



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Empleo de un catalizador usado de FCC como soporte de catalizadores NiMoP para el hidroprocesado de aceite de ciclo ligero (LCO) en la primera etapa de la estrategia de hidrotratamiento-hidrocraqueo en dos etapas

Autor:
Unai Ochoa de Eribe Casas
Directora:
Alazne Gutiérrez Lorenzo

© 2019, Unai Ochoa de Eribe Casas

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. VALORIZACIÓN DE LCO, SITUACIÓN ACTUAL Y PERSPECTIVAS.....	1
1.2. ESCENARIO MUNDIAL DE LOS COMBUSTIBLES DE AUTOMOCIÓN	2
1.3. HIDROPROCESADO	4
1.3.1. Características del hidrogenado.....	4
1.3.1.1. Hidrotratamiento (HT).....	5
1.3.1.2. Hidrocraqueo (HC).....	8
1.3.1.3. Reacciones secundarias	9
1.3.2. Procesos comerciales.....	11
1.3.2.1. HYVAHL-S.....	11
1.3.2.2. HYCON	12
1.3.2.3. H-Oil.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	17
3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	17
3.3. ALIMENTACIÓN (LCO)	19
3.4. EQUIPO DE REACCIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.4.1. Descripción del equipo experimental.....	20
3.4.2. Procedimiento experimental.....	22
3.5. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN...	23
3.5.1. Producto líquido	24
3.5.1.1. Destilación simulada	24
3.5.1.2. Composición de los productos líquidos.....	24
3.5.1.3. Contenido de azufre.....	26
3.5.2. Coque	29
4. RESULTADOS	31
4.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES	31
4.2. HIDROPROCESADO DE LCO.....	39
4.2.1. Hidrodesulfuración.....	42
4.2.2. Hidrodesaromatización.....	43
4.3. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.....	45
5. CONCLUSIONES.....	49

6. BIBLIOGRAFIA 50

1. INTRODUCCIÓN

1.1. VALORIZACIÓN DE LCO, SITUACIÓN ACTUAL Y PERSPECTIVAS

En el actual escenario socio-económico mundial, la necesidad de satisfacer la demanda energética de los países desarrollados junto con la creciente demanda por parte de los países en vías de desarrollo es un asunto político de gran interés. A este hecho se une, además, la legislación medioambiental, que cada día es más severa y que limita, en términos de contenido de azufre, nitrógeno, aromáticos y olefinas la composición de los combustibles (Q. Guan y cols., 2016). Esta situación junto con el agotamiento de los combustibles fósiles convencionales (petróleo y gas), ha provocado que el uso de fuentes de energía alternativas sea un asunto en auge. La industria petroquímica se está adaptando progresivamente a una materia prima cada vez más pesada y barata debido al agotamiento de la materia prima más ligera y más cara. Por ello tiene que adaptar tanto a medio como a largo plazo, sus plantas de procesamiento, para poder tratar crudos no convencionales (petróleo pesado, petróleo extra pesado y arenas bituminosas) además de contemplar la incorporación de forma progresiva de materias primas menos convencionales, como biomasa (Á. Ibarra y cols., 2016; L. Gueudré y cols., 2017) y residuos de la sociedad de consumo, tales como plásticos y neumáticos (I. Hita y cols., 2016; P. Lovás y cols., 2017) para la obtención de combustibles y materias primas utilizables en la industria petroquímica.

Actualmente, las refinerías están realizando un enorme esfuerzo tecnológico en desarrollo industrial para intensificar la valorización del petróleo, mediante reformas en las unidades de proceso ya instaladas y amortizadas con el fin de co-alimentar a las mismas corrientes secundarias no convencionales. Debido a su gran capacidad y versatilidad, las unidades de craqueo catalítico (FCC) despiertan un gran interés para la co-alimentación de este tipo de corrientes (Á. Ibarra y cols., 2016; L. Gueudré y cols., 2017; M. Al-Sabawi y cols., 2012; SH Ng y cols., 2015). Sin embargo, dentro del esquema de una refinería convencional, las unidades de hidropesado poseen mejores perspectivas para el procesado de las mismas (M. Al-Sabawi y cols., 2012), a pesar de las diversas limitaciones con las que cuenta este proceso, como puede ser la alta desactivación del catalizador (J.W. Thybaut y cols., 2016).

Entre las corrientes de refinería susceptibles de ser sometidas a un proceso de valorización, el aceite cíclico ligero (LCO) despierta gran interés ya que su conversión en combustibles de automoción provee un gran beneficio económico. El LCO se produce en las unidades de FCC con un alto rendimiento (15 – 20 %) pero su composición, con alto contenido de aromáticos (75 – 90 m%) y azufre (0.2 - 1.5 m%) así como bajo número de cetano (CN 15 - 25), limita su adición al pool de diesel comercial (G.N. Yun y cols., 2014). El LCO se puede valorizar mediante craqueo (W.R. Gilbert y cols., 2011; D. Del Rio y cols., 2013) así como mediante hidropesado (N. Azizi y cols., 2013; C. Peng y cols., 2016), siendo esta última vía la ruta más efectiva y versátil para alcanzar los valores exigidos de contenido de azufre (hidrodesulfuración) y aromáticos (hidrodesaromatización) en los combustibles comerciales de automoción, es decir, gasolina y diesel. Aunque los catalizadores basados en metales nobles son muy activos tanto para las reacciones de hidrodesulfuración como para las reacciones de apertura de anillo implicadas en el hidrocraqueo de LCO; estos sufren una rápida desactivación causada por el envenenamiento por azufre y deposición de coque (A. Gutiérrez y cols., 2011; P. Castaño y cols., 2012). En consecuencia, la estrategia más

apropiada para la valorización de LCO y de otras corrientes residuales consiste en el hidroprocesado de las mismas mediante una estrategia en dos etapas (I. Hita y cols., 2015): i) una primera etapa de hidrotratamiento, proceso en el que se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, es decir, la eliminación de enlaces C = C y C - X (donde X = C, S, N, metales ...), utilizando catalizadores de bajo coste basados en metales de transición (Co, Ni, Mo, W) (N. Azizi y cols., 2013; P. Betancourt y cols., 2013), y ii) una segunda etapa de hidrocraqueo, usando condiciones más severas y catalizadores basados en metales nobles con soportes ácidos, que son capaces de lograr altos rendimientos de desaromatización mediante la aperturas del anillo (A. Galadima y cols., 2016). Estos catalizadores muestran una desactivación moderada cuando se utilizan en el hidrocraqueo de corrientes provenientes de la primera etapa de hidrotratamiento, ya que contienen un bajo contenido de azufre y compuestos poliaromáticos (I. Hita y cols., 2015).

1.2. ESCENARIO MUNDIAL DE LOS COMBUSTIBLES DE AUTOMOCIÓN

El consumo mundial de barriles de petróleo, ha crecido desde la segunda mitad de los años 80. Esta evolución, la cual se refleja en la Figura 1, muestra una tendencia positiva que se debe principalmente al consumo de los países desarrollados y a los asiáticos. La causa principal del aumento se debe a que es una fuente de energía versátil y fácil de almacenar. De hecho, lo utiliza un 95% del sector del transporte y es utilizado tanto en la fabricación y uso de maquinaria como para fertilizantes y plaguicidas.

Con miras al futuro, se estima que para el año 2025 la demanda será de 120 millones de barriles al día y, a día de hoy, ya existen dificultades para que la oferta iguale a la demanda actual. Como puede verse en la Figura 1, la demanda de barriles de petróleo aumenta cada año hasta el punto de que en determinados años el suministro de barriles no llegó a satisfacer dicha demanda. Por ello, es necesaria la investigación y desarrollo de nuevas técnicas que permitan el máximo aprovechamiento en la transformación del petróleo.

Además de esto, la calidad de los combustibles es un aspecto a tener en cuenta en la industria del refino. En la pasada década, esta industria realizó grandes esfuerzos para reducir los niveles de azufre en los combustibles de automoción, invirtiendo miles de millones de euros en nuevas unidades, rediseños y expansiones para cumplir las nuevas leyes sobre azufre y emisiones (Nichols, 2016). Estas inversiones también promueven, además, la reducción de CO, NOx, hidrocarburos (HC) y materia particulada (MP) tanto en vehículos diesel como de gasolina. Por lo tanto, las nuevas tecnologías están moviendo a la industria del refino hacia un mundo con bajo contenido de azufre, donde la legislación está actuando como catalizador para proyectos de combustibles limpios que, a su vez, dan lugar a combustibles de automoción de mayor calidad.

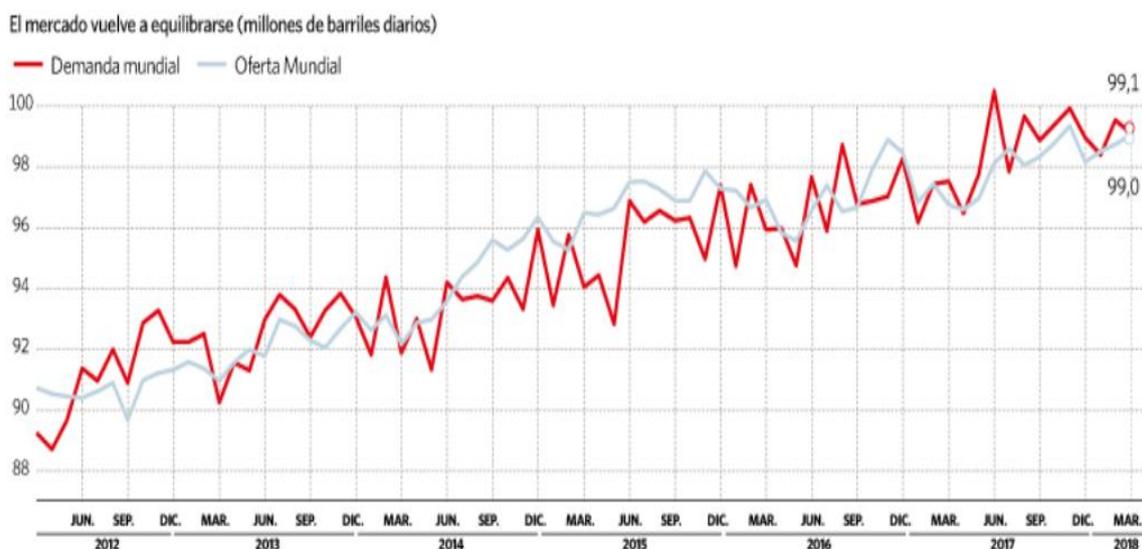


Figura 1. Datos de mercado de petróleo en barriles. (Fuente: Agencia Internacional de Energía).

Muchas refinerías en el mundo han adoptado las normas europeas de calidad de combustibles, ya que Europa se ha convertido en el líder sobre legislación para combustibles de automoción con bajo contenido de azufre. En las Tabla 1 y Tabla 2 se muestran las normas europeas Euro 4, Euro 5 y Euro 6 de emisiones para vehículos de pasajeros.

Tabla 1. Normas de emisiones europeas para vehículos de pasajeros (gasolina).

	CO (g km ⁻¹)	HC (g km ⁻¹)	NOx (g km ⁻¹)	MP (g km ⁻¹)
Euro 4	1,0	0,10	0,08	—
Euro 5	1,0	0,10	0,06	—
Euro 6	1,0	0,10	0,06	0,005

Tabla 2. Normas de emisiones europeas para vehículos de pasajeros (diesel).

	CO (g km ⁻¹)	HC (g km ⁻¹)	NOx (g km ⁻¹)	MP (g km ⁻¹)
Euro 4	0,50	0,30	0,25	0,025
Euro 5	0,50	0,23	0,18	0,005
Euro 6	0,50	0,17	0,08	0,005

Muchos países en el mundo ya fabrican combustibles de automoción que cumplen las especificaciones Euro 4, tal y como se muestra en la Figura 2.

- Hidrotratamiento (HT): se considera como el proceso para llevar a cabo reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, es decir, la eliminación de enlaces $C=C$ y $C-X$, donde $X = C, S, N$, metales, entre otros. Los diferentes heteroátomos dan lugar a procesos diseñados específicamente para eliminar ese tipo de enlace: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesmetalización (HDM) e hidrodesnitrificación (HDN).
- Hidrocraqueo (HC): se considera como el proceso para llevar a cabo reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis y craqueo. De acuerdo a la conversión deseada, se pueden distinguir dos tipos de sub-procesos: hidrocraqueo suave (mild hydrocracking, MHC) e hidrocraqueo severo (SHC).

La Figura 3 muestra las condiciones de proceso necesarias para cada uno de los procesos anteriormente mencionados. HT se lleva a cabo con temperaturas de hasta 400 °C y una presión de 50-200 bar, mientras que para esa misma temperatura (400 °C) la presión de operación para un proceso HC está en un rango de 200-320 bar.

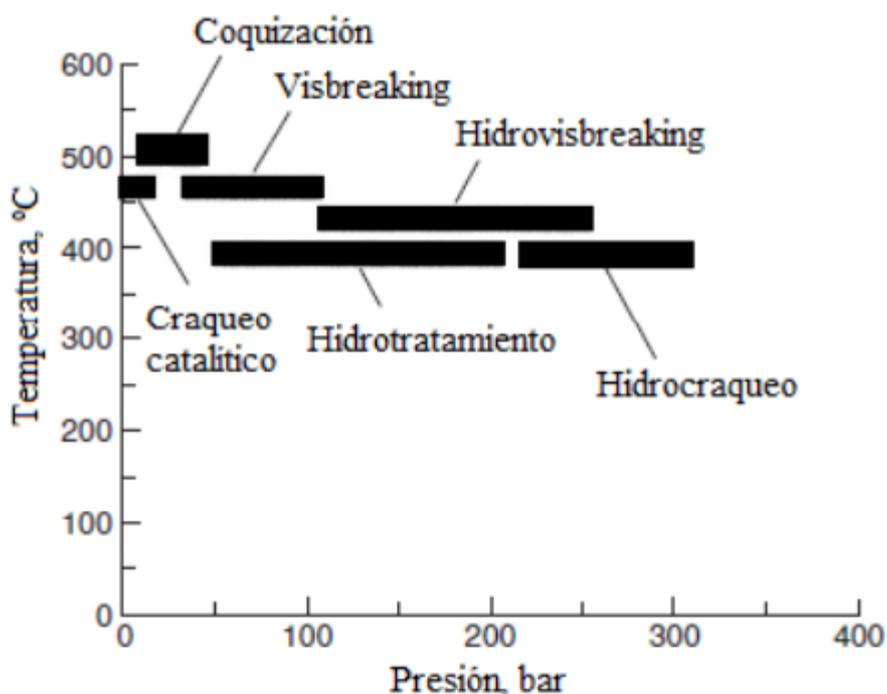


Figura 3. Condiciones de operación para distintos procesos de hidroprocesado (Speight, 2007).

1.3.1.1. Hidrotratamiento (HT)

En el proceso de hidrotratamiento intervienen dos tipos de reacciones: hidrogenación e hidrogenólisis. En la hidrogenación los hidrocarburos se saturan rompiéndose los enlaces π de carbono presente en las olefinas y aromáticos. Estas reacciones suelen ser reversibles y exotérmicas. La hidrogenación de olefinas es una reacción relativamente rápida y puede llevarse a cabo incluso a presión atmosférica, disminuyendo su velocidad al aumentar el peso molecular de las mismas (Uchytíl y cols., 1980). La hidrogenación de aromáticos, por el contrario, necesita presiones de hidrógeno mucho mayores para lograr la saturación, debido a que los electrones π son mucho más

estables. El número de anillos aromáticos tiene una gran importancia, ya que el aumento de estos anillos provoca una mayor hidrogenación (Sapre y Gates, 1981).

En la hidrogenólisis lo más característico es la rotura de enlaces σ de C-X, siendo X = C, S, N, O o un metal, con la ayuda de hidrógeno. Las principales reacciones en la hidrogenólisis son la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrificación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesmetalización (HDM) y la hidrodesoxigenación (HDO). Las HDS, HDN, HDA y HDM son especialmente importantes para las corrientes derivadas del petróleo, mientras que la HDO es más interesante para corrientes derivadas de la biomasa.

En la HDS existen dos alternativas diferentes: hidrogenólisis e hidrogenación o hidrogenación e hidrogenólisis (Klimova y cols., 2013; Solís y cols., 2006; Valencia y Klimova, 2012; Peña y cols., 2014). La primera ruta se denomina desulfuración “directa” (DDS), mientras que la segunda es la ruta “indirecta”. En la Figura 4 se observan las dos rutas posibles para la eliminación del azufre en un proceso de desulfuración, como es el dibenzotiofeno (DBT). La ruta elegida dependerá en gran medida por las condiciones de la reacción y el catalizador utilizado.

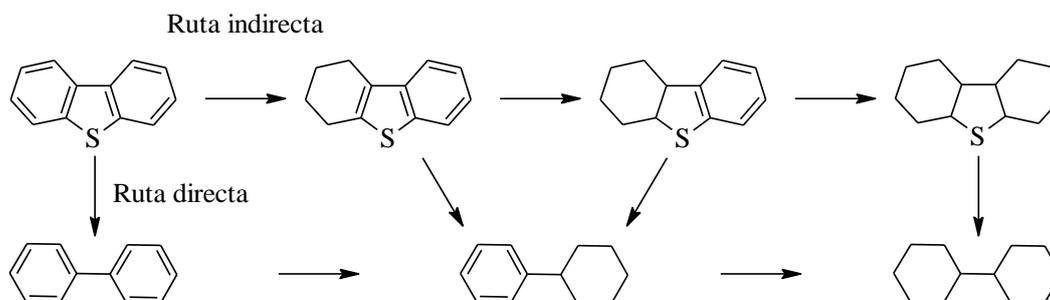


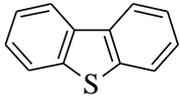
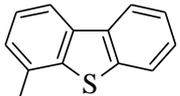
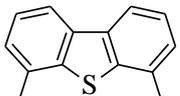
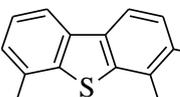
Figura 4. Rutas de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Es importante destacar, la velocidad de hidrodesulfuración que depende en su mayoría por las condiciones moleculares y del tipo de enlace C-S. Por ejemplo, los grupos metilo o bencilo pueden generar un decrecimiento de velocidad de hidrodesulfuración (Song y Ma, 2003). La Tabla 3 muestra las velocidades relativas de hidrodesulfuración de diferentes moléculas conteniendo azufre, representativas del combustible diesel. Esta reactividad se puede ordenar de la siguiente manera: tiofeno (T) > tiofeno alquilado > benzotiofeno (BT) > BT alquilado > dibenzotiofeno (DBT) y DBT alquilado sin sustituyentes en las posiciones 4 ó 6 > DBT alquilado con sustituyentes en las posiciones 4 ó 6 > DBT alquilado con sustituyentes en las posiciones 4 y 6 (4,6-DMDBT) (Song, 2003).

El nitrógeno en los combustibles se puede encontrar en forma de benzotiazol (BTZ), que también puede contener azufre. Como el nitrógeno está unido a la molécula por tres enlaces, antes de que se pueda eliminar el nitrógeno, el anillo aromático debe saturarse y abrirse mediante hidrogenólisis (Robinson y Dolbear, 2006). En contraste con la HDS, que puede no necesitar la hidrogenación completa del anillo de S, la HDN ocurre generalmente mediante hidrogenación del anillo de N, como se muestra en la Figura 5 para una molécula de BTZ. Bajo condiciones de HDN, la saturación del anillo aromático está un poco más favorecida termodinámicamente que la saturación del anillo de N, pero el anillo de N siempre se hidrogena primero debido a factores cinéticos

(Topsoe y cols., 1996). De esa forma, la eliminación del S y del N en el BTZ tiene lugar a través de una amina intermedia, liberando H_2S y NH_3 como subproductos.

