


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA
ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

“ESTUDIO CINÉTICO Y ANÁLISIS DE UN MICRO -REACTOR DE LECHO ESCURRIDO
PARA HIDRODESULFURACIÓN”

Presenta

M. en C. Julio César García Martínez

Asesor

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

México D. F, a 9 de Diciembre del 2013

CONTENIDO

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Nomenclatura	ix
1. Introducción	2
1.1. Generalidades de las reacciones de hidrodesulfuración.....	3
1.2. Generalidades de las reacciones de hidrodesnitrogenación	9
1.3. Inhibición de compuestos nitrogenados en la hidrodesulfuración	13
1.4. Destilación reactiva en el proceso de hidrodesulfuración.....	17
1.5. Diferencias entre las reacciones de hidrotratamiento en fase gas y líquida.....	21
1.6. Antecedentes para el estudio de reactores de lecho escurrido	22
1.7. Evaluación de transferencia de masa en el reactor de lecho escurrido	29
1.8. Motivación y planteamiento del problema.....	33
1.9. Hipótesis	34
1.10. Objetivos generales.....	35
1.10.1. Objetivos Particulares.....	35
1.11. Actividades realizadas.....	35
1.12. Resumen del capítulo.....	36
2. Metodologías teóricas	38
2.1. Modelamiento cinético para la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina	38
2.2. Modelamiento cinético para la HDS en competencia con la HDN de la quinolina	41

2.3. Ecuaciones de conservación para el reactor de lecho escurrido.....	44
2.3.1. Balance de materia para el reactor de tres fases considerando la dispersión axial	44
2.3.2. Balance de materia para el reactor de tres fases considerando flujo tapón	46
2.4. Determinación de la constante de velocidad de reacción aparente	47
2.5. Metodología del proyecto de investigación	47
2.6. Resumen del capítulo	48
3. Metodologías experimentales	50
3.1. Metodología en un reactor de suspensión	50
3.1.1. Configuración del reactor de suspensión	50
3.1.2. Condiciones de reacción en ausencia de control por transferencia de masa	51
3.2. Metodología en un micro-reactor de lecho escurrido.....	54
3.3. Resumen del capítulo	55
4. Resultados para la HDS del 4,6-DMDBT en competencia con quinolina	58
4.1. HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina y modelado cinético	58
4.2. HDN de la quinolina en ausencia de azufre	61
4.3. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina y modelado cinético	63
4.4. HDS del 4,6-DMDBT con principales productos de la HDN de la quinolina	70
4.5. Resumen del capítulo	73
5. Resultados para el micro-reactor de lecho escurrido para la HDS del DBT	76
5.1. Equilibrio termodinámico para el sistema hidrógeno-hidrocarburo	76
5.2. Obtención del orden aparente de la expresión cinética para la HDS del DBT	78
5.3. Transferencia de masa en la HDS del DBT experimental en la interfase líquido-sólido.....	80

5.4. Reacción de HDS del DBT utilizando los dos modelos: dispersión axial y flujo tapón.....	82
5.4.1. Reacción de HDS del DBT variando el tiempo de residencia	86
5.5. Constante de velocidad de reacción para la HDS del DBT en función de la temperatura.....	91
5.5.1. Rutas de reacción para la HDS del DBT en función de la temperatura	92
5.6. Resumen del capítulo.....	94
6. Resultados para el micro-reactor de lecho escurrido para la HDS del 4,6-DMDBT	96
6.1. HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano como solvente.....	96
6.1.1. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando los dos modelos matemáticos.....	96
6.1.2. Transferencia de masa en el reactor de lecho escurrido.....	98
6.1.3. Variación del tiempo de residencia en la HDS del 4,6-DMDBT.....	101
6.1.4. Constante de velocidad de reacción de HDS del 4,6-DMDBT y relación de selectividades.....	104
6.2. HDS del 4,6-DMDBT utilizando decalina como solvente.....	106
6.2.1. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando los dos modelos matemáticos.....	106
6.2.2. Transferencia de masa en el reactor de lecho escurrido.....	107
6.2.3. Variación del tiempo de residencia en la HDS del 4,6-DMDBT.....	111
6.2.4. Constante de velocidad de reacción de HDS del 4,6-DMDBT y relación de selectividades.....	114
6.3. Comparación del sistema hidrocarburo-hidrógeno en la HDS del 4,6-DMDBT	116
6.4. Energía de activación para la HDS del DBT y el 4,6-DMDBT	117
6.5. Resumen del capítulo.....	118
7. Conclusiones y contribución.....	122
7.1. Contribución	123
7.2. Trabajo a futuro.....	123
Referencias.....	124
Apéndice A. Análisis de reactivos y productos por cromatografía de gases.....	129

Apéndice B. Solubilidad del hidrógeno en el sistema utilizado experimental 132

Apéndice C. Solución para las ecuaciones diferenciales mediante el método de diferencias finitas 134

Apéndice D. Medición de distribución de tiempos de residencia..... 136

Agradecimientos

A CONACyT por la beca otorgada de proyecto con número de registro 179608, denominado: “Estudio cinético y análisis de un micro -reactor de lecho escurrido para hidrosulfuración”.

A Dios por permitirme terminar esta tesis, que en algún momento pensé que no iba a poder realizar, pero al fin se está cumpliendo esta gran proeza.

A María de los Ángeles por ser la mujer (y mi esposa) que me ha apoyado en todo este camino de la enseñanza y la perseverancia para poder cumplir con el objetivo de terminar la presente tesis.

Al Dr. José Antonio De los Reyes Heredia, por todos los conocimientos aportados en la elaboración de esta tesis, su confianza y apoyo incondicional.

A mis sinodales por sus acertadas observaciones para concluir la presente tesis: Dr. Benito Serrano, Dr. Marco Antonio, Dr. Héctor Puebla y Dr. José Luis.

Al Dr. Carlos Omar Castillo, por su aportación en el conocimiento de la simulación de la cinética de reacción.

Al Dr. Ricardo Morales, por la ayuda aportada para la simulación del reactor de lecho escurrido realizada en el programa Matlab.

Al Coordinador de Posgrado Dr. José de Jesús Álvarez, por que hizo posible que se agilizará el proceso de presentar mi examen de grado.

Además, les dedico esta tesis a mis hijos: Ismael, Arantza y Ángel, que son el combustible necesario para cumplir mis objetivos, así como mi esposa (Ángeles).

Resumen

La máxima norma ambiental en México y otros países para combustibles como el diesel requieren niveles del orden de 5-10 ppm de azufre. Para tal fin, actualmente el proceso que opera en la mayoría de las refinerías es la reacción de **hidrodesulfuración (HDS)** donde ocurren varias reacciones análogas, por ejemplo, la hidrodesmetalización (HDM), hidrodesaromatización (HDA), la hidrodeoxigenación (HDO) y la **hidrodesnitrogenación (HDN)**. Siendo esta última, una de las causantes de la disminución en la actividad catalítica en la HDS por inhibición de compuestos nitrogenados. Además, se ha realizado investigación para la reacción de **HDS** sobre procesos alternativos como la adsorción reactiva y extracción del átomo de S, la oxidación y extracción, la biodesulfuración, la **destilación reactiva (DR)**, entre otros. Este último proceso es prometedor para la eliminación de compuestos azufrados debido a que se puede llevar a cabo la reacción y separación de los productos de interés de manera simultánea, entre otras ventajas.

En el caso de la HDS de moléculas refractarias tales como el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es importante conocer el comportamiento cinético de estas especies. Con base en lo anterior, en la presente investigación se obtuvo un modelo del tipo Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson (LHHW) en un reactor de suspensión por lotes. Se realizaron reacciones de HDS del 4,6-DMDBT en ausencia y en presencia de una molécula nitrogenada básica, quinolina (Q). Se varió la concentración de nitrógeno en partes por millón (0, 25, 50, 15 y 250 ppm de N) en competencia con la HDS del 4,6-DMDBT. Además, se cuantificaron los productos de reacción de ambas reacciones, solas y en competencia. Al obtener estos productos de reacción, se observó la disminución en la producción de los compuestos más básicos de la HDN de la Q. Esto dio la pauta para considerar la adsorción casi irreversible sobre la superficie catalítica del tipo MoS_2 . Lo antes mencionado, se corroboró mediante el análisis cinético de la expresión LHHW y los datos experimentales donde no siempre la molécula inhibidora es la molécula madre, sino que pueden ser sus productos más básicos, por ejemplo, la decahidroquinolina (DHQ) y la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1,4-THQ). Con base en lo anterior, es de suma relevancia considerar las reacciones en competencia de HDS y HDN para cuantificar los productos de ambas reacciones y dar una explicación más concisa para el diseño de los reactores.

Además, en esta investigación se utilizó un modelo de reactor de tres fases para obtener las condiciones donde se minimice las resistencias a la transferencia de masa para reacciones de HDS del DBT y 4,6-DMDBT en condiciones de destilación reactiva (DR). Uno de los principales problemas que se tiene al utilizar dichas condiciones fue la disminución en la presión, debido a que limitó la transferencia de masa en la interfase gas-líquido (G-L) y por lo tanto, se constató una disminución en la actividad catalítica global. Considerando lo anterior, se realizó un análisis para ver cuál fue la resistencia a la transferencia de masa limitante en la reacción de HDS en un micro-reactor de lecho escurrido (micro-RLE), con base en criterios aceptados en la literatura. Además, de los resultados de simulación del modelo matemático, se encontró que la dispersión axial no jugó un rol importante en el micro-RLE. Esto se atribuyó a que el catalizador en este dispositivo se diluyó con carburo de silicio (SiC , material inerte) entre dos camas de SiC y se

mejoró el contacto entre el fluido y la partícula catalítica. En reacciones de HDS del DBT y del 4,6-DMDBT se encontró que en condiciones de DR las resistencias dependen de la presión de hidrógeno y se presentó el siguiente orden, por ejemplo a 2.5 MPa: interfase líquido-sólido (L-S) > interfase G-L > dispersión axial \approx difusión intra-partícula, mientras que a 2.0 MPa y 1.5 MPa interfase G-L > interfase L-S > dispersión axial \approx difusión intra-partícula.

Por último, se utilizó el micro-RLE para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con dos solventes (dodecano y decalina) para observar el efecto que se tiene en la reacción. Al utilizar decalina se presentó una menor actividad en comparación al dodecano. Lo anterior se atribuyó a que se tendría una mayor resistencia a la transferencia de masa en la interfase G-L en el primero, así como una menor solubilidad del hidrógeno. Con base en estos resultados se puede optar por el uso del dodecano sin que se presente la limitante por la transferencia de masa a 2.5.

Esta investigación en un trabajo futuro permite considerar un dispositivo donde se evalúen catalizadores en condiciones de una columna de DR para la reacción de HDS de corrientes representativas del diesel, minimizando la resistencia a la transferencia de masa. Se espera con esto lograr una contribución original al avance del conocimiento en el campo.

Nomenclatura

Lista de abreviaturas

1,4-THQ= 1,2,3,4-tetrahidroquinolina
 5-8-THQ= 5,6,7,8-tetrahidroquinolina
 2-metilpiridina = 2-MPy
 2-metilpiperidina = 2-MPiper
 4,6-DMDBT=4,6 dimetildibenzotiofeno
 3,3'-DMBCH=3,3-dimetilbiciclohexil
 3, 3-DMBF=3, 3-dimetilbifenil
 4,6-DM-th-DBT=4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno
 4,6-DM-ph-DBT=4,6-dimetilperihidrodibenzotiofeno
 4-MDBT=4-metildibenzotiofeno
 a_G =área por unidad de volumen del lado del gas (cm^2/cm^3)
 a_L =área por unidad de volumen del lado del líquido (cm^2/cm^3)
 ACL=aceite cíclico primario
 Ac= acridina
 C_i =concentración del compuesto i (mol/lit)
 C_{A0} =concentración del compuesto A inicial (mol/lit)
 C_A =concentración del compuesto A en cualquier tiempo (mol/lit)
 CHB=ciclohexilbenceno
 CoMo=fase activa de cobalto-molibdeno
 C-S=enlace carbón-azufre
 Cz = carbazol
 D_{axial} =difusividad axial (cm^2/s)
 $D_{H_2,L}$ = coeficiente de difusividad del hidrógeno en el líquido
 D_r =diámetro del reactor (cm)
 DBT=dibenzotiofeno
 DDS=ruta de desulfuración directa
 DHQ= decahidroquinolina
 d_p =diámetro de la partícula catalítica (cm)
 DTR=distribución de tiempos de residencia
 DR=destilación reactiva
 D_{axial}/u_L L=coeficiente de dispersión del fluido

EPA = por sus siglas en inglés, Environmental Protection Agency
 $F_{A,0}$ = flujo molar del A (mol/min) definido como: $F_{A0} = C_{A0}Q$
 G= fase gas
 GLP = gasóleo ligero primario
 H_2 =hidrógeno
 H_2S =ácido sulfídrico
 HC=hidrocarburo
 HDA= hidrodesaromatización
 HDN =hidrodesnitrogenación
 HDS=hidrodesulfuración
 HDSP= productos de hidrodesulfuración
 HDT=hidrotratamiento
 HID=ruta de hidrogenación
 I = indol
 In = indolina
 K_L =coeficiente total de transferencia de masa entre el gas y el líquido (s^{-1})
 k_i = constante de reacción de pseudo-primer orden para el compuesto i-esimo(s^{-1})
 k_G = coeficiente de transferencia de masa del lado del gas (s^{-1})
 k_L = coeficiente de transferencia de masa del lado del líquido (s^{-1})
 $k_{H_2}^o$ = coeficiente global em La interfase L-S definido en el capítulo 3
 H_{H_2} = constante de equilibrio físico para el sistema hidrógeno-hidrocarburo
 L=líquido
 L_{reactor} = longitud del reactor (cm)
 L-H = Ecuación de velocidad del tipo Langmuir-Hinselwood
 LHHW = ecuación del tipo Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson
 LHSV = velocidad espacial del líquido, definido como $F_{A0}/VC_{A0} = Q/V$, por sus siglas en inglés liquid *hourly space velocity* (hr^{-1})
 MCHT=metilciclohexiltolueno
 Mo = molibdeno

MoS₂ = sulfuro de molibdeno
 Micro-RLE = micro-reactor de lecho escurrido
 n=orden de reacción
 N = Flux molar (mol s cm²)
 N_A = moles reaccionadas de A
 NiMo = fase activa de níquel-molibdeno
 NiMoP=fase activa de fosforo de níquel-molibdeno
 NH₃ = amoníaco
 O-e = ortoetilnilina
 OPA = ortopropilnilina
 P=fósforo y presión (MPa)
 PCH = propilciclohexano
 PCHE = propilciclohexeno
 PB =propilbenceno
 Pip = piperidina
 Pir = piridina
 P-R=ecuación de estado de Peng-Robinson
 Pe=número de Peclet ((L u_L) /D_{axial})
 ppmde S=partes por millón de azufre
 Q =quinolina
 Q_G o L=flujo volumétrico del gas o líquido (ml/min), respectivamente
 Re_p = número de Reynolds de partícula del líquido ((u_Ld_pρ)/μ)
 r_i = velocidad de reacción por cada paso (mol/g de cat s)
 R_i =velocidad total de reacción total de i (mol/g de cat s), donde i puede ser el hidrógeno o molécula azufrada A
 RLE=reactor de lecho escurrido
 S=azufre y sólido
 SiC=carburo de silicio
 T=temperatura (°C)
 u=velocidad superficial (cm/s)
 V=volumen del lecho catalítico (cm³)
 W_{cat}=masa de catalizador (mg).
 x_A = 1-C_A/C_{A0}; conversión del compuesto A
 x = fracción mol en la fase líquido
 y = fracción mol en la fase vapor

Subíndices

4,6-DMDBT=4,6-dimetildibenzotiofeno

D=Dinámico
 DBT=Dibenzotiofeno
 G = gas
 H₂S = ácido sulfídrico
 I = inhibidor
 L = líquido
 m= monocapa
 N = nitrogenado
 P = partícula catalítica
 Sol = solvente
 T = total
 v= sitio vacante

Superíndices

E = entrada
 G=gas
 L=líquido
 n = orden de reacción
 s= evaluada en la superficie
 b= evaluada en el seno del líquido (bulk en inglés)

Letras griegas

α = Constante de velocidad de reacción superficial multiplicada por una función del hidrógeno k_{4,6-DMDBT} f(p_{H₂}).
 β = parámetro definido en la ecuación 5.19
 ζ = parámetro definido en la ecuación 5.20
 η = factor de efectividad
 θ_σ = especies que se están adsorbiendo (--) (ecuación 2.7)
 λ = parámetro definido en la ecuación 5.18 (--)
 μ_i=viscosidad de la fase i (g/cms)
 ρ=densidad del líquido (g/ml)
 ρ_B=densidad del lecho (g/ml)
 ρ_L=densidad del líquido (g/ml)
 σ= sitios de hidrogenólisis (--)
 τ = espacio tiempo (h g de cat/mol)
 τ_i = tiempo de residencia de la fase i (--) (gas o líquido)
 Ψ = parámetro definido en la ecuación 5.17
 Ω = parámetro definido en la ecuación 5.21

CAPÍTULO 1

1. Introducción

En las últimas tres décadas se ha intensificado la investigación relativa a procesos que contribuyan a eliminar la contaminación ambiental o evitar la generación de sustancias precursoras de ésta. En el mundo, se requiere producir combustibles con bajo contenido de azufre y aromáticos para evitar la contaminación generada por la combustión de materiales fósiles (por ejemplo; diesel y gasolina). En consecuencia, las legislaciones ambientales limitan el contenido de azufre y en algunos casos, compuestos aromáticos para diversos tipos de combustibles. Por ejemplo, desde junio del 2012 el contenido máximo de azufre en el diesel debe ser de 15 ppm en los Estados Unidos (Environmental Protection Agency (EPA)-2006) [1], mientras que en Europa de 10 ppm [2]. En México, para el año 2015 se requiere lograr 15 ppm de azufre en este combustible; en la actualidad la norma **NOM-086-ECOL-2006** establece que el diesel a la venta no debe contener más de 350 ppm de azufre [3],[4].

En cuanto a procesos para eliminar el contenido de azufre en el diesel, las refinerías consideran la reacción catalítica de hidrodesulfuración (HDS) como la vía para lograr este objetivo. Esta operación consiste en la alimentación de diversas corrientes, como son: gasóleo ligero primario (GLP) o aceite cíclico primario (ACP) que reaccionan con hidrógeno solubilizado en el hidrocarburo en presencia de un catalizador, para producir diesel con la cantidad de azufre deseada. Cabe mencionar que estas alimentaciones llevan compuestos aromáticos, nitrogenados, etc. y estudios de caracterización de estas cargas, han mostrado que los compuestos azufrados son del tipo, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y dialquildibenzotiofenos [5],[6]. Adicionalmente, desde la década de los noventa la comunidad científica coincide en que las moléculas azufradas más difíciles de desulfurar son, el dibenzotiofeno (DBT) y las que tienen cerca el átomo de azufre del (los) grupo (s) metilo en las posiciones 4 y/o 6. Por ejemplo, el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) debido al impedimento estérico de los grupos metilo [5]-[11]. Además, se debe considerar las reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN), que suelen ocurrir simultáneamente para hidrotatar sulfuros y compuestos como anilinas, quinolinas, etc., también pertenecientes a cortes de petróleo obtenidos en la destilación al vacío, esto quiere decir gasóleos ligeros o pesados [5].

En cuanto a los catalizadores más utilizados en la reacción de HDS, son los sulfuros de cobalto (Co) y molibdeno (Mo) soportados en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), o níquel-molibdeno (NiMo), que previo a su uso se tratan con corrientes que contienen algún compuesto azufrado con el objeto de estabilizar su estructura y formar las especies azufradas [12],[13]. Sin embargo, este tipo de catalizadores requiere mejorarse, debido a que su capacidad no llega a niveles de desulfuración indicados por las normas ambientales que entrarán en vigor en el futuro. Lo anterior, debido a que los sólidos no son suficientemente reactivos para llegar a niveles tan bajos como 5 ppm de azufre en el diesel. Esto se origina en la estructura del catalizador, donde las interacciones entre el soporte y las fases activas del tipo, CoMo o NiMo, no se han optimizado y se ha observado aún sulfuros segregados de cada elemento, en lugar de formar la llamada fase mixta “CoMoS” o “NiMoS”. Recientemente, se han realizado investigaciones utilizando otros procesos alternativos para la reacción de HDS [6],[13],[14].

Uno de los procesos alternativos para la desulfuración que ha llamado la atención en los últimos años consiste en la destilación reactiva (DR). Desde finales de la década de los noventa, este proceso se ha estudiado por el grupo de la UAM-I [15]-[19]. Cabe mencionar que las condiciones de operación (temperatura y presión) de la DR ($P = 0.7-2.0$ MPa y $T = 533-643$ K) son menores al proceso convencional ($P = 5.5$ a 7.0 MPa y $T = 593$ a 698 K). En este proceso se tienen varios aspectos importantes, a resaltar entre ellos están, i) menor consumo de hidrógeno y energía, debido a la disminución en las condiciones de operación (temperatura y presión), por lo tanto, menos costos y ii) altas conversiones de reactivos a productos ($> 80-90$ %). En contraste, se presentan varias desventajas: la hidrodinámica es compleja, debido a que se llevan a cabo en tres fases, además, puede ocurrir el problema de la resistencia a la transferencia de masa del hidrógeno en la interfase gas-líquido (G-L) en el lado del líquido, por la disminución en la presión del hidrógeno, también se puede presentar resistencia a la transferencia de masa de la molécula azufrada presente en la fase líquida solubilizada y que se difunde al catalizador. Lo anterior, puede ocurrir no solamente en la DR, sino que al disminuir las condiciones de reacción, se pueden presentar limitaciones por fenómenos de transferencia de masa.

Con el fin de plantear el diseño conceptual de la DR, varios trabajos del grupo de la UAM-I [16]-[19], se han dedicado a estudiar diferentes aspectos de este proceso aplicado al problema de la HDS del diesel. Los resultados de simulación para el diseño de la DR permitieron:

- Visualizar la influencia de la reacción química sobre el comportamiento de fases.
- Observar qué tan lejos se encuentra el equilibrio químico de la mezcla reaccionante.
- Identificar la presencia de azeótropos reactivos y no reactivos.

Se debe agregar, que no se han realizado trabajos en condiciones de DR donde ocurran simultáneamente las reacciones de HDS y HDN, lo cual sería interesante por las condiciones de operación, por la disminución en la presión del hidrógeno que se vería reflejado en costos, por lo que es de suma importancia el estudiar las reacciones individuales y en competencia.

1.1. Generalidades de las reacciones de hidrodesulfuración

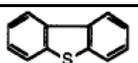
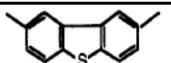
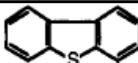
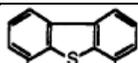
La **hidrodesulfuración (HDS)** es la reacción catalítica de moléculas azufradas que reaccionan con hidrógeno (H_2), cuyo objeto es remover el heteroátomo de azufre, mediante el rompimiento del enlace carbono-azufre (C-S), dando como productos compuestos desulfurados (hidrocarburos) y ácido sulfhídrico (H_2S), sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga. Además, esta reacción se lleva a cabo para prevenir el envenenamiento de metales preciosos [20] en otros procesos de refinación y se expresan de manera general como:



Los compuestos que contienen azufre y frecuentemente se encuentran en diversos cortes de la refinación del petróleo se muestran en la Tabla 1.1, ordenados de acuerdo a su reactividad. Comparando los tres primeros compuestos, tiofeno, benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) es notoria la baja reactividad de este último. Adicionalmente, si se compara el DBT con los metil

o dialquildibenzotiofenos se encuentran diferencias significativas de actividad, así el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), cuyos grupos metilo se encuentran en la proximidad del átomo de azufre, fue 93% menos reactivo que el DBT.

Tabla 1.1.-Reactividades de compuestos azufrados heterocíclicos considerando la constante de velocidad de reacción de pseudo-primer orden [21],[22].

Reactante	Estructura	k (m ³ /kg cat. s)
Tiofeno		1.38 x 10 ⁻³ (*)
Benzotiofeno (BT)		8.11 x 10 ⁻⁴ (*)
Dibenzotiofeno (DBT)		6.11 x 10 ⁻⁵ (*) y 7.38 x 10 ⁻⁵ (**)
2,8-dimetildibenzotiofeno (2,8-DMDBT)		6.72 x 10 ⁻⁵ (**)
4-metildibenzotiofeno (4-MDBT)		6.64 x 10 ⁻⁶ (**)
4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)		4.92 x 10 ⁻⁶ (**)

Condiciones de reacción: T =573 K, catalizador CoMo/Al₂O₃ reactor por lotes con hexadecano como solvente (0.25 % mol de concentración del reactante) P = 7.1MPa (*) [21] y reactor de flujo utilizando hexadecano como solvente, P = 10.2 MPa (**) [22].

Este tipo de reacciones son exotérmicas, liberando de 10 a 20 kcal por átomo de hidrógeno consumido y esencialmente irreversibles bajo las condiciones de reacción industriales (P =5.5-7.0 MPa y T =593 a 698 K) [5],[9]. Las rutas de reacción en HDS de compuestos modelo incluyen una ruta de hidrogenación (HID), y otra de hidrogenólisis del enlace C-S, comúnmente conocida como desulfuración directa del átomo de azufre (DDS) [5],[11]. En reacciones de remoción del átomo de azufre la ruta de HID, la disminución en la presión y altas temperaturas retardan la producción de productos hidrogenados y aumentan la producción de compuestos sin azufre [5].

Desde hace varios años se ha reconocido que los compuestos azufrados presentes en los combustibles de diesel a niveles menores de 500 ppm de S, son exclusivamente dibenzotiofenos substituidos (4-MDBT y 4,6-DMDBT). Existe consenso en la literatura [11],[23],[24] para reconocer que esta baja reactividad está relacionada con el impedimento estérico del átomo de azufre causado por los grupos metilo en las posiciones 4 y/o 6 para adsorberse sobre los sitios activos. Al considerar la reacción de HDS de este tipo de moléculas azufradas, se deben considerar las siguientes características para los sitios catalíticos disponibles para la reacción: i) los centros catalíticos tienen la capacidad para activar (adsorber) los anillos aromáticos y poder realizar la hidrogenación, ii) se debe adsorber y disociar el hidrógeno y iii) el catalizador debe tener la capacidad para retener el átomo de azufre, resultando de la descomposición de la molécula orgánica. Los sitios para las rutas de HID y DDS, deben poseer las mismas características, a saber dos vacantes de molibdeno y un átomo de azufre vecino. Para adsorber los reactantes que contienen azufre sobre el catalizador, se requieren vacantes de azufre. Éstas se

crean por la reducción parcial con hidrógeno del catalizador y por consiguiente la producción de átomos de Mo, que están coordinadamente insaturados [25]. Un centro catalítico con estas dos vacantes se obtiene con la remoción de dos átomos de azufre de las orillas en los planos $\bar{1}010$ y $10\bar{1}0$ de la estructura sulfuro de molibdeno (MoS_2). Además, al tener presente el ácido sulfhídrico (H_2S) va a competir por los sitios disponibles para el rompimiento del enlace C-S de la molécula orgánica [24]. En la Figura 1.1 se muestra la estructura del MoS_2 donde se identifican los centros catalíticos disponibles para la ruptura del enlace C-S, que requiere un mismo sitio disponible, mientras que para la ruta de hidrogenación se requiere de un sitio con índice $\bar{1}010$ y una vacante del tipo SH (Figura 1.1 a)) y con hidrógeno disociado adsorbido (Figura 1.1 b)). Esto quiere decir que el sitio activo es el mismo y se utiliza para ambas rutas [11].

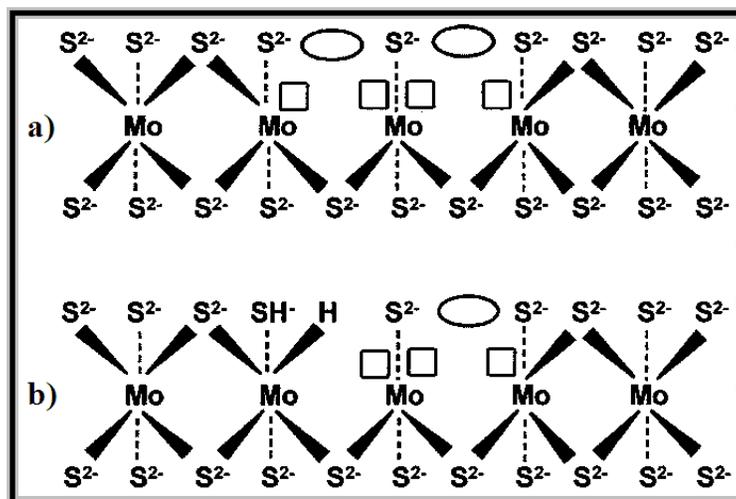


Figura 1.1.- Ejemplos de centros catalíticos. Centros para el rompimiento del enlace C-S. a) centro de hidrogenación y b) con hidrógeno disociado adsorbido (□ posición libre de coordinación y ○ vacante de azufre) [11].

Para la reacción de HDS del DBT, la ruta de DDS es más rápida que la ruta de HID, mientras que para el 4-MDBT ambas rutas son aproximadamente iguales. Para el 4,6-DMDBT, la ruta de DDS es más lenta. Lo anterior, a causa del impedimento estérico de los grupos metilo que rodean el átomo de azufre, debido que para llevar a cabo la desulfuración directa se requiere de la adsorción plana de la molécula, perpendicular a la superficie del sólido, en consecuencia siguen la ruta de HID.

En un proceso industrial de hidrotratamiento (HDT), se dan simultáneamente varios tipos de reacciones: hidrogenólisis de los enlaces C-S y C-N, hidrogenación de aromáticos; desmetalización y desintegraciones térmicas y catalíticas. Las últimas reacciones son indeseables, afectando fuertemente la calidad de los hidrocarburos. Cuando suceden varias reacciones en un proceso como la reacción de HDS, es difícil entender cada una de manera separada (reacción y cinéticas) [26].

En relación con los sitios activos para la reacción de HDS, Egorova y Prins [23], realizaron experimentos con la reacción de HDS del DBT en competencia con H_2S que es un producto de

esta reacción, la actividad catalítica disminuyó y la ruta de DDS se inhibió en mayor medida que la ruta de HID. Lo anterior, se explicó en la medida que el átomo de azufre del H₂S ocupó los sitios catalíticos disponibles para la eliminación del átomo de azufre del DBT en la estructura catalítica MoS₂ (Figura 1.1 a)). A partir de sus experimentos, este efecto fue más pronunciado para la reacción de HDS del DBT que con el 4,6-DMDBT, ya que es la ruta predominante del primero. Otros autores realizaron experimentos encontrando resultados muy similares y dando una explicación equivalente con respecto a la estructura MoS₂ [27]-[30].

Metales como Co o Ni se conocen como promotores del catalizador, ya que se ha demostrado que al agregar dichos metales a catalizadores que sólo contienen Mo o tungsteno (W) se incrementa la actividad, produciendo además un efecto de sinergia [11],[12]. En cuanto al efecto del Ni o Mo como promotor, Chianelli [31] publicó que éste disminuyó la fuerza del enlace entre los átomos de Mo y S, resultando en la descomposición de moléculas orgánicas. Además, Bataille et al. [11], obtuvieron que al agregar el promotor la mejora consistió en incrementar la eliminación del enlace C-S y en promover la basicidad de los aniones de azufre (S²⁻) disponibles para esta reacción, un esquema de este tipo se muestra en la Figura 1.2.

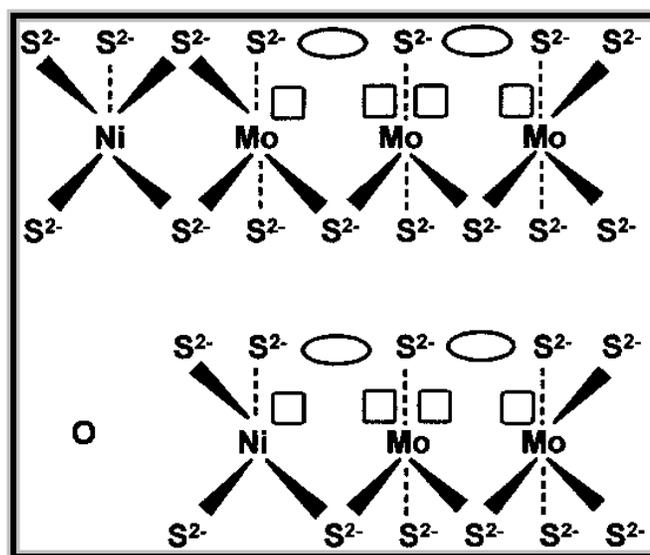


Figura 1.2.- Efecto del promotor para la ruptura del enlace C-S. [11].

Adicionalmente, Bej et al. [32] y Rabarihoela-Rakotovao et al. [33] entre otros autores han estudiado catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃, con alta actividad hidrogenante necesaria en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Con la adición del fósforo se presentó una alta dispersión de la fase activa en el soporte.

En la literatura se ha publicado el esquema de reacción de la HDS de alquidibenzotiofenos [11],[34],[35]. Existen algunas discrepancias entre éstos, pero coinciden en las dos rutas principales. Por ejemplo Egorova y Prins [34] propusieron un esquema para la HDS del 4,6-DMDBT sobre un catalizador del tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ (Figura 1.3). Este esquema presenta dos vías paralelas de reacción, la ruta de DDS y la ruta de HID. La primera, involucra la ruptura del enlace C-S conservando el anillo aromático para producir 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF) y

H₂S. En la segunda, el heteroátomo de azufre se conserva para producir productos parcialmente hidrogenados uno de los anillos aromáticos, nombrándolos como hidrodibenzotiofenos. Uno de estos compuestos hidrogenados, el 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (4,6-DM-th-DBT), sigue una desulfuración para producir metilciclohexiltolueno (MCHT). El 4,6-DM-th-DBT se hidrogena para producir el 4,6-dimetilperhidrodibenzotiofeno (4,6-DM-ph-DBT), para continuar con una desulfuración y producir 3,3'-dimetilbicyclohexil (3,3'-DMBCH). Para el caso de la HDS del DBT, se tienen varios trabajos reportados donde se muestra el mecanismo de reacción similar al de la HDS del 4,6-DMDBT [4],[10],[11],[23],[36].

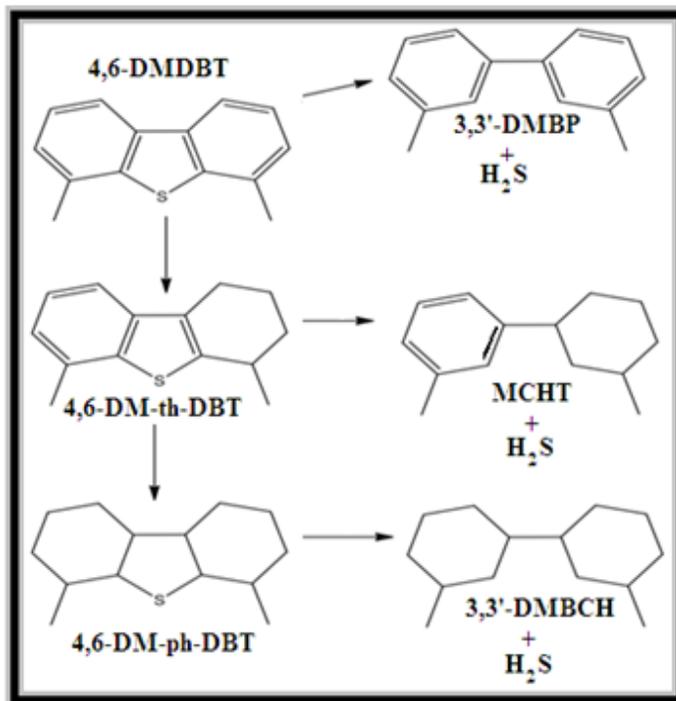


Figura 1.3.- Esquema de reacción de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT [34].

Respecto a la cinética de reacción, el grupo de Froment et al. [37]-[39] obtuvo expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H) para: tiofeno, DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Estas expresiones se obtuvieron utilizando un reactor trifásico (del tipo Robinson Mahoney) para la desaparición en ambas rutas: desulfuración directa del átomo de azufre (DDS) e hidrogenación (HID) individualmente, utilizando dos tipos de sitios activos en la superficie catalítica (σ =sitios para la ruta de DDS, τ =sitios para la ruta de HID). Cabe resaltar que en este trabajo, utilizaron una mezcla de solventes de hidrocarburos (que simulan al diesel) con DBT y 4,6-DMDBT, lo cual puede repercutir en el cálculo de la velocidad de reacción total para la molécula azufrada [40]-[43], las condiciones de operación fueron: temperatura entre 533-593 K y la presión entre 6.0 y 8.0 Mpa.

Para la ruta de DDS del 4,6.-DMDBT se obtuvo la ecuación:

$$R_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} = \frac{k_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} K_{H,\sigma} K_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BF,\sigma} C_{BF} + K_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} C_{4,6\text{-DMDBT}} + K_{3,3\text{-DMBF},\sigma} C_{3,3\text{-DMBF}}\right)^3} \quad (1.2)$$

Para la ruta de HID del 4,6-DMDBT se obtuvo la ecuación:

$$R_{4,6\text{-DMDBT},\tau} = \frac{k_{4,6\text{-DMDBT},\tau} K_{H,\tau} K_{4,6\text{-DMDBT},\tau} C_{4,6\text{-DMDBT}} C_{H_2}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BF,\tau} C_{BF} + K_{4,6\text{-DMDBT},\tau} C_{4,6\text{-DMDBT}} + K_{3,3\text{-DMBF},\tau} C_{3,3\text{-DMBF}}\right)^3} \quad (1.3)$$

Donde:

$R_{4,6\text{-DMDBT},\sigma,\tau}$ = velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT en los sitios de DDS o HID.

$K_{i,\sigma,\tau}$ = constante de equilibrio de adsorción del compuesto i en los sitios de DDS o HID.

$k_{i,\sigma,\tau}$ = constante de velocidad de reacción del compuesto i en los sitios de DDS o HID.

C_i = concentración del compuesto i -esimo.

En las ecuaciones anteriores se considera que la hidrogenación del 3,3'-DMBF fue despreciable en comparación con la ruta de HID del 4,6-DMDBT, por que se inhibe la reacción de hidrogenación del aromático por el 4,6-DMDBT [5],[11]. Otro aspecto importante según Vanrylsserberghe et al. [39], fue que la concentración del H_2S no afectó significativamente la velocidad de reacción del 4,6-DMDBT, por lo que consideraron que el producto $K_{H_2S} C_{H_2S}$ es aproximadamente cero.

Por consiguiente, la complejidad de la reacción de HDS se asocia con el efecto de la presión del H_2S en el reactor, ya que esta molécula puede actuar como inhibidor. Por ejemplo, Korsten y Hoffman [44] utilizaron una ecuación cinética que considera la inhibición del H_2S en un gasóleo a partir de datos experimentales del tipo Langmuir-Hinselwood a una temperatura de 643 K y una presión de 10 MPa (ecuación 1.4).

$$R_{HDS} = \frac{k_{app} C_S C_{H_2}^{0.45}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S})^2} \quad (1.4)$$

A partir de lo anterior, el considerar una cinética de reacción del tipo Langmuir-Hinselwood se basa en un análisis detallado de las moléculas que se están adsorbiendo y desorbiendo y el paso controlante, que para reacciones de HDS y HDN, es la reacción superficial. Además, cuando se requiere un análisis más detallado de la adsorción de las moléculas, por ejemplo, para este tipo de reacciones el hidrógeno se puede estar disociando y las moléculas orgánicas (o el átomo de azufre en reacciones de HDS) pueden competir por uno o dos tipos de sitios activos, o que ocurra una interconversión de los sitios activos [11]. Cuando se simplifican estas ecuaciones a cinéticas de reacción de orden n , se puede perder información cinética de las moléculas en la superficie catalítica, aunque depende del estudio que se esté realizando. Cabe mencionar que para ambos

casos, se debe trabajar minimizando las resistencias a la transferencia de masa externa e interna. A continuación se enuncian los pasos que debe seguir una reacción heterogénea típica como la HDS en dos fases y gráficamente se muestran en la Figura 1.4 [46]:

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (especie A) desde el seno del fluido hasta la superficie exterior de la partícula de catalizador.
2. Difusión molecular de los reactivos dentro de los poros (Flujo Knudsen).
3. Adsorción de al menos uno de los reactivos (especie A) en la superficie del catalizador.
4. Reacción en la superficie del catalizador (Esto puede considerar varios pasos).
5. Desorción de los productos (especie B) especies adsorbidas en la superficie.
6. Transferencia de masa (difusión) del interior de los poros al exterior de la partícula catalizador.
7. Transferencia de masa de los productos hacia el seno del fluido

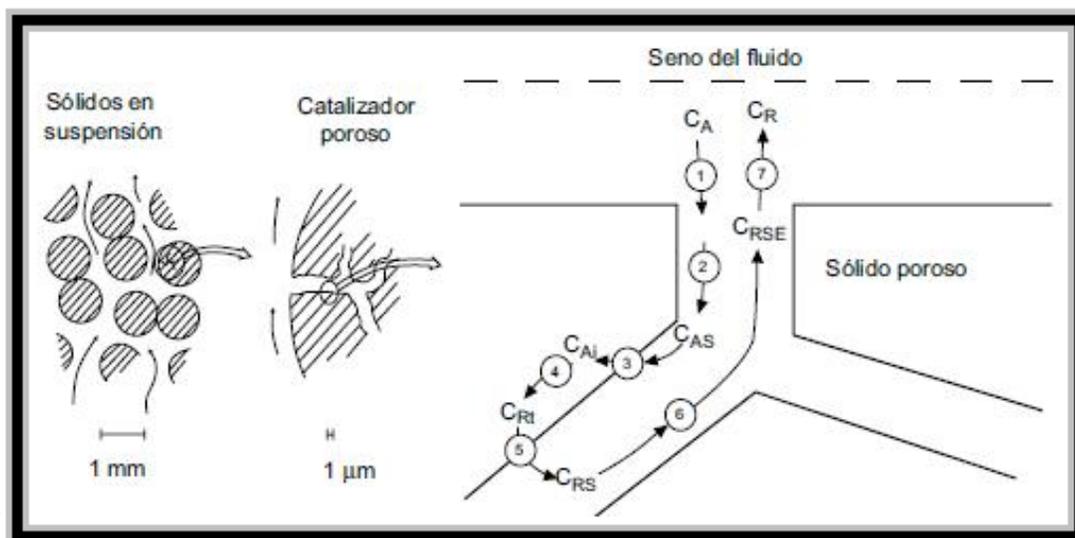


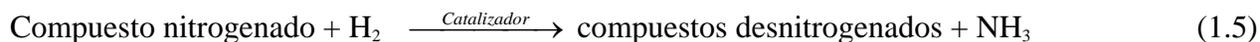
Figura 1.4.- Pasos de una reacción catalítica heterogénea del tipo $A \rightarrow R$ [46].

Hasta este momento se ha dado un panorama acerca de investigaciones realizadas con respecto a las generalidades de la HDS. Estas involucran el mecanismo de reacción y su reactividad, considerando las más refractarias, DBT y 4,6-DMDBT, las condiciones de operación de temperatura y presión, catalizadores cuya fase activa puede ser, CoMo y NiMo. Por último, las expresiones cinéticas, que pueden ser del tipo Langmuir-Hinselwood para tratar de explicar los sitios activos y posibles mecanismos de adsorción sobre el catalizador.

1.2. Generalidades de las reacciones de hidrogenación

La **hidrogenación (HDN)** de hidrocarburos es la reacción catalítica de moléculas nitrogenadas con hidrógeno (H_2), cuyo objetivo es remover el heteroátomo de nitrógeno (N), mediante hidrogenación para continuar con la hidrogenólisis (rompimiento del enlace C-N) y por último, dar compuestos desnitrogenados (hidrocarburos) más amoníaco (NH_3). La reacción de

HDN se puede expresar de manera general mediante la siguiente expresión:

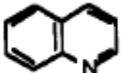
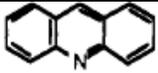
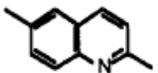
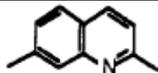


La importancia de las reacciones de HDN se ha incrementado desde que aumentó el interés por petróleo con mayor contenido de nitrógeno para convertirlos en combustibles [2]. Las moléculas nitrogenadas se pueden clasificar como: alifáticos, aromáticos y aminas: compuestos heterocíclicos básicos; piridina (Pir), quinolina (Q) y acridina (Ac), compuestos heterocíclicos no-básicos: indol (I), indolina (In) y carbazol (Cz).

Los compuestos que no contienen heterociclos se encuentran sólo en pequeñas cantidades y su reactividad es alta comparada con los que presentan heterociclos, de ahí que estos últimos, frecuentemente con pesos moleculares altos y con bloqueo estérico sean de mayor interés, por ejemplo; la quinolina, los metil substituidos de ésta y la Ac [47]. En los compuestos heterocíclicos nitrogenados no-básicos, el heteroátomo de nitrógeno tiene un par de electrones no compartido, pero estos se encuentran deslocalizados en torno al heterociclo que conserva su aromaticidad. Por lo tanto, este par electrónico no está disponible para ser donado a un ácido de Lewis [48], en los compuestos básicos la donación del átomo de nitrógeno es posible.

Los compuestos nitrogenados que se encuentran frecuentemente en las fracciones del petróleo se muestran en la Tabla 1.2. Al comparar la Q con la Ac se observa que con este último, la reactividad es menor. Adicionalmente, si se compara la Q con los alquil-substituidos como la 2,7-dimetilquinolina, es notoria menor reactividad, aunque no es comparable con lo que ocurre para los dialquildibenzotiofenos con respecto al DBT. Sin embargo, los compuestos dialquilsustituidos de la quinolina no se encuentran en grandes cantidades en los cortes petroleros.

Tabla 1.2.- Constantes de velocidad de reacción para moléculas nitrogenadas [49],[50].

Reactante	Estructura	Concentración en la alimentación % masa ^(a)	Constante de velocidad de pseudo-primer orden(m ³ /kg cat. s)
Quinolina (Q)		1	9.39x10 ⁻⁴ ^(a) y 3.81x10 ⁻⁵ ^(b)
Acridina (Ac)		0.54	6.56 x 10 ⁻⁴ ^(a)
2,6-dimetilquinolina		--	3 x 10 ⁻⁵ ^(b)
2,7-dimetilquinolina		--	2 x 10 ⁻⁵ ^(b)

Condiciones de reacción: catalizador NiMo/Al₂O₃ para ambos casos, reactor por lotes T =649 K y P =13.6 MPa ^(a) [49] y T =623 K y P =3.4 MPa y hexadecano como solvente ^(b) [50].

En la literatura, como revisaron Girgis y Gates [5], se reconoce que para romper el enlace carbono-nitrógeno (C-N) de un compuesto heterocíclico en reacciones de HDN, primero se tiene que hidrogenar dicho heterociclo y en algunos compuestos es necesario hidrogenar los anillos aromáticos circundantes. Esta hidrogenación se cree que produce una disminución en la energía

del enlace C-N y así se facilita su ruptura. Este fenómeno puede explicarse porque la reacción de HDN es más sensible a la presión que la reacción de HDS, ya que en la primera se necesita una mayor cantidad de hidrógeno. Lo anterior, se debe a que las reacciones de HDN, requieren un mayor consumo de hidrógeno para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de sus anillos. La energía de enlace doble (C=N) y simple (C-N) han sido calculadas en 147 y 73 kcal/mol, respectivamente, además estas reacciones son exotérmicas e irreversibles. Este tipo de reacciones se realizaron a temperaturas entre 593-653 K y presiones de 6.0 a 18.0 MPa [5]. La reacción de HDN requiere de catalizadores con mayor capacidad hidrogenante en comparación con la reacción de HDS. Típicamente se prefieren catalizadores del tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ o NiW/ γ -Al₂O₃ y sus características físicas son similares a los utilizados en la reacción de HDS [5],[47].

El mecanismo de reacción de HDN de la Q es representativo de aquellos compuestos órgano nitrogenados con un alto peso molecular que se encuentran en las alimentaciones de HDT, por esto, en varias investigaciones se ha tomado como molécula modelo [45],[47]. En la Figura 1.5 se muestra el esquema de reacción de la HDN de la Q, a partir de ésta, se siguen dos rutas: la hidrogenación directa del anillo aromático para formar la 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1,4-THQ) y la ruptura del enlace C-N para formar un intermediario que es la ortopropilanilina (OPA). Un camino alternativo es la hidrogenación de la Q para formar la 5,6,7,8-tetrahydroquinolina (5,8-THQ), seguido por otra hidrogenación para obtener la decahydroquinolina (DHQ), que también se puede obtener con la hidrogenación de la 1,4-THQ. El esquema de reacción de la Q sigue una rápida hidrogenación para dar la 1,4-THQ. Según Cochet y Satterfield [51], este compuesto alcanza rápidamente el equilibrio químico con la Q. Por último, la OPA experimenta la hidrogenólisis del enlace C-N para producir productos desnitrogenados como la propilciclohexilamina (PCHA), -producto no observado debido a su alta reactividad-, el propilciclohexeno (PCHE), propilbenceno (PB) y el propilciclohexano (PCH) producto de la hidrogenación del PCHE. Kim et al [47] utilizaron una presión de hidrógeno de 3.1 MPa y una temperatura de 613 K para llevar a cabo esta reacción en un reactor de lecho fijo, encontrando significativas diferencias en las reactividades de las metilquinolinas, dependiendo de la localización del grupo metilo.

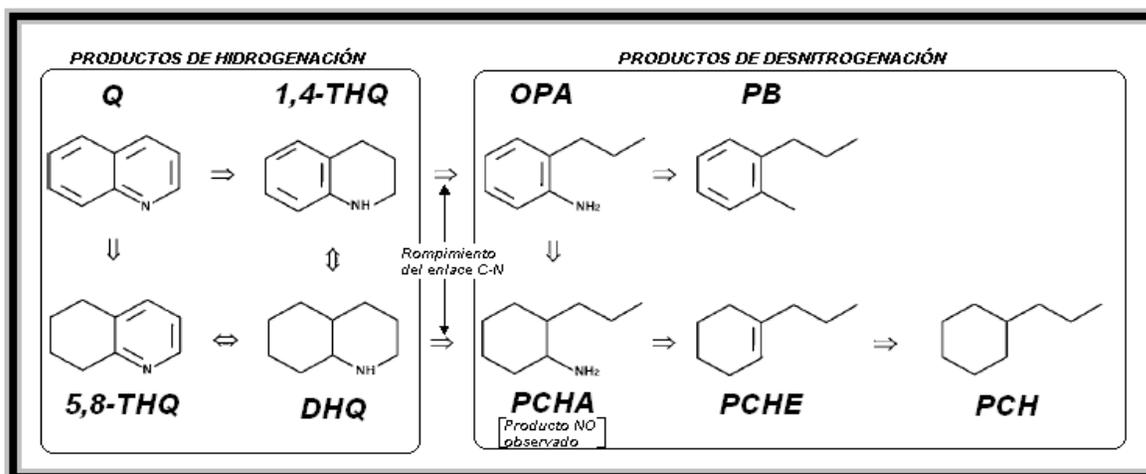


Figura 1.5.- Esquema de reacción simplificado de la HDN de la Q [47].

En cuanto a la adsorción de la Q y sus productos de desnitrogenación, el grupo de

Satterfield et al. [51]-[53], encontraron que las especies más básicas del esquema de reacción fueron la DHQ y la 1,4-THQ, mostrando una fuerte adsorción en la superficie catalítica [52]. Al considerar las reacciones de HDN, en la ruta de hidrogenación (reacciones exotérmicas) se requiere un mayor consumo de hidrógeno, en comparación con la hidrogenólisis (reacciones menos exotérmicas), pero estas últimas son esencialmente irreversibles bajo condiciones de reacción (3.55 -7.0 MPa y 503-693 K y la presión parcial de la Q entre 13 y 110 kPa). A partir de los resultados termodinámicos, la 5,8-THQ se incrementó [52]. Las reacciones de hidrogenación no son favorables termodinámicamente y para compensar lo anterior, se deben utilizar altas presiones [5]. En los esquemas de reacción propuestos por Satterfield et al. [51]-[53], consideraron equilibrio en la adsorción-desorción de las especies nitrogenadas, con base en la relación de las constantes del equilibrio termodinámico del 1,4-THQ y la Q en función del inverso de la temperatura encontraron un ajuste lineal. Lo que observaron fue que algunas moléculas pueden ser adsorbidas débilmente y reaccionar rápidamente. El otro caso fue que las moléculas reaccionan y se desorben fuertemente, indicando alta irreversibilidad de la adsorción.

La cinética de reacción de HDN se ha modelado con una expresión de velocidad del tipo Langmuir-Hinselwood [54].

$$R_{ij} = \frac{k_{ij} K_i C_i}{K_{AA} C_{AA} + K_{DHQ} C_{DHQ} + K_{NH_3} C_{NH_3}} \quad (1.6)$$

Donde:

R_{ij} = Velocidad de reacción j del compuesto i .

K_i = Constante de adsorción al equilibrio del compuesto i .

k_{ij} = Constante de velocidad de la reacción j y del compuesto i .

C_i = Concentración del compuesto i -ésimo.

Los subíndices AA denota las aminas aromáticas (Q, 1,4-THQ, 5,8-THQ y la OPA), se supone que todas las especies tienen los mismos parámetros cinéticos de adsorción K_{AA} . Se tiene que C_{AA} denota la suma de las concentraciones de las aminas aromáticas. El término de la unidad en el denominador (ecuación 1.) se despreció, ya que la reacción de HDN de la Q sigue una cinética de orden cero, probablemente debido a la alta superficie cubierta de los compuestos nitrogenados o fuerte adsorción de éstos, en condiciones de reacción.

Otro aspecto importante en este tipo de reacciones, consistió en considerar la presencia del H_2S en la reacción de HDN de la Q. Así, al tener una cantidad alta de H_2S ($P=13.3$ kPa) se favoreció la ruta de hidrogenólisis en condiciones típicas de hidrodensnitración. Al considerar la presencia del H_2S y los productos de hidrogenación (DHQ, 1,4-THQ) de la Q, estos disminuyeron su producción. Satterfield et al. [53] proponen que en presencia de H_2S la facilidad de remoción del átomo de nitrógeno, disminuye en el siguiente orden: OPA > DHQ > 5,8-THQ > Q = 1,4-THQ [53]. La hidrogenación se retarda por la adsorción competitiva del H_2S y también se mejora la ruta de hidrogenólisis, esto puede ser causado por un incremento en la acidez sobre la superficie catalítica por el H_2S presente en la superficie del catalizador [54].

Prins [55] realizó una revisión bibliográfica en las reacciones de HDN de diferentes

moléculas, encontrando algunos puntos importantes con respecto al H₂S. Cuando se tuvo presente H₂S, esta molécula actuó como promotor para la apertura del anillo aromático con el átomo de nitrógeno, la reacción se realiza en forma más sencilla y por lo tanto, más rápida la ruta hidrogenólisis para el 2-metilciclohexano (Figura 1.6).

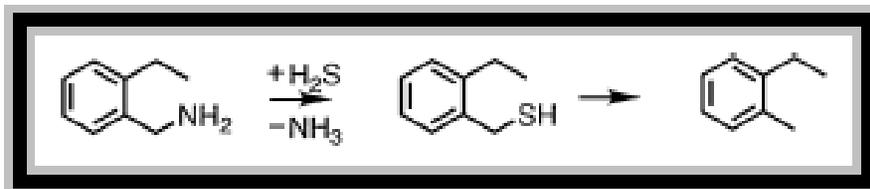


Figura 1.6. Esquema de reacción de 2-metilciclohexano adicionando H₂S [55].

Debido a que en los procesos reales de hidrotratamiento, los cortes de petróleo pueden ser gasóleos ligeros o pesados y estos contienen compuestos nitrogenados, azufrados, aromáticos, las reacciones de HDS y HDN se realizan simultáneamente, por este motivo es importante considerarlas para cuantificar la disminución de la actividad del catalizador y sintetizar uno más resistente. A continuación se abordará el tema de la inhibición de compuestos nitrogenados sobre los sitios catalíticos disponibles para la reacción HDS de moléculas refractarias, tales como DBT y 4,6-DMDBT.

