



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería Química

**ESTUDIO CINÉTICO EN LAS REACCIONES DE
HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESOXIGENACIÓN CON
MEZCLAS SINTÉTICAS PARA EL CO-PROCESAMIENTO DE
DIESEL**

Que presenta:

I. Q. Jaime Ignacio Cervantes Arista

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Bajo la dirección de:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Dr. Nancy Coromoto Martín Guaregua

Sinodal Presidente

Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo

Sinodal

Dr. José Felipe Sánchez Minero

Sinodal

Ciudad de México, 20 de Junio de 2018

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
	I.1 Marco socioeconómico	1
	I.2 Marco teórico.....	1
	I.3 Los bioaceites.....	2
	I.4 Generalidades del hidrotratamiento	5
	I.5 Moléculas modelo en la hidroxigenación.....	8
	I.6 Conclusión de la introducción general	10
II.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	11
	II.1 Estudios de hidroxigenación e hidrosulfuración simultáneas.....	11
	II.2 Aspectos mecanísticos en las reacciones de hidroxigenación	15
	II.3 Estudios para la obtención de parámetros cinéticos	22
	II.3 Conclusión de la revisión bibliográfica.....	26
III.	OBJETIVOS	27
	III.1 Justificación.....	27
	III.2 Hipótesis.....	27
	III.3 Objetivo general	27
	III.4 Objetivos particulares	27
IV.	METODOLOGÍA.....	28
	IV.1 Metodología teórica	28
	IV.2 Actividades experimentales	31
	IV.3 Activación del catalizador	32
	IV.4 Evaluación catalítica	32
	IV.5 Cuantificación de productos.....	33
V.	RESULTADOS	34
	V.1 Hidroxigenación del fenol.....	34
	V.2 Hidrosulfuración del dibenzotiofeno	37
	V.3 Hidroxigenación del ácido heptanoico.....	40
	V.4 Efecto del dibenzotiofeno en la hidroxigenación de fenol	44
	V.5 Efecto del ácido heptanoico en la hidroxigenación de fenol	46
	V.6 Co-procesamiento de la mezcla F-DBT-AH	48

V.7	Conclusión de la evaluación cinética experimental	52
VI.	MODELO DE UN SITIO ACTIVO	53
VI.1	Consideraciones	53
VI.2	Propuesta de modelo.....	54
VI.3	Determinación de constantes	56
VI.4	Modelo cinético en las reacciones por lotes.....	61
VI.5	Factor de actividad por producción de CO	65
VI.6	Conclusión de modelo cinético	68
VII.	CONCLUSIÓN GENERAL	69
VIII.	FUENTES BIBLIOGRÁFICAS	71
	APÉNDICE A. ANÁLISIS DE FENÓMENOS DE TRANSPORTE	74
	APÉNDICE B. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.....	78
	APÉNDICE C. DETERMINACIÓN DE ORDEN DE REACCIÓN.....	80
	APÉNDICE D. DATOS DE REACCIÓN.....	83

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

La demanda de combustibles y el agotamiento de reservas petrolíferas han motivado la búsqueda por fuentes alternativas de energía. De igual manera, dicha búsqueda se ve motivada gracias a la consciencia sobre los efectos al medio ambiente producidos por los energéticos derivados del petróleo.

Recientemente, se ha centrado el interés en los residuos de distintos tipos de biomasa como una fuente de energía sustentable. Sin embargo, para poder aprovecharla de manera convencional se requieren procesos de transformación que produzcan combustibles líquidos con características similares a las de los actuales, u otros productos químicos, lo cual necesita de investigación y desarrollo. En adición, la apertura a particulares en el mercado mexicano de los hidrocarburos abre importantes posibilidades y retos.

I.1 Marco socioeconómico

Uno de los retos más importantes de este siglo consiste en satisfacer una demanda energética creciente y a la vez, reducir el calentamiento global que ésta produce (Melero, Iglesias, y García 2012). El 30 % del consumo final de energía a escala global proviene del petróleo, el cual se usa en forma de gasolina, diésel, etcétera. El 53 % de estos carburantes se emplea principalmente en el sector de los transportes (Palafox 2004). De igual, forma en México el sector de autotransportes es el de mayor demanda de combustibles con 84.5% para el diesel. Es decir, la producción de combustibles líquidos destinados a automotores resulta clave en la escena energética.

En este sentido, se buscan fuentes renovables de energía que hagan frente al agotamiento de fuentes convencionales de energía, el cambio climático y la independencia energética de las naciones (Jensen, Hoffmann, y Rosendahl 2015). La biomasa y en especial, la lignocelulosa, se perfilan como una opción relevante debido a su disponibilidad y bajo costo, además que contribuyen a aprovechar el carbono en un ciclo, a diferencia del petróleo.

Por todo lo anterior, el uso de biocombustibles que sustituyan a los derivados del petróleo es una de las alternativas para reducir progresivamente la dependencia del petróleo y contribuir a atenuar el cambio climático. Sin embargo, se requieren procesos sustentables y rentables en la producción de dichos biocombustibles.

I.2 Marco teórico

Los biocombustibles suelen clasificarse dependiendo la materia prima de la cual proceden, como de 1^a, 2^a y 3^a generación:

1^a Generación: Se obtienen de materiales que también se usan como recursos alimentarios, por ejemplo, el bioetanol de maíz y caña de azúcar o el biodiesel de semillas oleaginosas (girasol, canola, etcétera).

2ª Generación: Proviene de fuentes no comestibles y lignocelulósicas, como residuos agrícolas o forestales, algunos ejemplos son la paja de los granos, los desechos de madera o de la industria papelera.

3ª Generación: Involucran el empleo de biotecnología y se encuentran representados por las microalgas. Éstos aún no se han estudiado ampliamente y presenta severas limitaciones para su uso industrial.

Los biocombustibles de primera generación han alcanzado una etapa de comercialización, pero se encuentran cuestionados por la competencia con los recursos alimentarios. Algunos biocombustibles de segunda generación podrían asegurar sustentabilidad en su producción y han llegado a una etapa comercial (Furimsky 2013).

El interés por emplear biomasa de residuos lignocelulósicos reside en que se halla en cantidades relativamente abundantes, a bajo costo y sin competir con recursos alimentarios (Climent, Corma, e Iborra 2014). Sin embargo, para transformarla a biocombustible se requiere convertir la materia prima sólida a un líquido conocido como “bioaceite”, a veces también llamado “bioalimentación o biocrudo”, el cual se encuentra formado de múltiples compuestos orgánicos; posteriormente éste o sus principales fracciones se mejoran en procesos de tratamiento.

I.3 Los bioaceites

Los bioaceites o aceites de pirólisis o de licuefacción son líquidos provenientes de la descomposición termoquímica de biomasa, especialmente de fuentes lignocelulósicas como residuos de madera o paja de diferentes cultivos.

La lignocelulosa es el principal constituyente en las estructuras de plantas, pastos y madera. En la Figura 1 se muestran las fracciones lignocelulósicas más importantes: celulosa (40-50 % p/p), hemicelulosa (25-40 % p/p) y lignina (10-25 % p/p). Estas fracciones, son largas cadenas moleculares formadas por anillos aromáticos y furánicos que se encuentran en proporciones variables dependiendo su origen (Melero, Iglesias, y Garcia 2012). Al romperse, forman moléculas en las que persisten grupos funcionales oxigenados.

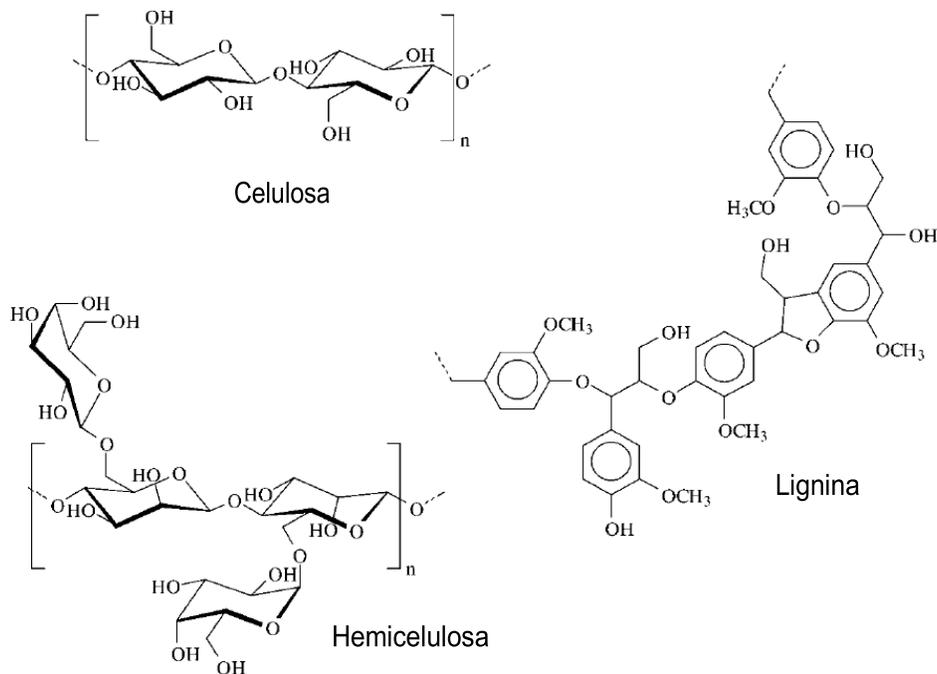


Figura 1. Estructura de las fracciones de la lignocelulosa (Pinheiro y col., 2011)

La conversión de biomasa lignocelulósica se reporta principalmente para los procesos de pirólisis y licuefacción (Elliott 2007; Furimsky 2013) Ambos procesos producen fases gaseosa, líquida acuosa, líquida oleosa y/o residuos sólidos y se definen a continuación:

- a) Pirólisis: Es la degradación térmica de biomasa lignocelulósica en ausencia de oxígeno. Se lleva a cabo a presión atmosférica y temperaturas entre los 350 y 800 °C. Es fuertemente dependiente del grado de humedad de la biomasa y se clasifica en pirólisis lenta y flash, cuando el tiempo de residencia de los vapores se encuentra respectivamente entre 5 y 30 s, o entre 1 y 2 s.
- b) Licuefacción: Es la degradación térmica y/o catalítica de material orgánico y celulósico en un solvente. Se realiza con temperaturas intermedias (250-400 °C) y altas presiones (4-5 MPa). Es dependiente del solvente usado, comúnmente agua.

Las investigaciones se enfocan al producto de uno u otro proceso, dependiendo de cada laboratorio. Posiblemente se ha dedicado mayor atención al aceite de pirólisis flash debido al breve tiempo de residencia de esta operación. Además, Furimsky (2013) apunta que el hidrotatamiento posterior del aceite de licuefacción parece más complicado.

Los bioaceites están destinados a ser usados como combustibles, pero poseen características poco deseables para este fin, como lo son bajo contenido energético (alrededor de 20 kJ/kg), alta acidez que produce corrosión, alta viscosidad e inestabilidad térmica y a la luz. Tales características se deben al oxígeno, que puede representar el 30% peso/peso o más del bioaceite, por lo que es necesario retirarlo (R Maggi y Delmon 1997; Al-Sabawi, Chen, y Ng 2012).

Los bioaceites contienen varios tipos de compuestos oxigenados: ácidos carboxílicos, fenoles, aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ésteres, azúcares y furanos (Al-Sabawi, Chen, y Ng 2012; Bu et al. 2012). Un bioaceite puede poseer más de 400 compuestos orgánicos diferentes y éstos varían dependiendo el proceso, las condiciones y la fuente lignocelulósica de la cual proceden. Principalmente, se relaciona a los fenoles como productos de la lignina, y a los azúcares y furanos como productos de la celulosa y hemicelulosa. Por otro lado, los ésteres, ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas y aldehídos provienen de diferentes moléculas oxigenadas, azúcares y furanos. (Al-Sabawi, Chen, y Ng 2012; Bu et al. 2012).

La determinación de la composición y propiedades del bioaceite permite el desarrollo de procesos de mejoramiento, pero una caracterización completa resulta casi imposible, por lo que suele simplificarse el problema considerando fracciones similares químicamente (R Maggi y Delmon 1997). De esa manera Maggi y Delmon (1994) analizaron bioaceites de pirólisis lenta y flash de diferentes maderas (eucalipto, robinia, arce, pino y acacia), encontrando presencia mayoritaria de funciones carboxilo, así como grupos fenilo y metoxi.

De manera reciente, algunos investigadores (Bertero, De La Puente, y Sedran 2012) analizaron aceites de licuefacción provenientes de residuos de aserrín de pino, mezquite y paja de trigo. En la Tabla 1 se presentan los compuestos identificados y agrupados en dicho estudio. Se observa que los fenoles, ácidos y aldehídos son los que poseen mayor abundancia, de igual manera se observa un alto porcentaje de agua (base húmeda) que se requiere retirar.

Tabla 1. Composición de Bioaceites de licuefacción (% p/p base seca) (Bertero, De La Puente, y Sedran 2012).

	Aserrín de pino	Aserrín de mezquite	Cascarilla de trigo
Ácidos	18.71	16.99	18.91
Ésteres	8.29	7.62	8.62
Aldehídos y cetonas lineales	17.52	9.12	7.34
Cetonas cíclicas	6.11	5.77	6.06
Furanos	5.95	6.25	3.44
Alcoholes y azúcares	9.81	8.06	6.04
Éteres	0.8	1.22	1.38
Fenoles	15.74	28.23	19.02
Otros oxigenados cíclicos	2.91	3.96	2.64
Hidrocarburos	0.8	2.15	2.42
Nitrogenados	1.53	1.18	1.48
Agua (% p/p base húmeda)	49.6	67.6	84.4

(Campisi et al. 2016) presentaron un análisis de aceites de pirólisis y la Tabla 2 resume tales resultados, donde puede compararse una abundancia relativa de los grupos

identificados. Nuevamente, los fenoles, ácidos carboxílicos y aldehídos fueron los de mayor concentración, pero en distinta proporción. También se observa que estos bioaceites de pirólisis tuvieron una menor humedad que los antes mencionados y obtenidos por licuefacción.

Tabla 2. Composición de Bioaceites de pirólisis (p/p % base seca) (Campisi et al. 2016).

	Madera de pino	Tallos de maíz
Aldehídos	18.42	3.86
Amidas	0.065	0.091
Anhidroazúcares	3.95	0.91
Ácidos carboxílicos	3.42	9.77
Furanos	0.79	0.68
Cetonas y alcoholes	1.45	2.72
Nitrilos	0.0026	0.00091
Fenoles	8.68	3.41
Agua (% p/p base húmeda)	24	26

Es importante señalar que la abundancia no será la característica más importante para remover el oxígeno del bioaceite, sino que la baja reactividad de las moléculas más refractarias será la principal limitante de la desoxigenación. No obstante, conocer las principales funciones orgánicas presentes en un bioaceite permite comprender el comportamiento químico implicado en el tratamiento de éste.

I.4 Generalidades del hidrotreatmento

Es posible remover el oxígeno presente en los bioaceites, al incorporarlos como una fracción de la alimentación a ciertas unidades ya existentes en las refinerías. Esta opción se conoce como co-procesamiento y parece la más viable a corto o mediano plazo. En adición, la sustitución de materia prima proveniente del petróleo puede realizarse gradualmente.

El co-procesamiento de cargas petroleras y bioaceite ha llegado a proporcionar mejores características que el diesel convencional. Además, resulta ventajoso tecnológica y económicamente, pues requiere sólo modificaciones o “re-vampings” en las refinerías y no la construcción de nuevas instalaciones. Por ello representa inversiones relativamente bajas (Al-Sabawi, Chen, y Ng 2012).

El co-procesamiento combustibles puede llevarse a cabo mediante los procesos de craqueo o hidrotreatmento, los cuales se abordan brevemente a continuación:

- 1) Craqueo térmico y catalítico, principalmente en unidades de FCC (fluid catalytic cracking). Puede realizarse de manera catalítica con el uso de zeolitas o no, pero el último caso conserva grandes cantidades de oxígeno. El craqueo catalítico resulta rápido y selectivo; produce gases, coque y en mayor medida líquidos. El FCC tradicionalmente se emplea en refinerías para producir gasolina a partir de gasóleos (Melero, Iglesias, y Garcia 2012).

- 2) Hidrotratamiento, que a través de una reacción de hidrodesoxigenación (HDO) remueve oxígeno del bioaceite al saturar con hidrógeno los enlaces involucrados. Minimiza la producción de gas y coque, incrementa el contenido energético y también puede procesar aceites vegetales (green diesel). Tradicionalmente se emplea en las refinerías para remover azufre, nitrógeno o metales del gasóleo y las naftas (Melero, Iglesias, y Garcia 2012).

Ambos procesos presentan retos y ventajas, aunque el mismo autor apunta hacia mayor trabajo de investigación en el caso del craqueo y que la alimentación directa de bioaceite a estas unidades no resulta una opción sencilla. Por otro lado, los propósitos del presente trabajo se encuentran más bien dirigidos a las características del hidrotratamiento, por lo que éste es el proceso que se aborda en las secciones siguientes.

El hidrotratamiento (HDT) involucra una variedad de procesos en los que se encuentran la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN), la hidrodesoxigenación (HDO) y la hidrodesmetalización (HDM). Estos procesos operan bajo el mismo principio para retirar el heteroátomo (S, N, O, metal) mediante una reacción catalítica heterogénea. Se emplea hidrógeno a alta presión para favorecer su solubilidad en la alimentación líquida y el equilibrio termodinámico de la reacción. El co-procesamiento de diesel propone el empleo de las mismas unidades para la HDS y la HDO simultáneas de gasóleo y bioaceite.

La hidrodesulfuración se lleva a cabo dentro de las refinerías con el fin de remover azufre en la producción de gasolina y diesel. Esto es debido a que el dióxido de azufre generado por la combustión de compuestos con este elemento, es responsable de lluvia ácida y afecciones respiratorias, además de causar corrosión a los automotores. De esta manera la HDS permite el cumplimiento de normas ambientales, como la NOM-EM-005-CRE-2015 (Oficial 2017) la cual establece una concentración menor a 15 ppm S en el diesel para la Ciudad de México, Guadalajara, Monterrey y la frontera norte de México.

La HDS trabaja a condiciones típicas de 280-380 °C de temperatura y de 2-6 MPa de presión, emplea catalizadores sulfuros CoMoS o NiMoS soportados en alúmina para tratar moléculas azufradas presentes en el petróleo (Topsøe, Clausen, y Massoth 1996), las cuales comúnmente llegan a representar hasta el 1 % p/p de S en el gasóleo ligero. Entre estas moléculas se encuentran mercaptanos, el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, los cuales se muestran en la Figura 2. El DBT es usado comúnmente como molécula modelo para pruebas de actividad en nuevos catalizadores debido a que es un compuesto refractario que tiene una presencia considerable en los gasóleos.

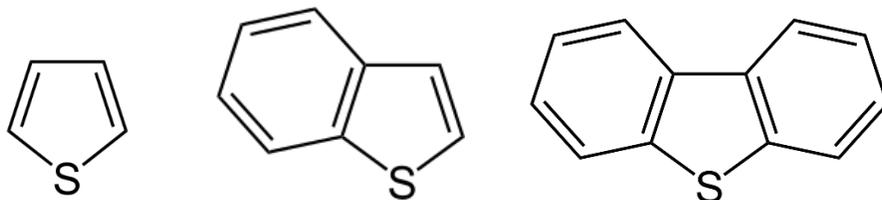


Figura 2. Moléculas azufradas tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno.

Por otra parte, el modelo propuesto por Topsoe, Clausen y Massoth explica el funcionamiento de los catalizadores de HDS. Éste propone estructuras de tipo MoS_2 con el promotor Co o Ni localizado en los bordes de una estructura dispuesta en forma de laminilla hexagonal, lo cual se muestra en la fase CoMoS de la Figura 3. Estos catalizadores se activan para pasar de estado óxido a sulfuro y crear así los sitios catalíticos, lo cual se logra mediante un flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ en el laboratorio o con una carga con azufrados en las refinerías.

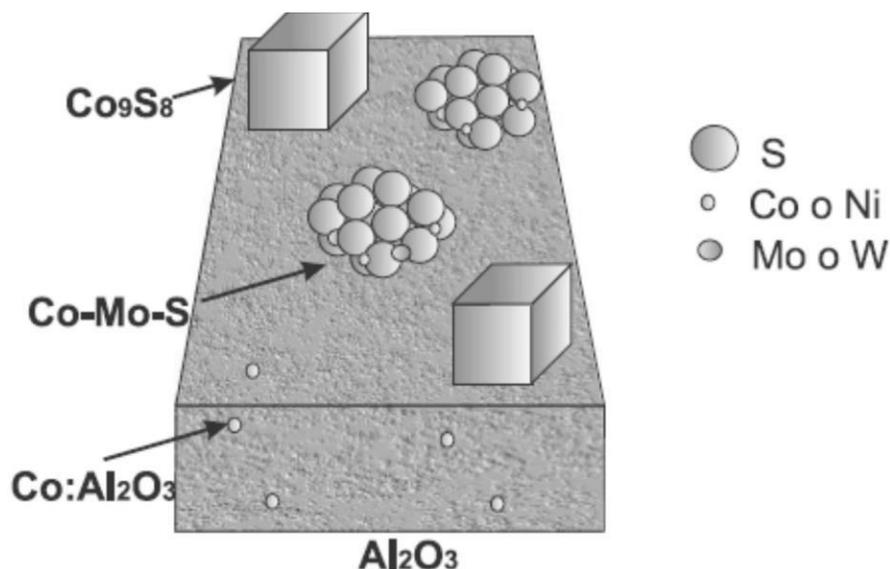


Figura 3. Estructuras en catalizadores CoMoS

(adaptado (Topsøe, Clausen, y Massoth 1996).

Las rutas de reacción en la HDS son:

- Desulfuración directa (DSD) o hidrogenólisis, en la cual se remueve directamente el S sin saturar los dobles enlaces.
- Hidrogenación (HID), en donde se saturan los dobles enlaces adyacentes al S.

La Figura 4 presenta el esquema general de reacción para la HDS de DBT. Se observa que mediante la DSD se produce H_2S y que el DBT reacciona a bifenilo (BF), el cual puede hidrogenarse posteriormente a ciclohexilbenceno (CHB) y bicilohehexil (BCH). El último paso es poco probable termodinámicamente y generalmente se manifiesta sólo a altas conversiones de DBT.

Por otro lado, la ruta de hidrogenación lleva a un intermediario con saturaciones en el anillo aromático, el cual se hidrogena a CHB y BCH produciendo también H_2S . Tal intermediario reacciona muy rápidamente por lo que no logra cuantificarse en las reacciones de HDS.

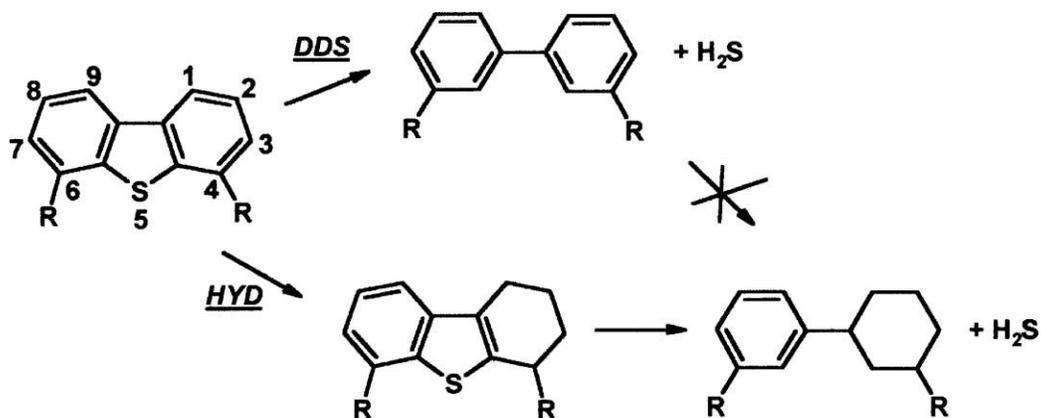


Figura 4. Esquema de reacción para la HDS del DBT o dialquil-DBT (Bataille et al. 2000).

I.5 Moléculas modelo en la hidrodesoxigenación

Elliot y Baker realizaron los primeros estudios con aceites de licuefacción en catalizadores convencionales de CoMo y NiMo sobre alúmina (390 °C y 13.5 MPa). Posteriormente, estos investigadores trataron aceites de pirólisis encontrando reacciones de polimerización inconvenientes. Su solución fue disminuir la temperatura de reacción a 270-280 °C en una primera fase de eliminación de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres, para posteriormente eliminar compuestos fenólicos menos reactivos (R Maggi y Delmon 1994).

Debido a la diversidad de moléculas oxigenadas en los bioaceites, la elección de compuestos modelo que representen los oxigenados en los estudios de HDO es de gran importancia. La molécula modelo permite obtener información concisa sobre el mecanismo de reacción, facilitando el seguimiento analítico y el estudio de los parámetros involucrados entre la reacción y el catalizador (R Maggi y Delmon 1997). Estos compuestos suelen ser los menos reactivos y no necesariamente los más abundantes.

De acuerdo con las características entre ciertas familias de oxigenados, se describen brevemente algunos aspectos generales de la HDO de compuestos fenólicos, ácidos y ésteres, así como aldehídos y cetonas.

a) Fenoles:

El fenol, los cresoles, el anisol y el guayacol, han sido compuestos ampliamente estudiados en la HDO debido a que presentan el enlace entre un carbono aromático y un grupo -OH ($C_{\text{aromático}}\text{-OH}$) el cual posee baja reactividad debido a su alta energía de enlace (468 kJ/mol) (Pelardy 2010).

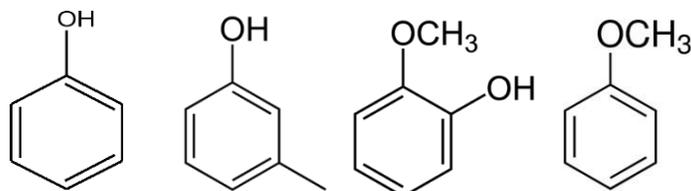


Figura 5. Moléculas de fenol, p-cresol, guayacol y anisol (de izquierda a derecha).

La HDO del fenol resulta un paso clave, ya que representa una porción importante en los bioaceites y porque se produce como un intermediario poco reactivo, que determina la velocidad global en la HDO de aromáticos como el guayacol y anisol (Rosanna Maggi y Delmon 1994; Furimsky 2013).

b) Ácidos carboxílicos y ésteres:

Los ácidos carboxílicos son constituyentes importantes de los bioaceites y su HDO, al igual que la de los ésteres, incluye vías de hidrogenación, así como de descarbonilación, descarboxilación del grupo metilo, formando CO y CO₂, precursores de depósitos de carbono en el catalizador. Estas reacciones se encuentran a continuación.



En adición, estas moléculas poseen efectos importantes de adsorción en la superficie del catalizador (Pinheiro et al. 2009).

c) Aldehídos y cetonas:

Los aldehídos y las cetonas son principales responsables de la inestabilidad térmica de los bioaceites, pues su alta reactividad se manifiesta a temperaturas apenas mayores a 200 °C (Laurent y Delmon 1994). Participan en reacciones de polimerización por lo que se recomienda su remoción durante un pretratamiento. Su mecanismo de reacción funciona por tres vías: 1) hidrogenación a alcohol, deshidrogenación a alqueno e hidrogenación a alcano, 2) hidrogenación a alcohol y desoxigenación directa (DOD) a alcano, y 3) desoxigenación directa a alcano.

La HDO cuenta con retos adicionales a la composición del bioaceite, como lo son la desactivación de catalizadores azufrados debido a la falta de agentes sulfurantes, la inhibición por agentes como el agua, el amoníaco o la fuerte adsorción de algunas moléculas, la formación de depósitos de coque en los catalizadores y el alto consumo de hidrógeno implicado.