Tabla 3. Velocidades relativas de HDS de diferentes moléculas con S (Robinson y Dolbear, 2006)

Molécula	Compuesto	Vel. relativa
	Dibenzotiofeno	30
	Metildibenzotiofeno	5
	Dimetildibenzotiofeno	1
	Trimetildibenzotiofeno	1

La HDA consiste fundamentalmente en la hidrogenación de un anillo aromático para formar bien naftenos o productos más ligeros derivados de posterior hidrogenación y/o craqueo de esos anillos, tales como n-alcenos (Göhlich y cols., 2011). La reactividad de compuestos con tres y dos anillos aromáticos es mayor que la de los monoaromáticos (Vradman y cols., 2003). La Figura 6 muestra un ejemplo sencillo de hidrogenación del anillo aromático y posterior craqueo. Los dobles enlaces del tolueno se hidrogenan secuencialmente para dar lugar a la formación de metildiclohexano, que sufrirá luego una escisión de la cadena alifática para formar ciclohexano y metano como productos. Dependiendo del tipo de materia prima, la presión parcial de hidrógeno puede variar tanto como un 40% vol. para reducir el contenido aromático al 10% vol. (Gary y cols., 2007).

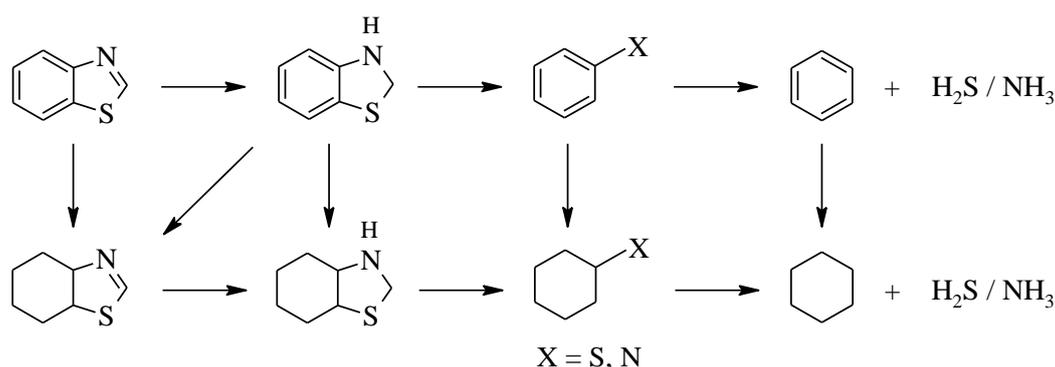


Figura 5. Esquema cinético de la hidrodesnitricación del dibenzotiazol.

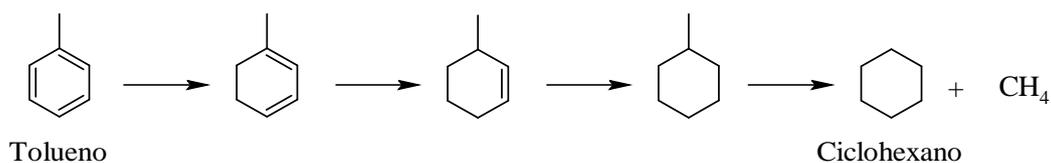


Figura 6. Esquema de la hidrodesaromatización de tolueno.

1.3.1.2. Hidrocraqueo (HC)

En este proceso se producen también las reacciones mostradas para el HT sumando una última etapa, el craqueo de los hidrocarburos. Por eso el HC necesita un catalizador fuertemente ácido y una función metálica para el HT, es decir, un catalizador bifuncional (Speight, 2011). La Figura 7 muestra el mecanismo de transformación de moléculas (parafinas y naftaleno) representativas de un diesel y que sufren craqueo alifático, apertura del anillo, o desalquilación.

El catalizador bifuncional determina que hay dos tipos de reacciones (Regali y cols., 2013; 2014): unas son producidas en los centros metálicos y otras en los centros ácidos. En el craqueo de parafinas (Figura 7a) la Etapa 1 implica la adsorción de una parafina sobre el centro metálico, seguido por la deshidrogenación para formar una olefina. En la Etapa 2, la protonación de la olefina en el centro ácido y la formación de un ión carbenio. La Etapa 3 implica el reordenamiento de este ión carbenio para estabilizar las cargas, normalmente por isomerización. La Etapa 4 necesita una escisión β del ión dando una olefina y un ión carbenio más pequeño. La olefina puede sufrir un posterior craqueo en un centro ácido o reaccionar con hidrógeno en un centro metálico para formar una isoparafina saturada (Etapa 5). El ión carbenio de la Etapa 4 puede también convertirse en una parafina por desprotonación (Etapa 6). En el caso del naftaleno (Ardakani y Smith, 2011) (Figura 7b), en primer lugar, este se hidrogena a tetralina, y luego el intermedio hidrogenado migra a centros ácidos donde tiene lugar una posterior hidrogenación, isomerización y apertura del anillo saturado y desalquilación.

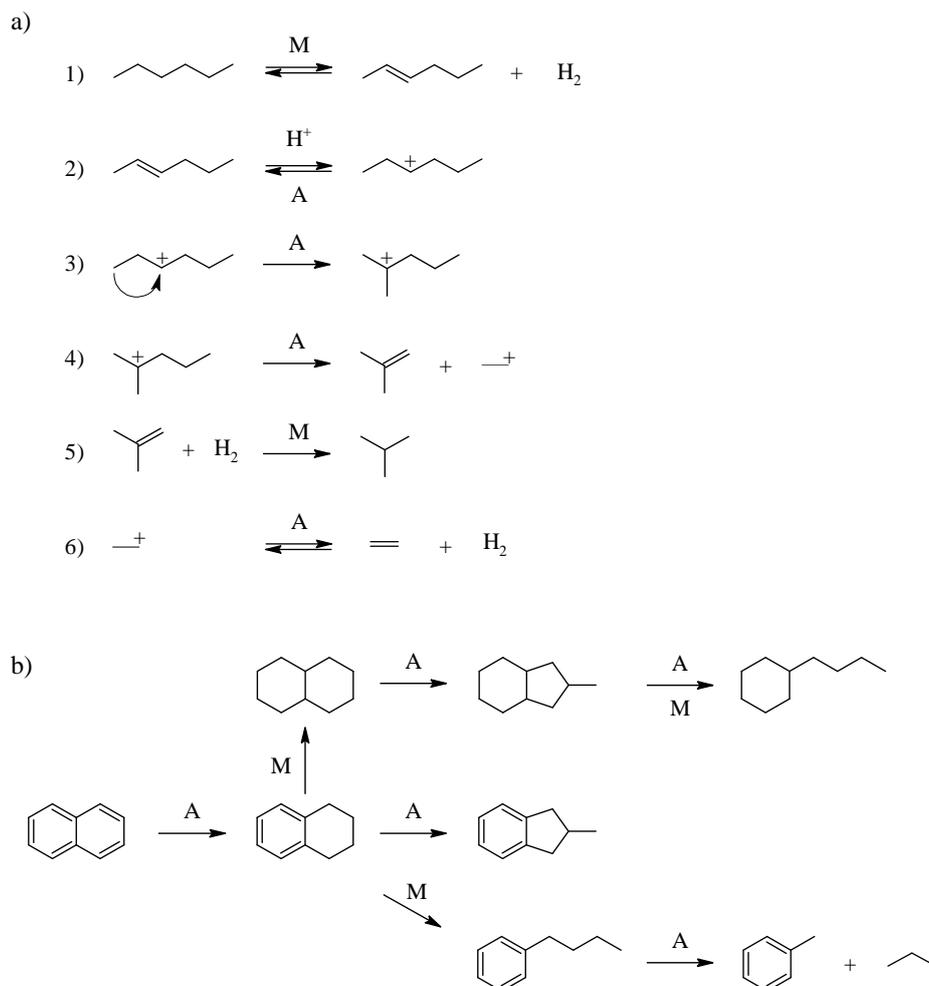


Figura 7. Ejemplos de a) craqueo alifático, b) reacciones de apertura de anillo y desalquilación.

1.3.1.3. Reacciones secundarias

Hay varias reacciones paralelas en el HT e HC, entre las cuales las más importantes son la recombinación de productos, el envenenamiento catalítico (con NH_3 o H_2S) y la formación de coque. La recombinación consiste en que las olefinas reaccionan con H_2S para formar mercaptanos. Una estrategia habitual para eliminar mercaptanos es poner una capa de catalizador de hidrotratamiento o un lecho adsorbente adicional selectivo para mercaptanos. El envenenamiento del catalizador tiene lugar cuando impurezas de la alimentación (normalmente con S y/o N) bloquean o modifican la naturaleza de la fase metálica o ácida del catalizador, y también debido a la formación de determinados productos pesados como hidrocarburos insaturados (Castaño y cols, 2012; Ibáñez y cols., 2012).

La formación de coque durante el HC e HT de alimentaciones pesadas se debe a la deposición de las moléculas más pesadas o debido a la formación de hidrocarburos inactivos sobre los centros ácidos o metálicos. El término coque incluye todos los materiales carbonosos que permanecen adsorbidos en el catalizador. La fórmula general para el coque es $(\text{CH}_x)_n$, donde el valor "x" es aproximadamente 2 para coque poco desarrollado y próximo a 0 para coque muy evolucionado o coque condensado. La deposición de coque está influenciada también por diferentes propiedades del

catalizador como: (i) la estructura porosa, (ii) la acidez total, y (iii) la fuerza ácida de los centros (Castaño y cols., 2012). Mientras que la acidez total es beneficiosa en términos de hidrocrqueo, provoca también más desactivación y con más rapidez, debido a reacciones de polimerización y condensación aromática.

En la Figura 8 se muestra un esquema simplificado de la formación de coque, propuesto por Cerqueira y cols. (2008). Como se observa, la formación de coque tiene lugar con varias reacciones consecutivas de diversa complejidad dependiendo de la molécula del reactivo. Los alcanos sufren reacciones de craqueo y posterior transferencia de hidrógeno (HT) para formar olefinas. Luego, se oligomerizan en naftenos que sufren reacciones de HT para dar aromáticos, que se convierten en coque soluble. Este coque soluble queda atrapado en la estructura porosa y se convierte en coque insoluble mediante combinaciones de reacciones mencionadas anteriormente.

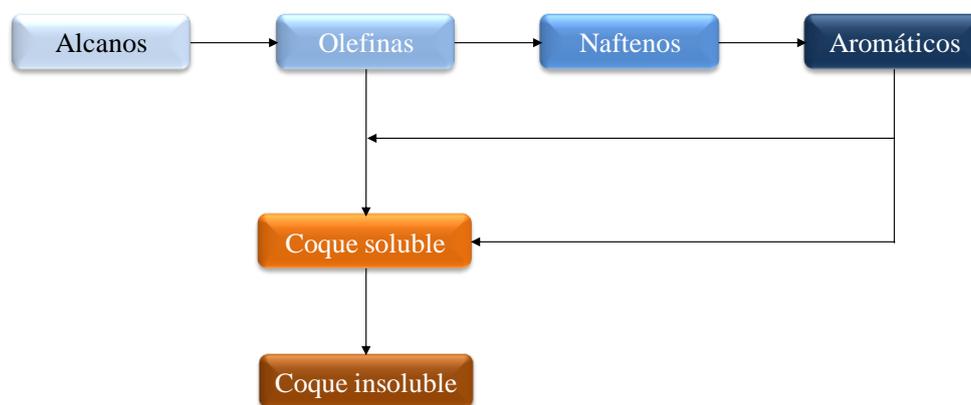


Figura 8. Ejemplo de mecanismo de formación de coque de varias moléculas de reactivos (Cerqueira y cols. 2008).

Un ejemplo de la formación de coque de una molécula aromática se muestra en la Figura 9. Dos aromáticos pueden reaccionar, y tras una etapa de alquilación, se acoplan deshidirogenándose y creando un anillo de ciclopentano. Este anillo se convierte en una molécula de antraceno (mediante isomerización y reacciones de transferencia de hidrógeno), que se va transformando en compuestos más pesados, denominados hidrocarburos aromáticos pesados polinucleares (HPNA) (Gruia, 2006). Un mecanismo de formación de coque similar fue propuesto por Guisnet y Magnoux (2001).

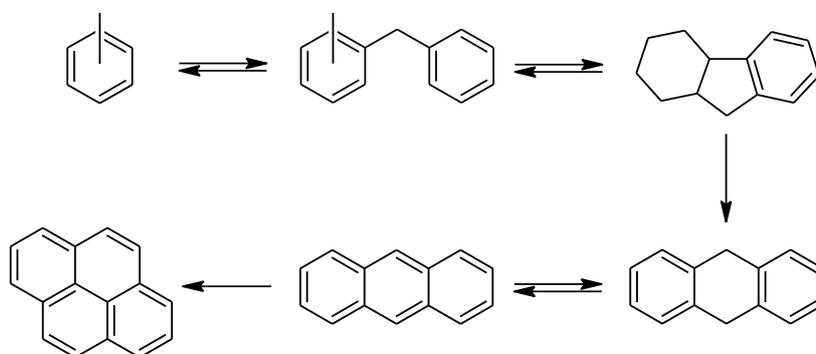


Figura 9. Ejemplo de reacciones de formación de coque de aromáticos.

Otra fuente de desactivación catalítica en HT e HC es la sinterización (Moulijn y cols., 2001), que tiene lugar como consecuencia de las elevadas temperaturas empleadas. No obstante, la causa más frecuente de desactivación es la deposición de coque, que es la razón por la que se va subiendo la temperatura del reactor con el tiempo para mantener la actividad del catalizador. Aunque, al ir aumentando la temperatura las velocidades de formación de coque y de sinterización también aumentan y la vida del catalizador disminuye.

1.3.2. Procesos comerciales.

El hidroprocesado es la combinación de las técnicas de HT e HC, y su aplicación industrial, para la obtención de gasolina y destilados medios competitivos comercialmente, a partir de alimentaciones pesadas y/o de baja calidad está muy extendida.

En este apartado se presentan diferentes procesos comerciales ya implantados o en desarrollo que se han considerado más atractivos en función de los objetivos del trabajo.

1.3.2.1. HYVAHL-S.

Los procesos que utilizan un reactor de lecho fijo tienen como principal problema el del envenenamiento del catalizador con el tiempo, para lo que se utilizan reactores de “guardia”, con el objetivo de minimizar la deposición de metales y de coque en los reactores de flujo descendente (Rana y cols., 2007).

Como ejemplo de proceso altamente eficiente de estas características se encuentra el proceso HYVAHL-S de IFP (Institut Français du Pétrole). En este proceso se utilizan alimentaciones de residuo tanto atmosférico (RA) como de vacío (RV), para convertirlas en nafta destilados medios respectivamente. Esta especialmente diseñado para alimentaciones con una elevada concentración de asfaltenos, maltenos y metales que limitan el funcionamiento del catalizador.

En la última década IFP ha añadido al proceso original un sistema con un reactor de guardia funcionando en “by-pass”. Este añadido permite que durante el funcionamiento en condiciones severas de presión y temperatura y con cortos tiempos de contacto, si el catalizador se desactiva demasiado o bien se produce una caída de presión demasiado elevada, el otro reactor cambie inmediatamente de lugar. Esto impide la pérdida de producto y permite el funcionamiento de la misma unidad de reactores durante ciclos de un año entero (Morel y cols., 1997; Rana y cols., 2007). Un diagrama simplificado del proceso se presenta en la Figura 10.

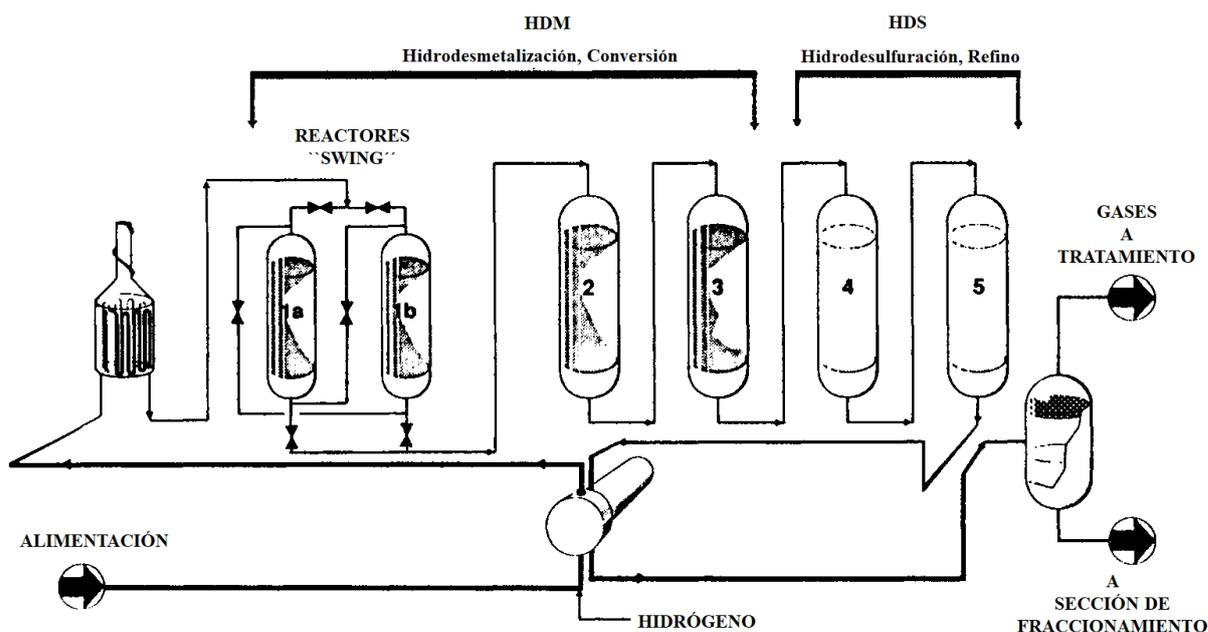


Figura 10. Proceso de lecho fijo HYVAHL-S con reactores swing (Morel y cols., 1997).

Al inicio se mezclan la alimentación y el gas rico en hidrógeno y se precalientan antes de entrar al reactor de guardia. En este primer reactor (1a-b) se eliminan más del 50 % de los metales. Después la mezcla avanza por otros dos reactores de HDM (2 y 3) en los que se siguen eliminando y convirtiendo las especies más pesadas de esta. Los dos últimos reactores de la cadena forman la sección de HDS en la que la mayoría del azufre, el nitrógeno y los metales restantes son eliminados. Por último el producto entra a un separador en el que se separan la corriente de gases y la fase líquida, que avanza a una sección de fraccionamiento convencional donde se separará en nafta, destilados medios y fracciones más pesadas (Speight, 2006).

La utilización de reactores de lecho fijo presenta un buen rendimiento de proceso, sin necesidad de llevar las condiciones a la región más severa. Sin embargo tienen la limitación de la rápida desactivación sufrida por sus catalizadores. Este inconveniente se suele abordar con una sustitución frecuente del catalizador o con el aumento del número de lechos en serie, lo que es útil pero termina por ser poco atractivo económicamente (Marafi y cols., 2017).

1.3.2.2. HYCON

Otro proceso que tuvo su primera instalación industrial en la refinería de Shell en Pernis (Holanda) en 1989, es el proceso HYCON. Este proceso se utiliza para transformar alimentaciones en el rango de los residuos convencionales, aceites pesados y bitumen derivado de arenas bituminosas, en destilados atmosféricos y de vacío y un residuo de bajo contenido en azufre. Estos productos podrán después alimentarse a una unidad de FCC o de hidrocrqueo.

En la Figura 11 se presenta un diagrama simplificado del proceso, el cual consta de unos reactores, sistema de manipulación del catalizador y una sección de tratamiento.

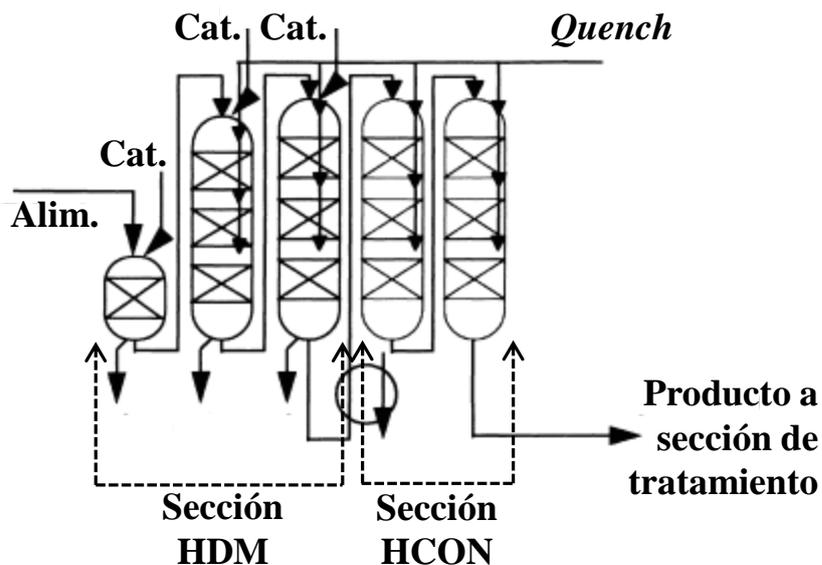


Figura 11. Diagrama simplificado del proceso HYCON de Shell (Scheffer y cols., 1998).