1.3. Inhibición de compuestos nitrogenados en la hidrosulfuración

En la reacción de HDS la inhibición que se presenta mediante compuestos aromáticos es débil, mientras que por compuestos azufrados se realiza mediante el H₂S. Este afecta principalmente la ruta de DDS por la competencia de los sitios disponibles para el azufre y en menor grado, la ruta HID [5]. Los compuestos nitrogenados básicos se ubican entre los más fuertes inhibidores porque tienen el par de electrones disponibles del átomo de nitrógeno. Considerando lo anterior, estos compuestos son los más investigados entre ellos están, la acridina y quinolina, lo que ha generado mayor investigación en el tema.

Para moléculas azufradas, La Vopa y Satterfield [56] realizaron la reacción de HDS del tiofeno en presencia de NH₃ y de compuestos nitrogenados, anilina, Pir, piperidina (Pip) y Q, en un reactor de lecho fijo de tres fases con un catalizador del tipo NiMo/Al₂O₃ a 7.0 MPa y 573-673 K. Estos autores expresaron la inhibición mediante una ecuación cinética del tipo Langmuir-Hinselwood (ecuación 1.7), encontrando que la Q y la Pip fueron las moléculas que más inhibieron la reacción de HDS.

$$\frac{dx_{\text{Tiof}}}{d\tau} = \frac{k(1-x_{\text{Tiof}})}{1+K_1p_1} = k_a(1-x_{\text{Tiof}}) \quad (1.7)$$

donde:

x_{Tiof} = conversión del tiofeno

τ = espacio tiempo (h g de cat/mol)

k = constante de velocidad intrínseca (mol /h g de cat)

k_a = constante de velocidad intrínseca aparente (mol/h g de cat)

K_i = constante de adsorción al equilibrio (kPa^{-1})

p_i = presión parcial del inhibidor (kPa)

Además, hicieron la suposición que se tiene un solo sitio activo – no especificando el tipo de sitio desde el punto de vista químico- en la superficie catalítica con una adsorción competitiva entre el tiofeno y el inhibidor. Los términos de adsorción para el tiofeno y sus productos de HDS fueron despreciables de acuerdo con el comportamiento observado de primer orden de la conversión. Si la presión del inhibidor permanece constante en la ecuación 1.7, indica que el comportamiento será de primer orden. Por lo tanto, a cada concentración del inhibidor se puede calcular la constante de velocidad aparente de primer orden (k_a), que toma en cuenta la constante de adsorción del inhibidor de su correspondiente conversión. Por lo tanto, la constante de adsorción al equilibrio (K_i) se puede calcular como:

$$\frac{k}{k_a} = 1 + K_i p_i \quad (1.8)$$

La relación de la pérdida de actividad por inhibición de compuestos nitrogenados en la HDS del tiofeno mediante el cambio de la presión parcial del inhibidor según estos autores la expresaron como [56]:

$$\theta = \frac{k - k_a}{k} = \frac{K_i}{1 + K_i} \quad (1.9)$$

A partir del 2001, se ha encontrado un aumento en cuanto a publicaciones sobre la inhibición de compuestos nitrogenados en la reacción de HDS. Estos trabajos [57]-[61] han abordado la inhibición por moléculas nitrogenadas tales como: quinolina (Q), acridina (Ac), 2-metilpiridina (2-MPy), carbazol (Cz) e indol (I), en la reacción de HDS del DBT. Recientemente, se ha considerado la inhibición con Q o Ac en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT [33],[60],[62]-[64].

Laredo et al [57] estudiaron los efectos de inhibición en la reacción de HDS del DBT con Q, Cz e I, utilizando un catalizador comercial ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a 553-593 K de temperatura y 5.3 MPa de presión en un reactor de suspensión. En este trabajo se utilizó una expresión del tipo L-H para la ecuación de velocidad de reacción reducida a una ecuación de pseudo-primer orden. Para considerar la inhibición, definieron un factor de inhibición de manera similar a la ecuación 1.10 y se encontró que éste disminuyó de la siguiente manera considerando la molécula inhibidora: $I > Q > Cz$. Además, plantearon que las reacciones del I y del Cz produjeron productos básicos y por eso la fuerte inhibición del primero en la superficie catalítica.

Siguiendo la propuesta de La Vopa y Satterfield [56], Laredo et al [57], obtuvieron un buen ajuste de la expresión del tipo L-H con sus datos experimentales. A partir de los datos experimentales, se ajustaron los datos del exponente “n” y se obtuvo el valor de la constante de equilibrio de adsorción del compuesto nitrogenado K_N .

$$R_{\text{HDS}} = \frac{k_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}}}{1 + K_N^n C_N^n} \quad (1.10)$$

Asimismo, Laredo et al [61] profundizaron respecto a la competencia del estudio de la inhibición en la reacción de HDS del DBT considerando el indol (I) y los productos de su hidrogenación: indolina (In) y o-etilanilina (O-e). En esta investigación, los experimentos se realizaron a concentraciones iniciales bajas de N (28 ppm). Una fuerte adsorción de estos compuestos se puso en evidencia a esta concentración. Considerando el factor de inhibición, se encontró que disminuyó la reacción de HDS del DBT en el siguiente orden: O-e > In > I, presentando la misma tendencia las constantes de adsorción. También encontraron que la molécula madre, en este caso el indol, no fue la principal inhibidora, sino su producto de la hidrogenación seguido por el rompimiento del enlace C-N (O-e).

Egorova y Prins [58] realizaron el estudio de la molécula básica 2-MPy y el producto principal de ésta, la 2-metilpiperidina (2-MPiper) en la HDS del DBT, con un catalizador del tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ a dos distintas temperaturas: 573 K y 613 K en un reactor de lecho fijo. Encontraron que la reacción de HDS del DBT con 2-MPy se inhibió más que con 2-MPiper a 573 K. Además, observaron que al aumentar la temperatura, se favoreció la ruta de DDS en ausencia del compuesto inhibidor.

Kwak et al [59] realizaron la comparación de HDS con DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en presencia de Cz y Q con un catalizador del tipo CoMo/Al₂O₃ en un reactor de suspensión por lotes a 4.0 MPa y 593 K. Cuantificaron que el efecto de inhibición con Q fue más importante en la HDS del 4,6-DMDBT seguido por la reacción de 4-MDBT. Además, la selectividad hacia la ruta de DDS presentó una mayor disminución que la ruta de HID. Según estos autores [59], lo anterior puede deberse a la migración de los grupos metilo en el anillo aromático de la molécula azufrada por la acidez del catalizador, lo cual reduce el impedimento estérico, promoviendo el aumento en la ruta de DDS. Se debe dar realce a esta investigación, ya que los compuestos nitrogenados inhibieron en mayor medida la ruta de DDS que la de HID en la HDS de 4-MDBT y 4,6-DMDBT, lo cual no es muy común, debido a que las moléculas nitrogenadas, ocuparían sitios activos disponibles para la ruta de HID por su alta capacidad hidrogenante.

Koltai et al [60] utilizaron compuestos aromáticos y nitrogenados para obtener el efecto de inhibición, en presencia de un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ en la HDS del 4,6-DMDBT a 573 K y 5 MPa en un reactor de suspensión por lotes. A partir de sus datos cinéticos, utilizaron una expresión del tipo Langmuir–Hinselwood, relacionando las constantes de equilibrio de adsorción del compuesto aromático o nitrogenado con respecto al 4,6-DMDBT (ecuación 1.11):

$$\frac{1}{R_{4,6-DMDBT}} = \frac{1}{\alpha} + \left(\frac{K_{No\ aromatico}}{K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}} \right) C_{No\ Aromatico} = a + b C_{No\ aromatico} \quad (1.11)$$

Donde:

$R_{4,6-DMDBT}$ = Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT

α = Constante de velocidad de reacción superficial multiplicada por una función del hidrógeno $k_{4,6-DMDBT} f(p_{H_2})$.

$K_{No\ aromatico}$ = Constante de equilibrio de adsorción del compuesto nitrogenado (N) o aromático.

$K_{4,6-DMDBT}$ = Constante de equilibrio de adsorción de la HDS del 4,6-DMDBT.

$C_{N \text{ ó aromático}}$ = Concentración del compuesto nitrogenado o aromático.

En la ecuación 1.11, la concentración del 4,6-DMDBT se mantuvo constante y se varió la del inhibidor (nitrogenado o aromático), calculando la velocidad de reacción inicial. A partir de estos datos, se obtuvo la relación de constantes de equilibrio de adsorción del inhibidor y del 4,6-DMDBT ($K_{\text{inhibidor}}/K_{4,6\text{-DMDBT}}$), mostrando el siguiente comportamiento: acridina > carbazol > fluoreno > fenantreno > antraceno ≈ 0 . Se puede observar que las moléculas que presentan una mayor adsorción fueron las nitrogenadas.

Turaga et al [63] sintetizaron un catalizador del tipo CoMo/MCM-41 y lo compararon con uno comercial del tipo CoMo/ γ -Al₂O₃ en la transformación del 4,6-DMDBT en presencia de Q y Cz, en un reactor continuo a 573 K y 4.5 Mpa. La mayor inhibición en la HDS del 4,6-DMDBT fue con Q al utilizar el catalizador CoMo/MCM-41. Este catalizador presentó una actividad ácida influyendo en la adsorción de moléculas nitrogenadas básicas, por lo que ambas rutas (HID y DDS) se inhibieron de la misma manera. Para el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, la Q disminuyó la velocidad de reacción de HDS por su fuerte adsorción sobre los sitios ácidos, donde las rutas de HID y DDS se vieron afectadas de diferente manera, la primera disminuyó y la ruta de DDS aumentó al incrementar el tiempo en el reactor.

Egorova y Prins [64] realizaron la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ en presencia de 2-metilpiridina y 2-metilpiperidina. Al igual que en el caso del DBT variaron las condiciones de operación (573 y 613 K y 4.8 MPa) [58], se mostró una mejor actividad total al igual que en la ruta de HID a 613 K. Las moléculas nitrogenadas disminuyeron la actividad del 4,6-DMDBT en mayor medida al adicionar 2 kPa de 2-metilpiperidina que 2 kPa de 2-metilpiridina, inhibiendo en mayor medida la primera.

Rabarihoela-Rakotovo et al. [33] estudiaron la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de acridina (Ac) con un catalizador del tipo NiMoP/ γ -Al₂O₃ en un micro-reactor de lecho fijo a 613 K y en un intervalo de presiones de 2.5-5.5 MPa. En la reacción de HDS en ausencia de compuestos nitrogenados encontraron que la relación HID/DDS fue aproximadamente igual a 3, mientras que en la prueba de HDN de Ac la vía preferencial fue la ruta de HID. Al adicionar 25 ppm de N de Ac en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se presentó un incremento inesperado en la velocidad de reacción, para después observar una disminución en la tasa de reacción al incrementar la cantidad de nitrógeno. Un análisis de la selectividad permitió establecer que este incremento fue a causa de un aumento en la velocidad de DDS. Según estos autores [33] este aumento en la velocidad de reacción se lo atribuyeron a un efecto denominado “co-catalítico”. A partir de los resultados en competencia y cuantificando los productos de la HDN de la acridina, el producto principal (molécula similar a ésta, pero con todos sus anillos completamente hidrogenados), actuó como catalizador para el rompimiento del enlace C-S, ya que se adsorbió planamente con el par de electrones disponibles, por eso el aumento en la actividad de la ruta de DDS. Se pensaría también que en el trabajo realizado por Turaga et al. [63] se presentó este efecto, la diferencia con estos autores fue que no cuantificaron los productos de la HDN de la Q, por lo tanto, no se tienen evidencias que se presente este efecto.

En resumen, respecto a los efectos inhibitorio se puede mencionar los siguientes puntos:

- A concentraciones bajas de nitrógeno (25 ppm de N) la inhibición de moléculas nitrogenadas en reacciones de HDS es fuerte.
- La molécula madre no siempre es la que llega a inhibir considerablemente, por lo que algunos de sus principales productos pueden ser más básicos o se adsorben fuertemente. Por lo tanto, es importante en reacciones de competencia de HDS cuantificar los productos para describir cuál producto inhibe de manera similar a la molécula madre.
- Los productos de HDN de la Q por su carácter básico, pueden afectar la reacción de HDS por la adsorción competitiva en los sitios activos.
- Se tienen expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hinselwood que dan una idea sobre cuál molécula es la que se llega a adsorber más fuerte e inhibir considerablemente las reacciones de HDS [56],[57],[59].

Cabe señalar que la elección de un catalizador apropiado para estas reacciones en competencia, se deben considerar moléculas refractarias del tipo: DBT y 4,6-DMDBT en condiciones típicas de HDT. Como caso particular, esto se puede aplicar a condiciones de temperatura y presión de destilación reactiva y aportar información necesaria para este nuevo proceso. A continuación se dará una revisión bibliográfica al respecto.

1.4. Destilación reactiva en el proceso de hidrodesulfuración

A nuestro conocimiento, pocas investigaciones han abordado recientemente la aplicación de la destilación reactiva (DR) en la HDS profunda. Hidalgo-Vivas y Towler [65] presentaron varias alternativas del proceso de DR para reducir el contenido de azufre por debajo de 500 ppm, sin un significativo incremento en el consumo del hidrógeno y con la integración de energía. Sin embargo, estos autores no mostraron detalles relativos a esta tecnología, debido a que no es información abierta. De una manera similar, la compañía CdTech [66] menciona que posee los derechos de la tecnología de DR para la producción de diesel con ultra bajo contenido de azufre, pero esta información no está tampoco abierta al público. En cuanto a patentes se refiere, Hearn y Putman [67] registraron la tecnología experimental de una columna de DR aplicada para el proceso de HDS de un gasóleo. Las condiciones empleadas de presión y temperatura se encuentran en el intervalo de 0.7-2.5 MPa y 533-643 K, respectivamente. A partir de esta información es posible conocer las condiciones experimentales de la DR aplicada al proceso de HDS de moléculas azufradas. En la década pasada, Taylor y Krishna [68] vieron la posibilidad de aplicar la tecnología de DR a la HDS de corrientes pesadas y su viabilidad, concluyendo que al utilizar este tipo de tecnología se pueden disminuir los costos en comparación al proceso convencional de la HDS en un reactor de lecho escurrido.

Se debe considerar que el comportamiento de un reactor de lecho escurrido (RLE) a nivel industrial es esencialmente similar al de una columna de DR [68],[69]. En la Figura 1.7 se ilustra el caso de un RLE a co-corriente, donde se muestra el perfil de concentraciones del H₂S en la fase

gas, por lo que una gran parte del reactor opera con altas concentraciones. Convencionalmente, las reacciones de HDS se llevan a cabo en configuraciones donde existe un flujo en co-corriente. Este tipo de arreglo presenta un buen mojado y una baja caída de presión aunque tiene algunas desventajas, debido a que este tipo de reacciones se inhiben por el H_2S formado “*in-situ*” [68].

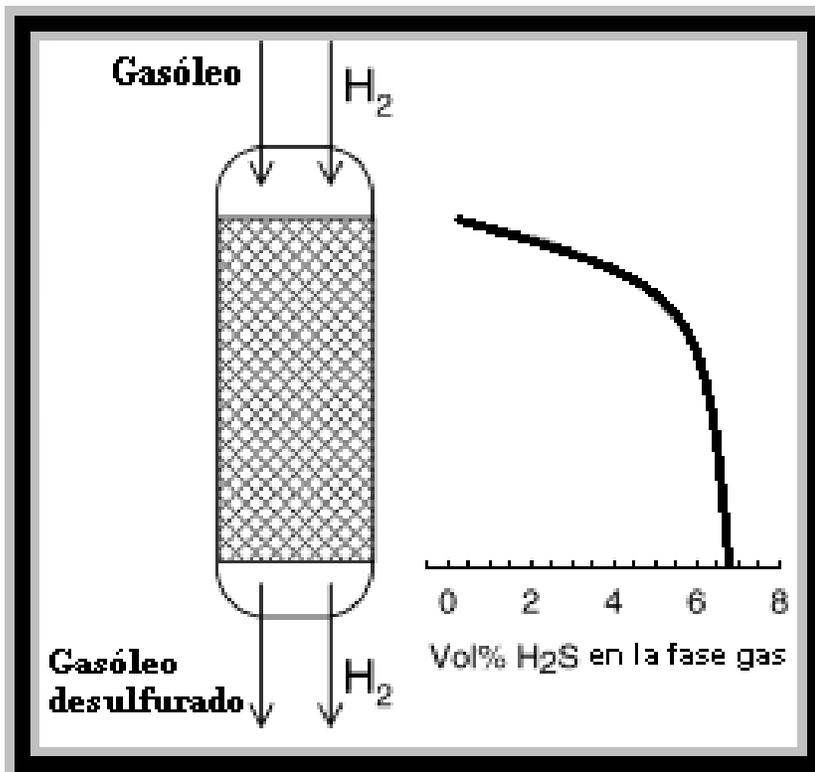


Figura 1.7- Esquema de reacción de un reactor de lecho escurrido para la HDS de un gasóleo en co-corriente [68].

De manera particular, Viveros-García et al. [18] realizaron la simulación en una columna de DR utilizando dos camas de catalizador, en la zona reactiva I las temperaturas variaron entre 583–583 K y en la zona reactiva II, 623–638 K y la presión fue de 3.0 MPa (Figura 1.8). En el lecho catalítico superior (CoMo) se lleva a cabo la reacción de HDS de moléculas ligeras y no tan difíciles de desulfurar, como el tiofeno y el benzotiofeno. Además, en el lecho catalítico inferior (NiMo) se desulfuran moléculas más pesadas y menos reactivas por ejemplo: el DBT y el 4,6-DMDBT. Estos autores concluyeron que la DR puede ser considerada una alternativa tecnológica viable para la HDS profunda del diesel a partir del análisis de la simulación de la columna de DR.

De acuerdo con la aplicación de la tecnología de DR en la HDS profunda del diesel se requiere un análisis cuidadoso del sistema reactivo para [18]:

- Evaluar el comportamiento termodinámico de la mezcla reactiva.
- Probar catalizadores en estas condiciones que sean altamente activos para cumplir con las normas ambientales, aplicándose a compuestos azufrados, nitrogenados y aromáticos con una baja reactividad.

- Obtener expresiones cinéticas apropiadas.
- Determinar el efecto del hidrocarburo que sirve para llevar a cabo la reacción.

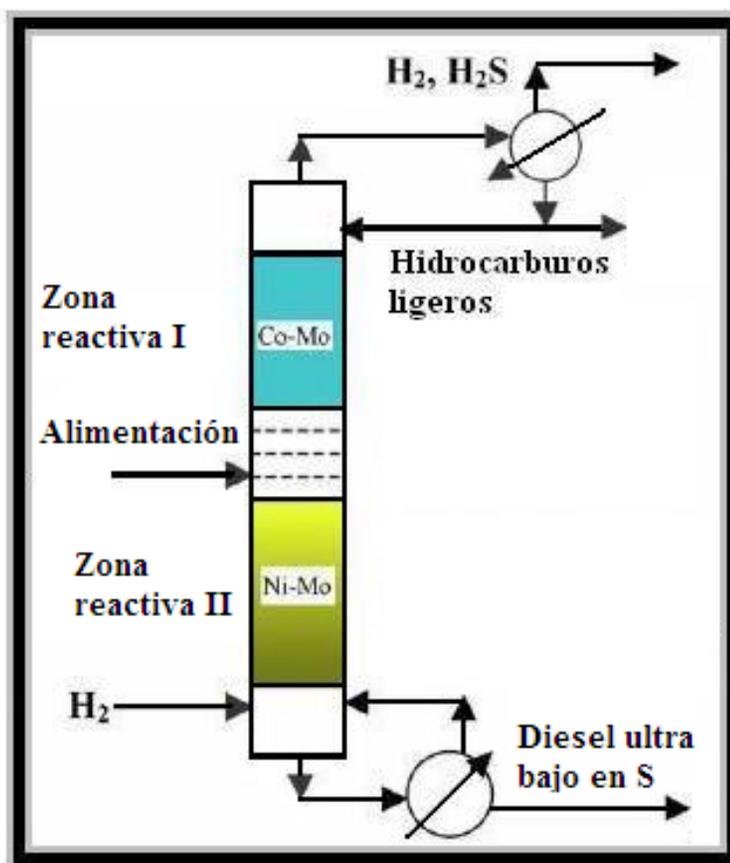


Figura 1.8.- Columna de DR con dos camas de catalizador y aspectos que se involucran en su diseño [18].

Con base en lo anterior, se tienen algunos puntos importantes: i) el análisis termodinámico y la transferencia de masa juegan un papel crucial en la aplicación de la tecnología de DR, debido a que al disminuir las condiciones de presión del hidrógeno, con respecto al hidrotratamiento convencional, la solubilidad también lo hace por el equilibrio de fases, ii) se requiere desarrollar catalizadores que presenten alta actividad en condiciones de presión y temperatura aplicadas a la DR, además, que sean resistentes a la inhibición de moléculas nitrogenadas. Las formulaciones actuales de catalizadores cuya fase activa es NiMo o CoMo no necesariamente serán aplicables al proceso de DR de diesel para llegar a las normas ambientales de contenido de azufre máximo (<15 ppm) y 20% de aromáticos. Para obtener esto, se requiere un sistema de reacción (reactor de lecho escurrido) representativo y donde se minimicen las resistencias a la transferencia de masa en las distintas interfases (gas-líquido y líquido-sólido). En primer lugar, se debe realizar un análisis detallado en la interfase gas-líquido, debido a que se debe conocer el hidrógeno solubilizado para tener una mayor transferencia de masa, además, se debe realizar un análisis termodinámico, dados los cambios en condiciones relativos al proceso convencional. Cuando la resistencia principal se encuentra en la interfase gas-líquido, se debe elegir un sistema de contacto

con una gran área interfacial disponible para llevar a cabo la reacción [70]. Para obtener esto, se diluye el catalizador con un material inerte en un RLE, por ejemplo sílica, Al_2O_3 o carburo de silicio (SiC).

Adicionalmente, a nivel laboratorio resulta complicado trabajar con mezclas complejas de hidrocarburos debido a las posibles limitaciones por la transferencia de masa que ocurren en condiciones de DR. Por esta razón, en trabajos del grupo de la UAM-I se ha abordado la reacción de HDS del 4,6-DMDBT como molécula modelo representativa del azufre, utilizando varios solventes típicos de corrientes provenientes del diesel. En trabajos recientes del grupo [40],[71], se realizaron experimentos para la reacción de HDS de esta molécula en condiciones cercanas a la DR [67] en un reactor por lotes ($P = 1.8\text{-}5.4$ MPa y $T = 553\text{-}593$ K). Se utilizó un catalizador comercial del tipo NiMoP/ Al_2O_3 y dos hidrocarburos diferentes como solvente que simulaban al diesel. Estos autores [40],[71] realizaron un análisis de la transferencia de masa del gas (hidrógeno) al solvente (hidrocarburo), por lo que se puso en evidencia que la absorción del hidrógeno en el hidrocarburo a bajas presiones se vuelve controlante (a presiones menores de 3.5 MPa). Se presentaron cambios en la actividad catalítica reportada como la constante de velocidad de reacción en función de la presión total utilizando dos hidrocarburos. Al utilizar dodecano y al pasar de 5.4 a 3.4 MPa la actividad permaneció casi constante, pero conforme se disminuyó la presión a 2.4 MPa la actividad también lo hizo. Al emplear decalina como solvente la actividad permaneció relativamente constante durante todo el intervalo de presiones. Estos autores reconocen que en los experimentos no se tiene la limitante termodinámica teórica de la cantidad de hidrógeno solubilizado en cada solvente (calculado a partir de la simulación realizada con el programa Aspen Plus®). No obstante, la cantidad de hidrógeno en la fase líquida sería menor y ello indujo a cambios en la selectividad. Esto sugirió la limitante en la transferencia del hidrógeno en el gas a la fase líquida, como se dijo antes.

Finalmente, sería interesante considerar algunos de los aspectos experimentales para contrastar los resultados obtenidos mediante simulación. Esto permitirá la posibilidad de integrar los conocimientos de simulación generados y contar con un reactor que ayude a avanzar hacia etapas subsiguientes, por ejemplo para construir una columna de DR aplicada para la HDS de moléculas representativas del azufre presente en el diesel. Además, se puede tener la evaluación de catalizadores apropiados y/o la posibilidad de obtener una cinética de reacción en condiciones experimentales lo más cercanas a las de hidrotreamiento de moléculas refractarias en competencia con la reacción de HDN.

Una dificultad adicional, reside en que se debe considerar que la reacción de HDS dependerá de la molécula, la corriente a tratar y en cuál fase se lleva a cabo (gas o líquido). Por ejemplo, por su punto de ebullición, el tiofeno es representativo del HDT de fracciones ligeras y por lo regular se lleva a cabo en fase gas. Por otro lado, la HDS del DBT se puede seleccionar como molécula modelo para la eliminación de azufre de destilados medios y puede llevarse a cabo tanto en fase gas como en fase líquida. Por último, la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, es representativa de destilados pesados que se lleva a cabo en fase líquida, por lo que se necesita mayor conocimiento en cuestión de las condiciones de operación y de cinéticas de reacción. Además, una de las principales ventajas que se tiene al utilizar menor presión de hidrógeno y

temperatura, es que los costos de operación disminuirán. En la siguiente sección se dará un panorama acerca de las diferencias al realizar la reacción de HDS de moléculas refractarias representativas del diesel en fase gas o líquida.

1.5. Diferencias entre las reacciones de hidrotratamiento en fase gas y líquida

Las corrientes provenientes de la destilación del petróleo contienen una gran variedad de compuestos químicos orgánicos. En general, las corrientes se definen por el rango de su punto de ebullición, el cual determina las composiciones de azufrados. Generalmente, las fracciones con bajo punto de ebullición contienen mercaptanos, mientras que las fracciones con altos puntos de ebullición contienen compuestos tiofénicos y heterocíclicos. Por otro lado, la cantidad de azufre generalmente depende de la fuente del crudo a tratar, por ejemplo, los crudos de Arabia Saudita generalmente tienen un alto contenido de azufre, mientras que los crudos de Kuwait, Libia y Lousiana tienen un bajo contenido en azufre [67]. En México se tiene tres tipos de crudos: Istmo (Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso), Olmeca (Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso) y Maya (Super ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso) [72].

En relación con la fracción de gasóleo, Schulz et al [73] plantearon el efecto de la matriz - que es una suma de los hidrocarburos presentes en el gasóleo-utilizada para llevar a cabo la reacción de HDS. Estos autores publicaron que existió un fuerte efecto de inhibición de la matriz del gasóleo utilizado por sí mismo en la velocidad de reacción de los compuestos azufrados presentes en el gasóleo, y que los compuestos azufrados fueron estables cuando contienen multianillos azufrados.

Esto, permitió diferenciar algunos aspectos respecto a las especificaciones de esta fracción. Así, por ejemplo, Reinhoudt et al [74] investigaron la influencia de la fase gas y líquida en reacciones de HDT, debido a que depende del intervalo del punto de ebullición en la alimentación a tratar. Estos autores [74] estudiaron la reacción de HDS del tiofeno en fase gas y la HDS del DBT la hicieron tanto en fase gas como en fase líquida. Al realizar la reacción en fase gas, se obtuvo una mayor actividad en comparación con la fase líquida. Según estos autores, en fase gas no se presentó la limitante por transferencia de masa externa, aunque a nivel industrial esta reacción se lleva a cabo en fase líquida, por lo que al considerar en fase gas se aleja de la realidad. Además, esta reacción se modificó al utilizar dos solventes, tetralina y hexadecano, dependiendo del peso molecular debido la naturaleza química del hidrocarburo [40],[41]. Además, el solvente en la fase líquida compite por la adsorción de las moléculas azufradas por los sitios activos, por esta razón se observaron cambios en la selectividad del catalizador. Estos autores concluyeron que el solvente no impidió un tipo específico de sitios activos dentro de la superficie catalítica dada.

En el proceso de DR, ocurrirá evaporación y condensación de una parte de la carga, por lo que el sistema es más complejo que el hidrotratamiento convencional. En ese sentido, el estudio de los efectos de ambas fases será relevante.

Por otra parte, el efecto de la evaporación del solvente puede, en principio considerarse por

las diferencias en la velocidad de reacción de la HDS del DBT cambiando el hidrocarburo -por ejemplo de n-decano a n-hexadecano-. Esta idea se basa que si una parte del líquido se evapora, el tiempo de residencia de dicha fase se incrementa y se producen altas conversiones, esto puede influir en la resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido.

Con base en los trabajos anteriores, se debe tomar en cuenta la carga a tratar -por ejemplo: un gasóleo o hidrocarburos como dodecano, decalina, etc.- para llevar a cabo la reacción de HDS- debido a que puede influir en los sitios activos disponibles para la molécula azufrada. Otro efecto importante en la actividad catalítica, es que la transferencia de masa en la interfase gas-líquido y el equilibrio termodinámico se pueden modificar dependiendo del hidrocarburo a utilizar. Además, se puede considerar que el micro-reactor de lecho escurrido (M-RLE) es equivalente a una etapa de una columna de DR a condición de que existan condiciones hidrodinámicas similares.

A continuación, se presenta un análisis bibliográfico de los reactores de lecho escurrido para diferentes reacciones, con un enfoque principalmente en su aplicación para HDT, éste incluye la reacción de HDS de gasóleos o moléculas azufradas representativas del azufre en el diesel, la HDA y la HDN. Este análisis se realizó por la similitud que se tiene con respecto a la destilación reactiva.

1.6. Antecedentes para el estudio de reactores de lecho escurrido

El reactor de lecho escurrido (RLE) está compuesto de una cama fija de catalizador, que está en contacto con un líquido. Este último estará a su vez en contacto con un gas y ambos pueden fluir en co ó en contra-corriente. El uso de partículas finas como empaque (o diluyente) en este tipo de reactores, es común para asegurar una distribución adecuada del líquido en el lecho catalítico y una alta eficiencia de mojado del catalizador en reactores a nivel laboratorio [75],[76]. Según Satterfield [75] en este tipo de reactores, el conocimiento del régimen de flujo es necesario debido a que éste depende:

- Fuertemente de los flujos (gas y líquido), su orientación: co-corriente hacia arriba o hacia abajo o en contra-corriente.
- Del tamaño de partícula del catalizador, empaque y la relación utilizada para el lecho catalítico de catalizador a partícula inerte.
- De las propiedades del fluido: viscosidad, densidad, tensión superficial.
- De la naturaleza de los distribuidores para mejorar el mojado de las partículas catalíticas (si los hay).

El régimen de flujo (que se obtiene mediante la medición de la distribución de tiempos de residencia (DTR)) e influye fuertemente en el escalamiento del reactor, en razón de que se tienen presentes tres fases. Por otro lado, la caída de presión juega un papel importante a través del reactor debido a que constituye un parámetro importante por los altos costos de bombeo. Una caída de presión importante (< 100 kPa/m) puede causar cambios indeseables en la presión

parcial del gas o líquido reaccionante dentro del reactor. Por último, en un reactor a nivel planta piloto el líquido retenido (holdup) es relevante en su funcionamiento y el cambio en las cinéticas de reacción [77].

Satterfield [75] en la década de los setenta, realizó una de las primeras y más importantes revisiones bibliográficas en reactores de lecho escurrido para varios procesos comerciales. Uno de los aspectos importantes que consideró fue que el reactante gaseoso –por ejemplo hidrógeno para reacciones de HDT– se encuentra en exceso estequiométrico y en relativa alta concentración en la fase gas, pero es poco soluble en el líquido a bajas presiones. Al tomar esto en cuenta, se debe enfatizar el análisis para la resistencia a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido (G-L), además de una evaluación lo más precisa del equilibrio termodinámico líquido-vapor (L-V) del sistema hidrógeno-hidrocarburo. La solubilidad del hidrógeno y otros gases que son poco solubles en solventes orgánicos, usualmente aumenta moderadamente con el incremento de la temperatura [78],[79]. Además, Satterfield [75] fue uno de los precursores en el conocimiento de la dilución del catalizador con un material inerte para tener un mejor mojado, un mayor líquido retenido y disminuir la dispersión axial para este tipo de reactores.

En otro estudio realizado por Satterfield et al. [80], encontraron que las limitaciones a la transferencia de masa en un RLE son mayores en la fase líquida al aumentar la temperatura. También se confirmó que la transferencia de masa del hidrógeno en la fase líquida fue el proceso limitante debido a la baja solubilidad o absorción del hidrógeno, aplicado a la reacción de hidrogenación del alfa-metil-estireno. Además, obtuvieron un criterio para despreciar la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido con la suposición de que no se tiene resistencia significativa a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido de acuerdo con [80]:

$$\frac{10d_p}{3C_{i,L}}(-vkC_i^n) > k_{LS} \quad (1.12)$$

Donde d_p es el diámetro de partícula (cm), $C_{i,L}$ es la concentración en la fase líquida (mol/cm^3), k_i constante de velocidad de reacción ($\text{cm}^3/\text{g de cat s}$), C_i la concentración del hidrógeno, n el orden de reacción, v representa el coeficiente estequiométrico, ϵ_B la fracción vacía y el coeficiente de transferencia de masa (k_{LS}) definido como:

$$\frac{1}{k_{LS}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_S} \quad (1.13)$$

El área específica de la partícula catalítica (a_s) se define como:

$$a_s = \frac{6}{d_p}(1 - \epsilon_B) \quad (1.14)$$

Más recientemente, Mills y Chaudhari [81] y Tadepalli et al. [82] utilizaron criterios que sirven para decidir si se tiene limitantes significativas por transferencia de masa en las diferentes interfases (gas-líquido y líquido-sólido). Estas expresiones se muestran como los factores α_1 y α_2

que representan la relación de la velocidad de reacción observada a la máxima velocidad posible de velocidad de transferencia de masa en las interfases gas-líquido y líquido-sólido, respectivamente. Según estos autores, no se considera la resistencia a la transferencia de masa gas-liquido (G-L) si:

$$\alpha_1 = \frac{k_i C_i^n}{k_L a_L C_{H_2}^*} < 0.1 \quad (1.15)$$

En la interfase líquido-sólido (L-S) no se considera la resistencia a la transferencia de masa si:

$$\alpha_2 = \frac{k_i C_i^n}{k_s a_s C_{H_2}^*} < 0.1 \quad (1.16)$$

Donde k_s , k_L , el coeficiente de transferencia de masa del lado del sólido y del lado del líquido, y a_s , a_L áreas del lado del sólido y del líquido, respectivamente. Por último, $C_{H_2}^*$ representa la concentración de hidrógeno solubilizado (relacionada con la constante de Henry).

A continuación se enlistan algunas de las principales ventajas y desventajas en reactores de lecho escurrido lo han abordado recientemente Gianetto y Specchia [83] y Mederos y Ancheyta [84]:

Ventajas:

- El flujo de líquido se comporta principalmente como flujo pistón conduciendo a altas conversiones de reacción.
- Baja pérdida de actividad del catalizador, importante cuando el catalizador utilizado es caro.
- Posibilidad de operar en forma segura a presiones y temperaturas altas.
- Baja relación de volumen de líquido a sólido y no se necesita mucha inversión al construirlos.
- Posibilidad de variar la velocidad del líquido de acuerdo al mojado del catalizador y a las resistencias de la transferencia de calor y masa.

Desventajas:

- Bajo factor de efectividad del catalizador debido al gran tamaño de partícula del catalizador.
- Limitaciones sobre el uso de líquidos viscosos y espumosos.
- Riesgo del incremento de la caída de presión u obstrucción de los poros del catalizador cuando reacciones secundarias conducen a productos no deseados.
- Incompleto y/o inefectivo mojado de catalizador con bajas velocidades de flujo del líquido y la relación del diámetro del reactor a partícula (<10-20).

En cuanto a reactores de lecho escurrido para fines de estudio de cinéticas de reacción, coeficientes de transporte u otras aplicaciones, en la bibliografía se señala una clara evolución hacia un menor tamaño [76]. Por ejemplo, en la década de los setenta Henry y Gilbert [85]

utilizaron un reactor a nivel planta piloto con diámetro interno de 3.18 cm para la HDS de un gasóleo, el cual producía una gran cantidad de desechos tóxicos. En la actualidad, se requiere producir una menor cantidad de emisiones tóxicas, además de minimizar los costos de construcción y operación. La Figura 1.9 esquematiza las transiciones que se han presentado en el periodo de 1960-2010 y resultaría claro que la disminución del tamaño del reactor es la mejor opción para abordar el problema a nivel laboratorio de la eliminación del contenido de azufre en el diesel en condiciones de la DR. En esta Figura se puede observar que en las décadas de los 60 y 70 se tenían grandes plantas piloto, que con el tiempo redujeron su tamaño hacia pequeñas plantas. Los incentivos para la disminución del tamaño es que los costos de operación y el capital se redujeron debido a que poco material se consume, además, se tiene pocas demandas de infraestructura de laboratorio [86]. El uso de micro-reactores mejora la seguridad del proceso, la operatividad de este y el control, así como se minimiza la generación de desechos, disminuye el consumo de energía y la inversión [76],[86].

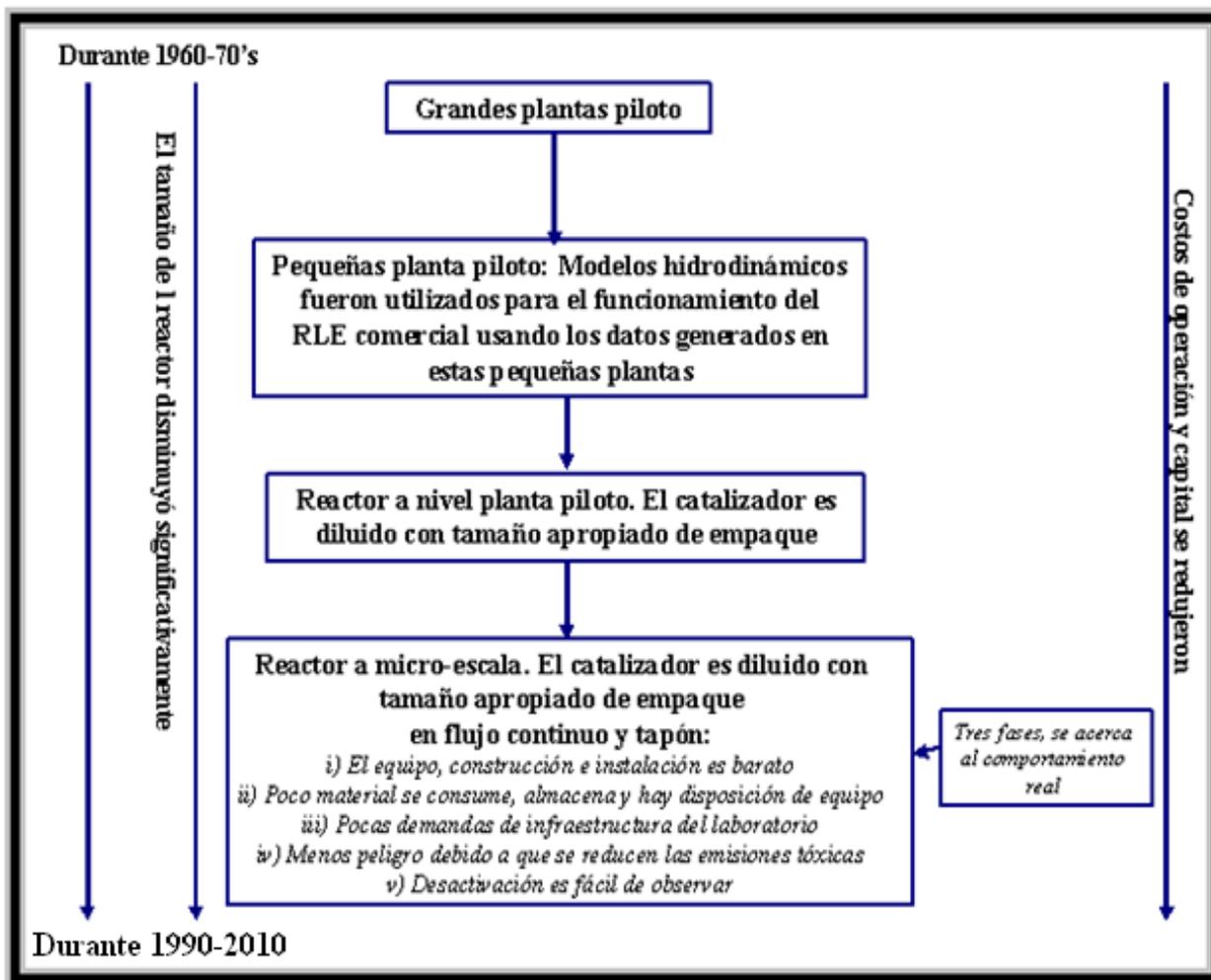


Figura 1.9.-Evolución del RLE y variación de los costos de operación [76].

Tomando en cuenta lo anterior, se realizó una búsqueda bibliográfica para seleccionar trabajos recientes en el análisis y desarrollo de reactores a pequeña escala, aplicados a la HDS de corrientes análogas al diesel o de moléculas modelo de éste (DBT, 4,6-DMDBT) o para las

reacciones de HDA y HDN. En la Tabla 1.3 se muestra un resumen de trabajos reportados en reactores de diámetro en el intervalo de 0.2-1.3 cm y sus condiciones de operación. Además, se muestran los dominios de flujos volumétricos del gas (Q_G) y líquido (Q_L), diámetro de partícula (d_p) y diámetro de reactor (D_r), la masa de catalizador (W_{cat}) y la longitud del reactor ($L_{reactor}$).

Perego y Peratello [87] tienen algunas propuestas para el uso de algunas reglas heurísticas aplicables para reactores de dos o tres fases donde se minimice la dispersión axial y los efectos de pared del fluido, por ejemplo las relaciones de la longitud del reactor al diámetro de la partícula tiene que ser mayor a 100, mientras que el diámetro de reactor a partícula debe ser mayor a 25 en un reactor de lecho escurrido.

Tabla 1.3.-Revisión bibliográfica de condiciones de operación y comparación con el presente trabajo.

Parámetros Autores	Q_G (ml/min)	Q_L (ml/min)	d_p (mm) [mesh]	$d_{reactor}$ (cm)	W_{cat} (g)	$L_{reactor}$ (cm)
Ishihara y Kabe [42]	300 (H ₂)	0.23 (g/min)	(0.84-1.19 mm) [16-20 mesh]	1.0	0.2	--
Ishihara et al [43]	300 (H ₂)	0.23 (g/min)	(0.84-1.19 mm) [16-20 mesh]	1.0	0.2	--
Turaga et al [63]	300 (H ₂)	1.0 (n-C12 y n-C13)	0.5-1.0 [18-35 mesh]	0.94	1.0	61
Bellos et al [88]	95 (H ₂)	0.092 (g/min)	1.2 mm [16 mesh]	0.8	5.5	--
Letourneur et al [89],[90]	1-30 (H ₂)	0.02-0.44 (C12)	(0.088-0.125) [120-170]	0.6	0.1-2 (cm ³)	12
Guevara et al [91]	1-30 (H ₂)	0.02-0.44 (HDA de tetralina con C7, C12 y C16)	(0.088-0.125) [120-170]	0.6	0.1-2 (cm ³)	12
Bej et al [92],[93]	42 (H ₂)	0.25 (gasóleo)	(1.5 mm) [14 mesh]	1.3	5 (cm ³)	30
Kallinikos et al [94]	0.73-8.78 (H ₂)	0.1-0.41 (gasóleo)	(1.2 mm) [16 mesh]	0.21	2.8	200
	1.49-17.89 (H ₂)	0.21-.81 (gasóleo)			5.5	400
	2.22-26.63 (H ₂)	0.31-1.26 (gasóleo)			8.3	600

A continuación se analizan las investigaciones mostradas en la Tabla 1.3. El grupo de Ishihara [42] estudiaron la HDS del BT y del DBT en condiciones típicas de presión y temperatura en un micro-RLE, utilizaron hidrocarburos como solventes y un catalizador CoMo/Al₂O₃ diluido con cuarzo. En sus experimentos encontraron que al cambiar el solvente, la reacción se llevó a cabo en diferentes sitios catalíticos, uno para la ruta de HID y el otro para la DDS, aparentemente debido al cambio de la selectividad. Además, consideraron la volatilidad del solvente utilizado y la influencia que puede tener sobre la actividad catalítica. Estos autores obtuvieron constantes de equilibrio de adsorción y las energías de activación con una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinselwood [43]. Aunque la energía de activación no se afectó al cambiar el solvente para ambas moléculas, los calores de adsorción presentaron valores distintos, dependiendo del solvente utilizado. Por ejemplo, el calor de adsorción del BT o del DBT se incrementó cuando se presentó la mayor actividad, pero al obtener el calor de adsorción del solvente se obtuvo un valor alto cuando el solvente presenta una alta aromaticidad, esto quiere

decir que está reaccionando el solvente y por eso la fuerte adsorción. Lo anterior sugirió una adsorción competitiva sobre la superficie catalítica entre la molécula azufrada y el solvente, que puede retardar la reacción de HDS. Con base en estos trabajos [42],[43] y otros [41],[71], se tiene una posible competencia entre el solvente y la molécula a desulfurar y la posibilidad de tener dos sitios activos disponibles para ambas rutas, evidenciada en un micro-RLE.

Bellos y Papayannakos [88] estudiaron la HDS de un gasóleo en un micro-RLE con un catalizador comercial diluido con SiC para establecer un modelo cinético. Consideraron el equilibrio gas-líquido para la simulación y la evaporación del líquido. Concluyeron que el uso de micro-reactores y la disminución del tamaño de unidades experimentales conducen a mejorar la seguridad, operación y control, así, como el minimizar los desechos y los costos de inversión y consumo de energía.

En el grupo de Vrinat et al [89]-[91] se han investigado reacciones de HDT en un micro-RLE ubicando el lecho catalítico entre dos camas de Al_2O_3 para obtener condiciones donde se presente flujo tapón, minimizando la dispersión axial. Así, Letourneur et al [89] cuantificaron la velocidad de reacción con pastillas y polvo para conocer el tamaño de partícula sin que se presentaran problemas difusionales. Propusieron que el modelo de flujo tapón se ajustó bien a flujos altos, pero a flujos bajos se alejó utilizando partículas de tamaño $< 80\mu\text{m}$. Por otro lado, cambiaron las condiciones de flujo del gas y el modo de operación (co-corriente flujo descendente o ascendente) y la conversión disminuyó al bajar el flujo del gas. Esta dependencia indicó que la velocidad de reacción puede estar limitada por la disponibilidad del hidrógeno solubilizado en la fase líquida. En otros experimentos [89], se varió el flujo del gas y la masa de catalizador, donde la conversión presentó un aumento lineal para ambos casos. Además, la relación hidrógeno a hidrocarburo (H_2/HC) y el sentido de los flujos en el reactor, afectaron la transferencia de masa en la interfase G-L. Adicionalmente, Letourneur et al [90], realizaron el cálculo para el equilibrio líquido-vapor (L-V) entre el hidrógeno y el solvente simulando en un flash. Para minimizar la evaporación en la entrada del reactor y tratar de alcanzar el equilibrio entre el hidrógeno y el solvente, empacaron una sección del tubo de 20 cm con alúmina inerte antes de la entrada del lecho catalítico. Propusieron un modelo matemático suponiendo flujo tapón utilizando algunas correlaciones publicadas por otros autores, para el coeficiente de transporte de masa del hidrógeno en la interfase G-L, aunque la conversión teórica no concordó con los datos experimentales. Considerando estos resultados, plantearon que se podía tener la limitante por la transferencia de masa en la interfase G-L. Estos autores sugirieron que este reactor puede ser utilizado para obtener cinéticas en tres fases en continuo. No obstante, no abordaron con profundidad los aspectos relacionados para minimizar la resistencia a la transferencia de masa en la interfase G-L.

Para la reacción de hidrogenación de la tetralina, Guevara et al [91] obtuvieron las condiciones donde se minimizó la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido (L-S). Cuando la velocidad de reacción de la tetralina permaneció constante en función del flujo molar, la resistencia a la transferencia de masa en esta interfase fue mínima. Por otro lado, al variar la fracción del hidrógeno y al permanecer la velocidad de reacción constante, no se presentó la limitante por la transferencia de masa en la interfase G-L. Emplearon un modelo ciné-

tico del tipo Langmuir-Hinselwood y mostraron que la constante de velocidad fue independiente del solvente utilizado, no así la adsorción, ya que al aumentar el peso molecular del solvente ésta se incrementó. De una manera similar a lo reportado por Ishihara y Kabe [42] e Ishihara et al [43], propusieron una competencia entre los sitios activos del catalizador y/o el solvente con la molécula a tratar.

Bej et al [92],[93] en un micro-RLE realizaron la reacción de HDS de un gasóleo utilizando un catalizador comercial del tipo $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, diluido con SiC. Estos autores cambiaron la dirección de los flujos y el tamaño del diluyente y sugirieron que el flujo descendente fue una buena opción en comparación con el ascendente con un tamaño apropiado de partícula, siempre y cuando se utilice una relación de diámetros de catalizador a diámetro de partícula de SiC igual a 8. Además, al aumentar la velocidad espacial del líquido la actividad aumentaba y podía ser independiente del tipo de flujo, siempre y cuando se utilice el tamaño de partícula apropiado. En paralelo, se comparó el desempeño de un micro-RLE y un reactor a nivel planta piloto indicando también que al utilizar el tamaño de partícula apropiado (0.19 mm), se disminuyeron las limitaciones de transferencia de masa en el primero, a partir de esto, este dispositivo se puede utilizar para probar catalizadores en la forma comercial y en condiciones industriales.

Kallinikos y Papayannakos [94] utilizaron un reactor en espiral de diámetro interno un poco mayor al de las partículas catalíticas -de una manera similar al trabajo reportado por Satterfield et al [80]- para la reacción de HDS de un gasóleo pesado en condiciones típicas. Realizaron una comparación de diferentes tipos de reactores, encontraron que el reactor en espiral se acerca más al comportamiento del reactor industrial variando la velocidad del líquido. La operación de su reactor, así como los reactores con el lecho diluido, pueden representar bien la operación de un reactor a nivel planta piloto, necesaria para las condiciones de profunda desulfuración (entre 5-10 ppm de S). Por otro lado, al variar la masa del catalizador a una velocidad espacial del líquido constante, los resultados permanecieron constantes, por lo tanto, no se presentaron las limitantes por transferencia de masa.

Sertic et al [95] investigaron la influencia de la relación de H_2/HC , la presión y la velocidad espacial del líquido, en un micro-RLE para la reacción de HDS con una mezcla de gasóleos a una temperatura fija de 573 K. Realizaron la simulación del reactor en estado estacionario con una cinética de reacción de orden n (donde n tomó valores entre 1 y 3), considerando flujo tapón para el gas y el líquido. Los valores de las constantes cinéticas presentaron valores altos al incrementar la presión y la relación H_2/HC . Al aumentar el LHSV y la relación H_2/HC , la conversión disminuyó, debido al aumento de la producción del H_2S "in-situ". En su modelo matemático, al igual que en el reportado por Bellos y Papayannakos [88], se tiene la limitante de que no distinguieron las distintas fases presentes en el RLE, por lo que no pueden representar razonablemente bien los resultados experimentales.

Respecto a las investigaciones antes mencionadas, se debe resaltar que las condiciones de operación (temperatura y presión) son mayores a las utilizadas en la DR. Por ejemplo $P > 2.5$ MPa y $T > 563$ K, por lo cual se requiere un análisis a presiones < 2.5 MPa y temperaturas que se pueden aplicar al proceso de la DR en la HDS de moléculas refractarias. Además, en algunos trabajos no se consideraron las propiedades de las distintas fases, o lo consideraron como

pseudo-homogéneo en el modelo matemático. Por último, no se realizó un análisis detallado para cuantificar la dispersión axial mediante la distribución de tiempos de residencia.

Con base en la revisión bibliográfica mostrada en las secciones anteriores, en el presente capítulo se muestra la motivación de esta investigación y el planteamiento del problema, aplicado a la reacción HDS de cargas típicas del diesel.

1.7. Evaluación de transferencia de masa en el reactor de lecho escurrido

Uno de los puntos importantes con respecto a los reactores trifásicos de lecho escurrido en reacciones de hidrotratamiento es la evaluación de las resistencias a la transferencia de masa en las distintas inter-fases, este tipo de reactores pueden ser aplicados a estudios cinéticos o pruebas de catalizadores realizando un estudio estricto sobre las resistencias a la transferencia de masa. Por ejemplo, Yamada et al [96] muestran experimentalmente cómo minimizar dichos fenómenos en un reactor de este tipo.

Las principales desventajas para estudios cinéticos en reactores de lecho escurrido reside en que se han utilizados reactores integrales, por lo que no se toman mediciones cinéticas directas. La única forma de obtener información cinética, es considerar un modelo para ajustar estos parámetros utilizando las ecuaciones del balance de materia a lo largo del lecho catalítico y comparar los resultados experimentales con los teóricos. Se debe variar las velocidades de flujo, presión, temperatura. No obstante, no se tiene la flexibilidad de variar los flujos de gas y líquido en intervalos grandes, debido al riesgo de los cambios hidrodinámicos en el lecho catalítico por los cambios de velocidades del gas o del líquido. Por ejemplo, si el primer modelo cinético no es adecuado, un segundo modelo puede ser propuesto y optar por el que mejor ajuste a los resultados experimentales.

Por otro lado, es difícil comparar los reactores de laboratorio con los industriales, debido a la baja relación diámetro de reactor a diámetro de partícula (d_r/d_p) en los primeros, también la hidrodinámica y el desempeño de ambos reactores es distinta [97]. Estas razones se originan en el pobre mojado del catalizador y el alto retromezclado del líquido de los micro-reactores. El uso de este tipo de reactores en flujo ascendente es otra posible solución para mejorar el mojado del catalizador y obtener datos confiables, aunque su operación experimental se complica en comparación al flujo descendente. Esto ha generado discrepancias en cuanto al uso de estas dos maneras de contacto del gas y del líquido. En varios trabajos, Bej [76] y Bej et al [92] concluyeron que la operación en flujo ascendente es mejor que el flujo descendente en la HDS de un gasóleo. Este último, puede ser comparable mediante la dilución (con un material inerte) del catalizador con un tamaño de partícula apropiado para mantener una baja caída de presión y minimizar la mala distribución del líquido.

Con respecto a la evaluación de la transferencia de masa del hidrógeno y los hidrocarburos, se necesita considerar los coeficientes de transporte en las distintas fases (gas: k_G , líquido: k_L y sólido: k_S). Para el cálculo de estos, se han publicado correlaciones, las cuales se basan en experimentos. Cabe señalar que Dudokovic et al. [97] muestran la dificultad para estimar dichos coeficientes de transporte, debido a que algunas correlaciones se obtienen para el sistema agua-

aire como fluidos para ser aplicados en reactores industriales. Para el sistema gasóleo -o moléculas representativas del diesel- e hidrógeno a temperaturas de HDT y presión, en pequeños reactores se pueden utilizar con una buena aproximación. Obviamente, estos coeficientes presentan valores más grandes para el sistema hidrocarburo - hidrógeno que para el sistema agua-aire (debido a las propiedades de los fluidos; densidad, viscosidad, etc.). La evaluación de dichos coeficientes se efectuará con parámetros obtenidos del estudio experimental hidrodinámico, donde se variaron los flujos del gas, del líquido, el tamaño de partícula y la relación catalizador/SiC.

En la Figura 1.10 se muestra el proceso de transporte del hidrógeno en un sistema de tres fases reportado por Korsten y Hoffman [44] e Illiuta et al. [98].