Dado lo anterior, actualmente se investiga en el desarrollo de catalizadores no sulfurados, selectivos o poco propensos a desactivación por coque. Además, se necesitan tecnologías que proporcionen hidrógeno a bajo costo, métodos que permitan comparar diferentes sistemas, y estudios que reflejen el comportamiento fiel en la HDO de bioaceites reales (Honkela et al., s/f; Furimsky 2013).

Respecto al último punto, resultan de gran utilidad estudios que brinden información sobre el mecanismo de reacción y la cinética de las moléculas oxigenadas y azufradas en el hidrotratamiento simultáneo. Dicho estudio ha de centrarse en los compuestos clave del bioaceite, es decir los menos reactivos y más representativos.

I.6 Conclusión de la introducción general

Existe una oportunidad para aprovechar material lignocelulósico como materia prima de combustibles y valorizar residuos mediante la conversión a bioaceites, a la vez que se procura atenuar el efecto ambiental de los hidrocarburos fósiles, sin embargo, para que esto sea posible es necesario disminuir la concentración de oxígeno presente en los bioaceites. La opción más viable e inmediata se trata del co-procesamiento de fracciones de gasóleo y bioaceite.

La diversidad de compuestos oxigenados y azufrados en las mezclas de co-procesamiento, apunta al uso de moléculas modelo en el estudio de estas reacciones, como se hace comúnmente en la HDS. El oxígeno de los bioaceites se encuentra presente en concentraciones variables de distintos compuestos. Los fenoles, ácidos carboxílicos y aldehídos son los más abundantes y la HDO de éstos posee diferencias en reactividad y naturaleza química importantes.

Así pues, se propone que el fenol puede ser considerado como molécula modelo para representar los compuestos poco reactivos de un bioaceite, mientras que es importante incorporar a los ácidos carboxílicos para incluir a las reacciones de descarbonilación. Los aldehídos pueden ser descartados ya que poseen alta reactividad y pueden eliminarse fácilmente mediante un pretratamiento al bioaceite.

Un estudio con la representación del bioaceite basada en las funcionalidades del fenol y del grupo carboxilo, permitiría expresar las reacciones de HDO con base, únicamente a su composición inicial.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta sección se exponen algunas de las investigaciones más sobresalientes respecto a reacciones de co-procesamiento. Gran parte de este tipo de estudios se dedica a la HDS en competencia, sin profundizar de igual manera en la HDO, por lo que en la presente revisión se hace énfasis en las moléculas oxigenadas involucradas. Primeramente, se abordan los efectos de inhibición encontrados en este tipo de mezclas, posteriormente se resumen algunos aspectos sobre el mecanismo de reacción en moléculas oxigenadas y, por último, se exponen las metodologías seguidas en la determinación de parámetros cinéticos en sistemas similares al del presente proyecto.

II.1 Estudios de hidrodesoxigenación e hidrodesulfuración simultáneas

La HDO y la HDS simultáneas constituyen el fundamento del co-procesamiento de diésel. Por tal motivo, estas reacciones se han estudiado mezclando compuestos oxigenados con otros azufrados o con cortes de petróleo.

Viljava, Saari y Krause (2001) estudiaron el HDT para grupos funcionales con O y S, en las moléculas de anisol y mercaptobenceno, así como en una misma molécula: mercaptoanisol (CoMo/Al₂O₃, 175-280 °C y 6.2-8.6 MPa). En presencia de anisol, la HDS de mercaptobenceno sufrió una disminución de aproximadamente el 30 %, respecto a la reacción sin el compuesto oxigenado.

Por otro lado, se halló evidencia de una reacción entre el compuesto azufrado y el oxigenado. Esto se muestra en la ruta de reacción 2 de la Figura 6, y se trata de una transferencia del grupo metilo del anisol al sustituyente del anillo aromático del mercaptobenceno. La ruta 3 propone la formación de difenilsulfuro pero éste fue encontrado sólo en trazas.

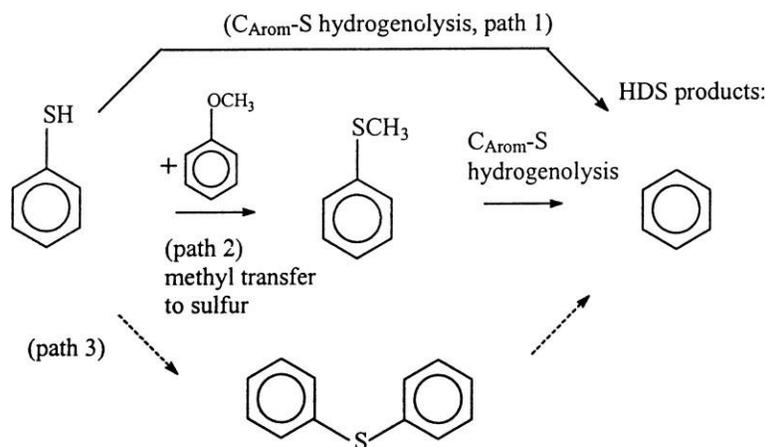


Figura 6. Esquema reaccionante de HDS de mercaptobenceno en presencia del anisol (Viljava, Saari, y Krause 2001).

Los autores apuntan a una inhibición por adsorción competitiva entre el compuesto oxigenado y el sitio catalítico, así como a efectos estéricos del radical -SCH₃, es decir inaccesibilidad física. Esto, debido a que la adición del metilo vuelve más inaccesible al

ión de azufre y la molécula producida, bencilmethylsulfuro, resulta menos reactiva que el mercaptobenceno. Lo anterior fue relevante por posibles reacciones entre moléculas azufradas y oxigenadas durante el co-procesamiento.

En cuanto a cargas reales, Bui et al. (2009) llevaron a cabo el co-procesamiento de un gasóleo de destilación primaria con 13,500 ppm de azufre (ppm S) y 5,000 ppm de oxígeno (ppm O) con guayacol como molécula oxigenada (CoMo/Al₂O₃, 280-360 °C y 4 MPa). Estos autores determinaron que los productos de guayacol fueron los mismos en presencia y en ausencia del gasóleo, por lo que se descartan reacciones entre subproductos. A condiciones intermedias de HDT (T<320 °C y LHSV=2 h⁻¹) se halló inhibición por parte del guayacol en la HDS. Dicho efecto inhibitorio se atribuyó a una fuerte adsorción en los sitios activos del catalizador. La Figura 7 muestra dicho efecto, donde se observa que a 280 °C la HDS resulta 6 veces menor cuando se añade el guayacol, lo cual corresponde a una disminución del 83 % de actividad. A medida que la temperatura aumenta, la inhibición disminuye hasta los 360 °C, donde la conversión de HDS llega al 100 % en ambas reacciones.

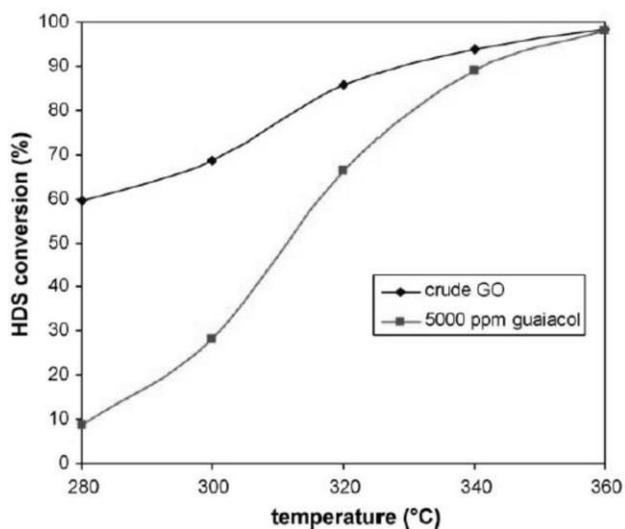


Figura 7. Efecto de la HDS de gasóleo en co-procesamiento con guayacol (Bui et al. 2009).

Pinheiro et al. (2009) emplearon gasóleo de destilación primaria con 13,500 ppm S, el cual se co-procesó adicionando 5,000 ppm de oxígeno proveniente de una de las seis moléculas oxigenadas siguientes: propanol, ciclopentanona, anisol, guayacol, ácido propanoico o etildecanoato. Esto, con el fin de estudiar el efecto de las moléculas oxigenadas del aceite de pirólisis durante el HDT a condiciones industriales (CoMo/Al₂O₃, 300 y 330 °C, 3 y 5 MPa). Se encontró inhibición en la HDS, HDN y en la hidrogenación de aromáticos cíclicos, por parte de los oxigenados que pueden producir CO₂ por reacciones de descarboxilación y CO por reacciones de descarbonilación. Es decir, el ácido heptanoico y el etildecanoato. Los otros compuestos oxigenados no causaron cambios apreciables en el hidrotratamiento del gasóleo. Con condiciones menos severas, hubo una disminución del 2% en la conversión de azufre total, de la reacción con ácido propanoico respecto a aquella

sin compuestos oxigenados. Esto, representó un incremento de 125 a 372 ppm de azufre. La disminución en la HDS se ve más claramente reflejada en los compuestos azufrados más refractarios. Las constantes de reacción de pseudo-primer orden de distintos dibenzotiofenos alquilados sufrieron una disminución de entre el 30 y el 50 %, respecto a la reacción en ausencia del oxigenado. Por ejemplo, la constante de reacción del 4,6-DMDBT disminuyó en un 41 %.

Por otro lado, se identificaron CO, CO₂ y CH₄ por cromatografía de gases y se corroboró la presencia de reacciones reversibles “water gas shift” y de metanación (Pinheiro et al. 2009), las cuales se muestran enseguida:



En este trabajo se concluyó que la inhibición en el HDT del gasóleo se debió primordialmente a la adsorción competitiva de CO y CO₂, productos del ácido orgánico y el éster empleados.

Philippe et al. (2010) realizaron reacciones de co-procesamiento empleando 500 ppm S provenientes de DBT o 4,6-DMDBT, así como fenol o guayacol en concentraciones variables (CoMoP/Al₂O₃, 340 °C, 4 MPa). Los compuestos azufrados no modificaron la HDO, sin embargo se encontró inhibición en la HDS por parte del guayacol y el fenol. La Figura 8 muestra la relación de la HDS en presencia y en ausencia del oxigenado (A/A₀). Del lado izquierdo, se observa que la ruta de HID del 4,6-DMDBT sufrió una disminución cercana al 60 % y 20 % por la adición del guayacol y del fenol, respectivamente. La DSD del DBT experimentó disminuciones aproximadas del 50 % con el guayacol y del 20 % con fenol. De esta manera se observó que ambas rutas, DSD e HID, fueron inhibidas de manera similar por la adsorción del compuesto oxigenado, por lo que los autores propusieron un mismo sitio para ambas rutas de reacción.

Por otra parte, el guayacol tuvo un efecto inhibitorio irreversible y mayor que el fenol a causa de una adsorción más fuerte y a la formación de depósitos de carbón. Esto último se corroboró al analizar la cantidad de carbono en el catalizador después de reacción, y encontrar que con guayacol fue cercana al 5 % p/p mientras que en el caso del fenol fue de 3 %. De igual forma se analizó la cantidad de S en el catalizador y no se halló modificación significativa tras la reacción.

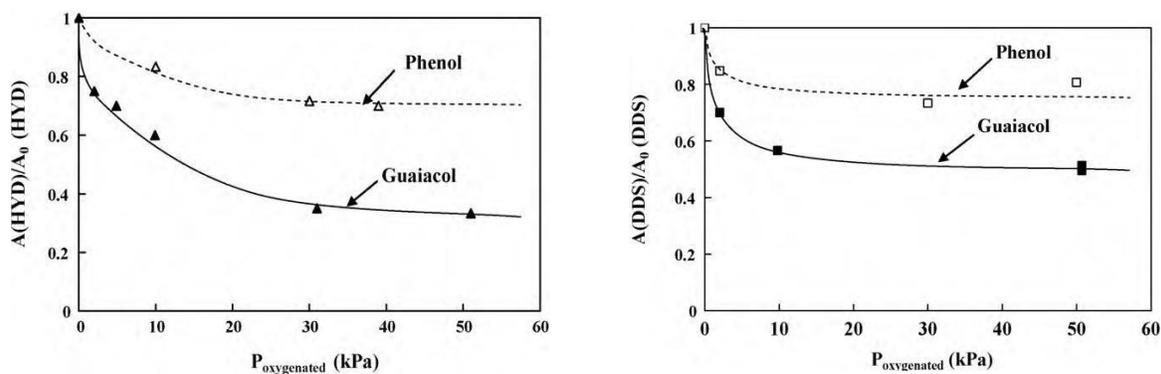


Figura 8. Efecto de compuestos oxigenados en la actividad relativa de la HDS de 4,6-DMDBT (izquierda) y DBT (derecha) (Philippe et al. 2010).

Sepúlveda et al. (2012) realizaron reacciones con guayacol y 4,6-DMDBT de manera individual o simultánea, sobre catalizadores $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (300 °C, 5 MPa). La Tabla 3 muestra los valores de la velocidad intrínseca inicial. Se observa que en reacciones individuales, los catalizadores soportados en alúmina son menos activos que los soportados en sílice para la HDO de guayacol y la HDS de 4,6-DMDBT. Sin embargo, en reacciones simultáneas el catalizador $\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$ fue más sensible a la inhibición del 4,6-DMDBT por la presencia de guayacol, además disminuyó la HDO de guayacol cerca del 30 % con la presencia del compuesto azufrado. En contraste, el catalizador $\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentó la HDO durante la reacción de co-procesamiento. Este efecto de promoción se atribuyó a que el 4,6-DMDBT o el H_2S producido, actuaron como agentes sulfurantes durante la reacción; o bien, a que la adsorción del azufrado en el catalizador soportado sobre alúmina bloqueó sitios ácidos Lewis y que de esta manera se inhibió la formación de catecol a partir del guayacol, con lo que se incrementó la HDO.

Tabla 3. Actividad catalítica durante las reacciones independientes y en co-procesamiento (Sepúlveda et al. 2012)

Catalizador	$-\mathbf{r} \times 10^5 \text{molec/at}_{\text{Re.S}}$			
	$-\mathbf{r}_{\text{Guayacol}}$	$\text{HDO}_{\text{Guayacol}}$	$-\mathbf{r}_{4,6\text{-DMDBT}}$	$\text{HDS}_{4,6\text{-DMDBT}}$
$\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$	987	268	46	41
$\text{ReS}_2/\text{SiO}_2$ (co-processing)	1040	186	11	6
$\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1040	188	14	11
$\text{ReS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (co-processing)	1201	354	9	5.4

La gran mayoría de los investigadores coincide en que los compuestos oxigenados inhiben las reacciones de HDS debido a adsorción competitiva en los sitios activos, mientras que pocos apuntan al posible efecto inhibitorio de los compuestos azufrados en la HDO. De igual manera, se ha encontrado un fuerte efecto de inhibición con guayacol, ácidos carboxílicos y ésteres, lo cual se relaciona con el depósito de carbono o la formación de CO y CO_2 . Para poder explicar esto, es importante conocer los mecanismos de reacción involucrados en la HDO de compuestos oxigenados fenólicos y con grupo funcional carboxilo, así como moléculas azufradas representativas de los cortes de petróleo.

II.2 Aspectos mecanísticos en las reacciones de hidrogenación

Se han realizado distintas investigaciones para determinar información relevante en los mecanismos de reacción en la HDO de compuestos representativos del bioaceite, así como en la HDS.

Massoth et al. (2006) correlacionaron resultados cinéticos con propiedades moleculares en la HDO de distintos compuestos fenólicos metil sustituidos. Se sugirió la hidrogenación de un doble enlace aromático como primer paso de reacción y paso limitante, lo cual lleva a un intermediario común, el “dihidrofenol”. Aquellas moléculas cuya primera hidrogenación se encuentra más distante del oxígeno reaccionan por la vía de hidrogenación, mientras que las hidrogenadas en el carbono adyacente al O lo hacen por desoxigenación directa (DOD). La Figura 9 muestra el diagrama de reacción propuesto por estos investigadores, a la derecha del fenol se halla el hidrofenol con sus tres posibles insaturaciones. En la parte superior se encuentran los productos de la ruta de desoxigenación directa: un intermediario y el benceno. En la inferior se hallan los productos de la ruta de hidrogenación: ciclohexanol, un intermediario, ciclohexeno y ciclohexano.

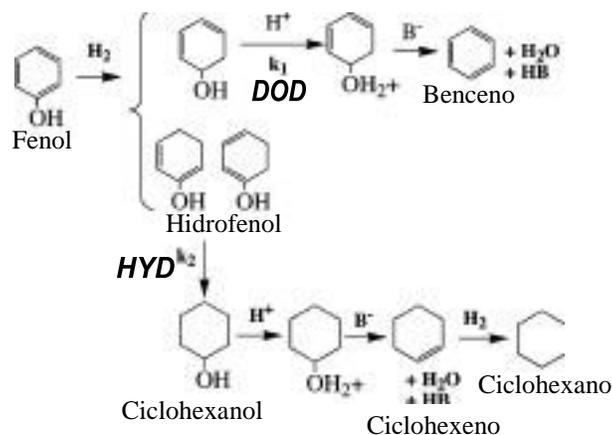


Figura 9. Esquema de reacción para el fenol propuesto por Massoth et al. (2006).

Estos autores propusieron que el sitio catalítico de DOD consiste en una vacante asociada al Mo, los llamados sitios insaturados coordinativamente (CUS por sus siglas en inglés); mientras que los sitios adyacentes de HID poseen grupos S o SH, por lo que la adsorción del fenol podría cubrir ambos sitios de un centro catalítico doble o combinado. Esto ayuda a explicar la obtención del mismo valor de la constante de adsorción para las dos rutas de reacción. Además, se encontró inhibición en la DOD por parte de H₂S, lo cual es consistente con la propuesta de vacante de S para esta ruta de reacción.

La DOD se relaciona a un sitio asociado con Mo que debe ser un ácido de Lewis, ya que la molécula de fenol se adsorbe por el par electrónico del átomo de oxígeno. Esto facilita el rompimiento del enlace C-O. En un nivel molecular, el H⁺ adsorbido ataca al oxígeno y genera una especie -OH₂⁺, en la cual una base de Lewis B- (HS-) efectúa una eliminación (del hidrógeno beta), produciendo H₂O, HB y un doble enlace que reconstituye el anillo aromático. La HID involucra la hidrogenación de los dobles enlaces pi del anillo aromático. Se supone la eliminación de H₂O del ciclohexanol producido por vía de eliminación

(hidrógeno beta). En este paso el ataque por un protón forma una oxi especie como intermediario protonado. El subsecuente ataque de una base (SH⁻) elimina H₂O y H₂S, formando ciclohexeno.

Por otro lado, Ryymin et al. (2010) estudiaron los mecanismos en la HDO individual y simultánea de fenol y metil heptanoato sobre un catalizador sulfuro de NiMo/Al₂O₃ (250 °C y 7.5 MPa) en un reactor batch. La Figura 10 muestra el diagrama completo de la ruta de reacción propuesta. En la parte superior derecha se encuentra el producto de la DOD, benceno, que a estas condiciones de temperatura y presión puede formar ciclohexano. La otra ruta, la HID considera la formación de ciclohexanona y ciclohexanol, posteriormente estos intermediarios producen ciclohexeno, el cual se hidrogena a ciclohexano. Experimentalmente se encontró formación de fenilciclohexano (rendimiento menor al 10 %) por la alquilación del fenol con hexeno y al desoxigenarse dicha molécula produce biciclohexil.

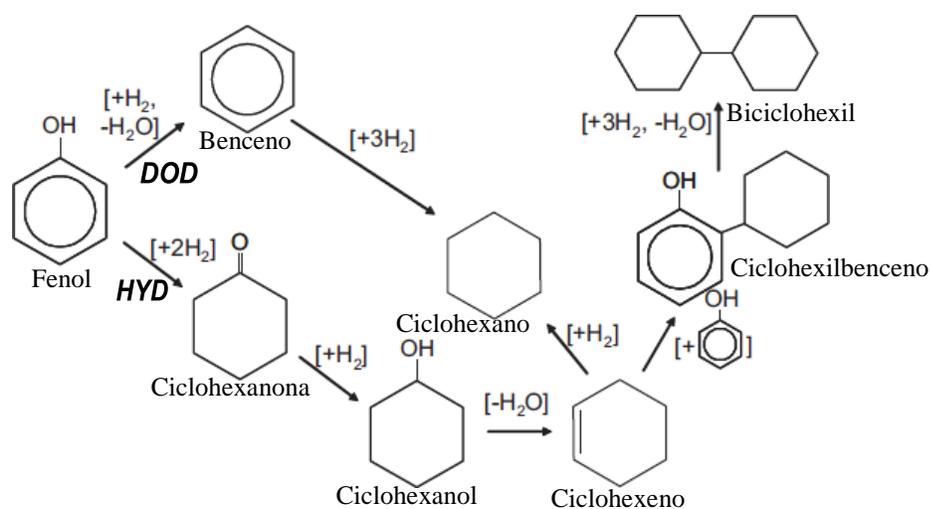


Figura 10. Esquema de reacción en la HDO de fenol (Şenol et al. 2007) .

De igual manera, la Figura 11 describe las rutas de reacción del metilheptanoato. Esta molécula puede reaccionar por una vía que produce heptanol y metanol. La segunda ruta y la más importante forma ácido heptanoico, que se transforma mayoritariamente en heptanal. El ácido también puede reaccionar por descarboxilación (forma hexeno, agua y CO) o descarboxilación (forma hexano y CO₂), o en mucho menor medida, esterificarse.

La conversión de fenol fue inhibida por la presencia de metilheptanoato, pero el fenol no disminuyó la HDO del metilheptanoato, sino que favoreció ligeramente los productos C₆. La presencia de un agente sulfurante inhibió la HDO de fenol. Asimismo, favoreció a los productos monocíclicos del fenol frente al biciclohexil, y a los productos C₆ frente a los C₇ del metil heptanoato. Se encontró formación de ácido heptanoico y metanol debido a la Al₂O₃ y se determinó que la alúmina sulfurada participa en las reacciones catalizadas por ácido, pero no en las reacciones reductivas que se realizan en sitios CUS.

Con las observaciones anteriores el grupo de investigadores concluyó la existencia de dos sitios activos:

- Sitios coordinados insaturados (CUS), donde se llevan a cabo las reacciones de hidrogenación y reducción (incluyendo las que forman alcohol), y se adsorben moléculas azufradas.
- Sitios azufrados saturados ácidos, donde se llevan a cabo las reacciones de descarbonilación del ácido heptanoico y del heptanal, así como la deshidratación del ciclohexanol (generalmente requiere un sitio ácido) y la alquilación de fenol con ciclohexeno.

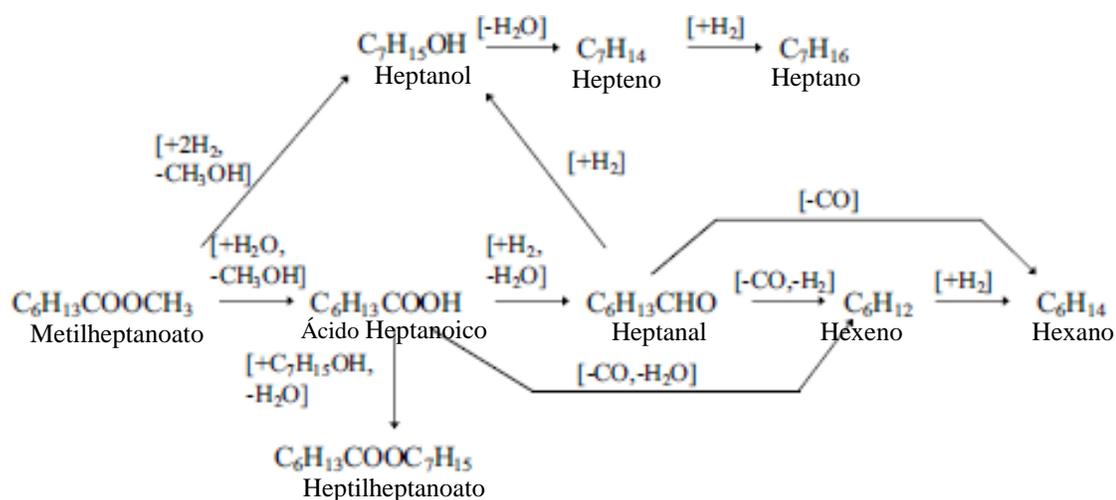


Figura 11. Esquema de reacción en la HDO del metilheptanoato (Şenol et al. 2007)

En otra investigación dirigida al hidrotratamiento de bioaceites, Brillouet (2014) estudió la HDO de fenol y ácido decanoico con sulfuros de Mo, CoMo y NiMo sobre alúmina (340 °C, 4.0 MPa). En dicho trabajo se propuso un mecanismo de reacción para los catalizadores no promovidos. El esquema de reacción para el fenol se presenta en la Figura 12. Se observa que el primer paso implica la disociación heterolítica del hidrógeno molecular formando un grupo sulfhidrilo y un hidruro metálico. Posteriormente, el fenol puede adsorberse (de un modo η_1) y ser protonado por el grupo sulfhidrilo. El intermediario cuyo carbono protonado se localiza en la posición α al átomo de oxígeno, conduciría a la vía DOD; mientras que el de protonación en posición β está implicado en la vía HID.

Este esquema de reacción coincide con lo propuesto por Massoth et al. (2006) respecto al intermediario hidrogenado común, pero difiere respecto a la vía de hidrogenación en que no propone una clara adsorción entre el doble enlace del anillo aromático y el grupo SH.

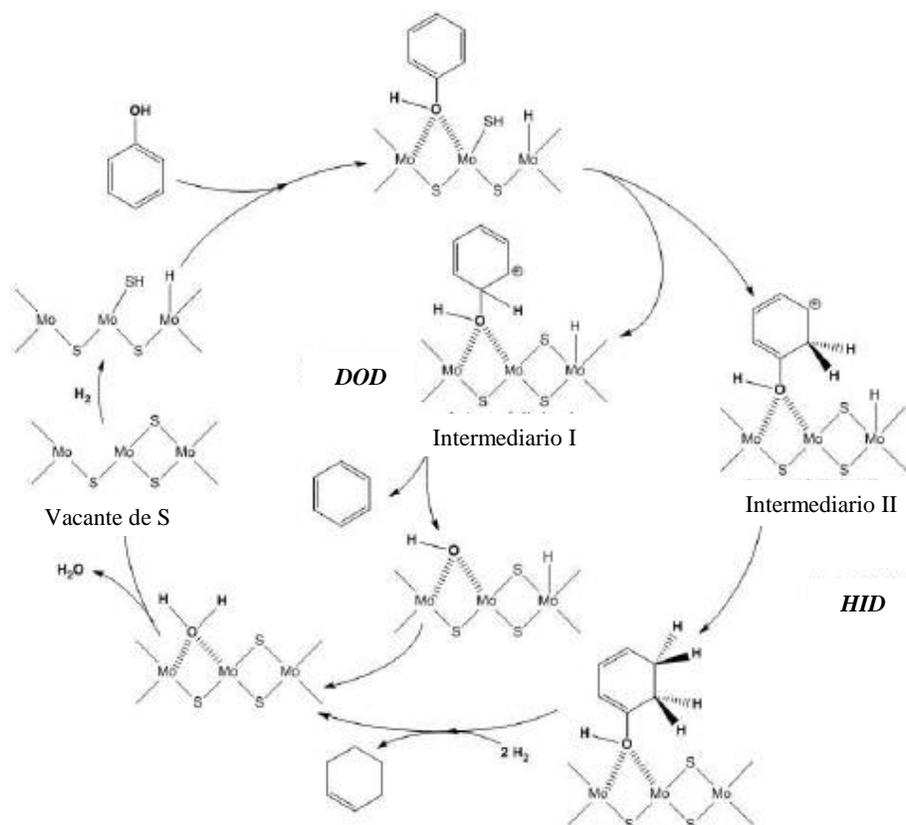


Figura 12. Esquema de HDO de fenol en catalizadores no promovidos (Brillouet 2014).