El sistema de reactores trabaja a altas presiones y temperaturas relativamente elevadas. Los tres primeros reactores forman la sección de hidrodesmetalización (HDM), siendo estos reactores de tipo “bunker”. Los dos siguientes son reactores de lecho fijo que aportan las funciones de desulfuración y conversión, formando la sección denominada de hidroconversión (HCON). Los catalizadores utilizados en cada sección han sido desarrollados por SIOP (Shell International Oil Products).

El reactor tipo “bunker” es un sistema de reactores de lecho móvil en los que el catalizador y el residuo siguen un flujo en paralelo, el catalizador fresco entra por la parte superior del reactor mientras que el catalizador gastado sale por la parte inferior. El catalizador sigue un ciclo de sustitución regulado para permitir el funcionamiento total de la planta a lo largo de al menos un año, lo que depende del contenido de metales en la alimentación (Rana y cols., 2007).

1.3.2.3. H-Oil.

En los casos en los que la elevada concentración de contaminantes de la alimentación no permite trabajar con reactores de lecho fijo o de flujo pistón, se suele utilizar la tecnología de lecho fluidizado que permite utilizar mayores temperaturas debido a que la expansión del lecho catalítico permite alcanzar un régimen isoterma de mezcla perfecta (Morel y cols., 1997).

El proceso H-Oil de IFP utiliza esta tecnología para la transformación de variadas alimentaciones de aceites crudos pesados en fueloil limpio y combustibles comerciales. Las condiciones de operación habituales se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación del proceso H-Oil (Kressmann y cols., 2000).

Variables	Valores
Temperatura (°C)	410-440
Presión total (bar)	100-200
Velocidad espacial del catalizador (h ⁻¹)	0,25-1,50
Relación de sustitución de catalizador (kg _{cat} /ton _{alim})	0,30-2,50

El reactor de lecho fluidizado utilizado consiste en un sistema trifásico (líquido-gas-sólido) en el cual el catalizador se mantiene en un estado fluidizado por medio de la circulación en flujo ascendente de los reactivos líquidos (alimentación y recirculación) y del gas (hidrógeno). La altura del lecho catalítico se controla por medio de la relación de recirculación. Esto permite un buen control térmico y evita el estancamiento del lecho facilitando largos ciclos de funcionamiento (varios años). El catalizador utilizado habitualmente es de Ni-Mo con un diámetro de partícula de 0,8 mm (Schweitzer y Kressmann, 2004).

La principal problemática a la hora de buscar conversiones elevadas (> 50-60 %) es la dificultad para limitar la sedimentación de los compuestos pesados y los asfaltenos, que producen depósitos en las partes internas del reactor y en los recipientes a presión a la salida del proceso, así como en el catalizador generando problemas de operación y desactivación (Morel y cols., 1997).

La tecnología H-Oil permite trabajar en una, dos o tres etapas, esto le da una gran flexibilidad. En la Figura 12 se presenta una representación simplificada del proceso.

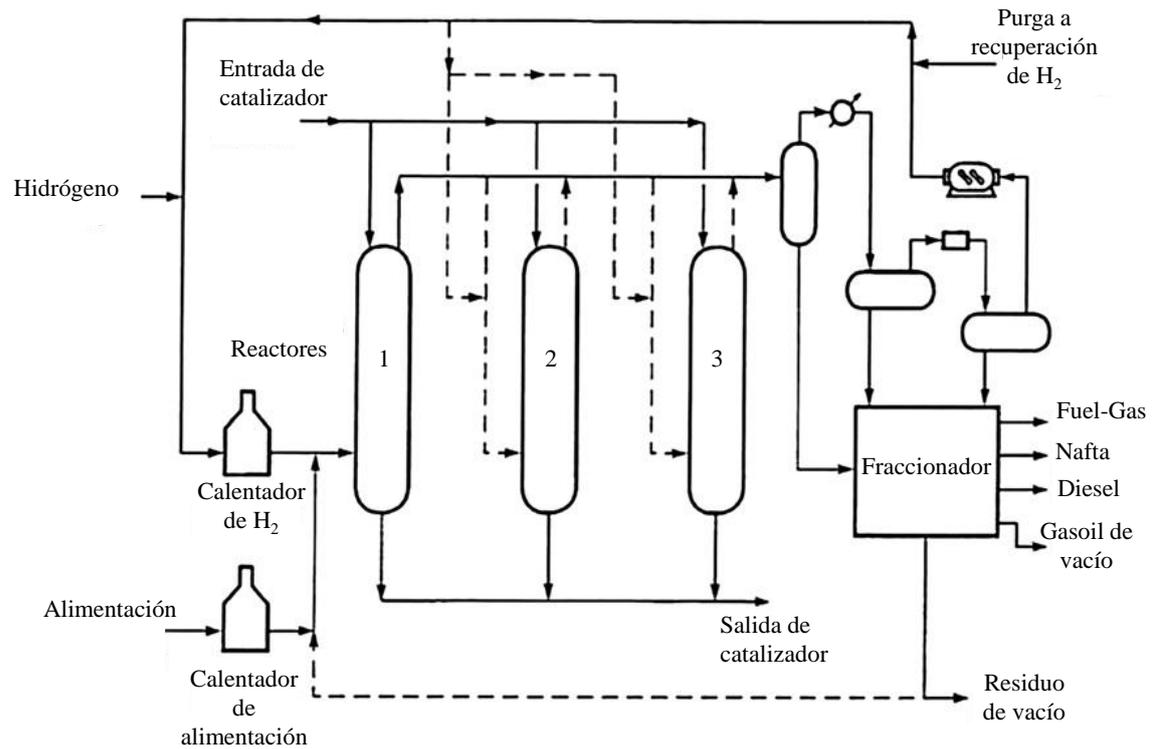


Figura 12. Diagrama simplificado del proceso H-Oil de IFP (Speight, 2011).

Al inicio el gas rico en hidrógeno y la alimentación se calientan a la temperatura deseada y se mezclan antes de entrar al reactor por medio de unos burbujeadores especialmente diseñados (Embaby, 1989). La mezcla es alimentada por la parte inferior del reactor, este flujo ascendente expande el lecho del reactor fluidizando el sistema. La mezcla líquido-vapor que se obtiene como producto va al tanque “flash” para una separación de fases, o bien entra al siguiente reactor (en función del número de etapas que se quiera utilizar). Una porción del gas rico en hidrógeno se recicla al reactor. El producto se enfría y estabiliza, obteniéndose productos ligeros desde Fuel-Gas hasta gasoil de vacío. Para el aumento de conversión se puede reciclar el residuo de vacío.

2. OBJETIVOS

En este trabajo se busca estudiar las posibilidades del catalizador de FCC como soporte de catalizadores de hidrogenado de NiMoP en la primera etapa de la estrategia de hidrotreatmento-hidrocracking en dos etapas para la valorización de LCO. El objetivo principal de esta primera etapa de hidrotreatmento es lograr la conversión máxima de los compuestos de azufre (hidrodesulfuración) con una notable eliminación de los compuestos poliaromáticos (hidrodesaromatización), pero sin disminuir significativamente el rango del punto de ebullición de sus componentes, para en una segunda etapa posterior de hidrocracking avanzar hacia la producción de corrientes aptas para ser añadidas a los pools de combustibles de automoción comerciales, diesel y gasolina, utilizando catalizadores de metales nobles con los soportes y las condiciones de operación adecuadas a cada objetivo.

En este trabajo se han utilizado tres catalizadores de NiMoP sintetizados a partir de diferentes soportes ácidos: dos soportes mesoporosos altamente empleados en hidrogenado de destilados medios, MCM-41, SBA-15 y un catalizador usado de FCC. Las condiciones de operación empleadas han sido las siguientes: temperatura (400-500 °C), el tiempo espacial (0,10-0,42 gcat·h·gLCO⁻¹) y la relación de H₂/LCO de alimentación (500-2000 % vol.).

Para los tres catalizadores estudiados se ha analizado la disminución de los compuestos de azufre en la corriente de salida del reactor así como la disminución de la aromaticidad de la misma, buscando siempre el máximo nivel de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Para el hidroprocesado de LCO se han utilizado tres catalizadores de NiMoP con el mismo contenido nominal de Ni, Mo y P, de 3, 8 y 1 %m, respectivamente. La síntesis de estos catalizadores se ha llevado a cabo a partir de tres soportes ácidos de diferente estructura porosa: catalizador de FCC estabilizado (desechado), MCM-41 y SBA-15.

El catalizador de FCC (designado como HY- Al_2O_3), cuya composición es: 53.79 %m de alúmina, 13.8 %m de zeolita, 4 %m de metales (Cu, Ni, V, Fe, Na, REO) y resto aglomerante, ha sido suministrado por la refinería Petronor S.A., proveniente de la unidad de craqueo catalítico que dicha refinería tiene en su planta de Muskiz (Bizkaia). Previo a su uso como soporte, este catalizador se ha regenerado mediante oxidación a 550 °C, durante 12 h, con el fin de eliminar el coque residual. El soporte mesoporoso MCM-41 se ha sintetizado a partir de una solución de silicato de sodio utilizando $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ como agente tensoactivo (PT Tanev y cols., 1996). El silicato de SBA-15 se ha preparado a partir de copolímeros tribloques anfífilos (óxidos de polietileno y polipropileno) en medio ácido, con el objetivo de producir mesofases bidimensionales de sílice hexagonal altamente ordenados (D. Zhao y cols., 1998).

La incorporación de Ni, Mo y P se ha llevado a cabo mediante consecutivas impregnaciones húmedas con las diferentes soluciones acuosas (Proporción agua /solución, 20: 1) de H_3PO_4 , posteriormente $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y por último, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con las siguientes etapas: (i) estabilización mediante agitación durante 24 h; (ii) secado con aire a 110 °C durante 12 h, y (iii) calcinación a 500 °C en atmósfera de N_2 durante 2h. Los catalizadores han sido empastillados y tamizados hasta conseguir el tamaño de partícula deseado (150-300 μm). La incorporación del fósforo se ha llevado a cabo debido a sus diversos beneficios: (i) disminución de la interacción metal-soporte; (ii) ayuda a la impregnación de metales Ni y Mo en el soporte; (iii) inhibición de la formación de especies inactivas de NiAl_2O_4 ; (iv) actuación como promotor secundario y (v) mejora de la formación de estructuras tipo II (Ni-Mo-S) (R. Huirache y cols., 2017).

3.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las propiedades superficiales de los catalizadores se han determinado a partir de isotermas de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura de -196°C obtenidas con un equipo Micromeritics ASAP 2010. La superficie específica BET ha sido determinada a partir de la adsorción de N_2 en el intervalo de presiones relativas de 0.05–0.2. El tamaño medio de poro ha sido obtenido mediante el método BJH.

Los ensayos TPR han sido llevados a cabo en un equipo Micromeritics 2920 AutoChem, con un caudal de 50 mL min^{-1} de H_2 : Ar (10% vol) llevando la muestra hasta 500 °C, tras un tratamiento previo a 200 °C durante 2 h en atmósfera inerte de He para la eliminación de posibles impurezas.

Los análisis elementales se han realizado por ICP-AES. Antes de realizar los análisis, las muestras se disolvieron con HNO_3 concentrado en contenedores cerrados de PFA Savillex[®] utilizando una placa caliente durante 24 h. La dilución gravimétrica se realiza después de la disolución completa de las muestras. La determinación cuantitativa de los elementos se ha realizado mediante un sistema Perkin Elmer Optima 8300 DV ICP-OES, donde Y, usado como estándar interno, se agregó en línea. En la cuantificación de

cada elemento, se usaron dos λ diferentes para controlar el efecto de posibles interferencias. Los resultados, obtenidos con un nivel de confianza del 95%, también se verifican mediante Muestras de Control de Calidad (QCS) preparadas de la misma manera que los estándares de calibración.

Los ensayos de difracción de rayos X (XRD) de los catalizadores se han realizado con el equipo Philips X'Pert PRO trabajando a 40 kV y 40 mA y con una configuración theta-theta, un monocromador secundario con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418$) y el detector PIXcel basado en la tecnología de estado sólido (3.347 ° rango angular en 2θ). Los datos se recopilaron en el rango de 2θ de 0 a 90 ° a temperatura ambiente.

La acidez ha sido determinada por desorción a temperatura programada (TPD) de *tert*-butilamina (t-BA) adsorbida a 100°C, utilizando un analizador termogravimétrico-calorimétrico Setaram DSC conectado en línea a un espectrómetro de masas Balzers Quadstar 422, para monitorizar los butenos formados como resultado del craqueo de la t-BA (E. Epelde y cols., 2014).

Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) hechos para estudiar la reducibilidad de los catalizadores, se han llevado a cabo hasta 500 °C en un equipo Micromeritics 2920 AutoChem, con un flujo de 50 mL min⁻¹ de H₂:Ar (10% vol) después de un barrido previo con He a 200 °C para eliminar las posibles impurezas.

Las medidas de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se han realizado en un sistema SPECS equipado con analizador Phoibos 150 1D-DLD y fuente de radiación monocromática Al K α (1486.7 eV). Se llevó a cabo un análisis inicial para posteriormente realizar análisis detallados de los elementos presentes (detalle exploración: grado de energía, 0,1 eV; tiempo de permanencia, 0.1s; paso de energía, 30 eV, con un ángulo de salida de electrones de 90°).

Los espectros de ultravioleta/visible (UV/vis) se han tomado utilizando un espectroscopio Jasco ARN-9151 unido a una esfera de integración de reflectancia difusa. Las muestras se colocaron sobre un soporte de Linkam Scientific Instrument y los espectros fueron tomados en el rango de 200-1600 nm con un intervalo de datos de 5.0 nm y velocidad de escaneo de 400 nm min⁻¹. El ancho de banda UV / Vis es 2.0 nm y la respuesta es 0.24 s. El ancho de banda NIR es 4.0 nm y la respuesta NIR es 0.24 s. El cambio UV / Vis ocurre a 330 nm, mientras que el cambio Vis / NIR tiene lugar a 850 nm. Los análisis se han repetido 5 veces para asegurar la repetitividad de los resultados obtenidos.

La microscopía de transmisión de electrones (TEM) se ha realizado en un Philips SuperTwin CM200 operado a 200 kV y equipado con filamento LaB6 y sistema de microanálisis EDAXEDS. Las muestras para el TEM se prepararon por dispersión en hexano y una gota de la suspensión se extendió sobre una red de cobre TEM (300 malla) cubierto por una película perforada de carbón seguido de un secado al vacío.

La porosimetría de mercurio es la única técnica capaz de determinar el tamaño de distribución de los macroporos. El proceso experimental consiste en inyectar mercurio bajo presión y registrar progresivamente el volumen de mercurio retenido. Teniendo en cuenta que el mercurio entra en los poros cuyo tamaño es inversamente proporcional a la presión aplicada, cada intervalo de presión de volumen retenido de mercurio indica el volumen de poro de la muestra con un tamaño accesible. El análisis se realizó en el equipo Micromeritics 9220 II.

3.3. ALIMENTACIÓN (LCO)

El LCO, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 5, ha sido suministrado por la refinería Petronor S.A. (Somorrostro, Spain), y se corresponde a una fracción de productos de la unidad FCC. La densidad se ha determinado de acuerdo a la norma ASTM D 4052. Por otro lado, la curva de destilación simulada se ha obtenido siguiendo la norma ASTM D 2887 y utilizando un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890), equipado con un detector FID. El contenido de C-H-N se ha determinado en un equipo LECO TruSpec CHN Macrom. El contenido de azufre se ha medido en un módulo específico (TruSpec S) usando un detector IR de alta sensibilidad para SO₂.

Tabla 5. Propiedades del LCO.

Densidad (kg L⁻¹)	0.887
Destilación simulada	
IBP–FBP (°C)	95.7 – 438.0
T ₅₀ –T ₉₅ (°C)	288.6 – 381.3
Análisis elemental (m%)	
C	89.56
H	9.37
S	1.01
N	0.67

La composición del LCO (Tabla 5) ha sido determinada mediante cromatografía bidimensional (GC×GC) en un equipo Agilent 7890A, equipado con un detector FID y acoplado en línea con un espectrómetro de masas (Agilent 5975C inert XL MSD), que dispone de dos columnas conectadas mediante un modulador de flujo. Como se puede observar, se compone mayoritariamente de compuestos aromáticos (62.10 wt%) aunque su concentración de parafinas e isoparafinas es considerablemente elevada (34.25 wt%).

Tabla 6. Composición del LCO.

	Composición (m%)
Parafinas e isoparafinas (P+iP)	34.25
Naftenos (N)	3.65
Aromáticos	62.10
Aromáticos de 1 anillo (A ₁)	31.10
Aromáticos de 2 anillos (A ₂)	25.50
Aromáticos de 3 anillos (A ₃)	5.50

La cuantificación e identificación de los compuestos de azufre en el LCO (Tabla 6) se ha llevado a cabo con un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 7890) equipado con detectores FID y PFPD. Se puede observar que los resultados obtenidos para azufre total están en concordancia con aquellos otros obtenidos en el análisis elemental (1,01

%m en la Tabla 7). Los compuestos de azufre identificados son los habituales en el LCO y corresponden a dos familias diferentes: i) compuestos reactivos en hidrodesulfuración (benzotiofeno BT) y sus derivados (M_x BT), y ii) compuestos refractarios (dibenzotiofeno DBT) y sus derivados (M_x DBT)).

Tabla 7. Contenido de compuestos de azufre en el LCO.

Compuesto	Concentración (ppm)
Azufre total	10212
BT	344
M_1 BT	1414
M_2 BT	2204
M_3 BT	2641
DBT	280
M_1 DBT	1093
M_2 DBT	1255
M_3 DBT	981

3.4. EQUIPO DE REACCIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.4.1. Descripción del equipo experimental

Los ensayos catalíticos se han llevado a cabo en un reactor de lecho fijo operando en régimen de trickle-bed como el mostrado en la Figura 13. El equipo es un Microactivity-Pro de PID Tech, diseñado para el estudio de procesos catalíticos heterogéneos a escala de laboratorio. Esta unidad permite trabajar a presiones de hasta 100 bar y temperaturas de 700 °C. Las condiciones de operación empleadas han sido las siguientes: temperatura, 320–400 °C; presión, 80 bar; relación H_2 :LCO, 1000 %vol; space time, 0.2 h and time on stream (TOS), 8 h. El control y la adquisición de datos han sido realizados mediante el software Processa, que permite programar y definir una secuencia de sesiones previamente diseñadas, de forma que la unidad puede trabajar de forma autónoma.

El equipo consta de cuatro secciones diferentes: (i) sección de alimentación de gases, (ii) precalentamiento, (iii) reacción y (iv) salida de productos.