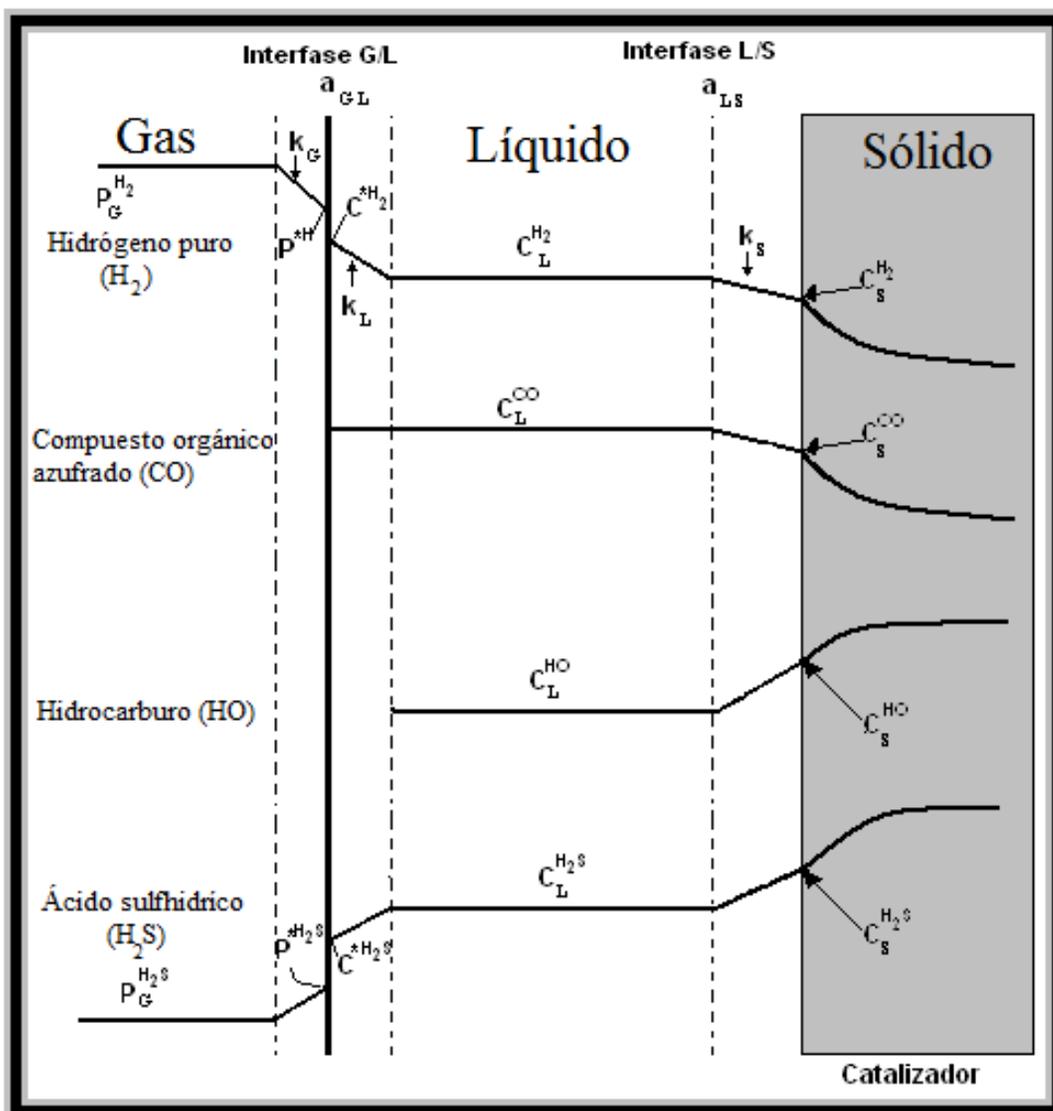


Figura 1.10.-Transferencia de masa de reactivos y productos en un gasóleo [44].

Considerando la Figura anterior, la reacción de HDS de un gasóleo se llevó a cabo en el catalizador en presencia del hidrógeno solubilizado en el líquido, en este caso un hidrocarburo representa al diesel [44]. En primer lugar, el hidrógeno puro se localiza en la fase gaseosa se

solubiliza en la fase líquida (donde interviene el equilibrio termodinámico), por último, se transfiere a la fase sólida, donde reacciona con la molécula azufrada. En las fases gas, líquido y sólido están involucrados los coeficientes de transferencia de masa correspondientes. Por su parte, el compuesto orgánico azufrado, solamente está presente en el líquido donde se transfiere hacia la fase sólida junto con el hidrógeno solubilizado. En esta interfase está involucrado un coeficiente de transferencia de masa. Adicionalmente, se podría tener el transporte interno si la partícula catalítica fuera porosa. Los productos se transfieren desde el sólido al líquido. Por último, el H_2S se difunde desde la fase sólida a la líquida, para continuar con la transferencia de masa hacia la fase gas. En este caso, el análisis se realiza con los compuestos de interés para el balance de materia del compuesto azufrado (DBT o 4,6-DMDBT) y el hidrógeno.

Con respecto al efecto de la temperatura en este tipo de reacciones, varios autores han resaltado algunos aspectos relevantes [99],[100]. En la Figura 1.11 se muestra la dependencia de la velocidad de reacción y cuál es el proceso que limita (o más lento) en función de la temperatura.

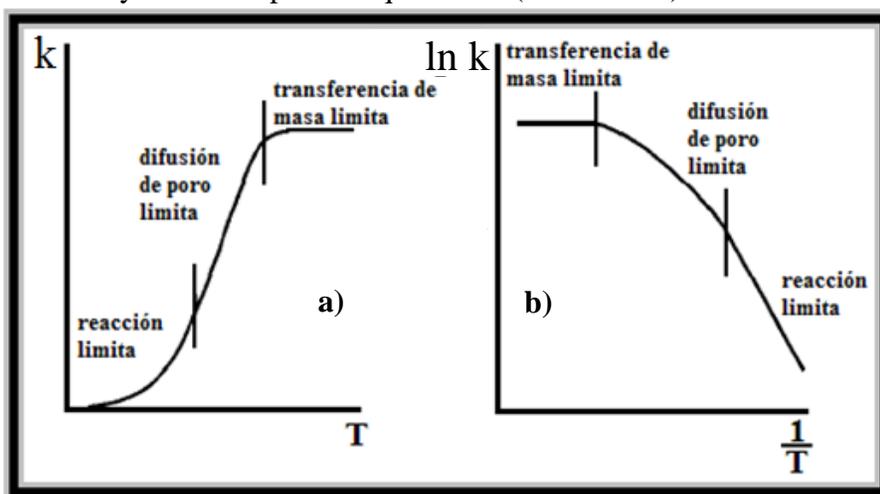


Figura 1.11.- Diagrama esquemático de la dependencia de la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura [100].

Se puede observar que a temperaturas bajas el proceso que controla es la reacción superficial, debido a que el proceso sigue el incremento exponencial de acuerdo a la ecuación de Arrhenius; al incrementar la temperatura la difusión interna es el proceso que controla (Figura 1.11). Por último, la transferencia de masa externa controla si la velocidad de reacción se mantiene constante con respecto a la temperatura. De una manera similar, esta gráfica se puede ver en forma semi logarítmica (tipo Arrhenius) (Figura 1.11 b), en la que se puede observar cuando se gráfica el logaritmo natural de la constante de velocidad de reacción contra el inverso de la temperatura.

En la Tabla 1.4 se resume la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la velocidad de paso a través del lecho, el diámetro de partícula y la temperatura para la limitación por difusión externa, interna y la reacción superficial [100].

Tabla 1.4.- Dependencia de la velocidad en función de varios parámetros [100].

Tipo de limitación	Variación de la velocidad de reacción con:		
	Velocidad	Tamaño de partícula	Temperatura
difusión externa	$u^{1/2}$	$d_p^{3/2}$	≈lineal
difusión interna	independiente	d_p	exponencial
reacción superficial	independiente	independiente	exponencial

Adicionalmente, Yamada et al. [96] obtuvieron la velocidad de reacción suponiendo flujo pistón, al variar el flujo del líquido se puede trabajar sin efectos de transferencia de masa cuando la velocidad de reacción no cambia en un reactor de lecho escurrido (Figura 1.12).

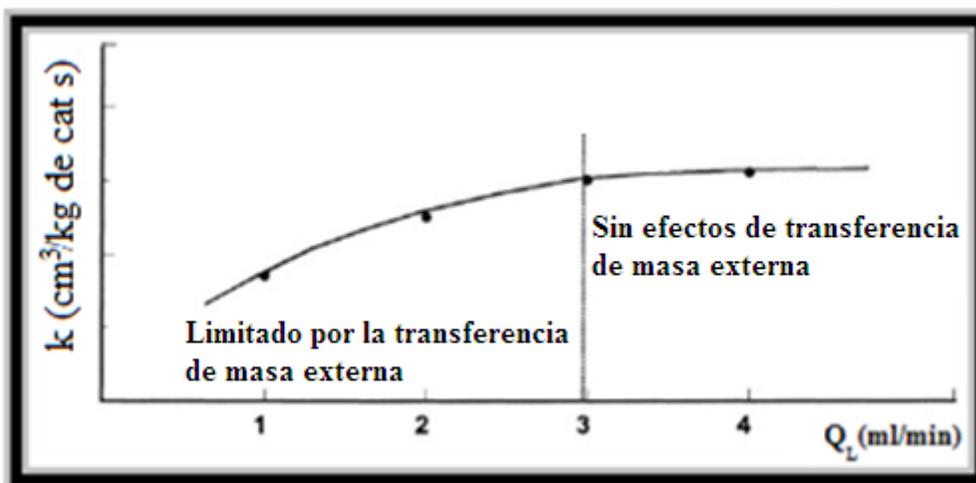


Figura 1.12.- Pruebas que se deben realizar para no tener limitaciones por la transferencia de masa en este tipo de reactores de lecho fijo [96].

Se obtuvieron experimentalmente las siguientes correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa [101],[102]. Para el coeficiente de transferencia de masa del hidrógeno del lado del gas, se tiene la correlación reportada por Lange et al [101] (ecuación 1.17), Goto y Smith [102] reportaron las correlaciones para el hidrógeno del lado del líquido (ecuación 1.18) y para el lado del sólido en la interfase L-S (ecuación 1.19).

$$k_G a_B = 0.33 D_{H_2,L} \left(\frac{d_r}{d_p} \right)^{0.46} \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L} \right)^{0.14} Sc_{H_2}^{0.5} \quad (1.17)$$

$$k_L a_L = 7.9 D_{H_2} \left(\frac{G_L}{\mu_L} \right)^{0.39} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

$$k_s a_s = 153 D_{H_2,L} \left(\frac{G_L}{d_p} \right)^{0.67} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{H_2,L}} \right)^{1/3} \quad (1.19)$$

Donde, $D_{H_2,L}$ es la difusividad del hidrógeno en el líquido (cm^2/s), $k_i a_i$ son los coeficientes de transferencia de masa dependiendo de la fase G, L ó S (cm^{-1}), d_r diámetro del

reactor (cm), d_p diámetro de la partícula (cm), ρ_L la densidad del líquido (g cm^{-3}), u_L la velocidad del líquido (cm s^{-1}), μ_L la viscosidad del líquido ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$), G_L velocidad másica por unidad de área ($\text{g cm}^2 \text{s}^{-1}$).

De los coeficientes antes mostrados, para el caso de la correlación obtenida por Lange et al [101] el número de Reynolds del líquido utilizado fue 0.23, mientras que los otros dos coeficientes obtenidos del trabajo realizado por Goto y Smith [102] utilizaron la relación de la longitud del lecho catalítico (L_{reactor}) de 15.2 cm y diámetro interno del reactor (d_{reactor}) de 2.5 cm y la relación $L_{\text{reactor}}/d_{\text{reactor}}$ fue de 5.89 y la relación $d_{\text{reactor}}/d_{\text{partícula}}$ de 48 y para el número de Reynolds se encontró entre los valores de 0.01 y 10. Con base en estos criterios se consideraron las correlaciones antes mencionadas en esta investigación.

1.8. Motivación y planteamiento del problema

En la presente investigación, una de las principales motivaciones reside en el cumplimiento de las normas ambientales que día a día son más estrictas con respecto al contenido de azufre en el diesel. Esto debe conducir a la producción de diesel ultra limpio ($< 15 \text{ ppm de S}$). Por lo tanto, es necesario desarrollar procesos más eficientes en la eliminación de azufre. En esa dirección se consideró primeramente, abordar algunos aspectos cinéticos de la hidrodesulfuración de moléculas azufradas representativas del diesel, en donde la composición de compuestos nitrogenados afecta este proceso inhibiendo la actividad del catalizador. En segundo término, se estimó conveniente plantear el uso de un reactor de lecho escurrido que pudiera representar las condiciones de operación de la columna de destilación reactiva como proceso alternativo para este propósito, ya que la construcción y operación de ésta es compleja.

Se consideraron las reacciones de hidrodesulfuración y de hidrodesnitrogenación individuales con un catalizador comercial del tipo NiMoP/ Al_2O_3 , comúnmente utilizado en el sistema de refinación. Enseguida, se planteó investigar reacciones en competencia para cuantificar los efectos de inhibición de moléculas nitrogenadas del tipo básico en los sitios catalíticos disponibles para la reacción de hidrodesulfuración. Las moléculas nitrogenadas básicas se adsorben fuertemente en los sitios activos disponibles para la reacción de hidrodesulfuración de moléculas refractarias. Asimismo, se propuso desarrollar un modelo cinético que considere la adsorción de las moléculas representativas de la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno y de la hidrodesnitrogenación de la quinolina, así como las reacciones en competencia de ambas moléculas, variando la concentración de nitrógeno. Lo anterior servirá para cuantificar el efecto de la adsorción de dichas moléculas, así como de sus productos, tales como el ácido sulfhídrico y el amoníaco.

Como etapa siguiente, se necesita un reactor donde se minimice la resistencia a la transferencia de masa, principalmente en la interfase gas-líquido, para su posible uso en condiciones de destilación reactiva para la producción de diesel ultra limpio.

En el análisis bibliográfico relativo a las reacciones de hidrodesulfuración se encontró que faltan por investigar algunos aspectos relacionados con lo anterior, entre ellos están:

- Reconocer las especies en el origen de la inhibición que afecten la actividad en la reacción de hidrodesulfuración de moléculas refractarias y evaluar la cinética para identificar las moléculas que se estén adsorbiendo fuertemente sobre la superficie catalítica.
- Disponer de un reactor de tres fases experimental en continuo en condiciones de destilación reactiva para la reacción de hidrodesulfuración de moléculas refractarias.
- Realizar un estudio de la transferencia de masa del hidrógeno en condiciones de una columna de destilación reactiva, utilizando varios solventes para minimizar la resistencia en la interfase gas-líquido.
- Evaluar catalizadores sulfuros de metales de transición, en condiciones cercanas a las de una columna de destilación reactiva para la reacción de hidrodesulfuración en un micro reactor de lecho escurrido.

1.9. Hipótesis

A partir del análisis realizado en la revisión bibliográfica, de la motivación y el planteamiento del problema, se tienen las siguientes hipótesis para la presente investigación:

1. En las reacciones simultáneas de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno e hidrodesnitrogenación de la quinolina, ésta última no es la principal causante de la inhibición, sino sus productos principales más básicos, la decahidroquinolina y la 1,4-tetrahidroquinolina, debido a su fuerte adsorción.
2. En un micro-reactor de lecho escurrido al utilizar el catalizador diluido con un material inerte, se minimizará la dispersión axial para la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, además, se va a tener una mayor transferencia de masa en la interfase gas-líquido, necesaria en las condiciones de la destilación reactiva menores al proceso convencional.

1.10. Objetivos generales

- Obtener una expresión cinética que represente la reacción de la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno en ausencia y presencia de quinolina y sus productos.
- Evaluar las condiciones de operación cercanas a las de una columna de destilación reactiva, donde se minimicen las resistencias a la transferencia de masa en un micro-reactor de lecho escurrido experimental y mediante simulaciones, para la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

1.10.1. Objetivos Particulares

- Determinar los parámetros cinéticos del modelado matemático en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno con un catalizador NiMoP/Al₂O₃.
- Estimar los parámetros cinéticos del modelado matemático en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno en competencia con la hidrodesnitrogenación de la quinolina.
- Cuantificar experimentalmente los efectos de parámetros relevantes en la HDS de moléculas azufradas, el solvente y las condiciones de operación.
- Explicar el efecto de las resistencias en las diferentes interfases del reactor de tres fases experimental y mediante simulaciones para optar por las condiciones y el solvente a utilizar en condiciones de destilación reactiva.

A continuación se dará un resumen de las actividades realizadas en la presente tesis, además de las conclusiones del presente capítulo.

1.11. Actividades realizadas

Las actividades que se realizaron en la presente investigación para cumplir con los objetivos son las siguientes:

Para el caso del reactor de suspensión por lotes:

- Se evaluaron en forma individual la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno y la reacción de hidrodesnitrogenación de la quinolina para cuantificar sus productos y los efectos resultantes de competencia.
- Al realizar la reacción en competencia de la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno y la hidrodesnitrogenación de la quinolina se cuantificaron los productos de ambas reacciones.
- A partir de los resultados de las concentraciones de la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno en competencia con la hidrodesnitrogenación de la quinolina, se propuso un mecanismo de reacción con base en los productos

- Después, se realizó el modelado cinético para obtener una expresión cinética.

Para el caso del reactor de lecho escurrido en continuo:

- Se efectuaron mediciones del estudio hidrodinámico, esto contempló: la caída de presión en dos y tres fases, determinación del líquido retenido y la determinación del coeficiente de dispersión axial mediante la medición de tiempos de residencia.
- En condiciones de destilación reactiva se realizaron reacciones variando la presión y temperatura.
- Mediante un modelo matemático en estado estacionario que consideró las tres fases, se explicó cuál es el fenómeno de transporte que predomina.

1.12. Resumen del capítulo

Uno de los principales puntos a resolver es el cumplir con las legislaciones ambientales que cada vez son más estrictas con respecto al contenido de azufre en el diesel en México (< 15 ppm de S). Para cumplir estas normas, se debe considerar las reacciones en competencia con la HDS de moléculas altamente refractarias contenidas en el diesel.

En el proceso de la destilación reactiva se tiene un ahorro energético, además de un menor consumo de hidrógeno que es muy costoso, por tal motivo se debe realizar más investigación al respecto. Otra forma de mejorar la reacción de HDS es mediante la síntesis de nuevos catalizadores, se puede realizar a través de la modificación de la fase activa o el soporte.

Por último, en este capítulo se presentó la motivación y el planteamiento del problema, que llevó a plantear la hipótesis que llevaron a plantear los objetivos de la presente investigación.

CAPÍTULO 2

2. Metodologías teóricas

En este capítulo se muestran los mecanismos de reacción formal para la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina (sección 2.1) y en competencia con la HDN de la quinolina (sección 2.2). Se presenta el sistema de ecuaciones diferenciales para el reactor de suspensión a resolver para obtener las constantes de adsorción y cinéticas de las reacciones involucradas.

Además, se consideran varios puntos importantes relativos al reactor de lecho escurrido en la reacción de HDS, por ejemplo: la transferencia de masa y el efecto que tiene al variar la temperatura, el tamaño de partícula, así como algunas correlaciones utilizadas para los coeficientes de transferencia de masa que han sido utilizados en otras investigaciones para un reactor de tamaño similar (sección 2.3). En la sección 2.4 se muestran las ecuaciones del balance de materia para el micro-RLE considerando la dispersión axial (sección 2.4.1) y flujo tapón (sección 2.4.2) para realizar una comparación con los datos experimentales. Cabe mencionar, que ambos modelos se desarrollaron en estado estacionario e isotérmico. Estos resultados servirán para tratar de explicar la limitación por la transferencia de masa en las distintas interfases. Además, en la sección 2.5 se aborda la determinación de la constante de velocidad de reacción aparente, tomando como caso particular flujo tapón. En la sección 2.6 se muestra en resumen la metodología a seguir en la presente investigación.

2.1. Modelamiento cinético para la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina

A continuación se muestra el desarrollo del modelo cinético en la HDS del 4,6-DMDBT del tipo Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson (LHHW) y una aproximación de pseudo-equilibrio. En este análisis cinético, se consideró un sitio activo (β) para la adsorción del hidrógeno que se disocia, de acuerdo a algunas publicaciones [37]-[39] y el ácido sulfhídrico (H_2S), como se muestra en la Figura 1.1 b) donde se tiene el hidrógeno adsorbido. El reactivo y los productos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se adsorben en sitios diferentes del tipo σ , de manera similar al caso del rompimiento del enlace C-S (Figura 1.1 a)). En la Figura 2.1 se muestra el esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT (Egorova y Prins [34]) con la notación utilizada para el modelado cinético que se muestra en las ecuaciones 2.1 - 2.7.

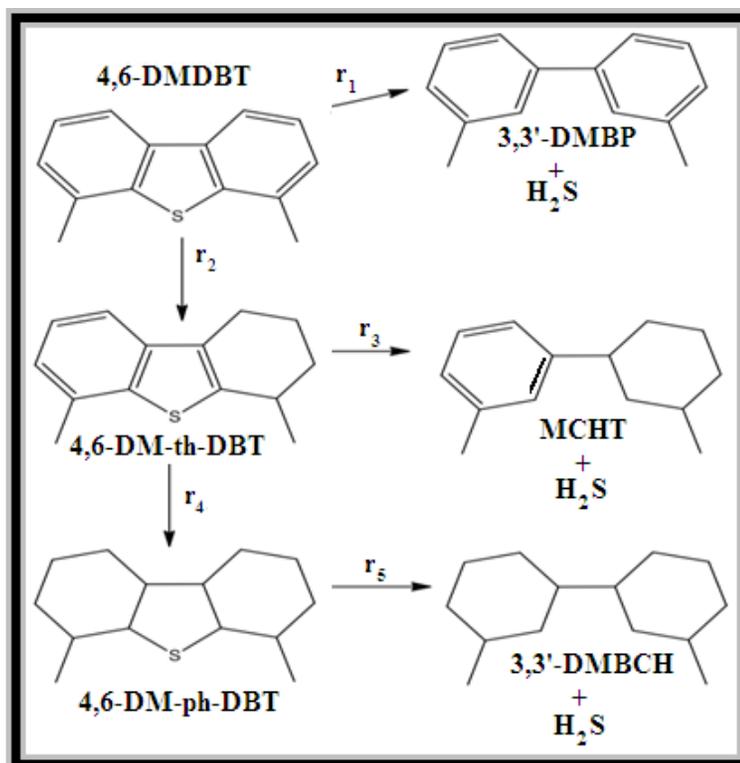


Figura 2.1.- Esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT y notación utilizada para el modelado [34].

En la Tabla 2.1 se presenta un mecanismo de reacción propuesto en la presente investigación para la HDS del 4,6-DMDBT con sus respectivos coeficientes estequiométricos, utilizando como base el esquema de reacción mostrado en la Figura 2.1 [34]. En esta tabla, el paso A es para la adsorción del hidrógeno, mientras que M y N son los pasos utilizados para la desorción del ácido sulfhídrico, mientras que la desorción del 4,6-DMDBT se lleva a cabo en el paso B. En los pasos H a L se efectúa la adsorción de los productos de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT, como son: 4,6-DM-th-DBT, MCHT, 4,6-DM-ph-DBT, 3,3'-DMBCH y 3,3'-DMBF. Las reacciones de la ruta de HID se llevan a cabo en los pasos D y F y los de la ruta de DDS en los pasos C, E y G. En esta tabla ν_i representa el coeficiente estequiométrico en un ciclo catalítico describiendo la ruta de reacción para una reacción global. Así, estos coeficientes estequiométricos indican el número de veces que cada adsorción-desorción y/o los pasos de reacción que ha ocurrido en las reacciones globales (1-5) (últimos cinco renglones) que toman lugar en el mecanismo de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT. Además, estos números estequiométricos sirven para señalar cada paso de adsorción o reacción en la ruta catalítica (A-N), por ejemplo, la adsorción molecular del hidrógeno sobre los sitios del tipo σ es crucial para ambas rutas (HID y DDS). En este sentido, la cinética de la reacción del paso D está relacionada con la reacción 2 que controla la ruta de HID puesto que la formación del 4,6-DM-th-DBT es necesaria para los pasos de reacción que toma lugar en E y F [63],[96]-[105]. En el mecanismo mostrado en esta Tabla, las reacciones de los pasos C-G se presentan como pasos elementales, puesto que las rutas de reacción de HID y DDS son lo suficientemente rápidas para seguir este mecanismo de reacción, principalmente la ruta de HID para el caso de la HDS del 4,6-DMDBT [63],[96].

Además, el hidrógeno se utilizó en exceso y por lo tanto, su concentración permaneció constante a través de todos los experimentos. Debido a esto, en el modelo θ_β fue constante y se tomó en cuenta con la concentración del hidrógeno en las constantes cinéticas (por ejemplo, $k_{1,HDS}$, $k_{2,HDS}$, etc.).

Tabla 2.1. Mecanismo de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT.

Paso	Mecanismo	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
A	$H_2 + 2\beta \rightleftharpoons 2H\beta$	2	6	3	8	2
B	$4,6\text{-DMDBT} + \sigma \rightleftharpoons 4,6\text{-DMDBT}\sigma$	1	3	0	0	0
C	$4,6\text{-DMDBT}\sigma + 4H\beta \rightleftharpoons 3,3'\text{-DMBP}\sigma + SH\beta + H\beta + 2\beta$	1	0	0	0	0
D	$4,6\text{-DMDBT}\sigma + 4H\beta \rightleftharpoons 4,6\text{-DM-th-DBT}\sigma + 4\beta$	0	3	0	0	0
E	$4,6\text{-DM-th-DBT}\sigma + 6H\beta \rightleftharpoons MCHT\sigma + SH\beta + H\beta + 4\beta$	0	0	1	0	0
F	$4,6\text{-DM-th-DBT}\sigma + 8H\beta \rightleftharpoons 4,6\text{-DM-ph-DBT}\sigma + 8\beta$	0	0	0	2	0
G	$4,6\text{-DM-ph-DBT}\sigma + 4H\beta \rightleftharpoons 3,3'\text{-DMBCH}\sigma + SH\beta + H\beta + 2\beta$	0	0	0	0	1
H	$4,6\text{-DM-th-DBT}\sigma \rightleftharpoons 4,6\text{-DM-th-DBT} + \sigma$	0	3	0	0	0
I	$MCHT\sigma \rightleftharpoons MCHT + \sigma$	0	0	1	0	0
J	$4,6\text{-DM-ph-DBT}\sigma \rightleftharpoons 4,6\text{-DM-ph-DBT} + \sigma$	0	0	0	2	0
K	$3,3'\text{-DMBCH}\sigma \rightleftharpoons 3,3'\text{-DMBCH} + \sigma$	0	0	0	0	1
L	$3,3'\text{-DMBP}\sigma \rightleftharpoons 3,3'\text{-DMBP} + \sigma$	1	0	0	0	0
M	$SH\beta + H\beta \rightleftharpoons H_2S\beta + \beta$	1	0	1	0	1
N	$H_2S\beta \rightleftharpoons H_2S + \beta$	1	0	1	0	1
1	$4,6\text{-DMDBT} + 2H_2 \rightleftharpoons 3,3'\text{-DMBP} + H_2S$	1	0	0	0	0
2	$4,6\text{-DMDBT} + 2H_2 \rightleftharpoons 4,6\text{-DM-th-DBT}$	0	3	0	0	0
3	$4,6\text{-DM-th-DBT} + 3H_2 \rightleftharpoons MCHT + H_2S$	0	0	1	0	0
4	$4,6\text{-DM-th-DBT} + 4H_2 \rightleftharpoons 4,6\text{-DM-ph-DBT}\sigma$	0	0	0	2	0
5	$4,6\text{-DM-ph-DBT} + 2H_2 \rightleftharpoons 3,3'\text{-DMBCH} + H_2S$	0	0	0	0	1

Basado sobre el mecanismo para las rutas de reacción HID y DDS y las anteriores suposiciones, el modelo simplificado en términos de ecuaciones diferenciales es el siguiente:

$$\frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = R_{4,6\text{-DMDBT}} = -(r_1 + r_2)\theta_\sigma = -(k_{1,HDS} C_{4,6\text{-DMDBT}} + k_{2,HDS} C_{4,6\text{-DMDBT}})\theta_\sigma \quad (2.1)$$

$$\frac{dC_{3,3'\text{-DMBF}}}{dt} = R_{3,3'\text{-DMBF}} = r_1 \theta_\sigma = k_{1,HDS} C_{4,6\text{-DMDBT}} \theta_\sigma \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{4,6\text{-DMthDBT}}}{dt} &= R_{4,6\text{-DMthDBT}} = (r_2 - r_3 + r_4)\theta_\sigma \\ &= (k_{2,HDS} C_{4,6\text{-DMDBT}} - k_{3,HDS} C_{4,6\text{-DMthDBT}} + k_{4,HDS} C_{4,6\text{-DMthDBT}})\theta_\sigma \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{dt} = R_{MCHT} = r_3 \theta_\sigma = k_{3,HDS} C_{4,6\text{-DMthDBT}} \theta_\sigma \quad (2.4)$$

$$\frac{dC_{4,6\text{-DMphDBT}}}{dt} = R_{4,6\text{-DMphDBT}} = (r_4 - r_5) \theta_\sigma = (k_{4,\text{HDS}} C_{4,6\text{-DMthDBT}} - k_{5,\text{HDS}} C_{4,6\text{-DMphDBT}}) \theta_\sigma \quad (2.5)$$

$$\frac{dC_{3,3'\text{-DMBCH}}}{dt} = R_{3,3'\text{-DMBCH}} = r_5 \theta_\sigma = k_{5,\text{HDS}} C_{4,6\text{-DMphDBT}} \theta_\sigma \quad (2.6)$$

Donde θ_σ representa a las especies que se están adsorbiendo sobre la superficie del catalizador, y está dada por:

$$\theta_\sigma = \frac{1}{\left(1 + K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}} + K_{4,6\text{-DMphDBT}} C_{4,6\text{-DMphDBT}} + K_{4,6\text{-DMthDBT}} C_{4,6\text{-DMthDBT}} + K_{3,3'\text{-DMBF}} C_{3,3'\text{-DMBF}} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} + K_{3,3'\text{-DMBCH}} C_{3,3'\text{-DMBCH}} \right)} \quad (2.7)$$

Se tiene que la concentración total de sitios activos se definió como:

Para el sitio σ ;

$$\overline{C_{m,\sigma}} = \overline{C_{v,\sigma}} + \overline{C_{4,6\text{-DMDBT}}} + \overline{C_{4,6\text{-DMphDBT}}} + \overline{C_{4,6\text{-DMthDBT}}} + \overline{C_{3,3'\text{-DMBF}}} + \overline{C_{\text{MCHT}}} + \overline{C_{3,3'\text{-DMBCH}}} \quad (2.8)$$

Para el sitio β ;

$$\overline{C_{m,\beta}} = \overline{C_{v,\beta}} + \overline{C_{\text{H}}} + \overline{C_{\text{SH}}} + \overline{C_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (2.9)$$

Donde el subíndice m, representa la monocapa y v la concentración de espacios vacantes, así como la línea de cada compuesto que están adsorbidas las especies.

Con base en las ecuaciones anteriores, el mecanismo propuesto para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se está considerando que todas las especies que se están adsorbiendo sobre la superficie catalítica. Los resultados que se obtendrán, se utilizan para la reacción en competencia de la HDN de la quinolina.

2.2. Modelamiento cinético para la HDS en competencia con la HDN de la quinolina

De manera similar se realizó el estudio cinético en la reacción de competencia de la HDS del 4,6-DMDBT y la HDN de la Q. Se considera que la superficie del catalizador comercial donde se tiene la hidrogenación de moléculas que contienen nitrógeno (HIDN), por ejemplo; 1,4-THQ, DHQ y 5-8-THQ productos producidos directamente de la hidrogenación de la Q, y la otra ruta donde se muestran los productos desnitrogenados (DN), por ejemplo; OPA, PB, PCHE y PCH. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de reacción propuesto para la HDN (Kim et al [46]) y la nomenclatura utilizada para el modelado cinético utilizado en las ecuaciones 2.10 - 2.16.

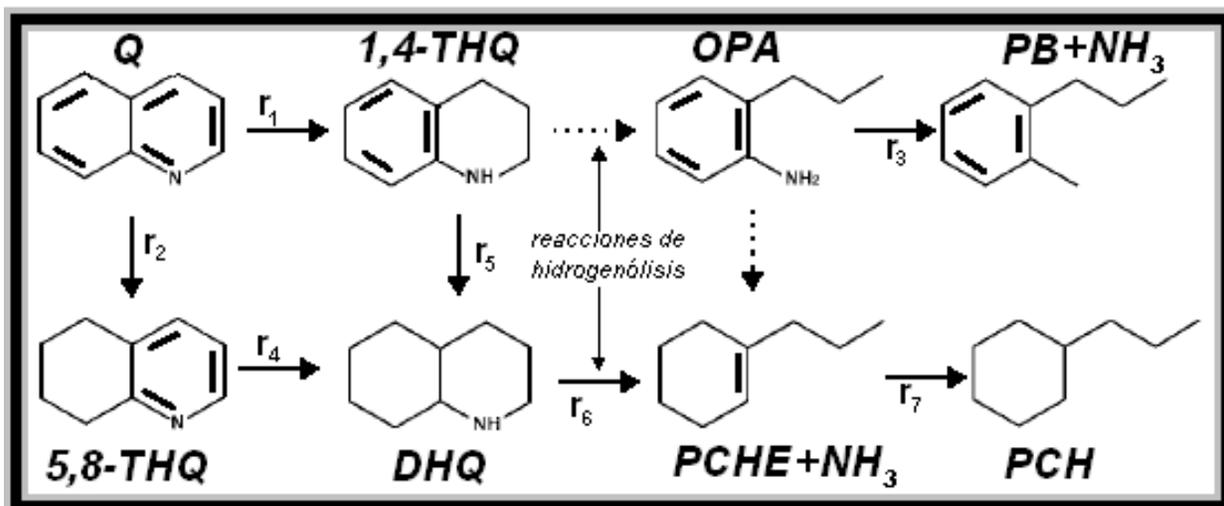


Figura 2.2.- Esquema de reacción para la HDN de la Q y la nomenclatura utilizada [46].

De forma análoga al caso de la HDS del 4,6-DMDBT, se consideraron dos sitios activos. En el caso de las reacciones en competencia, se van a utilizar estos dos sitios; tipo β para la adsorción del amoníaco (NH₃) y el hidrógeno (H₂), mientras los reactivos y productos de la reacción de HDN de la Q en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en sitios diferentes del tipo σ . Este tipo de moléculas deben tener disponible un sitio para adsorberse e hidrogenarse seguida de una hidrogenólisis del enlace C-S o C-N. En la Tabla 2.2 se muestra un mecanismo de reacción para la HDN de la Q, del tipo LHHW para cuantificar el efecto de la quinolina y los subproductos en la inhibición en la HDS del 4,6-DMDBT utilizando el esquema de reacción mostrado en la Figura 2.3, se utilizó la aproximación de pseudo-equilibrio. En esta Tabla, las reacciones de HDN se representan por los pasos C, D, F, G y I, mientras que las reacciones de DN se muestran en los pasos E y H se consideraron los pasos limitantes. En esta tabla ν_i representan el número estequiométrico en un ciclo catalítico describiendo la ruta de la reacción de la HDN de la Q de las reacciones globales. Además, ν_i representa el número de veces que ocurre en cada adsorción-desorción o paso de reacción en las reacciones globales que toman lugar (1-7). Considerando esta Tabla, las reacciones de HDN de los pasos C a I se presentan como pasos elementales, puesto que las reacciones de HDN y DN entre el hidrógeno y el hidrocarburo adsorbidos, son muy rápidas en este mecanismo [5],[96],[106]. Cabe mencionar que el paso A es la adsorción del hidrógeno, mientras que el paso B es la adsorción de la Q. Además, los pasos de desorción de los productos adsorbidos en la superficie catalítica son de J a P. El hidrógeno se utilizó en exceso y su concentración permaneció constante a través de los experimentos cinéticos.

Tabla 2.2. Mecanismo de reacción para la HDN de la Q.

Paso	Mecanismo	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6	v_7
A	$H_2 + 2\beta \rightleftharpoons 2H\beta$	6	4	2	3	3	1	1
B	$Q + \sigma \rightleftharpoons Q\sigma$	3	2	0	0	0	0	0
C	$Q\sigma + 4H\beta \rightarrow 1,4 - THQ\sigma + 4\beta$	3	0	0	0	0	0	0
D	$Q\sigma + 4H\beta \rightarrow 5,8 - THQ\sigma + 4\beta$	0	2	0	0	0	0	0
E	$1,4 - THQ\sigma + 4H\beta \rightarrow PB\sigma + NH_3\beta + 2\beta$	0	0	1	0	0	0	0
F	$5,8 - THQ\sigma + 6H\beta \rightarrow DHQ\sigma + 6\beta$	0	0	0	1	0	0	0
G	$1,4 - THQ\sigma + 6H\beta \rightarrow DHQ\sigma + 6\beta$	0	0	0	0	1	0	0
H	$DHQ\sigma + 2H\beta \rightarrow PCHE\sigma + NH_3\beta + \beta$	0	0	0	0	0	1	0
I	$PCHE\sigma + 2H\beta \rightarrow PCH\sigma + 3\beta$	0	0	0	0	0	0	1
J	$1,4 - THQ\sigma \rightleftharpoons 1,4 - THQ + \sigma$	3	0	0	0	0	0	0
K	$5,8 - THQ\sigma \rightleftharpoons 5,8 - THQ + \sigma$	0	2	0	0	0	0	0
L	$PB\sigma \rightleftharpoons PB + \sigma$	0	0	1	0	0	0	0
M	$NH_3\beta \rightleftharpoons NH_3 + \beta$	0	0	1	0	0	1	0
N	$DHQ\sigma \rightleftharpoons DHQ + \sigma$	0	0	0	1	1	0	0
O	$PCHE\sigma \rightleftharpoons PCHE + \sigma$	0	0	0	0	0	1	0
P	$PCH\sigma \rightleftharpoons PCH + \sigma$	0	0	0	0	0	0	1
1	$Q + 2H_2 \rightarrow 1,4 - THQ$	3	0	0	0	0	0	0
2	$Q + 2H_2 \rightarrow 5,8 - THQ$	0	2	0	0	0	0	0
3	$1,4 - THQ + 2H_2 \rightarrow PB + NH_3$	0	0	1	0	0	0	0
4	$5,8 - THQ + 3H_2 \rightarrow DHQ$	0	0	0	1	0	0	0
5	$1,4 - THQ + 3H_2 \rightarrow DHQ$	0	0	0	0	1	0	0
6	$DHQ + H_2 \rightarrow PCHE + NH_3$	0	0	0	0	0	1	0
7	$PCHE + H_2 \rightarrow PCH$	0	0	0	0	0	0	1

Para el modelo cinético de la HDN de la Q se utilizaron las ecuaciones diferenciales 2.10 a 2.17, las cuales están dadas por las siguientes expresiones:

$$\frac{dC_Q}{dt} = R_Q = -(r_1 + r_2)\theta_\sigma = -(k_{1,HDN} C_Q + k_{2,HDN} C_Q)\theta_\sigma \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_{1,4-THQ}}{dt} = R_{1,4-THQ} = (r_1 - r_2 - r_5)\theta_\sigma = (k_{1,HDN} C_Q - k_{3,HDN} C_{1,4-THQ} - k_{5,HDN} C_{1,4-THQ})\theta_\sigma \quad (2.11)$$

$$\frac{dC_{PB}}{dt} = R_{PB} = r_3\theta_\sigma = k_{3,HDN} C_{1,4THQ}\theta_\sigma \quad (2.12)$$

$$\frac{dC_{5,8-THQ}}{dt} = R_{5,8-THQ} = (r_2 - r_4)\theta_\sigma = (k_{2,HDN} C_Q - k_{4,HDN} C_{5,8-THQ})\theta_\sigma \quad (2.13)$$

$$\frac{dC_{DHQ}}{dt} = R_{DHQ} = (r_4 + r_5 - r_6)\theta_\sigma = (k_{4,HDN} C_{5,8-THQ} + k_{5,HDN} C_{1,4-THQ} - k_{6,HDN} C_{DHQ})\theta_\sigma \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_{PCHE}}{dt} = R_{PCHE} = (r_6 - r_7)\theta_\sigma = (k_{6,HDN} C_{DHQ} - k_{7,HDN} C_{PCHE})\theta_\sigma \quad (2.15)$$

$$\frac{dC_{PCH}}{dt} = R_{PCH} = r_7 \theta_\sigma = k_{7,HDN} C_{PCHE} \theta_\sigma \quad (2.16)$$

Donde θ_σ considera la adsorción sobre la superficie catalítica para la HDN y la HDS:

$$\theta_\sigma = \frac{1}{\left(1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} + K_{4,6-DMphDBT} C_{4,6-DMphDBT} + K_{4,6-DMthDBT} C_{4,6-DMthDBT} + \right. \\ \left. K_{3,3'-DMBF} C_{3,3'-DMBF} + K_{MCHT} C_{MCHT} + K_{3,3'-DMBCH} C_{3,3'-DMBCH} + K_{H_2S} C_{H_2S} + K_Q C_Q + \right. \\ \left. K_{1,4-THQ} C_{1,4-THQ} + K_{5,8-THQ} C_{5,8-THQ} + K_{DHQ} C_{DHQ} + K_{PCHE} C_{PCHE} + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_{PCH} C_{PCH} \right)} \quad (2.17)$$

En la ecuación 2.17, se consideran todas las especies adsorbidas, tanto para la HDS del 4,6-DMDBT, como para la HDN de la Q y de una manera similar a la ecuación 2.9 se presentan todas las especies adsorbidas sobre la superficie catalítica.

Uno de los principales puntos con respecto a la cinética de reacciones obtenidas en un reactor de suspensión por lotes, es que se pueden minimizar los fenómenos de transporte externos e internos y trabajar en régimen químico (ver sección 3.1.2).

2.3. Ecuaciones de conservación para el reactor de lecho escurrido

2.3.1. Balance de materia para el reactor de tres fases considerando la dispersión axial

En esta sección se muestran las ecuaciones de conservación del RLE para el líquido en estado estacionario considerando la dispersión axial. Se consideró un elemento volumétrico que se extiende a lo largo del reactor y tomando el hidrógeno y la molécula azufrada A (DBT o 4,6-DMDBT) como reactivos para realizar el balance de materia. A continuación se muestran las ecuaciones que se utilizaron para el modelo del RLE con sus respectivas condiciones de frontera considerando las tres fases, que es una simplificación a lo reportado por Smith [107] y en su versión general para un reactor de lecho escurrido en una y dos dimensiones [108].

La ecuación de conservación para el hidrógeno y su condición en la frontera en la fase gas, está dada por:

$$\underbrace{u_G \frac{dC_{H_2,G}}{dz}}_{\text{convección}} - \underbrace{(K_L a_{LG})_{H_2} [C_{H_2,L} - C_{H_2,G} / H_{H_2}]}_{\text{gas-líquido}} = 0 \quad (2.18)$$

$$C_{H_2,G} = C_{H_2,G,e} \quad \text{en} \quad z = 0 \quad (2.18 a)$$

La ecuación de conservación para el hidrógeno considerando las tres fases y la dispersión axial, con sus condiciones de frontera son:

$$\underbrace{D_{axial,L} \frac{d^2 C_{H_2,L}}{dz^2}}_{\text{dispersión}} - \underbrace{u_L \frac{dC_{H_2,L}}{dz}}_{\text{convección}} + \underbrace{(K_L a_G)_{H_2} [C_{H_2,G} / H_{H_2} - C_{H_2,L}]}_{\text{gas-líquido}} - \underbrace{(k_s a_s)_{H_2} [C_{H_2,L} - C_{H_2,S}]}_{\text{líquido-sólido}} = 0 \quad (2.19)$$

$$C_{H_2,L} = 0 \quad \text{en } z = 0$$

$$\frac{dC_{H_2,L}}{dz} = 0 \quad \text{en } z = L \quad (2.19 \text{ a})$$

Donde K_L es el coeficiente total de transferencia de masa entre el gas (G) y el líquido (L), u_L y u_g son las velocidades superficiales del L y del G, respectivamente. Además, $C_{H_2,S}$ es la concentración superficial del hidrógeno en la superficie de la partícula catalítica (fase sólida S). En las ecuaciones anteriores se muestra cada término que representa; ecuación 2.18 el primer término considera la convección y el segundo la transferencia de masa que ocurre en la interfase gas-líquido; mientras que la ecuación 2.19, el primer término representa la dispersión axial, el segundo considera la convección, en el tercero ocurre la transferencia en la interfase gas-líquido (G-L) y por último, el cuarto término considera la tasa de transferencia de masa en la interfase líquido-sólido (L-S). Como la solución es diluida, se va a suponer que se puede utilizar la ley de Henry para cuantificar la solubilidad del hidrógeno en el hidrocarburo, donde K_L se relaciona con los coeficientes individuales de película k_L , k_G y la constante de Henry (H_{H_2}) por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{(K_L a_L)_{H_2}} = \frac{1}{H_{H_2} (k_G a_G)_{H_2}} + \frac{1}{(k_L a_L)_{H_2}} \quad (2.20)$$

Cabe mencionar que la constante de Henry para el hidrógeno se obtuvo mediante el programa Aspen Plus mediante la simulación en un flash líquido-vapor (L-V), se consideraron las fracciones en equilibrio del L y V en equilibrio de salida. Otra manera de obtener esta constante es mediante el uso de ecuaciones de estado y con datos experimentales, como lo reportan Moysan et al. [109] y Dean y Tooke [110].

La ecuación de conservación para la molécula azufrada A (DBT o 4,6-DMDBT) en fase líquida y sus condiciones de frontera son:

$$D_{\text{axial, L}} \underbrace{\frac{d^2 C_{A,L}}{dz^2}}_{\text{dispersión}} - u_L \underbrace{\frac{dC_{A,L}}{dz}}_{\text{convección}} - \underbrace{(k_S a_S)_A}_{\text{líquido - sólido}} [C_{A,L} - C_{A,S}] = 0 \quad (2.21)$$

$$C_{A,L} = C_{A,L,e} \quad \text{en } z = 0$$

$$\frac{dC_{A,L}}{dz} = 0 \quad \text{en } z = L \quad (2.21 \text{ a})$$

Donde $C_{A,S}$ es la concentración superficial del compuesto azufrado en la partícula catalítica, además se supone que el compuesto azufrado no es volátil. Por lo tanto, solamente se tiene en la fase líquida y en la partícula catalítica. Se consideró que el líquido no está saturado con el hidrógeno. Al igual que en el caso anterior, en la ecuación 2.20 se muestran tres términos: dispersión axial, convección y la interfase L-S. Por su parte, la velocidad de reacción expresada en términos de concentraciones superficiales proporciona la relación entre $C_{H_2,L}$ y $C_{H_2,S}$.

Además, por estequiometría se tiene que la velocidad de reacción de hidrógeno está relacionada con la molécula azufrada de la siguiente manera: $R_{H_2} = 2 R_A$.

La siguiente ecuación muestra que debido al estado estacionario, la masa del compuesto A que llega a la interfase líquido-sólido, es la misma que reacciona en la superficie del catalizador.

$$(k_S a_S)_A [C_{A,L} - C_{A,S}] = \rho_B \eta R_A \quad (2.22)$$

Cabe mencionar que las condiciones límite se consideraron de manera similar a DeMaria et al. [111] Estas ecuaciones se retomarán en la sección de resultados considerando una expresión para la velocidad de reacción para la molécula azufrada y que forma toma.

2.3.2. Balance de materia para el reactor de tres fases considerando flujo tapón

Si se supone que no hay dispersión axial para el hidrógeno, en la ecuación 2.19 el término de dispersión es igual a cero. Esto se utilizará para cuantificar el efecto de la dispersión axial en el dispositivo experimental.

La ecuación de conservación para el hidrógeno y su condición en la frontera en la fase gas, está dada por:

$$u_G \underbrace{\frac{dC_{H_2,G}}{dz}}_{\text{convección}} - \underbrace{(K_L a_{LG})_{H_2} [C_{H_2,L} - C_{H_2,G} / H_{H_2}]}_{\text{gas-líquido}} = 0 \quad (2.23)$$

$$C_{H_2,G} = C_{H_2,G,e} \quad \text{en } z = 0 \quad (2.23 \text{ a})$$

La ecuación de conservación para el hidrógeno considerando las tres fases y sus condiciones de frontera son:

$$u_L \underbrace{\frac{dC_{H_2,L}}{dz}}_{\text{convección}} - \underbrace{(K_L a_G)_{H_2} [C_{H_2,G} / H_{H_2} - C_{H_2,L}]}_{\text{gas-líquido}} + \underbrace{(k_S a_S)_{H_2} [C_{H_2,L} - C_{H_2,S}]}_{\text{líquido-sólido}} = 0 \quad (2.24)$$

$$C_{H_2,L} = 0 \quad \text{en } z = 0 \quad (2.24 \text{ a})$$

Donde K_L es el coeficiente total de transferencia de masa entre el gas (G) y el líquido (L), u_L y u_g son las velocidades superficiales del L y del G, respectivamente.

La ecuación de conservación para la molécula azufrada en la fase líquida y sus condiciones de frontera son:

$$u_L \underbrace{\frac{dC_{A,L}}{dz}}_{\text{convección}} + \underbrace{(k_S a_S)_A [C_{A,L} - C_{A,S}]}_{\text{líquido-sólido}} = 0 \quad (2.25)$$

$$C_{A,L} = C_{A,L,e} \quad \text{en } z = 0 \quad (2.25 \text{ a})$$

Estas ecuaciones se muestran en forma adimensional en el capítulo 5.

2.4. Determinación de la constante de velocidad de reacción aparente

Los resultados experimentales de la HDS de la molécula azufrada A (DBT o 4,6-DMDBT) en fase líquida a la salida del reactor, se analizaron mediante un cromatógrafo de gases. A partir del análisis de áreas de los cromatogramas se calculó la conversión -en el apéndice A se muestra como se obtienen las concentraciones a partir de las áreas de los cromatogramas y algunos de estos. A partir de la ecuación 2.26 que representa el balance de materia para el compuesto azufrado A, se consideró un elemento diferencial de masa del catalizador dW en un reactor de lecho fijo, además, se supuso que el sistema es pseudo-homogéneo para el cálculo de la constante de velocidad de reacción:

$$-R_A dW = F_A dx_A \quad (2.26)$$

Donde:

R_A =velocidad de reacción de A (DBT o 4,6-DMDBT) (mol/ g de catalizador s).

W =masa de catalizador (gramo de catalizador).

F_A =flujo molar de A (DBT o 4,6-DMDBT) (mol /s).

x_A =conversión de A (DBT o 4,6-DMDBT).

Al integrar ambos lados de la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión:

$$\int_0^W \frac{dW}{F_A} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-R_A} \quad (2.27)$$

Esta ecuación se retomará en el capítulo 5 para obtener el orden de reacción experimental y utilizarlo en el modelo del reactor de tres fases en estado estacionario.

2.5. Metodología del proyecto de investigación

En esta sección se aborda de manera resumida la metodología del presente proyecto de investigación (Figura 2.6) mostrando los dos reactores utilizados en la presente investigación (reactor de suspensión por lotes para el estudio cinético y el reactor de lecho escurrido para el estudio de la transferencia de masa en condiciones de destilación reactiva). Por un lado, en el reactor de suspensión por lotes sin limitaciones por la transferencia de masa ni interna y externa se realizó el estudio para la expresión cinética y por otro, se utilizó un micro-reactor de lecho escurrido donde se minimizó la resistencia a la transferencia de masa en condiciones de destilación reactiva. Cabe mencionar que este reactor se diluyó con SiC (material inerte) para obtener un mejor contacto y disminuir la dispersión axial. Considerando la Figura 2.6 ambos estudios nos llevan a utilizar la expresión cinética sin limitaciones por transferencia de masa que se puede utilizar en el reactor de lecho escurrido, además, este reactor se puede utilizar para probar catalizadores en condiciones de destilación reactiva.

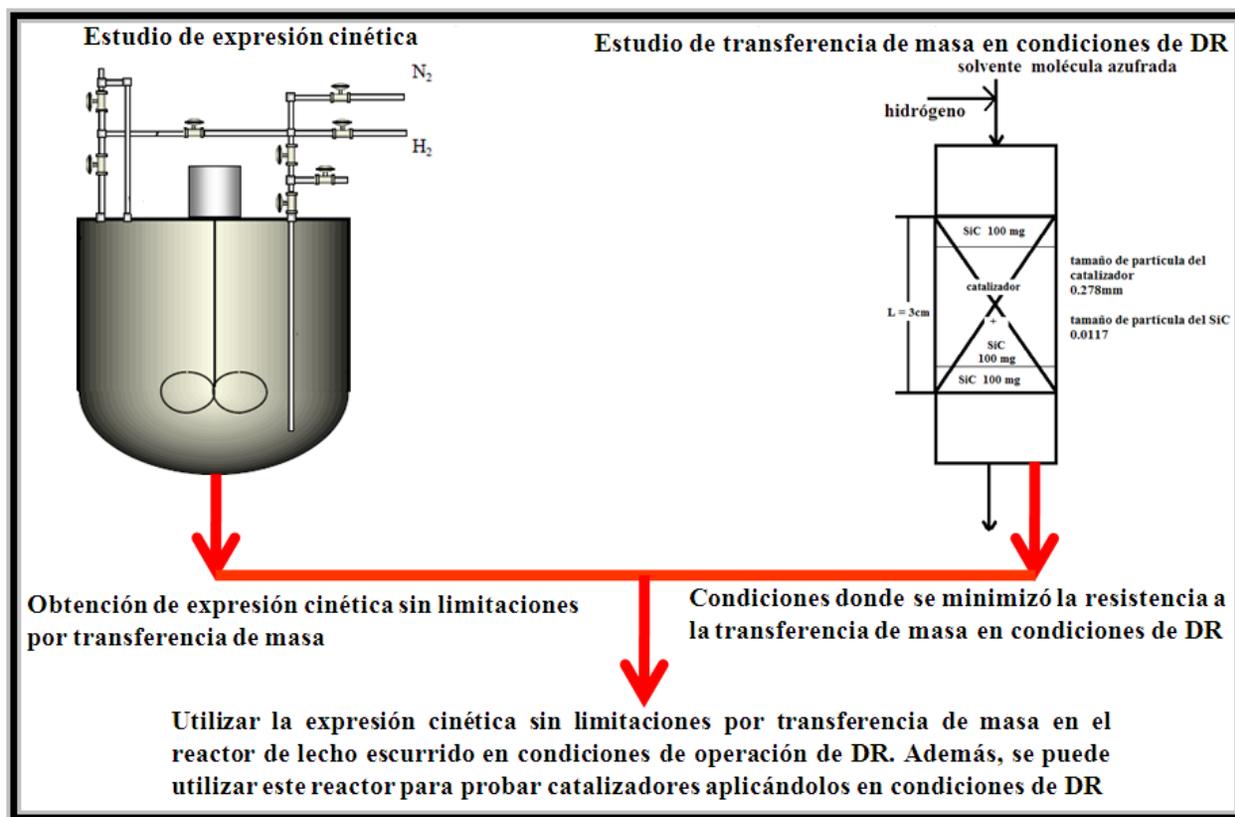


Figura 2.6.- Metodología global del proyecto de investigación.

En el siguiente capítulo se muestra la metodología de los reactores utilizados en la presente investigación (reactor de suspensión por lotes y el reactor de lecho escurrido).

2.6. Resumen del capítulo

En el presente capítulo se consideró el modelamiento cinético para la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia y presencia de la molécula inhibidora, y las ecuaciones diferenciales a resolver.

Además, se abordaron los fenómenos de transporte de masa en el reactor de lecho escurrido, así como el efecto que tiene el cambiar la temperatura y las ecuaciones utilizadas para el reactor de tres fases, con la consideración de la dispersión axial y sin ella (flujo tapón). Además, se presentó la forma de obtener la constante de velocidad de reacción en un reactor de lecho fijo. Por último, se presentó la metodología que se va a seguir en el presente trabajo y se va a mostrar en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 3

3. Metodologías experimentales

En la sección 3.1 se explica la metodología experimental que se siguió en el reactor de suspensión por lotes donde se obtuvieron los resultados para la cinética de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de la molécula inhibidora (Q) y en presencia de ésta. Después, se abordarán las condiciones donde no se presentaron limitantes por la transferencia de masa interna ni externa.

En la sección 3.2 se muestra la metodología experimental que se siguió en la parte experimental en el micro- RLE para la HDS del 4,6-DMDBT utilizando dos solventes: dodecano y decalina y las condiciones utilizadas en la presente investigación.

3.1. Metodología en un reactor de suspensión

3.1.1. Configuración del reactor de suspensión

Para realizar las pruebas catalíticas en modo de operación por lotes se utilizó un reactor en suspensión marca Parr (modelo 4950) de 450 cm³ de capacidad, presión máxima de 20.7 MPa y temperatura máxima de 623 K, cuyo esquema e instalación se representa en la Figura 2.1. El reactor cuenta con una línea de seguridad conectada al desfogue, cuya función es la de abrir su diafragma en caso de exceder la presión máxima de seguridad. El reactor está provisto de agitación mediante un motor que comunica el torque por medios magnéticos y de una chaqueta de calentamiento con resistencia eléctrica; la temperatura se mide con un termopar tipo K colocado en el líquido. La temperatura se controla de manera automática con un PID; la presión y la velocidad de agitación se controlan manualmente con ayuda de un manómetro y un tacómetro, respectivamente.