Para el ácido decanoico, el mecanismo propuesto también comienza con la disociación heterolítica del H_2 . El ácido carboxílico se adsorbe por el grupo carbonilo, como se muestra en la Figura 13. Por ende, la acidez del grupo sulfhidrilo puede protonar al ácido adsorbido y formar un intermediario catiónico por eliminación de agua. Este intermediario, el “1-oxo decilo”, puede reaccionar por adición de hidruro en la vía HID o por eliminación en la vía de descarboxilación (DEC). En el primer caso, el hidruro ataca al carbocatión, formando así al decanal. En la ruta DEC, el hidrógeno en posición β del carbono con carga positiva, rompe el enlace carbono-carbono por un ataque básico. Por último, el CO se desorbe y el sitio se regenera. Esta descripción contempla la formación de un intermediario común y coincide en general con lo expuesto por (Ryymin et al. 2010) si se considera que la reacción de eliminación se realiza en sitios ácidos y no sobre CUS.

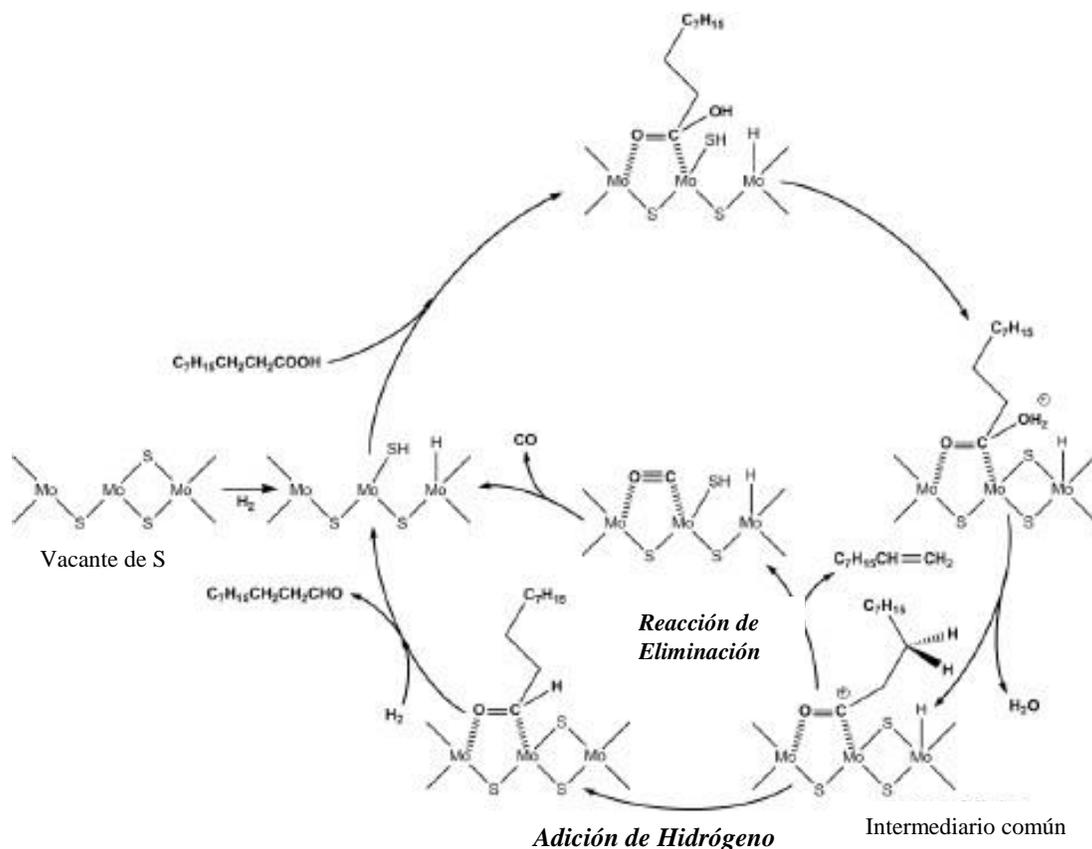


Figura 13. Esquema de HDO de ácido decanoico en catalizadores no promovidos (Brillouet 2014).

La HDO de fenol se vio favorecida con los catalizadores promovidos, respecto a los no promovidos. El Co orientó la reacción hacia la vía DOD, mientras que el Ni lo hizo hacia la vía HID. Esto llevó a la suposición por parte de los autores de dos tipos de sitios distintos, los de DOD, lagunas aniónicas aisladas y estables. Así como los de HID en dos o más lagunas aniónicas adyacentes o bordes totalmente azufrados.

La HDO del ácido decanoico con los catalizadores promovidos favoreció la ruta de descarbonilación. Estos catalizadores resultaron más ácidos, la acidez de la fase sulfuro podría deberse a los grupos -SH presentes sobre los bordes totalmente azufrados y responsables de las reacciones de isomerización a metilciclopentano. Por otro lado, la presencia del promotor supone un enriquecimiento electrónico de los átomos de S de la superficie catalítica, lo cual incrementaría la basicidad. Los S^{2-} serían responsables de las reacciones de eliminación y serían vecinos a las lagunas aniónicas.

Referente a la HDS de moléculas azufradas, se cuenta con una amplia variedad de investigaciones, pero se mencionará únicamente la de Bataille et al. (2000) en especial por lo expuesto sobre el mecanismo de reacción del DBT. En dicho trabajo se estudió la HDS de DBT y 4,6-DMDBT de manera individual y simultánea (340 °C, 4 MPa, NiMo/Al₂O₃).

El 4,6-DMDBT tuvo una selectividad predominante hacia la ruta de hidrogenación y el DBT hacia la DSD, pero el último tuvo mayor sensibilidad con la adición de H_2S y 4,6-DMDBT. Por otro lado, se determinó que el paso limitante en la HDS de DBT para ambas rutas sería la formación del intermediario común de tipo “dihidrodibenzotiofeno”. Esto, de acuerdo al paso 1 del esquema de reacción que se presenta en la Figura 14. Se observa que la ruta de hidrogenación propone la existencia de múltiples intermediarios azufrados antes de llegar a la formación de ciclohexilbenceno en el paso 6, sin embargo generalmente dichos intermediarios no se observaron experimentalmente. Por otro lado, en la ruta de desulfuración directa se presenta un rompimiento del enlace C-S por eliminación E2 con la posterior formación de bifenilo en el paso 9.

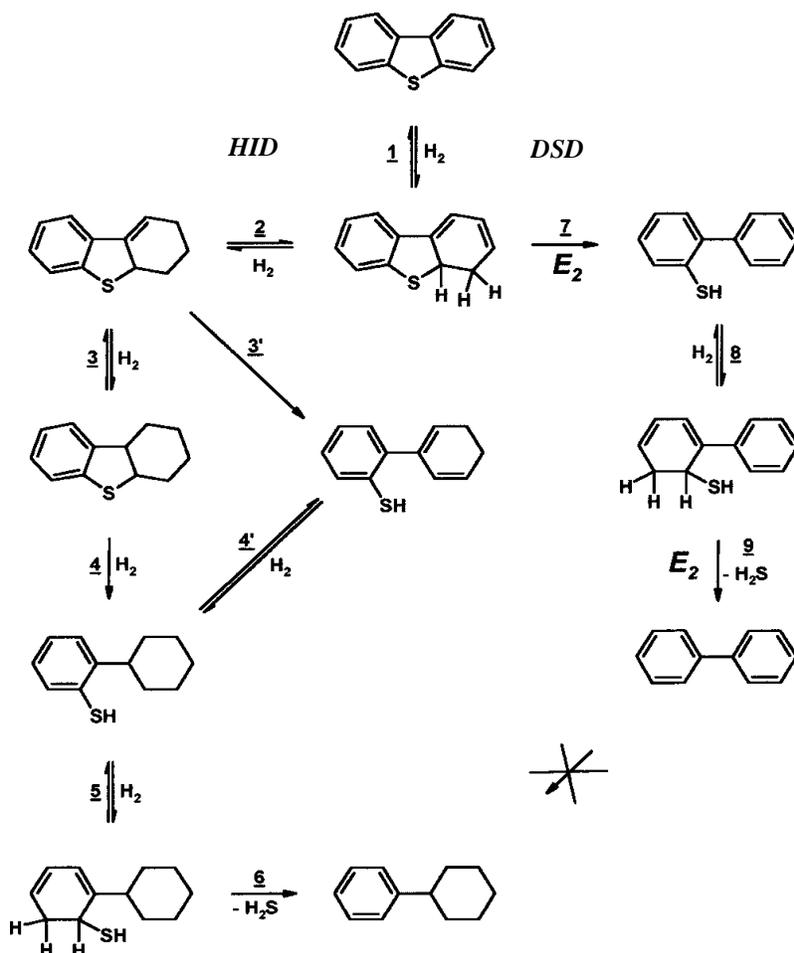


Figura 14. Esquema de reacción para la HDS de DBT (Bataille et al. 2000).

En dicho trabajo se concluyó que los centros catalíticos involucrados, deben ser capaces de adsorber anillos aromáticos para hacer posible la hidrogenación, así como adsorber y disociar hidrógeno y retener el S resultante. Debido a ello, los sitios activos deberán contar con las siguientes características:

Para la adición de H_2 : al menos una vacante para el anillo aromático, una vacante para un hidrógeno hidruro y un S^{2-} vecino para adsorber un hidrógeno protón.

Para el rompimiento del enlace C-S: una vacante para adsorber un intermediario hidrogenado, una vacante para formar un sitio Lewis que retenga al azufre del compuesto orgánico y un ión S^{2-} que actúe como sitio básico.

Es posible concluir que los sitios catalíticos poseen las mismas características, que pueden obtenerse al remover átomos de azufre de las laminillas de MoS_2 . De acuerdo a estos razonamientos, los autores (Bataille et al. 2000) presentan posibles sitios activos obtenidos de planos $10\bar{1}0$ y $10\bar{1}^-0$, mismos que se muestran en la Figura 15.

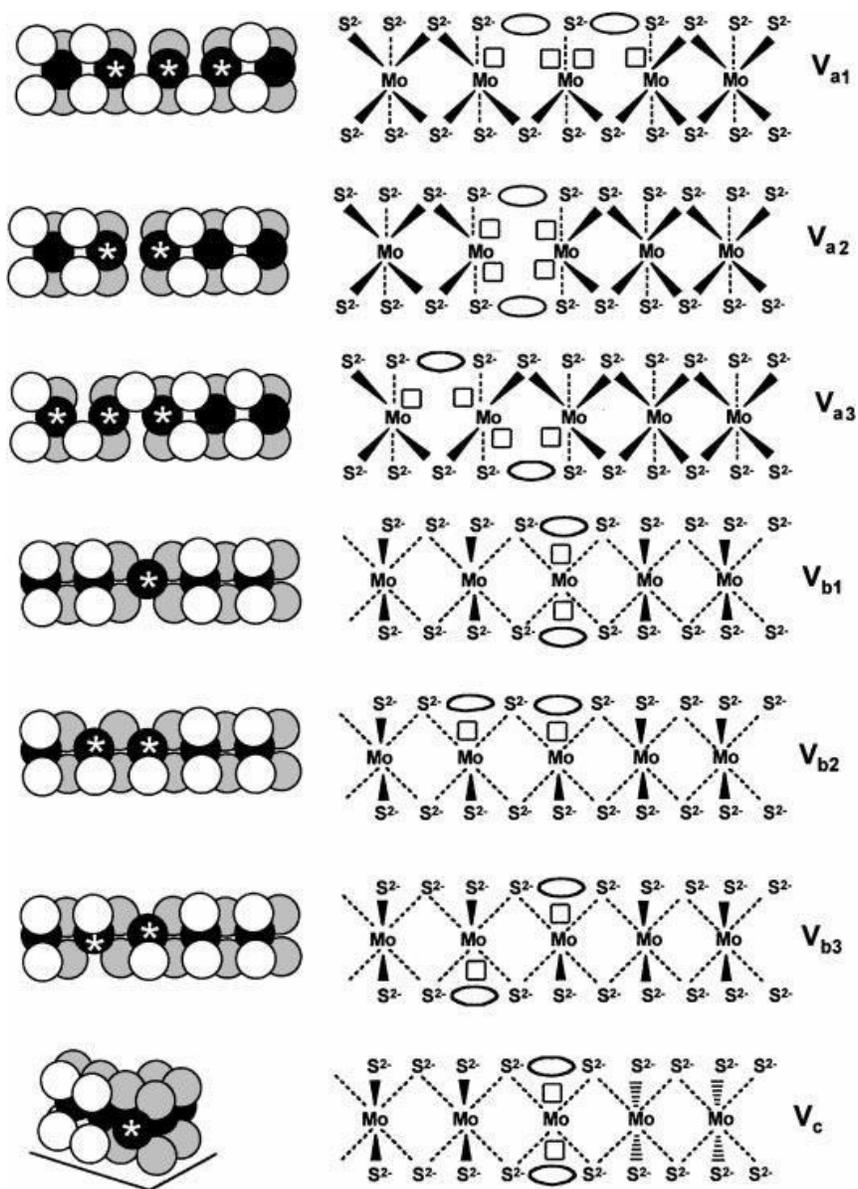


Figura 15. Centros catalíticos con dos vacantes sobre los bordes $0\bar{1}0$ y $10\bar{1}^-0$. Blanco o gris: S; negro: Mo; negro *: Mo coordinado. Óvalo: vacante de azufre; cuadrado: posición libre de coordinación (Bataille et al. 2000).

Estas estructuras únicamente presentan diferencias respecto a la posición de las insaturaciones de S entre los átomos vecinos de Mo, por lo que esencialmente pueden considerarse en un mismo tipo de sitio catalítico. En tanto que la selectividad hacia la DSD puede deberse al carácter más básico de algunos de estos sitios, el cual es necesario para la reacción de eliminación.

De acuerdo con los diferentes investigadores, se reconoce que no existe un consenso definitivo respecto a la diferenciación de sitios activos sobre los catalizadores de fase de MoS₂ para hidrotratamiento. Más bien, se concluye que resulta posible considerar uno o dos tipos de sitios activos según sea el caso, sobre todo cuando existen diferencias entre las moléculas reactivas y los catalizadores empleados. En cambio, los autores citados apuntan a la formación de algún intermediario hidrogenado común, la cual se considera el paso limitante de reacción en el fenol, ácido carboxílico y el DBT. Esto es de particular utilidad en la búsqueda de expresiones cinéticas para la velocidad de reacción en la HDO y HDS.

II.3 Estudios para la obtención de parámetros cinéticos

En la literatura existen diversas expresiones para la velocidad de reacción de la HDS, pero un número más reducido para la HDO. Se han determinado factores de inhibición, constantes de pseudo-primer orden y algunas constantes de adsorción para las reacciones simultáneas. No obstante, no se obtiene todavía un modelo que integre la cinética de fenoles, ácidos carboxílicos y azufrados en un mismo estudio. Moléculas que son importantes en la representación de una mezcla de co-procesamiento de diesel.

A continuación, se resumen algunos trabajos enfocados en la cinética y modelo empleado en reacciones de co-procesamiento o de mezclas de oxigenados. Se presentan únicamente aquellas investigaciones que ilustran la obtención cuantitativa de constantes de reacción y de adsorción a partir de datos experimentales.

Odebunmi y Ollis (1983) trabajaron en un reactor diferencial con mezclas m-cresol - benzotiofeno y m-cresol - dibenzotiofeno (mC - BT y mC - DBT) (CoMoS /Al₂O₃, 375 y 400 °C, 69 atm, 120 mL/min H₂). Se halló inhibición del azufrado en el oxigenado y viceversa, no hubo variación significativa de la selectividad HID/DOD.

Bajo estas observaciones se desarrolló un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para el sistema m-C - BT. Se consideró un sitio de adsorción para el hidrógeno y otro para los demás compuestos, entre ellos los productos agua y H₂S, así como el agente sulfurante heptil-mercaptano. De esta manera se propusieron las velocidades de reacción de las Ecuaciones 6 y 7.

$$F_{DBT} \frac{dX_{DBT}}{dm_{cat}} = \frac{k_{HDS} K_{BT} K_H C_{BT} P_H}{(1 + K_{BT} C_{BT} + K_{mC} C_{mC} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_S C_S + K_{H_2S} C_{H_2S})} \quad (6)$$

$$F_{mC} \frac{dX_{mC}}{dm_{cat}} = \frac{k_{HDO} K_{mC} K_H C_{mC} P_H}{(1 + K_{BT} C_{BT} + K_{mC} C_{mC} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_S C_S + K_{H_2S} C_{H_2S})} \quad (7)$$

Donde:

Fi, Xi, Ki, Ci: flujo molar, conversión, constante de adsorción y concentración
 kHDS, kHDO y PH: constantes de velocidad de HDS, HDO y presión de hidrógeno

Estas ecuaciones se vieron simplificadas tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- 1) Los compuestos que se adsorbieron más fuertemente fueron m-C y BT.
- 2) No se halló inhibición significativa del agua, por lo que se despreció su influencia.
- 3) Se trabajó en régimen diferencial o $X_i < 15\%$, por lo que los términos $1 + K_{H_2S}$ y K_{HPH} se consideraron valores fijos, englobados en otras constantes.

Y se obtuvieron así, las siguientes formas integradas de velocidad de reacción:

$$\frac{m_{cat}}{F_{BT0}} = - \frac{(1 + K_{BT}C_{BT0} + K_{mC}C_{mCo})}{k_{HDS}K_{BT}C_{BT0}} \ln(1 - X_{BT}) \quad (8)$$

$$\frac{m_{cat}}{F_{mCo}} = - \frac{(1 + K_{BT}C_{BT0} + K_{mC}C_{mCo})}{k_{HDO}K_{mC}C_{mCo}} \ln(1 - X_{mC}) \quad (9)$$

Las ecuaciones 8 y 9 se ajustaron con una línea recta para calcular las constantes de reacción y de adsorción. Estos valores se muestran en la Tabla 4, se observa que a 375 °C, el logaritmo de la constante de reacción del m-cresol es cerca de una tercera parte mayor que del benzotiofeno, mientras que la constante de adsorción es aproximadamente la mitad. Lo anterior refleja que con estas moléculas la HDO resulta más rápida que la HDS.

Tabla 4. Constantes para la HDO y HDS de m-cresol y benzotiofeno (Odebunmi y Ollis 1983)

T (°C)	$-\ln k'^{HDO}$	$-\ln k'^{HDS}$	K_{m-c} (L/mol)	K_{BT} (L/mol)
375	6.7	3.7	8.4	16.4
400	6.1	3.2	6.2	9.5
Ea	20.2	19.5		

En otro trabajo, algunos investigadores co-procesaron una mezcla de aceite vegetal, hexadecano y 4,6-DMDBT (NiMoS/Al₂O₃, 613-633 K y 8 MPa) para la producción de “diesel verde”, modelando las reacciones de descarbonilación y descarboxilación de ácidos carboxílicos (Rizo-acosta, Linares-vallejo, y Mu 2014).

Se consideró un tipo de sitio activo y la adsorción de ácidos carboxílicos (AC), hidrógeno (H), H₂O, parafinas (Pf) y CO según un modelo LHHW. El cual se resolvió con una regresión de distancia ortogonal basada en la de Levenberg-Marquardt y con el software ORDRPACK. La ecuación de velocidad resultante se presenta a continuación y la Tabla 5 muestra las constantes estimadas.

$$r_{descarbonilación} = \frac{kK_{AC}C_{AC}K_{H_2}C_{H_2}}{(1 + K_{CO}C_{CO} + K_{Pf}C_{Pf} + K_{AC}C_{AC} + K_{H_2}C_{H_2})^2} \quad (10)$$

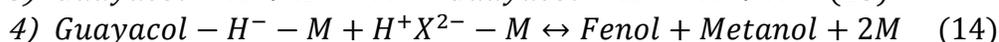
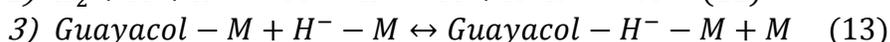
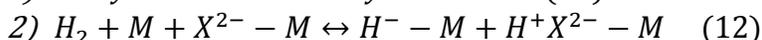
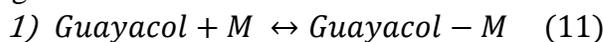
Donde: k = constante de reacción, Ki = constante de adsorción del compuesto i.

Tabla 5. Constantes en la HDO de aceites vegetales
(Rizo-acosta, Linares-Vallejo, y Mu 2014).

	Ea (cal/mol)	ΔH (cal/mol)	Ki (m ³ /mol)	k (m ³ /kg _{cat} h)
	35,505.7			7.84E11
AC		178,251	5.195E-61	
H ₂		178,454	4.573E-62	
CO		249,201	8.627E-87	
Pf		99,173	7.877E-36	

Al analizar este trabajo se observa que las constantes de adsorción calculadas poseen órdenes de magnitud por debajo de 10^{-35} m³/mol, lo que indicaría un fenómeno de adsorción despreciable. Por consiguiente, la ecuación de velocidad podría fácilmente sustituirse por una de pseudo primer orden. Además, dicho trabajo ignora las reacciones de hidrogenación de ácidos carboxílicos que proponen Brillouet (2014) o Şenol et al. (2007). Por lo que, a pesar de emplear un método de resolución sofisticado, este modelo podría no representar adecuadamente el funcionamiento de los catalizadores convencionales de hidrotratamiento.

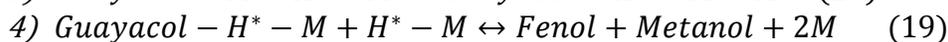
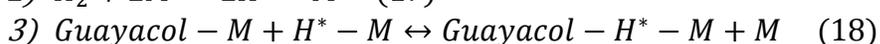
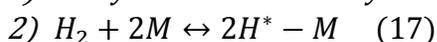
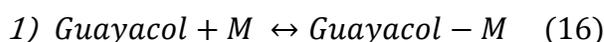
Por otro lado, Leiva et al. (2015) realizaron un estudio cinético en la HDO de guayacol sobre catalizadores de Renio soportados en SiO₂ en estados sulfuro y óxido (300 °C y 5 MPa). Los autores resumen las principales diferencias en los modelos de reacción de hidrotratamiento en dos aspectos: 1) El uso de uno o dos tipos de sitios activos y 2) La adsorción molecular o disociativa del hidrógeno. En la propuesta para el catalizador ReS₂/SiO₂ se consideró la adsorción del guayacol sobre un sitio metálico (M) y la adsorción disociativa heterolítica del H₂ en el sitio metálico y en un ion estable de azufre (X²⁻-M). Eso, según los pasos elementales siguientes:



Se consideró el paso 4) como paso limitante y una adsorción dominante del guayacol. Así; bajo ciertas consideraciones, se llegó a la siguiente ecuación de velocidad de reacción:

$$r_{G_Sulfuro} = \frac{k_G K_G C_G C_{H_2}}{1 + K_G C_G} \quad (15)$$

En el caso del catalizador oxidado se tomó en cuenta un único sitio activo (M) y adsorción por disociación homolítica de acuerdo con los siguientes pasos elementales:



Se obtuvo la ecuación de velocidad de reacción siguiente:

$$r_{G_óxido} = \frac{k_G K_G C_G C_{H_2}}{(1 + K_G C_G)^2} \quad (20)$$

Ambos modelos fueron corroborados al linealizar las ecuaciones anteriores en función de la concentración de guayacol o su inverso. Las expresiones matemáticas de las linealizaciones resultantes se muestran a continuación:

$$\frac{1}{r_{G_Sulfuro}} = \frac{1}{k_G C_{H_2}} + \frac{1}{k_G K_G C_G C_{H_2}} \quad (21)$$

$$\frac{\sqrt{C_G}}{\sqrt{r_{G_óxido}}} = \frac{1}{\sqrt{k_G K_G C_{H_2}}} + \frac{K_G C_G}{\sqrt{k_G K_G C_{H_2}}} \quad (22)$$

La Figura 16 muestra los gráficos de las linealizaciones empleadas, el ajuste brinda un coeficiente de correlación cercano a la unidad en ambos casos por lo que los autores concluyen que se comprueban las diferencias en el mecanismo de reacción sobre estos dos catalizadores.

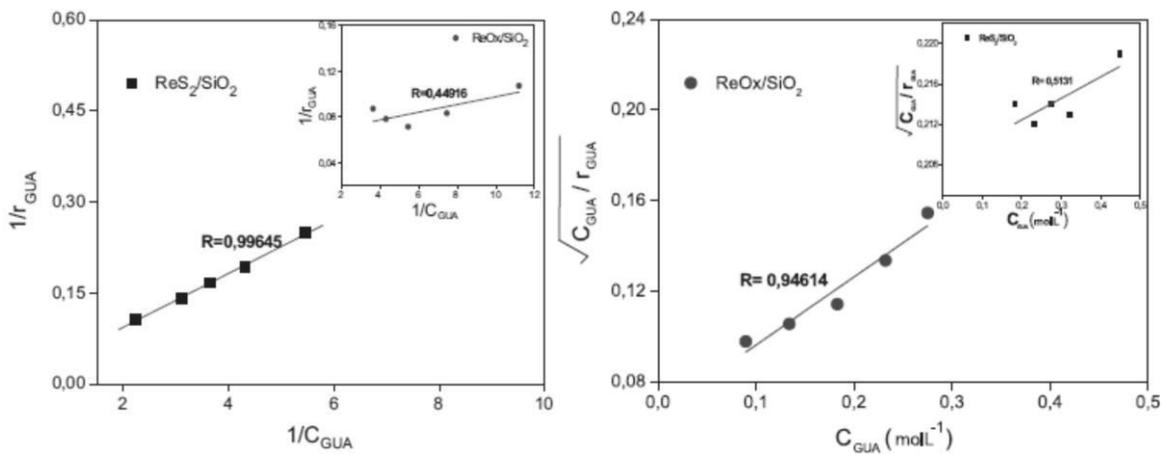


Figura 16. Ajuste para la determinación de parámetros cinéticos (Leiva et al. 2015).

Las tres investigaciones anteriores ejemplifican una metodología para estimar parámetros cinéticos mediante velocidades de reacción conocidas. Debe subrayarse que las observaciones experimentales toman una gran importancia en el establecimiento de la o las ecuaciones de velocidad de reacción, tal como se muestra en los trabajos de Odeunmi y Ollis (1983) y de (Leiva et al. 2015). En estos casos, un análisis paso a paso permitió establecer un mecanismo y un ajuste lineal con una interpretación fisicoquímica pertinente. Por otro lado, métodos de resolución más sofisticados no aseguran esta interpretación física del fenómeno. Por último, se observa que la terminación del número de sitios activos dependerá del catalizador empleado y de los resultados mismos de reacción.

II.3 Conclusión de la revisión bibliográfica

Durante la revisión bibliográfica se encontró información en común y otra que se contraponen entre diferentes autores. Se reconoce así la representatividad de moléculas como el fenol y el guayacol como algunas de las más refractarias en el bioaceite, de igual manera se muestra al ácido heptanoico y al etildecanoato como compuestos representativos de otra fracción en el bioaceite, responsable de un efecto inhibitorio importante en el co- procesamiento y de producir precursores de depósitos carbonáceos que desactiven el catalizador.

Por otro lado, no existe un consenso sobre la cantidad o naturaleza de los sitios activos en la HDO y HDS con catalizadores convencionales de HDT. Sin embargo, se presentan evidencias de la presencia de uno o dos tipos de sitios, los cuales se asocian a las dos rutas de reacción, hidrogenólisis e hidrogenación. Mientras que la reacción de descarbonilación se asigna a sitios ácidos como los de deshidratación de ciclohexanol y que por lo tanto, puede o no asociarse al mismo tipo de centro activo que el de la HID. En adición, se reconoce la posible formación de intermediarios comunes hidrogenados como paso limitante en las reacciones de distintos compuestos.

Estos estudios cinéticos pueden expresar aspectos sobre la naturaleza y la inhibición en estas reacciones mediante la obtención de constantes de reacción y de adsorción de compuestos modelo oxigenados y azufrados. Se espera que un estudio basado en la variación de la concentración permita validar ecuaciones de velocidad de reacción del tipo LHHW y mostrar los efectos de inhibición de manera directa.