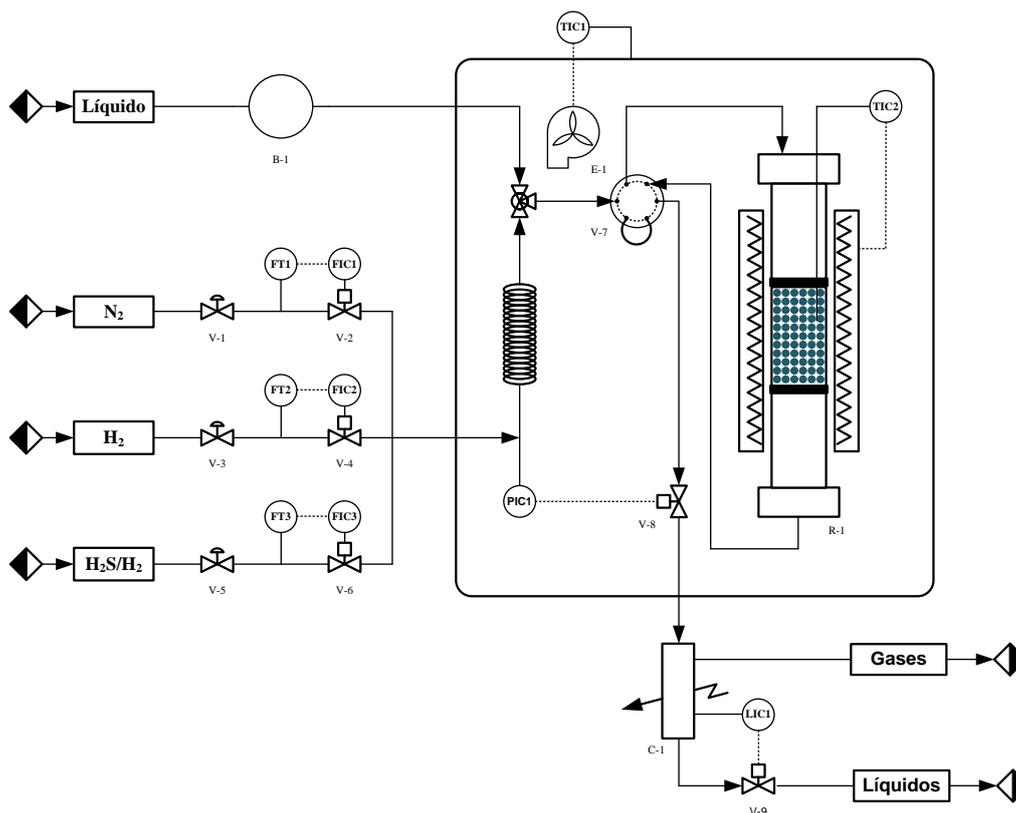


Figura 13. Diagrama de flujo de la unidad empleada para los ensayos catalíticos.

(i) Sección de alimentación de gases.

Esta sección dispone de tres líneas de entrada de gases. Cada línea, provista de una válvula de corte y una válvula anti retorno para evitar que los productos retornen por las mismas, dispone de un medidor másico Bronkhorst High-Tech B. V. actuado por un controlador PID, que permite operar a presiones comprendidas en el rango de 0–100 bar. Los gases disponibles son los siguientes:

- Gas 1: Nitrógeno. Empleado para el acondicionamiento y limpieza del reactor. Caudal máximo: 200 mL min^{-1} .
- Gas 2: Hidrógeno. Empleado para llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento y para la reducción de las fases metálicas (Pt, Pd), cuando así se requiera. Caudal máximo: 250 mL min^{-1} .
- Gas 3: H_2S diluido en H_2 (10% vol.) Empleado para la sulfuración de los catalizadores empleados en la primera etapa (NiMo, NiW, CoMo). Caudal máximo: 250 mL min^{-1} .

Las tres líneas de gases se unen en un distribuidor del que sale una única línea de alimentación gaseosa.

La alimentación de los reactivos líquidos se realiza mediante una bomba de desplazamiento positivo alternativo HPLC, Gilson 307 con cabezal 5SC, que permite bombear caudales entre $0,01$ y $5 \text{ cm}^3/\text{min}$, hasta 600 bares de presión a la salida y hasta $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta corriente se lleva hasta una “te” de bajo volumen muerto emplazada inmediatamente encima del reactor, donde es arrastrada por los gases hacia el interior del reactor.

(ii) Zona de precalentamiento de gases.

El trazado de la corriente gaseosa transcurre en un recinto acondicionado térmicamente a 100 °C mediante un calefactor eléctrico por convección forzada. A su vez, con el fin de proteger el sistema de válvulas del arrastre de posibles partículas de catalizador, tanto a la entrada como a la salida del reactor se dispone de sendos filtros de acero inoxidable de 10 μm .

(iii) Zona de reacción.

El reactor de lecho fijo y flujo descendente, es un tubo cilíndrico de acero inoxidable de sección circular con diámetro interno igual a 0,8 cm, 30,3 cm de longitud y un volumen de 15 ml. En su interior, a 12,8 cm de la base se encuentra una placa porosa Incoloy de 2 mm de espesor, sobre la cual se asienta el lecho de catalizador.

El reactor, concebido para trabajar en régimen isoterma, se aloja en un horno construido sin aislamiento, consistente en una carcasa de acero inoxidable en cuyo interior se aloja la resistencia recubierta de un material refractario. Ubicado en el centro del lecho del catalizador, un termopar de tipo K en conexión con un controlador de temperatura TOHO TTM-005 permite controlar y monitorizar la temperatura del proceso.

(iv) Salida de productos.

Los productos de reacción son conducidos a una célula Peltier, que condensa los productos gaseosos de la reacción y además dispone de un sensor de capacidad de alta resolución, calibrado para los productos de reacción. La corriente de gases resultante se dirige hacia el sistema de control de presión (TOHO TTM-005), consistente en una válvula micrométrica que se encuentra en el recinto acondicionado térmicamente y que proporciona un flujo de gas a la salida constante. La salida de la corriente líquida de la célula Peltier dispone de una válvula de regulación manual para la toma de muestras líquidas.

3.4.2. Procedimiento experimental

Para cargar el reactor, se pesa la cantidad adecuada de catalizador y se mezcla con carborundo (CSi, $d_p = 0,4 \text{ mm}$). El carborundo es un material inerte que evita la formación de caminos preferenciales del gas en el lecho de catalizador. A continuación, por encima y por debajo del lecho de catalizador, se coloca un lecho de 20 mm de CSi para evitar el arrastre de partículas de catalizador por los gases.

Una vez acabada la carga del reactor se procede a su introducción en el equipo y a la sulfuración del mismo. Esta etapa tiene una duración de 4 horas, utilizando un caudal de $\text{H}_2\text{S}:\text{H}_2$ (10% vol) de 50 ml/min a 400 °C y presión atmosférica.

Una vez sulfurado el catalizador se lleva a cabo la etapa de reacción, para la que se siguió el siguiente protocolo:

1. Se cierra el caudal de $\text{H}_2\text{S}:\text{H}_2$ y se comienza a introducir el caudal de H_2 necesario para obtener la relación H_2/LCO deseada.

2. Se establecen los valores de temperatura y presión en los controladores.
3. Una vez alcanzadas las condiciones de operación se establece el caudal de alimentación y se abre el paso de la bureta con la alimentación al mismo tiempo que se acciona un cronómetro para controlar la toma de muestras.
4. La toma de muestra líquida se realiza cada 60 min en un vial pesado previamente, repitiéndose este paso 8 veces durante el tiempo que dura la reacción (8 h).
5. Transcurrido el tiempo de reacción, se detiene la bomba de alimentación de líquido y se bajan los puntos de consigna de la temperatura y la presión del equipo para proceder a su enfriamiento y apagado.

Una vez se ha enfriado y despresurizado el equipo, se da paso a la etapa de descarga del reactor, para obtener el catalizador junto con el producto sólido retenido en este según el siguiente procedimiento:

1. Se extrae el contenido del lecho en un tamiz cerámico que se introduce a un secadero.
2. Tras el secado completo (24 h) se tamiza el contenido y se obtiene un conjunto de sólidos que se almacenarán para su posterior análisis.

Tras cada reacción ha de llevarse a cabo la limpieza del equipo de reacción. El procedimiento para esta etapa es el siguiente:

1. Asegurarse de que el equipo tiene el reactor descargado en su interior, así como de que se encuentra totalmente frío y despresurizado (gases cerrados).
2. Con una bomba PHD Ultra de Harvard Apparatus, provista de una jeringuilla metálica con una capacidad de 100 ml se alimentan al equipo 1,5 ml/min de acetona por la conexión en “te” (lugar de la entrada de alimentación líquida).
3. La acetona de limpieza se retira por la zona de toma de muestras, bombeándose esta hasta obtener, a la salida, una corriente de acetona clara y limpia.
4. Una vez limpio el equipo, se aumenta la temperatura del reactor hasta 200 °C y se mantiene a esta temperatura durante 30 min mientras se alimenta 200 ml/min de N₂ con el fin de eliminar la acetona residual retenida en el equipo.
5. Para finalizar se enfría el equipo mientras se hace circular, por el mismo una corriente de N₂. Una vez frío, se cierra la entrada de gases y se apaga el equipo desde un interruptor.

3.5. IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

El objetivo de esta primera etapa es la obtención de un producto líquido libre de azufre y aromáticos (en la medida de lo posible). Además, dadas las condiciones de operación durante el hidropesado de LCO la cantidad de producto gaseoso obtenida es menor del 10%, es decir, despreciable. Por ello el análisis se ha centrado en determinar la composición de los productos líquidos obtenidos mediante diferentes análisis cromatográficos así como la determinación de la composición del coque depositado en los catalizadores.

3.5.1. Producto líquido

3.5.1.1. Destilación simulada

Los análisis de destilación simulada han sido ejecutados siguiendo el protocolo descrito en la norma ASTM D2887. Para ello, se ha empleado un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 equipado con: (i) un inyector calorifugado; (ii) una columna semicapilar; DB-2887 (longitud, 10 m; diámetro interior, 0,53 mm; espesor, 3 μm); y (iii) un detector de ionización de llama (FID). Las condiciones empleadas para llevar a cabo los análisis se detallan a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de análisis para los ensayos de destilación simulada.

Sección	Variable	Valor
Horno	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	40
	t_0 (min)	5
	R_1 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	10
	T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	125
	t_1 (min)	0
	R_2 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	5
	T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	155
	t_2 (min)	0
	R_3 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	10
	T_3 ($^{\circ}\text{C}$)	300
Inyector	t_3 (min)	30
	T ($^{\circ}\text{C}$)	350
	P (bar)	0,078
	Flujo columna (mL min^{-1})	9,4
	<i>Split ratio</i>	2,5:1
FID	T ($^{\circ}\text{C}$)	320
	Caudal H_2 (mL min^{-1})	40
	Caudal aire (mL min^{-1})	450
	Caudal <i>make up</i> (mL min^{-1})	20

3.5.1.2. Composición de los productos líquidos

El análisis e identificación de los productos líquidos de reacción ha sido llevada a cabo mediante cromatografía gaseosa bidimensional (GC \times GC) en un cromatógrafo Agilent 7890 A acoplado en línea a un espectrómetro de masas (MS) Agilent 5975C series GC/MSD equipado con los siguientes elementos: (i) un inyector automático Agilent Technologies Autosampler 7683B, con capacidad para 8 muestras provisto con una jeringa de 10 μL ; (ii) un inyector calorifugado; (iii) dos columnas capilares conectadas en línea mediante un modulador de válvula (una columna no polar DB-5MS J&W 122-5532, longitud, 30 m; diámetro interior, 0,25 mm; espesor, 0,25 μm ; y una columna polar TRB-50 HT, longitud, 15 m; diámetro interior, 0,25 mm; espesor, 0,15 μm) y (iv)

dos detectores (FID y MSD). Las condiciones empleadas para llevar a cabo los análisis se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de análisis de los ensayos llevados a cabo en el GC×GC-MS.

Sección	Variable	Valor
Horno	T ₀ (°C)	40
	t ₀ (min)	5
	R ₁ (°C min ⁻¹)	10
	T ₁ (°C)	260
	t ₁ (min)	22
Inyector	T (°C)	300
	P (bar)	1,61
	Flujo 1 ^a columna (mL min ⁻¹)	0,75
	Flujo 2 ^a columna (mL min ⁻¹)	30
	<i>Split ratio</i>	150:1
FID	T (°C)	350
	Caudal H ₂ (mL min ⁻¹)	20
	Caudal aire (mL min ⁻¹)	450
	Caudal <i>make up</i> (mL min ⁻¹)	25

La Figura 14c muestra un cromatograma bidimensional obtenido en el GC×GC para el LCO junto con sus proyecciones de acuerdo al tiempo de retención (Figura 14a) y al tiempo en la segunda dimensión (TRSD) (Figura 14b). De este cromatograma, se pueden definir tres diferentes fracciones de acuerdo al criterio de punto ebullición (proyección TRPD) establecido en la destilación simulada: nafta (35–216 °C), diesel (216–350 °C) y gasóleo (> 350 °C). Además, se han definido 4 “lumps” en función de su reactividad (proyección TRSD): (i) parafinas e isoparafinas, P+iP; (ii) naftenos, N; (iii) aromáticos de un anillo, A₁; y (iv) aromáticos de dos o más anillos, A₂₊. La cuantificación de cada “lump” descrito en la proyección TRSD se muestra en la Figura 14d, e, f.

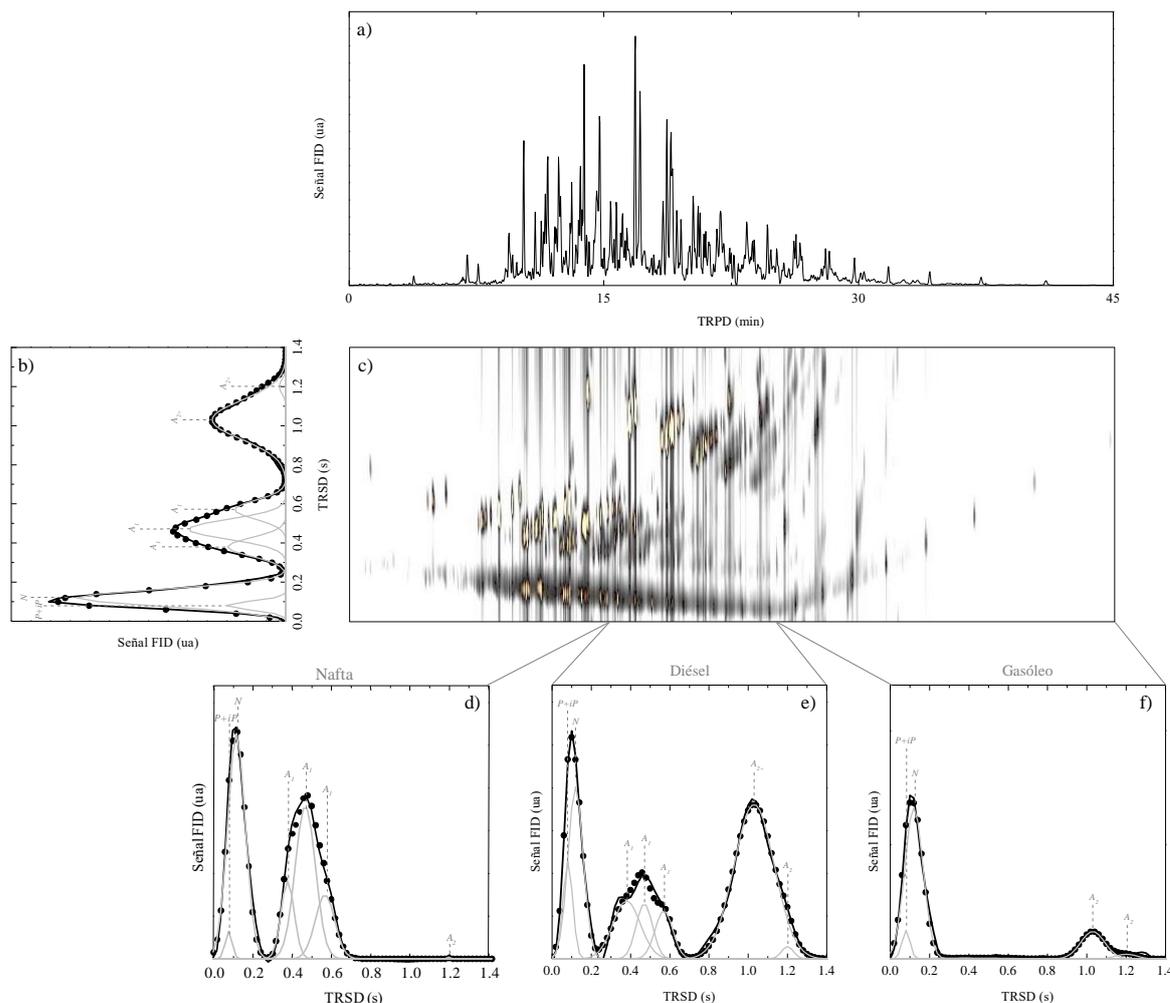


Figura 14. a) Proyección en base al tiempo de retención de la primera dimensión (TRPD) y b) proyección del tiempo de retención de la segunda dimensión (TRSD) de un c) cromatograma bidimensional del LCO con sus correspondientes perfiles deconvolucionados en la segunda dimensión. Perfiles deconvolucionados en la segunda dimensión correspondientes a las fracciones d) nafta, e) diesel y f) gasóleo.

3.5.1.3. Contenido de azufre

El contenido de azufre en los productos líquidos ha sido determinado mediante un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A equipado con un detector fotométrico de llama por pulsos (PFPD). A su vez, el equipo consta de los siguientes elementos: (i) un inyector automático Autosampler 6850 ALS, con capacidad para 16 muestras provisto con una jeringa de 1 μ L; (ii) un inyector calorifugado; (iii) una columna capilar: HP-PONA (longitud, 50 m; diámetro interior, 0,20 mm; espesor, 0,50 μ m); y (iv) un detector FID. Las condiciones empleadas para llevar a cabo los análisis se muestran en la Tabla 10.

Para poder calcular el contenido de azufre de los productos de reacción, ha sido necesaria la obtención previa de una recta de calibrado. Para ello, se han preparado patrones de concentración de azufre conocido de dibenzotiofeno (DBT), compuesto característico del LCO. Las condiciones de análisis empleadas para la obtención de la recta de calibrado han sido las mismas que las detalladas para los productos de reacción.

La recta de calibrado obtenida se muestra en la Figura 15. El parámetro n de calibración ha sido considerado constante ($n = 1,22$) en base a los coeficientes para los análisis de FID-PFPD estimados por Del Río y cols. (2011).

Tabla 10. Condiciones de análisis para las medidas de contenido de azufre.

Sección	Variable	Valor
Horno	T_0 (°C)	40
	t_0 (min)	3
	R_1 (°C min ⁻¹)	15
	T_1 (°C)	235
	t_1 (min)	1
	R_2 (°C min ⁻¹)	30
	T_2 (°C)	320
	t_2 (min)	20
Inyector	T (°C)	250
	P (bar)	1,97
	Flujo columna (mL min ⁻¹)	0,85
	<i>Split ratio</i>	300:1
FID	T (°C)	320
	Caudal H ₂ (mL min ⁻¹)	30
	Caudal aire (mL min ⁻¹)	400
	Caudal <i>make up</i> (mL min ⁻¹)	25
PFPD	T (°C)	340

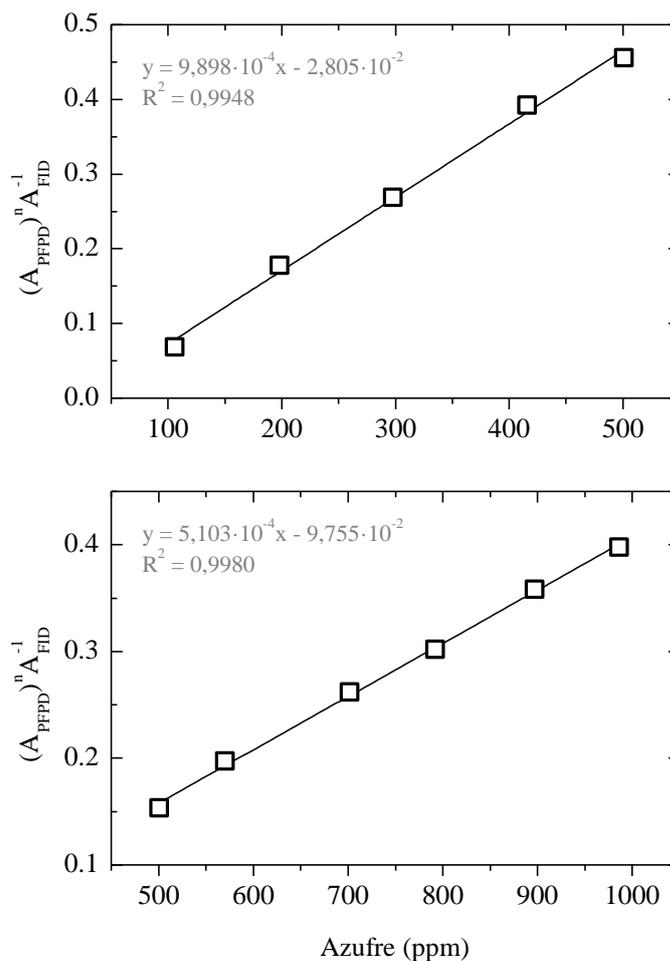


Figura 15. Curva de calibrado obtenida a partir de los patrones de DBT empleada para el cálculo del contenido de azufre en los productos a partir de los análisis cromatográficos.