Los experimentos se llevaron a cabo con un catalizador comercial del tipo NiMoP/ γ -Al₂O₃ (DSD 3+), proporcionado por el IMP, con las siguientes propiedades (2.3 wt% Ni, 9.5 wt% Mo, 1-2 wt% P), densidad de partícula 0.54-0.71g/cm³, volumen de poro 0.45cm³/g y área superficial 150 m²/g. Para activar el catalizador se pasó un flujo de H₂S/H₂ =15% “*ex-situ*” para obtener sólidos de tipo sulfuros (flujo de 3.6 lt/h durante 1 h). Se utilizó un reactor de lecho fijo de vidrio pyrex con un sistema de control de temperatura. La velocidad de calentamiento fue de 10 K/min. Se calentó hasta 673 K manteniéndolo por 1 h. Al terminar la rampa de calentamiento, una vez enfriado el catalizador, se pasó un flujo de nitrógeno durante 15 min para la eliminación de trazas de H₂S. Este procedimiento de sulfuración ha sido estandarizado según la revisión realizada por Topsøe et al [29],[25].

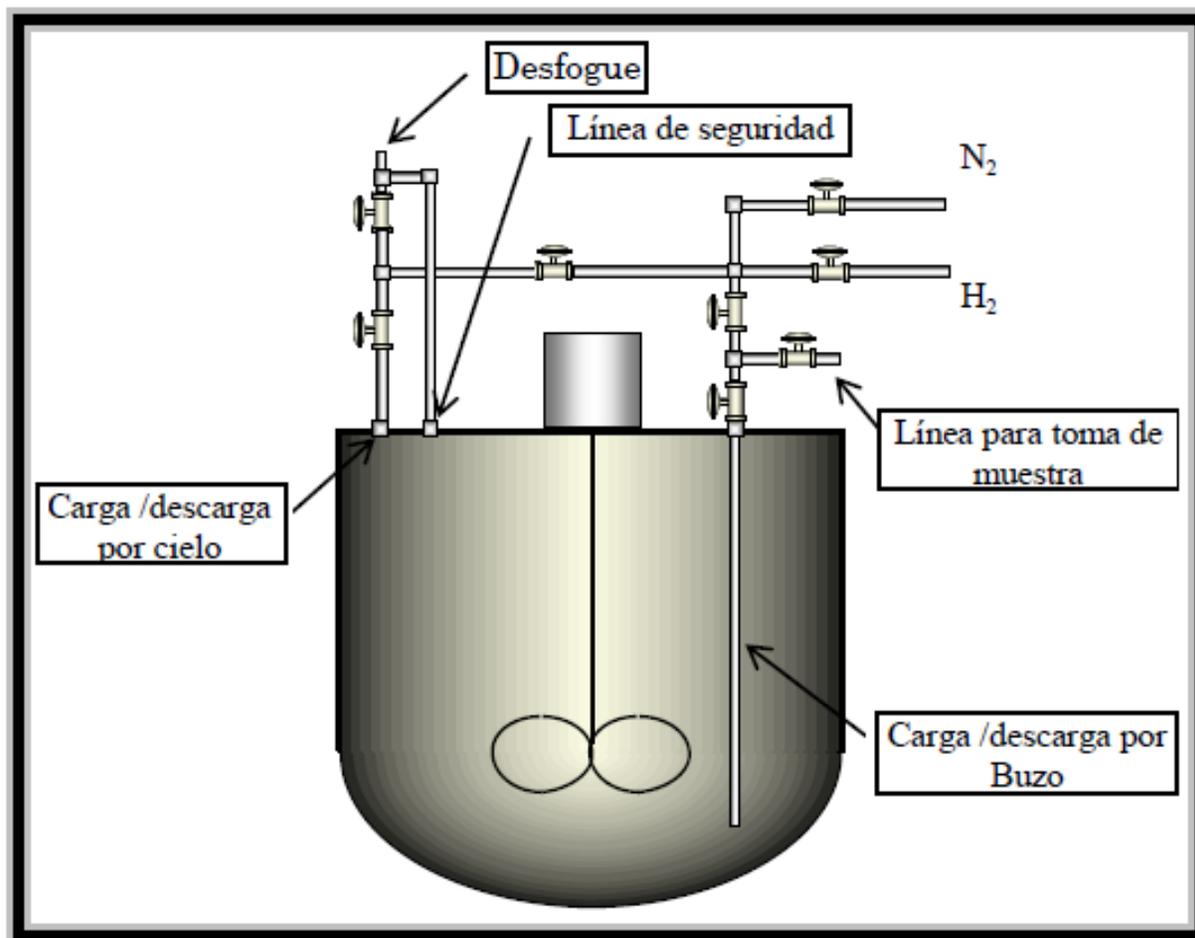


Figura 3.1. Reactor de suspensión de tres fases utilizado para la obtención de la cinética de reacción [112].

En la siguiente sección se abordarán las condiciones experimentales para minimizar las resistencias a los fenómenos de transporte en este reactor.

3.1.2. Condiciones de reacción en ausencia de control por transferencia de masa

La determinación de condiciones de reacción en ausencia de control por transferencia de masa interna y externa es relevante para conocer los dominios en donde predominará un régimen cinético en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Algunos trabajos abordan estos efectos [40],[61],[113],[114].

Las condiciones de reacción se eligieron para evitar problemas de control de la reacción por difusión y transferencia de masa externa e interna, las cuales se detallan a continuación:

- Presión de operación: 5.5 MPa
- Temperatura de operación: 593 K
- Solvente: 100 cm³ de tetradecano.

- Concentración: 480 ppm de azufre en 4,6-DMDBT (0.2 g de 4,6-DMDBT)
- Velocidad de mezclado: 1100 RPM
- Masa de catalizador: 0.2 g (80-100 mesh)
- Tiempos de muestreo: 4 cada 15, 4 cada 30 y 5 cada 60 minutos.

Marroquín et al [113] minimizaron la resistencia a la transferencia de masa interna y el factor de efectividad tiende a la unidad con un diámetro de partícula de 0.246 mm, además, que la velocidad de agitación fue de 1000 RPM, tal como se ha determinado experimentalmente con nuestro grupo de investigación de la UAM-I [40],[61],[114].

Además, Alvarado-Perea et al [40] encontraron que a las condiciones utilizadas en el laboratorio, mediante experimentos a distintas temperaturas se trabajó en régimen químico y la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido (L-S) fue insignificante. Además, Laredo et al [57],[61],[114], confirmaron el valor de velocidad de agitación en el reactor de 1100 RPM. Caláis et al [115] cuantificaron el cambio en la velocidad de reacción variando la velocidad de agitación en un reactor por lotes, observaron que a velocidades de agitación de 1000 hasta 2000 RPM la velocidad de reacción no presenta cambios, por lo que no hay resistencias a la transferencia de masa externa. Al considerar los coeficientes de transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido, concluyeron que no existe control por los fenómenos de transporte correspondientes para velocidades de agitación superiores a 1000 RPM. En una revisión reciente de tratamiento de reactores a nivel laboratorio, Pitault et al. [116] explican que cuando se hacen cambios en la velocidad de agitación en el reactor (> 1000 RPM) y la velocidad de reacción permanece constante la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable, de manera similar a lo reportado por Yamada et al [96] (Figura 3.2).

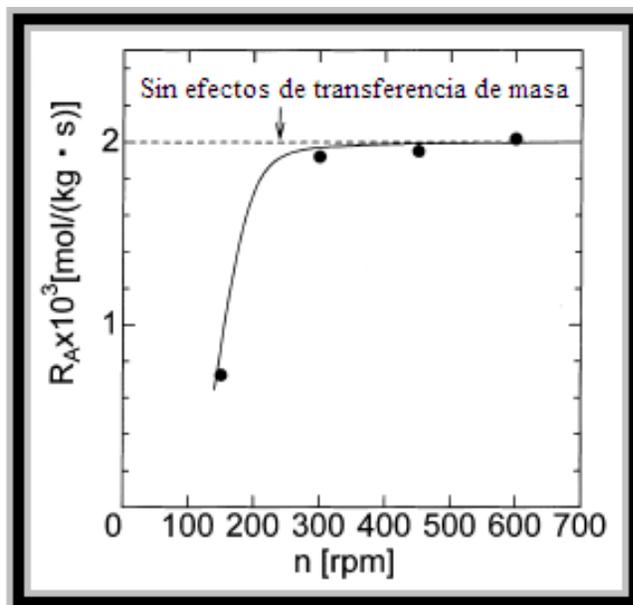


Figura 3.2. Efecto de la velocidad de agitación en la velocidad de reacción [96].

Por otro lado, cuando se disminuye el tamaño de partícula y la velocidad de reacción no

cambia, se está trabajando en régimen químico y no se presentan fenómenos de transporte internos.

En relación con el análisis de productos de reacción, en la Tabla 3.1 se muestra los tiempos de retención para los distintos compuestos de la HDS del 4,6-DMDBT y la HDN de la Q del análisis cromatográfico. Cabe mencionar que al realizar las reacciones en competencia, se realizaron dos inyecciones, así como dos rampas cromatográficas, además se muestran los flujos de los gases utilizados en el cromatógrafo.

Tabla 3.1.- Análisis de tiempos de residencia de compuestos de la HDS del 4,6-DMDBT y HDN de la Q y flujos utilizados en el cromatógrafo.

Reactante HDN	Tiempo de retención (min)	Reactante HDN	Tiempo de retención (min)	Parámetros cromatográficos
PCH	3.74	DODECANO	3.42	$F_{N_2} = 33.3 \text{ cm}^3/\text{s}$
PB	3.95	3,3'-DMBCH	5.01	$F_{H_2} = 45.5 \text{ cm}^3/\text{s}$
PCHE	4.01	MCHT	6.01	$F_{\text{aire}} = 476 \text{ cm}^3/\text{s}$
DHQ	7.73	3, 3-DMBF	7.81	Presión= 12.1 psi
5-8-THQ	8.61	4,6-DM-th-DBT	12.25	
OPA	8.87	4,6-DMDBT	13.08	
Q	8.95			
1,4-THQ	12.18			
TETRADECANO	16.10			

En el caso de la HDS del 4,6-DMDBT se presenta en la Figura 3.3 la rampa de calentamiento para la HDS del 4,6-DMDBT a) y la HDN de la Q b).

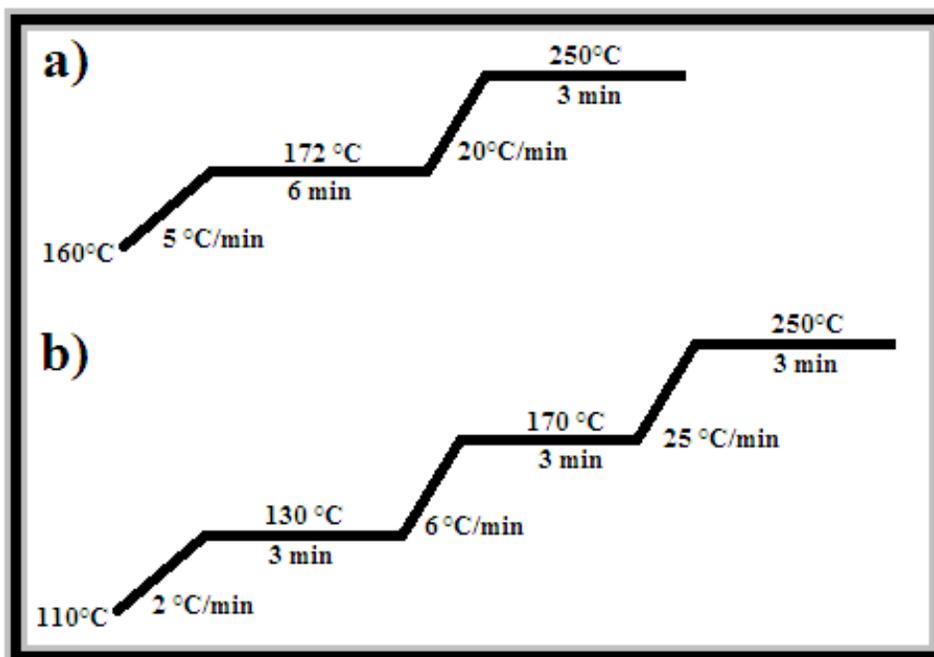


Figura 3.3.-Rampas de calentamiento para: a) la HDS del 4,6-DMDBT y para b) la HDN de la Q.

De las rampas mostradas en la Figura 3.3 se puede observar que la del 4,6-DMDBT duró 15.3 minutos la corrida, mientras que la de la HDN de la Q duró 28.8 minutos. Ambas rampas se inyectaron para analizar ambos productos en competencia. A continuación se muestra la metodología experimental para el reactor de lecho escurrido.

3.2. Metodología en un micro-reactor de lecho escurrido

La evaluación de la reacción de HDS de la molécula azufrada A (DBT o 4,6-DMDBT) se llevó a cabo en un micro-RLE a nivel planta piloto, en la Figura 3.4 se muestran las partes que componen el dispositivo experimental.

En este reactor, las partículas del catalizador están en un lecho catalítico fijo mientras el flujo del gas (H_2) y del líquido fluyen a co-corriente. Del estudio hidrodinámico se cuantificó la caída de presión, el líquido retenido y la distribución de tiempos de residencia mediante un pulso de un trazador, se obtuvo el coeficiente de dispersión axial $D_{axial,L}$. Se consideró como base el trabajo de Letourneur et al [90] que antes de la entrada del reactor se empacó una sección de 10 cm de SiC (con tamaño de partícula de 0.18-0.30 mm) para tener un mejor contacto entre el hidrocarburo y el hidrógeno. Además, se calentó la línea antes de la entrada a 373 K para disminuir la viscosidad del líquido. El sistema se mantuvo a una presión constante para el flujo del gas y del líquido con el fin de asegurar el contacto de las tres fases. El lecho catalítico con el catalizador del tipo NiMoP/ Al_2O_3 (100 mg y tamaño de partícula de 0.3-0.6 mm) se diluyó con carburo de silicio (SiC, 100 mg) y se puso entre dos camas de este último, para tener un mejor contacto y minimizar la dispersión axial. Se muestran las posibles entradas de los tres flujos de gases (H_2 , H_2S y N_2) que se pueden introducir al reactor, así como una línea para presurizar el sistema (línea punteada). Mediante una bomba peristáltica de pistón para líquidos (hidrocarburo + el compuesto azufrado) se pueden introducir al reactor. El flujo del hidrógeno se mantuvo hasta alcanzar la presión deseada (1.5, 2.0 o 2.5 MPa) utilizando el tanque de almacenamiento de alta presión, necesario para presurizar nuestro sistema. Los productos y reactivos a la salida del micro-RLE se pasan a través de un condensador para obtener la muestra líquida, que se introduce al cromatógrafo de gases “*ex-situ*”.

A continuación se describe la metodología para hacer reacciones de HDS de la molécula azufrada (DBT y 4,6-DMDBT), utilizando un micro-RLE de acero inoxidable.

- Se realizó la reacción de HDS del DBT con una concentración constante de 540 ppm de S con hexadecano como solvente y para el 4,6-DMDBT una concentración entre 350-400 ppm de S utilizando dos solventes: dodecano y decalina.
- Se evaluó la actividad catalítica de un catalizador comercial del tipo NiMoP/ γ - Al_2O_3 . Previo a las reacciones, este catalizador fue sulfurado “*in-situ*” con un flujo de H_2S/H_2 (15%) [29], [25]. Cabe mencionar que el catalizador sulfurado no debe tener contacto con el aire, debido a que pierde su actividad, por lo que debe evitarse su contacto (Kooyman y Rob van Veen [117]).
- Una vez sulfurado el catalizador, se presurizó el sistema con hidrógeno y cuando alcanzó la

presión y temperatura deseadas por medio de una chaqueta, se encendió la bomba peristáltica (para líquidos y alta presión), para comenzar la reacción.

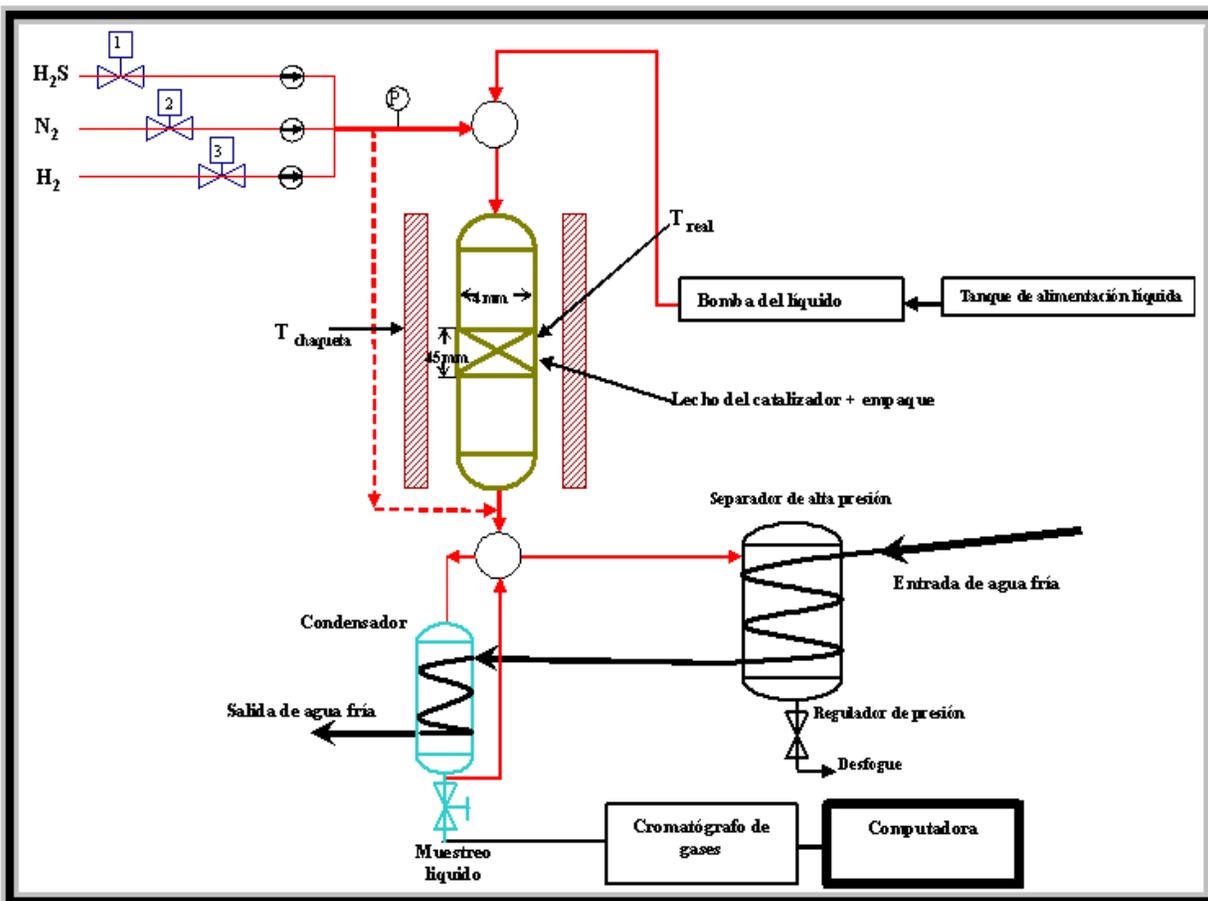


Figura 3.4.-Diagrama esquemático del RLE experimental de tres fases.

Se cambiaron las condiciones de operación (temperatura y presión) en el sistema, a partir de estos cálculos se obtendrá la energía de activación a diferentes presiones.

3.3. Resumen del capítulo

En el presente capítulo se mostró la metodología experimental, así como las condiciones, tanto para el reactor de suspensión por lotes, donde se consideran las condiciones donde no hay limitaciones por transferencia de masa externa ni interna.

Además, se consideraron las condiciones de operación para el reactor de lecho escurrido y el esquema de reacción para llevar a cabo la reacción de HDS del DBT y del 4,6-DMDBT.

CAPÍTULO 4

4. Resultados para la HDS del 4,6-DMDBT en competencia con quinolina

En este capítulo se muestran los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT en presencia y en ausencia de la quinolina en un reactor de suspensión por lotes. En la sección 4.1 se abordan los resultados de la conversión y concentración al considerar solamente la HDS del 4,6-DMDBT. Enseguida, en la sección 4.2 se presentan los resultados de la HDN de la Q en ausencia de azufre para cuantificar los productos de reacción y también se ajustaron, utilizando el modelo cinético, como en el caso anterior. Se continúa en la sección 4.3 con los resultados experimentales de la HDS del 4,6-DMDBT en presencia de la Q. Para este caso, se analizaron los ajustes con respecto al modelo cinético del tipo Langmuir-Hinselwood-Watson, desarrollado en el capítulo 2. Se cuantifican los parámetros cinéticos y de adsorción en competencia, para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con la HDN de la Q, presentando un buen ajuste. En la sección 4.4 se presentan los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT con los principales productos de la HDN de la Q y se cuantifican los efectos sobre los sitios activos. Además, se corroboró que la DHQ primer producto de la hidrogenación de la Q y más básica del esquema reaccionante de la HDN de la Q inhibió la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, tanto experimental como teóricamente.

4.1. HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina y modelado cinético

En la Figura 4.1 se muestran los resultados de la evolución de rendimiento de cada especie. El rendimiento hacia cada producto se define como la fracción de reactante convertido en dicho producto de la HDS del 4,6-DMDBT, éste se graficó contra la conversión, se obtuvieron con tetradecano y un catalizador comercial del tipo NiMoP/Al₂O₃ (T = 593 K y P = 5.5 MPa). Cabe mencionar que se utilizó tetradecano para cuantificar los productos de ambas reacciones. El análisis cromatográfico no se hubiera podido realizar con dodecano, ya que se superponen los productos con el solvente. En el apéndice A se muestran los cromatogramas con ambos solventes. Con este catalizador, esta reacción se cuantificaron los siguientes productos: MCHT, 3,3'-DMBF y 4,6-DM-th-DBT. Se puede observar que a conversiones bajas (5%) el principal producto fue 4,6-DM-th-DBT, seguido del MCHT, después continuó la producción del 3,3'-DMBF. De acuerdo con el esquema de reacción (Figura 4.1), se tiene que hidrogenar el 4,6-DMDBT y después continuar con la ruptura del enlace C-S, para producir el MCHT. Al aumentar la conversión del 4,6-DMDBT (>10%) el rendimiento cambió con respecto al 4,6-DM-th-DBT, ya que disminuyó su producción para producir MCHT (principal producto) y el 3,3'-DMBF fue el producto que continuó como secundario, mientras que el rendimiento hacia 4,6-DM-th-DBT disminuyó ligeramente. Se observa que el MCHT fue el principal producto de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, lo anterior sugiere que el catalizador del tipo NiMoP/Al₂O₃ presentó una alta actividad hidrogenante, necesaria para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Se observa que la ruta de HID se obtienen los productos 4,6-DM-th-DBT seguido del MCHT, mientras que la ruta de DDS el 3,3'-DMBF fue el único producto de reacción, de acuerdo con trabajos anteriores [34],[35].

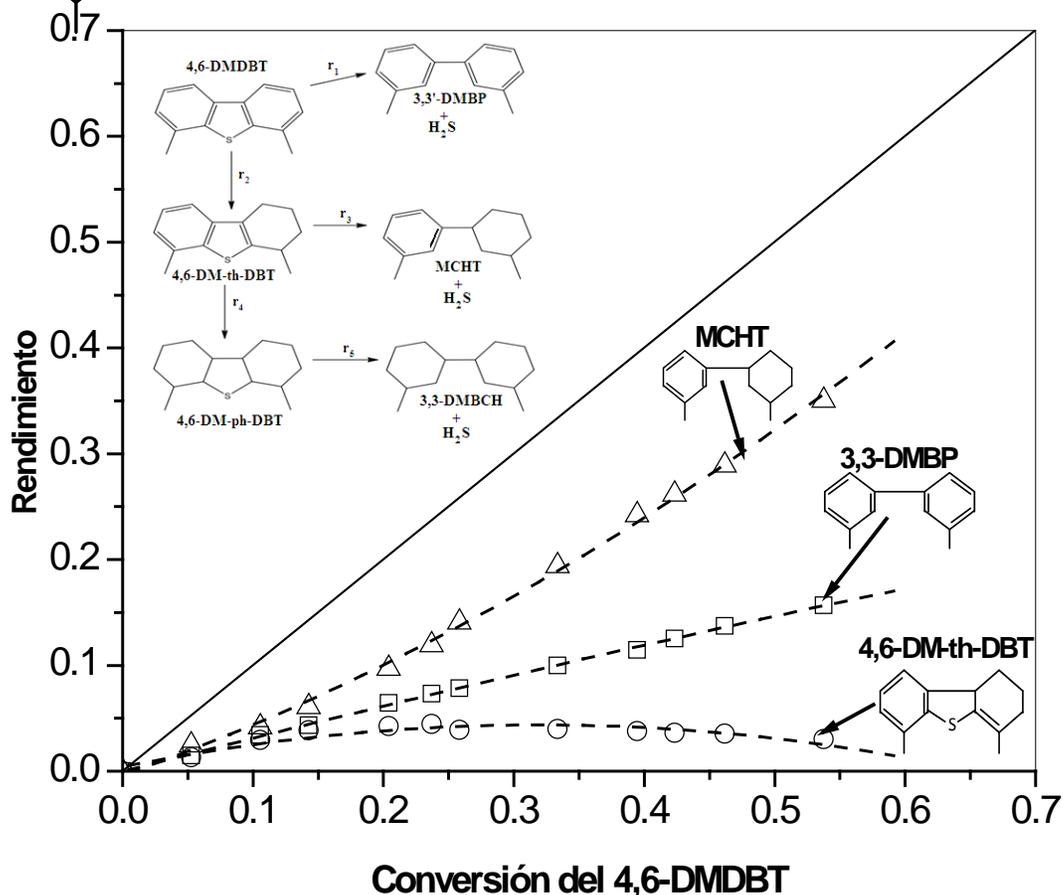


Figura 4.1.- Rendimientos de la HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y catalizador comercial del tipo NiMoP/Al₂O₃ (T=593 K y P =5.5 MPa).

En primer lugar, la solución de las ecuaciones mostradas en el capítulo 2 sección 2.1, se utilizaron para simular el comportamiento de los resultados experimentales en la HDS del 4,6-DMDBT. En segundo término, se cuantificaron los productos de reacción de la HDN de la Q en competencia para tratar de explicar que molécula se adsorbe fuerte o débilmente en la superficie catalítica. Estas ecuaciones se resolvieron mediante el método de Runge-Kutta-Fehlberg. La estimación de todos los parámetros tiene un 95 % de confiabilidad y se resolvió mediante el método de Levenberg-Marquardt, además, cada parámetro oscilaba entre 0.9 y -0.9, lo cual da una buena confiabilidad de la solución.

En la Figura 4.2 se muestran los resultados de las concentraciones en función del tiempo, para lo cual se utilizó el modelo matemático desarrollado en el capítulo 2. Se puede observar que el modelo cinético predijo satisfactoriamente las observaciones experimentales para los diferentes compuestos, tanto para el 4,6-DMDBT, como sus productos MCHT, 4,6-DM-th-DBT y el 3,3'-DMBP. Estos resultados corroboran las suposiciones realizadas en el mecanismo de reacción mostrado en la sección 2.1. De los resultados obtenidos, se obtuvo que la relación de las constantes de hidrogenación a desulfuración directa del átomo de azufre k_1/k_2 fue de 2.06, esto sugiere que la ruta de HID es la preferida, lo cual es consistente con resultados previamente reportados [33] (Tabla 4.1).

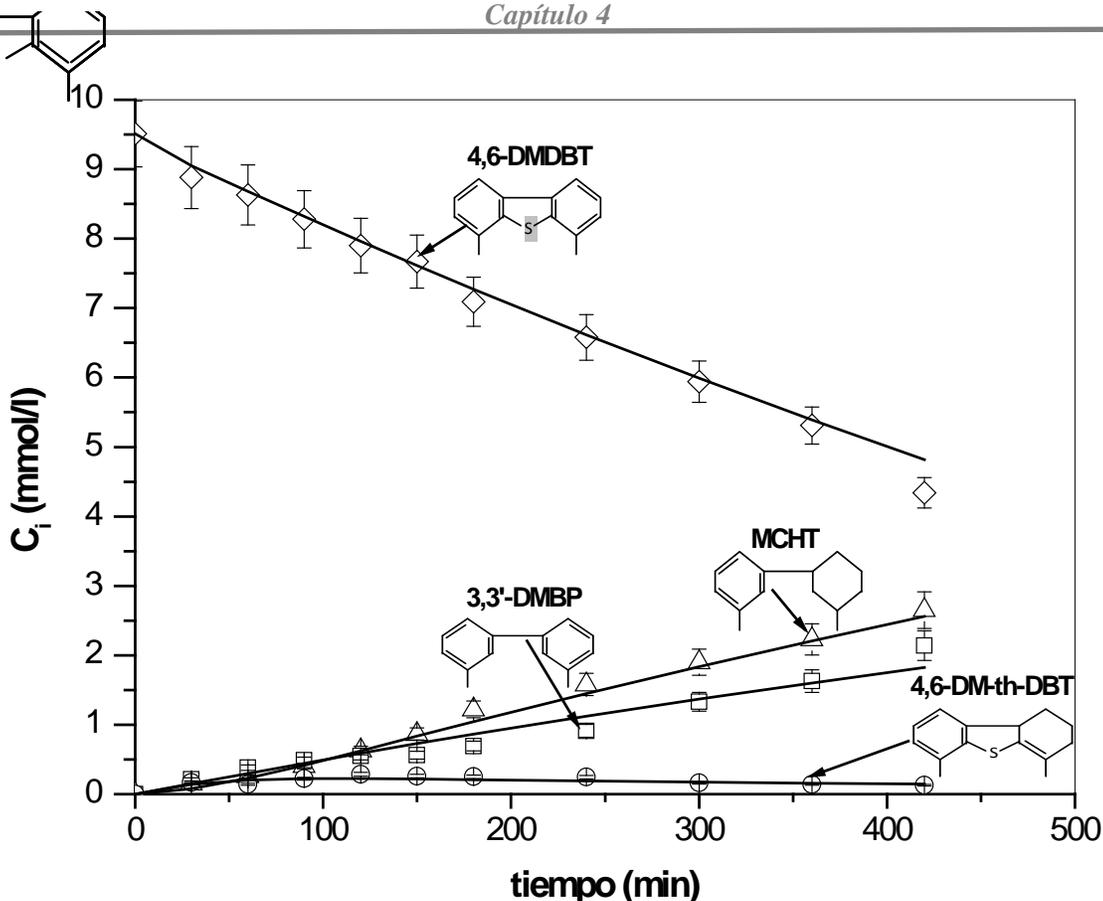


Figura 4.2.- Comparación entre los valores de la concentración del 4,6-DMDBT experimentales y teóricos en función del tiempo en ausencia de Q a 593 K y 5.5 MPa con un catalizador del tipo NiMoP/Al₂O₃. Los símbolos representan las observaciones y las líneas representan los ajustes teóricos.

De la tabla 4.1 las constantes de velocidad de reacción presentaron el siguiente orden: $k_{3,HDS} > k_{4,HDS} > k_{2,HDS} > k_{1,HDS} > k_{5,HDS}$. Esto sugiere que la reacción más rápida fue el 4,6-DMDBT para producir el 4,6-DM-th-DBT, mientras que las más lentas fueron, el 4,6-DM-ph-DBT para producir el 3,3'-DMBCH y 4,6-DMDBT para producir 3,3'DMBF. Esto confirma que la ruta de DDS es más lenta por la presencia de los grupos metilo, de acuerdo con otras publicaciones [5],[11]. Además, considerando las constantes de adsorción, mostraron el siguiente orden: $K_{4,6-DMDBT} > K_{3,3'-DMBF} > K_{MCHT} > K_{4,6-DM-th-DBT} > K_{H_2S} > K_{4,6-DM-ph-DBT} > K_{3,3'-DMBCH}$. Con base en el orden de las constantes, el 4,6-DMDBT y el 3,3'-DMBP fueron los compuestos que más fuertemente se adsorbieron sobre la superficie catalítica, continuando con el MCHT, seguido del 4,6-DM-th-DBT. La baja actividad de la ruta de DDS se atribuye a la fuerte adsorción del 3,3'-DMBP y también por la presencia de los grupos metilo del 4,6-DMDBT [118]. Al considerar el efecto del ácido sulfhídrico (H₂S) sobre los sitios activos (σ) (donde los hidrocarburos fueron adsorbidos), su constante de adsorción al equilibrio (K_{H_2S}) fue mucho más pequeña que la del 4,6 DMDBT. Así, en las condiciones de operación estudiadas en la presente investigación el H₂S se adsorbió sólo sobre el sitio β (que se puede observar como el sitio disponible para el átomo de azufre en la estructura MoS₂ Figura 1.1 a) y este efecto de inhibición sobre el sitio σ fue insignificante. Otro tipo de experimentos cinéticos variando las concentraciones iniciales de hidrógeno (H₂) y H₂S, se

deben realizar para cuantificar su efecto en el mecanismo de reacción. Sin embargo, no forman parte del planteamiento de este trabajo.

Tabla 4.1. Análisis cinético de los datos obtenidos para la HDS del 4,6-DMDBT.

Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor t
$k_{1,HDS}, \text{min}^{-1}$	7.71E-04	7.19E-04	8.22E-04	2.98E+01
$k_{2,HDS}, \text{min}^{-1}$	1.59E-03	1.45E-03	1.73E-03	2.29E+01
$k_{3,HDS}, \text{min}^{-1}$	4.67E-02	4.04E-02	5.30E-02	1.49E+01
$k_{4,HDS}, \text{min}^{-1}$	5.13E-03	4.42E-03	5.84E-03	1.43E+01
$k_{5,HDS}, \text{min}^{-1}$	2.88E-04	2.23E-04	3.54E-04	2.33E+01
$K_{4,6\text{-DMDBT}}, \text{l mmol}^{-1}$	2.80E-02	2.66E-02	2.95E-02	2.62E+01
$K_{3,3'\text{-DMBP}}, \text{l mmol}^{-1}$	9.64E-05	8.31E-05	1.10E-04	1.47E+01
$K_{H_2S}, \text{l mmol}^{-1}$	1.64E-08	1.01E-08	2.27E-08	1.12E+02
$K_{4,6\text{-DM-th-DBT}}, \text{l mmol}^{-1}$	3.46E-08	2.11E-08	4.81E-08	1.18E+02
$K_{MCHT}, \text{l mmol}^{-1}$	2.36E-07	1.36E-07	3.36E-07	1.50E+02
$K_{4,6\text{-DM-ph-DBT}}, \text{l mmol}^{-1}$	3.24E-10	2.54E-10	3.94E-10	2.03E+01
$K_{3,3'\text{-DMBCH}}, \text{l mmol}^{-1}$	8.24E-11	7.14E-11	9.34E-11	1.51E+01

Los resultados anteriores, servirán para obtener las constantes cinéticas para la reacción de la HDS del 4,6-DMDBT en competencia con la Q.

4.2. HDN de la quinolina en ausencia de azufre

En la Figura 4.3 se muestra la disminución de la concentración de la quinolina (Q), así como las concentraciones de los diversos productos de ésta molécula en función del tiempo, el esquema de reacción, con el catalizador comercial NiMoP/ γ -Al₂O₃, a T=593 K y P =5.5 MPa.

En la Figura 4.3 a) se muestran los productos de hidrogenación de la Q y su disminución en términos de concentraciones. Se observa que a tiempos cortos (<30 min.) la Q reacciona rápidamente para producir 1,4-THQ, de acuerdo con Cochet y Satterfield [51] y Gutiérrez et al. [120]. Además, esta reacción alcanzó rápidamente el equilibrio, coincidiendo con Satterfield y Yang [54]. Después, se detectó que el 1,4-THQ se está hidrogenando a tiempos mayores (>50 min.) para continuar con una hidrogenación y producir la DHQ. Por otro lado, a tiempos cortos también se nota un aumento en la concentración a otro producto de hidrogenación, el 5,8-THQ, cuyo valor máximo fue de alrededor de 8 % y se mantuvo prácticamente constante con el paso del tiempo. La hidrogenación de la Q hacia el 5,8-THQ se favorece por la termodinámica en condiciones de este estudio [5], aunque su producción se ve limitada probablemente por aspectos cinéticos. Estos resultados están en acuerdo con el esquema reaccionante propuesto por Kim et al [46], donde las dos rutas iniciales competitivas son reacciones de hidrogenación de la Q. Las concentraciones hacia otros productos participantes en la red reaccionante de la HDN de la Q: OPA, PCHE y el PB fueron menores al 5% en el intervalo de tiempo de este experimento (Figura

4.3 b)). En esta misma gráfica se muestra el esquema de reacción considerado. A partir de 90 minutos, la producción hacia PCH se incrementó y éste fue el producto desnitrogenado final en el esquema reaccionante obtenido en mayor proporción.

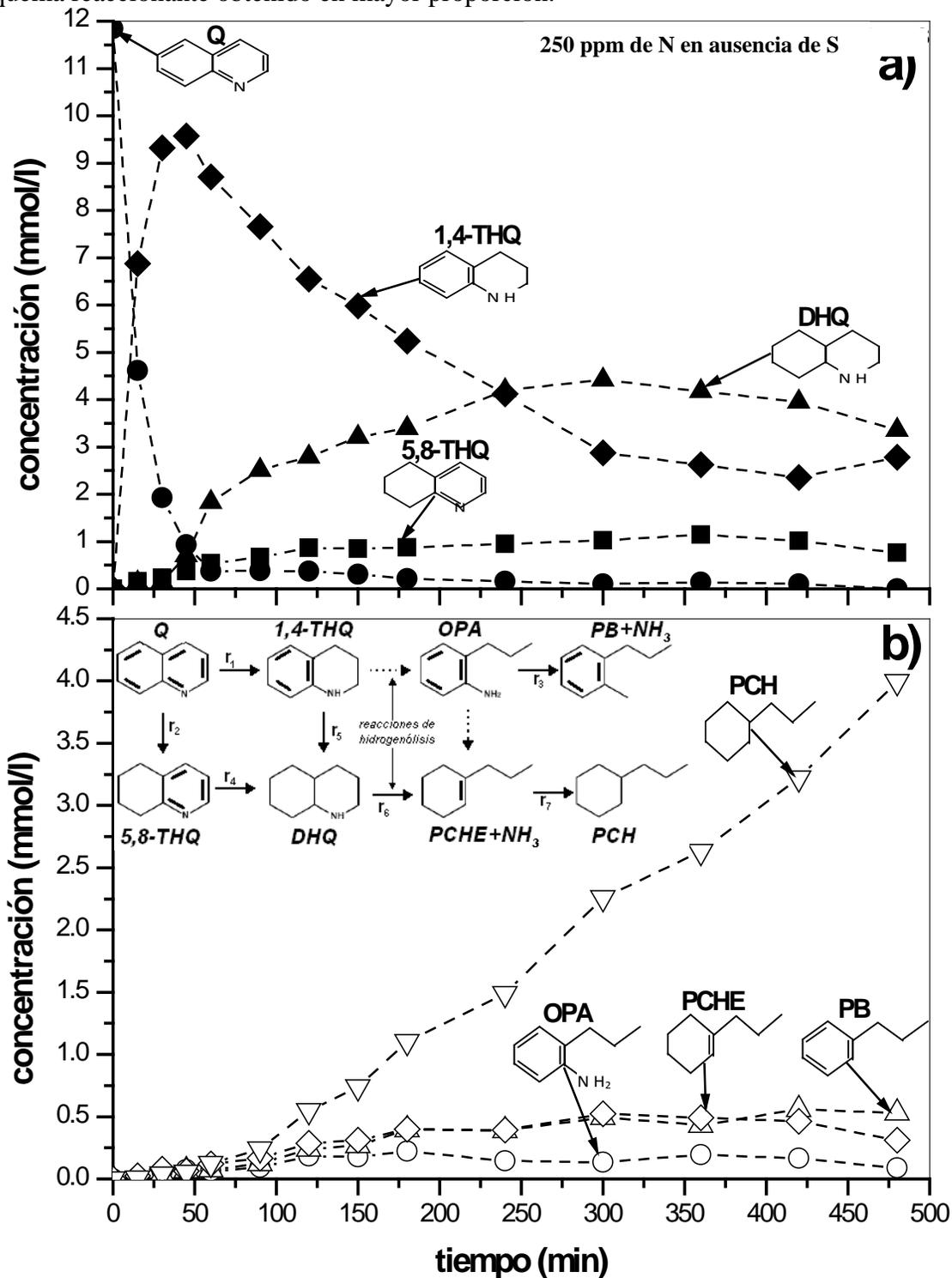


Figura 4.3.- Rendimientos de la reacción de HDN de la Q utilizando el catalizador comercial y con tetradecano ($T = 593$ K y $P = 5.5$ MPa) a) productos de hidrogenación de la HDN de la Q y b) Productos de hidrogenólisis de la HDN de la Q.

Cabe señalar que esta reacción se efectuó en ausencia de ácido sulfhídrico, lo que repercute en que la ruptura del enlace C-N sea más fácil [55]. Esto puede ser debido también a la presencia de compuestos azufrados.

4.3. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina y modelado cinético

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de las velocidades de reacción iniciales (expresadas por mol/lit s y mol/kg de catalizador s) para la transformación del 4,6-DMDBT, con una concentración inicial de 400 ppm de S utilizando tetradecano como solvente a diferentes concentraciones iniciales de Q (expresadas en ppm de N). En ésta, se muestran los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de nitrógeno. Se observa que la velocidad de reacción al pasar de 0 ppm de N a 25 ppm de N disminuyó 66 % la velocidad de reacción al utilizar diferentes unidades. Cuando se incrementó la concentración de N esta disminución no fue tan marcada, por lo que se realizaron experimentos en competencia a esta concentración para cuantificar su efecto en los productos de la HDN de la Q y en la HDS del 4,6-DMDBT.

Tabla 4.2.- Velocidades de reacción de desaparición de HDS del 4,6-DMDBT a diferentes concentraciones iniciales de N y a una concentración inicial de 400 ppm de S (T =593 K, P = 5.5 Mpa).

ppm de N	Concentración de Q inicial (mmol/lit)	R _{4,6-DMDBT} (mol/lit s) x 10 ⁷ ± 10 %	R _{4,6-DMDBT} (mol/(kg de cat s))x10 ⁷ ± 10 %
0	0	3.05	1351.6
25	1.48	1.06	457.4
50	2.95	0.83	369.1
150	8.90	0.42	173.6
250	14.80	0.30	107.9

En la Figura 4.4 se muestra el comportamiento de los rendimientos para cada una de las rutas de HDS en función del contenido en N. Esto quiere decir que para la ruta de DDS solamente se consideró la producción del 3,3'-DMBF, mientras que para la ruta de HID, el 4,6-DM-th-DBT y el MCHT. En primer lugar, la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de N, el rendimiento hacia la ruta de HID fue mayor (53 %) que en la ruta de DDS (47%). Al agregar 25 ppm de N, se tuvo una disminución en la ruta de HID y la ruta de DDS se incrementó. Cuando se incrementó la concentración inicial a 50 ppm de N, la ruta de DDS aumentó, con la consecuente disminución de la ruta de HID. Finalmente, para concentraciones de 150 y 250 ppm de N ocurrió una disminución en la ruta de DDS y un aumento en la ruta de HID, llegando a valores muy similares a los obtenidos cuando no se tenía presente nitrógeno. Lo anterior, está relacionado con la alta concentración de Q y la competencia por los sitios activos de una manera similar que el 4,6-DMDBT.

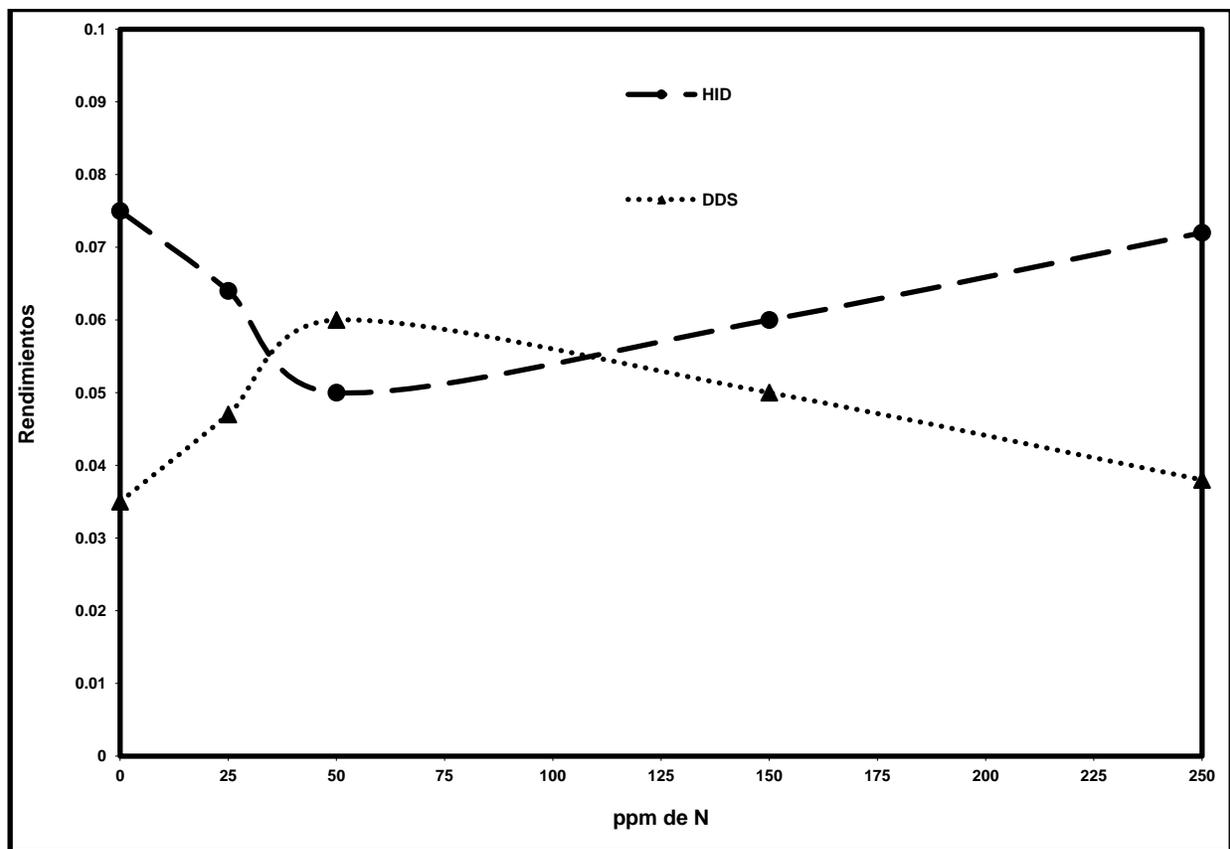


Figura 4.4.- Comparación de las rutas de reacción del 4,6-DMDBT con diferentes concentraciones de N y tetradecano a $T = 593$ K y $P = 5.5$ MPa (HID: 4,6-DM-th-DBT y MCHT y DDS: 3,3'-DMBP).

Con base en los resultados antes mostrados, la disminución de la ruta de HID a 25 ppm de N se debería a la producción del ácido sulfhídrico in situ en la HDS del 4,6-DMDBT, donde se tendría la superficie catalítica ácida. Por lo tanto, la quinolina y/o sus productos hidrogenados se adsorberían fuertemente, de acuerdo con Nelson et al. [120]. Con respecto a la ruta de DDS a esta misma concentración, con algunas moléculas nitrogenadas con el par de electrones disponibles podrían actuar como catalizador y aumentar la producción del 3,3-DMBF (o ruta de DDS), de manera similar a lo reportado por Rabarihoela-Rakotovo et al. [33]. Esto se muestra gráficamente en la Figura 4.5. Al aumentar la concentración de N mediante la presencia de la Q, se observa que los rendimientos de cada ruta llegaron a niveles muy cercanos a los que se tenía en ausencia de N. Lo anterior, estaría relacionado con la presencia de ambas moléculas, Q y 4,6-DMDBT que compiten de manera similar por los sitios catalíticos.

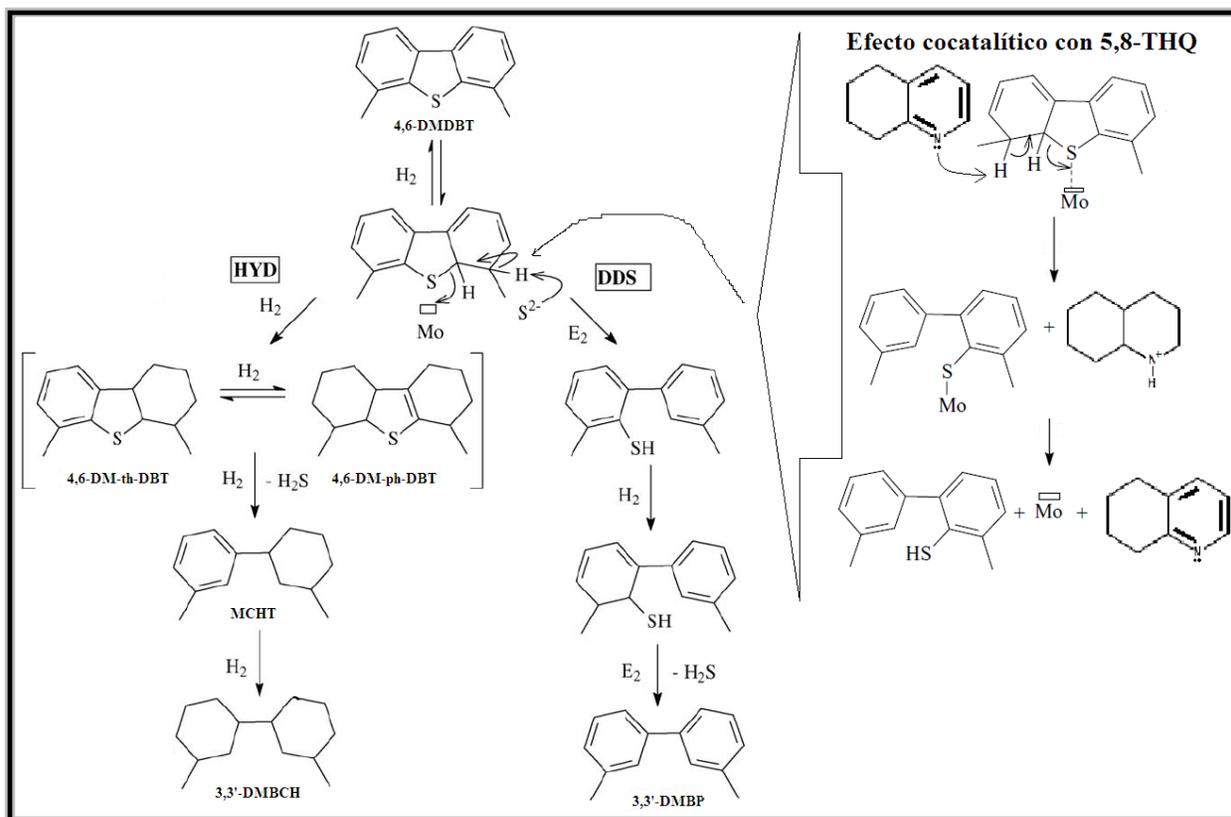


Figura 4.5.- Mecanismo de reacción propuesto para el aumento en la ruta de DDS a 25 ppm de N.

Por otro lado, se realizaron reacciones en competencia de HDS del 4,6-DMDBT con 25 ppm de N y los productos de la HDN de la Q. Primeramente, se realizó una comparación de sus productos cuando solamente se tuvo la reacción de HDN sin S, su aumento o disminución con respecto a la HDN de la Q en ausencia del 4,6-DMDBT (Figura 4.3).

En la Figura 4.6, se presentan los resultados de la concentración de la Q (25 ppm de N), así como la de sus productos en función del tiempo en competencia con el 4,6-DMDBT (400 ppm de S iniciales).

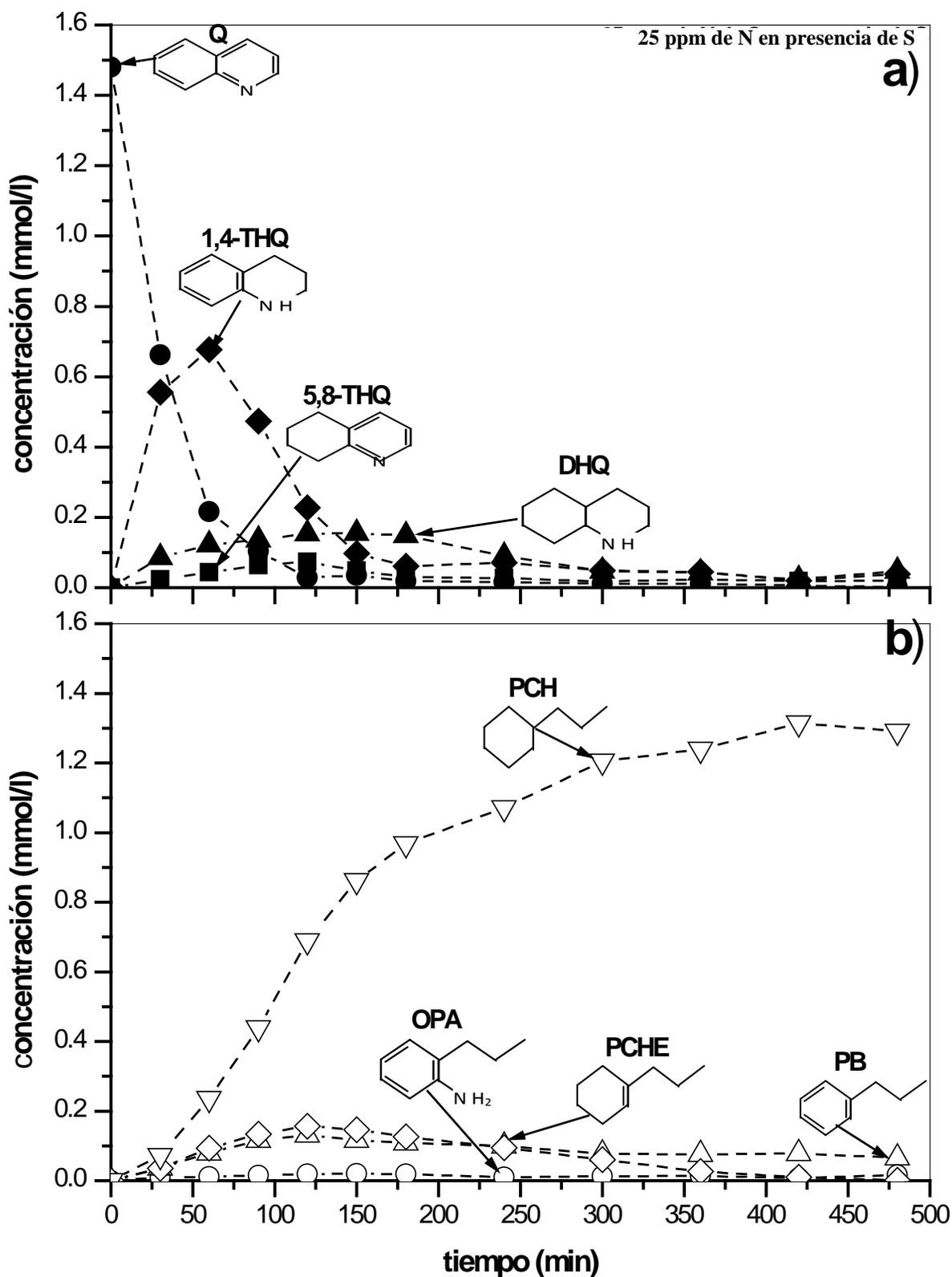


Figura 4.6.- HDN de la Q (25 ppm de N) en competencia con HDS del 4,6-DMDBT (400 ppm de S) (T=593 K y P = 5.5 MPa) a) Productos de hidrogenación y b) Productos de hidrogenólisis.