Esta información es importante para desarrollar un estudio cinético enfocado a las reacciones simultáneas de HDO, HDS y descarbonilación que se presentan durante el co- procesamiento de bioaceites y cortes de petróleo.

III. OBJETIVOS

Concluida la revisión bibliográfica y con base a la información antes expuesta, se presentan a continuación la justificación, hipótesis y los objetivos que definen el presente trabajo.

III.1 Justificación

La composición del bioaceite influye en la naturaleza de las reacciones de hidroxigenación e influye en la hidrosulfuración simultánea. Por ello, se requiere estudiar las reacciones de co-procesamiento incluyendo a las moléculas más representativas en el estudio de los efectos inhibitorios. Actualmente se carece de estudios que integren las reacciones más relevantes, HDO de compuestos fenólicos, descarbonilación y HDS.

En este sentido, se ha propuesto realizar un estudio cinético con mezclas sintéticas de fenol, ácido heptanoico y dibenzotiofeno. Esto con el fin de evaluar los efectos en la HDO y realizar un modelo cinético simple de las distintas moléculas involucradas, el cual sea válido a condiciones representativas del hidrotreatmento.

III.2 Hipótesis

Un modelo cinético de las reacciones de hidrotreatmento en mezclas de fenol, ácido heptanoico y dibenzotiofeno predecirá los efectos de inhibición de las distintas moléculas sobre el catalizador y representará satisfactoriamente el comportamiento de la velocidad de hidroxigenación e hidrosulfuración en co-procesamiento.

III.3 Objetivo general

Obtener un modelo cinético que describa la inhibición por la presencia de dibenzotiofeno y ácido heptanoico en la reacción de hidroxigenación de fenol en un catalizador industrial NiMoS/Al₂O₃.

III.4 Objetivos particulares

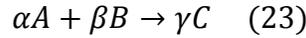
- Evaluar los efectos de inhibición del dibenzotiofeno y del ácido heptanoico durante la HDO del fenol.
- Proponer un modelo cinético que cuantifique los efectos de inhibición de dibenzotiofeno y ácido heptanoico en la HDO de fenol.
- Validar experimentalmente ecuaciones de velocidad y parámetros cinéticos en reacciones individuales y en mezcla con los reactivos.

IV. METODOLOGÍA

En esta sección se expone el desarrollo del diseño de experimental y de igual manera se abordan los principales métodos empleados en la realización de las reacciones de hidrotratamiento, así como del análisis de productos y del tratamiento de datos para la obtención de parámetros cinéticos.

IV.1 Metodología teórica

Distintos estudios ejemplifican la determinación de constantes de adsorción, como los expuestos previamente en la revisión bibliográfica de este trabajo (Odeunmi y Ollis, 1983; Leiva et al, 2015). En esta sección se hace un desarrollo general tomando la siguiente reacción irreversible como ejemplo:



Para simplificar, considérese el caso donde la estequiometría es:

$$\alpha = \beta = \gamma = 1 \quad (24)$$

De acuerdo con el modelo de LHHW con un único tipo de sitio activo en el catalizador, las velocidades de adsorción, reacción superficial y desorción se expresan mediante:

$$r_{ads A} = k_{ads A} C_A C_v - k_{des A} \bar{C}_A \quad (25)$$

$$r_{ads B} = k_{ads B} C_B C_v - k_{des B} \bar{C}_B \quad (26)$$

$$r_s = k_s \bar{C}_A \bar{C}_B \quad (27)$$

$$r_{des C} = k_{des C} \bar{C}_C - k_{des C} C_C C_v \quad (28)$$

Donde ads, des y s: fenómeno de adsorción, desorción y reacción superficial;

C_i , \bar{C}_i y C_v : concentración en el líquido, en la superficie catalítica y de sitios vacíos

Considerando que se cumplen los equilibrios de adsorción y que la reacción superficial es el proceso que controla, entonces se obtiene:

$$\bar{C}_A = K_A C_A C_v \quad (29)$$

$$\bar{C}_B = K_B C_B C_v \quad (30)$$

$$\bar{C}_C = K_C C_C C_v \quad (31)$$

$$r_s = k_s K_A C_A K_B C_B C_v^2 \quad (32)$$

De un balance de especies adsorbidas en la monocapa:

$$C_m = C_v + \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C = C_v(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C) \quad (33)$$

Obteniendo:

$$r_s = \frac{k_s K_A K_B C_A C_B C_m^2}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2} \quad (34)$$

La potencia en el término de adsorción de orden 2 resulta de la adsorción de los dos reactivos en sitios adyacentes y viene de la suma de los coeficientes estequiométricos de los reactivos, es decir $\alpha + \beta = 2$. Esto refleja una dependencia de ambos reactivos, A y B.

Considérense a las especies A y B como el fenol y el hidrógeno en la reacción de HDO. Comúnmente en los estudios de HDT, la presión de hidrógeno se mantiene constante y, por lo tanto, también su concentración en el líquido. Debido a ello, la dependencia del hidrógeno en el numerador de la Ecuación 34 se engloba en una constante, como se muestra en la Ecuación 35. Adicionalmente, suele asumirse que la constante de adsorción del hidrógeno es mucho menor que la del compuesto oxigenado (Leiva et al. 2015) por lo que el término correspondiente al hidrógeno en el denominador puede ser despreciado como se muestra en la Ecuación 36.

$$r_A = \frac{k_A K_A C_A}{(1 + K_A C_A)^2} \quad , \quad k_A = k_s K_B C_B C_m^2 \quad (35)$$

Además, en tiempos cortos la conversión es baja y la concentración del reactivo predomina sobre los productos. Así que la velocidad inicial no está afectada por adsorción de productos y se obtiene la ecuación de velocidad inicial de la Ecuación 36:

$$r_{A0} = \frac{k_A K_A C_{A0}}{(1 + K_A C_{A0})^2} \quad (36)$$

Este tipo de derivaciones depende de la naturaleza de cada reacción, y debe considerarse el catalizador, el paso limitante de un mecanismo de reacción, el número de sitios y reacciones simultáneas como en el caso del co-procesamiento. Puede decirse que cada desarrollo está debe estar de acuerdo con las características de la reacción.

Por otro lado, la estimación de los parámetros cinéticos se ejemplifica con un caso general de la ecuación de velocidad de reacción, donde se requiere realizar una serie de reacciones con una variación en la concentración inicial del reactivo A.

$$r_{A0} = \frac{k_A K_A C_{A0}}{(1 + K_A C_{A0})^n} \quad (37)$$

Para linealizar se obtiene:

$$\frac{1}{r_{A0}} = \frac{(1 + K_A C_{A0})^n}{k_A K_A C_{A0}} \quad (38)$$

$$\sqrt[n]{\frac{C_{A0}}{r_{A0}}} = \frac{1}{\sqrt[n]{k_A K_A}} + \frac{K_A C_{A0}}{\sqrt[n]{k_A K_A}} \quad (39)$$

Lo cual representa la ecuación de la recta con la concentración de A como variable independiente, y de donde pueden despejarse la constante de reacción y la de adsorción.

$$y = 1 + bx, \text{ donde } a = \frac{1}{\sqrt[n]{k_A K_A}}, \quad b = \frac{K_A}{\sqrt[n]{k_A K_A}} \quad (40)$$

Cuando en el mismo sitio catalítico se considera la reacción de otro compuesto, representado por I, el balance de sitios de la monocapa da como resultado las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$r_{A0} = \frac{k_A K_A C_{A0}}{(1 + K_A C_{A0} + K_I C_{I0})^n} \quad (41)$$

$$r_{I0} = \frac{k_I K_I C_{I0}}{(1 + K_A C_{A0} + K_I C_{I0})^n} \quad (42)$$

En este proyecto se evalúan velocidades iniciales en las reacciones de HDO y HDS. Para ello se toman en cuenta distintas reacciones con la misma concentración inicial de fenol y distintas concentraciones de dibenzotiofeno o ácido heptanoico. Las linealizaciones empleadas para estos casos se presentan en las Ecuaciones 43 y 44, donde A representa al fenol e I representa alguno de los compuestos inhibidores, el dibenzotiofeno o el ácido heptanoico. De dichas ecuaciones pueden despejarse las distintas constantes cinéticas.

$$\sqrt[n]{\frac{C_{A0}}{r_{A0}}} = \frac{1 + K_A C_{A0}}{\sqrt[n]{k_A K_A}} + \frac{K_I C_{I0}}{\sqrt[n]{k_A K_A}} \quad (43)$$

$$\sqrt[n]{\frac{C_{I0}}{r_{I0}}} = \frac{1 + K_A C_{A0}}{\sqrt[n]{k_I K_I}} + \frac{K_I C_{I0}}{\sqrt[n]{k_I K_I}} \quad (44)$$

Por otro lado, la predicción del desarrollo de la reacción en el tiempo permite reforzar la validez del modelo propuesto. Por ello, también se propuso emplear un método de Euler derivado de la ecuación de velocidad, el cual se explica a continuación:

Primero, se iguala la ecuación de velocidad del reactor batch con la del modelo.

$$r_A = \frac{V}{m_{cat}} \frac{dC_A}{dt} = \frac{k_A K_A C_{A0}}{(1 + K_A C_{A0})^n} \quad (45)$$

Posteriormente, se obtiene la razón de cambio de la conversión respecto al tiempo.

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{m_{cat}}{V} \frac{k_A K_A (1 - X_A)}{(1 + C_{A0}(1 - X_A))^n} \quad (46)$$

Por último, dicho término se sustituye en la expresión matemática del método numérico.

$$X_{Ai} = X_{Ai-1} + \frac{dX_{Ai}}{dt} \Delta t \quad (47)$$

$$X_{Ai} = X_{Ai-1} + \frac{m_{cat}}{V} \frac{k_A K_A (1 - X_A)}{(1 + C_{A0}(1 - X_A))^n} \Delta t \quad (48)$$

IV.2 Actividades experimentales

Se planteó una serie de reacciones variando la concentración inicial de fenol. Se evaluó la HDO con 500, 1,000 y 2,000 ppm O de fenol a 300 y 320 °C para estimar los parámetros cinéticos de este compuesto de manera independiente. Esto se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Diseño de reacciones en el reactor Batch.

	Fenol (ppm O)	DBT (ppm S)	AH (ppm O)
F	2,000		
	1,000		
	500		
F-DBT	500	50	
	500	100	
	500	200	
F-AH	500		200
	500		400
	500		1,000
F-DBT-AH	500	200	1,000

El análisis de los inhibitorios se realizó en dos etapas: primero se evaluó el efecto del DBT en la HDO de fenol y luego el efecto del ácido heptanoico. Para ello se emplearon mezclas fenol-dibenzotiofeno (F-DBT), fenol-ácido heptanoico (F-AC) y fenol-dibenzotiofeno- ácido heptanoico (F-DBT-AH). Estas reacciones se realizaron manteniendo constante la concentración inicial de fenol con 500 ppm O y variando la de los otros reactivos como se muestra en la Tabla 7. La mezcla F-DBT se hizo reaccionar a temperaturas de 320 °C y 300 °C, mientras que las mezclas F-AC y F-DBT-AC únicamente a 300 °C.

En las reacciones simultáneas se empleó una concentración de fenol correspondiente a 500 ppm O, de acuerdo con lo reportado en un trabajo previo del grupo de investigación (Tavizón-Pozos et al. 2016).

La carga del azufrado en las mezclas F-DBT se eligió de acuerdo con el siguiente razonamiento: considerando una mezcla de co-procesamiento con 10 % de bioaceite cuya concentración de fenol es de 15 % p/p (2.8×10^{-3} gO/gmezcla) y 500 ppm S provenientes de DBT 5×10^{-4} gO/gmezcla se obtiene una relación másica aproximada de 5:1 como en la mezcla F-DBT de 500 ppm O y 100 ppm S. Con las mezclas F-AH se decidió emplear una concentración máxima de AH igual a la del fenol, lo cual corresponde a 500 ppm O de fenol y 1,000 ppm O de ácido heptanoico debido a los dos átomos de oxígeno en el grupo carboxilo. De esta manera se conservan relaciones molares que pueden ser relevantes en las mezclas de co-procesamiento, sin embargo las concentraciones empleadas sirven para evaluar el comportamiento del catalizador más que para representar el contenido característico de compuestos oxigenados y azufrados.

IV.3 Activación del catalizador

Se empleó el catalizador industrial Sphericat 502, de NiMo/Al₂O₃ (NiO 6 % p/p y MoO₃ 12 % p/p). El catalizador, originalmente en forma de pellets, se molió y tamizó a un tamaño de 80-100 mallas (dp = 177 – 149 nm) para minimizar la resistencia interna de transferencia de masa.

Se pesaron aproximadamente 0.250 g en las reacciones de fenol y dibenzotiofeno, o bien 0.100 g en las reacciones de fenol y ácido heptanoico, del catalizador tamizado. Éste fue introducido a un reactor tubular de vidrio de lecho fijo, donde se hizo pasar una corriente de 60 mL/min de H₂S/H₂ al 15 % mol/mol. El catalizador se activó al sulfurarse a presión atmosférica con un incremento de temperatura de 5 °C/min hasta llegar a los 400 °C, en donde se mantuvo durante 2 horas. Posteriormente se dejó enfriar y después se hizo pasar un flujo de N₂ con el fin de remover el H₂S en exceso.

IV.4 Evaluación catalítica

Se empleó un reactor de suspensión Parr que operó en modo batch. El diagrama del reactor se muestra en la Figura 17, éste se compone de un tanque cilíndrico con un cabezal en donde se encuentran las válvulas de alimentación, muestreo y desfogue, asimismo éste cuenta con propela de agitación termopar y manómetro.

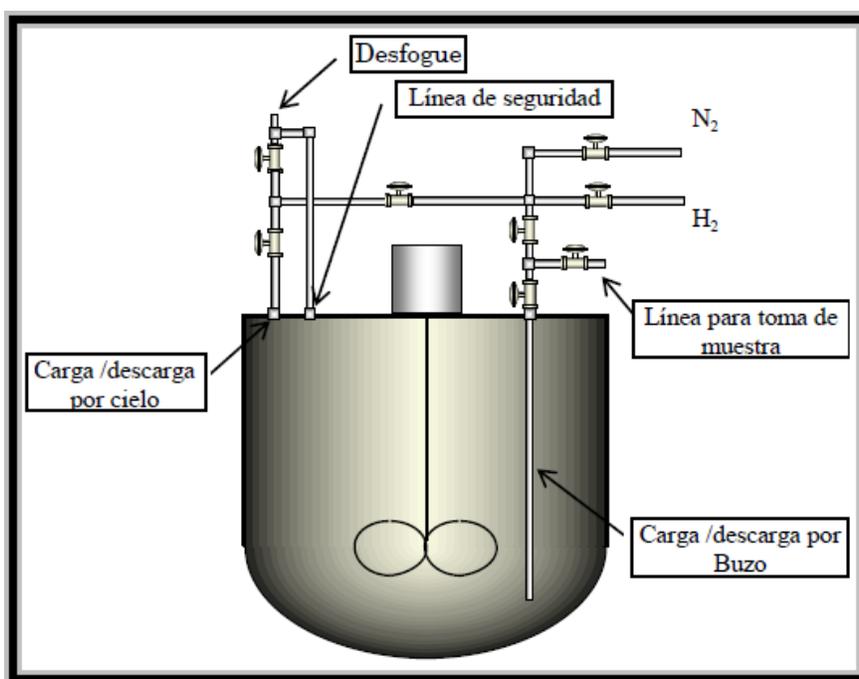


Figura 17. Esquema de reactor de suspensión por lotes (García Martínez 2013).

Se agregaron al reactor 100 mL de hexadecano y la carga correspondiente de fenol, de igual forma se agregó rápidamente el catalizador. Posteriormente el reactor se selló y se presurizó en una atmósfera inerte de N₂ para evitar la oxidación del catalizador.

Al día siguiente y tras verificar la ausencia fugas, el reactor se puso a calentar y al alcanzar la temperatura de operación se sustituyó el N₂ por H₂, dando así comienzo a la reacción. Las reacciones se llevaron a cabo a 800 psi de H₂ (aprox. 5.5 MPa) y temperatura de 300 °C o 320 °C y con una agitación mayor a 1,000 rpm. A estas condiciones se evitan limitaciones por fenómenos de transferencia de masa, tal como lo corroboran diversos estudios (García Martínez 2013; Leiva et al. 2015; Turpeinen 2011) para este tipo de sistema de reacción.

Las reacciones duraron 5 horas y se tomaron muestras a distintos tiempos (0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 min). En el muestreo se empleó una cámara con intercambiador de calor para condensar productos volátiles.

IV.5 Cuantificación de productos

Los productos de reacción se identificaron con estándares, mediante cromatografía de gases (CG) acoplada a un detector de ionización de flama (FID). Se empleó una columna capilar CPSil5 (60 x 0.32 x 1) d un cromatógrafo Shimadzu GC 2010 Plus con puerto de inyección automática AOC-20i.

La conversión (X_A) se calculó con la suma productos (P) en las distintas mezclas:

$$X_A = \frac{\sum n_P}{n_A + \sum n_P} \quad (49)$$

Y el rendimiento (y_i) de cada producto como:

$$Y_i = \frac{n_i}{n_A + \sum n_P} \quad (50)$$

La velocidad inicial se calculó empleando la pendiente inicial del diagrama X_A vs t (dX_A/dt), válido a tiempos cortos y con variación despreciable del volumen de reacción.

$$r_{AO} = \frac{C_{AO}V}{m_{cat}} \frac{dX_A}{dt} \quad (51)$$

Los reactivos y estándares de CG se presentan en la Tabla 6 y se adquirieron con Sigma-Aldrich. En el Apéndice B se presenta información complementaria del método de separación correspondiente.

Tabla 6. Compuestos de las reacciones de hidrotratamiento.

Solvente	HDS	HDO	
Hexadecano	Biciclohexil	Benceno	1-Hexeno
	Ciclohexilbenceno	Ciclohexano	n-Hexano
	Bifenilo	Ciclohexeno	1-Hepteno
	Dibenzotiofeno	Ciclohexanona	n-Heptano
		Ciclohexanol	Heptanal
		Fenol	Heptanol
			Ácido
		Heptanoico	

V. RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de las reacciones de hidrotratamiento en las mezclas ya descritas F, F-DBT, F-AH y F-DBT-AH.

El objetivo de esta parte es describir los efectos inhibitorios esperados en la HDO de fenol durante el co-procesamiento de gasóleo y bioaceite, así como brindar observaciones para la construcción de un modelo cinético.

V.1 Hidrodesoxigenación del fenol

En esta sección se discuten los resultados de la HDO de fenol con una concentración inicial variable y temperaturas de 300 °C y 320 °C, sobre el catalizador NiMoS/Al₂O₃.

La Figura 18 presenta la evolución de la conversión (X_F) en las reacciones a 320 °C, con 500, 1,000 y 2,000 ppm O. Puede observarse que el fenol se agota por completo a los 60, 120 y 240 min, respectivamente. Los primeros puntos del gráfico describen una línea recta con pendiente $\Delta X_F/\Delta t$, la cual varía de manera que al duplicar la concentración inicial de fenol la pendiente disminuye a la mitad, como se muestra en la Tabla #. La disminución en la pendiente de la conversión, se debe al incremento de reactivo a tratar con la misma cantidad de catalizador.

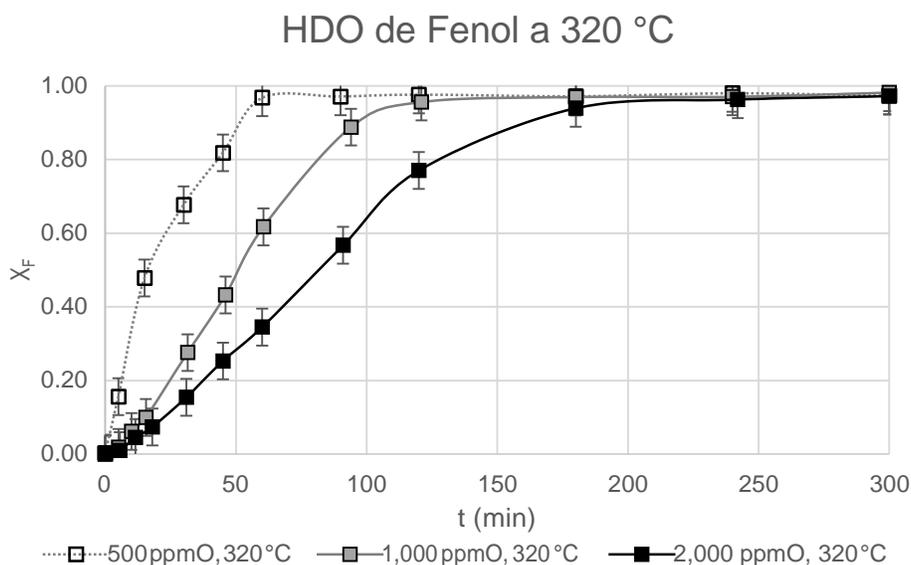


Figura 18. Conversión de fenol en la HDO con concentración inicial variable.

Tabla 7. Pendiente inicial de conversión entre tiempo de la HDO de fenol a 320 °C

C_{0F} (ppm O)	$\Delta X_F/\Delta t$ (1/min) Tomada hasta $X_F=0.6$
500	0.0023
1,00	0.0011
2,000	0.0006

Se determinó un orden de reacción cero al comparar entre ecuaciones de velocidad de ley de potencia 0, 1 y 2 por el método integral. Sin embargo, ésta sólo fue válida a conversiones menores al 90 %, debido a las desviaciones halladas a conversiones mayores. Lo anterior puede deberse al agotamiento de reactivo y la adsorción de productos a conversiones altas, o bien a una variación del orden entre 0 y 1 que puede ser característica de las reacciones químicas heterogéneas. El análisis del orden de reacción de éstas y las demás reacciones se halla en el Apéndice C de este trabajo.

La velocidad inicial de estas reacciones (r_{0F}) se calculó con la pendiente inicial de la conversión, de acuerdo a la Ecuación 51 de la sección de metodología teórica. La velocidad inicial se graficó en la Figura 19, en función de la concentración inicial. Se aprecia, prácticamente, la misma velocidad de reacción con las distintas concentraciones, 4.0×10^{-6} mol/g_{cat}.s con 300 °C y 2.7×10^{-6} mol/g_{cat}.s con 320 °C de temperatura.

Lo anterior se explica debido a que al duplicar la cantidad de fenol, la pendiente de la conversión disminuye a la mitad, dando el mismo resultado en la Ecuación 51. En adición, esto muestra una baja o nula dependencia de la velocidad de reacción respecto a la concentración, lo cual está de acuerdo con la determinación de orden cero de la reacción.

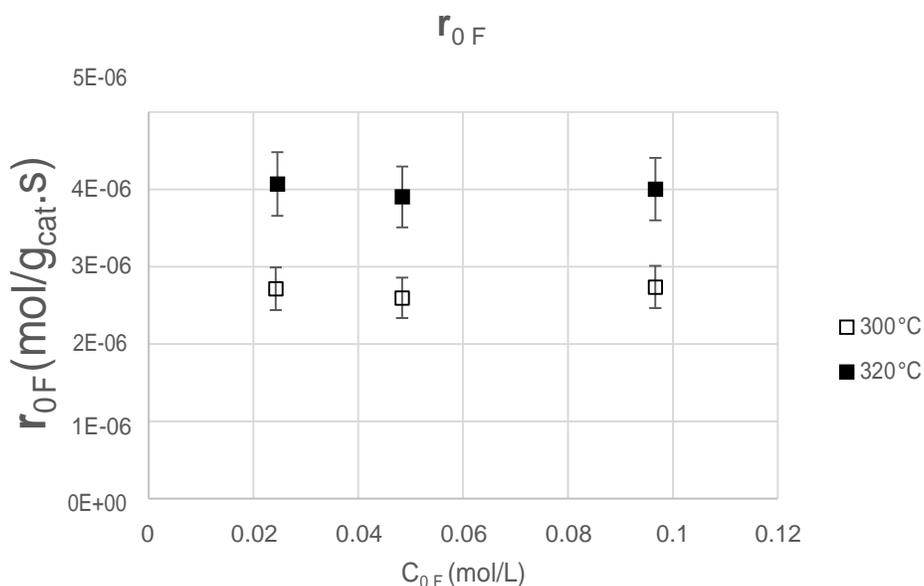


Figura 19. Velocidad inicial en la HDO de fenol a 300 y 320 °C.

El valor de la velocidad inicial resulta la mitad del reportado por Brillouet (2014) con un catalizador NiMo/Al₂O₃ y cerca de 13 veces mayor que el de un catalizador sintetizado en laboratorio CoMo/Al₂O₃ y evaluado en un sistema de reacción similar (Tavizón-Pozos et al. 2016). Sin embargo, no se tomó en cuenta la diferencia en la cantidad de carga metálica y de la naturaleza del promotor.

La tabla 8 muestra el valor estimado para la energía de activación de la HDO de fenol sobre el catalizador NiMo/Al₂O₃, el cual se encuentra dentro de un intervalo de reacciones reportadas en sistemas similares (Platanitis et al, 2014; Odebunmi y Ollis, 1982).

Tabla 8. Energía de Activación de HDO de fenol.

HDOFenol	kJ/mol	kCal/mol
Ea	56.1	13.4

Respecto al rendimiento de los productos, la Figura 20 muestra el gráfico correspondiente a la reacción a 320 °C y 500 ppm O. El producto mayoritario fue el ciclohexano, seguido por el benceno, y en tercer lugar, el ciclohexeno con rendimientos siempre menores al 2 %. Ciclohexanol y ciclohexanona tuvieron rendimientos nulos o menores al 1 %, por lo que no se incluyen en el gráfico. No se detectaron biciclohexil o ciclohexilbenceno en estas reacciones, por lo que se descartan posibles reacciones de polimerización del fenol. Tampoco se observó hidrogenación de benceno, por lo que la selectividad hacia la ruta HID fue predominante y casi invariable, lo cual coincide con estudios sobre NiMo/Al₂O₃. La Tabla 9 muestra la selectividad DOD/HID a conversiones cercanas al 10 % de fenol, estos valores se encuentran cercanos a 0.12 y no presentan cambios significativos respecto a la concentración inicial de cada reacción.

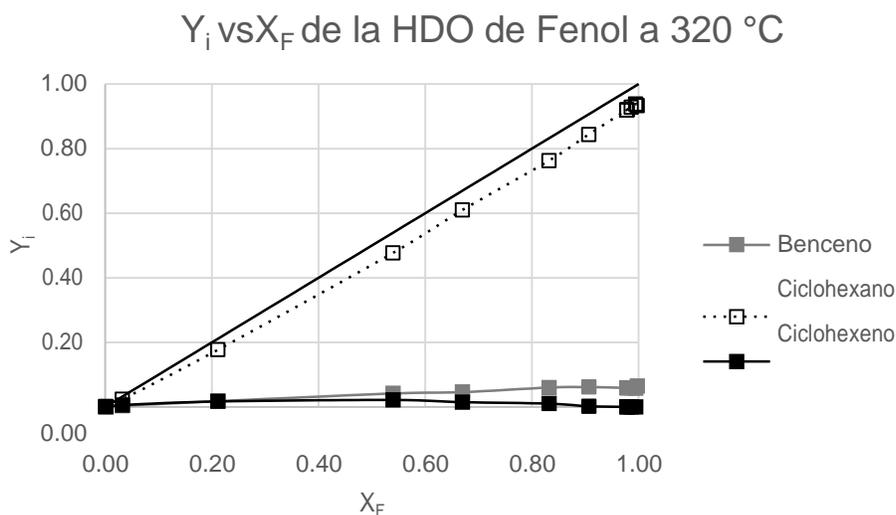


Figura 20. Rendimiento de HDO de fenol a 320 °C.

Tabla 9. Selectividad en la HDO de fenol.

Temperatura	300 °C			320 °C		
C_{0F} (ppm O)	500	1,000	2,000	500	1,000	2,000
S DOD/HID (10 %)	0.13	0.12	0.11	0.11	0.17	0.11

De acuerdo con esto, se empleó el diagrama de reacción simplificado que se presenta en la Figura 21, con benceno, ciclohexano y ciclohexeno como únicos productos.