En la Figura 16 se muestra la distribución de azufre obtenida para el LCO. Se distinguen con claridad dos familias de compuestos de azufre, la correspondiente al benzotiofeno (BT) y alquilbenzotiofenos; y la correspondiente al dibenzotiofeno (DBT) y los alquildibenzotiofenos. En base al número de átomos de carbono de los sustituyentes, tal y como se muestra en la figura, los alquilbenzotiofenos y alquildibenzotiofenos han sido clasificados en: $M_1\text{BT}$, $M_2\text{BT}$, $M_3\text{BT}$; y $M_1\text{DBT}$, $M_2\text{DBT}$; respectivamente.

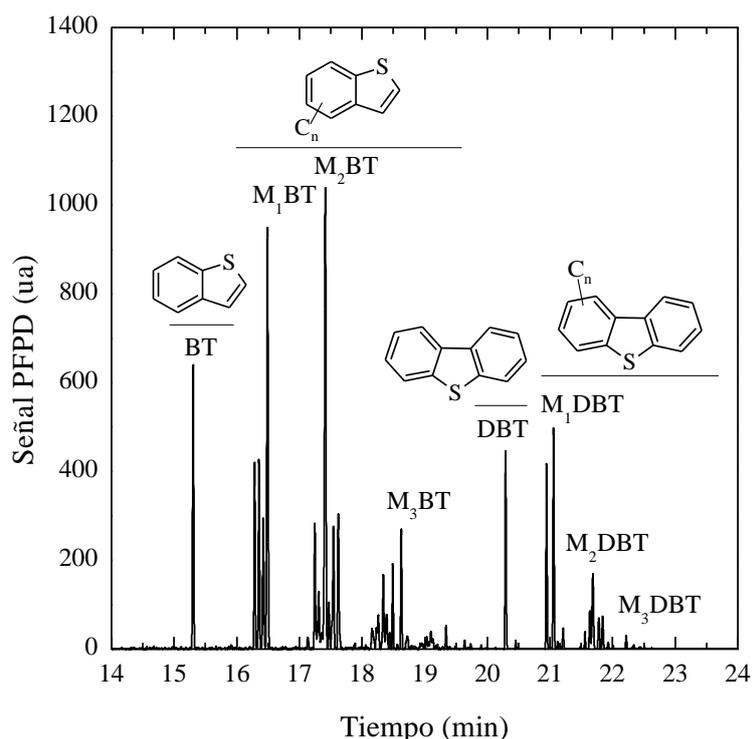


Figura 16. Especiación de los compuestos de azufre presentes en el LCO.

Para la evaluación de la actividad se ha definido la conversión de hidrodesulfuración (HDS) según la siguiente ecuación:

$$X_{HDS} = \frac{S|_{LCO} - S|_{prod}}{S|_{LCO}} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde $S|_{LCO}$ y $S|_{prod}$ son los contenidos de azufre en el LCO y en el producto líquido, respectivamente

3.5.2. Coque

La cantidad de coque depositada en los catalizadores usados se ha determinado mediante la oxidación a temperatura programada (TPO), mediante combustión con aire, en un aparato termogravimétrico TA Instrumets TGAQ5000IR, conectado en línea a un espectrómetro de masa Balzers Quadstar 422 para monitorizar el CO_2 formado en la combustión del coque (T. Cordero-Lanzac y cols., 2017). Antes de realizar la combustión, se lleva a cabo un barrido inicial con N_2 para eliminar los compuestos retenidos en la estructura porosa (posibles precursores de coque). Para ello, una vez que la muestra se estabiliza a $100\text{ }^\circ\text{C}$, se eleva la temperatura hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ con una tasa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ bajo un flujo de N_2 de 50 mLmin^{-1} . Se mantiene isoterma durante 30 min y se enfría de nuevo a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se comienza a pasar aire (50 mL min^{-1}) y tras estabilizar durante 5 min, se comienza la combustión del coque, calentando la muestra con una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar $500\text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo esa temperatura durante 2 h con el objetivo de obtener una combustión completa del coque. Finalmente, la muestra se enfría a temperatura ambiente.

El contenido de coque (C_c , %m) se define a partir de la masa de catalizador desactivado (m_0 , masa inicial) y la masa del catalizador después de que el coque se ha quemado (m_{cat}):

$$C_c = \frac{m_0 - m_{cat}}{m_{cat}} \cdot 100 \quad (2)$$

4. RESULTADOS

4.1. PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES

La composición y las propiedades superficiales de los catalizadores estudiados se muestran en la Tabla 11, obtenidas a partir del análisis de ICP- AES y de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 17a), respectivamente. Los tres catalizadores tienen un contenido metálico cercano al nominal, con contenidos de alrededor 8 %m del metal principal (Mo) y de alrededor de 3 y 1 %m de los promotores, Ni y P, respectivamente. Sin embargo, debido a la diferente estructura porosa de los soportes, los catalizadores tienen propiedades superficiales notablemente diferentes. Las isotermas de los catalizadores NiMoP / MCM-41 y NiMoP / SBA-15 son de tipo IV, con ciclos de histéresis del tipo H_1 característicos de materiales mesoporosos con canales cilíndricos unidimensionales (A. Tuel y cols., 2003), lo que es bien conocido para los materiales MCM-41 (P.I. Ravikovitch y cols., 1995; S. Huh y cols., 2003) y SBA-15 (P.I. Ravikovitch y cols., 2001; R. Nava y cols., 2009). En la Figura 17b se observa que el catalizador NiMoP / MCM-41 tiene una distribución de poros unimodal con un máximo de 3.5 nm, mientras que en la Figura 17a, el catalizador NiMoP/ SBA-15 presenta una distribución bimodal con máximos en 3,7 y 5,5 nm correspondiente a dos ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción. El catalizador NiMoP/ HY- Al_2O_3 tiene un marco unimodal aparente, con un máximo en 3.8 nm que puede atribuirse a la alta dilución de zeolita HY, que está embebida en una matriz meso y macroporosa de Al_2O_3 y SiO_2/Al_2O_3 . En la (Figura 17b) se observa que tiene macroporos en un rango de 0.02 - 0.3 μm . Debido a la existencia de esta matriz, la estructura porosa del catalizador HY- Al_2O_3 , con un volumen de macroporos de 0.69 $cm^3 g^{-1}$ es diferente a la de los soportes mesoporosos MCM-41 y SBA-15, que no tienen macroporos.

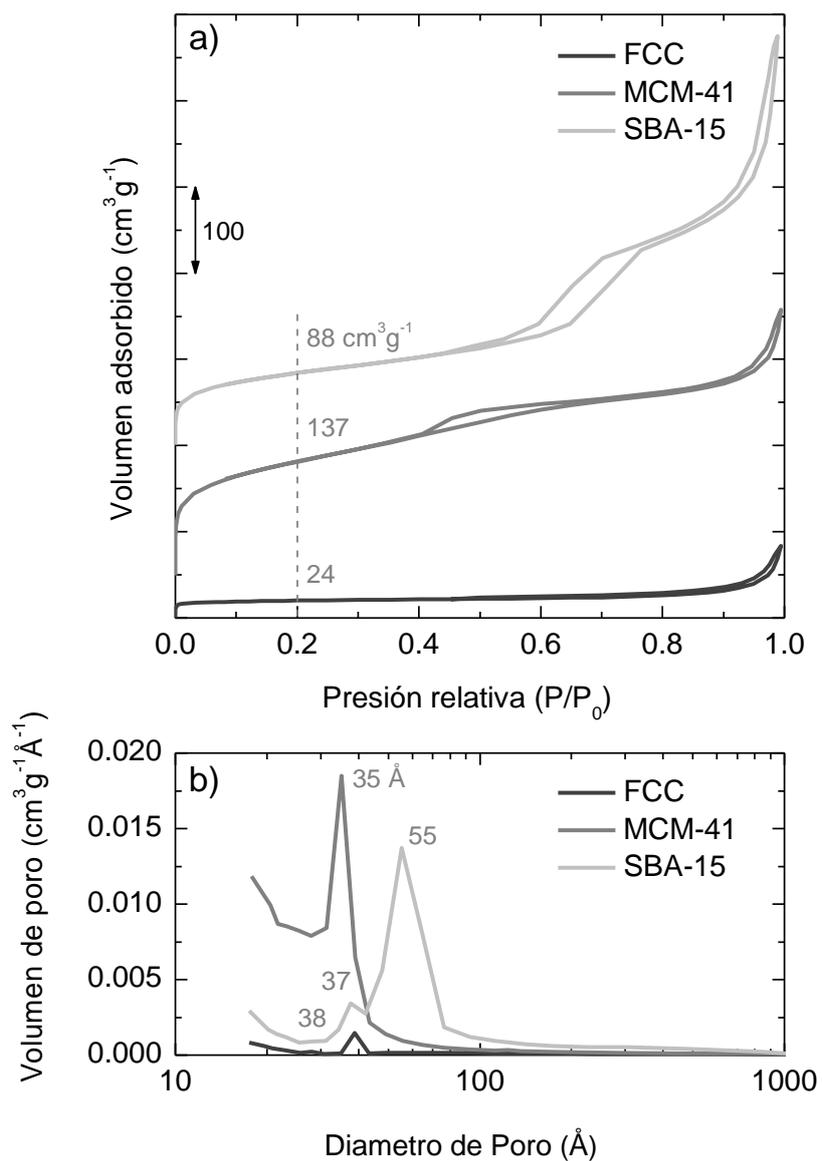


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución del tamaño de poro de los catalizadores frescos (b).

Debido a la contribución mesoporosa, el catalizador NiMoP/MCM-41 tiene la mayor superficie específica ($477 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) y el catalizador NiMoP/HY- Al_2O_3 la más baja ($89 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$).

Tabla 11. Propiedades de los catalizadores frescos.

Catalizadores	FCC	MCM-41	SBA-15
Ni (m %)	3.04	2.21	2.40
Mo (m %)	7.34	8.09	8.50
P (m %)	0.89	0.63	0.74
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	89	477	309
$V_{\text{P/P0}=0,2}^{\text{Ads}}$ (mL g^{-1})	24	137	88
$V_{\text{P/P0}=0,5}^{\text{Ads}}$ (mL g^{-1})	27	183	117
$V_{\text{P/P0}=0,5}^{\text{Des}}$ (mL g^{-1})	28	196	121
Volumen de poro (mL g^{-1})	0.083	0.40	0.55
Diámetro de poro promedio (\AA)	266	58	113
Acidez total ($\text{mmol}_{\text{t-BA}} \text{g}^{-1}$)	0.132	0.860	0.471
Consumo de H_2 (10^{-3}mL g^{-1})	17.1	13.0	3.1

La naturaleza cristalina de los soportes se ha estudiado mediante XRD (Figura 18a). Se observa que los difractogramas de los catalizadores NiMoP/ MCM-41 y NiMoP/SBA-15 muestran una señal amplia entre 15° y 35° correspondiente al SiO_2 amorfo (N. Boufaden y cols., 2015). Además, para el catalizador NiMoP/ SBA-15, se obtienen dos picos de difracción que corresponden a la formación de cristales ortorrómbicos de MoO_3 perceptibles también en el catalizador NiMoP / HY- Al_2O_3 . Esta formación de MoO_3 es atribuible a la alta concentración de Mo en la superficie del catalizador, debido a la impregnación heterogénea del soporte (T. Klimova y cols., 2003). En el catalizador NiMoP / HY- Al_2O_3 los picos característicos de la zeolita Y se pueden ver con una intensidad baja como consecuencia del bajo contenido de zeolita (13,8 % en peso) y los siguientes ciclos de calentamiento que han sufrido en la unidad industrial. Por otra parte, la deposición de la fase metálica también contribuye a la baja intensidad (A. Gutiérrez y cols., 2012).

La Figura 18b muestra los patrones de ángulo bajo XRD obtenidos para los catalizadores. Se puede ver que el catalizador NiMoP/ HY- Al_2O_3 no tiene señal. Por contra, los otros catalizadores muestran picos característicos de los soportes de la difracción. Por lo tanto, para el catalizador NiMoP / MCM-41 se puede ver un pico muy bien definido en 2.88° correspondiente al plano (100), así como otros picos menos pronunciados entre 3.5° y 4.0° , correspondientes a los planos (110) y (200), lo que concuerda con la estructura cristalina desordenada del NiMoP/ MCM-41 (P. Selvam y cols., 2001). El catalizador NiMoP / SBA-15 muestra un difractograma característico de este material, con una disposición hexagonal de mesoporos de tipo p6 mm, con un pico único a 0.95° correspondiente a un plano (100). Debido al alto contenido metálico del catalizador ($\sim 12\%$), las señales de difracción correspondientes a los planos (110) y (200), que son típicos de este material (RA Ortega-Domínguez y cols., 2017), son imperceptibles.

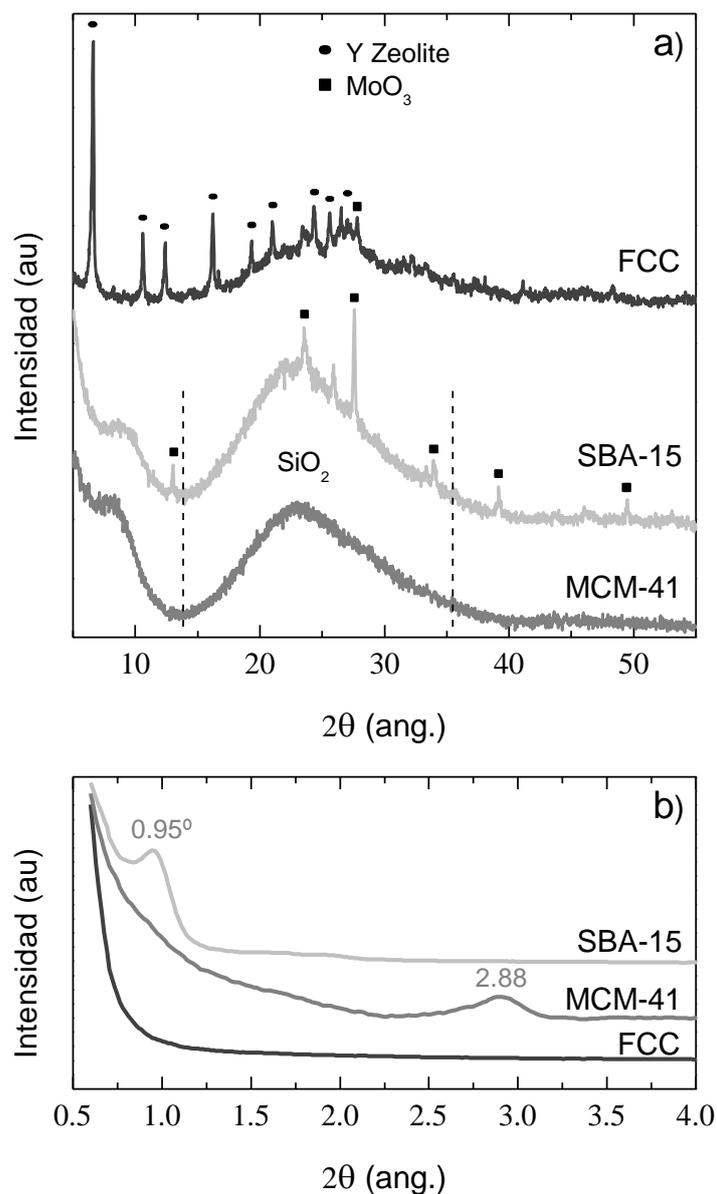


Figura 18. Modelo XRD de los catalizadores frescos.

La TPD de t-BA es una técnica adecuada para cuantificar la cantidad y la fuerza de los centros con acidez suave o media. Cabe señalar que los perfiles TPD dan información acerca de la fuerza ácida de los centros ácidos porque los centros ácidos de mayor acidez requieren temperatura más baja para romper el t-BA absorbido, liberando butenos como producto principal de craqueo. De esta manera, los resultados de la Figura 19, donde no se encuentran picos a temperaturas inferiores a 200°C, indican que los catalizadores tienen fuerza ácida media (E. Epelde y cols., 2014; I. Hita y cols., 2015), que se puede atribuir al efecto de pasivación de los fuertes centros ácidos en el soporte por la deposición de los metales (M.J. Angeles y cols., 2014). El catalizador NiMoP/ HY-Al₂O₃ muestra una fuerza ligeramente superior y más ácida que los otros dos catalizadores, ya que rompe el t-BA a 243° C en lugar de a 250 ° C. Por otro lado, la acidez total de los catalizadores (determinada por medio de la integración del

área debajo de las curvas de la Figura 19) sigue la tendencia: NiMoP / MCM-41 > NiMoP / SBA-15 > NiMoP / HY-Al₂O₃ con valores de 0.860, 0.471 y 0.132 mmol t-BA g⁻¹, respectivamente.

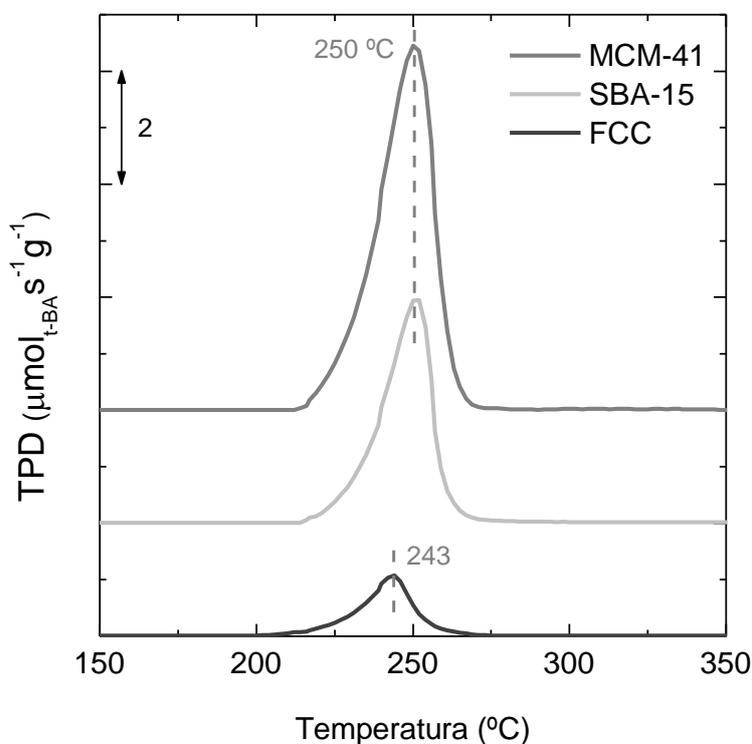


Figura 19. Modelo TDP terc-Butilamina de los catalizadores frescos.

Los perfiles TPR están representados en la Figura 20. Para el catalizador NiMoP / MCM-41, se puede ver un pico a 370 °C, que cambia para los catalizadores NiMoP / SBA-15 y NiMoP / HY-Al₂O₃ hasta 375 y 390 °C, respectivamente. Este pico se relaciona comúnmente con la reducción parcial de las especies de molibdeno (e.g., Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺), y el cambio hacia temperaturas más altas se atribuye a una interacción metal-soporte más fuerte. Las reducciones de las especies Ni²⁺ a Ni⁰ y Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ tienen lugar a temperaturas más altas, alrededor de 440 °C, con un pico bien definido para el catalizador NiMoP / HY-Al₂O₃, y con un hombro para los otros dos catalizadores. La reducción de las especies de Mo⁴⁺ hasta Mo⁰ se lleva a cabo a temperaturas de alrededor de 550 °C (J.C. Morales-Ortuño y cols., 2016), hecho que se observa más claramente para los catalizadores NiMoP / HY-Al₂O₃ y NiMoP / MCM-41.