En la Figura 4.6 a), se observa que a tiempos cortos (< 60 min.) se produjo principalmente la 1,4-THQ, mientras que los otros productos aparecieron en cantidades menores (DHQ, 5,8-THQ y PCHE) en ausencia del 4,6-DMDBT (Figura 4.3 a)). A medida que transcurrió el tiempo, fue notoria la disminución de 1,4-THQ (cuya concentración máxima no superó el valor de 0.7 mmol/lit), así como su producto de la hidrogenación, la DHQ (menor a 0.2 mmol/lit). Este efecto se puede atribuir a la competencia de moléculas azufradas por el sitio disponible para la hidrogenación (Figura 1.1 b)). Este valor fue sensiblemente inferior al observado en el experimento de HDN sin el compuesto azufrado (40 % menor, Figura 4.6 a)). Además, la 1,4-THQ y la DHQ, con carácter más básico que la Q, podrían adsorberse fuertemente en los sitios activos disponibles para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, por eso la disminución tan drástica. Al tener una cantidad significativa de H₂S producido “*in-situ*” por la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se favorecería igualmente la ruta de hidrogenólisis (ruptura del enlace C-N) y se presentaría un decremento en la producción de compuestos hidrogenados en la HDN de la Q como se observa en la Figura 4.6 b), de acuerdo con varias publicaciones [53],[54]. Satterfield y Gütelkin [53] y Prins [55], encontraron que al adicionar H₂S fue más fácil realizar el rompimiento del enlace C-S que el enlace C-N, para reacciones de HDN, por eso se tiene que hidrogenar primero la molécula nitrogenada, para continuar con el rompimiento de dicho enlace (Figura 1.1 a)). Lo anterior, puede ser por la alta cantidad de azufre (400 ppm de S), mientras que la del nitrógeno fue baja (25 ppm de N). Además, en la Figura 4.6 b) se presentó una diferencia importante con respecto al experimento en ausencia de azufre, esta radicó en que la producción del PCH fue mayor en presencia del 4,6-DMDBT, similar a lo encontrado por Gutiérrez et al. [121]. Sin embargo, estos autores realizaron la reacción en competencia con DBT. El PCH se produjo a tiempos relativamente cortos (60 minutos), esto sugiere que en etapas previas a su producción, las reacciones de las especies adsorbidas fueron muy rápidas, en comparación con las velocidades de desorción de las especies.

Por otro lado, en la Figura 4.7 se muestran los resultados experimentales y los obtenidos mediante la simulación considerando el análisis visto en la sección 2.2. Se puede observar un buen ajuste de la concentración del 4,6-DMDBT con los datos experimentales en ausencia y presencia de N, así como los productos de desulfuración (HDSP) (Figura 4.7 a)). En la Figura 4.7 b) se muestran los productos de hidrogenación de la Q (50 ppm de N en competencia con el 4,6-DMDBT), el comportamiento de los datos obtenidos mediante la simulación de la DHQ presenta ligeras desviaciones con respecto a los datos experimentales. Por último, en la Figura 4.7 c) todos los productos presentaron un buen ajuste con los datos experimentales.

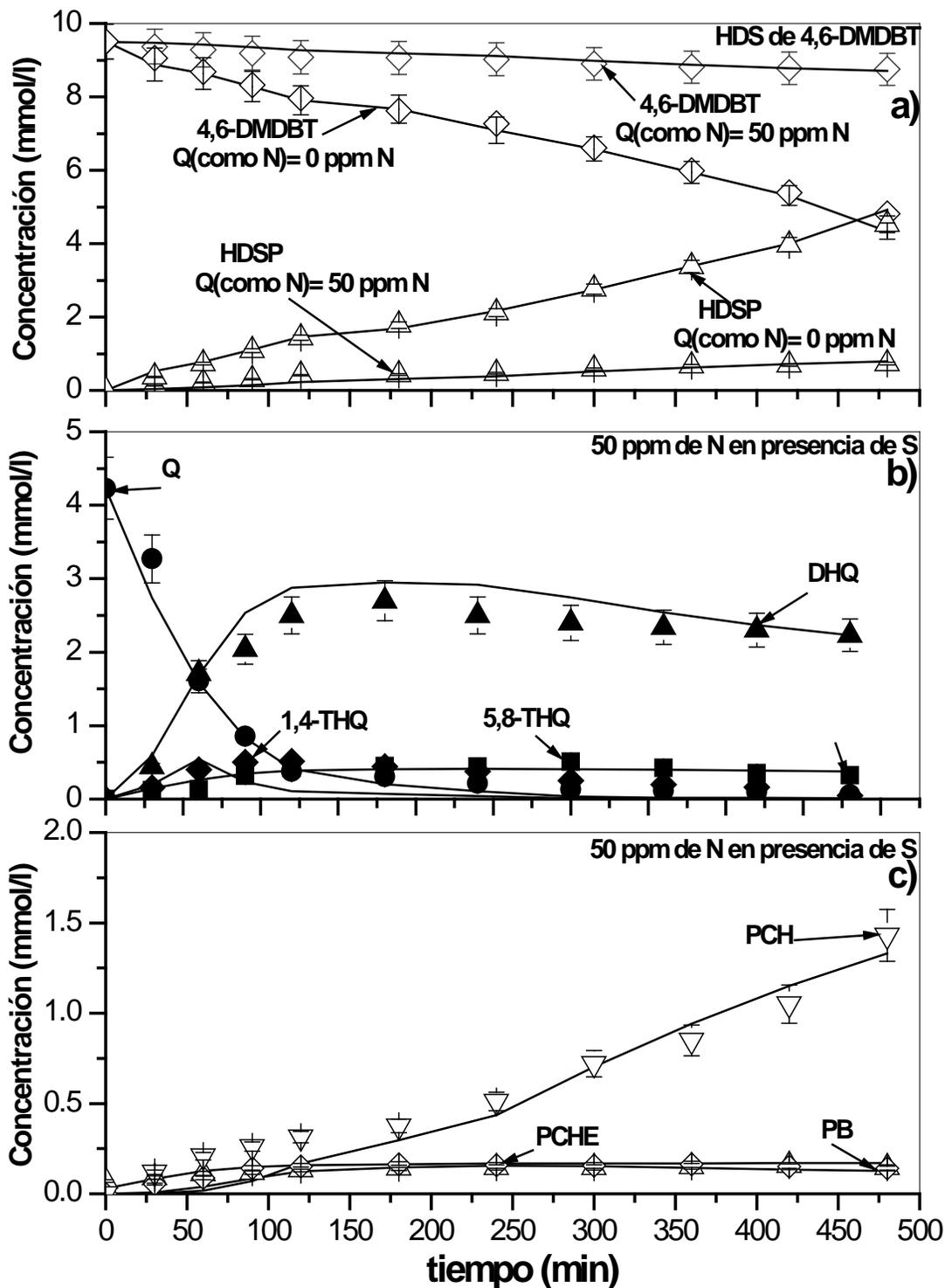


Figura 4.7.-Comparación entre los valores observados y los obtenidos teóricamente para la HDS y HDN de la Q con y sin presencia de Q (0 y 50 ppm de N) (593 K y 5.5 MPa). a) Distribución de productos de la HDS y b) HDN de la Q en presencia del 4,6-DMDBT. Los símbolos representan los resultados experimentales y las líneas los datos teóricos obtenidos mediante la simulación.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de la HDN de la Q en presencia del 4,6-DMDBT de las constantes cinéticas y de adsorción con un intervalo de confianza del 95 %. Con base en la tabla anterior, los valores de las constantes cinéticas presentan el siguiente orden: $k_{5,HDN} > k_{7,HDN} > k_{1,HDN} > k_{3,HDS} > k_{3,HDN} > k_{2,HDN} > k_{4,HDS} > k_{6,HDN} > k_{4,HDN} > k_{2,HDS} > k_{1,HDS} > k_{5,HDS}$, esto sugiere que algunas de las reacciones de la HDN de la Q, fueron incluso más rápidas que las reacciones de HDS, por ejemplo la hidrogenación del 1,4-THQ para producir la DHQ.

Tabla 4.3.- Análisis cinético de los datos obtenidos para la HDN de la Q en presencia del 4,6-DMDBT.

Parámetro	Valor estimado	Límite inferior	Límite superior	Valor t
$k_{1,HDN}, \text{min}^{-1}$	5.22E-02	5.20E-02	5.24E-02	4.84E+02
$k_{2,HDN}, \text{min}^{-1}$	1.09E-02	1.08E-02	1.10E-02	2.15E+02
$k_{3,HDN}, \text{min}^{-1}$	2.71E-02	2.65E-02	2.77E-02	9.17E+01
$k_{4,HDN}, \text{min}^{-1}$	2.58E-03	2.02E-03	3.14E-03	9.04E+00
$k_{5,HDN}, \text{min}^{-1}$	5.77E-01	5.59E-01	5.95E-01	6.41E+01
$k_{6,HDN}, \text{min}^{-1}$	4.32E-03	3.44E-03	5.20E-03	9.63E+00
$k_{7,HDN}, \text{min}^{-1}$	7.94E-02	7.89E-02	7.99E-02	1.85E+01
$K_Q, \text{l mmol}^{-1}$	7.54E-01	7.51E-01	7.57E-01	3.90E+02
$K_{DHQ}, \text{l mmol}^{-1}$	1.70E+00	1.65E+00	1.75E+00	8.22E+00
$K_{PCH}, \text{l mmol}^{-1}$	4.24E-08	1.37E-09	8.34E-08	2.96E+00
$K_{PB}, \text{l mmol}^{-1}$	3.24E-07	1.24E-07	5.24E-07	4.09E+00
* $K_{PCHE}, \text{l mmol}^{-1}$	-	-	-	-
$K_{1,4-THQ}, \text{l mmol}^{-1}$	1.15E-02	1.0E-02	1.30E-02	9.16E+00
$K_{5,8-THQ}, \text{l mmol}^{-1}$	2.36E-06	8.60E-07	3.86E-06	2.18E+00
$K_{NH_3}, \text{l mmol}^{-1}$	1.15E-09	3.96E-10	1.90E-09	2.09E+00

*Parámetro estadísticamente no significativo

En la Figura 4.8 las flechas más gruesas presentan la mayor actividad, y al disminuir la actividad son más delgadas. Lo que se puede observar es que se favoreció la producción de la 1,4-THQ seguida de la producción del PCH, mientras que la reacción más lenta fue producción de la DHQ a partir de la 5,8-THQ.

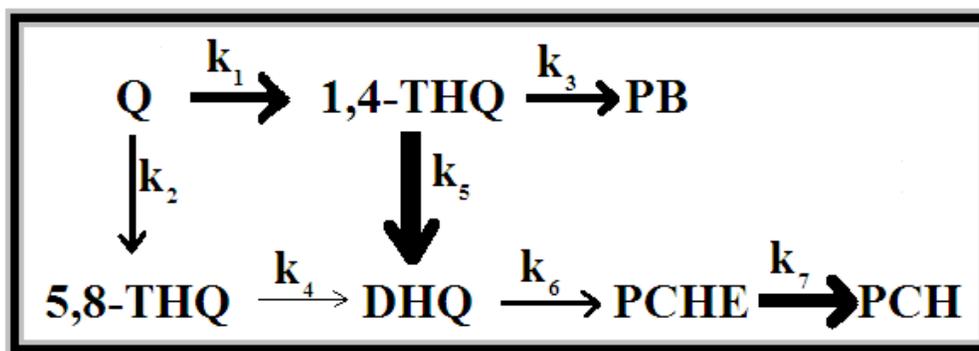


Figura 4.8.- Esquema propuesto con base en los resultados de la simulación para la HDN de la Q.

Por otro lado, al considerar las reacciones de HDS se muestran en la Figura 4.9. Se observa que la reacción más rápida fue la producción del MCHT, mientras que la más lenta fue la producción del 3,3-DMBCH, de acuerdo a trabajos reportados por Bataille et al. [11]. Cabe recordar que en ambas reacciones, primeramente se tiene que hidrogenar para continuar con las reacciones de hidrogenólisis.

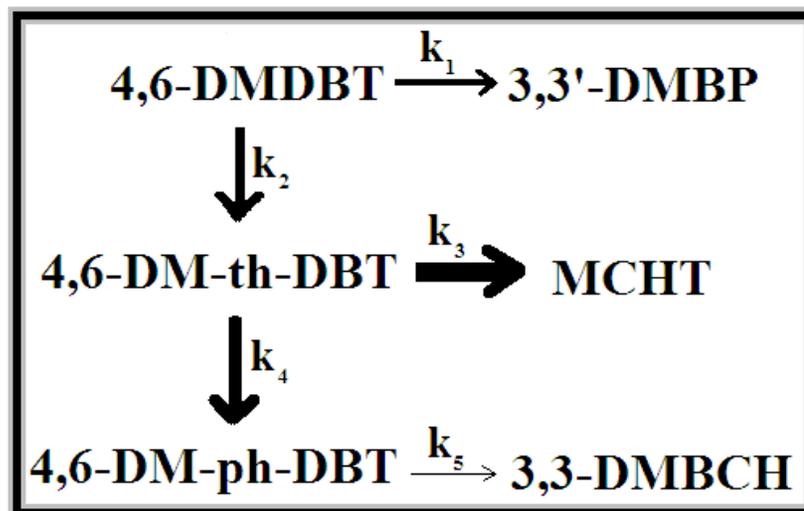


Figura 4.9.- Esquema propuesto con base en la simulación para la HDS del 4,6-DMDBT.

Con respecto a las constantes de adsorción en las reacciones de HDS y HDN, se obtuvo el siguiente orden: $K_{\text{DHQ}} > K_{\text{Q}} > K_{4,6\text{-DMDBT}} > K_{1,4\text{-THQ}} > K_{3,3'\text{-DMBF}} > K_{5,8\text{-THQ}} > K_{\text{PB}} > K_{\text{MCHT}} > K_{\text{PCH}} > K_{4,6\text{-DM-th-DBT}} > K_{\text{H}_2\text{S}} > K_{\text{NH}_3} > K_{4,6\text{-DM-ph-DBT}} > K_{3,3'\text{-DMBCH}}$. Considerando el orden antes mencionado se puede observar que la molécula que se adsorbió más fuertemente en la superficie catalítica fue la DHQ, continuando la Q y el 4,6-DMDBT. Esta fuerte inhibición en la reacción de la HDS, puede ser debido a que estas dos moléculas nitrogenadas son de las más básicas, además, se muestran los valores de las constantes de adsorción del H_2S y del NH_3 , son bajas, en comparación con estos valores. Considerando lo anterior, en la presente investigación se propuso estudiar la influencia de algunos de los productos de la Q: 1,4-THQ, DHQ y la OPA a una concentración inicial de 25 ppm de N.

4.4. HDS del 4,6-DMDBT con principales productos de la HDN de la quinolina

En la Figura 4.10 se muestran los resultados de los principales productos de la HDN de la Q: OPA, 1,4-THQ y DHQ en competencia con la HDS del 4,6DMDBT con 400 ppm de S iniciales. En la Figura 4.10 a) se abordan los resultados obtenidos de la OPA (25 ppm de N). Se puede observar que la reacción $\text{OPA} \rightarrow 1,4\text{-THQ}$ no se realizó, mientras que el PCHE se produjo en pequeñas cantidades dando como principal producto el PCH (compuesto hidrogenado de este último). Lo anterior, estaría vinculado a las reacciones del rompimiento del enlace C (sp^3)-N, que estaría a su vez relacionado con la presencia del compuesto azufrado y la producción del H_2S en la reacción de la HDS del 4,6-DMDBT (Hrabar et al [122]). Por último, la producción del PB se presentó en menor proporción, mostrando un solo producto, debido a la reacción $\text{OPA} \rightarrow \text{PB}$.

En la Figura 4.10 b) se encontró la disminución de la 1,4-THQ (25 ppm N iniciales, cuya desaparición total ocurrió en 210 minutos. No se detectó la formación de Q, por lo que se supone que la reacción $1,4\text{-THQ} \rightarrow \text{Q}$ no se realizó. En cuanto a la evolución de las concentraciones hacia productos en función del tiempo, se encontró que la mayoría de los productos: 5,8-THQ, DHQ, PB, OPA y PCHE no alcanzaron rendimientos mayores al 10%. Sin embargo, desde tiempos cortos (30 minutos) se detectó el PCH y su concentración aumentó con el tiempo alcanzando casi al 100 %, al final del experimento. El efecto de la reacción de HDN de la Q y sus principales productos sobre la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se confirma, es decir, la reacción de hidrogenación del 1,4-THQ y la DHQ, disminuyó mientras que la hidrogenólisis del enlace C-N se favoreció [53],[54].

Por último, en la Figura 4.10 c) se muestran los resultados de la reacción de HDN de la DHQ (25 ppm de N). En este caso fue notoria la presencia de un máximo (60%) en la formación del 1,4-THQ, aunque alcanzó un valor 10 % mayor que en el experimento con Q (Figura 4.6 a)). Esto indica que la DHQ se deshidrogenará siguiendo la reacción reversible $\text{DHQ} \rightarrow 1,4\text{-THQ}$, de acuerdo a Cochet y Satterfield [51], así mismo, la reacción $\text{DHQ} \rightarrow 5,8\text{-THQ}$ puede ocurrir. Las concentraciones hacia la OPA, PCHE y PB no superaron el 0.2 mmol/l al igual que en los experimentos con Q y 1,4-THQ. De manera análoga a lo observado en estos experimentos, la concentración del PCH se presentó desde tiempos cortos y aumentó hasta alcanzar la conversión de 90 % (1.4 mmol/l) a tiempos mayores a 230 minutos.

Finalmente, se confirmó el efecto de la reacción de la Q en presencia del 4,6-DMDBT, observando que el PCH se obtuvo a tiempos cortos y al estar en competencia (25 ppm de N iniciales) fue el principal producto. Esto quiere decir que se tienen reacciones rápidas de las especies nitrogenadas adsorbidas en comparación con la velocidad de desorción de estas. Lo anterior, sería consistente con los bajos rendimientos observados para estas especies, principalmente en el caso de la OPA o inclusive con la DHQ y la misma 1,4-THQ, cuya basicidad en este tipo de compuestos origina una adsorción fuerte en la superficie catalítica. Gutiérrez et al. [121] encontraron que al realizar la reacción de HDS del DBT en presencia de 1,4-THQ mejoraron las reacciones de desnitrogenación, debido a la presencia del H_2S producido “*in situ*”. Lo anterior es similar a lo reportado en la presente investigación, esto se ve reflejado en las Figura 4.10 a), b) y c) por el aumento en la producción del PCH como principal producto de la reacción de hidrogenólisis por la producción “*in situ*” del la HDS del 4,6-DMDBT.

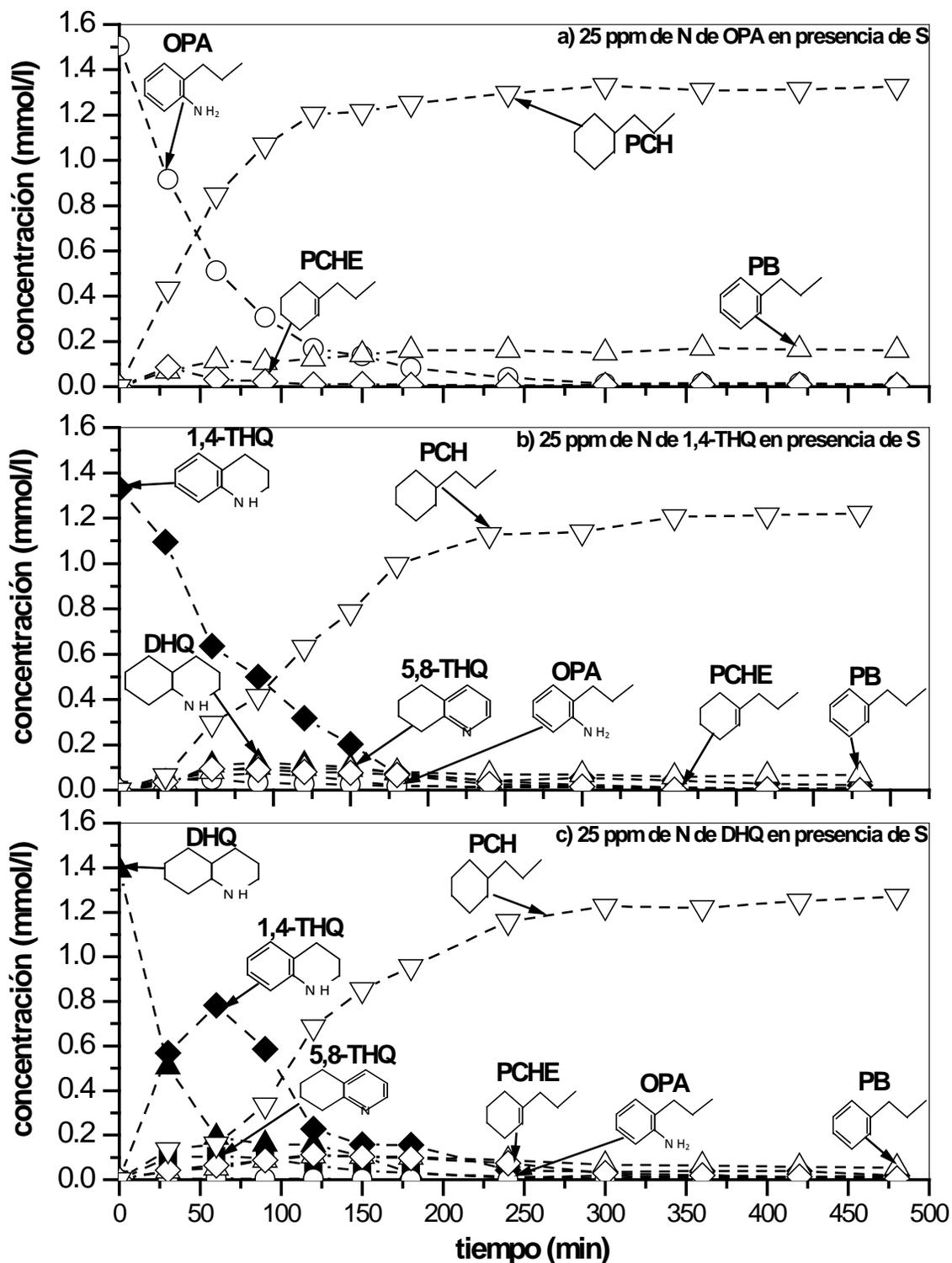


Figura 4.10.- HDN de la: a) OPA, b) 1,4-THQ y c) DHQ en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT (593 K y 5.5 MPa).

En la Tabla 4.4 se muestran los datos de velocidad de reacción de desaparición por ruta del 4,6-DMDBT en ausencia y en presencia de Q y sus principales productos de la hidrogenación, 1,4-THQ, DHQ y la OPA. Al comparar los valores de la velocidad de reacción de la HDS del

4,6-DMDBT en ausencia de nitrógeno y al agregar 25 ppm de N con Q, la velocidad de reacción inicial en la ruta de HID disminuyó un 66 %, mientras que la ruta de DDS 44 %. Además, al utilizar la DHQ las velocidades mostraron una disminución de 66% en la ruta de HID y 53% la ruta de DDS, con respecto a la 1,4-THQ la ruta de HID presentó un valor de 67 %, mientras que la ruta de DDS 45 %. De los resultados anteriores, se corrobora que los productos de hidrogenación (DHQ y 1,4-THQ) inhiben de manera similar la ruta de HID que la molécula madre, en mayor medida la 1,4-THQ, comprobando que es una de las moléculas más básicas [52]. Por último, la OPA presentó un incremento en la ruta de HID del 5%, mientras que la ruta de DDS disminuyó un 16%. Al tener presente la molécula azufrada puede estar atribuida a la existencia de sitios activos disponibles para la ruta de HID y por eso el aumento en esta ruta [122],[123].

Tabla 4.4.- Velocidades de desaparición por ruta de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q, 1,4-THQ y DHQ y una concentración inicial de 400 ppm de S.

Compuesto → Concentración de N →	4,6-DMDBT 0 ppm	Q 25 ppm	DHQ 25 ppm	1,4-THQ 25 ppm	OPA 25 ppm
R _{4,6-DMDBT, total} (mol/(kg of cat s)x10 ⁷)	1351.6	560.9	520.7	547.4	1326.6
R _{4,6-DMDBT, HID} (mol/(kg of cat s)x10 ⁷)	896.4	305.1	305.0	297.8	942.1
R _{4,6-DMDBT, DDS} (mol/(kg of cat s)x10 ⁷)	455.2	255.8	215.7	249.6	384.5
R _{4,6-DMDBT, HID} /R _{4,6-DMDBT, DDS}	2.0	1.2	1.4	1.2	2.5

A continuación se dará el resumen del presente capítulo.

4.5. Resumen del capítulo

En este capítulo se mostraron los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia y en presencia de la molécula inhibidora en un reactor de suspensión por lotes. Además, se obtuvo una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinselwood-Watson a partir de un modelo cinético, considerando los productos más representativos tanto de la HDS del 4,6-DMDBT como la HDN de la Q. Con base en los resultados del modelo propuesto por un sitio activo para la adsorción del hidrógeno, del ácido sulfhídrico y del amoníaco y otro tipo de sitio para los compuestos orgánicos, desulfurados y desnitrogenados, presentó un ajuste razonable con los datos experimentales. Además, se corroboró que la reacción de HDS del 4,6-DMDBT no se inhibió principalmente por la molécula madre, la Q, sino, por sus moléculas más básicas la DHQ y la 1,4-THQ, tanto experimental como teóricamente.

Cabe mencionar que la cinética de reacción se obtuvo en régimen cinético, esta se puede utilizar en un dispositivo (por ejemplo, en el micro-RLE) para la HDS de moléculas refractarias en presencia de compuestos nitrogenados y observar el efecto que se tiene al trabajar en continuo y en tres fases.

CAPÍTULO 5

5. Resultados para el micro-reactor de lecho escurrido para la HDS del DBT

En este capítulo, en primer lugar se muestran los resultados del equilibrio termodinámico líquido-vapor (L-V) obtenidos mediante la simulación de un flash con el sistema hidrógeno-hidrocarburo (hidrógeno-hexadecano, dodecano o decalina) (sección 5.1). Se encontró que la solubilidad del hidrógeno en el solvente fue función de la naturaleza de este (peso molecular), de la presión y la temperatura. En la sección 5.2 se realizó el balance de materia en un lecho fijo para obtener el orden de reacción, considerando los datos de la conversión del DBT en función del inverso del flujo molar, se encontró que el comportamiento fue de primer orden para la constante de velocidad de reacción. Además, se consideraron los resultados experimentales de la HDS del DBT obtenidos en el micro-reactor de lecho escurrido (micro-RLE) de acero inoxidable, para obtener las condiciones experimentales para minimizar la resistencia a la transferencia de masa externa en la interfase L-S (sección 5.3). Considerando el balance de materia en el reactor mostrado en la sección 2.3, se utilizaron las ecuaciones para el hidrógeno y el DBT para mostrar los resultados experimentales y teóricos, utilizando ambos modelos: dispersión axial y flujo tapón (sección 5.4), en la sección 5.4.1 se abordan los resultados de esta reacción variando el tiempo de residencia en condiciones cercanas a los de la columna de DR. Además, en la sección 5.5 se muestran los resultados de la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura y los resultados de la selectividad también en función de la temperatura (sección 5.5.1).

5.1. Equilibrio termodinámico para el sistema hidrógeno-hidrocarburo

En la Figura 5.1 se muestran los resultados de la fracción mol del hidrógeno solubilizado y en la fase gas de los tres sistemas hidrógeno-solvente en función de la temperatura a varias presiones. Para el caso de la HDS del DBT se utilizó hexadecano como solvente, mientras que para el 4,6-DMDBT se utilizaron dodecano y decalina. Los datos mostrados son similares a los reportados por Guevara et al. [91]. Estos autores utilizaron varias ecuaciones de estado para la presión: Peng-Robinson-Boston-Matias (PR-BM), Relich-Kwong-Soave-Boston-Matias (RKS-BM) y Benedict-Weeb-Rubin-Lee-Starling (BWR-LS). Según Guevara et al. [91], la ecuación de PR-MB es más exacta cuando se calcula la solubilidad de hidrógeno en hidrocarburos, de acuerdo a Moysan et al. [109]. Por lo tanto, esta ecuación se utilizó para calcular la concentración de hidrógeno en estos sistemas, de acuerdo a otras publicaciones [40],[91]. En el apéndice B se muestran las ecuaciones utilizadas para el cálculo utilizadas en el programa Aspen Plus.

Para el caso del sistema hexadecano-hidrógeno, en la Figura 5.1 a) se puede observar que al incrementar la temperatura, aumentó la fracción mol del solvente en la fase vapor, presentándose los valores más altos a 1.5 MPa (0.05-0.18), por lo tanto mayor evaporación y disminuyendo a 2.5 MPa (0.03-0.07). Mientras que la fracción de hidrógeno solubilizado (Figura 5.1 d)), aumentó al incrementarse la temperatura, al igual que la presión. Esta fracción también lo hizo, presentando los valores más altos en comparación a los otros sistemas (Figura 5.1 e) y f)). En la Figura 5.1 b) se cambió el solvente a dodecano y la fracción del solvente en la fase vapor

aumentó con respecto al sistema hidrógeno-hexadecano (Figura 5.1 a)), por lo que la fracción evaporada es función del peso molecular y de la cadena del solvente. Al considerar la fracción del hidrógeno solubilizada con el sistema dodecano-hidrógeno presentó valores menores en comparación al sistema hidrógeno-hexadecano (Figura 5.1 e)). Por último, los resultados para el sistema hidrógeno - decalina (Figura 5.1 c)) mostraron que la fracción evaporada del solvente presentó los valores más altos y el incremento fue más pronunciado en función de la temperatura. También, la fracción solubilizada del hidrógeno mostró los valores menores (0.005-0.022), permaneciendo casi constantes en todo el intervalo de temperaturas (Figura 5.1 f)). En ésta, se observó que el peso molecular de la decalina fue el menor, en comparación a los otros dos solventes.

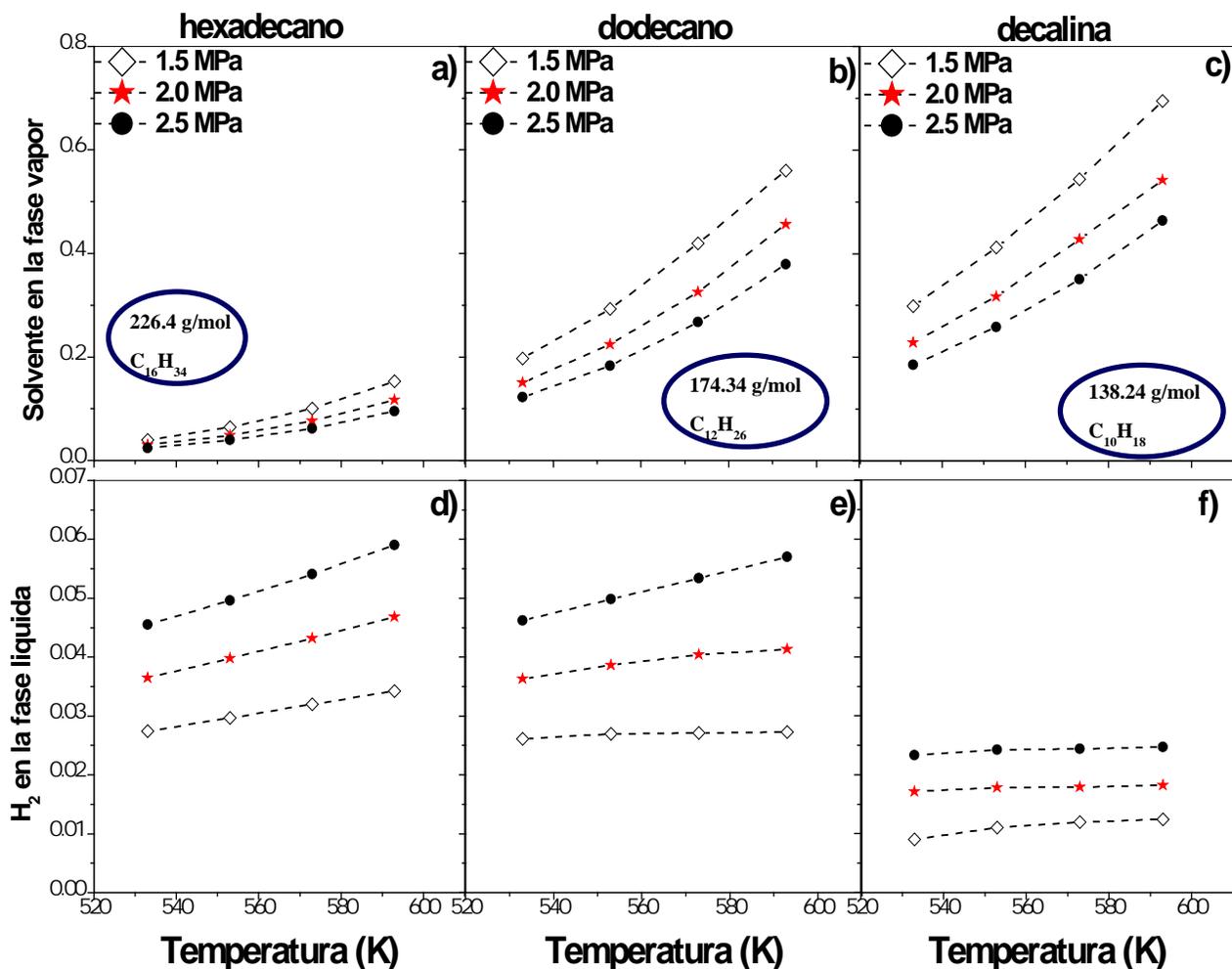


Figura 5.1.- Simulación de un tanque flash para el sistema hidrógeno-hidrocarburo, el solvente en la fase vapor y para el hidrógeno solubilizado en función de la temperatura variando la presión. a) sistema hidrógeno -hexadecano, b) hidrógeno-dodecano, c) hidrógeno-decalina.

Con base en los resultados anteriores, al disminuir la temperatura la solubilidad disminuyó, de acuerdo a varias publicaciones [78], [124]. Harrison et al. [125] reportaron experimentalmente que al aumentar la presión a una temperatura constante, la fracción del hidrógeno en el líquido

aumentó, de manera similar a lo obtenido en la presente investigación.

5.2. Obtención del orden aparente de la expresión cinética para la HDS del DBT

Considerando la expresión cinética que toma en cuenta las especies que se adsorben en la superficie catalítica (ecuación 2.1), se tiene que la HDS del compuesto azufrado A (DBT o 4,6-DMDBT). Esta ecuación involucra las dos rutas de reacción HID y DDS y θ_σ representa a todas las especies que se están adsorbiendo sobre la superficie del catalizador y se reescribe como:

$$\frac{dC_A}{dt} = R_A = -\left(r_1 + r_2\right)\theta_\sigma = -\left(k_{1,HDS} C_A + k_{2,HDS} C_A\right)\theta_\sigma \quad (2.1)$$

Cabe mencionar que esta ecuación se obtuvo en régimen cinético. Se considera que el producto $\left(k_{1,HDS} + k_{2,HDS}\right)\theta_\sigma$ se representa mediante una pseudo constante, como lo reportó La Vopa y Satterfield.[56]. En esta expresión se considera que la presión del hidrógeno se introduce en la constante de pseudo-primer orden. Esta es una constante cinética que servirá para tratar de explicar la actividad catalítica a partir de los datos experimentales.

Se consideró el balance de materia en un reactor de pseudo-homogéneo con flujo tapón (capítulo 2, sección 2.4) para obtener la constante de velocidad de reacción (ecuación 2.26). Si la reacción presentará un orden n para la concentración de A y de orden cero para el hidrógeno (se encuentra en exceso) se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k C_{A0}^n (1-x_A)^n} = \frac{1}{k C_{A0}^n} \frac{1}{1-n} \left[\frac{1}{(1-x_A)^{n-1}} - 1 \right] \quad (5.1)$$

La ecuación anterior se utiliza siempre y cuando $n \neq 1$. Considerando el orden de reacción cero ($n=0$), se tiene que la ecuación para la constante cinética está dada por:

$$k = \frac{F_{A0} x_A}{W} \quad (5.2)$$

Una forma alternativa para obtener la constante de velocidad de reacción, es expresándola en términos de la conversión y el flujo molar, para dar:

$$x_A = k W \left(\frac{1}{F_{A0}} \right) \quad (5.3)$$

De la ecuación 5.3, si se graficará la conversión contra el inverso del flujo molar del DBT, se obtiene la constante cinética como la pendiente multiplicada por la masa de catalizador.

Si en la ecuación 2.26 se presenta el otro caso ($n=1$), se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{k C_{A0} (1-x_A)} = \frac{1}{k C_{A0}} \left[-\ln(1-x_A) \right]_0^{x_A} = \frac{1}{k C_{A0}} \ln \left[\frac{1}{1-x_A} \right] \quad (5.4)$$

Mientras que la ecuación para la constante cinética queda de la siguiente manera:

$$k = \frac{F_{A0}}{W C_{A0}} \ln \left[\frac{1}{1-x_A} \right] \quad (5.5)$$

Al dejar la expresión anterior de una manera similar a la ecuación 5.3, queda:

$$x_A = 1 - \exp \left[-W k C_{A0} \left(\frac{1}{F_{A0}} \right) \right] \quad (5.6)$$

Las ecuaciones anteriores, se utilizarán para el caso de los datos experimentales en las reacciones de HDS del DBT o 4,6-DMDBT.

En la Figura 5.2 se muestran los resultados experimentales de la conversión de la HDS del DBT contra el inverso del flujo molar del líquido (de manera similar a lo reportado por Letourneur et al [90]). Para el orden cero, se obtuvo la constante cinética multiplicada por la masa del catalizador (ecuación 5.3), se observa que al considerar el orden cero no se ajustaron todos los datos experimentales del flujo molar en el intervalo utilizado, mientras que al considerar el ajuste con primer orden (n=1) se presentó un buen ajuste en todo el intervalo, si conocemos el orden y es uno se puede obtener la constante cinética de la ecuación 5.5.

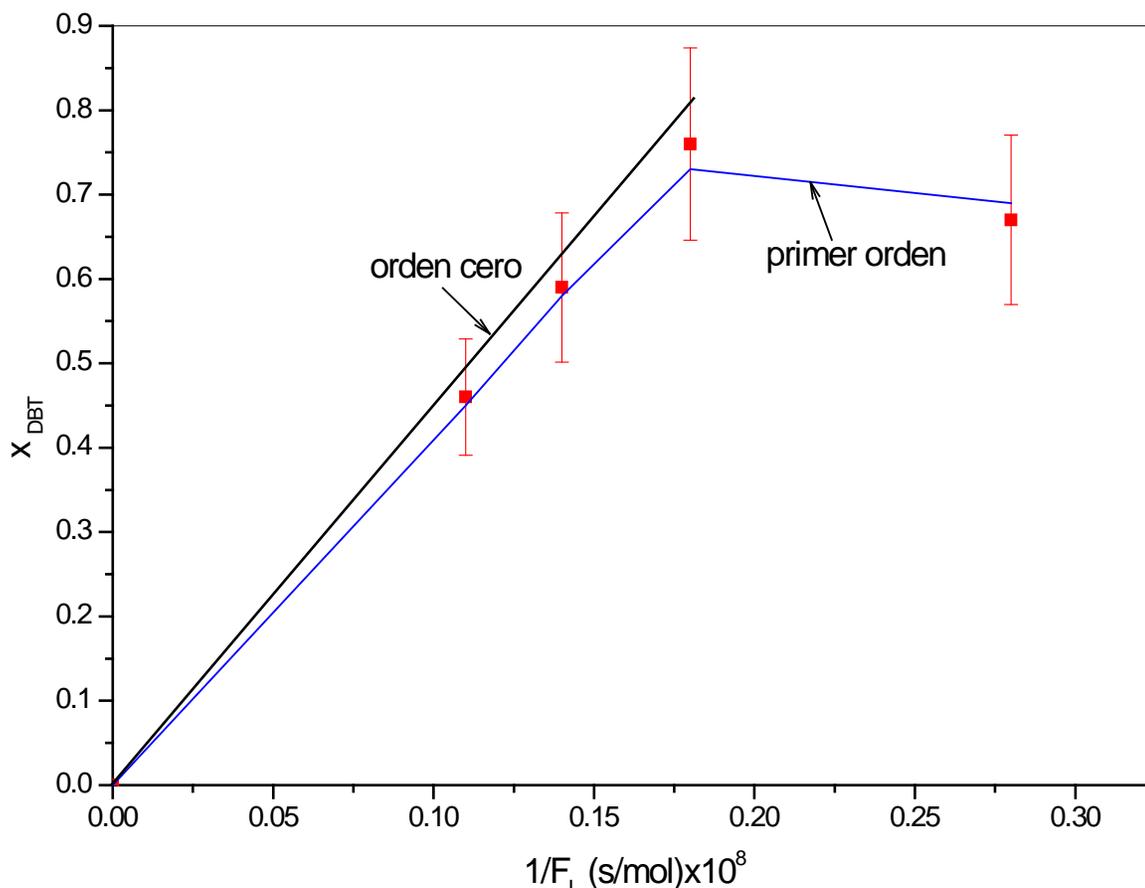


Figura 5.2.- Conversión experimental del DBT variando el inverso del flujo molar del DBT ($Q_G= 50$ ml/min) @ 533 K y 2.5 MPa.

5.3. Transferencia de masa en la HDS del DBT experimental en la interfase líquido-sólido

En esta sección se abordan los resultados experimentales relativos a la reacción de HDS del DBT. En el capítulo 2 se realizó la revisión bibliográfica para determinar las condiciones donde se presenta la limitante por transferencia de masa externa en reactores de lecho escurrido y el efecto de la temperatura (capítulo 2, sección 2.3). Para un sistema análogo al reportado en la presente investigación, Guevara et al. [91] reportaron que si la velocidad de reacción en función del flujo molar de la molécula a reaccionar permanece constante, no hay limitación por transferencia de masa externa en la interfase líquido-sólido (L-S). Con base en este análisis, se realizaron experimentos de la HDS del DBT donde se obtuvo la conversión en función del flujo molar a diferentes temperaturas (Figura 5.3) con un flujo de hidrógeno $Q_G = 50$ ml/min y del líquido $Q_L = 0.3$ ml/min. A la temperatura de 533 K la conversión presentó valores altos (0.43) a flujos molares bajos (4.0×10^{-8} mol/s), mientras que al incrementarse el flujo, la actividad disminuyó hasta casi permanecer constante en un valor de 0.22.

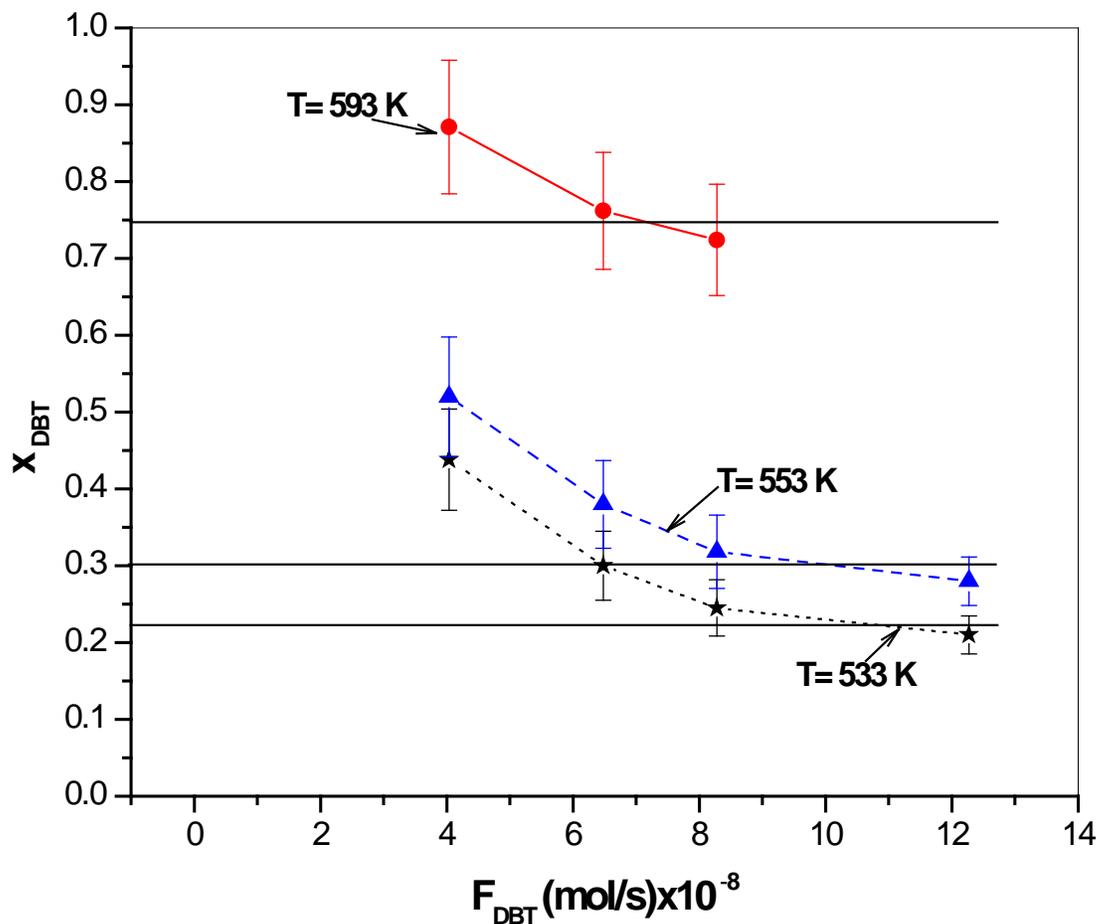


Figura 5.3.- Conversión de la HDS del DBT en función del flujo molar ($Q_G = 50$ ml/min y $Q_L = 0.3$ ml/min) @ 533, 553, 593 K y 2.5 MPa.

Lo anterior, indica que la región de flujos (4 a 6×10^{-8} mol/s) está dominada por la

transferencia de masa, mientras que a flujos altos no se presentó ésta (8 a 12×10^{-8} mol/s). A una temperatura de 553 K se presentó un comportamiento muy similar al caso de la temperatura de 533 K, solamente que los valores de la conversión fueron mayores (15% mayores), permaneciendo constante en un valor aproximado de 0.30 . Por último, a 593 K el incremento en la actividad fue más pronunciado que en los casos anteriores permaneciendo casi constante la conversión a un valor de 0.75 . Con base en los resultados anteriores, se puede decir que a una presión de 2.5 MPa y los flujos utilizados para el líquido y el gas (0.3 ml/min y 50 ml/min, respectivamente) después de 6.0×10^{-8} mol/s no se presentó resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido (L-S).

Por otro lado, se calculó la conversión del DBT variando el flujo del gas (hidrógeno) a 2.5 MPa y 593 K, con el flujo del líquido constante de 0.3 ml/min. Estos resultados experimentales dan la pauta para conocer las condiciones donde se minimiza la limitación por la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido, en función del flujo del hidrógeno (Figura 5.4). Se observa que al aumentar el flujo del gas de 25 ml/min a 50 ml/min la conversión se incrementó a 56% . Al aumentar el flujo del gas a 100 ml/min la conversión del DBT permaneció constante en un valor de 80% .

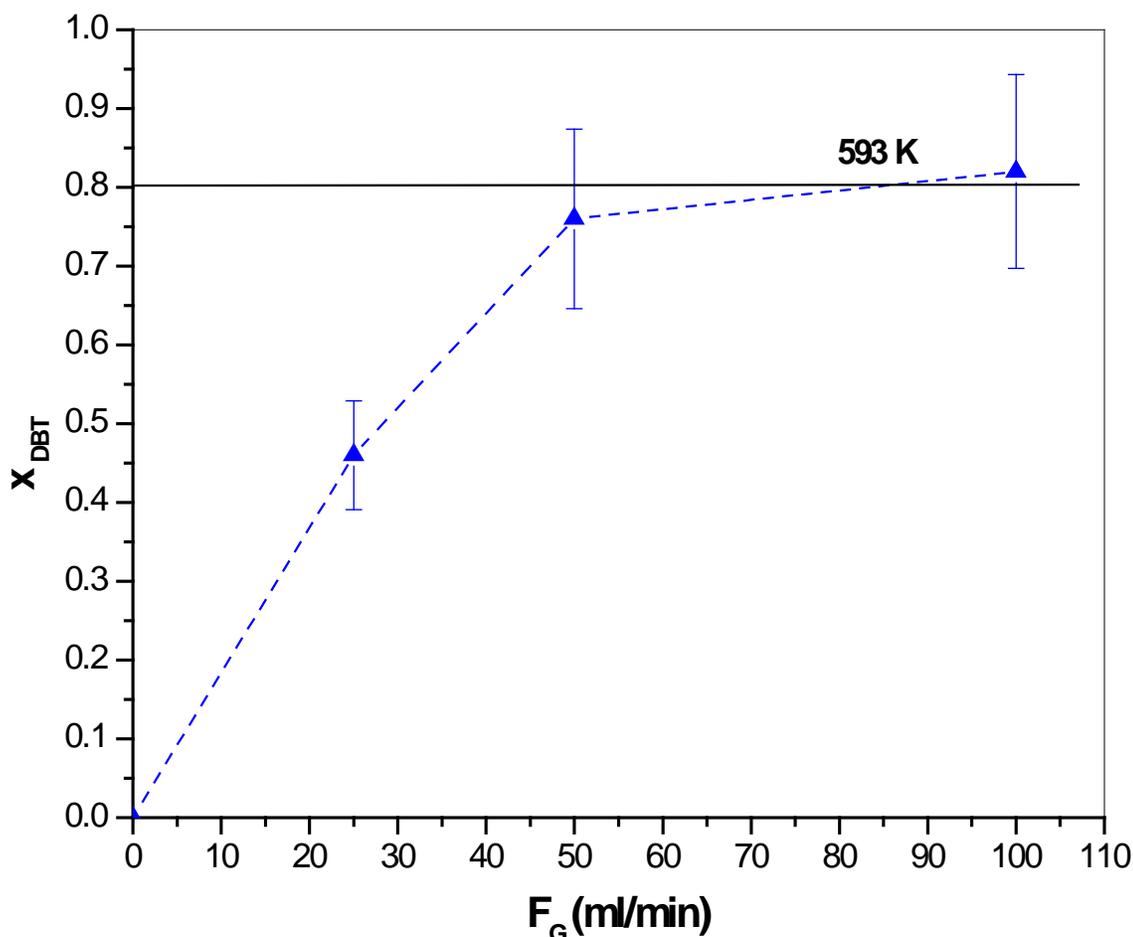


Figura 5.4.- Conversión del DBT en función del flujo molar ($F_{DBT} = 6.8 \times 10^{-8}$ mol/s) @ 593 K y 2.5 MPa.

Con base en estos resultados, se puede decir que desde 50 ml/min no se tiene la limitante por la transferencia de masa en la interfase L-S considerando el hidrógeno en estas condiciones de operación.

Con respecto a estos últimos resultados, se consideran algunos puntos importantes:

- a) A 2.5 MPa con el sistema hidrógeno-hexadecano se presentó la menor cantidad evaporada del solvente (Figura 5.1 a)), mientras que el hidrógeno solubilizado a esta presión presentó el máxima valor.
- b) A partir de los experimentos de la constante de velocidad de reacción en función del inverso del flujo molar, se encontró que el comportamiento de la reacción de HDS del DBT fue de primer orden.
- c) Con base en los resultados de la conversión en función del flujo molar, no se presentó la limitación por la transferencia de masa en la interfase L-S a 2.5 MPa el flujo del líquido $Q_L=0.3$ ml/min y del gas $Q_G=50$ ml/min.
- d) Para el caso de la HDS del DBT, González-Villalba [17] realizó simulaciones para esta reacción en un flash reactivo mediante el diseño de una columna de DR. En este trabajo se muestra que esta reacción se favorece en el intervalo de 496-610 K, por lo que se encuentran dentro de este límite de temperaturas.

A partir de los resultados anteriores, se tienen las condiciones de operación del flujo del líquido y del gas ($Q_L=0.3$ ml/min y del gas $Q_G=50$ ml/min, respectivamente) donde se minimiza la limitación por resistencia de transferencia de masa en las distintas interfases. A continuación, se muestran los resultados para la reacción de HDS del DBT considerando los dos modelos matemáticos y los flujos antes mencionados.

5.4. Reacción de HDS del DBT utilizando los dos modelos: dispersión axial y flujo tapón

Con base en el capítulo 2 (sección 2.3), se utilizaron las ecuaciones del balance de materia para el RLE con el modelo de dispersión considerando las correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa para el hidrógeno del lado del gas, del líquido y del sólido (ecuaciones 2.17 - 2.20). Además, se utilizó la cinética de pseudo-primer orden, confirmada a partir de los datos experimentales, en la interfase L-S se tiene las ecuaciones para la molécula azufrada A DBT o 4,6-DMDBT) y el hidrógeno:

$$(k_s a_s)_A [C_{A,L} - C_{A,S}] = \rho_B \eta R_A = \rho_B \eta k_A C_{A,S} \quad (5.7)$$

$$(k_s a_s)_{H_2} [C_{H_2,L} - C_{H_2,S}] = \rho_B \eta R_{H_2} = \rho_B \eta k_{H_2} C_{H_2,S} = 2\rho_B \eta R_A \quad (5.8)$$

Donde, η es el factor de efectividad, ρ_B es la densidad del lecho, además el número 2 que aparece en la ecuación 5.8 es debido a la estequiometría de la reacción. Despejando la concentración superficial en la partícula catalítica del hidrógeno para expresarla en términos de

variables conocidas, se tiene:

$$C_{H_2,S} = \frac{(k_S a_S)}{\rho_B \eta k_{H_2} + (k_S a_S)_{H_2}} C_{H_2,L} \quad (5.9)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación para la interfase líquido-sólido (L-S) y simplificando, da como resultado:

$$(k_S a_S)_{H_2} [C_{H_2,L} - C_{H_2,S}] = k_{H_2}^0 C_{H_2,L} \quad (5.10)$$

Con respecto a las ecuaciones en el reactor de lecho escurrido, mostradas en el capítulo 2 (sección 2.4), una de la mejor manera es acotar los límites de integración en un rango de cero a uno, esto se hizo con la finalidad de que no dependa de las dimensiones del reactor a utilizar. De tal manera que las ecuaciones anteriores quedan como:

Hidrógeno en la fase gas que se transfiere al líquido:

$$\frac{dy_{H_2,G}}{dz^*} - \Psi y_{H_2,G} = \lambda x_{H_2,L} \quad (5.11)$$

$$y_{H_2} = \frac{C_{H_2,G}}{C_{H_2,G,e}} = 1 \quad \text{en } z^* = \frac{z}{L} = 0 \quad (5.11 a)$$

Hidrógeno en las tres fases:

$$\frac{d^2 x_{H_2,L}}{dz^{*2}} - Pe_L \frac{dx_{H_2,L}}{dz^*} - \beta x_{H_2,L} = -\zeta y_{H_2,G} \quad (5.12)$$

$$x_{H_2,L} = \frac{C_{H_2,L}}{C_{H_2,G,e}} = 0 \quad \text{en } z^* = 0 \quad (5.12 a)$$

$$\frac{dx_{H_2,L}}{dz^*} = 0 \quad \text{en } z^* = 1$$

Molécula azufrada en las dos fases presente:

$$\frac{d^2 y_{A,L}}{dz^{*2}} - Pe_L \frac{dy_{A,L}}{dz^*} = \alpha y_{H_2,L} \quad (5.13)$$

$$y_{A,L} = \frac{C_{A,L}}{C_{A,L,e}} = 1 \quad \text{en } z^* = 0 \quad (5.13 a)$$

$$\frac{dy_{A,L}}{dz^*} = 0 \quad \text{en } z^* = 1$$

La última condición de frontera en $z^*=1$ con la derivada (ecuaciones 5.13 a), se consideró de una manera similar a varias publicaciones[111],[126],[127], además, el subíndice e significa la condición de entrada. Estas ecuaciones se resolvieron discretizandolas por el método de diferencias finitas (apéndice C) para después programarlas mediante el programa Matlab.

