R., Hunt, J. E., Winans, R. E., Thiagarajan, P., Sato, S. y Takanohashi, T. (2003). Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-Angle Neutron Scattering, *Energy & Fuels* 17, 127-134.
- Toulhoat, H., Szymanski, R. y Plumail, J.C. (1990). Interrelations between initial pore structure, morphology and distribution of accumulated deposits, and lifetimes of hydrodemetallisation catalysts. *Catalysis Today* 7,5 31-568.
- Turaga, U.T. y Song, C. (2003). MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil. *Catalysis Today* 86, 129-140.