Además, la intensidad de los picos sigue la tendencia: NiMoP / HY-Al₂O₃ > NiMoP / MCM-41 > NiMoP / SBA-15, lo que está en concordancia con los resultados de consumo de H₂ obtenidos en los análisis absorción química (Tabla 11).

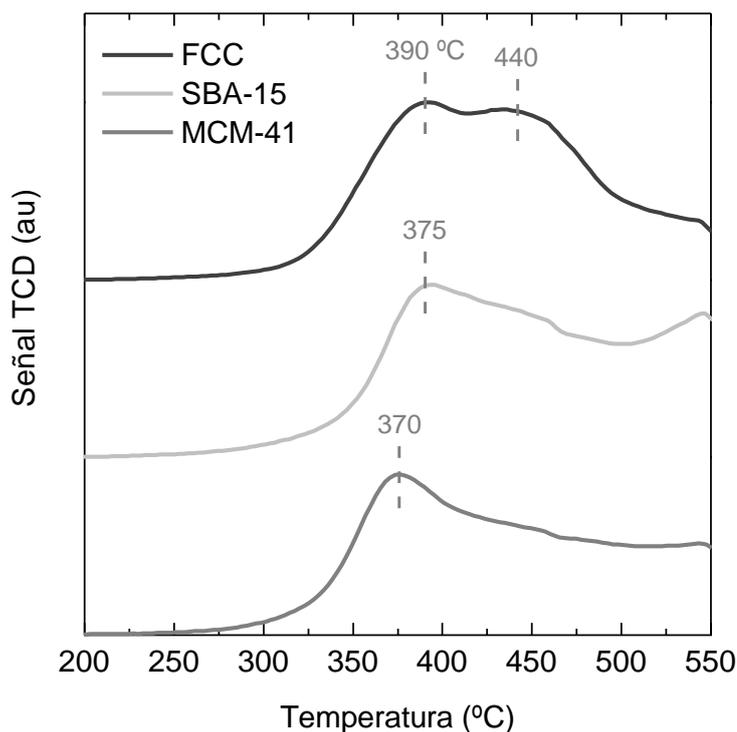
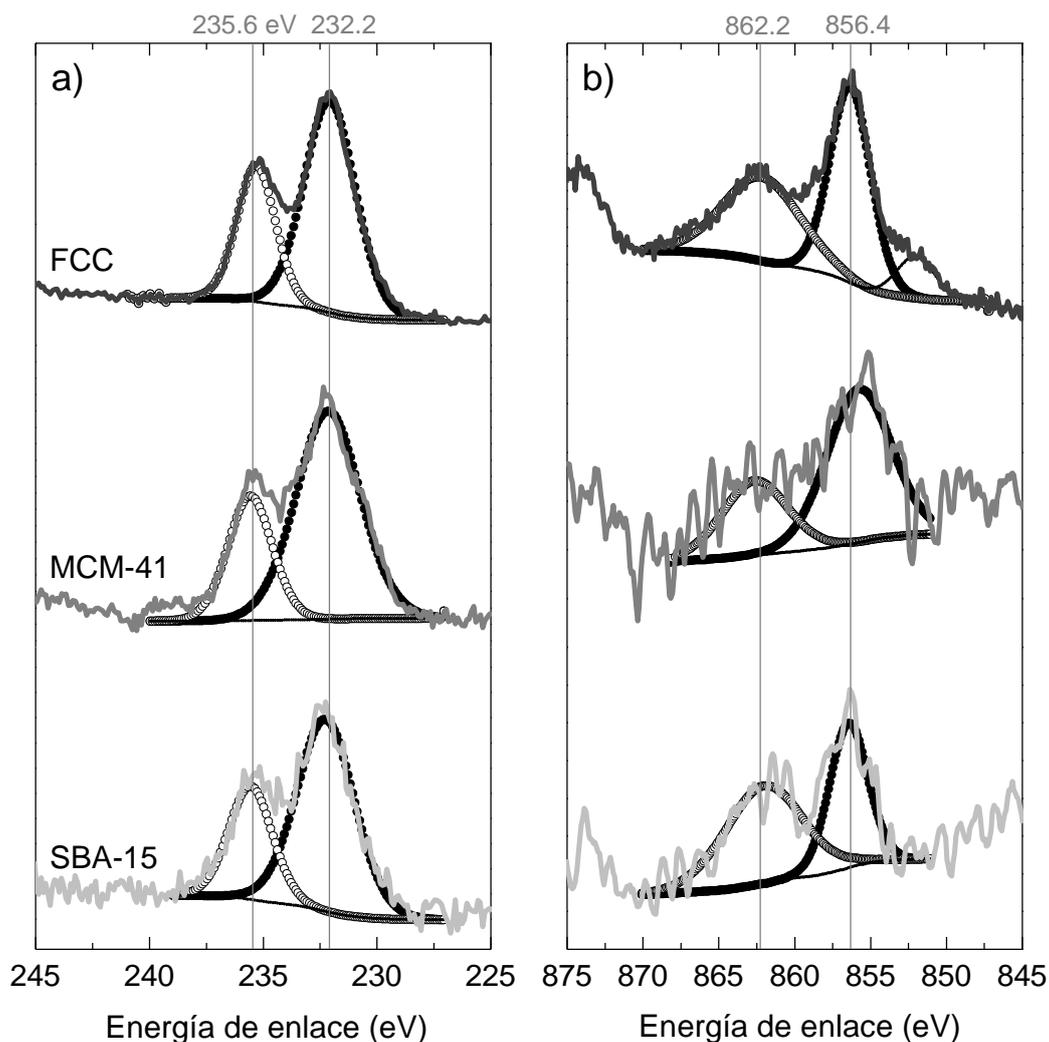


Figura 20. Modelo TPR-H₂ de los catalizadores frescos.

Las especies químicas presentes en la superficie de los catalizadores y las proporciones entre las cantidades de cada uno de ellos han sido obtenidas por análisis XPS. Los espectros correspondientes al Mo y al Ni se representan en la Figura 21a y Figura 21b respectivamente, mientras que los contenidos atómicos de los elementos se han mostrado en la Tabla 12. Cabe señalar que los espectros correspondientes a los orbitales 1s de O y 2p de Si se han identificado en todos los catalizadores pero el correspondiente al orbital 2p de P solo se ha encontrado en el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃. Para el Mo (Figura 21a) se obtienen dos picos bien definidos, en 232.2 y 235.6 eV, que se pueden asignar a las energías de enlace correspondientes a los orbitales 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, respectivamente, del Mo en su estado de oxidación más alto (IV) (N. Boufaden y cols., 2015). El Ni muestra dos picos, el primero con energía de enlace de 856,4 corresponde al orbital 2p_{3/2}, mientras que el segundo, a 862,2 eV es un pico de satélite del anterior (A.P. Grosvenor y cols., 2006). Analizando los resultados de la composición elemental de los catalizadores (Tabla 12), se pueden ver diferencias notables. El catalizador NiMoP/SBA-15 tiene la concentración más baja de metal, debido a la escasa dispersión de las fases metálicas, como se ha determinado con el análisis de XDR (Figura 18). El mayor contenido de metal corresponde al catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃, que también es el que tiene la mayor dispersión metálica y capacidad de quimisorción de H₂ (Figura 20).

Tabla 12. Composición elemental de los catalizadores frescos.

Catalyst	FCC	MCM-41	SBA-15
Ni (at%)	3.74	0.38	0.28
Mo (at%)	3.52	1.8	0.62
P (at%)	1.71	–	–
Si (at%)	12.01	23.43	25.48
C (at%)	9.45	4.40	1.74
O (at%)	69.57	69.99	71.90

**Figura 21.** Espectros XP de los catalizadores frescos Mo (3d) a) y Ni (2p) b)

Los espectros UV-vis (Figura 22) proporcionan información sobre los estados de coordinación y agregación de las especies oxidadas de Ni y Mo. La banda de absorción en el rango 200-400 nm corresponde a la transición del ligando con el metal de carga de transferencia $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$. Las bandas en los rangos de 260-280 y 300-320 nm se relacionan con las especies tetraédricas de Mo y con las especies polimolybdato en coordinación octaédrica, respectivamente, y estas dos especies tienen una segunda banda de absorción a 220 nm (T. Klimova y cols., 2003; X. Wang y cols., 2017). Aunque los tres catalizadores muestran especies de Mo tetraédricas y octaédricas, la presencia relativa de estas especies es diferente. En este camino, los

catalizadores NiMoP/MCM-41 y NiMoP/SBA-15 tienen más especies octaédricas y el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ tiene una cantidad similar de ambas especies de Mo. La presencia de Ni se hace evidente con una banda bien definida en 390 nm y una banda ancha en el rango 600-1000 nm, con un máximo alrededor de 840 nm. Estas bandas están relacionadas con especies octaédricas de Ni y con especies [Ni²⁺6O²⁻] con coordinación octaédrica, respectivamente (R. Silva-Rodrigo y cols., 2015).

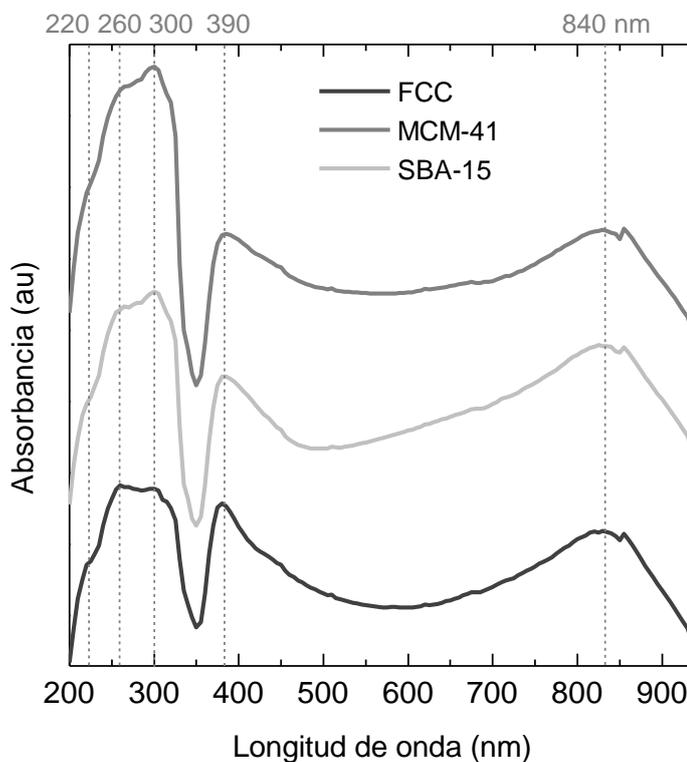


Figura 22. Espectros UV-Vis de los catalizadores frescos.

En la Figura 23 se muestran las imágenes TEM de los catalizadores antes y después de la sulfuración. Analizando las imágenes de los catalizadores frescos, se puede observar la morfología correspondiente de cada soporte, así como los cristales de Ni de 10 - 20 nm. Las imágenes TEM de los catalizadores sulfurados revelan las estructuras típicas en capas orientadas al azar, que pueden atribuirse a clases de MoS₂ (L. Ding y cols., 2009). Como tendencia general, los tres catalizadores muestran una distribución bastante homogénea de las fases sulfuradas.

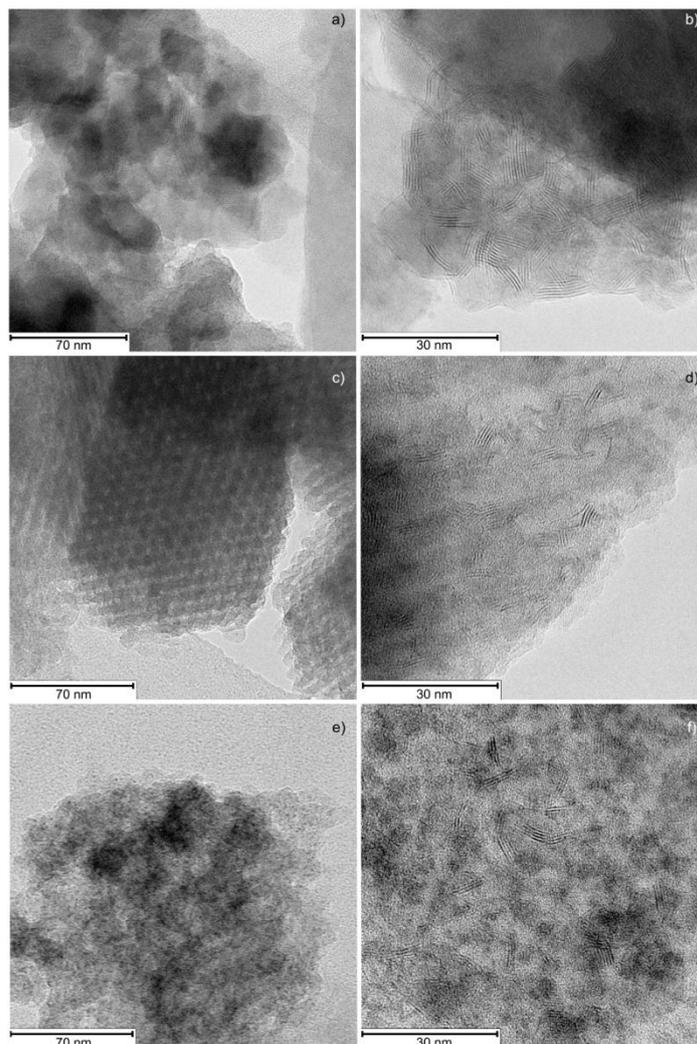


Figura 23. Imágenes TEM de los catalizadores frescos.

4.2. HIDROPROCESADO DE LCO

En esta sección se ha comparado el comportamiento de los catalizadores, centrándose en su capacidad de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización, así como la desactivación debida a la formación de coque. Como es ampliamente conocido en el hidroprocesado de corrientes aromáticas con un contenido de azufre notable, el catalizador sufre de una desactivación rápida (en la primera hora de reacción) como consecuencia tanto de la acumulación de coque como de la estabilización de la oxidación-reducción y de los estados de sulfurización las fases metálicas (A. Gutiérrez y cols., 2011). Después, se alcanza un estado de pseudoequilibrio, en el que la tasa de formación de coque es nula porque los precursores de coque están eficazmente hidrogenados y/o craqueados. Como consecuencia, en la Figura 24 se observa cómo se produce la desactivación durante la 1 h y permanecen estables durante las siguientes 7 h. Además, se puede observar la evolución en el tiempo del contenido de azufre para cada temperatura. Cabe destacar que la mayor cantidad de azufre se obtiene a la temperatura más baja (320 °C). En la Figura 25 se refleja la composición durante cada hora de las diferentes especies químicas, destacando la cantidad de parafinas y aromáticos con un anillo. Por último, la Figura 26 muestra la evolución en el tiempo de

los principales “lumps” donde la mayor cantidad se da en el Diesel, con un 51 %, seguido de un 40 % de Naphtha y 9 % de Gasoil.

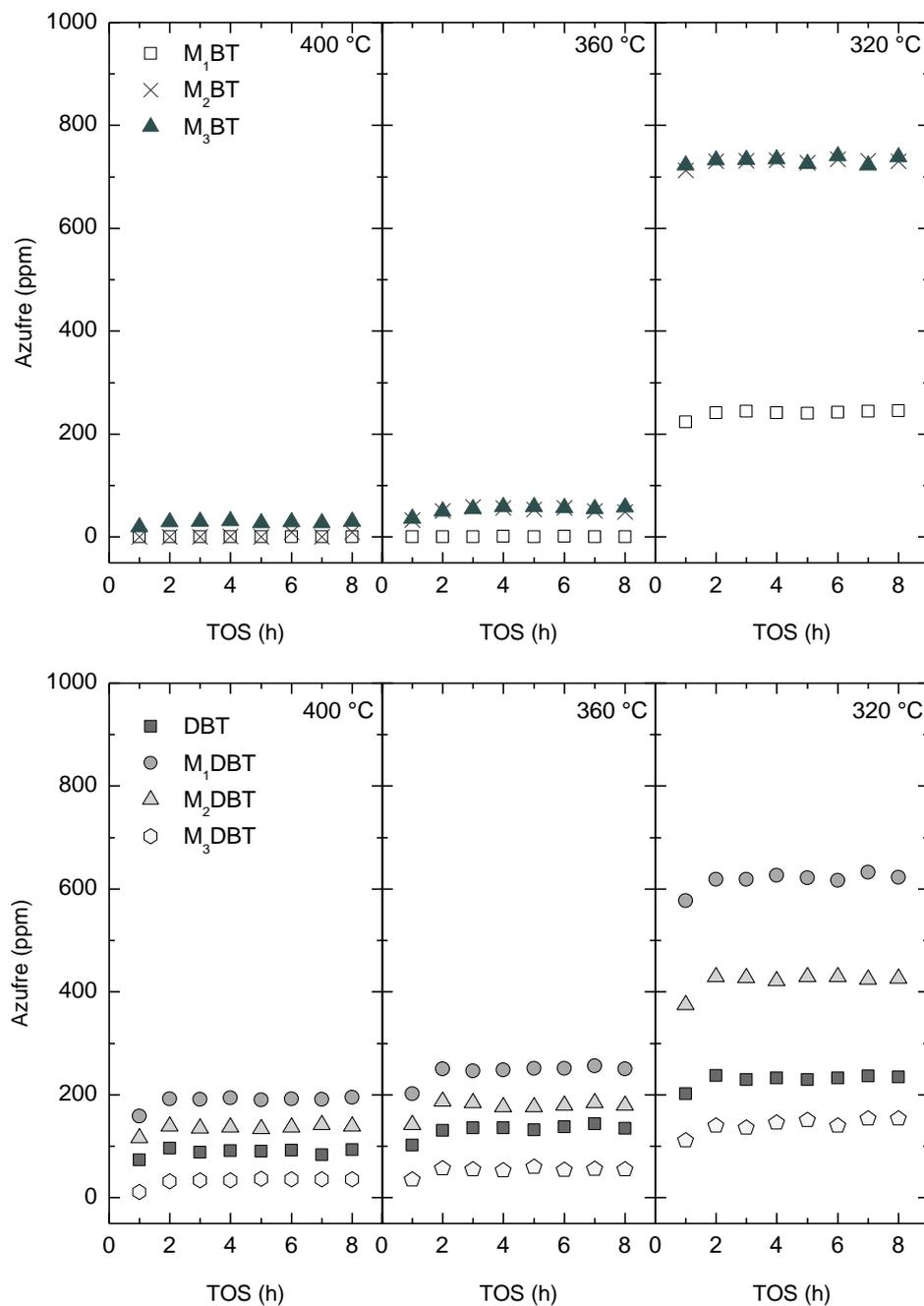


Figura 24. Evolución de las diferentes familias sulfuradas con el tiempo de reacción y la temperatura. Catalizador: NiMoP/HY-Al₂O₃.

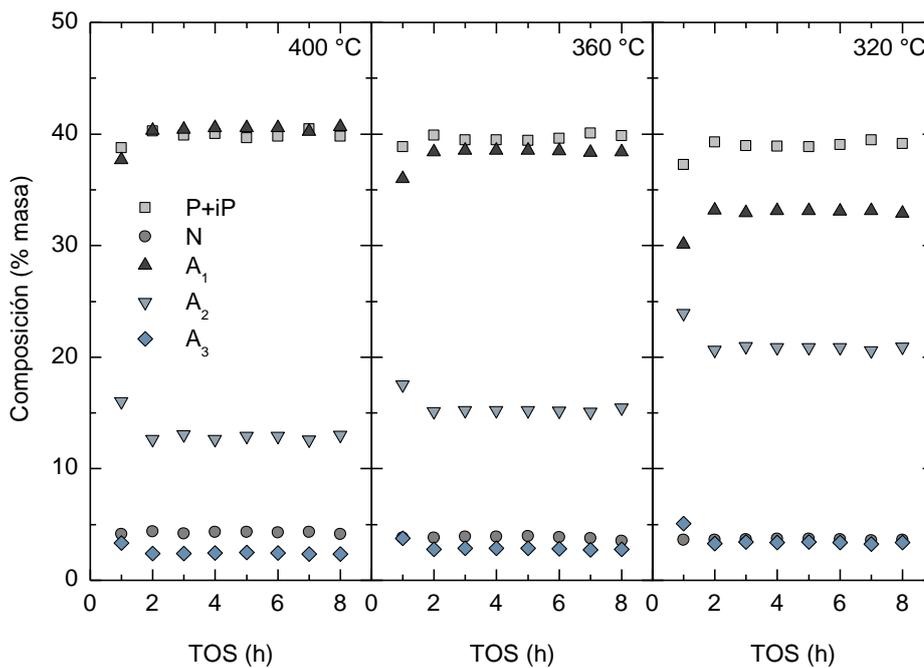


Figura 25. Evolución de las diferentes especies químicas estudiadas con el tiempo de reacción y la temperatura. Catalizador: NiMoP/HY-Al₂O₃.