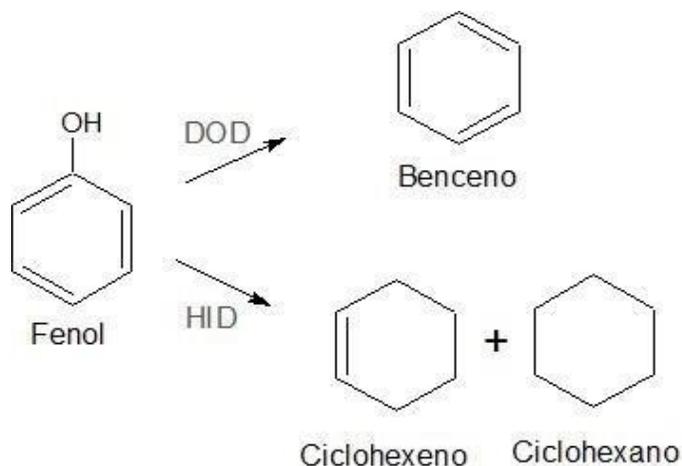


Figura 21. Diagrama de reacción empleado en la HDO de fenol.

V.2 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

Las reacciones de HDS se realizaron a 300 y 320 °C, variando la concentración inicial de dibenzotiofeno y de manera simultánea a la HDO de fenol. Dado que la cantidad inicial de fenol fue constante (500 ppm O), es posible comparar las reacciones de HDS entre sí. En esta sección se muestran las principales observaciones respecto al desempeño de las reacciones y su selectividad.

En la Figura 22 se muestra el gráfico de conversión del DBT a temperatura de 320 °C. La pendiente inicial con 50 ppm S es idéntica con la de 100 ppm S, pero ésta disminuye a 200 ppm S. Este mismo efecto se encuentra 300 °C y puede indicar que a tan baja concentración del azufrado, existe gran disponibilidad de sitios activos. Se observan pendientes de conversión menores que para la reacción de fenol con 500 ppm O, por lo que se advierte fácilmente que el HDT de DBT es más lento que el de fenol.

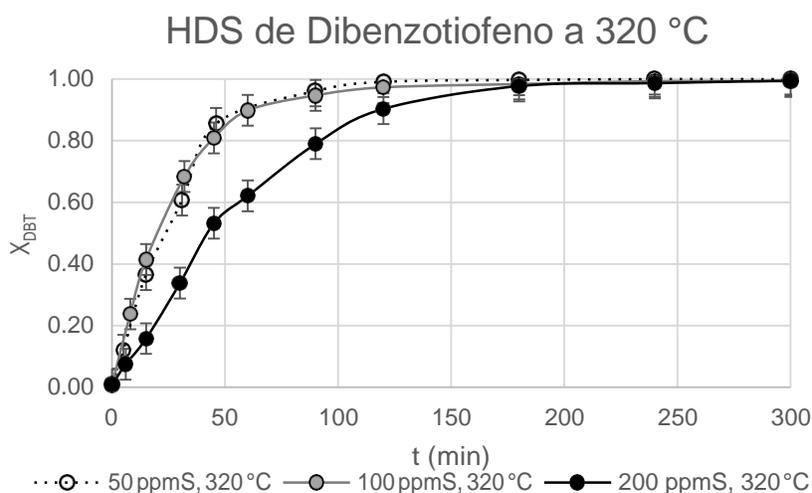


Figura 22. Conversión de DBT en la HDS simultánea con fenol.

Se determinó un orden de reacción “uno” respecto a la concentración del DBT, mediante el método integral, lo cual se puede ver en el Apéndice C.

Pese a la disminución en la pendiente de la conversión, al incrementar el contenido inicial de DBT, la velocidad inicial exhibe un incremento en la HDS. Esto se muestra en la Figura 23 y se debe a que, en el cálculo de la velocidad de reacción, la concentración inicial aumenta más rápidamente de lo que las pendientes $\Delta X_{\text{DBT}}/\Delta t$ disminuyen. La Figura 23 también muestra que el aumento de la HDS con la concentración de DBT se vuelve menos pronunciado después de las 100 ppm S, lo cual puede atribuirse a efectos de adsorción importantes por parte del mismo dibenzotiofeno. Este tipo de dependencia de la concentración en la velocidad de reacción es típica de reacciones catalíticas heterogéneas.

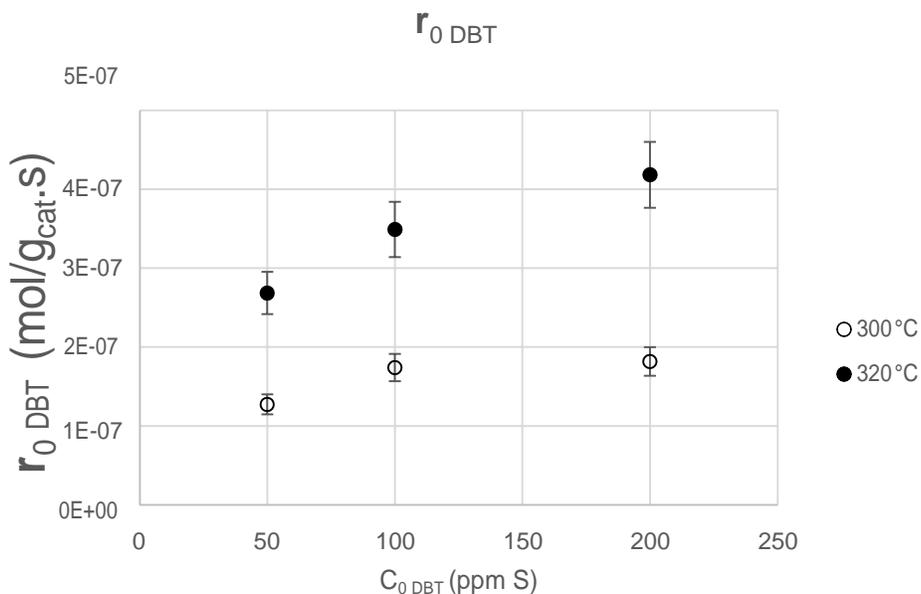


Figura 23. Velocidad inicial en la HDS de DBT en competencia con fenol.

La distribución de productos para la HDS del DBT, puede verse en la figura 24. El bifenilo, resulta el producto principal hasta una conversión aproximada del 90 %, posteriormente se hidrogena para formar ciclohexilbenceno y biciclohexil. Se detectó un intermediario a conversiones bajas y con rendimiento despreciable. En adición, el balance de masa resultó cercano al 100 % por lo que se consideran al ciclohexilbenceno, biciclohexil y bifenilo como únicos productos del dibenzotiofeno. Por las mismas razones, se descartan posibles reacciones entre productos de dibenzotiofeno con los de fenol o de éste mismo.

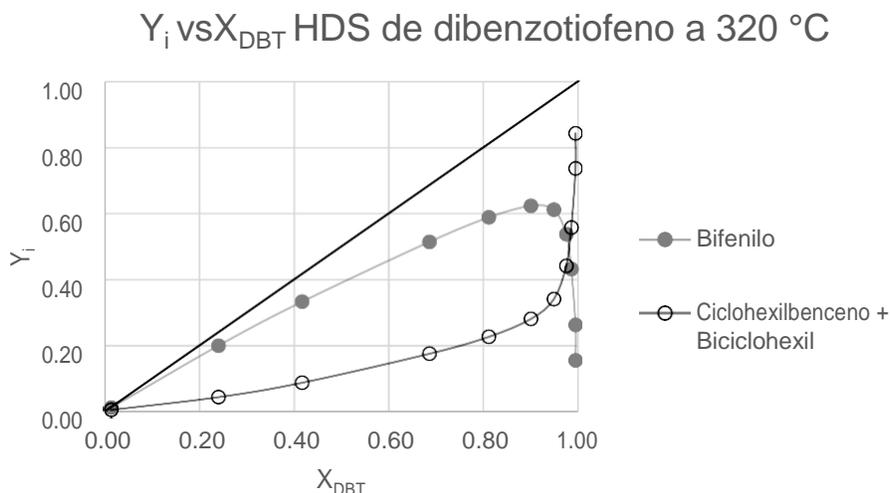


Figura 24. Rendimiento de los productos de HDS de dibenzotiofeno.

A conversiones cercanas a 0.2, entre el 70 a 80 % de producto correspondía a bifenilo en todas las reacciones, por lo que el catalizador actúa primordialmente por la ruta de DSD. La Tabla 10 muestra la selectividad DSD/HID, la cual no sigue una misma tendencia con las dos temperaturas y varía de manera poco significativa. Puede decirse que el cambio en la concentración inicial no afectó claramente la selectividad en la HDS de DBT.

Tabla 10. Selectividad DSD/HID de dibenzotiofeno en competencia con fenol.

Temperatura	300 °C			320 °C		
C_{0DBT} (ppm S)	50	100	200	50	100	200
SDSD/HID (10%)	5.74	3.50	4.20	4.78	4.83	6.94

De lo anterior puede deducirse un esquema de reacción triangular, el cual se muestra en la Figura 25. Se consideran así dos grupos de productos, el bifenilo en la de DSD, y el ciclohexilbenceno y biciclohexil en la de HID.

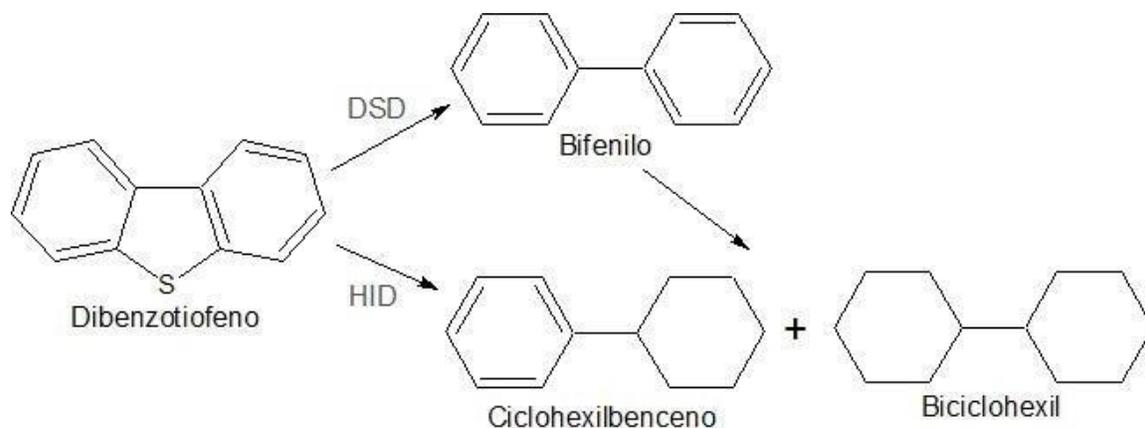


Figura 25. Diagrama de HDS de DBT.

V.3 Hidrodesoxigenación del ácido heptanoico

También se le dio seguimiento a la conversión de ácido heptanoico durante la reacción en competencia con fenol. Esto resultó complicado debido a la rápida conversión del AH, por lo que se tuvo que emplear una cantidad menor de catalizador en este caso (100 mg). Los resultados obtenidos y las condiciones de reacción confirman que no existió control por transferencia de masa a pesar del cambio de masa del catalizador.

La Figura 26 muestra la conversión de AH durante la reacción hasta un tiempo de dos horas, pues en este tiempo el reactivo se encontraba ya totalmente agotado. La pendiente inicial de la conversión muestra una dependencia con la concentración, pues a medida que la última aumenta, dicha pendiente se vuelve menor. En adición, se aprecia una conversión inicial en las reacciones debido a la detección de productos en las muestras al tiempo $t = 0$ min, esta conversión se considera en el cálculo de velocidades iniciales y corresponde a 28 %, 18 % y 3 % en las reacciones con 200, 400 y 1,000 ppm O (AH), respectivamente.

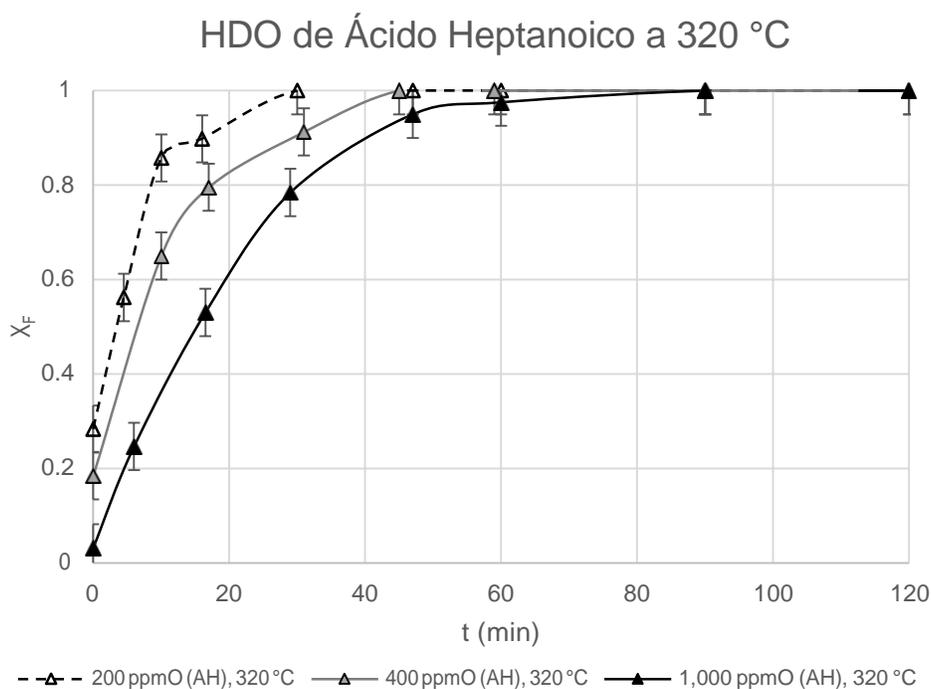


Figura 26. Conversión del AH en competencia con fenol.

Se determinó un orden de reacción “uno” respecto a la concentración del reactivo, mediante el método integral. Esto se menciona brevemente en el Apéndice C.

Los valores de velocidad de reacción coinciden con el orden de magnitud reportado por Brillouet (2014) para la HDO de ácido decanoico en un catalizador NiMo/Al₂O₃. La Figura 27 muestra el gráfico de velocidad inicial en función de la concentración inicial. Se observa una relación lineal con alto ajuste de correlación, entre la concentración y la velocidad. Lo anterior indica que no es necesaria una ecuación de tipo LHHW para predecir la velocidad de reacción del ácido heptanoico, ésta podría estar dada por una ley de potencia de orden

uno. Sin embargo, la Figura 27 aparentemente indica una velocidad de reacción existente cuando la concentración es nula. De otra forma, puede que el mecanismo de reacción resulte más complejo y que la conversión inicial se deba a acidez de la alúmina, lo cual estaría de acuerdo a lo expresado por algunos autores (Senol, 2007 y Eeva-Maija, 2011).

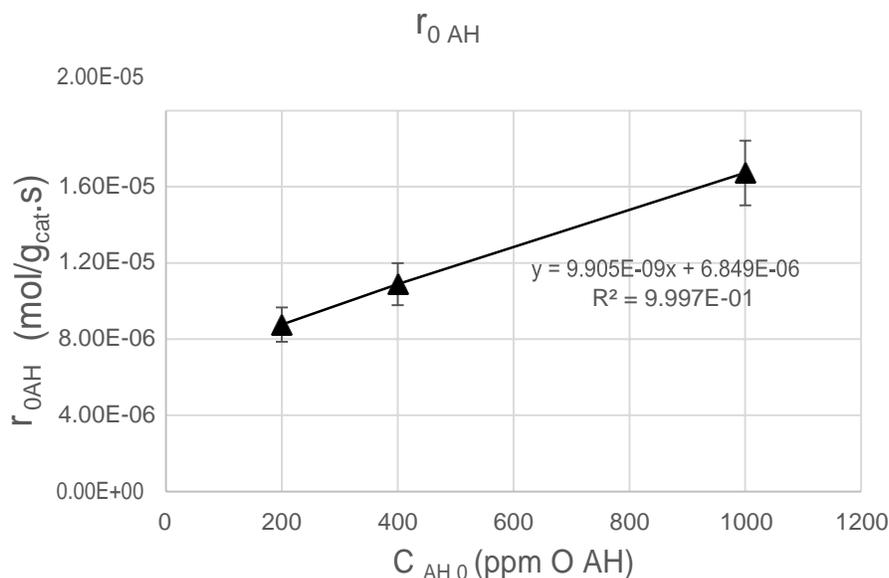


Figura 27. HDO de ácido heptanoico en competencia con fenol.

Se consideraron como productos mayoritarios al heptanol (y posiblemente heptanal), el 1-hexeno, hexano, 1-hepteno y heptano en la determinación de la conversión, de acuerdo con lo observado experimentalmente y con lo reportado por Senol et al (2007). Existen vías competitivas y en serie según lo planteado por dicho autor, las cuales se muestran en la Figura 11 de este trabajo.

En la Figura 28 se presenta el diagrama de rendimiento de la reacción de AH con una concentración inicial de 200 ppm O (AH). Primeramente, se observa que a tiempos largos se tiene un rendimiento predominante hacia heptano, por lo que se puede hablar de una selectividad hacia los productos C7. El segundo producto con mayor rendimiento en esta reacción fue el hexano, lo que refleja que los productos son totalmente hidrogenados. Por otro lado, el rendimiento de los productos oxigenados incrementa hasta conversiones cercanas al 90 % para después consumirse totalmente. En lo que respecta a los alquenos, 1-hexeno y 1-hepteno, estos compuestos poseen los rendimientos menores y casi idénticos el uno con el otro.

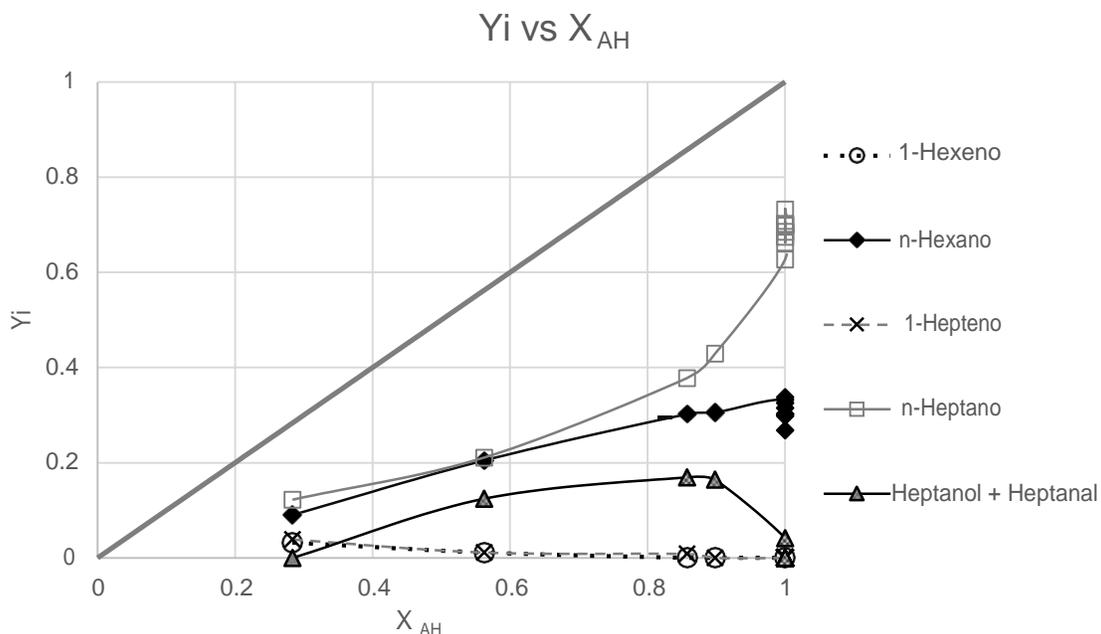


Figura 28. Rendimiento de AH en HDO simultánea con fenol a 320 °C y 200 ppm O(AH).

La distribución de productos resulta similar a la reportada por Brillouet (2014) para ácido decanoico y sus productos análogos. La Figura 28 muestra los rendimientos de los dos alquenos superpuestos uno con el otro, es decir idénticos. La similitud de valores para los rendimientos de 1-hexeno con 1-hepteno y de los primeros puntos de n-hexano con n-heptano se repite en las otras reacciones de ácido heptanoico. Esto podría reflejar una misma probabilidad de formar los productos de 6 carbonos y los de 7, inicialmente. Lo cual parece sustentarse con lo propuesto por Ryymin et al (2010) al sugerir una adsorción de la misma naturaleza para la deshidratación de heptanol y la descarbonilación. Por otra parte, las áreas de cromatografía a tiempos largos de reacción no muestran evidencia apreciable de adsorción o reacción de los productos principales a conversiones altas.

Para facilitar el tratamiento de datos, los productos de reacción se agruparon en tres categorías: productos oxigenados (Oxi) para heptanol y heptanal, el cual pudiera encontrarse en los mismos picos del análisis cromatográfico; productos de reducción con 7 carbonos (C7) para 1-hepteno y heptano; y por último productos de descarbonilación con 6 carbonos (C6) para 1-hexeno y hexano. La división resulta atinada ya que, adicionalmente, los alquenos se encontraron siempre en menor proporción que sus alcanos correspondientes y nunca representaron rendimientos mayores de 4 %. No se tomaron en cuenta reacciones de descarboxilación, pues no se corroboró la formación de CO₂ y en trabajos anteriores ha sido ignorada (Ryymin et al, 2010).

Las selectividades de los productos C7 y C6 se reportan en la Tabla 11 a aproximadamente 50 % de conversión. Esta conversión fue la menor comparable debido a la rapidez de las tres reacciones. Se observan prácticamente los mismos valores para ambos grupos de

productos, los cuales disminuyen a medida que la concentración aumenta. Esto apoya el razonamiento anterior, pues muestra que no existe predominancia de alguna de las selectividades mencionadas sobre la otra a consecuencia de la concentración de reactivo. Asimismo, la disminución conjunta de C7 y C6 se explica porque al incrementar la concentración del reactivo, la formación de oxigenados aumenta más rápidamente de lo que se convierte en hidrocarburos.

Tabla 11. Selectividad en la reacción de AH.

C _{0AH} (ppm OAH)	200	400	1,000
SC7/C6+HID (50%)	0.65	0.43	0.26
SC6/C7+HID (50%)	0.62	0.41	0.21

Con base a lo expuesto anteriormente se propone el diagrama de reacción de AH de la Figura 29, el cual se deriva de una simplificación a lo propuesto por Brillouet (2014).

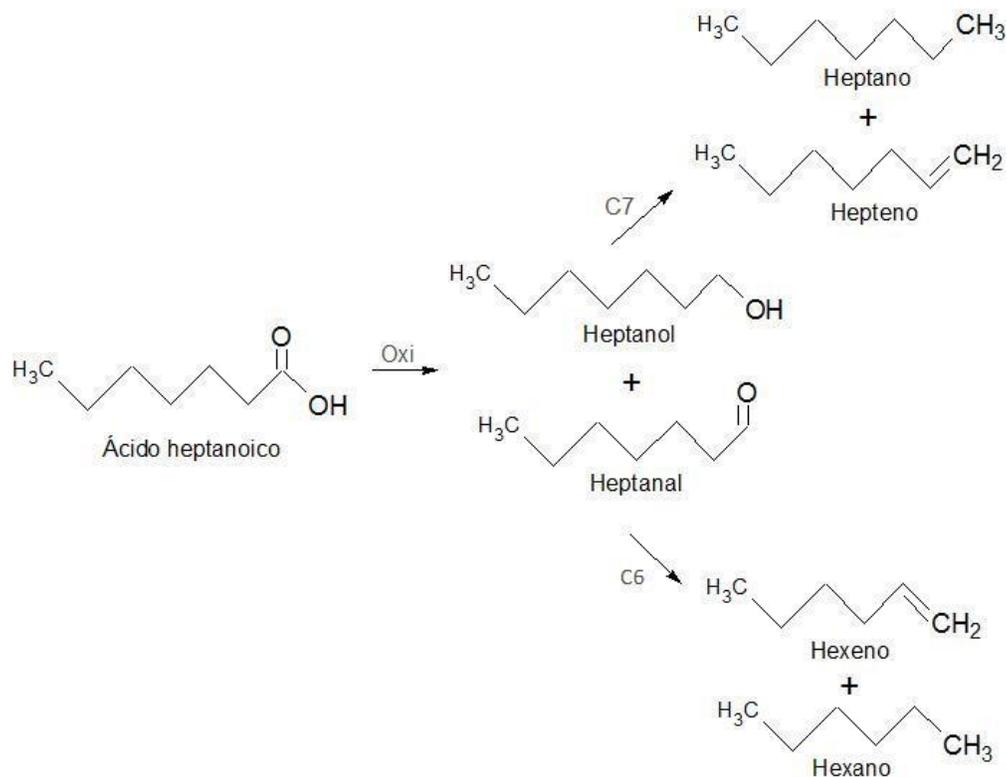


Figura 29. Diagrama de reacción para la HDO de AH.

V.4 Efecto del dibenzotiofeno en la hidroxilación de fenol

Para estudiar el efecto inhibitorio del DBT en la HDO de fenol, se comparó la HDO en ausencia del azufre y con distintas concentraciones iniciales de éste. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

En la Figura 30 puede observarse la pendiente inicial de la conversión de fenol, la cual disminuye a medida que se incrementa la concentración inicial de DBT. A 60 min la reacción con 50 ppm S inicial tiene un 80 % de conversión y la de 200 ppm S tiene apenas la mitad de ese valor. Nuevamente el orden de la reacción parece encontrarse entre 0 y 1, con mejor ajuste de orden cero para conversión baja y de orden uno para conversión alta. Esto se aprecia en las Figuras del Apéndice C.

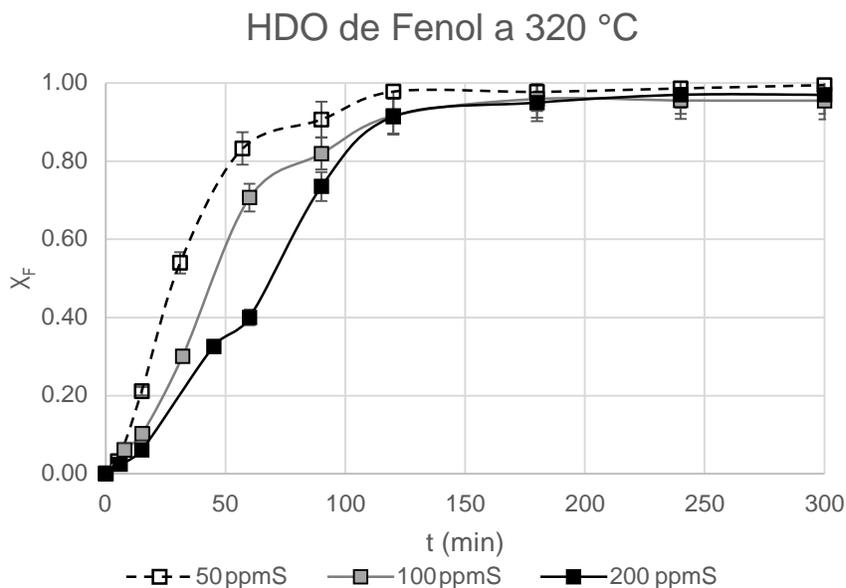


Figura 30. Conversión de fenol a 320 °C y concentración inicial variable de DBT.

Por su parte, la Figura 31 muestra la velocidad inicial de la HDO en función de la concentración inicial de DBT. A medida que incrementa la cantidad de DBT, la velocidad de fenol disminuye, lo cual da evidencia del efecto inhibitorio del compuesto azufrado en la HDO de fenol. En las reacciones a 320 °C, la velocidad de reacción con 200 ppm S presenta una pérdida del 65 % de actividad respecto a la HDO sin inhibición. A 300 °C la velocidad de reacción muestra un 92 % de pérdida de actividad en el mismo intervalo de concentración del dibenzotiofeno.