Las ecuaciones ya simplificadas se muestran a continuación en forma adimensional, para el hidrógeno en la fase gas, se tiene:

$$\frac{dy_{H_2,G}}{dz^*} + \psi y_{H_2,G} = \lambda x_{H_2,L} \quad (5.14)$$

$$y_{H_2,G} = 1 \text{ en } z^* = 0 \quad (5.14 \text{ a})$$

El hidrógeno considerando las tres fases, se tiene:

$$\frac{dx_{H_2,L}}{dz^*} + \frac{\beta}{Pe_L} x_{H_2,L} = \frac{\zeta}{Pe_L} y_{H_2,G} \quad (5.15)$$

$$x_{H_2,L} = 0 \text{ en } z^* = 0 \quad (5.15 \text{ a})$$

Para la molécula azufrada, se tiene:

$$\frac{dy_A}{dz^*} = -\frac{\Omega}{Pe_L} y_{H_2,G} \quad (5.16)$$

$$y_{A,L} = 1 \text{ en } z^* = 0 \quad (5.16 \text{ a})$$

Para la solución de este sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, se utilizaron herramientas de Matlab. A continuación se tiene los siguientes parámetros adimensionales:

$$\psi = \frac{(K_L a_L)_{H_2} L}{H_A u_G} \quad (5.17)$$

$$\lambda = \frac{(K_L a_L)_{H_2} L}{u_G} \quad (5.18)$$

$$\beta = \left[(K_L a_L)_{H_2} + k_H^0 \right] \frac{L Pe_L}{u_L} \quad (5.19)$$

$$\zeta = (K_L a_L)_{H_2} \frac{L Pe_L}{H_{H_2} u_L} \quad (5.20)$$

$$\Omega = \frac{k_H^0 L Pe_L}{v u_L} \frac{C_{H_2, G, e}}{C_{4,6\text{-DMDBT}, L, e}} \quad (5.21)$$

$$Pe_L = \frac{u_L L}{D_{axial, L}} \quad (5.22)$$

$$\frac{1}{k_H^0} = \frac{1}{(k_S a_S)_{H_2}} + \frac{1}{\rho_B k_H} \quad (5.23)$$

$$x_A = 1 - y_A = 1 - \frac{C_{A,L}}{C_{A,L,i}} = \frac{C_{A,L,i} - C_{A,L}}{C_{A,L,i}} \quad (5.24)$$

Cabe mencionar que se realizó un estudio de hidrodinámica donde se cuantificaron varios parámetros en un reactor de mismas dimensiones que el de reacción. Por ejemplo, la caída de presión en dos y tres fases, líquido retenido total (dinámico más el estático) y la distribución de tiempos de residencia para cuantificar el número de Peclet (ecuación 5.22). Este último, se realizó con la técnica de la inyección de un pulso de solvente. El solvente utilizado en la distribución de tiempos de residencia se aproximó a las condiciones de reacción considerando las correlaciones reportadas por Korsten y Hoffman [44] para la densidad y viscosidad. En el apéndice D se muestran la gráfica que se obtuvo para obtener el número de Peclet.

En la Figura 5.5 se muestran los resultados obtenidos con los dos modelos matemáticos utilizados en el micro-RLE para la HDS del DBT variando el número de Peclet. En ésta, se graficó la conversión en función de la temperatura a diferentes presiones (utilizadas en la DR). Estos resultados se obtuvieron a un flujo molar constante del líquido de $F_{DBT} = 6.8 \times 10^{-8}$ mol/s y los flujos volumétricos del gas de 50 ml/min y líquido de 0.3 ml/min.

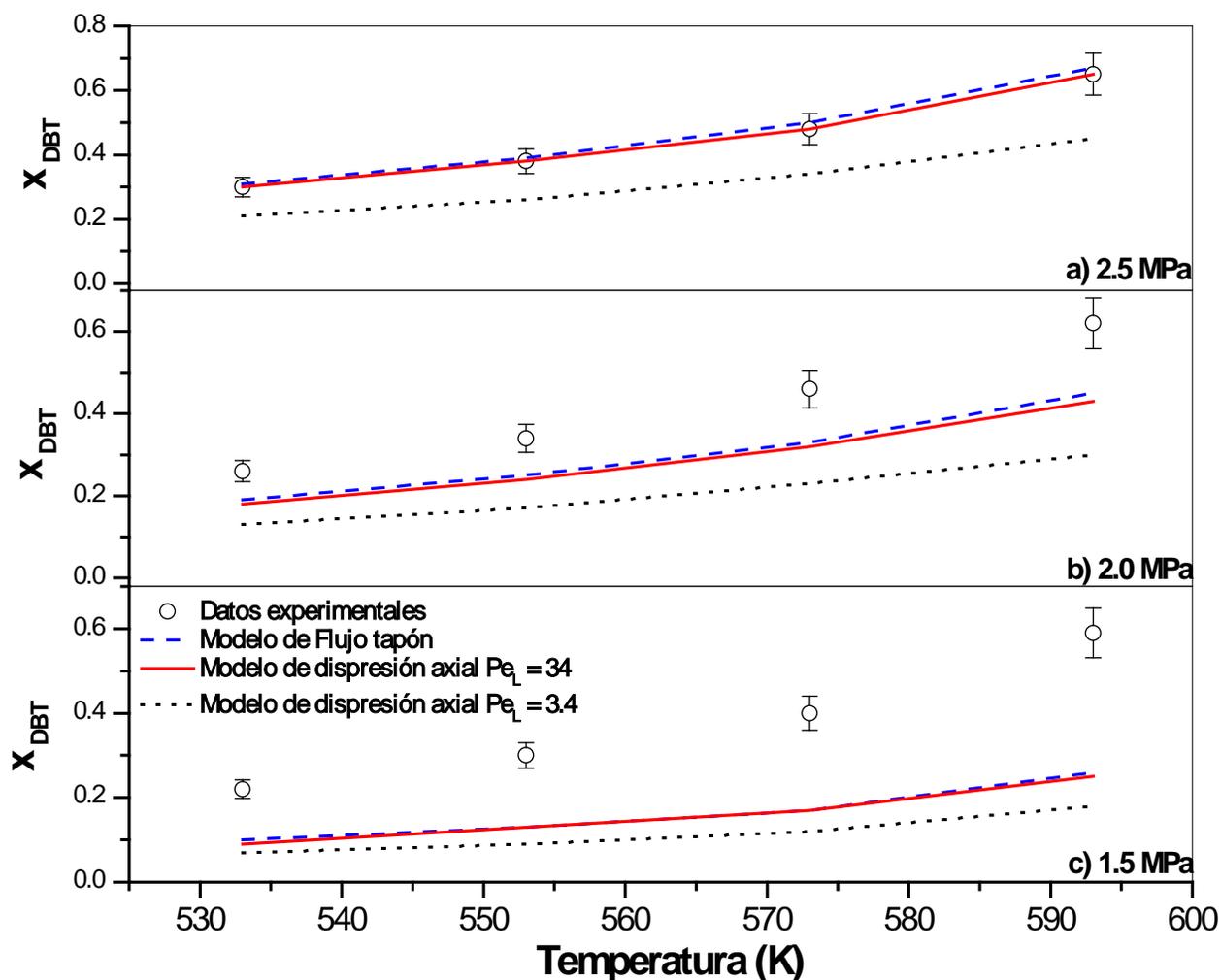


Figura 5.5.- Conversión del DBT experimentales y de simulación con el modelo de dispersión axial y flujo tapón, variando la temperatura de reacción ($Q_G = 50$ ml/min) y la presión a) 2.5 MPa, b) 2.0 MPa y c) 1.5 MPa. Con $Pe_L = 34$ experimental y disminuyendo un orden de magnitud; $Pe_L = 3.4$.

Con base en los resultados mostrados de la conversión en función de la temperatura a 2.5 MPa (Figura 5.5 a)), ambos modelos se ajustaron razonablemente a los datos experimentales en todo el dominio de temperaturas, observando que no hay gran diferencia al cambiar de modelo. Además, en la simulación se modificó el número de Peclet a valores más grandes al experimental ($Pe_L = 200$) y no se observó ningún cambio. Esto quiere decir, que a valores grandes se acerca al flujo tapón. También, se disminuyó un orden de magnitud ($Pe_L = 3.4$) al dato experimental ($Pe_L = 34$) los resultados de la conversión también disminuyeron a esta presión (línea punteada), por lo que no se tiene dispersión axial apreciable. Cabe mencionar que en estas condiciones de presión y todo el intervalo de temperaturas, no se tiene la limitante por transferencia de masa externa en las interfases gas-líquido (G-L) y líquido-sólido (L-S), debido a que se ajustó los resultados de simulación a los experimentales.

Al disminuir la presión a 2.0 MPa (Figura 5.5 b)), para todo el intervalo de temperaturas los valores de la simulación presentaron valores menores al utilizar ambos modelos en comparación a los resultados experimentales. Al disminuir el número de Peclet un orden de magnitud ($Pe_L = 3.4$), los resultados obtenidos de la simulación disminuyeron un 50 % en comparación a los experimentales. En estas condiciones de operación se puede tener la limitante por transferencia de masa externa en ambas interfases, debido a que se alejaron los resultados teóricos de los experimentales.

Por último, a 1.5 MPa los resultados de la simulación no se ajustaron a los resultados experimentales en todo el dominio de temperaturas (Figura 5.5 c)). Pero al disminuir el número de $Pe_L = 3.4$ casi coinciden con los obtenidos con el número de Peclet de 34, los resultados anteriores casi se superponen, por lo que se puede tener una mayor dispersión.

De los resultados anteriores, al aumentar el número de Peclet los valores de la conversión teórica no se modificaron por lo que la dispersión axial no juega un rol importante, esto puede ser atribuido a cualquiera de las dos interfases gas-líquido o líquido-sólido. En la siguiente sección se muestran los resultados teóricos al modificar el tiempo de residencia en función del flujo molar del DBT en los modelos y se compararon con los experimentales a presiones menores a 2.0 MPa.

5.4.1. Reacción de HDS del DBT variando el tiempo de residencia

Se realizaron varias corridas con los modelos a diferentes valores del flujo del líquido y se mantuvo el flujo de gas en 50 ml/min, para explicar el efecto que se tiene en ambas interfases. Esto se puede ver como el efecto que tiene sobre el tiempo de residencia del líquido a un volumen del lecho constante, definido como el flujo volumétrico entre el volumen del lecho o también en términos del flujo molar:

$$\tau_{res} = \frac{V_{lecho\ catalítico}}{Q_L} = \frac{C_{A,e} V_{lecho\ catalítico}}{F_A} \quad (5.25)$$

A continuación se muestran los resultados de la reacción de HDS del DBT variando las condiciones de flujo del gas y del líquido. Con base en el tiempo de residencia se explica cuál es la resistencia a la transferencia de masa que predomina (Figura 5.6).

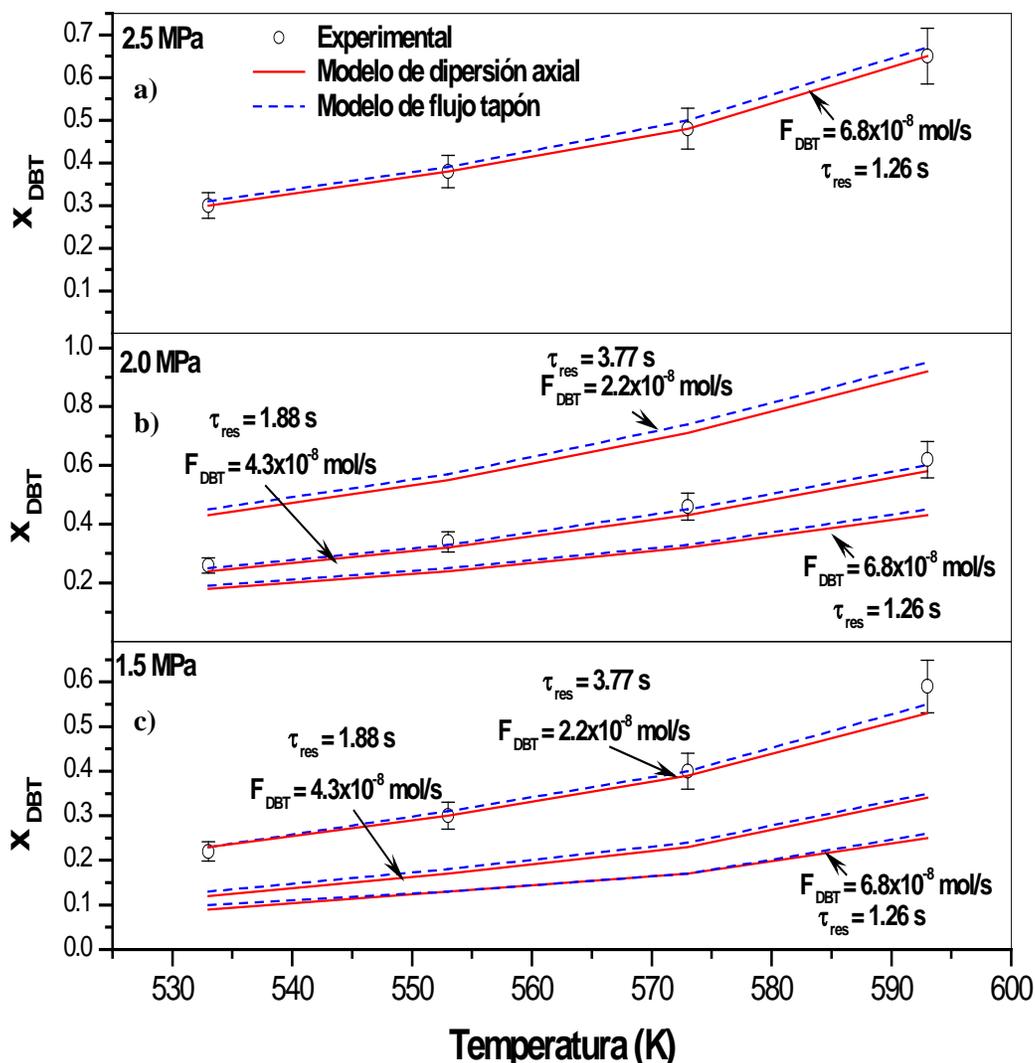


Figura 5.6.- Conversión del DBT experimental y de simulación en función de la temperatura, utilizando ambos modelos con diferentes valores del tiempo de residencia ($Q_G = 50$ ml/min) y variando la presión a) 2.5 MPa, b) 2.0 MPa y c) 1.5 MPa.

En la Figura 5.6 a) se muestran los resultados de la conversión del DBT en función de la temperatura. A 2.5 MPa el tiempo de residencia (1.26 s) no se modificó, debido a que los resultados de la simulación se ajustaron a los experimentales ($F_{DBT} = 6.8 \times 10^{-8}$ mol/s).

Por otro lado, al disminuir la presión a 2.0 MPa (Figura 5.6 b)) se varió el tiempo de residencia y los resultados se ajustaron a un valor de 1.88 s ($F_{DBT} = 6.5 \times 10^{-8}$ mol/s). Al considerar una temperatura fija por ejemplo 593 K el incrementar el flujo molar del líquido, la conversión aumentó. Esto repercute en la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S, porque la conversión se incrementó al igual que el flujo molar, de manera similar a Guevara et al. [91](de manera similar a lo mostrado en la Figura 5.3).

Por último, a una presión de 1.5 MPa el valor de tiempo de residencia fue mayor que en los casos anteriores (3.77 s) para que los resultados de la conversión teórica se ajustara a los experimentales (Figura 5.6 c)). Al disminuir la presión, se requiere que el flujo molar del líquido

debe ser inferior al experimental ($F_{DBT}=2.2 \times 10^{-8}$ mol/s) para que se disminuya la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S.

A continuación se consideran los criterios para la resistencia a la transferencia de masa en las interfaces líquido-sólido (L-S) o gas-líquido (G-L) (Tabla 5.1). En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos con el criterio reportado por Satterfield et al. [80] (ecuación 1.12) para la interfase L-S.

$$\frac{10d_p}{3C_{i,L}} (-v k_i C_i^n) > k_{LS} \tag{1.12}$$

De la Tabla 5.1 se puede ver que el lado izquierdo fue mayor que el lado derecho (k_{LS}) para cualquier valor de presión. Estos valores aumentaron conforme se incrementó la temperatura y presentó los valores más altos a presiones bajas. Según este criterio, se tiene una mayor limitante a la transferencia de masa en la interfase L-S a presiones bajas (1.5 MPa), por esta razón no se ajustaron los resultados del modelo a los experimentales.

Tabla 5.1.- Resultados utilizando el criterio de Satterfield et al. [80] para la interfase L-S.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	Lado izquierdo ecuación 1.12 (cm/s)	Coefficiente global interfase L-S k_{LS} (cm/s)
2.5	533	8.24	0.48
2.5	553	11.83	0.51
2.5	573	16.94	0.54
2.5	593	29.56	0.57
2.0	533	9.98	0.48
2.0	553	13.78	0.51
2.0	573	20.43	0.54
2.0	593	32.08	0.57
1.5	533	11.83	0.48
1.5	553	15.85	0.51
1.5	573	21.68	0.54
1.5	593	34.81	0.57

Por otro lado, se tiene el criterio de Mills y Chaudhari [81] quienes obtuvieron para este tipo de reactores dos criterios para las interfases G-L (ecuación 1.16) y L-S (ecuación 1.17). En la Tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos para conocer si se tiene la limitante en las interfases antes mencionadas, recordando las ecuaciones antes mencionadas:

No se considera la resistencia a la transferencia de masa gas-líquido (G-L) si:

$$\alpha_1 = \frac{k_i C_i^n}{k_L a_L C_{H_2}^*} < 0.1 \tag{1.15}$$

No se considera la resistencia a la transferencia de masa líquido-sólido (L-S) si:

$$\alpha_2 = \frac{k_i C_i^n}{k_s a_s C_{H_2}^*} < 0.1 \quad (1.16)$$

En la Tabla 5.2 se observa que a una presión de 2.5 MPa para la interfase G-L el valor de α_1 mostró valores menores a 0.1, con base en estos resultados no se presenta la resistencia a la transferencia de masa en esta interfase. A esta misma presión, la interfase L-S el valor de α_2 en todo el intervalo de temperaturas presentó valores mayores a 0.1, en estas condiciones de presión se tiene la limitante en esta interfase, corroborando lo mostrado con el criterio de Satterfield et al [80]. Al disminuir la presión a 2.0 MPa aumentaron los valores para α_1 con valores aproximados a 0.1, según este criterio se tiene la resistencia a la transferencia de masa en la interfase G-L. Mientras que los valores de α_2 mostraron valores mayores a 0.1. En estas condiciones se limita principalmente la transferencia de masa en la interfase L-S. Por último, al disminuir la presión a 1.5 MPa, el valor de α_1 presentó valores mayores a 0.1, a partir de esto, en estas condiciones limita la transferencia de masa en la interfase G-L, de igual manera para la interfase L-S, ya que α_2 presentaron valores mayores a 0.1. Esto último, concuerda con lo mostrado en la Figura 5.6, el modelo se ajustó a los resultados experimentales cuando se disminuyó el tiempo de residencia, debido a que se presenta la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S.

Tabla 5.2.- Resultados utilizando el criterio de Mills y Chaudhari [81] para las interfases G-L y L-S.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	Interfase G-L (α_1)	Interfase L-S (α_2)
2.5	533	0.07	0.16
2.5	553	0.07	0.18
2.5	573	0.07	0.18
2.5	593	0.07	0.16
2.0	533	0.09	0.23
2.0	553	0.10	0.25
2.0	573	0.11	0.27
2.0	593	0.10	0.25
1.5	533	0.14	0.35
1.5	553	0.16	0.40
1.5	573	0.18	0.43
1.5	593	0.18	0.44

Para corroborar los resultados de los criterios, se muestran los resultados para la HDS del DBT en función de la posición para las distintas fases del hidrógeno y del DBT comparándolo con el resultado experimental a la salida del reactor. Se consideraron las condiciones donde se

presentaron las limitaciones por la transferencia de masa en la interfase L-S con ambos modelos. En la Figura 5.7 la fracción del hidrógeno en la fase gas casi no cambió en todo el reactor, de acuerdo con lo que se esperaba, ya que el hidrógeno es un compuesto puro. Al considerar las fracciones del hidrógeno en la fase líquida y sólida se presentan valores distintos, a con base en esto se tiene la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S. Ambos modelos mostraron valores muy similares. Por último, al considerar la fracción del DBT se puede observar un comportamiento casi lineal a lo largo del reactor con ambos modelos, pero no se ajustó al dato experimental.

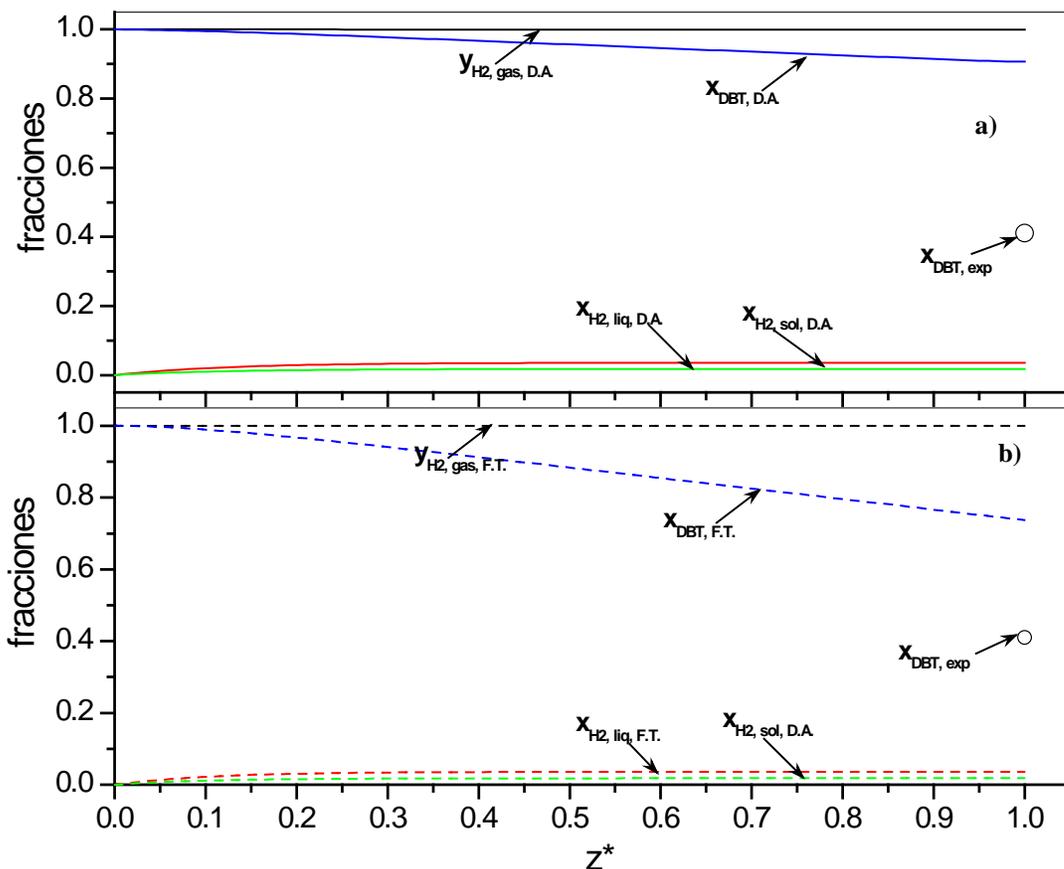


Figura 5.7.- Conversión del DBT real y con los dos modelos en función de la posición del reactor @ 1.5 MPa y 593 K. a) dispersión axial (D.A.) y b) flujo tapón (F.T.).

De una manera similar al caso anterior, en la Figura 5.8 se muestran los resultados teóricos obtenidos con ambos modelos a la misma temperatura y aumentando la presión a 2.5 MPa. La fracción del hidrógeno en la fase gas con ambos modelos casi no cambió a lo largo del reactor a 1.5 MPa. Las fracciones del hidrógeno en las fases líquido y sólido presentaron una diferencia del 10 % mayor a la fracción del líquido. En ambas condiciones, se puede presentar la limitación por la transferencia de masa en la interfase L-S. Por último, no se presentó una diferencia apreciable en la fracción del DBT al cambiar los modelos, ya que presentó un mejor ajuste el modelo de dispersión axial al dato experimental.

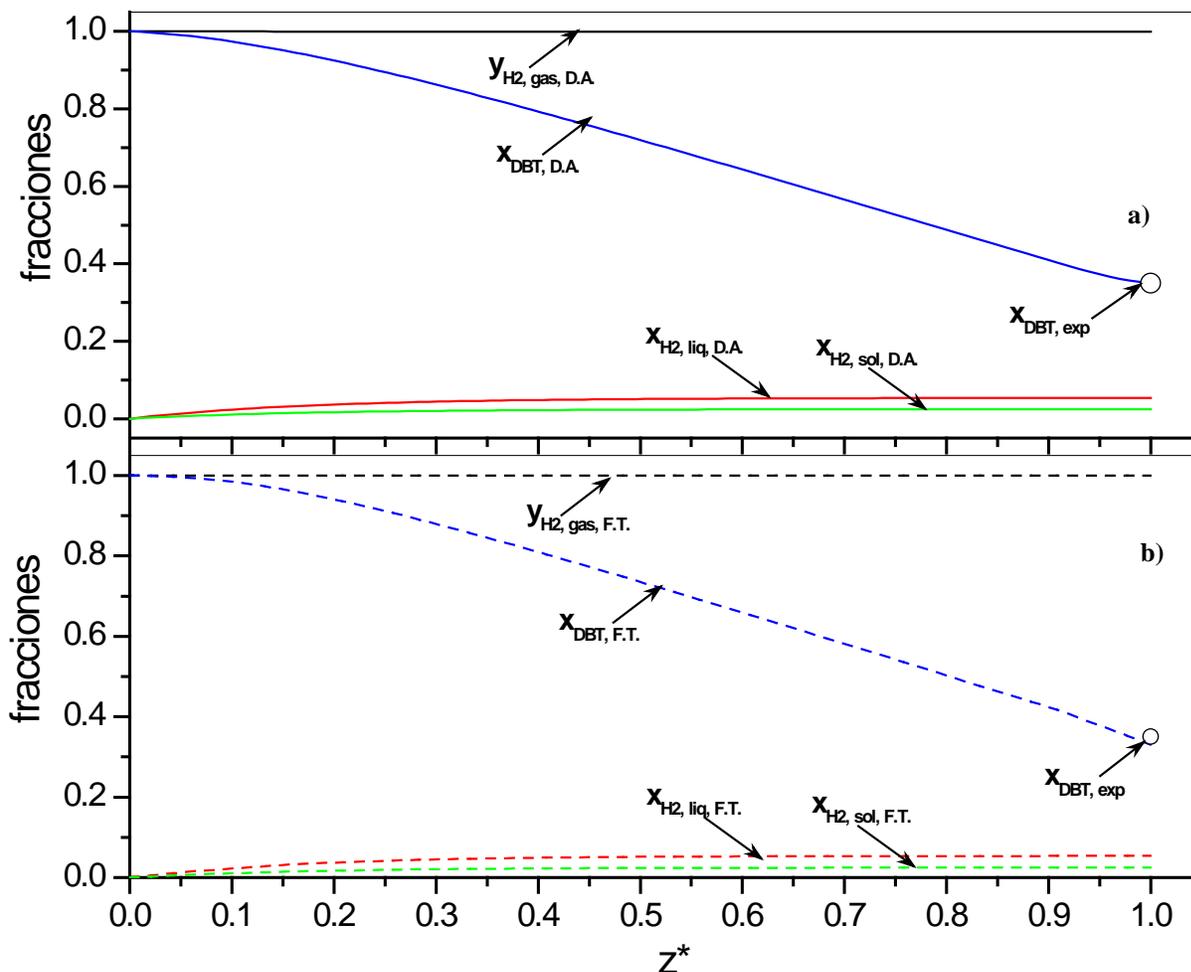


Figura 5.8.- Conversión del DBT real y utilizando los dos modelos en función de la posición del reactor @ 2.5 MPa y 593 K. a) dispersión axial y b) flujo tapón.

En la siguiente sección se muestran los resultados de la constante de velocidad de reacción para la HDS del DBT en función de la temperatura a diferentes presiones.

5.5. Constante de velocidad de reacción para la HDS del DBT en función de la temperatura

En la sección 1.7, se consideró la transferencia de masa y cuál es el proceso controlante en términos de la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura. En la Figura 5.9 se muestran los resultados obtenidos del logaritmo natural de la constante de velocidad de reacción en función del inverso de la temperatura a diferentes valores de presión. Estas reacciones se realizaron con los flujos elegidos donde se encontró que se minimizaba la resistencia la transferencia de masa externa experimental, con pequeñas desviaciones del flujo tapón ($Q_G=50$ ml/min y $Q_L=0.3$ ml/min y $F_{DBT}= 6.8 \times 10^{-8}$ mol/l). Se realizó un análisis similar a lo reportado por Schmidt [99] y Fogler [100] (Figura 1.11 b)), donde se tiene la misma grafica. A partir de los resultados mostrados en la Figura 5.9 a las presiones de 1.5 y 2.0 MPa la reacción

limita el proceso, debido a que se nota la disminución lineal reacción, de acuerdo a la ecuación de Arrhenius. Además, en esta Figura se observa que se requiere aumentar la temperatura en 5 K para obtener la misma actividad al aumentar la presión de 1.5 a 2.0 MPa. Considerando los resultados a una presión de 2.5 MPa la pendiente fue menos pronunciada que en los casos anteriores, por lo que se puede presentar algunos problemas con respecto a la transferencia de masa en la interfase L-S.

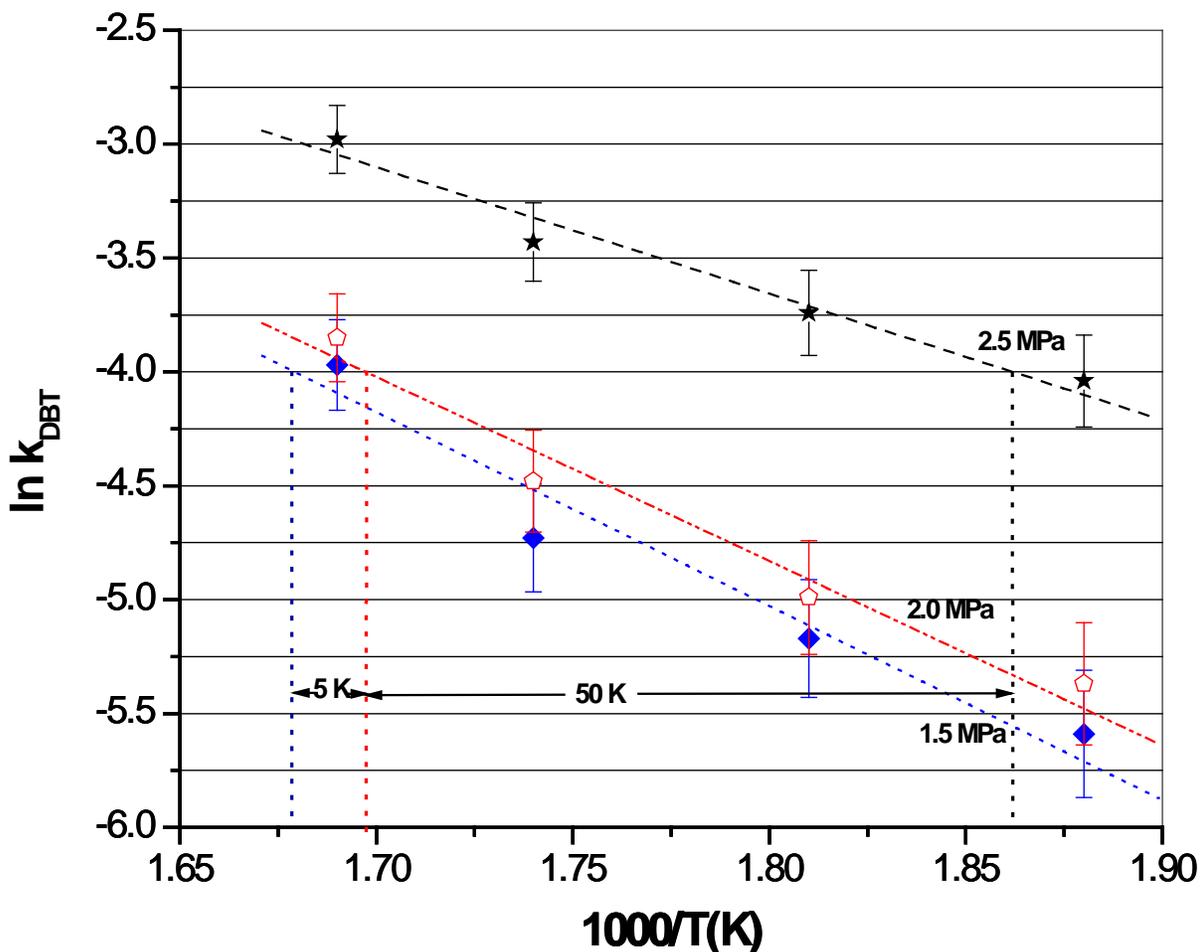


Figura 5.9.- Constante de velocidad de reacción experimental de la HDS del DBT en función de la temperatura ($Q_G=50$ ml/min, $Q_L=0.3$ ml/min y $F_{DBT}=6.5 \times 10^{-8}$ mol/lit) variando la presión.

5.5.1. Rutas de reacción para la HDS del DBT en función de la temperatura

Por último, en la Figura 5.10 se muestran los resultados de la relación de selectividades para la ruta de desulfuración directa a la de hidrogenación (S_{DDS}/S_{HID}) en función de la temperatura a diferentes presiones. Uno de los puntos importantes en este tipo de reacciones es la eliminación del átomo de azufre o la ruta de DDS. Al considerar los resultados mostrados en esta gráfica, se puede observar que a una presión de 2.5 MPa se presentó un aumento casi lineal con respecto a la temperatura, mostrando los valores más bajos. Al disminuir la presión a 2.0 MPa, esta relación se incrementó mostrando un comportamiento similar y lineal. Por último, al considerar la presión de

1.5 MPa el aumento presentó una disminución a 573 K.

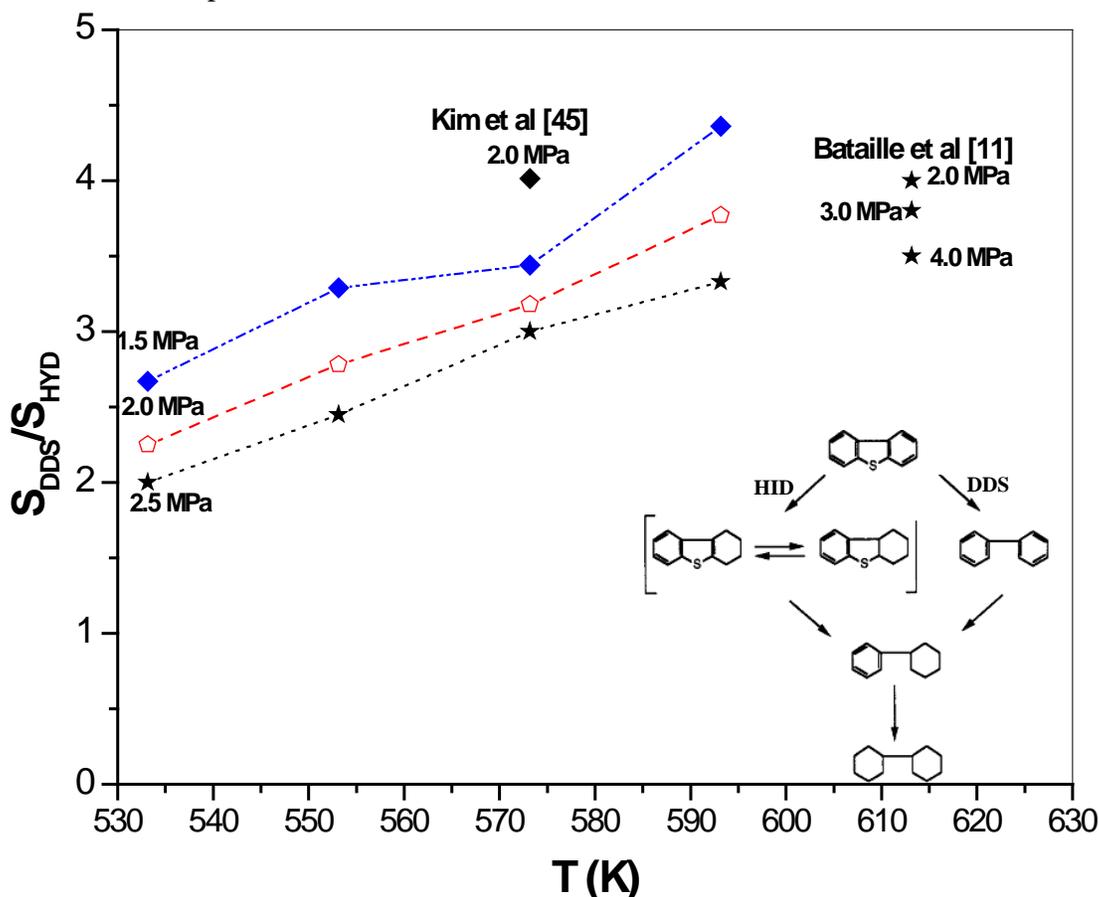


Figura 5.10.- Resultados experimentales de la relación $S_{\text{DDS}}/S_{\text{HID}}$ de HDS del DBT en función de la temperatura a diferentes presiones ($Q_G=50$ ml/min, $Q_L=0.3$ ml/min y $F_{\text{DBT}}=6.8 \times 10^{-8}$ mol/l).

Los resultados anteriores se compararon con los reportados por Bataille et al. [11] y Kim et al. [45] (Figura 5.10). Cabe mencionar que Bataille et al [11] utilizaron decalina como solvente y como ya se vio antes, la solubilidad disminuyó en el sistema decalina-hidrógeno en comparación al hexadecano-hidrógeno (Figura 5.1). Lo anterior influyó en que los resultados se pueden aproximar a una presión de 2.0 MPa, se hace una extrapolación a 613 K y se presentaría un comportamiento similar. De lo anterior, también se desprende el análisis realizado con respecto a la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S se incrementó a una presión de 1.5 MPa, que confirma que en esta interfase se tiene la limitante por transferencia de masa.

Con base en los resultados anteriores, a la presión de 2.5 MPa se tiene una menor cantidad de solvente evaporado (Figura 5.1 a) y las partículas catalíticas presentan un mayor mojado, por lo que la cantidad de H_2S en la fase líquida es mayor y la relación de selectividades $S_{\text{DDS}}/S_{\text{HID}}$ presentó los valores más bajos. Al disminuir la presión a 1.5 MPa, se presentó una mayor cantidad de solvente en la fase vapor (Figura 5.1 a)), por lo que la ruta de desulfuración directa (DDS) se incrementó. Una hipótesis que se tiene es similar a lo que se reportó en el trabajo de Contreras- Valdez et al. [128] (Figura 5.11). Se observa que cuando se realiza la reacción se realiza en fase gas (en presencia de n-heptano) la actividad fue mayor que cuando se lleva a cabo

en fase líquida (dodecano y hexadecano). Al tener completamente la partícula mojada se puede tener la inhibición por el H₂S producido “*in situ*” esto repercute en la obtención de los productos de la HDS (figura 6.10).

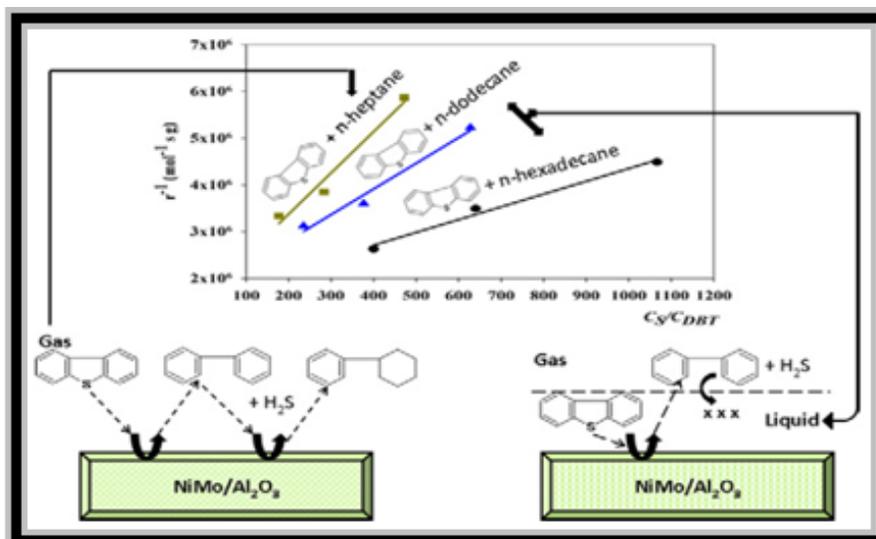


Figura 5.11.- Datos de la velocidad de reacción en función de la relación de la concentración de azufre al DBT para diferentes solventes, n-heptano (en fase gas) y n-dodecano y n-hexadecano (fase líquida) [128].

5.6. Resumen del capítulo

En este capítulo se mostraron los resultados del equilibrio termodinámico en el sistema hidrógeno-hidrocarburo (hexadecano, dodecano y decalina). La fracción del solvente evaporado, presentó mayor cantidad al tener el solvente cuyo peso molecular fue menor.

Se presentó la forma de obtener la constante de velocidad de reacción y el orden de reacción en un reactor de lecho escurrido en la reacción de HDS del DBT, fue de primer orden con respecto al reactivo limitante (DBT). Además, se encontraron las condiciones experimentales donde se minimizó la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido (L-S) al obtener la conversión en función del flujo molar.

Se realizaron experimentos y la simulación para tratar de explicar que fenómeno predomina considerando las condiciones de una columna de DR. Se encontró que en el micro RLE se minimizaron las resistencias a la transferencia de masa en las interfases L-S y G-L a 2.5 MPa y la dispersión axial en estas condiciones no jugó un rol importante en la reacción de HDS del DBT, a partir de esto, se podría utilizar la expresión cinética que se obtiene en un reactor donde se minimizaron las resistencias a los fenómenos de transporte de masa (externo e interno).. Al disminuir la presión de operación (2.0 MPa y 1.5 MPa) los resultados de la simulación no se ajustaron a los datos experimentales. A partir de lo anterior, se realizaron simulaciones aumentando el tiempo de residencia a 1.88 s (disminuyendo el flujo molar) para la presión de 2.0 MPa, mientras que para la presión de 1.5 MPa el tiempo de residencia fue de 3.77s mayor al caso anterior. Con base en lo anterior y considerando el flujo molar, en estas condiciones de presión se tiene la resistencia en la interfase L-S.

CAPÍTULO 6

6. Resultados para el micro-reactor de lecho escurrido para la HDS del 4,6-DMDBT

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en el micro-RLE utilizando dos solventes; dodecano y decalina. Se consideraron los resultados de la simulación obtenidos en el flas del equilibrio termodinámico solvente-hidrógeno (sección 5.1).

En la sección 6.1 se muestran los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT variando las condiciones de presión y temperatura con dodecano como solvente. Por ejemplo, en 6.1.1 se abordan los resultados experimentales a diferentes condiciones de operación de temperatura y presión comparándolos con los de la simulación al utilizar ambos modelos matemáticos. Además, se muestran el análisis con dos criterios obtenidos de la revisión bibliográfica (sección 6.1.2) para ambas interfases L-S y G-L para explicar cuál es la resistencia a la transferencia de masa que controla, de manera similar al caso de la HDS del DBT. En la sección 6.1.3 se presentan los resultados al cambiar el tiempo de residencia en el modelo matemático que servirán para explicar que fenómeno ocurre al tener las condiciones de presión y temperatura utilizadas en la DR. Por último, en la sección 6.1.4 se consideran los resultados de la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura a diferentes presiones y de la relación de selectividades de DDS a HID.

Además, en la sección 6.2 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT pero ahora con decalina como solvente. También se presentan los resultados de esta reacción con ambos modelos y utilizando los criterios (sección 6.2.1). En 6.2.2 se abordó la reacción cambiando las condiciones de operación, así como la variación del tiempo de residencia (sección 6.2.3) y en la sección 6.2.4 los resultados del logaritmo natural de la constante de velocidad de reacción en función del inverso de la temperatura y la relación de selectividades.

En la sección 6.3 se presentan los resultados del equilibrio termodinámico, expresados mediante la constante de Henry. En la sección 6.4 se abordan los resultados de la energía de activación, calculados a partir de las constantes de velocidad de reacción a diferentes presiones para las moléculas utilizadas en la presente investigación.

6.1. HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano como solvente

6.1.1. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando los dos modelos matemáticos

Con base en los resultados mostrados en el capítulo anterior para la reacción de HDS del DBT, para los flujos encontrados por el estudio hidrodinámico ($Q_G = 50$ ml/min y $Q_L = 0.3$ ml/min). Se observó que no se tiene la limitante por transferencia de masa a una presión de 2.5 MPa a diferentes flujos molares para la HDS del DBT. En la Figura 6.1 se muestran los resultados considerando el balance de materia en el micro-RLE de tres fases, y al utilizar ambos modelos.

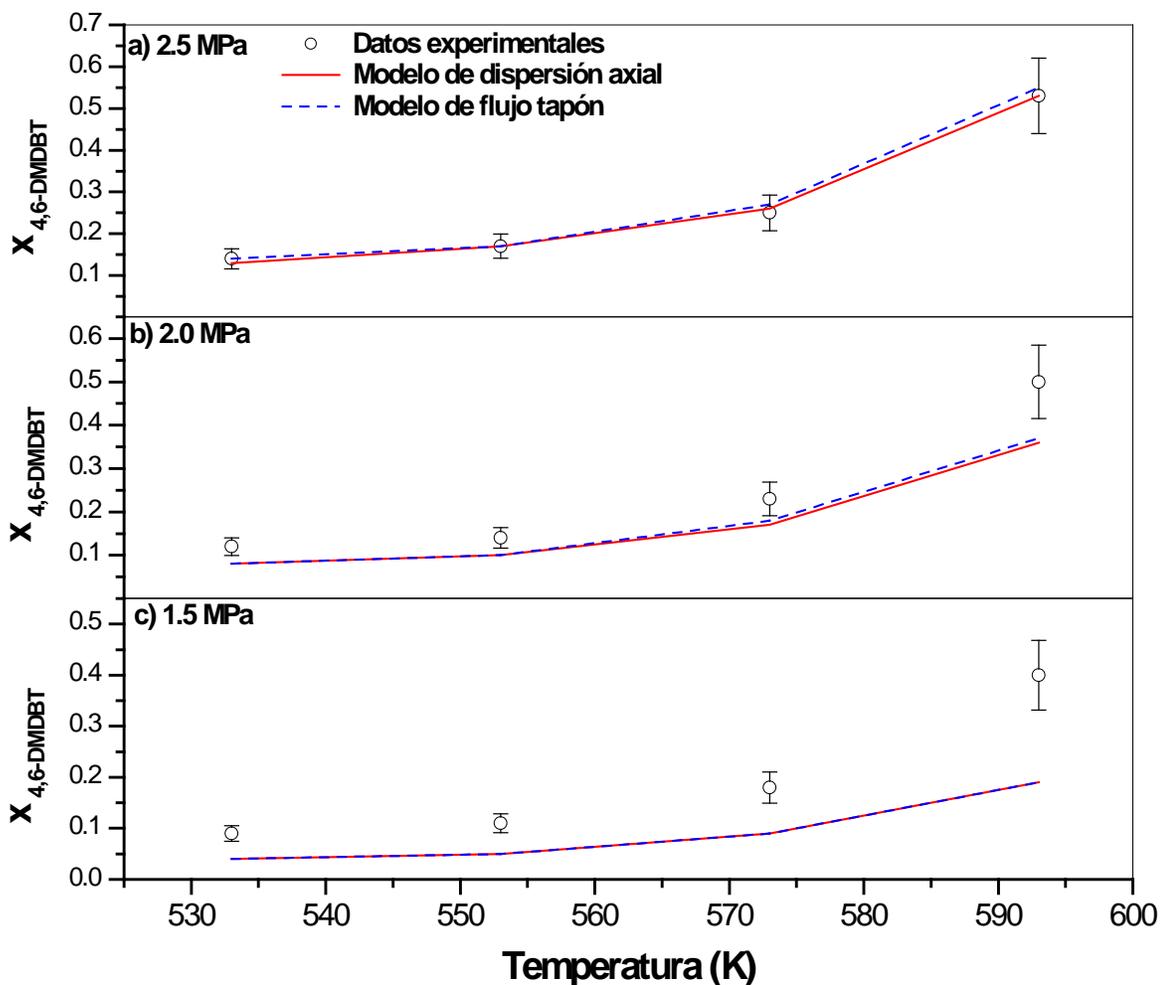


Figura 6.1.- Conversión del 4,6-DMDBT real y calculadas utilizando ambos modelos, en función de la temperatura y variando la presión ($Q_G= 50$ ml/min, $Q_L= 0.3$ ml/min) con dodecano como solvente.

A una presión de 2.5 MPa, se puede observar que en todo el dominio de temperaturas ambos modelos se ajustaron bien a los datos experimentales, de manera similar para el caso del DBT (Figura 6.1 a)). Además, el comportamiento que presentó la conversión en función de la temperatura fue del tipo exponencial.

Al disminuir la presión a 2.0 MPa (Figura 6.1 b)) a diferencia de la HDS del DBT, fue que ambos modelos mostraron valores muy cercanos a los resultados experimentales, pero a una temperatura de 593 K se alejó el modelo del resultado experimental. Es probable que la resistencia a la transferencia de masa en ambas interfases L-S o G-L esté limitando el proceso a 593 K, esto se tratará de explicar más adelante con los criterios.

Por último, en la Figura 6.1 c) a una presión de 1.5 MPa los resultados de la simulación con los experimentales, presentaron una gran diferencia al utilizar ambos modelos. En estas condiciones de operación se tiene una menor cantidad de hidrógeno solubilizado (Figura 5.1 b)) y una mayor cantidad de solvente en la fase vapor (Figura 5.1 e)). Por lo tanto, se puede tener el problema de la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S o G-L. Lo anterior, puede estar relacionado con la evaporación del solvente, así como la disminución en el líquido retenido.

6.1.2. Transferencia de masa en el reactor de lecho escurrido

En primer lugar, se utilizó el criterio propuesto por Satterfield et al [80] (ecuación 1.12) para cuantificar la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido (L-S). En la Tabla 6.1, se muestran los resultados obtenidos mediante este criterio para la HDS del 4,6-DMDBT con dodecano como solvente (cabe mencionar que estos resultados fueron menores que para la HDS del DBT). A 2.5 MPa el lado izquierdo de la ecuación 1.12 se incrementó cuando la temperatura aumentó (presentando los valores más bajos), el lado izquierdo fue un orden de magnitud mayor que k_{LS} . Estos valores aumentaron 35 % al disminuir la presión a 2.0 MPa. Lo anterior sugiere, que la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S no se puede despreciar en estas condiciones con dodecano. Al considerar la presión de 1.5 MPa se presentaron los valores más grandes. Con base en estos resultados, se puede tener una mayor limitación a la resistencia a la transferencia de masa con este criterio y por eso no se ajustaron los resultados de simulación a los experimentales (Figura 6.1). Al comparar los resultados de la HDS del DBT, se puede observar que los valores del lado derecho fueron menores que para el 4,6-DMDBT. Esto debido a que se presenta una menor actividad en esta última reacción por la presencia de los grupos metilo y también por el efecto de la solubilidad del hidrógeno en el solvente.

Tabla 6.1.- Criterio de Satterfield et al [80] para la interfase L-S para la HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano como solvente.

Presión (MPa)	Temperatura(K)	Lado izquierdo ecuación 1.12 (cm/s)	Coefficiente global interfase L-S k_{LS} (cm/s)
2.5	533	1.03	0.47
2.5	553	1.26	0.49
2.5	573	2.17	0.51
2.5	593	5.63	0.53
2.0	533	1.39	0.47
2.0	553	1.55	0.49
2.0	573	2.81	0.51
2.0	593	7.74	0.53
1.5	533	1.65	0.47
1.5	553	1.96	0.49
1.5	573	3.11	0.51
1.5	593	8.55	0.53

Además, de manera similar para la HDS del DBT (sección 5.4.1) se utilizó el criterio de Mills et al. [81] (ecuación 1.15 interfase G-L $\rightarrow \alpha_1$ y ecuación 1.16 interfase L-S $\rightarrow \alpha_2$) en función de la temperatura a diferentes presiones, para decidir las condiciones donde se presenta la mayor resistencia a la transferencia de masa. En la Tabla 6.2 en la interfase G-L el valor de α_1 en todo el dominio de temperaturas presentó un valor menor a 0.1 a una presión de 2.5 MPa. Esto significa, que en estas condiciones no se tiene la limitante por la transferencia de masa en esta

interfase. Al considerar el criterio de la interfase L-S el parámetro α_2 presentó un valor mayor a 0.1 a la temperatura de 593 K, por lo que en estas condiciones de presión y temperatura, se tiene la limitante por la transferencia de masa en esta interfase. Al disminuir la presión a 2.0 MPa, α_1 presentó valores menores a 0.1 en todo el dominio de temperaturas, por lo tanto, no se tiene la limitante por la transferencia de masa en la interfase G-L. Además, en la interfase L-S α_2 presentó valores mayores a 0.1 a partir de 573 K, por lo tanto, se puede tener la resistencia a la transferencia de masa en dicha interfase. Por último, a 1.5 MPa el valor de α_1 a 573 K fue mayor a 0.1, por lo que se puede tener limitación por transferencia de masa en la interfase G-L, mientras que α_2 en todo el rango de temperaturas fue mayor a 0.1. Con base en estos resultados, los resultados de la simulación no se ajustaron a los datos experimentales, por lo que se puede tener la limitación por transferencia de masa (gráfica 6.1 c)).

Tabla 6.2.- Criterio de Mills et al [81] para describir el fenómeno de la transferencia de masa en las interfaces G-L y L-S con dodecano como solvente.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	Interfase G-L (α_1)	Interfase L-S (α_2)
2.5	533	0.024	0.061
2.5	553	0.025	0.064
2.5	573	0.031	0.078
2.5	593	0.052	0.133
2.0	533	0.031	0.080
2.0	553	0.031	0.079
2.0	573	0.043	0.109
2.0	593	0.073	0.188
1.5	533	0.042	0.105
1.5	553	0.044	0.113
1.5	573	0.058	0.148
1.5	593	0.101	0.261

Además, se obtuvieron los perfiles de las fracciones en las diferentes fases del hidrógeno (gas, líquido y sólido) y del 4,6-DMDBT (líquido) en función de la posición utilizando ambos modelos. Estos resultados sirvieron para ver el efecto que se tiene en la interfase L-S principalmente. En las siguientes Figuras, se muestran los resultados considerando ambos modelos en función de la posición adimensional del reactor. Se consideraron dos condiciones de operación, $P = 1.5$ MPa y $T = 533$ K (Figura 6.2) y $P = 2.5$ MPa y $T = 593$ K (Figura 6.3).

En la Figura 6.2 se puede ver que no se presentó gran diferencia al cambiar de modelo de flujo tapón al de dispersión axial. Además, las fracciones del hidrógeno en la fase líquida y sólida presentaron una diferencia importante (alrededor del 10%), a partir de esto se tiene una resistencia importante en la interfase L-S. También se puede observar que el dato teórico del 4,6-DMDBT no se ajustó al experimental, que es debido a la resistencia a la transferencia de masa en la interfase G-L y L-S y por eso no se ajustó los resultados del modelo al dato experimental (Figura 6.1 c)).