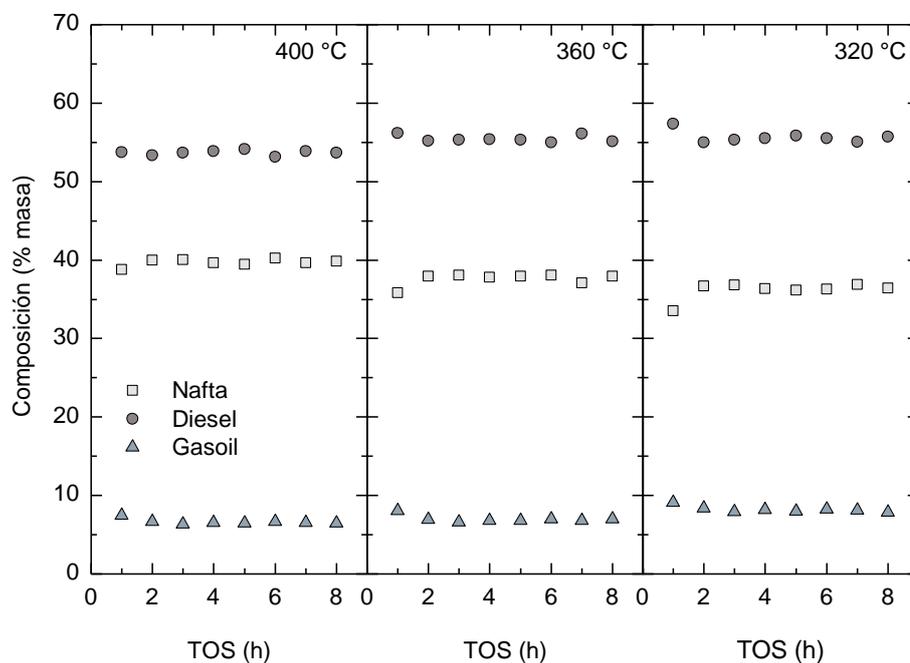


Figura 26. Evolución de los diferentes “lumps” con el tiempo de reacción y la temperatura. Catalizador: NiMoP/HY-Al₂O₃.

4.2.1. Hidrodesulfuración

En la Figura 27 se muestran los resultados de la conversión de hidrodesulfuración y el contenido de compuestos de azufre en los productos líquidos para los tres catalizadores empleados a las temperaturas estudiadas. Estos resultados corresponden a un tiempo espacial relativamente pequeño (0,2 h) con el objetivo de comparar los catalizadores y evaluar el efecto de la temperatura, aunque en estas condiciones la eliminación de azufre sea parcial. Para la primera etapa del hidroprocesado de LCO se puede establecer como objetivo industrial una reducción del contenido de azufre desde 10212 ppm (Tabla 7) hasta valores inferiores a 1000 ppm. Así se puede hidrocraquear la corriente hidroprocesada en una segunda etapa con un catalizador de metal noble sin demasiado envenenamiento de la función metálica (J. Ancheyta y cols., 2007). En la Figura 27 se puede observar que la tendencia de la actividad de hidrodesulfuración es: NiMoP/HY-Al₂O₃ > NiMoP/MCM-41 > NiMoP/SBA-15. Además, el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ es el único que alcanzó una concentración de azufre inferior a 1000 ppm a temperaturas superiores a 360° C. Con el catalizador NiMoP/MCM-41, este resultado solo se alcanza a 400° C.

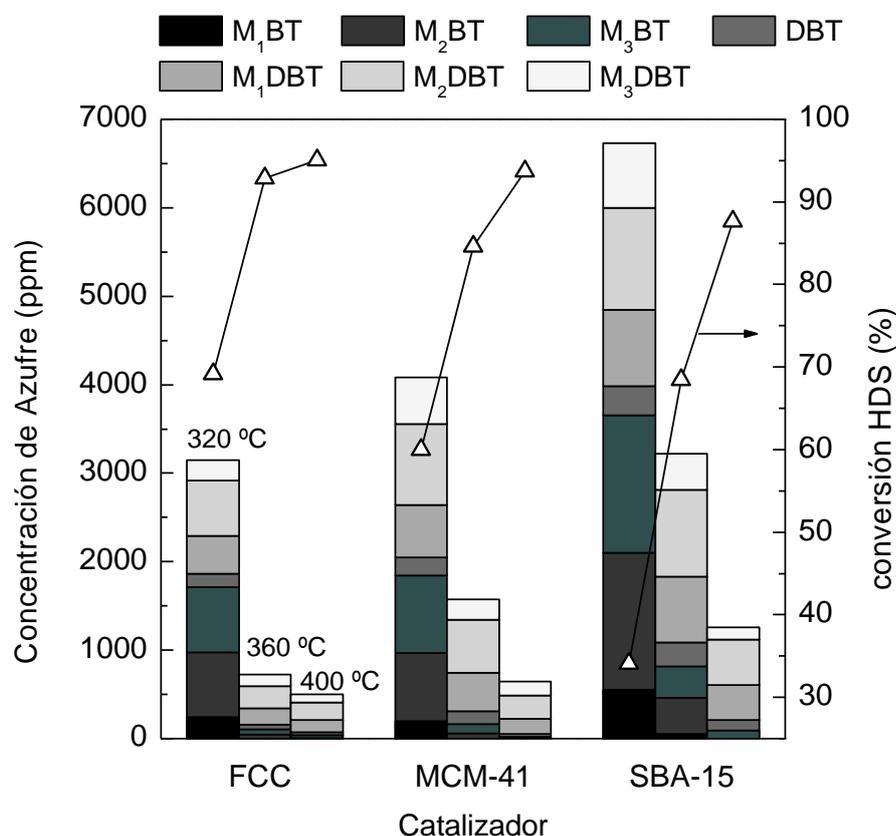


Figura 27. Efecto de la temperatura para los tres catalizadores empleados en la distribución de los componentes de azufre en el hidroprocesado de LCO.

En la Figura 27 también está clara la diferente reactividad de las familias de compuestos de azufre presentes en el LCO (I. Hita y cols., 2015). Por un lado, el benzotiofeno y sus derivados se eliminan casi completamente a 400°C con conversiones de 99,4, 99,7 y 98,6 % para los catalizadores NiMoP/HY-Al₂O₃, NiMoP/MCM-41 y NiMoP/SBA-15, respectivamente. Por otro lado, el dibenzotiofeno y sus derivados son más refractarios y

la conversión más alta de estos compuestos (con una concentración inicial de 3609 ppm) es del 87.2 % y se logra con el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ a 400 ° C.

Estos resultados pueden justificarse teniendo en cuenta las diferentes propiedades de los catalizadores (Tabla 11) y la importancia de la estructura porosa y la acidez en las etapas de hidroprocesado de LCO y de otras corrientes de alto peso molecular (A. Gutiérrez y cols., 2011; A. Galadima y cols., 2016; F. Trejo y cols., 2014). La mayor conversión lograda con el catalizador NiMoP / HY-Al₂O₃ se puede atribuir a la estructura macroporosa del soporte, lo que facilita el acceso de los componentes del LCO. Además, la conversión se verá favorecida por su mayor contenido de fase metálica y dispersión superficial. Por otro lado, la alta actividad del catalizador NiMoP/MCM-41, con un diámetro de poro promedio mucho más bajo, se puede explicar por la contribución de la alta acidez y la buena dispersión de los metales (aunque es más baja que la del catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃).

4.2.2. Hidrodesaromatización

La Figura 28 compara la distribución de los componentes de los productos líquidos para los tres catalizadores a las tres temperaturas de reacción empleadas. De acuerdo con el mecanismo de reacción establecido para el hidroprocesado de LCO, los compuestos aromáticos de uno, dos y tres anillos se hidrogenan secuencialmente en los centros metálicos del catalizador, formando anillos nafténicos, a partir de los cuales se forman parafinas e isoparafinas tras las posteriores reacciones de apertura de anillo (I. Hita y cols., 2016; K. Nakano y cols., 2013).

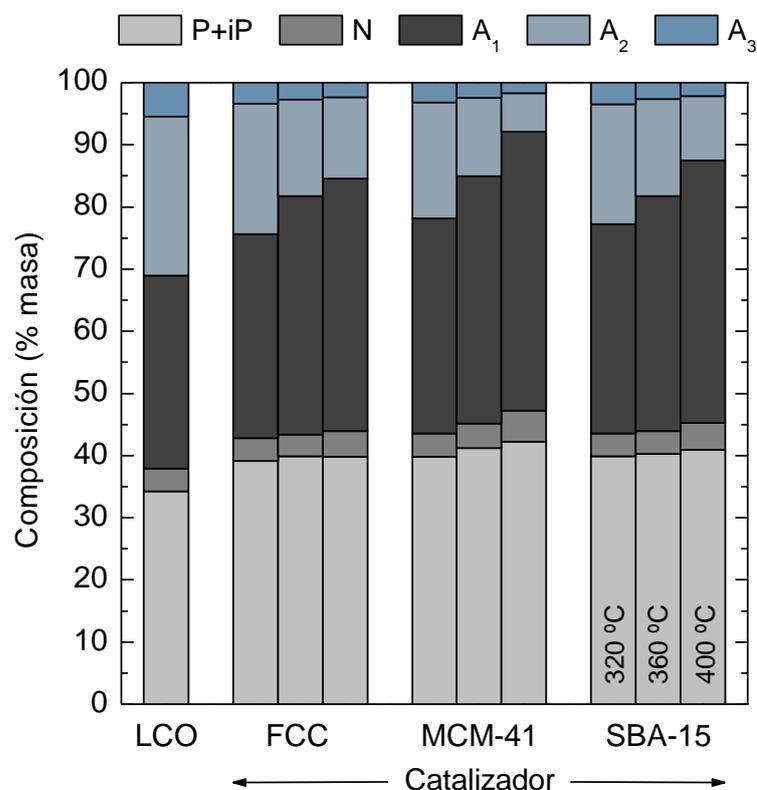


Figura 28. Efecto de la temperatura de reacción para los tres catalizadores en la distribución de familias del producto líquido del hidroprocesado del LCO

De acuerdo con este mecanismo, en la Figura 28 se puede ver que los compuestos poliaromáticos se convierten parcialmente en mono y di-aromáticos, disminuyendo la concentración aromáticos de 2 y 3 anillos y aumentando la concentración de aromáticos de 1 anillo, así como la concentración de parafinas e isoparafinas. Además, puede verse que la hidrodesaromatización se favorece a temperaturas más altas, llegando a alcanzar para los aromáticos, un valor mínimo de 52,7 %m con el catalizador NiMoP/MCM-41 a 400°C. El aumento de la concentración de parafinas revela la capacidad de los tres catalizadores para craquear las uniones C - C de los anillos nafténicos, que también se ve favorecida a mayores temperaturas obteniendo una concentración máxima de parafinas e isoparafinas de 42.3 %m con el catalizador NiMoP/MCM-41 a 400° C.

Con el catalizador NiMoP/MCM-41 se consigue una reducción del contenido total de compuestos aromáticos de un 15 % y poliaromáticos 74,6 %, mientras que para el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ la reducción de la cantidad de aromáticos es de 9,7 % y la reducción de poliaromáticos es de 50,3 %. Por último para el catalizador NiMoP/SBA-15 la reducción de aromáticos total es 11,8%, y la de poliaromáticos es 59,7%. De acuerdo con las propiedades de los catalizadores (Tabla 11) la mayor actividad de hidrodesaromatización del catalizador NiMoP/MCM-41 podría atribuirse a su mayor acidez, ya que es la propiedad necesaria para la formación de monoaromáticos a través de la hidrogenólisis de los anillos saturados que desplaza el equilibrio de reacción de la hidrogenación previa, obteniéndose una conversión de deshidrogenación mayor que la obtenida con los otros dos catalizadores. Como se ha comentado con anterioridad, los mejores resultados para los tres catalizadores se obtuvieron a 400° C. Sin embargo, la alta acidez tiene consecuencias relacionadas con el craqueo y el bloqueo de micro y mesoporos debido a la deposición de coque que disminuye la accesibilidad de las moléculas de LCO a los centros ácidos (N. Azizi y cols., 2013).

El producto líquido se agrupa en tres fracciones: nafta (< 216 °C), diesel (216 - 350 °C) y gasoil (< 350 °C) de acuerdo con los resultados obtenidos en la destilación simulada. Los resultados de la destilación simulada del producto líquido (Figura 29) muestran que el diesel y la nafta son las principales fracciones, con concentraciones de 53,7-57,9 y 33,7-39,8 %m, respectivamente. La producción de gases también se ha evaluado siendo la producción promedio a 320, 360 y 400 ° C de 0,48, 1,41 y 4,63 %m, respectivamente. Teniendo en cuenta estos valores, los rendimientos de las diferentes fracciones se han calculado como el cociente entre la cantidad de cada fracción en el producto líquido y la cantidad total de alimentación. Los rendimientos obtenidos han sido 34,2-36,5 %m para la fracción nafta, 51,3-55,1 %m para la fracción diesel y 10,7-12,2 %m para la fracción gasoil. Estos hechos indican que el craqueo es moderado, con un aumento de la fracción de nafta en comparación con la fracción de nafta en el LCO de aproximadamente 27 %m debido al craqueo de las fracciones de diesel y gasoil. Los resultados para los diferentes catalizadores son muy similares, siendo ligeramente mejor el resultado obtenido con el catalizador NiMoP/MCM-41 a 400 °C, reduciendo la cantidad de gasoil a 4,3 %m, como consecuencia del aumento de las reacciones de craqueo debido al aumento de la temperatura así como a la mayor acidez de este catalizador (Tabla 11).

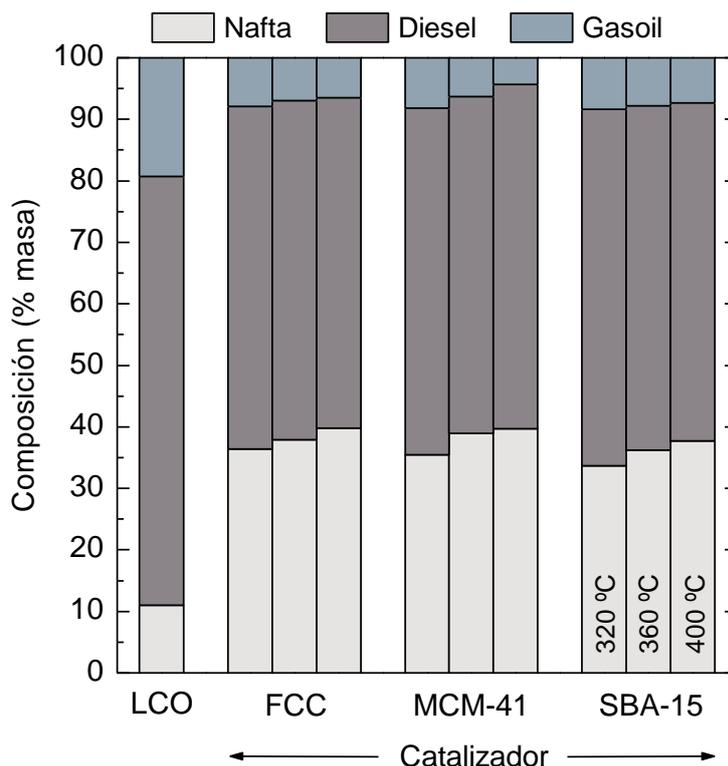


Figura 29. Efecto de la temperatura en la composición del producto líquido en el hidroprocesamiento de LCO. Catalizador: CoMo/Al.

4.3. DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

En la Figura 30 se muestra el barrido de N_2 y la combustión de coque a temperatura programada (TPS y TPO, respectivamente) para los tres catalizadores utilizados. Los contenidos de coque y sus precursores (mostrados en la Tabla 13) se han determinado a partir del área debajo de las curvas obtenidas. Se puede observar la siguiente tendencia del contenido de precursores de coque: NiMoP/SBA-15 > NiMoP/MCM-41 > NiMoP/HY- Al_2O_3 . Este orden corresponde a la diferente capacidad de los soportes para retener los componentes del medio de reacción en su estructura porosa. El valor más bajo (16.03 %m) corresponde al catalizador NiMoP/HY- Al_2O_3 , que también requiere una menor temperatura para la desorción de los compuestos retenidos. Este resultado se puede atribuir a la estructura porosa jerarquizada del catalizador desechado de FCC (HY- Al_2O_3) utilizado como soporte. Esta matriz macroporosa es adecuada para facilitar la entrada de las moléculas de LCO a los centros activos, pero también para minimizar la retención de las moléculas más pesadas, ya que favorece su difusión fuera de las partículas de catalizador.

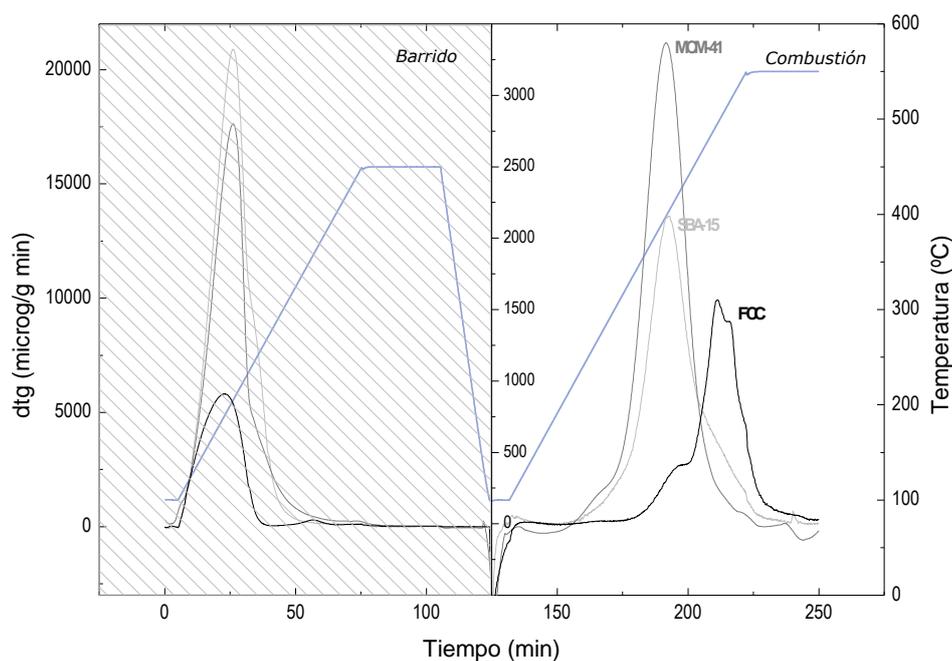


Figura 30. Resultados de la TPO de los catalizadores utilizados para el hidroprocesado de LCO.

Tabla 13. Contenidos de coque y sus precursores los tres catalizadores empleados en el hidroprocesado de LCO.

Catalizador	FCC	MCM-41	SBA-15
Precursores de coque (%)	16.03	31.43	39.81
Coque	2.42	6.82	4.62

Comparando los resultados de la combustión de coque para los tres catalizadores utilizados, se puede ver que el contenido de coque (Tabla 13), así como los perfiles de TPO (Figura 30) son diferentes. El menor contenido de coque obtenido para el catalizador NiMoP/HY- Al_2O_3 puede estar relacionado con las propiedades del catalizador de FCC (HY- Al_2O_3) (acidez débil y presencia de una matriz macroporosa). El papel de estas propiedades ha sido bien establecido en el craqueo catalítico y son cruciales para mitigar la formación de coque en el hidroprocesado (H.S. Cerqueira y cols., 2008; M. Guisnet y cols., 2009). Se ha estudiado el mecanismo de formación de coque (W. Wang y cols., 2016) en el hidroprocesado profundo de residuos de vacío, obteniendo que el coque se forma principalmente por condensación rápida de poliaromáticos intermedios obtenidos después de una hidrogenación y posterior craqueo de moléculas de fenantreno y pireno, para formar compuestos más pesados.