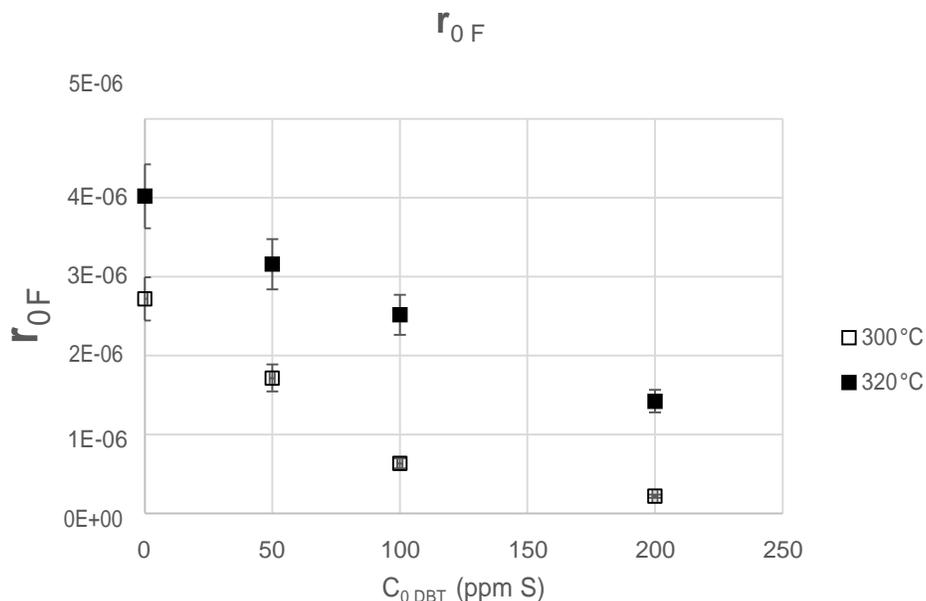


Figura 31. Efecto del DBT en la velocidad inicial de reacción del fenol.

Por otra parte, la Figura 32 muestra la relación de la HDO de fenol en ausencia de DBT respecto a la HDO en presencia de DBT (r_{FO}/r'_{FO}), en función de la relación de concentraciones C_{DBT0}/C_{F0} . Este valor se toma como un factor de inhibición que expresa una velocidad relativa a la HDO sin DBT, como lo hacen Philippe et al (2010) con oxigenados en la HDS. Así pues, la Figura 32 indica que la HDO sin DBT es cerca de 12 veces el valor de la HDO con 200 ppm S en la reacción a 320 °C, y cerca de 3 veces a 300 °C. Esta relación de inhibición resulta función de la concentración del dibenzotiofeno, debido a la concentración inicial de fenol constante. De manera específica, se observa una dependencia cuadrática de la concentración del DBT, la cual es más evidente con una temperatura de 300 °C.

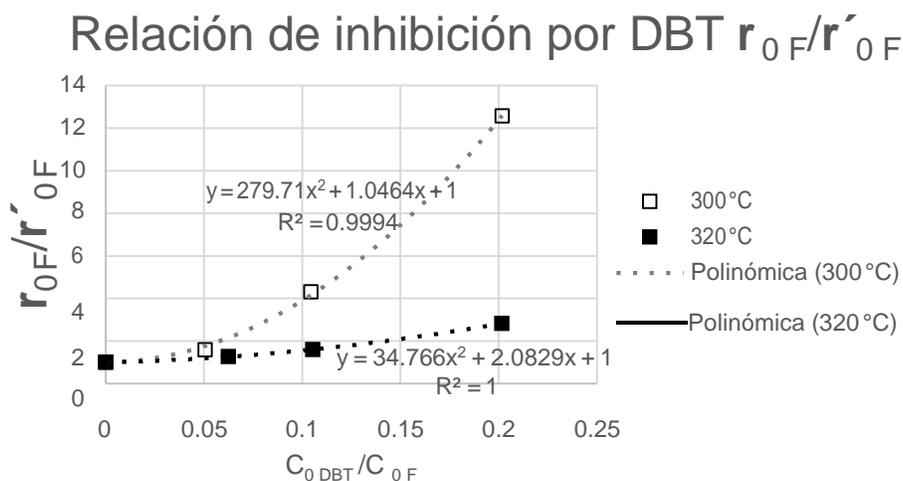


Figura 32. Factor inhibitorio relativo en la HDO de fenol con DBT HDO sin inhibición/HDO con inhibición.

Con base en lo anterior, es posible deducir un orden de potencia en el término de adsorción de la velocidad de reacción del fenol. Esto, al considerar el factor de inhibición junto a las ecuaciones propuestas en la sección de metodología teórica de acuerdo con la Ecuación 52:

$$\frac{HDO \text{ sin DBT}}{HDO \text{ con DBT}} = \frac{r_{F0}}{r'_{F0}} = \frac{\frac{k_F K_F C_{F0}}{(1 + K_F C_{F0})^n}}{\frac{k_F K_F C_{F0}}{(1 + K_F C_{F0} + K_{DBT} C_{DBT0})^n}} = \left(1 + \frac{K_{DBT} C_{DBT0}}{1 + K_F C_{F0}}\right)^n \quad (52)$$

La Figura 32 y la Ecuación 53 indican que el término de adsorción posee un orden cuadrado, sin embargo, es necesario verificar esto en el desarrollo del modelo cinético. Este orden del término de adsorción puede indicar la adsorción del fenol e hidrógeno en sitios adyacentes durante la HDO de fenol, lo que representa información valiosa para el desarrollo de un modelo cinético.

V.5 Efecto del ácido heptanoico en la hidroxilación de fenol

El efecto inhibitorio del ácido heptanoico se estudió de la misma manera que el DBT. Esto es, realizando una comparación entre la HDO del fenol en ausencia y en presencia del ácido heptanoico. En la Figura 33 se muestra la conversión del fenol en las reacciones con distinta concentración inicial de AH. Al incrementar de 200 a 400 ppm O, se reduce la pendiente inicial de la conversión del fenol y ese cambio se hace poco evidente al pasar de 400 a 1,000 ppm O.

También se advierte que aproximadamente a 60 min, la pendiente de la conversión sufre un incremento. Este aumento en la velocidad coincide con el agotamiento del ácido heptanoico y puede explicarse mediante el consumo total del inhibidor y la disponibilidad de sitios activos para que el fenol reaccione.

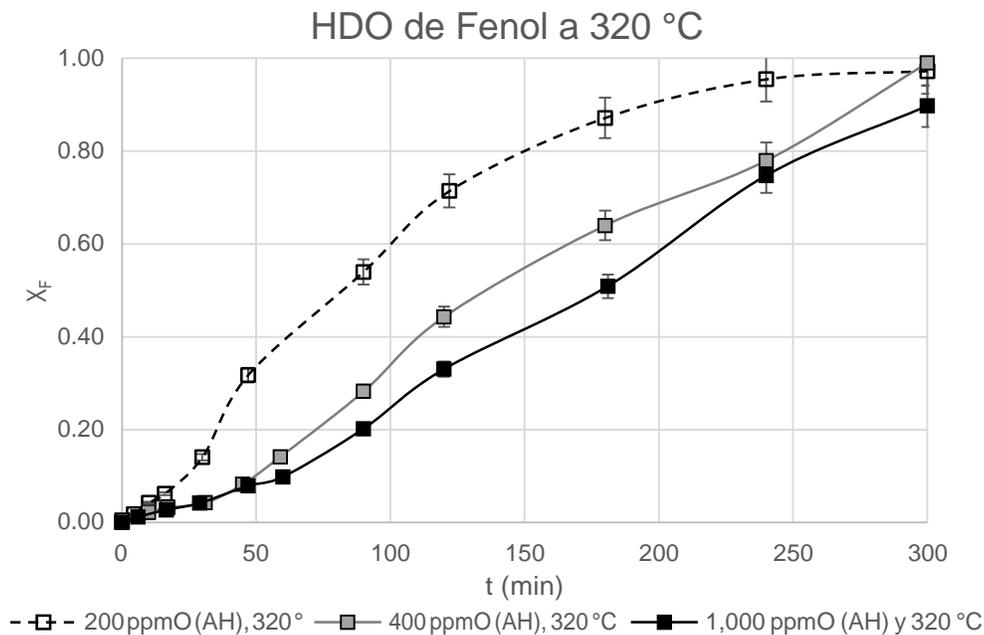


Figura 33. Conversión de fenol a 320 °C y concentración inicial variable de AH.

En la Figura 34 se muestra la velocidad inicial de HDO del fenol con concentración variable de ácido heptanoico. La velocidad disminuye a la mitad con 200 ppm O (AH) y a una cuarta parte a 400 ppm O (AH), respecto a la reacción sin ácido heptanoico. Después sufre un decremento menos pronunciado hasta las 1,000 ppm O (AH). Esto indica que el efecto inhibitorio es más pronunciado a concentraciones menores.

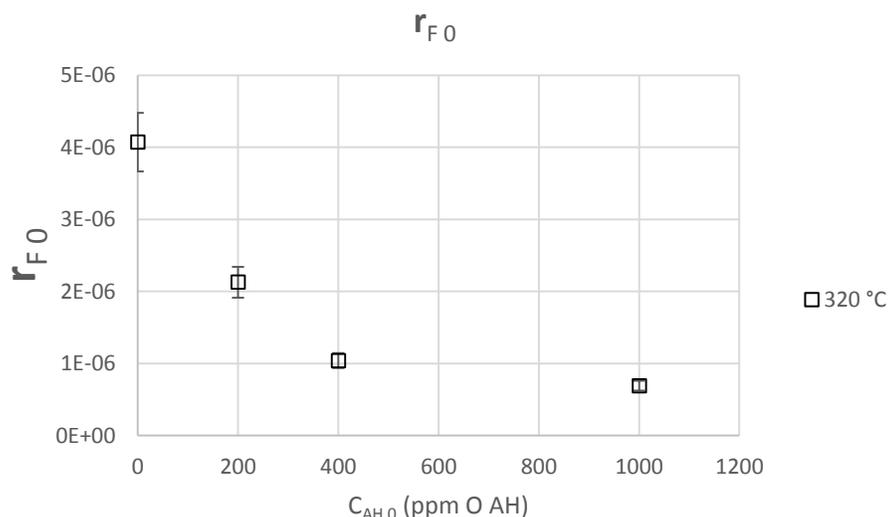


Figura 34. Velocidades iniciales en la HDO de fenol en competencia con ácido heptanoico

Por otro lado, en la Figura 35 se observa la relación de HDO de fenol sin inhibición y la HDO de fenol con ácido heptanoico (r_{0F}/r''_{0F}). En comparación a la reacción sin compuesto inhibitorio, la HDO con 200 ppm O de ácido heptanoico es lo doble, con 400 ppm O (AH) es 4 veces más grande y con 1,000 ppm O (AH) es 6 veces mayor. Esto indica un efecto inhibitorio del AH menor que el causado por el DBT.

El factor de inhibición para el ácido heptanoico muestra un comportamiento distinto al del DBT. En general, se ajusta mejor a una línea recta, sin embargo, el punto con una relación molar C_{AH}/C_F de 0.4 y correspondiente a 400 ppm O de AH, tiene una desviación positiva importante. Por lo que también es posible que el término de adsorción exhiba una dependencia cuadrada respecto al ácido heptanoico, pero que exista una concentración en la que el catalizador se satura y no se inhibe más. Esto último estaría de acuerdo con el mecanismo de reacción del fenol en la mezcla F-DBT. En adición, parte de esta explicación puede deberse a los efectos de inhibición que menciona Pinheiro (2009) debido a la producción de CO.

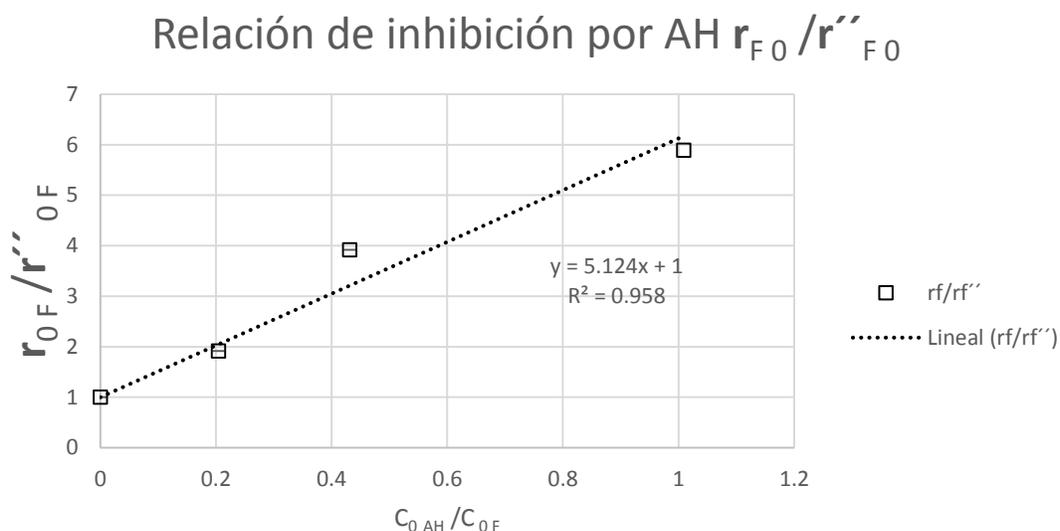


Figura 35. Factor inhibitorio en la HDO de fenol con ácido heptanoico.

V.6 Co-procesamiento de la mezcla F-DBT-AH

En la última reacción realizada se co-procesaron los tres reactivos seleccionados para tratar de simular a la mezcla de bioaceite con gasóleo en hidrotratamiento.

HDO de Fenol:

La Figura 36 compara el desarrollo de la conversión de fenol de las mezclas F-AH (1,000 ppm O AH) y F-AH-DBT (1,000 ppm O AH y 200 ppm S) para evaluar el efecto del DBT.

A tiempos menores a 60 min, no se aprecia el efecto del DBT sobre la mezcla, pero durante las últimas 3 h, la reacción en presencia de DBT cuenta con una conversión de alrededor de 10 % mayor respecto a la que no tiene DBT. Dicha diferencia en la actividad puede explicarse por un efecto de regeneración de la fase sulfuro por la producción de H_2S y por lo tanto, de sitios activos. Del mismo modo, podría suponerse una supresión del efecto de desactivación que genera el CO producido por el ácido heptanoico. En cualquiera de los dos casos, esta observación representa fenómenos cinéticos a tiempos largo y fuera de control durante la experimentación.

Respecto al efecto en selectividad, al añadir DBT se encontró un ligero incremento en la hidrogenación, al pasar de un valor $HID/(HID+DOD)$ de 0.86 a 0.91 con una conversión de fenol cercana al 20 %. Este fenómeno respondería a la hipótesis de una competencia preferente entre sitios de hidrogenólisis por parte del DBT.

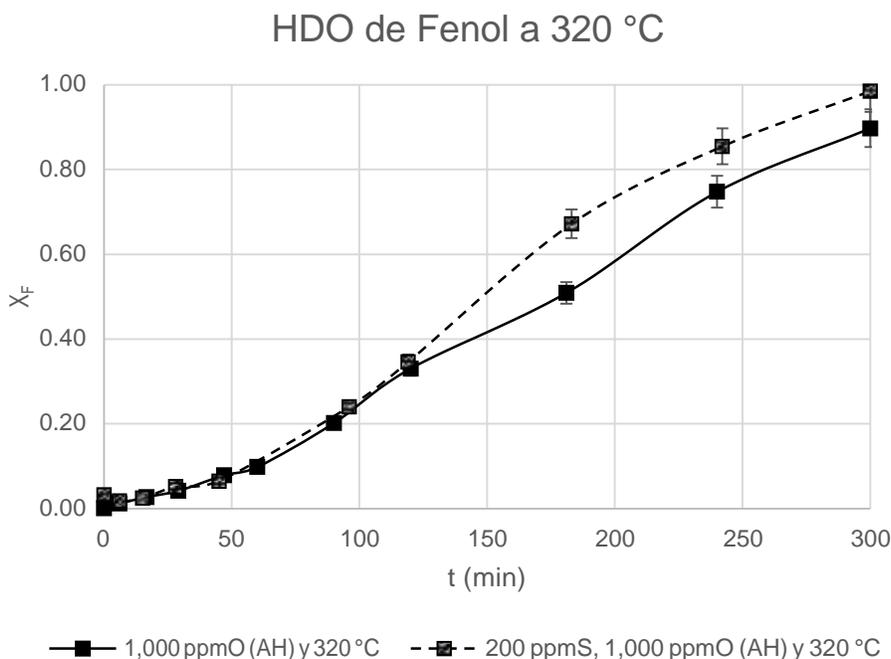


Figura 36. Conversión de fenol en la mezcla F-AH y F-AH-DBT.

Debido a ligeras variaciones en la pendiente inicial y la masa de catalizador, se halló una razón en las velocidades distinta a la unidad. El factor de inhibición resultante en este caso es 1.25 y corresponde a una pérdida de actividad inicial del 25 % al añadir las 200 ppm S. Sin embargo, cabe recordar que a tiempos largos puede existir un efecto promotor en la HDO de fenol por lo que la pérdida de actividad resultaría ligeramente menor.

$$\frac{r''_{F0}}{r'''_{F0}} = \frac{\text{HDO de fenol en mezcla } F - AH}{\text{HDO de fenol en mezcla } F - AH - DBT} = 1.25 \quad (53)$$

HDS de Dibenzotiofeno:

Por otra parte, para evaluar el efecto del AH en la HDS de DBT se comparan las reacciones de la mezcla F-DBT (200 ppm S) y F-AH-DBT. Dado que los valores de velocidad inicial se expresan normalizados respecto a la masa de catalizador empleado, la HDS puede compararse en estas mezclas a pesar de emplear distinta cantidad de catalizador. Por otro lado, la conversión de estas reacciones se presenta en la Figura 37, para demostrar que ambas tienen una tendencia creciente similar.

En cuanto a la selectividad, el valor DSD/(DSD+HID) para una conversión de DBT de aproximadamente 20 %, corresponde a 0.87 y 0.93 en las reacciones sin AH y con AH, respectivamente. Esto supone una supresión parcial en la ruta de hidrogenación del DBT por parte del ácido heptanoico, pero la variación relativa es tan pequeña que no resulta determinante.

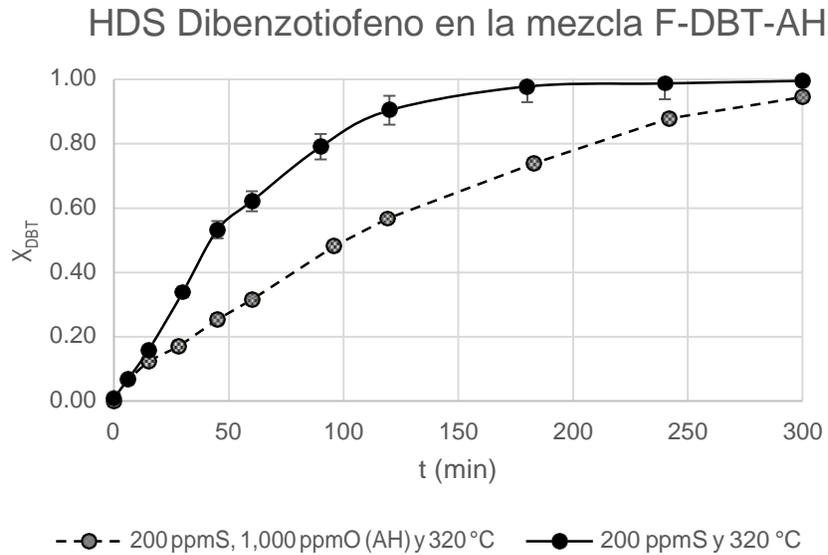


Figura 37. Conversión de DBT en las mezclas F-DBT y F-DBT-AH.

La razón entre la velocidad de reacción del DBT en ausencia y en presencia de AH toma un valor menor a la unidad, 0.88. Lo cual responde a una promoción del 12 %, sin embargo, este valor se encuentra dentro de un intervalo razonable de incertidumbre para el mismo valor de la HDS del DBT.

$$\frac{r'_{DBT}}{r'''_{DBT}} = \frac{\text{HDS de DBT en mezcla } F - DBT}{\text{HDS de DBT en mezcla } F - AH - DBT} = 0.88 \quad (54)$$

HDO de Ácido heptanoico:

De igual manera se comparó la reacción del ácido heptanoico de la mezcla, en ausencia y en presencia de DBT. La Figura 38 muestra un desarrollo en la conversión con diferencias mínimas. Entre ellas, una conversión inicial de AH de 3 % en la reacción que no cuenta con DBT.

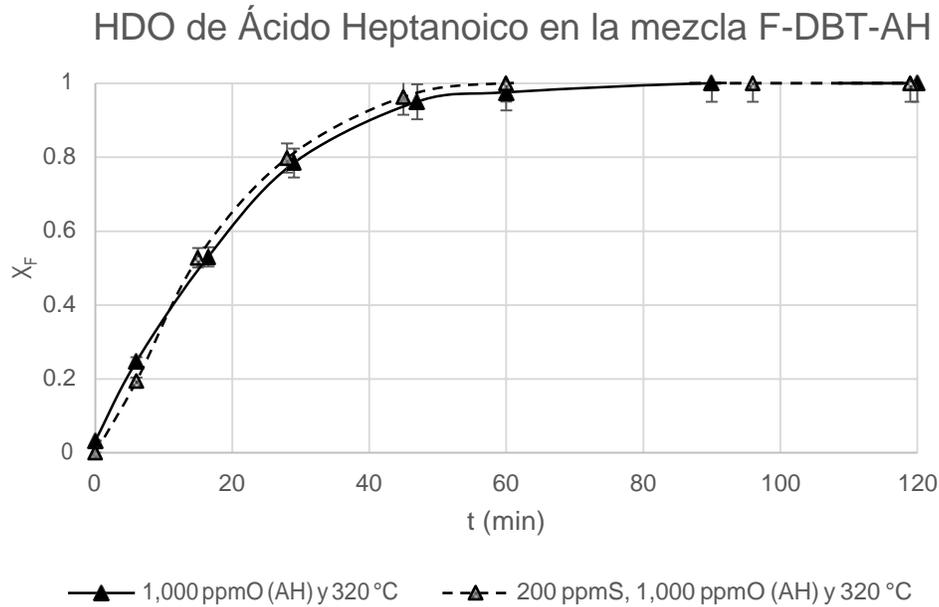


Figura 38. Conversión de ácido heptanoico en las mezclas F-AH y F-AH-DBT.

No obstante, la selectividad fue afectada. La Tabla 12 muestra la contribución de las rutas para productos oxigenados, C6 y C7, para una conversión de AH cercana al 20 %. Así, la mezcla con DBT inhibió a los productos oxigenados e incrementó en igual medida a los productos hidrocarburos. Lo anterior se puede explicar por una adsorción del DBT sobre un sitio diferente, o bien, debido a un efecto promotor en la transformación de los oxigenados a hidrocarburos. En todo caso, la adición del DBT resulta benéfica en la HDO del AH.

Tabla 12. Efecto en la selectividad de AH debido al DBT.

Mezcla	Oxi/(Oxi+C6+C7)	C6/(Oxi+C6+C7)	C7/(Oxi+C6+C7)
F-AH	0.62	0.20	0.18
F-AH-DBT	0.41	0.30	0.29

Al comparar las velocidades iniciales se halla un factor de inhibición de 0.9. De acuerdo con lo definido mediante este factor, la reacción del ácido heptanoico se vería promovida en un 10 % con el DBT respecto a la reacción sin DBT. Nuevamente, la cifra puede encontrarse dentro de una incertidumbre razonable respecto a la unidad, pero también es posible que esto se explique por una promoción debido a la regeneración de sulfuro de molibdeno.

$$\frac{r''_{AH}}{r'''_{AH}} = \frac{HDO \text{ de AH en mezcla F - AH}}{HDO \text{ de Ah en mezcla F - AH - DBT}} = 0.90 \quad (55)$$

V.7 Conclusión de la evaluación cinética experimental

De los resultados presentados en este capítulo pueden mencionarse una serie de conclusiones concernientes a las reacciones en el sistema batch con las mezclas F-DBT, F-AH y F-AH-DBT sobre un catalizador industrial de NiMo/Al₂O₃ en fase sulfuro.

Se concluye la existencia de un efecto inhibitorio por adsorción competitiva del dibenzotiofeno y del ácido heptanoico. El efecto es mayor por parte del dibenzotiofeno.

En las distintas reacciones en competencia se presentó un orden en la reactividad de las distintas moléculas reactivas de: dibenzotiofeno < fenol < ácido heptanoico, con órdenes de magnitud de $\approx 10^{-7}$ mol/g_{cat.S}, $\approx 10^{-6}$ mol/g_{cat.S} y $\approx 10^{-6}$ - 10^{-5} mol/g_{cat.S}, respectivamente.

Por otro lado, no existe un cambio en la selectividad del fenol lo suficientemente evidente para determinar un sitio activo para la desoxigenación directa y otro para la hidrogenación. De hecho, aunque la ruta de reacción principal del dibenzotiofeno es la hidrogenólisis (desulfuración directa), el fenol se ve afectado en ambas rutas de reacción.

Se determinaron factores de inhibición en la HDO de fenol, que muestran un término de adsorción de orden 2 para una ecuación de tipo LHHW en la mezcla F-DBT. Los factores de inhibición correspondientes a la mezcla F-AH no cuentan con una tendencia tal que permita concluir dicho orden en todo el intervalo evaluado de la concentración de ácido heptanoico.

La HDO de fenol en la mezcla F-AH sufre una reacceleración cuando se agota el ácido heptanoico debido a la recuperación de sitios activos. Por otro lado, los productos C7 y C6 de la reacción de ácido heptanoico tienen la misma selectividad inicial entre sí durante todas las reacciones. Por consiguiente, es razonable suponer que la producción de 1-hexeno y 1-hepteno tomen lugar en un mismo tipo de centro activo, sea de hidrogenación o un sitio en común de hidrogenación e hidrogenólisis.

La formación de CO puede generar algún efecto adicional de desactivación por adsorción competitiva o formación de depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, estos efectos son poco evidentes en las reacciones batch, por lo que requieren ser estudiados en un sistema de reacción continuo. Asimismo, la adición de dibenzotiofeno promueve la HDO de ácido heptanoico al incrementar la selectividad de productos desoxigenados, muy probablemente como agente sulfurante al regenerar la fase activa por la producción de H₂S.

VI. MODELO DE UN SITIO ACTIVO

En esta sección se aborda el desarrollo de un modelo cinético para la velocidad de desaparición del fenol durante la HDO en reacciones independientes y en competencia. De igual manera, se explica la reacción de dibenzotiofeno y ácido heptanoico en las mezclas sintéticas. Esta propuesta se basa en la discriminación entre las posibles formas de la ecuación de velocidad y en el análisis paso a paso que fue realizado en el capítulo anterior.

Se presentan los valores estimados en las constantes del modelo a 320 °C. También se proponen ajustes con las velocidades iniciales y en los diagramas de conversión y tiempo de las reacciones batch. Por otro lado, los datos de velocidad inicial de reacción, rendimiento, selectividad y constantes de pseudo-primer orden se incluyen en el Apéndice D de este trabajo.

VI.1 Consideraciones

En el Capítulo V se dedujo una potencia de orden 2 para el término de adsorción de la ecuación de velocidad del fenol. Sin embargo, se evaluaron distintas formas de la ecuación de velocidad, considerando uno o dos tipos de sitios activos de acuerdo con las hipótesis más importantes de la literatura. Esto, con el objeto de discriminar mediante su linealización, la que mejor represente el total de resultados. En la Tabla 13 se comparan tales ecuaciones y se presentan las suposiciones para las distintas mezclas de reacción empleadas.