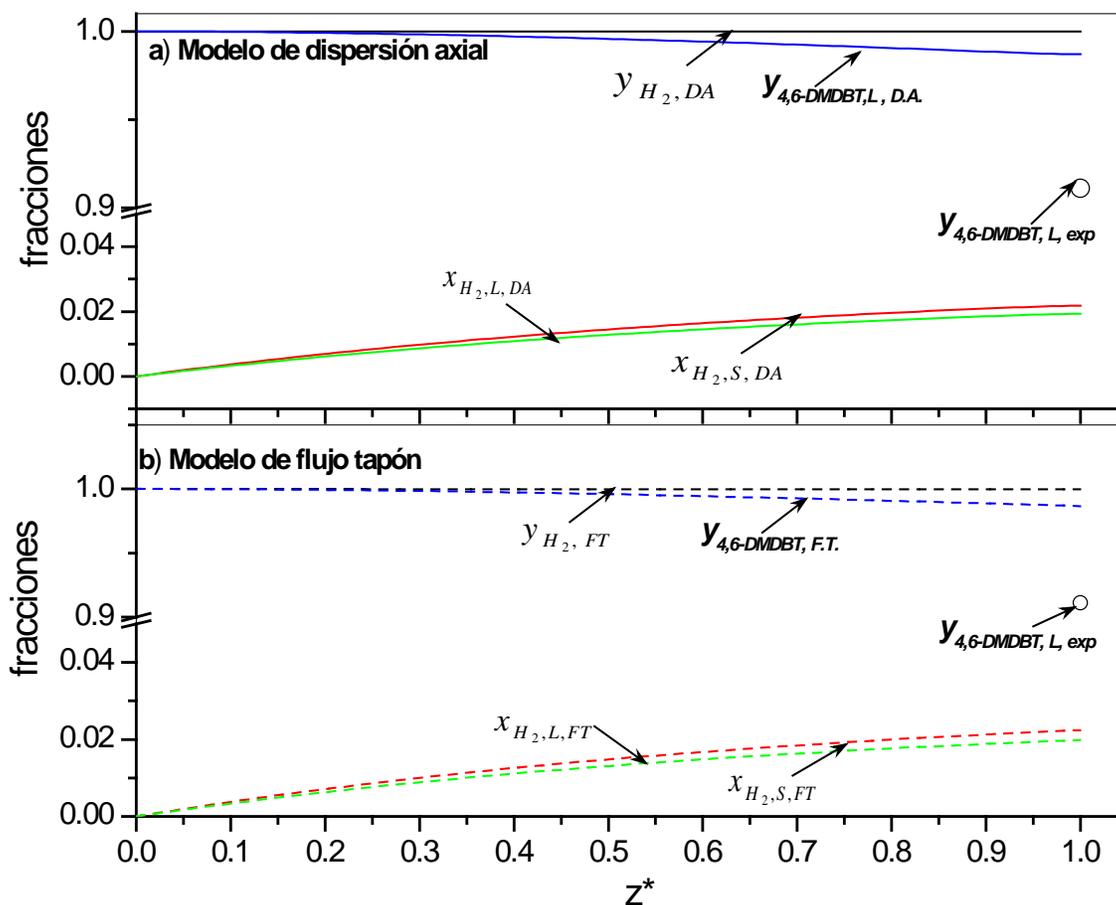


Figura 6.2.- Comportamiento de los perfiles de las fracciones en función de la posición adimensional (z^*) @ 1.5 MPa y 533 K (dodecano como solvente).

En la Figura 6.3, se muestran los resultados de las fracciones del 4,6-DMDBT y del hidrógeno en las distintas interfases, a una presión de 2.5 MPa y una temperatura de 593 K (de manera similar a la Figura 6.2). A diferencia del caso anterior, el dato teórico se ajustó al experimental, además, se puede ver que si hay una diferencia entre las fracciones del hidrógeno en la fase líquida y sólida, a partir de lo anterior se tienen dos aspectos importantes:

a) Se tiene resistencia en la interfase líquido-sólido (L-S) considerando esta gráfica, de acuerdo a varios autores [44],[102],[127], corroborado con los criterios de Satterfield et al [80] y Mills et al. [81].

b) El modelo pseudo-homogéneo no representaría bien los datos experimentales a estas condiciones por que el sistema es complejo, de acuerdo a Korsten y Hoffman [44].

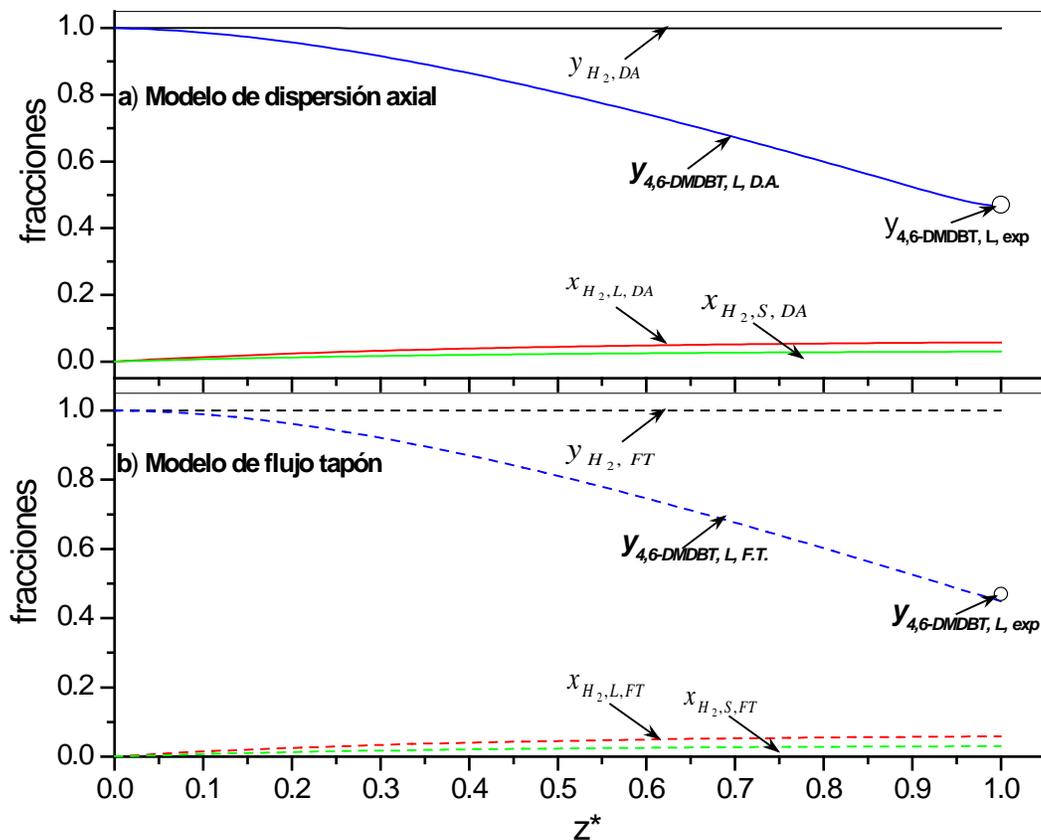


Figura 6.3.- Comportamiento de los perfiles de las fracciones en función de la posición adimensional (z^*) @ 2.5 MPa y 593 K (dodecano como solvente), a) dispersión axial y b) flujo tapón.

En la siguiente sección se van a mostrar los resultados de la variación del tiempo de residencia en la HDS del 4,6-DMDBT.

6.1.3. Variación del tiempo de residencia en la HDS del 4,6-DMDBT

En primer lugar, se varió el flujo molar del 4,6-DMDBT del líquido, el cual modifica el tiempo de residencia. Se mantuvieron constantes el flujo de gas $Q_G=50$ ml/min y el volumen del lecho. A una presión de 2.5 MPa en todo el dominio de temperaturas, no se varió el tiempo de residencia (τ_{res}), ya que los datos teóricos se ajustaron a los experimentales (Figura 6.4 a)). Al disminuir la presión a 2.0 MPa (Figura 6.4 b)), se realizaron simulaciones mediante el cambio del tiempo de residencia, conforme se aumentó este parámetro (τ_{res} , disminuyó el flujo del líquido y el flujo molar del 4,6-DMDBT se incrementó) los resultados de la conversión presentaron un incremento del tipo Arrhenius. Por ejemplo, con un valor de $\tau_{res}=1.88$ s se ajustaron los datos teóricos a los experimentales en todo el intervalo de temperaturas. Con base en esto, se debe tener un mayor tiempo de contacto entre el hidrógeno y el hidrocarburo para que tener una mayor transferencia de masa y por lo tanto, se ajuste al dato experimental. A partir de lo anterior, se puede tener la limitante por transferencia de masa en alguna de las dos interfases. Por último, al disminuir la presión a 1.5 MPa a tiempos de residencia bajos (1.26 y 1.88 s) los valores teóricos

se alejaron de los experimentales mostrando valores menores. El ajuste fue mejor a tiempos de residencia entre 3.77 s, excepto el valor a una temperatura de 593 K (Figura 6.4 c)), donde se necesitará un valor más grande. Se puede observar que al disminuir la presión se requiere un tiempo de residencia mayor, esto relacionado con la transferencia de masa en la interfase L-S, esto puede estar relacionado con el líquido retenido que disminuye al disminuir la presión.

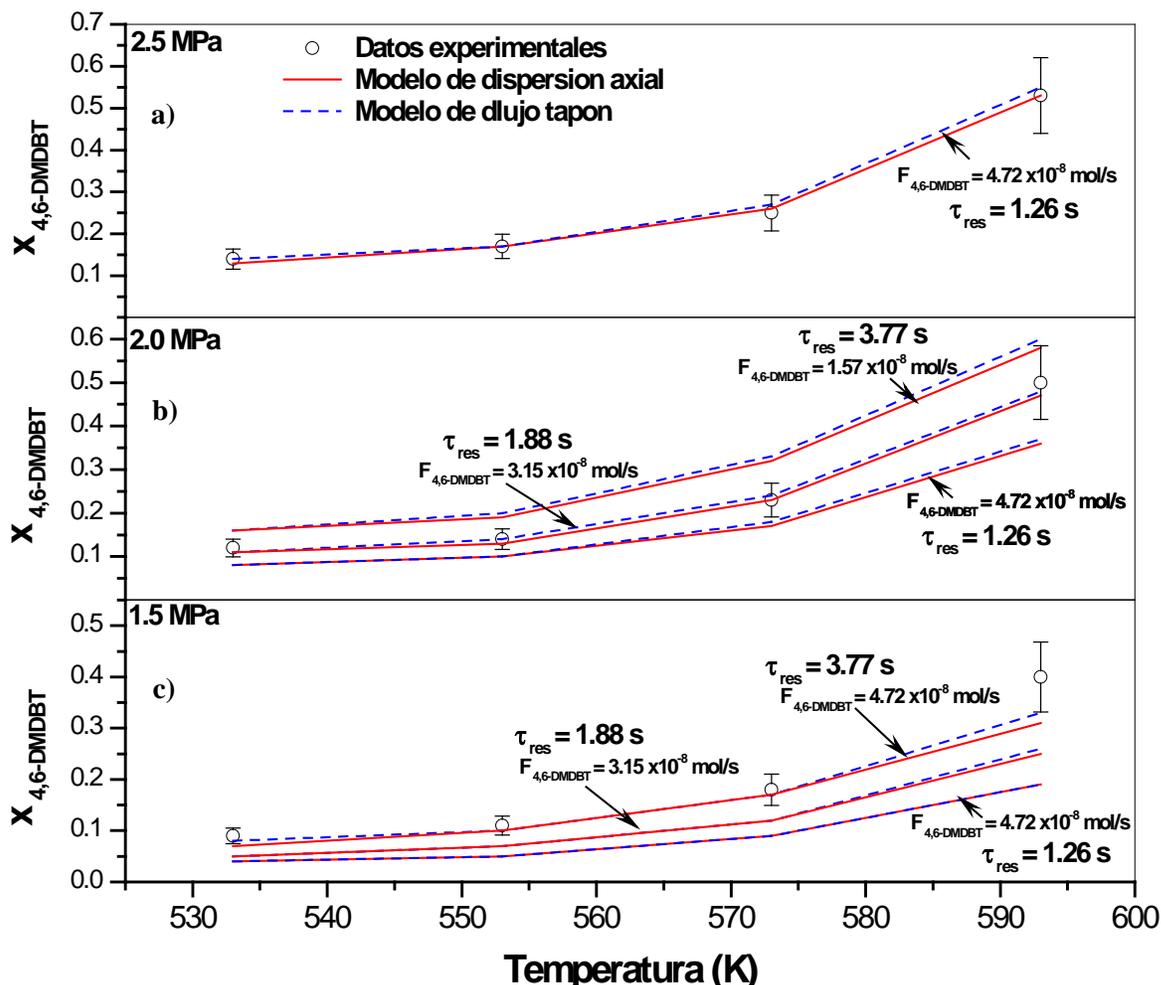


Figura 6.4.- Conversión del 4,6-DMDBT contra la temperatura de reacción utilizando los dos modelos en micro-TBR a diferentes presiones a) 2.5 MPa, b) 2.0 MPa y c) 1.5 MPa, cambiando el tiempo de residencia con dodecano como solvente.

Además, se consideró el criterio de Mills et al. [81] mediante el cambio del tiempo de residencia para las diferentes interfases L-S y G-L en la HDS del 4,6-DMDBT con dodecano como solvente. En la Tabla 6.3 se observa que al aumentar el tiempo de residencia del líquido, la resistencia a la transferencia de masa en la interfase G-L se incrementó para presiones de 2.0 y 1.5 MPa. A 2.0 MPa conforme se incrementa el tiempo de residencia, el criterio de Mills et al. [81] mostrando valores cercanos a 0.1, principalmente a 593 K. Al considerar la Figura 6.4 b), a un tiempo de residencia de 1.88 s los resultados de la simulación se ajustaron a los valores experimentales. Esto quiere decir, que no se tiene la limitante por la transferencia de masa en esta

interfase. Por otro lado, a una presión de 1.5 MPa y un tiempo de residencia de 3.77 s, se incrementó la resistencia porque α_1 presentó valores mayores a 0.1. Al tomar en cuenta la Figura 6.4 c) los resultados de simulación se ajustaron a los experimentales, presentando una mayor resistencia a la transferencia de masa 1.5 MPa.

Tabla 6.3.- Criterio de Mills et al [81] para describir la transferencia de masa en las interfases G-L con dodecano como solvente cambiando el tiempo de residencia.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	Interfase G-L(α_1) $\tau_{res} = 1.26$ s	Interfase G-L(α_1) $\tau_{res} = 1.88$ s	Interfase G-L(α_1) $\tau_{res} = 3.77$ s
2.5	533	0.024	-	-
2.5	553	0.025	-	-
2.5	573	0.031	-	-
2.5	593	0.052	-	-
2.0	533	0.031	0.041	0.052
2.0	553	0.031	0.053	0.051
2.0	573	0.043	0.054	0.072
2.0	593	0.073	0.096	0.113
1.5	533	0.042	0.051	0.066
1.5	553	0.044	0.056	0.071
1.5	573	0.058	0.079	0.094
1.5	593	0.101	0.123	0.164

Por otro lado, en la Tabla 6.4 se toman en cuenta la interfase L-S con el criterio de Mills et al [81]. Se puede observar que al disminuir el tiempo de residencia, α_2 se incrementó, por lo que la resistencia a la transferencia de masa en esta interfase se incrementó. A 2.0 MPa y un tiempo de residencia de 1.88 s (resultado que ajustó a los datos experimentales, Figura 6.4 b)), en todo el intervalo de temperaturas α_2 siempre fue mayor a 0.1, por lo tanto, se en estas condiciones se presenta la limitante por transferencia de masa en esta interfase. Además, al disminuir la presión a 1.5 MPa el parámetro α_2 se incrementó en mayor medida que a 2.0 MPa.

Tabla 6.4.- Criterio de Mills et al [81] para describir la transferencia de masa en la interfase L-S cambiando el tiempo de residencia, con dodecano como solvente.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	Interfase L-S (α_2) $\tau_{res} = 1.26$ s	Interfase L-S (α_2) $\tau_{res} = 1.88$ s	Interfase L-S (α_2) $\tau_{res} = 3.77$ s
2.5	533	0.061	-	-
2.5	553	0.064	-	-
2.5	573	0.078	-	-
2.5	593	0.133	-	-
2.0	533	0.080	0.101	0.172
2.0	553	0.079	0.106	0.163
2.0	573	0.109	0.142	0.236
2.0	593	0.188	0.256	0.398
1.5	533	0.105	0.141	0.221
1.5	553	0.113	0.156	0.243
1.5	573	0.148	0.199	0.318
1.5	593	0.261	0.314	0.549

Los resultados obtenidos de la constante cinética de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT con dodecano como solvente y la relación de selectividades se muestran en la siguiente sección.

6.1.4. Constante de velocidad de reacción de HDS del 4,6-DMDBT y relación de selectividades

En la Figura 6.5 se muestra una gráfica del tipo Arrhenius a las tres presiones en función del inverso de la temperatura para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con dodecano como solvente, el comportamiento fue del tipo (Schmidt [99] y Fogler [100]). En el micro-RLE utilizado en la presente investigación a las condiciones de flujo de gas y del líquido no se tiene el problema de transferencia de masa interna ni externa, y se está trabajando en régimen cinético a 2.5 MPa. Estos resultados pueden ser engañosos para 2.0 y 1.5 MPa, ya que se presenten limitaciones por la transferencia de masa. Lo anterior de manera similar al caso del HDS del DBT. Además, se observa que al pasar de 2.5 a 2.0 MPa se necesita un aumento de 10 K para mantener la misma actividad, pero al disminuir a 1.5 MPa se requerirá un incremento de 5 K.

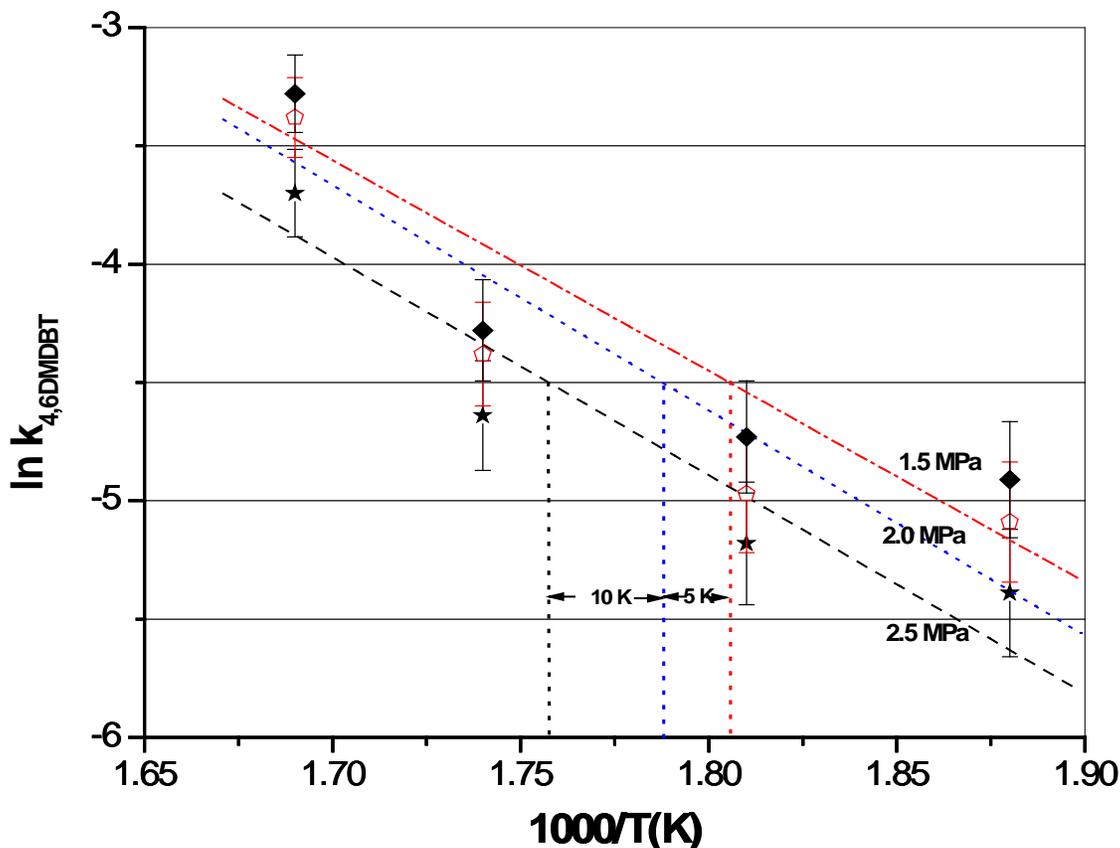


Figura 6.5.- Resultados experimentales de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT variando la presión y temperatura ($Q_G = 50$ ml/min, $Q_L = 0.3$ ml/min y $F_{4,6-DMDBT} = 4.72 \times 10^{-8}$ mol/lt) con dodecano.

Por otro lado, se graficó la relación de selectividades de la ruta de DDS a la ruta de HID. En la Figura 6.6 se muestra el esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT para tomar en cuenta los productos de la ruta de HID y de DDS. Se puede observar que la relación S_{DDS}/S_{HID} a temperaturas menores a 573 K presentó valores menores a 1, en comparación con a la HDS del DBT que presentó valores en el intervalo $2 < S_{DDS}/S_{HID} < 4.5$, lo anterior, fue porque el DBT sigue la ruta de DDS. Otro punto importante que se debe tomar en cuenta, es que al aumentar la presión del hidrógeno, para el 4,6-DMDBT esta relación disminuyó para cualquier presión total utilizada, debido a que la ruta de HID aumentó por el incremento del hidrógeno solubilizado. A la temperatura de 593 K, se observó un cambio importante ya que aumentó esta relación a un valor máximo de 7. Este cambio, puede ser debido a que la ruta de HID se disminuyó por la resistencia a la transferencia de masa del hidrógeno al dodecano, además, que las reacciones de HDS disminuyen a presiones bajas y altas temperaturas [5]. Al incrementar la presión esta relación disminuyó, además, la principal ruta fue la hidrogenación, de acuerdo con algunos trabajos reportados en la literatura [11],[45]. Al realizar la comparación con los resultados reportados por Bataille et al [11], utilizaron decalina como solvente que ya se observó en el capítulo anterior, se tiene una menor solubilidad en comparación con dodecano, debido a esto, se presentó una mayor relación.

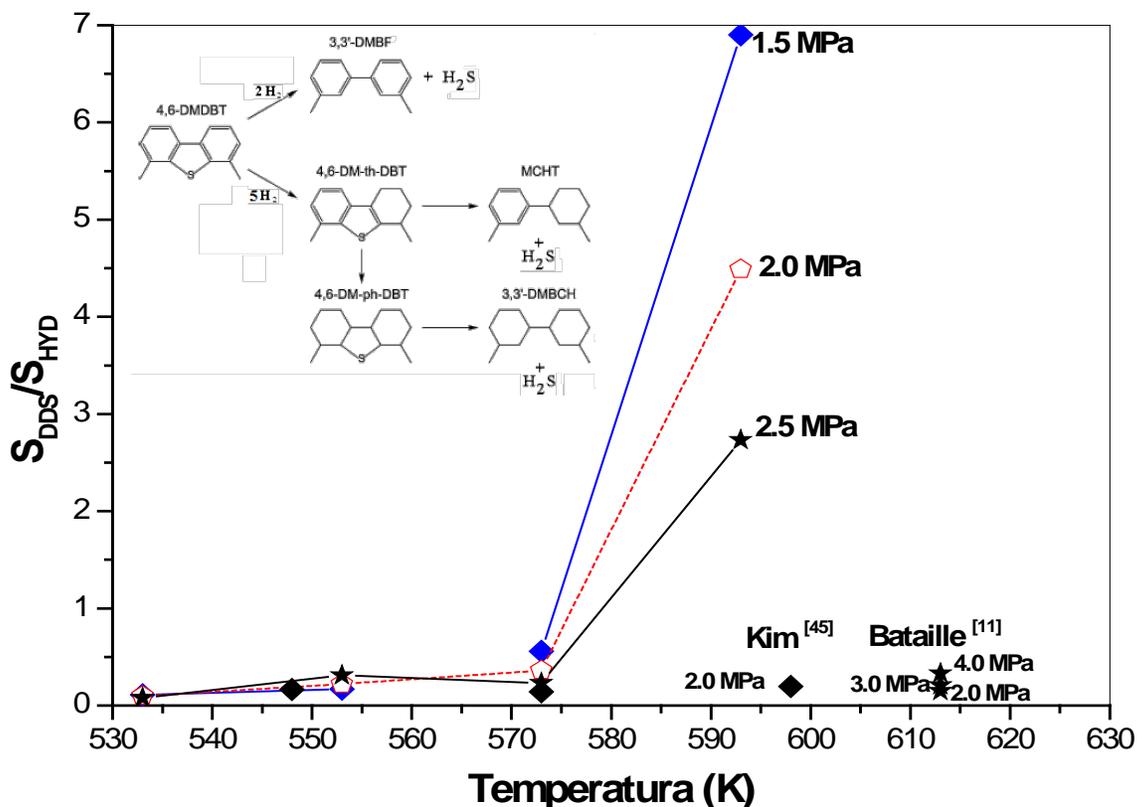


Figura 6.6.- Resultados experimentales de la relación S_{DDS}/S_{HID} de la HDS del 4,6-DMDBT variando presión y temperatura ($Q_G=50$ ml/min, $Q_L=0.3$ ml/min y $F_{4,6-DMDBT}=4.72 \times 10^{-8}$ mol/lit) con dodecano.

A continuación se muestran los resultados para la HDS del 4,6-DMDBT con decalina como solvente.

6.2. HDS del 4,6-DMDBT utilizando decalina como solvente

6.2.1. Reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando los dos modelos matemáticos

Se observó que la fase vapor de la decalina, aumentó al disminuir la presión total del sistema, al igual que en el caso del sistema hidrógeno –dodecano (Figura 5.1). Con base en lo anterior, se tiene una mayor concentración del 4,6-DMDBT en el solvente al evaporarse una mayor cantidad de éste. Por su parte, el hidrógeno solubilizado tiene valores muy parecidos a cualquier temperatura. En esta sección se utilizaron el modelo de dispersión axial y el de flujo tapón, comparándolos con los resultados experimentales.

En la figura 6.7 se muestran los resultados de la conversión de la HDS del 4,6-DMDBT utilizando decalina como solvente en función de la temperatura a las tres presiones utilizadas. Se puede observar que el comportamiento que presentó fue diferente al mostrado con el dodecano aunque la actividad fue menor (Figura 6.1) y los valores variaron significativamente con respecto a la temperatura, no obstante, estos resultados no presentaron un comportamiento del tipo Arrhenius.

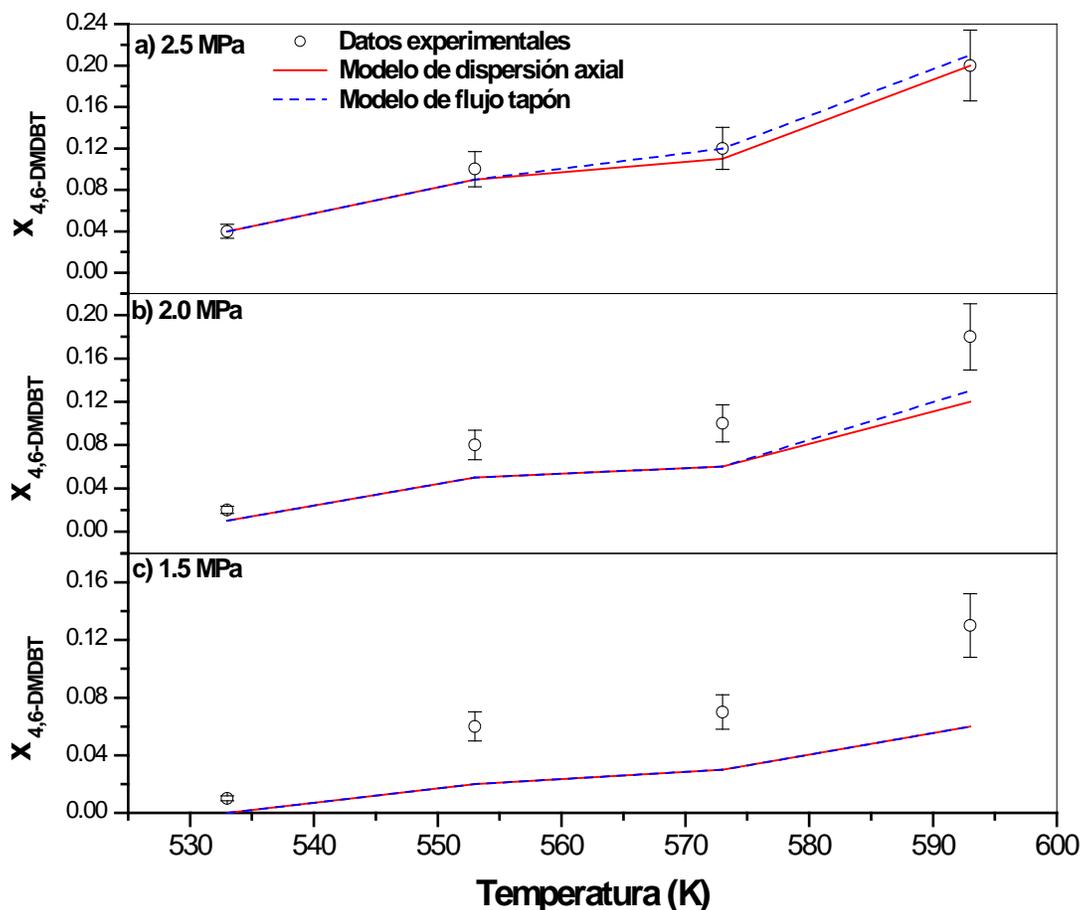


Figura 6.7.- Conversión del 4,6-DMDBT real y calculadas a partir del modelo de dispersión en función de la temperatura ($Q_G= 50$ ml/min, $Q_L= 0.3$ ml/min) a) 2.5 MPa, a) 2.0 MPa, a) 2.0 MPa, con decalina.

Al considerar los valores de la conversión del 4,6-DMDBT de la simulación, se puede observar que a una presión de 2.5 MPa en todo el rango de temperaturas los valores predichos por el modelo de dispersión axial presentaron un buen ajuste. No obstante, al utilizar el modelo de flujo tapón, a temperaturas altas (573-593 K), mostraron valores más altos de la conversión (Figura 6.7 a)). Al disminuir la presión a 2.0 MPa, los resultados predichos por ambos modelos fueron menores a los datos experimentales (Figura 6.7 b)). Por último, a una presión de 1.5 MPa los valores predichos fueron muy bajos con respecto a los resultados experimentales, ambos, presentaron valores similares (Figura 6.7 c)).

6.2.2. Transferencia de masa en el reactor de lecho escurrido

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados para la HDS del 4,6-DMDBT obtenidos con el criterio de Satterfield et al. [80] con decalina como solvente. Se puede notar que el lado izquierdo de la ecuación 1.12, presentó valores menores que con dodecano (Tabla 6.2). Al considerar la presión de 2.5 MPa, el lado izquierdo del criterio presentó los valores más grandes, incrementándose al aumentar la temperatura. Con base en estos resultados, se tiene limitaciones

por la transferencia de masa en la interfase L-S a temperaturas altas, pero a temperaturas bajas no. Por su parte, al disminuir la presión a 2.0 MPa disminuyeron estos valores en comparación a 2.5 MPa, aunque se presentó la limitación por transferencia de masa en esta interfase. Por último, a 1.5 MPa se presentaron los valores más pequeños y del mismo orden de magnitud, esto quiere decir que no se tiene la limitante por transferencia de masa en esta interfase, excepto a 593 K.

Tabla 6.5.- Criterio de Satterfield et al [80] (ecuación 1.12) para la interfase L-S para la HDS del 4,6-DMDBT utilizando decalina como solvente.

Presión (MPa)	Temperatura(K)	Lado izquierdo de la ec. 1.12 (cm/s)x10 ⁴	Coefficiente global interfase L-S <i>k_{LS}</i> (cm/s)
2.5	533	0.48	0.39
2.5	553	1.24	0.42
2.5	573	1.56	0.45
2.5	593	2.82	0.48
2.0	533	0.17	0.39
2.0	553	0.93	0.42
2.0	573	1.16	0.45
2.0	593	2.38	0.47
1.5	533	0.11	0.39
1.5	553	0.72	0.42
1.5	573	0.81	0.45
1.5	593	1.65	0.47

Por su parte, se consideró el criterio de Mills et al [81] para las dos interfases L-S y G-L a los mismos flujos que para el caso del dodecano, en la Tabla 6.6 se muestran estos resultados. Se puede observar que para la interfase G-L a una presión de 2.5 MPa (valores más grandes a los obtenidos con dodecano), el valor de α_1 fue menor a 0.1, por lo que no se tiene la limitante por transferencia de masa en la interfase G-L, mientras que en la interfase L-S solamente a 533 K no se presentó esta limitante. Al disminuir la presión a 2.0 MPa, en la interfase G-L el valor de α_1 presentó valores menores a 0.1, esto se cumple excepto a 593 K. En este valor de presión, se tiene la limitante por transferencia de masa, mientras que α_2 se incrementó. Por último, a una presión de 1.5 MPa y una temperatura de 593 K, α_1 presentó valores mayores a 0.1, esto da la pauta para decir que en estas condiciones de operación se tiene la resistencia a la transferencia en la interfase G-L. Además, en la interfase L-S y a una presión de 1.5 MPa en todo el dominio de temperaturas se supera el valor de 0.1 (excepto a 533 K), esto quiere decir que se tiene la resistencia a la transferencia de masa en esta interfase.

Tabla 6.6.- Criterio de Mills et al [81] para describe la transferencia de masa en las interfases G-L y L-S con decalina como solvente.

Presión (MPa)	Temperatura(K)	Interfase G-L (α_1)	Interfase L-S (α_2)
2.5	533	0.031	0.061
2.5	553	0.052	0.113
2.5	573	0.068	0.128
2.5	593	0.073	0.163
2.0	533	0.019	0.031
2.0	553	0.061	0.133
2.0	573	0.076	0.148
2.0	593	0.107	0.217
1.5	533	0.021	0.049
1.5	553	0.093	0.181
1.5	573	0.083	0.173
1.5	593	0.129	0.264

A continuación se muestran los resultados de las fracciones en función de la posición utilizando la decalina como solvente. En primer lugar se muestran los resultados donde se presentó la mayor resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S (1.5 MPa y 533 K). En la Figura 6.8 a) se muestran los resultados utilizando el modelo de dispersión axial (DA), como se puede observar la conversión obtenida de la simulación del 4,6-DMDBT se ajustó al dato experimental. En la Figura 6.8 b) se muestran los resultados obtenidos con el modelo de flujo tapón (FT), se observa que no hay gran diferencia con el modelo de dispersión axial (DA). Con base en estos resultados, no se tiene la resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S, debido a que se tiene las concentraciones muy similares en la fase líquida y sólida del hidrógeno.

De una manera similar al caso de la HDS del 4,6-DMDBT con dodecano como solvente (Figura 6.2). Al comparar los resultados obtenidos con dodecano como solvente, se observa que las fracciones del hidrógeno en la fase líquida y sólida presentaron valores diferentes. Lo cual da la pauta para pensar que en estas condiciones, se tiene la limitante por la transferencia de masa en la interfase L-S al utilizar dodecano como solvente.

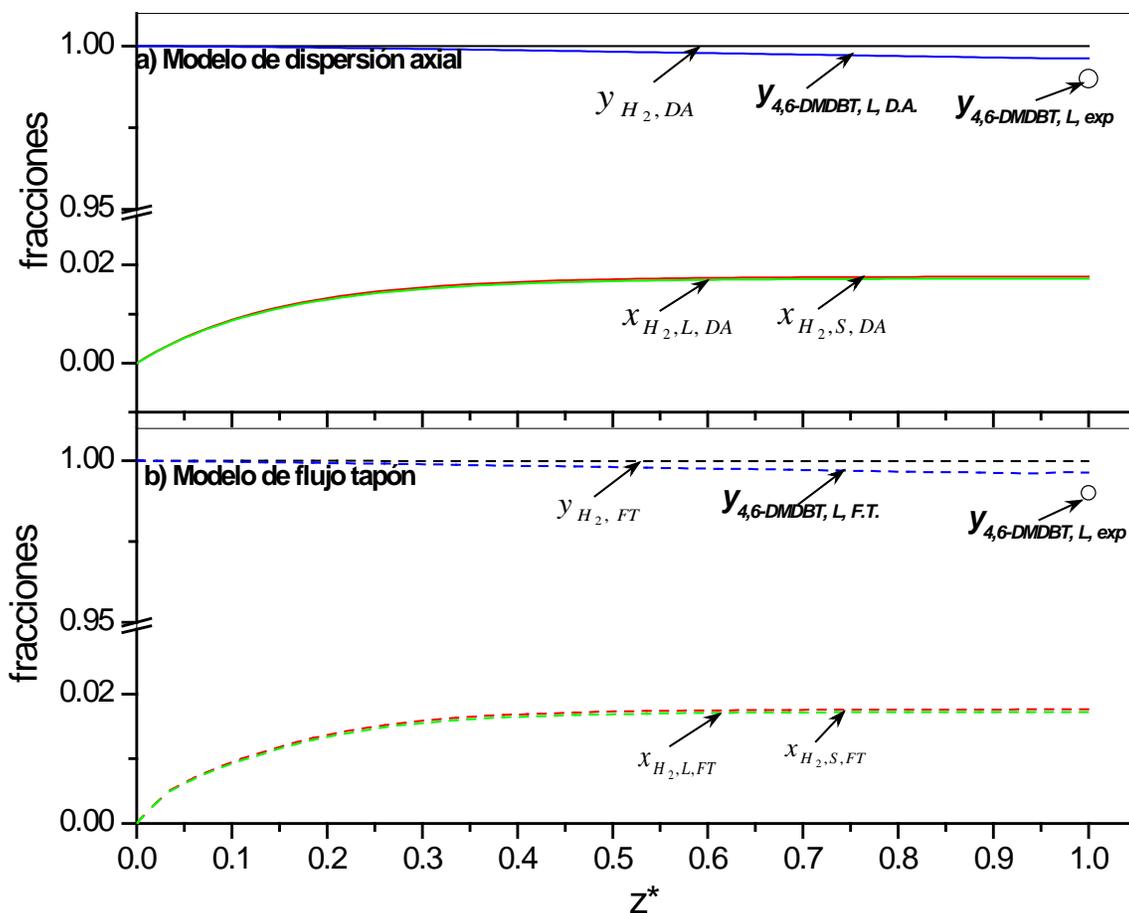


Figura 6.8.- Comportamiento de los perfiles de las fracciones en función de la posición adimensional (z^*) @ 1.5 MPa y 533 K (decalina como solvente) a) dispersión axial y b) flujo tapón.

En la Figura 6.9 a) se muestran los resultados de la conversión del 4,6-DMDBT en función de la posición del reactor a 2.5 MPa y 593 K. Se puede observar que la fracción del hidrógeno en la fase gas, se mantuvo constante a lo largo del reactor al utilizar ambos modelos, mientras que en la fase líquida y sólida se presentaron valores diferentes, por lo que se tiene la resistencia en la interfase L-S, de acuerdo a Goto y Smith [102]. El valor del 4,6-DMDBT teórico, se ajustó al dato experimental presentando una disminución casi lineal a lo largo del reactor. Con respecto al modelo de flujo tapón (Figura 6.9 b)), se presentó un comportamiento muy similar al obtenido con el modelo de dispersión axial, solamente que el valor a la salida del reactor fue mayor.

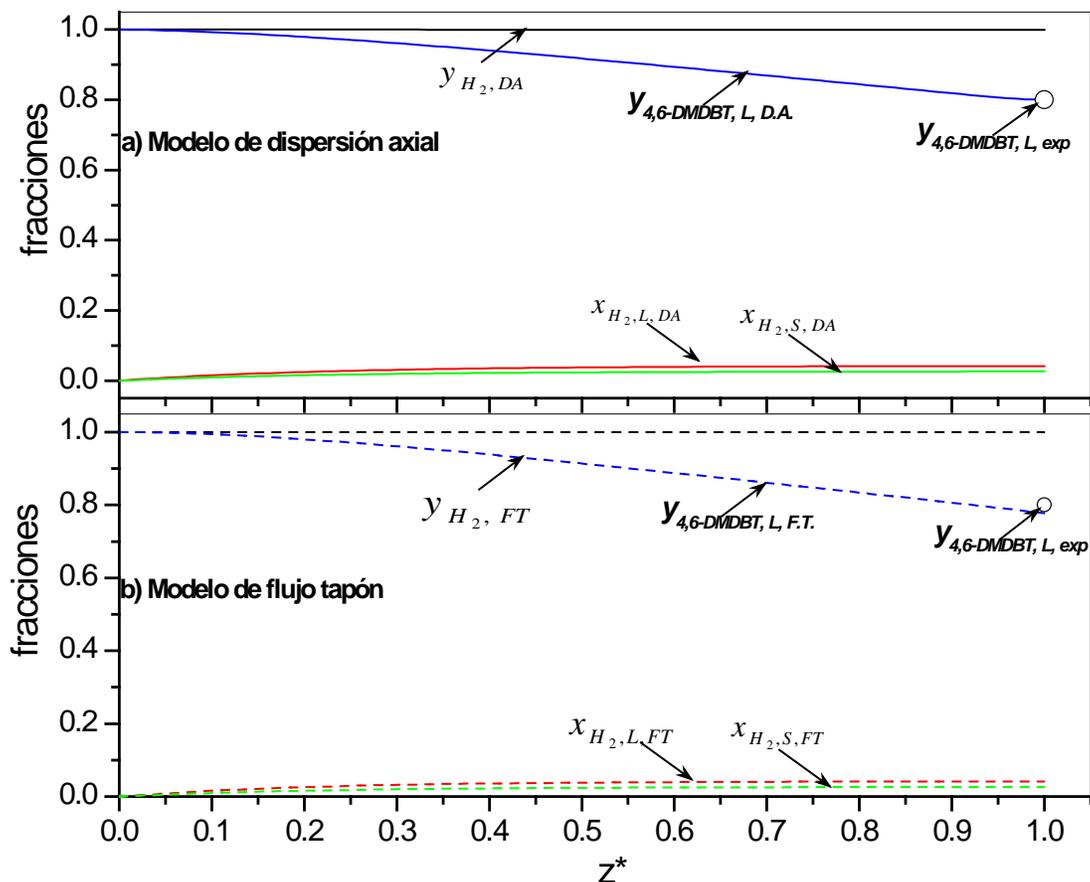


Figura 6.9.- Comportamiento de los perfiles de las fracciones en función de la posición adimensional (z^*) @ 2.5 MPa y 593 K (decalina como solvente), a) dispersión axial y b) flujo tapón.

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos al variar el tiempo de residencia y se trata de explicar por qué el cambio en los valores de conversión al utilizar decalina como solvente.

6.2.3. Variación del tiempo de residencia en la HDS del 4,6-DMDBT

En la Figura 6.10 se presentan los resultados que se obtuvieron al variar el tiempo de residencia, utilizando los mismos valores que en el dodecano. A una presión de 2.5 MPa (Figura 6.10 a)) no se modificó el tiempo de residencia debido, ya que ambos modelos se ajustaron a los resultados experimentales. Por otro lado, a una presión de 2.0 MPa se utilizó el tiempo de residencia de 1.88 s mostrando un buen ajuste con los resultados de la simulación en comparación a los experimentales. Al aumentar este parámetro, los valores teóricos presentaron valores mayores (Figura 6.10 b)). Al disminuir la presión a 1.5 MPa (Figura 6.10 c)), se tuvo que disminuir el tiempo de residencia a un valor de 3.77 s para que se ajustara en solamente dos valores de temperatura (533 y 553 K). Para temperaturas más altas, se deberá considerar un valor intermedio entre 1.88 s y 3.77 s del tiempo de residencia.

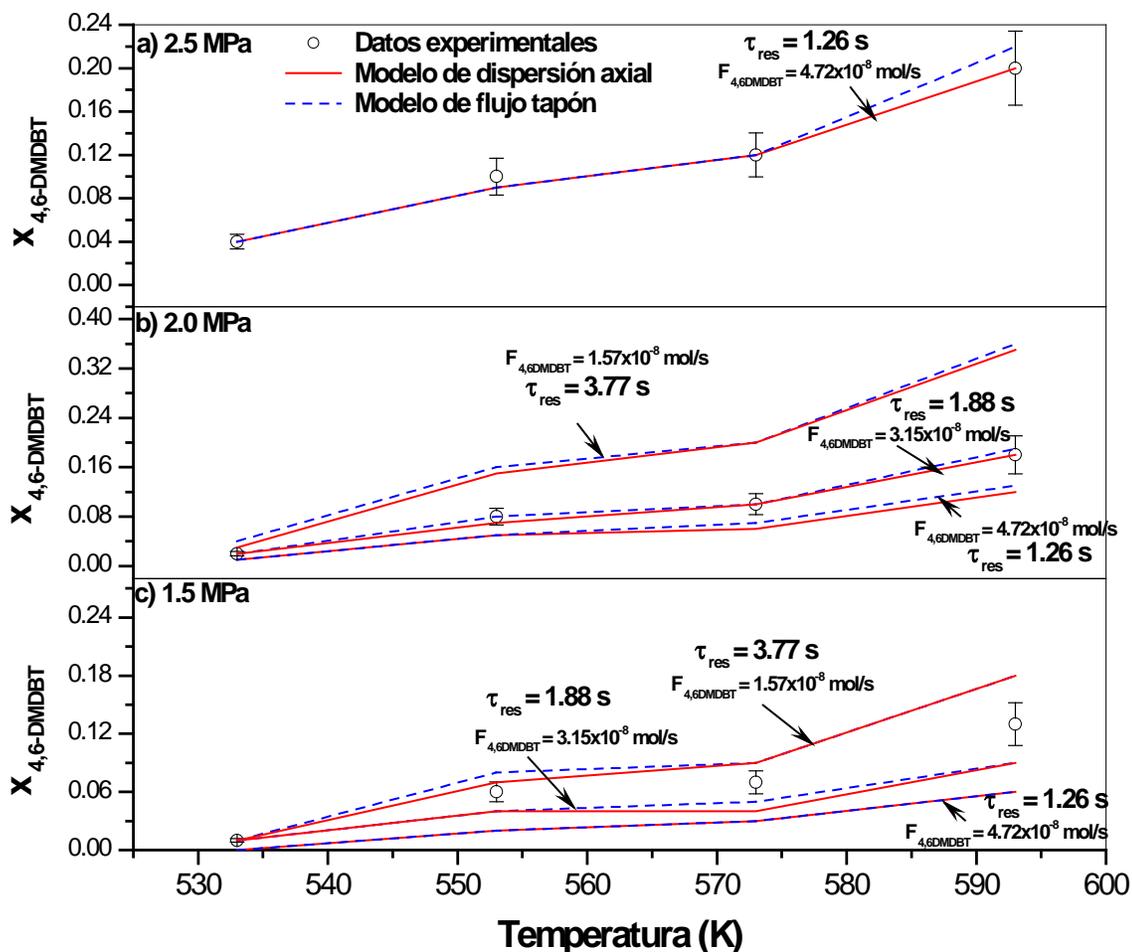


Figura 6.10.- Conversión del 4,6-DMDDBT contra la temperatura de reacción utilizando los dos modelos a diferentes presiones cambiando el tiempo de residencia con decalina como solvente, a) 2.5 MPa, c) 2.0 MPa y c) 1.5 MPa.

Por otro lado, se consideró el criterio de Mills et al [81] para la interfase G-L y se cambió el tiempo de residencia variando el flujo molar (Tabla 6.7). A una presión de 2.5 MPa no se modificó el tiempo de residencia, porque los datos de la simulación se ajustaron a los experimentales. El valor de α_1 se incrementó al aumentar el tiempo de residencia a 2.0 MPa, por ejemplo a un valor de 1.88 s (donde se ajustaron los resultados del modelo a los experimentales, Figura 6.10), presentó valores aproximados a 0.1. Con base en estos resultados, se puede decir que no se presenta la limitante por la transferencia de masa en la interfase G-L. Al considerar la presión de 1.5 MPa y el tiempo de residencia de 3.77 s casi todos los valores de α_1 presentaron valores mayores a 0.1 (excepto el valor de 533 K), por lo que al cambiar el flujo, se tiene una mayor resistencia a la transferencia de masa en la interfase G-L. Lo anterior, se corroboró con la Figura 6.10, debido a que no se ajustaron los resultados del modelo a los valores experimentales.

Tabla 6.7.- Criterio de Mills et al [81] para describir la transferencia de masa en las interfases G-L con decalina como solvente cambiando el tiempo de residencia.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	Interfase G-L (α_1) $\tau_{res} = 1.26$ s	Interfase G-L (α_1) $\tau_{res} = 1.88$ s	Interfase G-L (α_1) $\tau_{res} = 3.77$ s
2.5	533	0.03	-	-
2.5	553	0.05	-	-
2.5	573	0.06	-	-
2.5	593	0.07	-	-
2.0	533	0.01	0.02	0.02
2.0	553	0.06	0.08	0.10
2.0	573	0.07	0.08	0.10
2.0	593	0.10	0.12	0.15
1.5	533	0.02	0.02	0.03
1.5	553	0.09	0.10	0.13
1.5	573	0.08	0.09	0.12
1.5	593	0.12	0.14	0.19

Además, se consideró el cambio del flujo del líquido en la interfase L-S variando el tiempo de residencia y se obtuvieron los resultados que se muestran en la siguiente Tabla 6.8. De manera similar al caso de la interfase G-L, no se modificó el tiempo de residencia a 2.5 MPa. Por su parte, a 2.0 MPa se tienen valores mayores a tiempos de residencia altos (3.77 s), en comparación al caso anterior. Por último, al disminuir la presión a 1.5 MPa se presentaron valores mayores de α_2 solamente, se puede decir que se sigue presentando esta resistencia a la transferencia de masa en la interfase L-S. A partir de estos resultados, se puede observar que al incrementar el tiempo de residencia, se incrementó α_2 sugiriendo que se tiene la limitante por la transferencia de masa en la interfase en la interfase L-S. Además, se presentaron valores mayores que para el caso del dodecano.

Tabla 6.8.- Criterio de Mills et al [81] para describir la transferencia de masa en las interfases L-S con decalina como solvente cambiando el tiempo de residencia.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	Interfase L-S (α_2) $\tau_{res} = 1.26$ s	Interfase L-S (α_2) $\tau_{res} = 1.88$ s	Interfase L-S (α_2) $\tau_{res} = 3.77$ s
2.5	533	0.06	-	-
2.5	553	0.11	-	-
2.5	573	0.12	-	-
2.5	593	0.16	-	-
2.0	533	0.03	0.04	0.06
2.0	553	0.13	0.18	0.28
2.0	573	0.14	0.18	0.29
2.0	593	0.21	0.27	0.43
1.5	533	0.04	0.05	0.07
1.5	553	0.18	0.24	0.38
1.5	573	0.17	0.22	0.35
1.5	593	0.26	0.34	0.54

La diferencia de α_2 y α_1 con los dos solventes utilizados, fue que al variar el tiempo de residencia para el caso de la decalina se presentaron valores muy similares en comparación al dodecano. Esto da la idea que en los dos solventes si se presenta la limitante por la transferencia de masa en la interfase L-S. Al utilizar la decalina a 1.5 Mpa de presión, se tiene la limitante de la transferencia de masa en la interfase G-L y por eso la disminución en la actividad catalítica.

6.2.4. Constante de velocidad de reacción de HDS del 4,6-DMDBT y relación de selectividades

En la figura 6.11 se muestran los resultados del logaritmo natural de la constante de velocidad de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con decalina como solvente. Se observa que se presenta un comportamiento del tipo Arrhenius en todas las reacciones, además a cualquier presión se presenta la misma pendiente. Al utilizar la menor presión (1.5 MPa) se presentó la menor actividad. Se puede ver que al tener la misma actividad de 1.5 MPa a 2.0 MPa se tiene que aumentar la temperatura 6 K, mientras que al pasar a 2.5 MPa se aumentaría 7 K, y si se requiere de pasar de 1.5 MPa a 2.5 MPa se tendría que aumentar la temperatura 13 K.

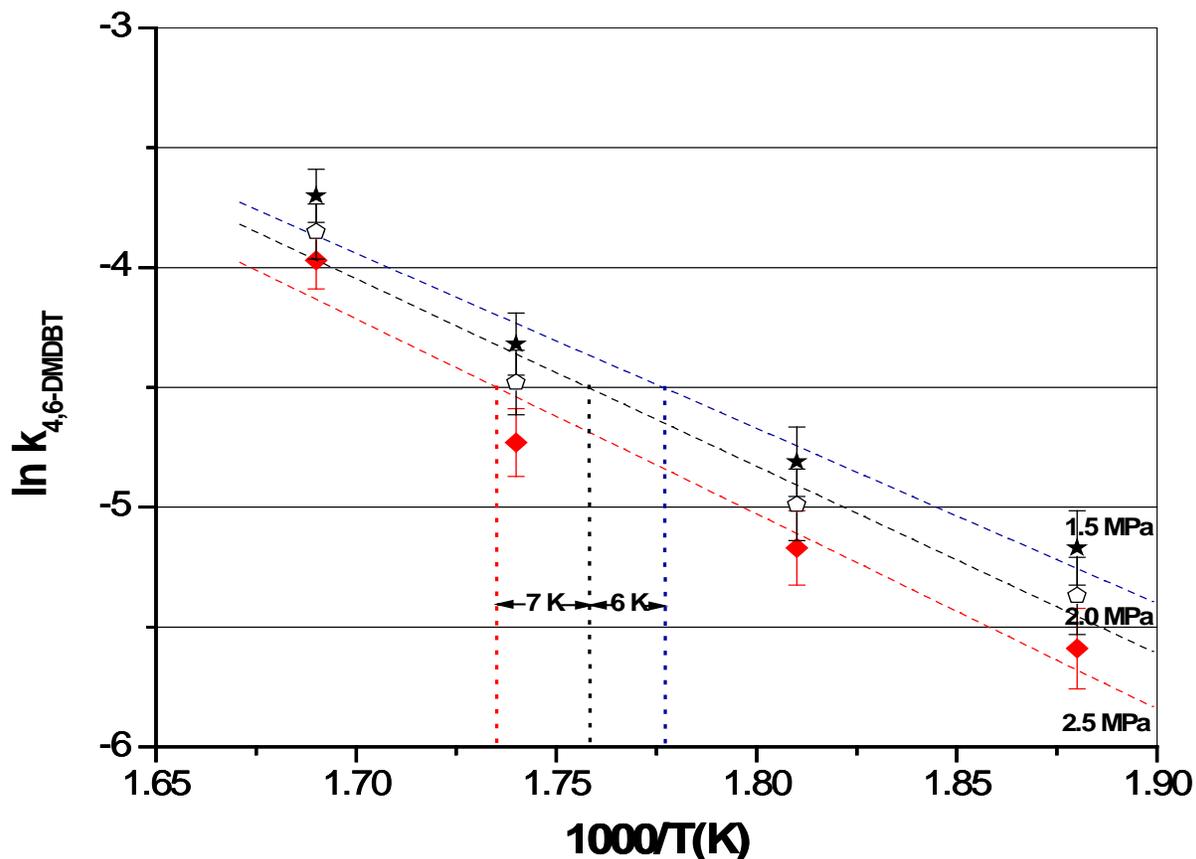


Figura 6.11.- Resultados experimentales de la constante de velocidad de reacción del 4,6-DMDBT variando la presión y temperatura ($Q_G=50$ ml/min, $Q_L=0.3$ ml/min y $F_{DBT}=6.48 \times 10^{-8}$ mol/lt) con decalina.

Por último, de acuerdo con el grupo de Ishihara [42],[43], se debe considerar que el cambio de actividad al cambiar de solvente tiene que está relacionado con la volatilidad. Esto se ha visto con los datos de equilibrio obtenidos mediante un flash líquido-vapor (Figura 5.1). Lo anterior, repercute en la concentración del 4,6-DMDBT, porque el solvente en la fase vapor aumentó al tener el solvente más volátil. Por ejemplo, al utilizar decalina se presentó la mayor cantidad en la fase vapor que en comparación al hexadecano y dodecano, a las mismas condiciones de operación (presión y temperatura). Además, el solvente cuya estructura es lineal (cómo es el caso del hexadecano, tetradecano y dodecano), se adsorbe fuertemente en comparación a los compuestos aromáticos [42],[43].

En la Figura 6.12 se presenta la relación de selectividades (S_{DDS}/S_{HID}), se observar que a bajas temperaturas se presentaron valores similares a los obtenidos con dodecano (menores a 1) (Figura 6.12). Cabe recordar que el 4,6-DMDBT sigue principalmente la ruta de HID, de acuerdo con Bataille et al. [11] y Kim et al. [45]. Otro punto importante a considerar, fue que al aumentar la presión de hidrógeno esta relación disminuyó por que se tiene una cantidad mayor de hidrógeno solubilizado. Se debe resaltar que al aumentar la temperatura la relación de selectividades S_{DDS}/S_{HID} también lo hace, de manera similar a lo reportado por Kim et al. [45].