Comparando los perfiles de TPO obtenidos en la Figura 30, se puede observar que la combustión de coque comienza a temperatura más baja para los catalizadores

NiMoP/SBA-15 y NiMoP/MCM-41 y conduce, además, a un pico bien definido, con la tasa de combustión máxima alrededor de 400 °C. Sin embargo, el perfil de TPO para el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ corresponde a la combustión de un coque heterogéneo, que muestra solamente un hombro a 400 °C y un máximo en el rango de 500-520 °C. La mayor dificultad en la combustión del coque depositado en el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ también puede estar relacionada con la estructura porosa de este catalizador que permite la entrada de grandes moléculas de LCO. La estructura macroporosa de la matriz facilita las reacciones de condensación de estos poliaromáticos hacia estructuras que se queman a más alta temperatura debido a su baja relación de H/C (Á. Ibarra y cols., 2016).

Otro hecho notable es que la temperatura de combustión y el contenido de coque (2,42 %m) del catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ se encuentran dentro del rango habitual de trabajo la unidad de FCC, por lo que se espera que este catalizador pueda recuperar su actividad mediante regeneración a través de la combustión de coque en atmósfera oxidante. El carácter del material equilibrado del soporte garantiza que se mantengan las propiedades (estructura porosa y acidez) a lo largo de los ciclos de reacción-regeneración, lo que es una ventaja para el uso industrial del catalizador FCC como soporte del catalizador de hidroprocesado de LCO.

El papel clave de la estructura porosa del soporte se hace evidente cuando se estudian las propiedades superficiales de los catalizadores empleados y son comparadas con los de los catalizadores frescos (Tabla 11). En la Figura 31a se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores utilizados, previo barrido con N₂ para eliminar los hidrocarburos retenidos dentro de los poros. Sus propiedades superficiales se muestran en la Tabla 14. Las isotermas de adsorción-desorción son del tipo IV, con ciclo de histéresis tipo H1, el mismo que para los catalizadores frescos, característicos de los materiales mesoporosos. Sin embargo, se observa un notable bloqueo de los microporos y mesoporos que conduce a una reducción del área superficial para los tres catalizadores, mostrando al mismo tiempo la deposición selectiva de coque en los diferentes tamaños de poros. De esta forma, la superficie específica de los catalizadores utilizados NiMoP/HY-Al₂O₃ y NiMoP/SBA-15 es aproximadamente la mitad de la correspondiente a los catalizadores frescos (Tabla 11), mientras que la superficie específica del catalizador NiMoP/MCM-41 ha disminuido en la tercera parte. Además, el diámetro de poro promedio mesoporoso del catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃ ha disminuido de 26.6 a 15.0 nm, mostrando que la deposición de coque tiene lugar en los macroporos y mesoporos del catalizador, lo que lleva a especies más pequeñas. Sin embargo, el volumen medio de poro de los catalizadores NiMoP/MCM-41 y NiMoP/SBA-15 permanece prácticamente constante, lo que indica un bloqueo homogéneo de los mesoporos en ambos catalizadores.

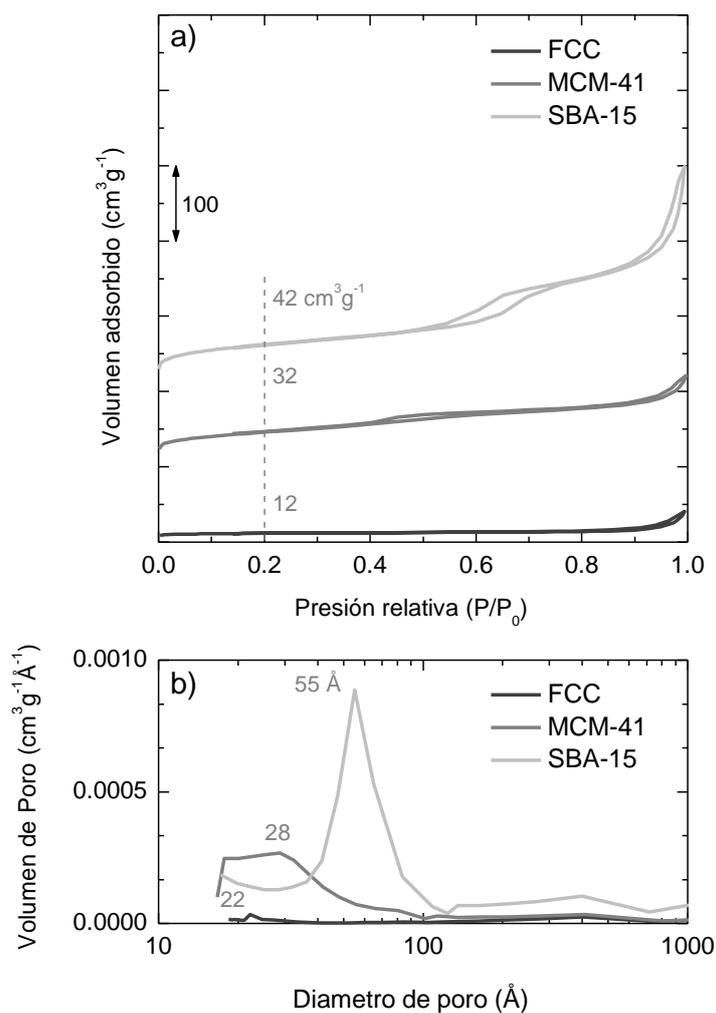


Figura 31. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución del tamaño de poro (b) para los tres catalizadores utilizados en el hidroprocesado de LCO.

Tabla 14. Propiedades de los tres catalizadores empleados en el hidroprocesado de LCO tras barrido de N_2 .

Catalizador	FCC	MCM-41	SBA-15
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	42	114	149
$V_{P/P_0=0,2}^{Ads}$ ($mL g^{-1}$)	11.7	32.3	42
$V_{P/P_0=0,5}^{Ads}$ ($mL g^{-1}$)	12.7	49.7	61
$V_{P/P_0=0,5}^{Des}$ ($mL g^{-1}$)	12.9	55.7	63
Volumen de poro ($mL g^{-1}$)			
Diámetro promedio de poro (Å)	150	62	110

5. CONCLUSIONES

Los catalizadores de NiMoP son adecuados para una primera etapa en el hidrogenado de LCO porque conducen a una alta conversión de hidrodesulfuración a 400 °C con una notable reducción de poliaromáticos y sin una reducción importante de la fracción de diesel. En consecuencia, con el suficiente tiempo espacial, se puede obtener una composición adecuada del LCO hidrotratado, para su posterior valoración por medio de hidrocrackeo con catalizadores de metales nobles.

El catalizador FCC (HY-Al₂O₃) (residuos de una planta industrial) ha resultado ser un soporte apropiado para la función metálica (NiMoP), ya que permite la impregnación de estos metales con alta dispersión. Esta propiedad y la estructura jerárquica y porosa del catalizador son apropiadas para favorecer el hidrogenado de los componentes del LCO con menos limitaciones difusionales que las que tienen los soportes mesoporosos habitualmente empleados en la síntesis de catalizadores metálicos de transición. La baja acidez del catalizador de FCC también es adecuada para mitigar el craqueo de cadenas lineales de la fracción diesel en LCO.

Además, la estructura jerárquica y porosa del catalizador FCC (HY-Al₂O₃) es adecuada (lo mismo que en el craqueo catalítico) para minimizar la retención de poliaromáticos en el catalizador NiMoP/HY-Al₂O₃. De esta forma, la cantidad de coque depositado es notablemente menor que la de los otros catalizadores disminuyendo el bloqueo de los centros activos.

El contenido de coque y las características de combustión son similares a los de la unidad de FCC, por lo que la regeneración del catalizador de NiMoP/ HY-Al₂O₃ será viable en condiciones de operación similares, sin afectar las propiedades de soporte.

6. BIBLIOGRAFIA

Al-Sabawi, M., Atias, J.A., De Lasa, H., 2006. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1583-1593.

Al-Sabawi, M., Chen, J., 2012. *Energy and Fuels* 26, 5373-5399.

Al-Sabawi, M., Chen, J., Ng, S., 2012. *Energy and Fuels* 26, 5355-5372.

Ancheyta, J., Speight, J.G., 2007. *Hydroprocessing Heavy Oils Residua*, CRC Press, pp. 259-279.

Angeles, M.J., Leyva, C., Ancheyta, J., Ramírez, J., 2014. *Catal. Today* 220-222, 274-294.

Ardakani, S.J., Smith, K.J., 2011. *App. Cat. A Gen.*, 403, 36-47.

Azizi, N., Ali, S.A., Alhooshani, K., Kim, T., Lee, Y., Park, J., Miyawaki, J., Yoon, S., Mochida, I., 2013. *Fuel Process. Technol.*, 109, 172-178.

Betancourt, P., Marrero, S., S. Pinto-Castilla, 2013. *Fuel Process. Technol.* 114, 21-25.

Boufaden, N., Akkari, R., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Zina, M.S., Ghorbel, A., 2015. *Appl. Catal. A Gen.* 502, 329-339.

Castaño, P., Gutiérrez, A., Hita, I., Arandes, J.M., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2012. *Energy & Fuels*, 26, 1509-1519.

Cerqueira, H.S., Caeiro, G., Costa, L., Ramôa Ribeiro, F., 2008., *J. Molec. Catal. A Chem.*, 292, 1-13.

Cordero-Lanzac, T., Hita, I., Veloso, A., Arandes, J.M., Rodríguez-Mirasol, J., Bilbao, J., Cordero, T., Castaño, 2017. *P., Chem. Ing. J.* 327, 454-464.

Cordero-Lanzac, T., Palos, R., Arandes, J.M., Castaño, P., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Bilbao, J., 2017. *Appl. Catal. B Environ.* 203, 389-399.

Corma, A., Martínez, C., Sauvanaud, L., 2007. *Catal. Today* 127, 3-16.

Del Rio, D., Bastos, R., Sedran, U., 2013. *Catal. Hoy* 213, 206-210.

Ding, L., Zheng, Y., Yang, H., Parviz, R., 2009. *Appl. Catal. A Gen* 353, 17-23.

Embaby, M., 1989. Shuaiba refinery experiences with H-Oil unit, en: Trimm, D.L., Akashah, S., Bishara, A., Absi-Halabi, M., (Eds.). *Catalysts in Petroleum Refining*, Elsevier B.V., Amsterdam, pp. 165-173.

Epelde, E., Gayubo, A.G., Olazar, M., Bilbao, J., Aguayo, A.T., 2014. *Chem. En g. J.* 251, 80-91.

Furimsky, E., 1998, *Appl. Cat. A. Gen.* 171, 177-206.

- Galadima, A., Muraza, O., 2016. *Fuel* 181, 618-629.
- Gary, J.H., Handwerk, G.E., Kaiser, M.J., 2007. *Petroleum Refining. Technology and Economics*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Florida, USA.
- Gilbert, W.R., Morgado, E., De Abreu, M.A.S., De La Puente, G., Passamonti, F., Sedran, U., 2011. *Proceso de combustible. Technol.* 92,2235-2240.
- Göhlich, M., Böttcher, S., Räuchle, K., Reschetilowski, W., 2011, *Catal. Commun.*, 12, 757-760.
- Grosvenor, A.P., Biesinger, M.C., Smart, R.S.C., McIntyre, N.S., 2006. *Surf.Sci.* 600, 1771-1779.
- Gruia, A., 2006. *Handbook of Petroleum Processing*, Springer Netherlands, The Netherlands.
- Guan Q., An, H., Gao, X., Huang, S., Li, H., 2016. *Energy* 102, 406-415.
- Guisnet, M., Costa, L., Ramôa Ribeiro, F., *Mol J.*, 2009. *Catal. A Chem.* 305, 69-83.
- Guisnet, M., Magnoux, P., 2001. *Appl. Cat. A Gen.*, 212, 83-96.
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Aguayo, A.T., Bilbao, J., 2011. *Energy and Fuels* 25, 3389-3399.
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Barona, A., Bilbao, J., 2012. *Chem. Ing. Technol.* 35, 653-660.
- Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Castaño, P., Olazar, M., Bilbao, J., 2012. *Fuel* 94, 504-515.
- Hita, I., Aguayo, A.T., Olazar, M., Azkoiti, M.J., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castaño, P., 2015. *Energy and Fuels* 29, 7542-7553.
- Hita, I., Arabiourrutia, M., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, JM, Castaño, P., 2016. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56, 745-759.
- Hita, I., Cordero-Lanzac, T., Gallardo, A., Arandes, J.M., Rodríguez-Mirasol, J., Bilbao, J., Cordero, T., Castaño, P., 2016. *Catal. Commun.* 78, 48-51.
- Hita, I., Gutiérrez, A., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes J.M., Castaño, P., 2015. *Fuel* 145, 158-169.
- Hita, I., Palos, R., Arandes, J.M., Hill, J.M., Castaño, P., 2016. *Fuel Process. Technol.* 144. 239-247.
- Hita, I., Rodríguez, E., Olazar, M., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castaño, P., 2015. *Energy and Fuels* 29, 5458-5466.

- Huh, S., Wiench, J.W., Yoo, J., Pruski, M., Lin, V.S.Y., 2003. *Chem. Mater.* 15, 4247-4256.
- Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Rivera-Muñoz, E.M., Guil-López, R., Fierro, J.L.G., 2017. *Fuel* 198, 145-158.
- Ibáñez, M., Valle, B., Bilbao, J., Gayubo, A.G., Castaño, P., 2012. *Catal. Today*, 195, 106-113.
- Ibarra, Á., Rodríguez, E., Sedran, U., Arandes, J.M., Bilbao, J., 2016. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 1872-1880.
- Ibarra, Á., Veloso, A., Bilbao, J., Arandes, J.M., Castaño, P., 2016. *Appl. Catal. B Environ.* 182, 336-346.
- Klimova, T., Calderón, M., Ramírez, J., 2003. *Appl. Catal. A Gen.* 240, 29-40.
- Klimova, T.E., Valencia, D., Mendoza-Nieto, J.A., Hernández-Hipólito, P. 2013, *J. Catal.*, 304, 29-46.
- Kressmann, S., Boyer, C., Colyar, J.J., Schweitzer, J.M., Viguie, J.C., 2000. Improvements of ebullated-bed technology for upgrading heavy oils. *Oil gas sci. technol. Rev. Institut Français du Pétrole* 55, 397-406.
- Lovás, P., Hudec, P., Jambor, B., Hájeková, E., Horňáček, M., 2017. *Fuel* 203, 244-252.
- Marafi, M., Stanislaus, A., Furimsky, E., 2017. *Hydroprocessing Technology*, en: *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*, 2nd ed., Elsevier B.V., Amsterdam, pp. 27-66.
- Morales-Ortuño J.C., Ortega-Domínguez, R.A., Hernández-Hipólito, P., Bokhimi, X., Klimova, T.E., 2016. *Catal. Today* 271, 127-139.
- Morel, F., Kressmann, S., Harlé, V., Kasztelan, S., 1997. Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106, 1-16.
- Moulijn, J.A., Makkee, M., Van Diepen, A., 2001. *Chemical Process Technology*, Wiley, England.
- Nakano, K., Ali, S.A., Kim, H.J., Kim, T., Alhooshani, K., Park, J., Mochida, I., 2013. *Fuel Process. Technol.* 116, 44-51.
- Nava, R., Pawelec, B., Castaño, P., Álvarez-Galván, M.C., Loricera, C.V., Fierro, J.L.G., 2009. *Appl. Catal. B Environ.* 92, 154-167.
- Ng, S.H., Al-Sabawi, M., Wang, J., Ling, H., Zheng, Y., Wei, Q., Ding, F., Little, E., 2015. *Fuel* 156, 163-176.
- Nichols, L., 2016. Clean fuels-a global shift to a low-sulfur world. *Hydrocarbon Processing*, Feb.

- Ortega-Domínguez, R.A., Vargas-Villagrán, H., Peñaloza-Orta, C., Saavedra-Rubio, K., Bokhimi, X., Klimova, T.E., 2017. *Fuel* 198, 110-122.
- Palos, R., Gutiérrez, A., Arandes, J.M., Bilbao, J., 2017. *Catal. Today* 305, 212-219.
- Peng, C., Fang, X., Zeng, R., Guo, R., Hao, W., 2016. *Catal. Today* 276, 11-18.
- Peng, C., Huang, X., Duan, X., Cheng, Z., Zeng, R., Guo, R., Fang, X., 2016. *Catal. Today* 271, 149-153.
- Peña, L., Valencia, D., Klimova, T. 2014, *Appl. Cat. B Environ.*, 147, 879-887.
- Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J., Díaz, J.A.I., 2007. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* 86, 1216-1231.
- Ravikovitch, P.I., Domhnail, S.C.O., Neimark, A.V., Schüth, F., Unger, K.K., *Langmuir* 11 (1995) 4765-4772.
- Regali, F., Boutonnet, M., Järas, S. 2013, *Catal. Today*, 214, 12-18.
- Regali, F., Liotta, L.F., Venezia, A.M., Boutonnet, M. Järas, S. 2014, *Appl. Cat. A Gen.*, 469, 328-339.
- Robinson, P.R., Dolbear, G.E., 2006. *Hydrotreating and Hydrocracking. Fundamentals*, Springer Science and Business Media Inc., USA.
- Sapre, A.V., Gates, B.C., (1981), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 68-73.
- Scheffer, B., van Koten, M.A., Röbschläger, K.W., de Boks, F.C., 1998. The shell residue hydroconversion process: development and achievements. *Catal. Today* 43, 217-224.
- Schweitzer, J.M., Kressmann, S., 2004. Ebullated bed reactor modeling for residue conversion. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5637-5645.
- Selvam, P., Bhatia, S.K., Sonwane, C.G., *Ind. Ing. Chem. Res.* 40 (2001) 3237-3261.
- Silva-Rodrigo, R., Castillo Jiménez, H., Guevara-Lara, A., Melo-Banda, J.A., Olivas Sarabia, A., Reyes de la Torre, A.I., Morteo Flores, F., Castillo Mares, A., *Catal. Today* 250 (2015) 2-11.
- Solís, D., Agudo, A.L., Ramírez, J., Klimova, T. 2006, *Catal. Today*, 116, 469-477.
- Song, C., 2003, *Catal. Today*, 86, 211-263.
- Song, C., Ma, X. 2003. *Appl. Cat B Environ.*, 41, 207-238.
- Speight, J.G., 2007. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, fourth ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida.

Speight, J.G., 2011. Hydrocracking, en: The Refinery of the Future, first ed., William Andrew Publishing, Boston, pp. 275-313.

Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., 1996. Chem. Mater. 8, 2068-2079.

Thybaut, J.W., Marin, G.B., 2016. Adv. Catal. 59, 109-238.

Topsoe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E., 1996. Hydrotreating Catalysts, Springer-Verlag New York, Berlin.

Trejo, F., Trejo, M.S. Rana, Ancheyta, J., Chávez, S., 2014. Fuel 138, 104-110.

Uchytíl, J., Jakubíčková, E., Kraus, M., 1980. Catal., 64, 143-149.

Valencia, D., Klimova, T. 2012, Catal. Commun., 21, 77-81.

Van Herk, D., Castaño, P., Quaglia, M., Kreutzer, M.T., Makkee, M., Moulijn, J.A., 2009. Appl. Catal. A Gen. 365, 110-121.

Vradman, L., Landau, M.V., Herskowitz, M., 2003. Fuel, 82, 633-639.

Wang, W., Cai, X., Hou, H., Dong, M., Li, Z., Liu, F., Liu, Z., Tian, S., Long, J., 2016. Energy and Fuels 30, 8171-8176.

Wang, X., Zhao, Z., Chen, Z., Li, J., Duan, A., Xu, C., Gao, D., Cao, Z., Zheng, P., Fan, J., 2017. Fuel Process. Technol. 161, 52-61.

Yun, G.N., Lee, Y.K., 2014. Appl. Catal. B Environ. 150-151, 647-655.

Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G., Chmelka, B., Stucky, G., 1998. Science 279, 548-552.