Tabla 13. Comparación de ecuaciones cinéticas de la HDO de fenol

	Adsorción de los reactivos	Ecuación de velocidad
F (1)	H ₂ y F en un mismo tipo de sitio.	$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F)^2} \quad (56)$
F (2)	H ₂ y F en sitios distintos.	$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{1 + K_F C_F} \quad (57)$
F-DBT (1)	F y DBT en un mismo tipo de sitio.	$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{DBT})^2} \quad (58)$
F-DBT (2)	F y DBT en sitios de hidrogenación e hidrogenólisis.	$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{DBT} C_{DBT})^2}_{DOD} + \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{DBT} C_{DBT})^2}_{HID} \quad (59)$
F-AH (1)	F y AH en un mismo tipo de sitio.	$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH})^2} \quad (60)$
F-AH (2)	F en sitios de hidrogenación e hidrogenólisis, AH en sitios de hidrogenación.	$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH})^2}_{DOD} + \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH})^2}_{HID} \quad (61)$

En la obtención de las ecuaciones anteriores se consideró una presión constante de hidrógeno y una constante de adsorción pequeña respecto a los otros reactivos: fenol dibenzotiofeno y ácido heptanoico, por lo que la influencia del hidrógeno queda englobada en las demás constantes.

La discriminación de ecuaciones se realizó con el ajuste de su transformación lineal o linealización. Se escogió la hipótesis de un tipo de sitio ya que ésta fue coherente en la HDO de fenol de las tres mezclas, mientras la hipótesis de sitios diferenciados de hidrogenólisis e hidrogenación no presentó ninguna mejora a los resultados de la mezcla F- AH.

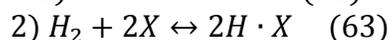
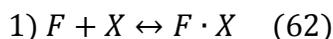
Con base a lo anterior, se presenta el desarrollo de un modelo cinético con las siguientes consideraciones:

- Ecuación de velocidad de tipo LHHW con un tipo de sitio activo para la adsorción de todos los reactivos. Esto se propone de acuerdo con la ligera variación en la selectividad del fenol. En adición, esto permite expresar los efectos de inhibición mediante constantes de adsorción únicas para cada compuesto, de manera que se obtiene un modelo relativamente sencillo y fácil de emplear.
- Término de adsorción al cuadrado, de acuerdo a lo observado en las reacciones en competencia F-DBT y al modelo derivado. Esto coincide con lo propuesto por Leiva et al (2015) y con lo explicado por Massoth et al (2005) o Brillouet (2010), que suponen como paso limitante a la reacción entre el fenol adsorbido y el hidrógeno adyacente adsorbido.
- No se consideran constantes de adsorción para el H₂ ni los productos. Esto se justifica por la presión constante empleada y las determinaciones de velocidad inicial, ya que al inicio de la reacción se puede desprestigiar la adsorción de productos.
- Por último, se considera un efecto de desactivación del catalizador por la producción de CO mediante la ruta de reacción de descarbonilación del ácido heptanoico. Dicho efecto coincide con lo reportado por Pinheiro et al (2008 y 2009) y se aborda en secciones VI.5 de este trabajo.

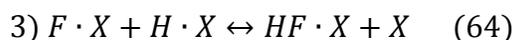
VI.2 Propuesta de modelo

Para el desarrollo del modelo de HDO de fenol, se derivan los pasos elementales tomando en cuenta el esquema de reacción de Brillouet (2010), éstos se describen a continuación.

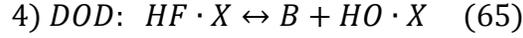
Primeramente se adsorben el fenol y el hidrógeno



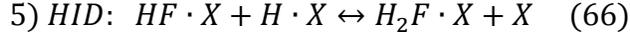
Entonces se forma un intermediario hidrogenado, hidrofeno



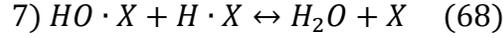
En la ruta de desoxigenación directa, dicho intermediario reacciona formando benceno



En la ruta de hidrogenación se satura el doble enlace del intermediario y se forma ciclohexeno



Finalmente, se forma agua y los sitios activos se regeneran



Donde: fenol = F, sitio activo = X, hidrógeno = H₂, HF = hidrofeno (especie intermediaria), B = benceno, CHENO = ciclohexeno, H₂O = agua y sus especies adsorbidas.

La ecuación de velocidad se deriva del paso 3, y bajo las consideraciones ya mencionadas, resulta ser:

$$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F)^2} \quad (69)$$

Si se cumplen los equilibrios de adsorción del DBT y el AH en las reacciones en competencia, entonces se añade la contribución de su adsorción al balance de sitios y se obtienen las ecuaciones de velocidad presentadas en la Tabla 13 para 1 tipo de sitio:

$$r'_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{DBT} C_{DBT})^2} \quad (70)$$

$$r''_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH})^2} \quad (71)$$

Ciertos trabajos (Bataille et al. 2000; Brillouet et al. 2014) apuntan a que en la reacción de DBT y AH el paso limitante también es la formación de un intermediario hidrogenado. Por lo que se propone que sus ecuaciones de velocidad, poseen una forma análoga a la del fenol:

$$r_{DBT} = \frac{k_{DBT} K_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_F C_F + K_{DBT} C_{DBT})^2} \quad (72)$$

$$r_{AH} = \frac{k_{AH} K_{AH} C_{AH}}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH})^2} \quad (73)$$

VI.3 Determinación de constantes

Las ecuaciones de velocidad anteriores se linealizaron y se realizaron los ajustes por diferencia de mínimos cuadrado. Cada experimento representa un punto en la gráfica de la línea recta, de la cual se determinan las constantes de reacción y de adsorción.

Fenol

La linealización de las reacciones individuales del fenol resulta en:

$$\sqrt{\frac{C_F}{r_F}} = \frac{1}{\sqrt{k_F K_F}} + \frac{K_F C_F}{\sqrt{k_F K_F}} \quad (74)$$

Considerando la ecuación de línea recta:

$$y = a + b x \quad (75)$$

Se obtiene que:

$$k_F = \frac{1}{ab} \quad y \quad K_F = \frac{b}{a} \quad (76)$$

El ajuste lineal se presenta en la Figura 38 con las respectivas ecuaciones de línea recta. La pendiente y la ordenada al origen son ligeramente mayores en el caso de las reacciones a 300 °C. Se observa además que la ordenada al origen es positiva y el coeficiente de ajuste no llega a 0.999, lo cual puede atribuirse a desviaciones propias del error experimental o a que, como se vio en la sección de resultados, la dependencia de la concentración resulta poco evidente y la velocidad inicial de reacción puede considerarse constante.

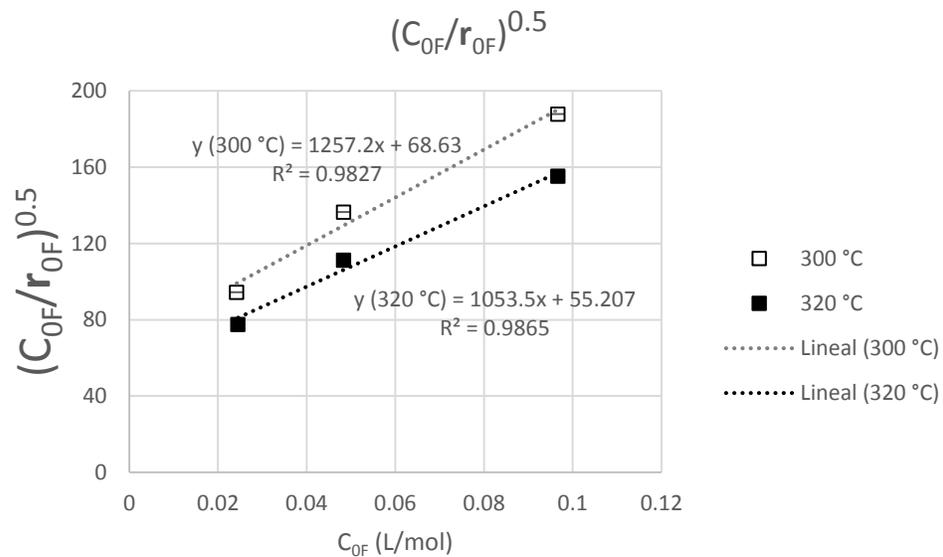


Figura 39. Ajuste lineal para la HDO independiente de fenol.

La Tabla 14 presenta los parámetros de reacción estimados, donde la constante cinética es aproximadamente 50 % mayor a 320 °C que a 300 °C, mientras que la constante de adsorción presenta valores muy similares en ambas temperaturas. También se presenta la energía de activación estimada a partir de las constantes de reacción, la cual concuerda con el resultado experimental.

Tabla 14. Parámetros de Modelo de un sitio en la HDO independiente

300 °C				320 °C		
k_F (mol/g _{cat} .s)	K_F (L/mol)	$1+K_F C_F$	E_a (kcal/mol)	k_F (mol/g _{cat} .s)	K_F (L/mol)	$1+K_F C_F$
1.16×10^{-05}	18.32	1.44	13.6	1.72×10^{-05}	19.08	1.47

Por otro lado, en la Figura 40 se observa que la predicción de la velocidad inicial coincide con los valores experimentales dentro del intervalo de incertidumbre estimado. Según el modelo, la velocidad llega a un valor máximo en aproximadamente 1,000 ppm O para después disminuir muy ligeramente. Esto se debe al término de adsorción de segundo orden que se vuelve más importante a concentraciones mayores.

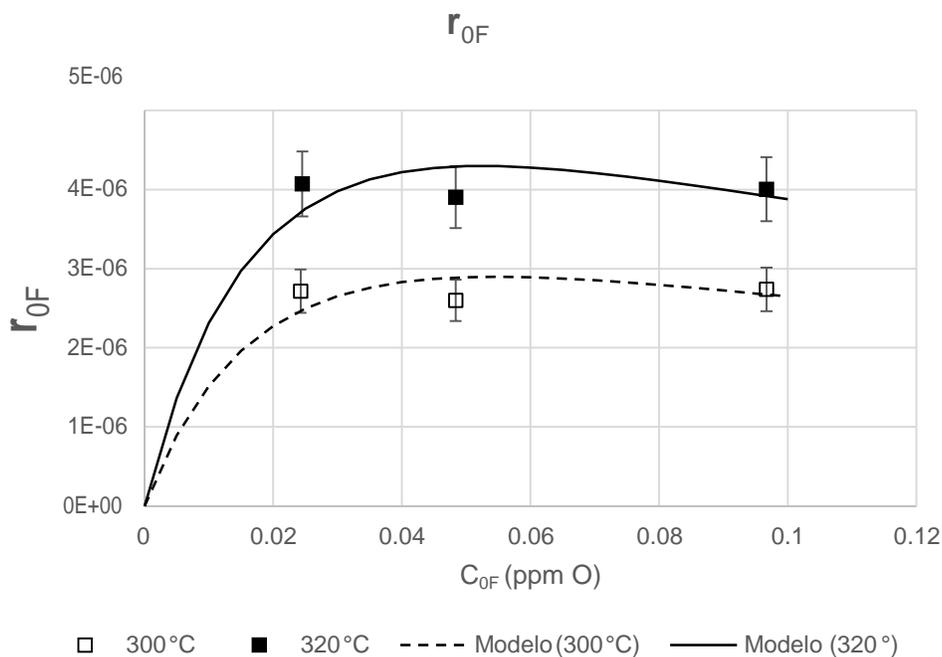


Figura 40. Ajuste de velocidades iniciales de la HDO independiente de fenol.

Fenol – Dibenzotiofeno

Para cuantificar el fenómeno de inhibición del DBT en la HDO de fenol se evalúa la linealización de las ecuaciones de velocidad de la mezcla F-DBT, se observó que domina la adsorción de ambos compuestos. Los gráficos de estos ajustes se encuentran en el Apéndice E y las linealizaciones correspondientes son:

$$\sqrt{\frac{C_F}{r'_F}} = \frac{1 + K_F C_F}{\sqrt{k_F K_F}} + \frac{K_{DBT} C_{DBT}}{\sqrt{k_F K_F}} \quad (77)$$

$$\sqrt{\frac{C_{DBT}}{r'_{DBT}}} = \frac{1 + K_F C_F}{\sqrt{k_{DBT} K_{DBT}}} + \frac{K_{DBT} C_{DBT}}{\sqrt{k_{DBT} K_{DBT}}} \quad (78)$$

Que pueden expresarse como:

$$y' = a' + b'x \quad (79)$$

De la linealización correspondiente a la HDS de DBT, se obtuvieron:

$$K_{DBT} = \frac{b'}{a'} (1 + K_F C_F) \quad y \quad k_{DBT} = \frac{1}{a' b'} (1 + K_F C_F) \quad (80)$$

Los parámetros estimados en la reacción del DBT se muestran en la Tabla 15. Se observa que la constante de reacción se duplica a los 320 °C respecto a los 300 °C, lo cual está de acuerdo con heurísticas existentes en este tipo de reacciones. Por otro lado, se observa que la constante de adsorción con 320 °C representa cerca de dos terceras partes la de 300 °C, lo cual significa que los efectos de inhibición son menos importantes a la temperatura mayor.

Tabla 15. Constantes cinéticas del DBT.

T (°C)	k_{DBT} (mol/g _{cat} ·s)	K_{DBT} (L/mol)
300	1.06x10 ⁻⁰⁶	345.91
320	2.49x10 ⁻⁰⁶	235.78

Por otro lado, en la Figura 41 se presenta la predicción del modelo en la velocidad inicial de fenol. Se observa una tendencia similar a la de los puntos experimentales, sin embargo, los valores del modelo se encuentran subestimados en la serie de 320 °C y no se ajustan dentro de las incertidumbres estimadas inicialmente.

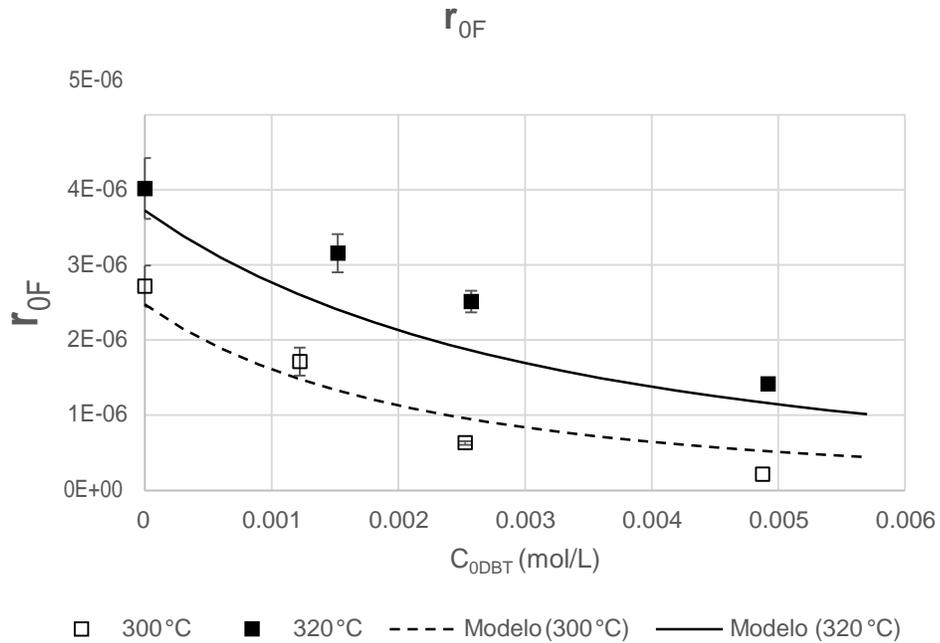


Figura 41. Ajuste en la HDO de fenol en competencia con DBT.

De igual manera, en la Figura 42 se comparan los resultados experimentales de la HDS de dibenzotiofeno con lo predicho por el modelo. En este caso, los valores del modelo se encuentran dentro del margen de incertidumbre de los valores experimentales por lo que son satisfactorios con ambas temperaturas.

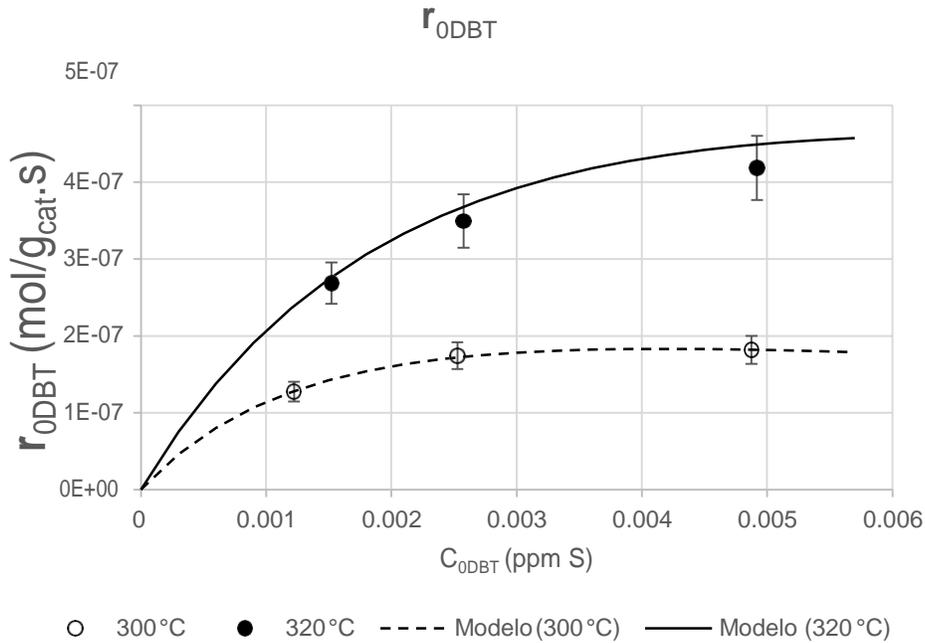


Figura 42. Ajuste en la HDS de DBT en competencia con fenol.

Fenol – ácido heptanoico

Se realizó el mismo análisis con la serie de reacciones de la mezcla F-AH, nuevamente la adsorción de ambos reactivos fue dominante. En este caso se obtuvieron las ecuaciones de forma lineal:

$$\sqrt{\frac{C_F}{r'_F}} = \frac{1 + K_F C_F}{\sqrt{k_F K_F}} + \frac{K_{AH} C_{AH}}{\sqrt{k_F K_F}} \quad (81)$$

$$\sqrt{\frac{C_{AH}}{r'_{AH}}} = \frac{1 + K_F C_F}{\sqrt{k_{AH} K_{AH}}} + \frac{K_{AH} C_{AH}}{\sqrt{k_{AH} K_{AH}}} \quad (82)$$

Que posee la forma de la ecuación de la recta:

$$y'' = a'' + b''x \quad (83)$$

De la ecuación correspondiente a la reacción del ácido heptanoico, se obtuvo:

$$k_{AH} = \frac{1}{a''b''} (1 + K_F C_F) \quad y \quad K_{AH} = \frac{b''}{a''} (1 + K_F C_F) \quad (84)$$

En la predicción de la velocidad inicial, se halla un ajuste que se encuentra dentro de las incertidumbres para tres de los puntos experimentales, como se observa en las Figura 43, pero el punto de 400 ppm O (AH) se encuentra fuera de la línea descrita por el modelo.

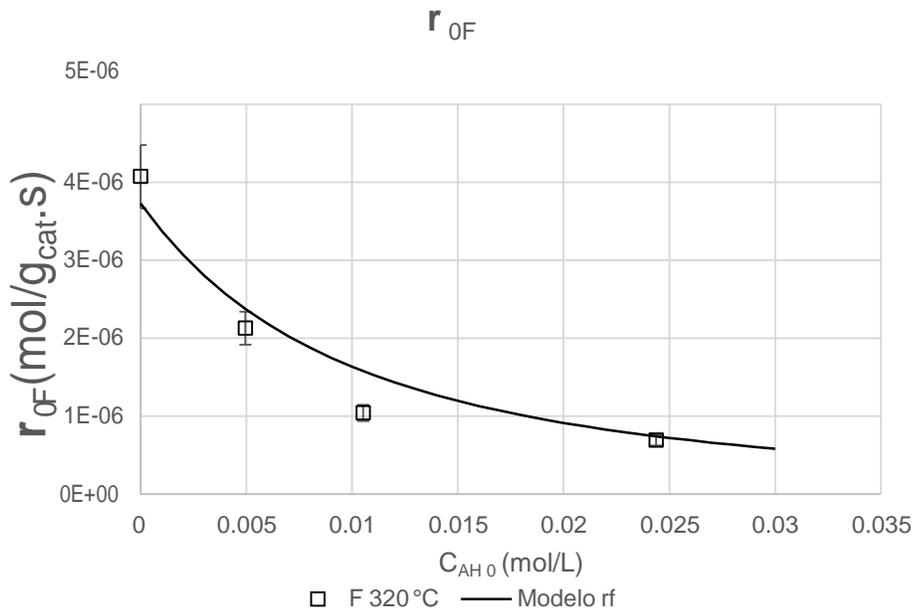


Figura 43. Predicción de la velocidad inicial de HDO de fenol en competencia con AH.

Respecto a la reacción del ácido heptanoico (Figura 44), las velocidades iniciales del modelo muestran una tendencia distinta a la experimental y el valor a 400 ppm O (AH)

posee una desviación más que evidente. En este sentido, el ajuste resulta poco satisfactorio para el AH, lo cual indica diferencias evidentes entre la adsorción o el mecanismo implicado en la reacción del fenol y el ácido heptanoico.

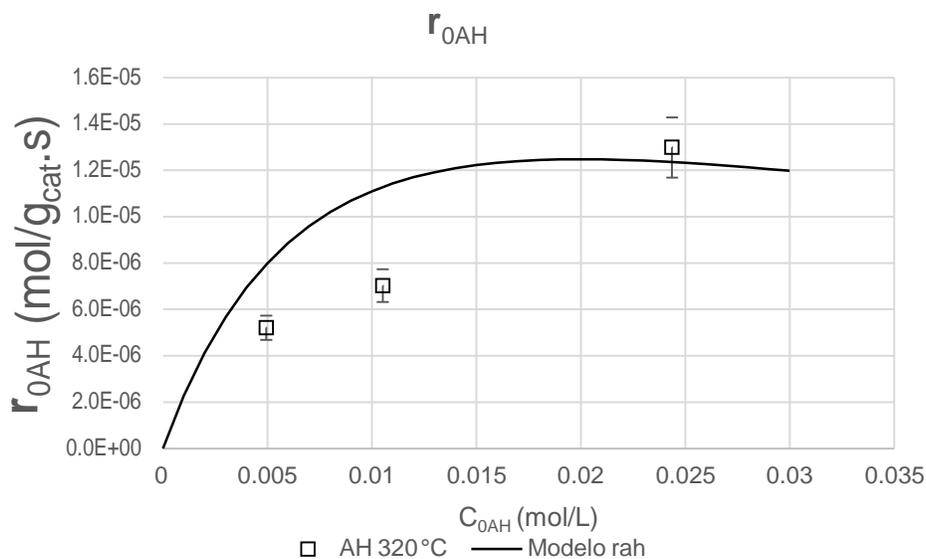


Figura 44. Predicción de la velocidad inicial de AH en competencia con F.

Los parámetros estimados en la reacción de la mezcla F-AH, se muestran en la Tabla 16. Sin embargo, cabe aclarar las diferencias encontradas entre la velocidad de reacción del fenol y el ácido heptanoico.

Tabla 16. Constantes cinéticas del AH.

T (°C)	k_{AH} (mol/g _{cat} ·s)	K_{AH} (L/mol)
320	7.31×10^{-05}	73.33

VI.4 Modelo cinético en las reacciones por lotes

En esta sección se comparan los resultados experimentales y la predicción del modelo durante el desarrollo de las reacciones con 320 °C de temperatura. Se emplea la Ecuación 49 de la sección de metodología teórica para calcular la conversión como función del tiempo.

La Figura 45 presenta los puntos experimentales de la reacción de fenol y los valores estimados que se encuentran representados con las líneas. Se muestra la misma tendencia que los valores experimentales, con una ligera desviación mayor a las barras de error en algunos de los primeros puntos.

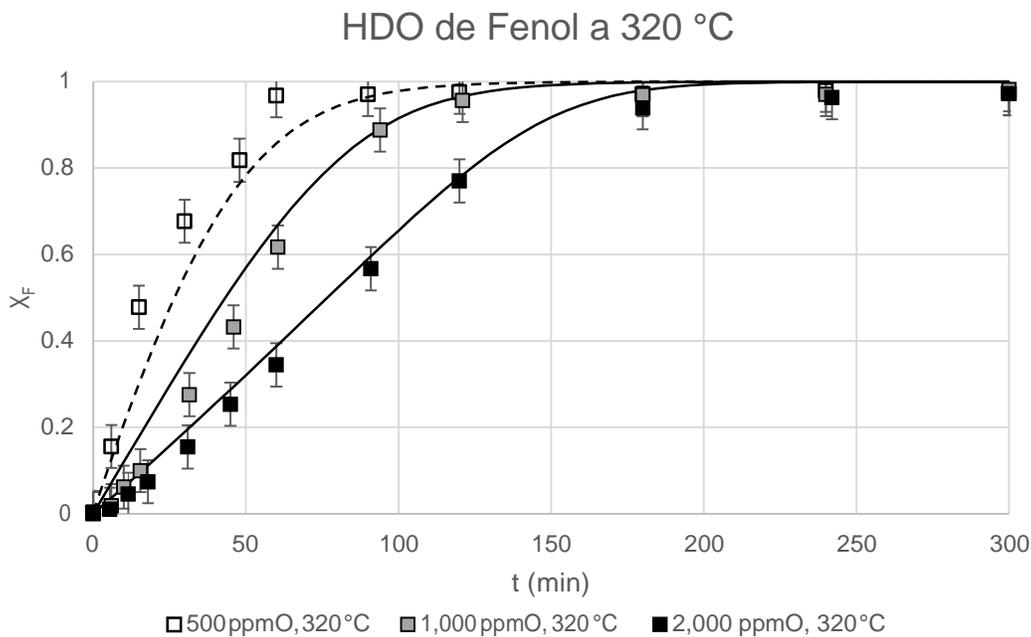


Figura 45. Predicción del modelo en la conversión durante la HDO de fenol.

También se estimó el desempeño de la HDO de fenol en la mezcla F-DBT, al añadir el término correspondiente a la adsorción del DBT y acoplar las ecuaciones de reacción de fenol y dibenzotiofeno. La Figura 46 compara la conversión estimada con los valores experimentales, mostrando un ajuste adecuado a excepción de algunos puntos.

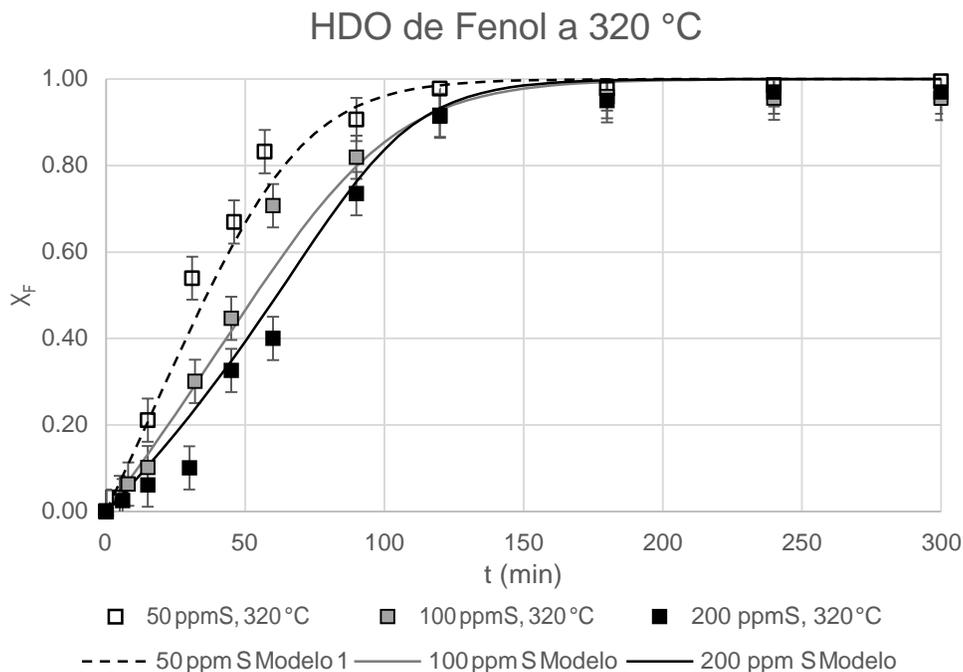


Figura 46. Conversión de fenol predicha por el modelo en HDO en competencia con DBT.