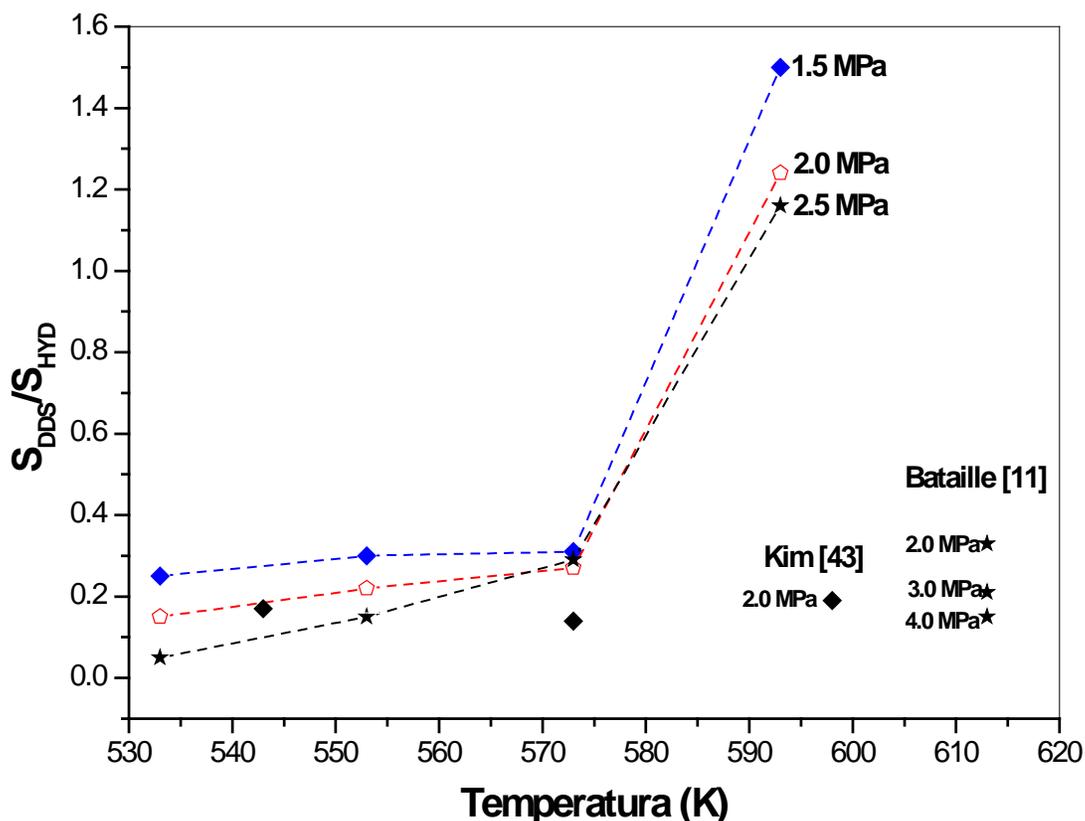


Figura 6.12.- Resultados experimentales de la relación S_{DDS}/S_{HID} de HDS del 4,6-DMDBT en función de la temperatura a diferentes presiones ($Q_G = 50$ ml/min, $Q_L = 0.3$ ml/min y $F_{DBT} = 6.48 \times 10^{-8}$ mol/lit) con decalina.

Se puede observar que al igual que en el caso de la HDS del 4,6-DMDBT con dodecano, la relación de selectividades $S_{\text{DDS}}/S_{\text{HID}}$ se incrementó de una manera acelerada en comparación a 573 K (Figura 6.6), pero en menor medida con decalina (Figura 6.12). Al utilizar dodecano esta relación presento un valor de 7.0 a 1.5 MPa, mientras que al utilizar decalina de 1.5. Este aumento puede ser debido a la transferencia de masa del hidrógeno solubilizado y por eso la ruta de hidrogenación disminuyó. Se podría decir, que al utilizar la decalina están inhibidos o utilizados los sitios disponibles para la ruta de DDS, que se favoreció al aumentar la temperatura con dodecano como solvente. Además, al analizar el equilibrio líquido-vapor con decalina se tiene una mayor cantidad en la fase vapor en comparación al dodecano (Figura 5.1). Además, al comparar los resultados obtenidos por Bataille et al. [11] quienes utilizaron decalina como solvente, estos datos concuerdan los resultados de la presente investigación.

6.3. Comparación del sistema hidrocarburo-hidrógeno en la HDS del 4,6-DMDBT

En el capítulo 5 se abordó el equilibrio termodinámico para los distintos sistemas utilizados en la presente investigación (hidrógeno-hidrocarburo). Este equilibrio influyó en la cantidad de hidrógeno solubilizado que repercute en la constante de Henry. Con base en la ecuación 2.20, el coeficiente global del lado del líquido que se puede ver como la resistencia total a la transferencia de masa en el lado del líquido, se ve afectado por la constante de Henry.

$$\frac{1}{(K_L a_L)_{\text{H}_2}} = \frac{1}{H_{\text{H}_2} (k_G a_G)_{\text{H}_2}} + \frac{1}{(k_L a_L)_{\text{H}_2}} \quad (2.20)$$

De la definición de la constante de Henry, se tiene que la concentración en el equilibrio se definió como: $C_{\text{H}_2,\text{L}}^* = \frac{C_{\text{H}_2,\text{L}}}{H_{\text{H}_2,\text{L}}}$. Se puede observar que a valores grandes de dicha constante, se tiene una menor solubilidad y puede influir en la cantidad disponible del hidrógeno solubilizado necesario para la reacción de HDS de moléculas azufradas. Se debe tomar en cuenta que la solubilidad del hidrógeno aumenta con el peso molecular del hidrocarburo (Figura 5.1). Dean y Tooke [117] realizaron un estudio experimental del equilibrio líquido-vapor con hidrógeno y varios hidrocarburos de diferentes pesos moleculares, estos autores encontraron que al aumentar el peso molecular del solvente la constante de equilibrio aumentó, de manera similar a lo reportado por Granados-Aguilar et al. [130]. Tomando en cuenta este trabajo, para la HDS del DBT con hexadecano como solvente y cuyo peso molecular fue de 226.45 g/mol, se presentó mayor solubilidad del hidrógeno con respecto al dodecano (170.43 g/mol) y éste, fue mayor con la decalina (138.25 g/mol) como solvente para la HDS del 4,6-DMDBT. Otra explicación con respecto a que la actividad fue mayor con dodecano en comparación a la decalina, fue que al aumentar el número de átomos de carbón se incrementó la solubilidad. Por ejemplo, con decalina ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) se presentó la menor actividad en comparación al dodecano ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$).

En la Tabla 6.9 se muestran los resultados de la constante de Henry con los sistemas hidrógeno-hidrocarburo para el caso de la HDS del 4,6-DMDBT (decalina y dodecano). Al cambiar de solvente la cantidad de hidrógeno solubilizado se modificó, ya que se aumentó la

constante de Henry, la solubilidad disminuyó. Por ejemplo, en el sistema hidrógeno-decalina se presentó un valor mayor a presiones bajas (1.5 MPa) y temperaturas bajas (533 K), esto nos da la pauta que influye el equilibrio termodinámico, pero también en la interfase G-L puede ser importante la transferencia de masa. Para el sistema hidrógeno-dodecano, la constante de Henry presentó valores menores en comparación con la decalina, en consecuencia una mayor solubilidad de hidrógeno en el solvente (necesario para llevar a cabo la reacción).

Tabla 6.9.- Constantes de Henry para los dos solventes obtenidas mediante un flash en Aspen Plus®.

Presión (MPa)	Temperatura (K)	$H_{H_2-decalina}$	$H_{H_2-dodecano}$
2.5	533	34.98	19.00
2.5	553	30.66	16.41
2.5	573	26.30	13.73
2.5	593	21.99	10.90
2.0	533	43.13	23.41
2.0	553	37.55	20.09
2.0	573	32.17	16.70
2.0	593	26.79	13.17
1.5	533	56.58	30.77
1.5	553	49.02	26.21
1.5	573	41.45	21.44
1.5	593	33.89	17.29

En la siguiente sección se muestran los resultados de la energía de activación para las reacciones realizadas en la presente investigación.

6.4. Energía de activación para la HDS del DBT y el 4,6-DMDBT

Con los valores de las constantes cinéticas para la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT, se calculó la energía de activación para las tres presiones utilizadas. Se realizó la comparación con trabajos reportados en la literatura con fase activa similar pero sin fósforo. Debido a que las investigaciones reportadas no se llevaron a cabo en las mismas condiciones de operación, no es fácil comparar la energía de activación de los alquil-DBT's con los de la literatura. Estos resultados solamente dan una idea de que tan lejos se encuentran los resultados en la presente investigación (Tabla 6.10). En la Tabla 6.10 se muestra el tipo de reactor, la presión utilizada, el solvente o la alimentación y la concentración utilizada (ya sea en partes por millón o en peso). Además, cabe mencionar que los últimos tres renglones fueron los obtenidos en la presente investigación con el catalizador NiMoP/Al₂O₃. Se puede observar que la energía de activación calculada en este trabajo para el DBT oscila entre 11-13 kcal/mol (1.5-2.5 MPa, respectivamente). Mientras que para el 4,6-DMDBT entre 17-18 kcal/mol (1.5-2.5 MPa, respectivamente) con dodecano como solvente, así para la decalina como solvente y 26-17 kcal/mol (1.5-2.5 MPa, respectivamente), valores menores a los reportados [129],[132]. De los

resultados de la HDS del 4,6-DMDBT se observa que se requiere una mayor energía de activación al utilizar la decalina como solvente, esto quiere decir que se tiene la limitación por la transferencia de masa al utilizar este solvente. Con base en estos resultados, se optaría por utilizar dodecano como solvente para obtener información cinética y probar catalizadores en condiciones de destilación reactiva. Cabe mencionar, que estas energías de activación fueron calculadas en un reactor de flujo al igual que en el presente trabajo. Se puede observar que al utilizar el catalizador NiMoP/Al₂O₃ la energía de activación fue menor a la obtenida con un catalizador del tipo NiMo/Al₂O₃ para el caso del DBT y del 4,6-DMDBT. El caso del reactor que se acerca a las dimensiones del utilizado en la presente investigación, corresponde al reportado por Altamirano [131] y se puede observar que la energía de activación fue similar al valor reportado en el presente trabajo.

Tabla 6.10.- Datos de energía de activación para la HDS del DBT y 4,6-DMDBT comparando los resultados con los reportados de la literatura.

Energía de activación (kcal/mol)							
Fase activa/ Al ₂ O ₃	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	Tipo de reactor	Presión (MPa)	Solvente o alimentación	Concentración ppm de S
NiMo [45]			12.6	Por lotes	2.04	decalina	1200
NiMo [129]	26.0		31.9	Flujo	4.84	decalina	100-400
NiW [129]	24.7		32.8	Flujo	4.84	decalina	100-400
Mo [129]	26.0		30.0	Flujo	4.84	decalina	100-400
CoMo [129]	25.0		31.0	Flujo	4.84	decalina	100-400
NiMo [131]	30 (fase gas)		18	Flujo	3.0	dodecano	300
NiMo [132]	28.7	36.1	53.0	Flujo	3.95	LGO	1318
NiMoP			17, 18 y 17	Flujo	1.5-2.5	dodecano	400
NiMoP			25, 25 y 17	Flujo	1.5-2.5	decalina	350
NiMoP	13, 12 y 11,			Flujo	1.5-2.5	hexadecano	540

Otro aspecto importante que se debe tomar en cuenta es que al aumentar la presión, la energía de activación disminuyó, debido a la disponibilidad del hidrógeno solubilizado en el hidrocarburo y necesario para llevar a cabo la reacción química. A partir de estos resultados, se puede observar que la velocidad de reacción depende fuertemente de la temperatura de acuerdo a Arrhenius y se comprueba con Berger et al [123].

6.5 Resumen del capítulo

En el presente capítulo se mostraron los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo matemático en el reactor de lecho escurrido para la HDS del 4,6-DMDBT en condiciones de DR.

En la sección 6.1 se abordaron los resultados de la reacción antes mencionada con dodecano como solvente, donde se consideraron varios puntos importantes entre ellos están; la transferencia de masa considerando algunos criterios de la literatura, la constante de velocidad en función de la temperatura para ver si presentaba un comportamiento del tipo Arrhenius y la relación de selectividades. Por su parte, en la sección 6.2 se realizó un análisis muy similar al caso del dodecano (sección 6.1), solamente que se cambió el solvente a decalina. Mostrando una menor actividad al utilizar este último solvente en la reacción.

En la sección 6.3 se realizó una comparación de los hidrocarburos utilizados para la HDS del 4,6-DMDBT en términos de la constante de equilibrio para el dodecano y decalina.

Por último, se consideraron los resultados de la energía de activación para las dos moléculas y los dos solventes utilizados en la presente investigación (DBT y 4,6-DMDBT).

CAPÍTULO 7

7. Conclusiones y contribución

Las conclusiones de la presente investigación se dividieron en dos partes:

1. Análisis cinético para la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno en ausencia y presencia de quinolina en un reactor de suspensión por lotes en condiciones de destilación reactiva.

- Con base en los resultados experimentales y de simulación, se corroboró que la principal molécula inhibidora por los sitios activos con un catalizador del tipo NiMoP/Al₂O₃ en la HDS del 4,6-DMDBT no fue la quinolina, sino sus principales productos de hidrogenación, DHQ y 1,4-THQ, debido a su mayor basicidad en comparación a la Q.
- La inhibición de las rutas de reacción de HDS del 4,6-DMDBT se asoció con la alta reactividad de algunas moléculas nitrogenadas que compiten por los mismos sitios catalíticos disponibles a bajas concentraciones de nitrógeno (25 ppm de N).
- Se obtuvo una expresión del tipo Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson que considera dos tipos de sitios activos, uno para el hidrógeno, ácido sulfhídrico y amoníaco y otro para los compuestos orgánicos, presentando un buen ajuste con los datos experimentales.
- Con la expresión del tipo Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson se cuantificaron los efectos de adsorción en las reacciones en competencia HDS del 4,6-DMDBT y la HDN de la Q. Ésta, se puede utilizar en un reactor de lecho escurrido minimizando las resistencias a la transferencia de masa.

2. Estudio de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno en el micro-reactor de lecho escurrido en estado estacionario.

- La dispersión axial en el micro-RLE se minimizó debido a que se diluyó el catalizador con un material inerte (SiC) para tener un mejor contacto de los reactivos, esto se corroboró mediante la simulación de ambos modelos.
- Los valores de las fracciones del hidrógeno en función de la posición adimensional del reactor fueron cercanas a la unidad, esto significa que el hidrógeno siempre se encontró en exceso en la fase gas.
- Un modelo adimensional del reactor de lecho escurrido, se puede escalar a planta piloto y en condiciones de una columna de DR (2.5 MPa y 533-593 K) sin limitaciones por transferencia de masa para la HDS de moléculas refractarias.

- En este estudio se muestra que un reactor de tres fases semi-automatizado en co-corriente, puede ser utilizado para la evaluación de catalizadores en condiciones de una columna de DR para reacciones de hidrot ratamiento. Además, se puede utilizar para otro tipo de reacciones donde se pueden estimar parámetros cinéticos como, el orden de reacción, constantes cinéticas y energías de activación para la evaluación de nuevos materiales.

7.1. Contribución

En este trabajo de investigación, se tiene dos puntos relevantes para el caso de las reacciones de HDS y HDN:

1.- La obtención de una cinética de reacción del tipo LHHW en régimen químico, se puede realizar para tratar de entender mejor las condiciones de destilación reactiva para reacciones de moléculas refractarias como: 4,6-DMDBT o DBT.

2.- En un micro-reactor de lecho escurrido para la reacción de HDS, se minimizó la resistencia a la transferencia de masa, principalmente en la interfase G-L y se trabajó con pequeñas desviaciones del flujo tapón, debido a la dilución del lecho catalítico. Lo anterior en condiciones de operación representativas de una columna de destilación reactiva. Con este reactor, se aportará conocimiento fundamental experimental para el desarrollo de catalizadores en condiciones de DR.

7.2. Trabajo a futuro

Con base en lo antes expuesto en la presente tesis se encontró la metodología tanto experimental como teórica, para obtener una expresión cinética del tipo LHHW en la reacción de HDS y en competencia con la reacción de HDN. Con esta metodología se pueden realizar varias investigaciones referentes a la reacción de HDS de moléculas refractarias:

1. Obtener una expresión cinética en condiciones cercanas a la DR en un micro-RLE, minimizando la resistencia a la transferencia de masa. Esto servirá para el escalamiento del micro-RLE para nivel planta piloto.
2. Por último, se puede optar por la preparación de catalizadores aplicados para la HDS de moléculas refractarias y en competencia con reacciones que inhiban en condiciones de la columna de DR.

Referencias

- [1]. EPA, Mayo 2006, <http://epa.gov/otaq/regs/fuels/diesel/420f06040.pdf>.
- [2]. <http://www.dieselnets.com/standards/eu/ld.php>.
- [3]. PEMEX refinera, <http://www.ref.pemex.com/octanaje/o53/frm.htm>, (2004).
- [4]. Stanislaus, A., Marafi, A. and Rana, M., S., *Catal.Today*, **153** (2010) 1.
- [5]. Girgis, M. J. and Gates, B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 2021.
- [6]. Song, C., *Catal. Today*, **86** (2003) 211.
- [7]. Song, C. and Ma X., *Applied Catal. B: Environmental*, **41** (2003) 207.
- [8]. Xiaoling, M., Kinya, S. and Isao, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** (1994) 218.
- [9]. Girgis, M. J., "Reaction networks, kinetics, and inhibitions in the hydroprocessing of simulated heavy coal liquids", tesis doctoral, Universidad de Delaware (1988).
- [10]. Shafi, R. and Hutchings, G. J., *Catal. Today*, **59** (2000) 423.
- [11]. Bataille, F., Lemberon, J., Michaud, P., Perot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M. and Kastelan S., *J. Catal.*, **191** (2000) 409.
- [12]. Vasudevan, P. T. and Fierro, J G., "A review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38** (2) (1996) 162.
- [13]. Ito, E. and Rob van Veen J. A., *Catal.Today*, **116** (2006) 446.
- [14]. Babich, V. I. and Mouljin, J. A., *Fuel*, **82** (2003) 607.
- [15]. Pérez-Cisneros, E., Gani, R. and Michelsen, M. L., *Chem. Eng. Science*, **52** (1997) 597.
- [16]. Pérez-Cisneros, E., Granados-Aguilar, S., Huitzil-Melendez, P. and Viveros-García, T., *Proceedings ESCAPE-12*, **10** (2002) 301-306.
- [17]. González Villalba H., E., "Estudio básico del uso de la tecnología de destilación reactiva en la hidrodesulfuración profunda del diesel", tesis de maestría, UAM-I, (2004).
- [18]. Viveros-García, T., Ochoa-Tapia, J. A., Lobo-Oehmichen, R., De los Reyes-Heredia, J. A. and Cisneros, E. S., *Chem. Eng. J.*, **106** (2005) 119.
- [19]. Cárdenas-Guerra, J. C., López-Arenas, T., Lobo-Oehmichen, R. and Cisneros, E. S., *Computers Chem. Eng.*, **34** (2010) 196.
- [20]. Rawlings, J. B. and Ekerdt, J. G., "Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals" Nob Hill Publishing, 2002.
- [21]. Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A., "Chemistry of Catalytic Process", Mc Graw Hill: New York, 1979.
- [22]. Hulloa, M., Nag, N. K., Sapre, A. V.; Broderick, D. H. and Gates, B. C. *AIChE J.*, **24** (1978) 1015.
- [23]. Egorova, M. and Prins, R., *J. Catal.*, **225** (2004) 417.
- [24]. Froment G. F., *Catal. Today*, **98** (2004) 43.
- [25]. Topsøe, H., Clausen, B. S. and Massoth, F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Volume,**11**, (1996).
- [26]. Chapter 2 Conventional refining processes *Studies in Surface Science and Catalysis*, **164** (2007) 9.
- [27]. Shimada, H. *Catal. Today*, **86** (2003) 17.

- [28]. Sun, M., Adjaye, J. and Nelson, A. E., *Applied Catal. A: General*, **263** (2004) 131.
- [29]. Topsoe, H., Hinneman, B., Norskov, J. K., Lauritsen, J. V., Besenbacher F., Hansen, P. L., Hyotf, G., Egeber, R. G. and Knudsen, K. G. *Catal. Today*, **107-108** (2005) 12.
- [30]. Furimsky, E., *Applied Catal. A: General*, **171** (1998) 177.
- [31]. Chianelli, R. R. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26** (1996) 361.
- [32]. Bej, K. S., Maity, S. S. and Turaga T. U., *Energy & Fuels*, **18** (5) (2004) 1227.
- [33]. Rabarihoela-Rakotovao, V., Brunet, S., Berhault, G., Perot, G. and Diehl, F., *Appl. Catal. A General*, **267** (2004) 17.
- [34]. Egorova, M. and Prins, R., *J. Catal.*, **224** (2004) 278.
- [35]. Richard, F., Boita, T. and Perot, G., *Applied Catal. A: General*, **320** (2007) 69.
- [36]. Wang, H. and Prins, R., *J. Catal.*, **258** (2008) 153.
- [37]. Van Parijs, I. A. and Froment, G. F., *Ind. Eng. Chem. Res. Desv.*, **25** (1986) 431.
- [38]. Vanrysselberghe, V. and Froment, G. F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 3311.
- [39]. Vanrysselberghe, V., Le Gall, R. and Froment, G. F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37** (1998) 1235.
- [40]. Alvarado-Perea L., Galindo-Esquivel I. R., Pérez-Cisneros E. S., de los Reyes Heredia J. A. and Viveros T., *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, **3** (2005) Article 27.
- [41]. García-Martínez J. C., “*Efecto de la quinolina, fluoreno y el solvente en la HDS del 4,6-DMDBT con un catalizador comercial del tipo NiMoP/Al₂O₃*” tesis de maestría, UAM-I, (2006).
- [42]. Ishihara, A. and Kabe, T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993) 753.
- [43]. Ishihara, A. Itoh, T., Nomura, M., Qi P. and Kabe, T., *J. Catal.*, **140** (1993) 184.
- [44]. Korsten, H. and Hoffman, U., *AIChE. J.*, **42** (1996) 1350.
- [45]. Kim, J. H., Ma, X., Song, C., Lee, Y-K. and Oyama Ted., *Energy & Fuels*, **19** (2)(2005) 353.
- [46]. Froment G. F. and Bischof K. B., “*Chemical Reactor Analysis and Design*” John Wiley & Sons, 1979.
- [47]. Kim S.C., Simons J. and Massoth F. E., *J. Catal.*, **212** (2002) 201.
- [48]. Morrison R. T. y Boyd R. T., “*Química Orgánica*”, quinta edición, Pearson Educación.
- [49]. Mathur, K. N., Sarbak, Z., Islam, N., Kwart, H and Katzer, J. R. “*Kinetics and mechanism of catalytic hydroprocessing of components of coal-derived liquids: Tenth and eleventh quarterly reports for the period august 16, 1981 to February 15, 1982*”; Prepared for office of fossil energy, Department of energy, Washington, D. C. 1982a.
- [50]. Bhinde, M. V. “*Quinoline hydrodenitrogenation kinetics and reaction inhibition*” Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, 1979.
- [51]. Cochet F. J. and Satterfield C. N., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20** (1981), 49.
- [52]. Satterfield C. N. and Cochet F. J., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20** (1981), 53.
- [53]. Satterfield C. N. and Gültekin S., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20** (1981), 62.
- [54]. Satterfield C. N. and Yang, S.H. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23** (1984) 11.
- [55]. Prins R., *Advances in Catal.* Volume, **50**, 399-464.
- [56]. La Vopa V. and Satterfield C. N., *J. Catal.*, **110** (1988) 375.

- [57]. Laredo S. G. C., De los Reyes H. J. A., Cano J. L. and Castillo J. J., M., *Appl. Cat. A General*, **207** (2001) 103.
- [58]. Egorova M. and Prins R., *J. Catal.*, **225** (2004) 417.
- [59]. Kwak C., Lee J. J., Sang Bae J. S. & Moon S. H., *Appl. Cat. B Env.*, **35** (2001), 59.
- [60]. Koltai T., Macaud M., Guevara A., Shultz E., Lemaire M., Bacaud R. & Vrinat M., *Appl. Cat. A Gen.*, **231** (2002) 253.
- [61]. Laredo G. C., Altamirano E., De los Reyes H. J. A., *Appl. Cat. A Gen.*, **243** (2003) 207.
- [62]. García-Martínez J. C., Castillo-Araiza C. O., De los Reyes Heredia J. A., Trejo E., Montesinos A., *Chemical Engineering J.*, **210** (2012) 53.
- [63]. Turaga U. T., Ma X. and Song C., *Catal. Today*, **86** (2003) 265.
- [64]. Egorova M. and Prins R., *J. Catal.*, **224** (2004, 278).
- [65]. Hidalgo-Vivas, A. and Towler, G. P., Presentado en el congreso anual AIChE, noviembre, 1998.
- [66]. <http://www.ab.se/>.
- [67]. Hearn, D. and Putman, H. M., US Pat. No. 5,779,883 (1998).
- [68]. Taylor, R. and Krishna, R., *Chem. Eng. Science*, **55** (2000) 5183.
- [69]. Krishna, R., *Chem. Eng. Science*, **57** (2002), 1491.
- [70]. Levenspiel, O., “*Ingeniería de las reacciones químicas*” LIMUSA WILEY, tercera Edición, 2004.
- [71]. Alvarado-Perea, L., “*Efecto del disolvente y las condiciones de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT sobre NiMoP/Al₂O₃*”, tesis de maestría, UAM-I, (2006).
- [72]. http://www.pemex.com/productos/petroleo_crudo/Paginas/default.aspx#UkDOYX-59-w
- [73]. Schulz, H., Bohringer, W., Waller, P. and Ousmanov, F., *Catal. Today*, **49** (1999) 87.
- [74]. Reinhoudt, H. R., Boons, C. H. M., van Langeveld, A. D. Can Veen, J. A. R., Sie, S. T. and Mouljin, J. A. *Applied Catal. A: General*, **207** (2001) 25.
- [75]. Satterfield, C. N., *AIChE J.*, **21** (1975) 209.
- [76]. Bej, S. K., *Energy & Fuels*, **16** (2002) 774.
- [77]. Shah, Y. T., “*Gas-Liquid-Solid Reactor Design*” McGraw-Hill, (1979).
- [78]. Sebastian, H. M., Simick, J. J., Lin, H-M. and Chao, K-W., *J. Chem. Eng. Data*, **25** (1983) 66.
- [79]. Ho T. C., *Catal. Today*, **98** (2004) 3.
- [80]. Satterfield, C. N., Pelosof, A. A. and Sherwood, T. K., *AIChE J.*, **15** (1969) 226.
- [81]. Mills P. L., and Chaudhari R. V., *Catal. Today*, **37** (1997) 367.
- [82]. Tadepalli S., Halder R., Lawal A., *Chem. Eng. Science*, **62** (2007) 2663.
- [83]. Gianetto, A. and Specchia, V., *Chem. Eng. Science*, **47** (1992) 3197.
- [84]. Mederos, F. S., Ancheyta, J. and Chen, J., *Applied Catal. A: General*, **355** (2009) 1.
- [85]. Henry, H. C. and Gilbert, J. B., *Ind. Eng. Chem. Res. Develop.*, **12** (1973) 328-334.
- [86]. Sie S. T. *AIChE Journal*, **42** (12) (1996) 3498.
- [87]. Perego, C. and Peratello, S. *Catal. Today*, **52** (1999) 133.
- [88]. Bellos, P. D. and Papayannakos, N. G., *Catal. Today*, **79-80** (2003) 349.
- [89]. Letourneur D., Vrinat M. and Bacaud R., *Studies in Surface and catalysis*, **106** (1997) 491.

- [90]. Letourneur, D., Bacaud R., Vrinat, M., Scheweich, D. and Pitault, I., *Ind. Eng. Chem, Res.*, **37** (1998) 2662.
- [91]. Guevara, A., Bacaud, R. and Vrinat, M., *Applied Catal. A: General*, **253** (2003) 515.
- [92]. Bej, S. K., Dabral, R. P., Gupta, P. C., Mittal, K. K., Sen, G. S., Kapoor, V. K., and Dalai, A. K. *Energy & Fuels*, **14**(2000) 701.
- [93]. Bej, S. K., Dalai, A. K. and Maity, S. K. *Catal. Today*, **64** (2001) 333.
- [94]. Kallinikos, L. E. and Papayannakos, N. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46** (2007) 5531.
- [95]. Sertic-Bionda, K., Gomzi, Z. and Saric, T., *Chemical Eng. J.*, **106** (2005) 105.
- [96]. Yamada, H., Naruse, T. and Goto, S., *Catal. Today*, **64** (2000) 333.
- [97]. Dudokovic, M. P., Larachi, F. & Mills, P. L., *Catal. Rev.*, **44** (2002) 123.
- [98]. Iliuta, I., Ring Z. and Larachi, F., *Chem. Eng. Science*, **61** (2006) 1321.
- [99]. Schmidt, L. D., “*The engineering of Chemical Reactors*”, Oxford University Press, 1999.
- [100]. Fogler, H. S. “*Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*”, Prentice Hall, Tercera edición, 2001.
- [101]. Lange, R., Schubert, M., Dietrich, W. and Grunewald, M., *Chem. Eng. Science*, **5(9)** (2004) 5355.
- [102]. Goto, S. and Smith, J. M., *AIChE J.*, **21** (1975) 706.
- [103]. Vrinat M. L., *Appl. Catal.*, **6** (1983) 137.
- [104]. Houalla M., Broderick D. H., Sapre A. V., Nag N. K., de Beer V. H. J., Gates B. C., Kwart H., *J. Catal.*, **61** (1980) 523.
- [105]. Jiménez F., Kafarov V., Nuñez M., *Chem. Eng. J.*, **134** (2007) 200.
- [106]. Froment G.F., *Appl. Catal.*, **22** (1986) 3.
- [107]. Smith, J. M., “*Ingeniería de la Cinética Química*”, CECSA, Décima primera reimpresión, 1998.
- [108]. Ancheyta, J., “*Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining*”, Editorial John Wiley and Sons, Inc., 2012.
- [109]. Moysan, J. M., Huron, M. J., Paradowski, H., and Vidal, J., *Chem. Eng. Sci.*, **38 (7)** (1983) 1085.
- [110]. Dean, M. R. and Tooke, J. W., *Ind. Eng. Chem.*, **38** (1946) 389.
- [111]. DeMaria, F., Longfield J. E. and Butler G. *Ind. Eng. Chem.*, **53** (4) (1961) 259.
- [112]. Montesinos Castellanos, A., *Tesis de doctorado*, (2007) UAM-I.
- [113]. Marroquin G., Ancheyta J. and Esteban C., *Catal. Today*, **104** (2005), 70.
- [114]. Laredo G. C, Montesinos A., De los Reyes H. J. A., *Appl. Cat. A Gen.*, **265** (2004) 171.
- [115]. Calais C., Lacroix M., Geanet C. and Bresse M., *J. Catal.*, **144** (1993) 160.
- [116]. Pitault, I., Fongarland, P. Mitrovic, M., Ronze, D. and Forissier M., *Catal. Today*, **98** (2004) 31.
- [117]. Kooyman, P. J. and Rob van Veen, J. A., *Catal. Today*, **130** (2008) 135.
- [118]. Vrinat, M. Bacaud, R. Laurenti, D. Cattenot, M. Escalona, N. and Gamez, S., *Catal. Today*, **107-108** (2005) 570.
- [119]. Chen, J., Wang, N., Mederos, F. and Ancheyta J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (2009) 1096.
- [120]. Nelson N., and Levy R. B., *J. Catal.*, **58** (1979) 485.

- [121]. Gutierrez O. Y., Hrabar A., Hein J., Yu H., Han J., and Lercher J. A., *J. Catal.*, **295** (2012) 155.
- [122]. Hrabar A., Hein J., Gutierrez O. Y., and Lercher J. A., *J. Catal.*, **281** (2011) 325.
- [123]. Berger, R. J., Stitt, E. H., Marin, G. B., Kapteijn, F. and Moulijn, J. A., Chemical reaction kinetics in practice, **5** (1) (2001) Catech.
- [124]. Dean, M., R., and Tooke, J., W., *Ind. Eng. Chem.*, **38** (1946) 389.
- [125]. Harrison, R. H., Scheppele, S. E., Sturm, Jr., G: P. and Grizzle P. L., *J. Chem. Eng. Data*, **30** (1980) 183.
- [126]. Guo, J. and Al-Dahhan M., *Chem. Eng. Sci.*, **59** (2004) 2023.
- [127]. Wu, Q., Xijun, H., Yue, P., L., Feng, J., Chen, X., Zhang, H., and Qiao S., *Separation and Purification Technology*, **67** (2009) 158.
- [128]. Contreras-Valdez Z., Mogica Betancourt J. C., Alvarez-Hernández A. and Guevara-Lara A., *Fuel*, **106** (2013) 513.
- [129]. Kabe, T., Aoyama Y., Wang, D., Ishihara, A., Qian, W., Hosoya, M. and Zhang, Q. *Applied Catal. A: General*, **209** (2001) 237.
- [130]. Granados-Aguilar, A. S., Viveros-García, T. and Pérez-Cisneros, E., *Chem. Eng. J.*, **143** (2009) 210.
- [131]. Altamirano, S. E., *Tesis de doctorado*, (2006) UAM-I.
- [132]. Steiner, P & Blekkan, E. A., *Fuel Processing Technology*, **79** (2002) 1.
- [133]. Sandler, I. Stanley, "Chemical and Engineering Thermodynamics", Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. pp 238, 239 y 409.
- [134]. Smith, J. M. Van Ness, H. C. y Abbott, M. M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Sixth Edition, 2001.

Apéndice A. Análisis de reactivos y productos por cromatografía de gases

El análisis de los productos en las reacciones de HDS, HDA y HDN se realizó mediante un cromatógrafo Perkin Elmer autosystem XL GC, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y columna capilar Alltech Econo-cap EC-5 (5 % fenilmetilsilicón y 95 % metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25mm x 0.25 mm.

Las condiciones de análisis fueron:

- Nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 33.3 ml/ min. y presión de 12.1 psi.
- Inyector a 290 °C.
- Detector de FID a 290 °C. Flama de Hidrógeno (flujo de 45.5 ml/ min.) y aire (flujo de 475 ml/min.).
- Tiempo de corrida de 15.3 min. para HDS.

Mediante este equipo se calculó el cambio de la concentración, ya sea la disminución para el reactivo o el aumento para el producto. En primer lugar se va a dar la definición de conversión:

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{\text{moles consumidas}}{\text{moles iniciales}} \quad (\text{A.1})$$

Y el rendimiento fraccional se define de la siguiente manera

$$R_i = \frac{N_i}{N_{A0}} = \frac{\text{moles producidas de } i}{\text{moles iniciales del reactivo A}} \quad (\text{A.2})$$

Para el cálculo de la conversión se hizo uso del coeficiente de partición, el cual consiste en utilizar las áreas brutas (áreas obtenidas directamente de los cromatogramas) y multiplicar estas por este coeficiente y así obtener las áreas corregidas para el reactivo y productos.

También se sabe que las moles iniciales son igual a:

$$N_{A0} = N_A + \sum N_i \quad (\text{A.3})$$

Donde:

$$\sum N_i = \text{Sumatoria de los productos}$$

Sustituyendo la ecuación A.3 en la ecuación A.1 y realizando simplificaciones, se tiene la siguiente expresión:

$$x_A = \frac{\sum N_i}{N_A + \sum N_i} \quad (\text{A.4})$$

Donde esta relación entre moles puede establecerse de manera análoga con las áreas corregidas $N_i \cong A_i$.

De la definición de conversión en términos de áreas corregidas queda definida de la siguiente manera:

$$x_A = \frac{\sum A_i (\text{Productos})}{A_A + \sum A_i (\text{Productos})} \quad (\text{A.5})$$

Y para un producto i se define la siguiente expresión en función de las áreas corregidas:

$$x_i = \frac{A_i}{A_A + \sum A_i (\text{Productos})} \quad (\text{A.6})$$

Donde:

A_A = Área corregida del reactivo A.

A_i = Área corregida de i.

Tomando en cuenta la velocidad expresada por unidad de volumen se tienen algunas definiciones de velocidades de reacción en diferentes unidades (Levenspiel [70]) para cambiar las unidades de la expresión de velocidad de reacción expresada por masa de catalizador.

Velocidad de reacción expresada por volumen de reacción:

$$-\mathfrak{R}'_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A reaccionados}}{\text{Volumen} * \text{tiempo}} \quad (\text{A.7})$$

Velocidad de reacción expresada por masa de catalizador:

$$-\mathfrak{R}_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{moles de A reaccionados}}{\text{moles de sólido} * \text{tiempo}} \quad (\text{A.8})$$

Se tiene que

$$\frac{\text{moles de A reaccionados}}{\text{tiempo}} = -V \mathfrak{R}'_A = -W \mathfrak{R}_A \quad (\text{A.9})$$

A partir de esta definición se puede pasar de unidades de mol/lit s a mol/kg cat s con la siguiente ecuación:

$$(-\mathfrak{R}_A) = \frac{V}{W} (-\mathfrak{R}'_A) \quad (\text{A.10})$$

Con esta expresión se puede realizar el cambio de unidades también para la constante cinética, expresadas por volumen de solvente o por masa de catalizador.

A continuación se muestran los cromatogramas para las muestras de la HDS del 4,6-DMDBT sin N en la última muestra (480 min.) ya que se pueden observar todos los productos que se obtienen con los dos solventes utilizados en este trabajo.

En primer lugar se muestran los resultados de los cromatogramas de la HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano y sus tiempos de residencia.

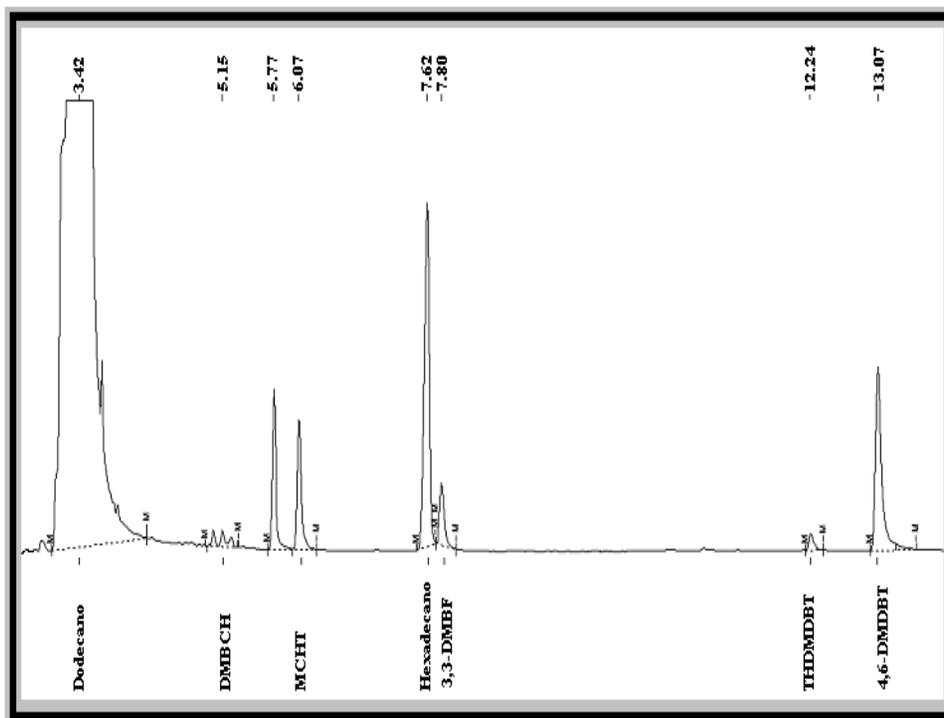


Figura A.1.- Cromatograma de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con dodecano.

En la figura A.2 se muestran los datos de los cromatogramas que se obtuvieron con el tetradecano como solvente y sus tiempos de retención.

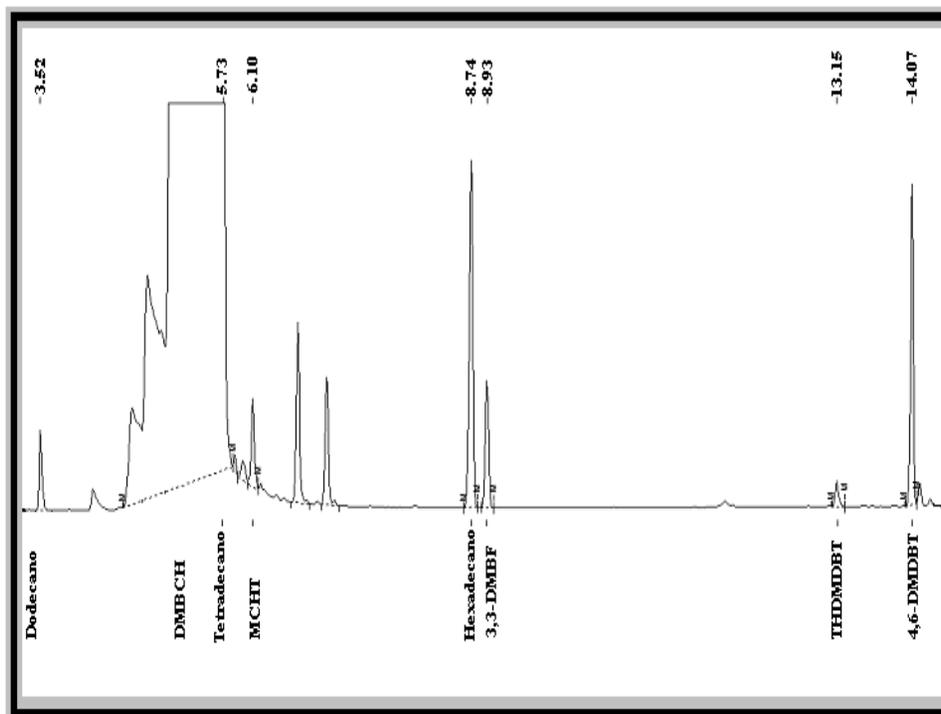


Figura A.2.- Cromatograma en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano como solvente.

Apéndice B. Solubilidad del hidrógeno en el sistema utilizado experimental

En la literatura, frecuentemente se asume que el H₂ solubilizado se encuentre en gran exceso aunque no se muestran las bases de estas afirmaciones. Por lo tanto, este aspecto será abordado en esta sección. En primer lugar, los trabajos encontrados en la literatura presentan cálculos para reactores similares al usado en este trabajo. Por consiguiente, fue necesario realizar los cálculos termodinámicos para cuantificar la cantidad de H₂ solubilizado al equilibrio en los solventes utilizados, tomando en cuenta solamente el solvente y el H₂ [133]. El algoritmo de estimación fue el siguiente:

En primer lugar se realizó el cálculo de equilibrio líquido-vapor mediante el programa Aspen Plus considerando un tanque flash, donde el H₂ y el solvente son las especies analizadas (dodecano o tetradecano). Se utilizó la ecuación de estado de Peng Robinson (P-R) que es la más adecuada a presiones altas:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (\text{B.1})$$

Donde a y b son parámetros utilizados para mezclas. Estos parámetros se evaluarán a partir de las siguientes definiciones:

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \alpha(T) \quad (\text{B.2})$$

$$b = 0.0778 \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{B.3})$$

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \quad (\text{B.4})$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (\text{B.5})$$

Donde:

a, b son constantes calculadas para la ecuación (B.1).

R = Constante de los gases ideales (atm lt/mol K).

T_c = Temperatura crítica (K).

P_c = Presión crítica (atm).

α = Factor que depende de κ, de la temperatura y de la temperatura crítica (adimensional).

ω = Factor acéntrico (adimensional).

κ = Factor que depende del factor acéntrico (adimensional).

T = Temperatura de operación (K).

Con los datos de equilibrio para ambos solventes, se realiza el cálculo continuando con la ecuación de estado de P-R y con la regla de mezclado que en las siguientes ecuaciones se muestran sus definiciones:

$$a_m = \sum_{j=1}^{\xi} \sum_{i=1}^{\xi} y_i y_j a_{ij} \quad (\text{B.6})$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{\zeta} y_i b_i \quad (\text{B.7})$$

Donde:

a_{ij} y b_i = Parámetros para el componente puro i

ζ = Número de componentes

Y la combinación de la regla se calcula con la siguiente ecuación;

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (\text{B.8})$$

Que con la solución de estas ecuaciones y se sustituye en las ecuaciones anteriores.

Ahora lo que prosigue es realizar el cálculo de la ecuación de P-R para $Z = PV/RT$ y es la siguiente:

$$Z^3 - (1-B) Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{B.9})$$

Donde:

$$A = \frac{a_m P}{R T} \quad \text{y} \quad B = \frac{b_m P}{R T} \quad (\text{B.10 a y b})$$

Después se realiza el cálculo de las presiones parciales para el cálculo del volumen de reacción, continuando con iteraciones para la obtención del volumen del solvente de reacción. Se calcularon las moles del solvente líquido, las moles de H₂ en la fase gas y por último las moles de H₂ en la fase líquida.

Para el cálculo de las fracciones se consideró un flash no reactivo con una composición global representada por las fracciones mol z_i a la entrada. Sea L las moles del líquido con fracciones mol x_i y sea V las moles del vapor con fracciones mol y_i , considerando un mol a la entrada. El balance de materia esta dado por [134]:

$$L + V = 1 \quad (\text{B 11})$$

$$x_i L + y_i V = z_i \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{B 12})$$

Combinando las ecuaciones anteriores, se tiene:

$$x_i (L - V) + y_i V = z_i \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{B 13})$$

Sustituyendo $x_i = y_i / K_i$, y resolviendo para y_i se produce la siguiente ecuación:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{B 14})$$

Puesto que $\sum_i y_i = 1$ la ecuación anterior se puede sumar en todas las especies, y queda:

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} = 1 \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{B 14})$$

El paso inicial para resolver un flash P, T es encontrar el valor de V el cual satisface la ecuación anterior.

Apéndice C. Solución para las ecuaciones diferenciales mediante el método de diferencias finitas

Discretización de ecuaciones utilizadas en el capítulo 3.

Las ecuaciones diferenciales considerando la dispersión axial y las tres ecuaciones y la discretización hacia atrás la primera derivada en las 2ª y 3ª ecuación. Para el hidrógeno (A) en la fase gas se tiene:

$$\frac{d y_{H_2}}{d z^*} + \psi y_{H_2} = \lambda x_{H_2} \Rightarrow \frac{y_{A,i-1} - y_{A,i}}{-\Delta z^*} + \psi y_{A,i} = \lambda x_{A,i} \quad (C.1)$$

$$z^* = 1 \quad \text{at} \quad y_A = 0 \quad (C.2)$$

Multiplicando por $-\Delta z^*$ la ecuación anterior

$$y_{A,i-1} - y_{A,i} + \psi y_{A,i} (-\Delta z^*) = \lambda x_{A,i} (-\Delta z^*) \Rightarrow y_{A,i-1} - (1 + \psi \Delta z^*) y_{A,i} = -\lambda x_{A,i} \Delta z^* \quad (C.3)$$

La ecuación algebraica a resolver es la siguiente con las condiciones de frontera

$$\begin{aligned} y_{A,i-1} + \left\{ -(1 + \psi \Delta z^*) \right\} y_{A,i} + 0 y_{A,i+1} &= -\lambda \Delta z^* x_{A,i} \quad 2 \leq i \leq N \\ y_A &= 0 \quad \text{at} \quad i = 1 \end{aligned}$$

Por su parte, la ecuación para el hidrógeno (A) en la fase líquida, se tiene:

$$\frac{d^2 x_{H_2}}{d z^{*2}} - Pe_L \frac{d x_{H_2}}{d z^*} - \beta x_{H_2} = -\zeta y_{H_2} \Rightarrow \begin{aligned} z^* = 0 & \quad \text{at} \quad x_A = 0 \\ z^* = 1 & \quad \text{at} \quad \frac{d x_A}{d z^*} = 0 \end{aligned} \quad (C.4)$$

$$\frac{x_{A,i+1} - 2x_{A,i} + x_{A,i-1}}{\Delta z^{*2}} - Pe_L \left[\frac{x_{A,i+1} - x_{A,i}}{\Delta z^*} \right] - \beta x_{A,i} = -\zeta y_{A,i} \quad (C.5)$$

Multiplicando la ecuación anterior por Δz^{*2} .

$$x_{A,i+1} - 2x_{A,i} + x_{A,i-1} - (\Delta z^{*2}) Pe_L \left[\frac{x_{A,i+1} - x_{A,i}}{\Delta z^*} \right] - (\Delta z^{*2}) \beta x_{A,i} = -(\Delta z^{*2}) \zeta y_{A,i} \quad (C.6)$$

$$x_{A,i+1} - 2x_{A,i} + x_{A,i-1} - \Delta z^* Pe_L x_{A,i+1} + \Delta z^* Pe_L x_{A,i} - \Delta z^{*2} \beta x_{A,i} = -\Delta z^{*2} \zeta y_{A,i} \quad (C.7)$$

Simplificando la ecuación anterior, se tiene:

$$x_{A,i-1} + (\Delta z^* \{Pe_L - \Delta z^* \beta\} - 2) x_{A,i} + (1 - \Delta z^* Pe_L) x_{A,i+1} = -\Delta z^{*2} \zeta y_{A,i} \quad (C.8)$$

Las ecuaciones a resolver son las siguientes con las condiciones de frontera en forma de nodos son:

$$\begin{aligned} x_A &= 0 & \text{en} & \quad i = 0 \\ x_{A,i-1} + (\Delta z^* \{Pe_L - \Delta z^* \beta\} - 2) x_{A,i} + (1 - \Delta z^* Pe_L) x_{A,i+1} &= -\Delta z^{*2} \zeta y_{A,i} & 2 \leq i \leq N-1 \\ x_{A,N-1} - x_{A,N} &= 0 & \text{en} & \quad i = N \end{aligned}$$

La ecuación para La molécula azufrada (DBT o 4,6-DMDBT) (B) es la siguiente

$$\frac{d^2 x_{4,6-DMDBT}}{dz^{*2}} - Pe_L \frac{dx_{4,6-DMDBT}}{dz^*} = \Omega y_{H_2} \quad \Rightarrow \quad \begin{array}{ll} z^* = 0 & \text{en } x_B = 1 \\ z^* = 1 & \text{en } \frac{dx_B}{dz^*} = 0 \end{array} \quad (C.9)$$

$$\frac{x_{B,i+1} - 2x_{B,i} + x_{B,i-1}}{\Delta z^{*2}} - Pe_L \left[\frac{x_{B,i+1} - x_{B,i}}{\Delta z^*} \right] = \Omega x_{A,i} \quad (C.10)$$

Multiplicando la ecuación anterior se multiplica por Δz^{*2} .

$$x_{B,i+1} - 2x_{B,i} + x_{B,i-1} - (\Delta z^{*2}) Pe_L \left[\frac{x_{B,i+1} - x_{B,i}}{\Delta z^*} \right] = (\Delta z^{*2}) \Omega x_{A,i} \quad (C.11)$$

$$x_{B,i+1} - 2x_{B,i} + x_{B,i-1} - \Delta z^* Pe_L x_{B,i+1} + \Delta z^* Pe_L x_{B,i} = (\Delta z^{*2}) \Omega x_{A,i} \quad (C.12)$$

Simplificando la ecuación anterior, se tiene:

$$x_{B,i-1} + (\Delta z^* Pe_L - 2)x_{B,i} + (1 - \Delta z^* Pe_L)x_{B,i+1} = \Delta z^{*2} \Omega x_{A,i} \quad (C.13)$$

La ecuación a resolver es la siguiente con las condiciones de frontera:

$$\begin{array}{ll} x_B = 1 & \text{en } i = 0 \\ x_{B,i-1} + (\Delta z^* Pe_L - 2)x_{B,i} + (1 - \Delta z^* Pe_L)x_{B,i+1} = \Delta z^{*2} \Omega x_{A,i} & 2 \leq i \leq N-1 \\ x_{B,N-1} - x_{B,N} = 0 & \text{en } i = N \end{array}$$

Estas fueron las ecuaciones utilizadas en el programa de Matlab para simulación del reactor de lecho escurrido.

Apéndice D. Medición de distribución de tiempos de residencia

En este apéndice se muestra la gráfica de las edades contra el tiempo que sirvieron para la obtención del número de Peclet. Este parámetro fue utilizado para la simulación del modelo de dispersión axial.

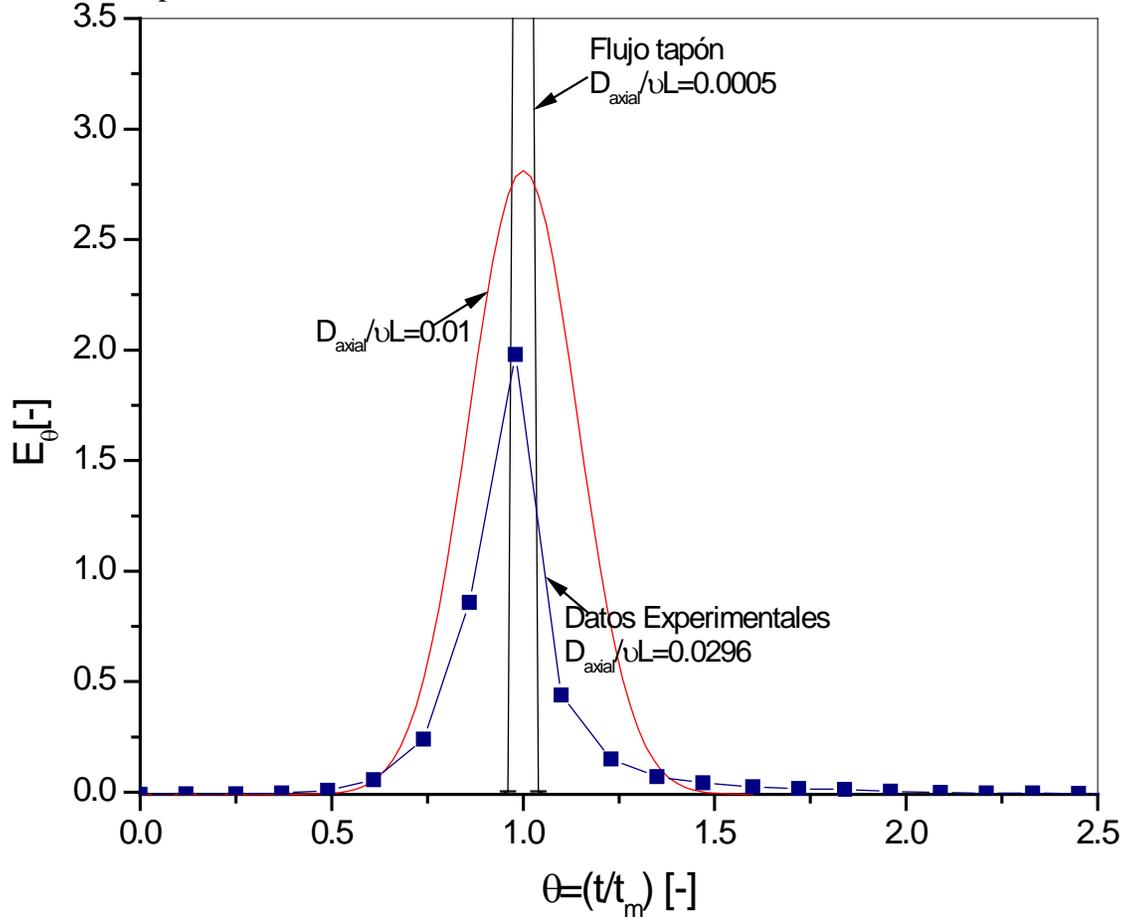


Figura D 1.- Resultados de la distribución de tiempos de residencia, edades contra El tiempo adimensional.

En la figura anterior, se puede observar que no se presentó mal comportamiento, por ejemplo; zonas muertas, recirculación, caminos paralelos o canalización y curva tardía [70].



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**ESTUDIO CINÉTICO Y ANÁLISIS DE
UN MICRO -REACTOR DE LECHO ESCURRIDO
PARA HIDRODESULFURACIÓN**

Tesis que presenta
Julio César García Martínez

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. BENITO SERRANO ROSALES 

Secretario: Dr. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA 

Vocal: Dr. MARCO ANTONIO SÁNCHEZ CASTILLO 

Vocal: Dr. JOSE LUIS CONTRERAS LARIOS

Vocal: Dr. HÉCTOR FERNANDO PUEBLA NUÑEZ

México, D. F. 9 de Diciembre 2013