De igual manera, se realizó la predicción en los valores de conversión del DBT en estas reacciones simultáneas. La Figura 47 exhibe los puntos experimentales y los valores del modelo. Se observa un ajuste satisfactorio en la reacción con 50 ppm S y en los primeros valores de la reacción con 200 ppm S. En cambio, con 100 ppm S se subestiman los valores del modelo respecto a los puntos experimentales.

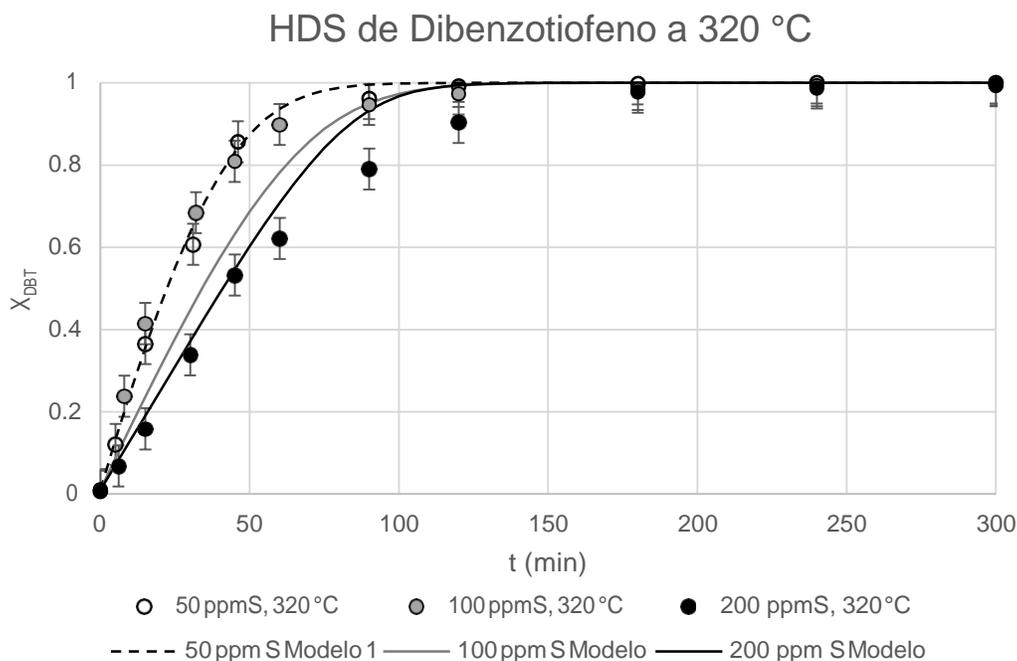


Figura 47. Conversión de DBT predicha por el modelo en HDS en competencial con fenol.

En los gráficos 46 y 47 se halla una tendencia que concuerda con los resultados experimentales con excepción de los valores para la HDS con 100 ppm S. Por lo tanto, puede decirse que de manera general la predicción del modelo resulta satisfactoria para los resultados de la mezcla F-DBT.

Por otro lado, la Figura 48 muestra el gráfico de conversión de fenol en las reacciones de la mezcla F-AH. Se observa que el modelo predice una conversión de fenol mayor que la experimental desde los primeros puntos. Esto se debe a que la rápida conversión de ácido heptanoico conlleva a la disminución del efecto inhibitorio a un tiempo menor de 30 min.

Únicamente la reacción con 50 ppm S tiene un ajuste con los puntos experimentales a partir de los 120 min. Esto lleva a suponer que existen diferencias significativas en la naturaleza de la adsorción, o bien, un efecto adicional a la inhibición por adsorción competitiva. Dicho efecto puede estar relacionado a la formación de CO durante la reacción de descarbonilación del AH como lo sugieren Pinheiro (2009) y Brillouet (2014). Es posible que la rápida formación del CO sature los sitios activos del catalizador y lo desactive en las reacciones de fenol con 400 y 1,000 ppm O (AH).

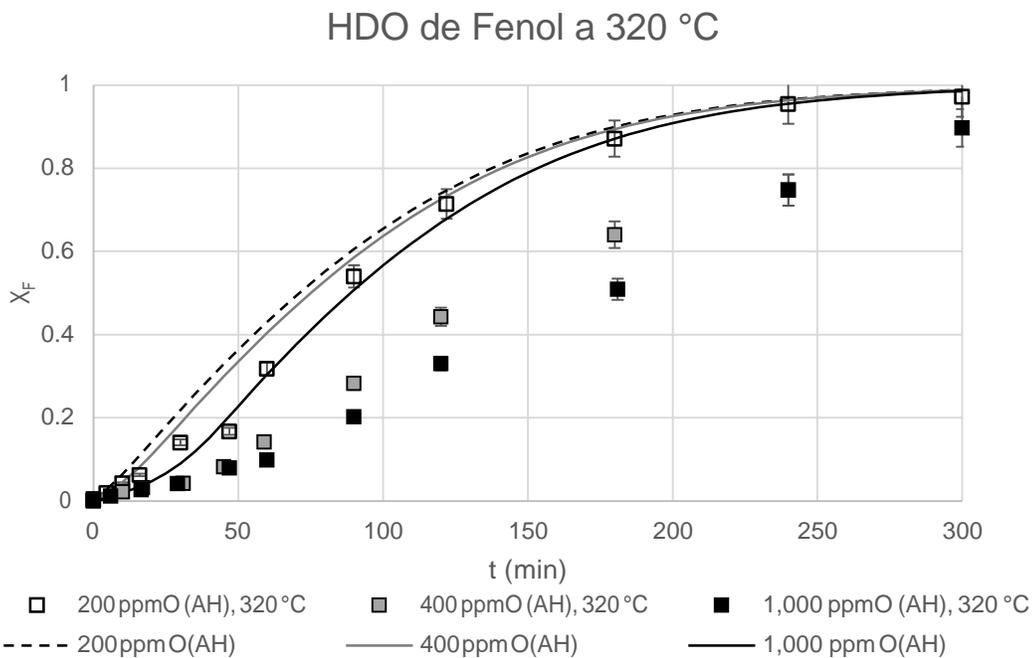


Figura 48. Predicción del modelo en la HDO de fenol en competencia con AH.

Por su parte, en la Figura 49 se muestra la conversión del ácido heptanoico. A diferencia de la estimación de la velocidad inicial de la Figura 44, estos gráficos de conversión en función del tiempo muestran un ajuste satisfactorio en las tres reacciones. Únicamente dos puntos en la mezcla con 400 ppm O (AH) se encuentran fuera de la tendencia del modelo.

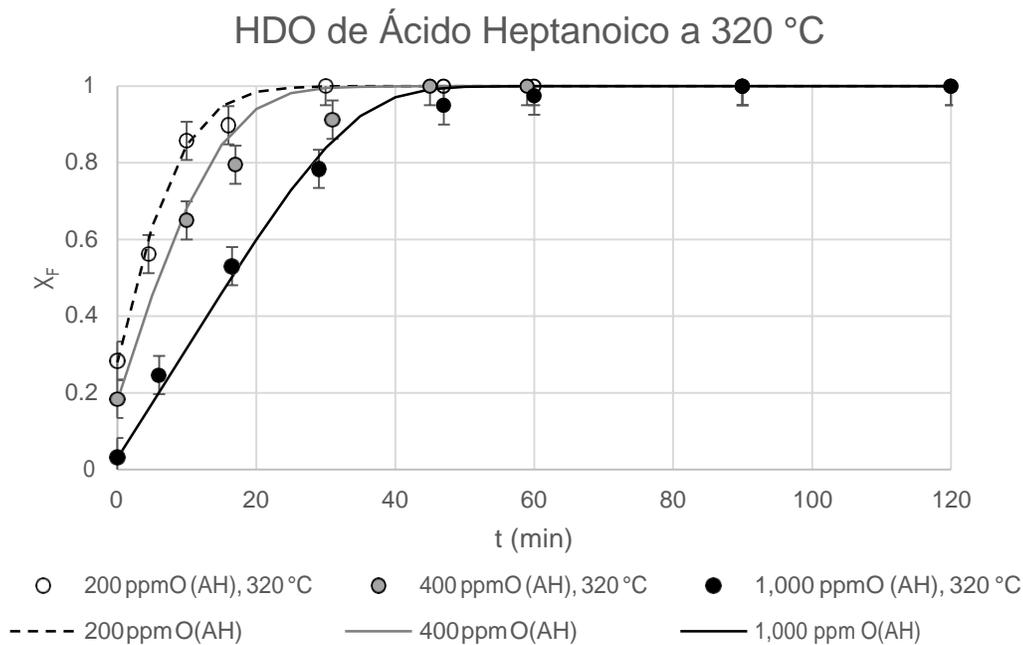


Figura 49. Predicción en la reacción de AH en competencia con F.

De las Figuras 48 y 49, se concluye que existen ciertas discrepancias entre la predicción de la HDO de fenol y ácido heptanoico, las cuales pueden deberse a una o más de las siguientes razones:

- La constante de adsorción del ácido heptanoico está subestimada en la HDO de fenol.
- En la HDO de fenol debe considerarse la adsorción de los productos, sean de fenol o de ácido heptanoico.
- La ecuación de velocidad propuesta no corresponde del todo al fenómeno real y/o existe algún otro fenómeno involucrado que no está descrito por el modelo.

Debido a esto y a lo previamente reportado por algunos autores, respecto a efectos de inhibición o envenenamiento por productos de la descarbonilación, se propuso determinar un efecto de desactivación relacionado a la producción de CO durante la reacción de ácido heptanoico.

VI.5 Factor de actividad por producción de CO

En esta sección fue posible hallar una correlación de manera empírica entre la estimación del CO producido en las reacciones de descarbonilación y un efecto de desactivación en la HDO de fenol.

Primeramente es necesario hacer uso del concepto de actividad (a), definido como (Bartholomew 1997):

$$a = \frac{\text{velocidad de reacción del compuesto } A}{\text{velocidad de reacción a } t = 0} = \frac{r_A}{r_{0A}} \quad (85)$$

Dicho término puede resultar dependiente de la temperatura, la concentración de un veneno para el catalizador o del tiempo. En el presente caso, se buscó un factor de actividad basado en diferencias entre en el comportamiento inicial de la HDO inicial y el posterior a la formación de CO de la mezcla F-AH.

Por consiguiente, se propone que si la formación de CO durante la descarbonilación es la responsable de un efecto de desactivación en la HDO de fenol, entonces, la concentración de CO estará relacionada con la velocidad de reacción de dicho compuesto. Por lo que se calculó la cantidad de CO producido por estequiometría con hexeno y hexano, es decir los productos C6 de la reacción del ácido heptanoico.

$$C_{CO} = S_{C6} X_{AH} C_{0 AH} \quad (86)$$

Donde C_{CO} : cantidad de CO producido por descarbonilación

X_{AH} : conversión de ácido heptanoico

S_{C6} : selectividad productos C6/productos totales

C_{AH0} : concentración inicial de ácido heptanoico en la mezcla

Como se mencionó en la sección de resultados, se halló un cambio en la pendiente de la conversión del fenol cuando el ácido heptanoico se vio agotado. Ésta se ejemplifica en la Figura 50. Se observa que la pendiente se duplica después de los 60 min.

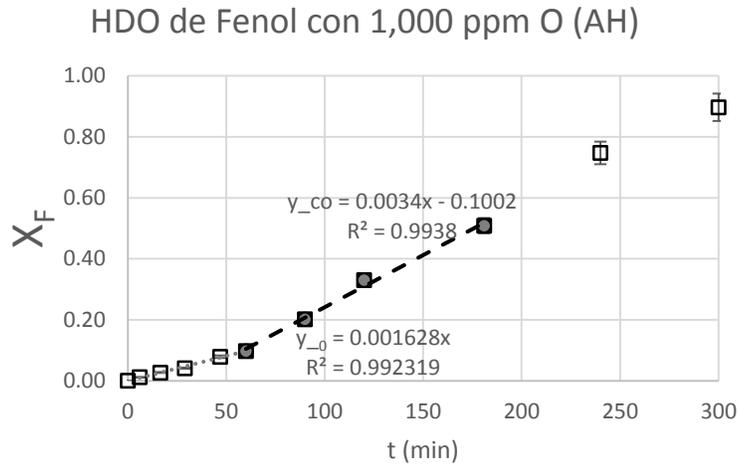


Figura 50. Conversión en la HDO de fenol con 1,000 ppm O (AH) y CO formado.

Al considerar esta segunda pendiente, puede calcularse una velocidad de reacción distinta para el fenol, con la cantidad máxima de CO que podría formarse.

$$r_F|_{X_{AH}=1} = \frac{C_{0F}(1 - X_F)}{m_{cat}} V \frac{dX_F}{dt} |_{X_{AH}=1} \quad (87)$$

Tras relacionar estas velocidades de fenol con el CO calculado, se propuso una ecuación de velocidad para el fenol, similar a las empleadas en este trabajo.

$$r_F|_{X_{AH}=1} = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_F C_F + K_{CO} C_{CO})^2} \quad (88)$$

Y el ajuste correspondiente a la linealización, que se muestra en la Figura 51.

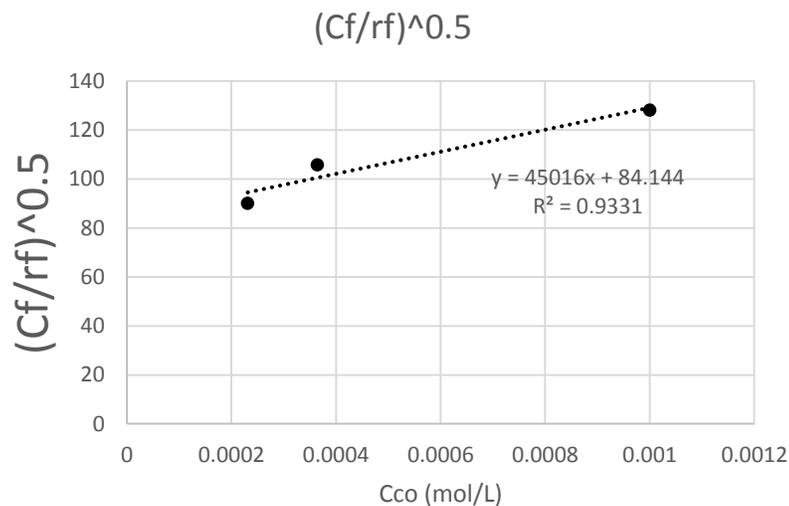


Figura 51. Ajuste lineal entre la HDO de fenol y la formación de CO.

La interpretación sugerida es, que resulta posible hallar un tipo de constante de adsorción de manera análoga a la de los reactivos empleados. Y que ésta puede emplearse para hallar el factor de actividad mencionado inicialmente. Por lo tanto, se propone al factor de actividad como la razón entre la cantidad de sitios activos disponibles sin envenenamiento por CO y los sitios activos disponibles inicialmente:

$$a_{CO} = \frac{k_F K_F C_F C_v^2(t)}{k_F K_F C_{0F} C_v^2} = \frac{1}{\frac{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH} + K_{CO} C_{CO})^2}{(1 + K_F C_{0F} + K_{AH} C_{0AH})^2}} \quad (89)$$

$$a_{CO} = \frac{(1 + K_F C_{0F} + K_{AH} C_{0AH})^2}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH} + K_{CO} C_{CO})^2} \quad (90)$$

Esta idea coincide con lo propuesto por Froment y Bischoff (Froment 1997) para una reacción de producción de gas de síntesis sobre un catalizador de Ni/Al₂O₃. En el presente caso, el factor de actividad está en función de la concentración de los reactivos F y AH así como del CO producido, y toma valores menores o igual a la unidad. De esta manera se obtiene un valor para K_{CO} = 786 L/mol, que representa aproximadamente 11 veces la constante de adsorción del AH. Al adicionar esta estimación directamente al término de adsorción de la ecuación de velocidad, se estiman conversiones menores a las experimentales, lo cual sugiere que el fenómeno sea distinto a la adsorción competitiva simple.

La Figura 52 muestra la conversión del fenol en las mezclas F-AH al aplicar este factor de actividad. Existe una tendencia más adecuada y una mejora evidente respecto a los resultados anteriores. Se observa, que los valores en las tres reacciones las predicciones ajustan en la mayoría de los puntos. Únicamente en la reacción a 400 ppm O (AH), los primeros puntos experimentales son menores a los predichos por el modelo.

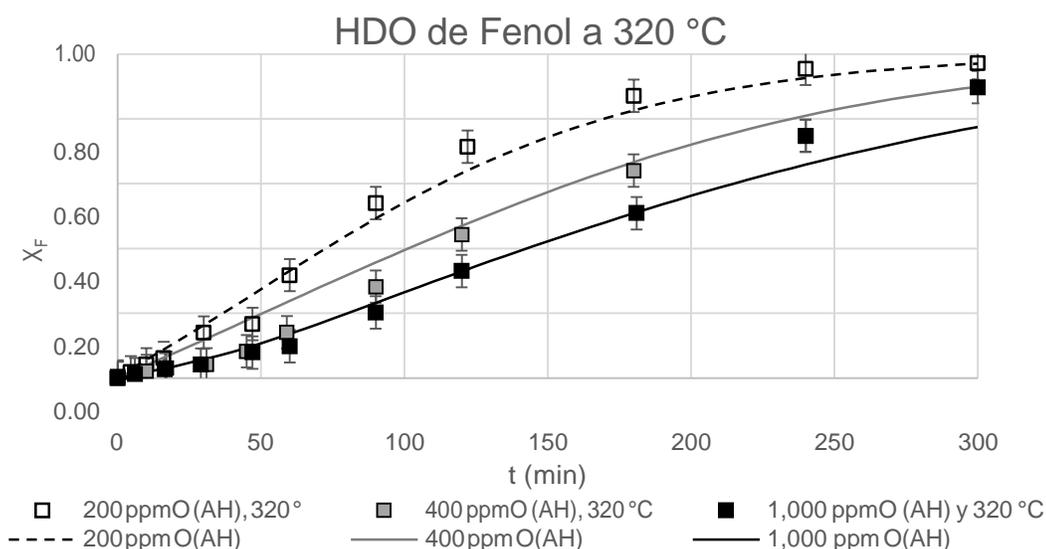


Figura 52. Predicción en la HDO de fenol en la mezcla F-AH con coeficiente de actividad.

VI.6 Conclusión de modelo cinético

Tras examinar los resultados experimentales para describir efectos de inhibición con las reacciones involucradas de HDO y HDS, pueden mencionarse algunas evidencias con las que es importante concluir el modelo de reacción propuesto.

Primero, es de gran utilidad realizar un estudio sistemático donde se evalúen distintas variables paso a paso. En este caso, pudo inferirse un término de adsorción con exponente cuadrado gracias a las reacciones de la mezcla F-DBT y a la revisión bibliográfica.

Las reacciones de hidrotreatmento de tres moléculas pudieron modelarse considerando un tipo de sitio activo. Esto supone que los sitios no presentan diferencias químicas significativas entre sí; o bien que si tales diferencias existen, éstas actúan de manera que en conjunto pueden ser representadas por un tipo de sitios.

Fue posible estimar parámetros de reacción mediante ajustes simples al proponer un modelo pertinente a los resultados experimentales y a la información existente en la literatura. El ajuste por linealización, el cálculo de velocidad inicial y de conversión, brindan en conjunto una idea sobre las determinaciones satisfactorias y las que es necesario mejorar, como las de la mezcla F-AH.

Dada la naturaleza de la HDO del ácido heptanoico, se incluyó al modelo un término de actividad para tener concordancia con los resultados previos. La propuesta consideró un fenómeno de desactivación por el CO producido por descarbonilación, brindando mejoras evidentes en la predicción de la conversión. No obstante, se requiere un estudio con mayor profundidad que evalúe la reacción del ácido heptanoico y de sus intermediarios oxigenados de manera independiente, así como la producción de CO y el contenido de carbón en el catalizador, para cuantificar de forma más precisa el efecto de desactivación.

Finalmente, puede concluirse un orden en el efecto de inhibición del catalizador en la HDO de fenol. Esto gracias a la determinación cuantitativa de las constantes de adsorción estimadas en las reacciones con 320 °C, las cuales toman el orden siguiente:

$$K_F (19 \text{ L/mol}) < K_{AH} (73 \text{ L/mol}) < K_{DBT} (346 \text{ L/mol}) < K_{CO} (786 \text{ L/mol})$$

La estimación de estos parámetros representa el objetivo principal de este trabajo.

VII. CONCLUSIÓN GENERAL

El co-procesamiento de fracciones de bioaceite y gasóleo para la producción de diesel, es una de las opciones más viables en la búsqueda de fuentes alternativas de energía. No obstante, la compleja composición de los bioaceites sugiere la importancia de considerar moléculas modelo que representen los distintos grupos funcionales en las reacciones de hidrodesoxigenación.

En este sentido, se eligieron al fenol, ácido heptanoico y dibenzotiofeno para representar mezclas de co-procesamiento en un estudio cinético. El estudio analizó el efecto inhibitorio del dibenzotiofeno y el ácido heptanoico en la hidrodesoxigenación de fenol, sobre un catalizador industrial NiMoS/Al₂O₃ con 320 °C de temperatura y 800 psi de presión de H₂.

Se propusieron distintas formas de la ecuación de velocidad, fundamentadas en las hipótesis principales de estudios previos y a los resultados de reacción. La selección de las ecuaciones más pertinentes permite proponer un modelo que considera:

- un tipo sitio para la adsorción de H₂, fenol, dibenzotiofeno y ácido heptanoico
- un paso limitante que consiste en la reacción superficial entre el hidrógeno adsorbido y el hidrocarburo adsorbido, para la formación de un intermediario hidrogenado

Se propone un modelo que consiste en ecuaciones de velocidad análogas para los tres reactivos, y un factor de desactivación en la reacción de fenol en competencia con ácido heptanoico, lo cual se muestran a continuación:

$$r_F = \frac{k_F K_F C_F}{(1 + K_i C_i)^2} a_{CO} \quad (91)$$

$$r_{DBT} = \frac{k_{DBT} K_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_i C_i)^2} \quad (92)$$

$$r_{AH} = \frac{k_{AH} K_{AH} C_{AH}}{(1 + K_i C_i)^2} \quad (93)$$

$$K_i C_i = 1 + K_F C_F + K_{DBT} C_{DBT} + K_{AH} C_{AH} \quad (94)$$

$$a_{CO} = \frac{(1 + K_F C_{OF} + K_{AH} C_{OAH})^2}{(1 + K_F C_F + K_{AH} C_{AH} + K_{CO} C_{CO})^2} \quad (95)$$

La estimación de constantes del modelo cinético y la discriminación de las ecuaciones de velocidad se realizó al linealizar estas mismas y ajustarlas por regresión lineal.

La velocidad de reacción del ácido heptanoico fue mayor que la del fenol, la cual, a su vez fue mayor que la del dibenzotiofeno. Estas diferencias de reactividad se expresan mediante las constantes de reacción estimadas que se presentan a continuación.

$$k_{DBT} = 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol/Lg}_{\text{cat}}\text{s} < k_F = 1.72 \times 10^{-5} \text{ mol/Lg}_{\text{cat}}\text{s} < k_{AH} = 7.31 \times 10^{-5} \text{ mol/Lg}_{\text{cat}}\text{s}$$

Por otra parte, se determinó que el efecto inhibitorio del dibenzotiofeno es mayor que el del ácido heptanoico. Sin embargo, el efecto de desactivación de CO puede ser todavía más importante, según el orden encontrado en las constantes de adsorción:

$$K_F=19 \text{ L/mol} < K_{AH}=73 \text{ L/mol} < K_{DBT} 346 \text{ L/mol} < K_{CO}=786 \text{ L/mol}$$

No obstante, se reconoce la necesidad de un estudio que explique con mayor detalle el fenómeno de desactivación hallado en la reacción simultánea de fenol y ácido heptanoico, presumiblemente debido al CO formado por la reacción de descarbonilación.

Los resultados obtenidos demuestran que las reacciones de hidrotratamiento en el co-procesamiento de diesel dependen de la composición de la mezcla. En adición, justifica el desarrollo de procesos que consideren la reactividad, la inhibición y la desactivación de las moléculas más representativas; así como el desarrollo de catalizadores poco propensos a la inhibición, activos en la hidrosulfuración y selectivos a la ruta de hidrogenación sobre la descarbonilación de ácidos carboxílicos.

VIII. FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarado. 2006. “Efecto del disolvente y las condiciones de reacción en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre NiMoP/Al₂O₃” Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa
- Al-Sabawi, Mustafa, Jinwen Chen, y Siau Ng. 2012. “Fluid catalytic cracking of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: A review”. *Energy and Fuels* 26 (9): 5355–72. <https://doi.org/10.1021/ef3006417>.
- Bartholomew, Calvin H. 1997. “~ Elsevier Science B.V. All rights reserved”, 585–92.
- Bataille, Frédéric, Jean Louis Lemberton, Philippe Michaud, Guy Pérot, Michel Vrinat, Marc Lemaire, Emmanuelle Schulz, Michèle Breysse, y Slavik Kasztelan. 2000. “Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism”. *Journal of Catalysis* 191 (2): 409–22. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2790>.
- Bertero, Melisa, Gabriela De La Puente, y Ulises Sedran. 2012. “Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning”. *Fuel* 95: 263–71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.041>.
- Brillouet, Soizic. 2014. “Désoxygénation de composés modèles représentatifs de ceux présents dans les biohuiles sur catalyseurs sulfurés”.
- Brillouet, Soizic, Elena Baltag, Sylvette Brunet, y Frédéric Richard. 2014. “Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts”. *Applied Catalysis B: Environmental* 148–149: 201–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.059>.
- Bu, Quan, Hanwu Lei, Alan H. Zacher, Lu Wang, Shoujie Ren, Jing Liang, Yi Wei, et al. 2012. “A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis”. *Bioresource Technology* 124. Elsevier Ltd: 470–77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.089>.
- Bui, Van Ngoc, Guy Toussaint, Dorothée Laurenti, Claude Mirodatos, y Christophe Geantet. 2009. “Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaïacol and SRGO mixed feed”. *Catalysis Today* 143 (1–2): 172–78. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.024>.
- Campisi, Tiziana, Chiara Samorì, Cristian Torri, Giuseppe Barbera, Anna Foschini, Alisar Kiwan, Paola Galletti, Emilio Tagliavini, y Andrea Pasteris. 2016. “Chemical and ecotoxicological properties of three bio-oils from pyrolysis of biomasses”. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 132: 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.027>.
- Climent, Maria J., Avelino Corma, y Sara Iborra. 2014. “Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels”. *Green Chemistry* 16 (2): 516. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>.
- Elliott, Douglas C. 2007. “Historical developments in hydroprocessing bio-oils”. *Energy and Fuels* 21 (3): 1792–1815. <https://doi.org/10.1021/ef070044u>.
- F. E. Massoth, †, ‡, § P. Politzer, †, § M. C. Concha, †, § J. S. Murray, †, ‡, § and J. Jakowski, y †, ‡, § Jack Simons*. 2006. “Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties”, 14283–91.

<https://doi.org/10.1021/JP057332G>.

- Froment, G.F. 1997. "Catalyst Deactivation, Proceedings of the 7th International Symposium". *Studies in Surface Science and Catalysis* 111 (2): 53–68. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80141-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80141-3).
- Furimsky, Edward. 2013. "Hydroprocessing challenges in biofuels production". *Catalysis Today* 217. Elsevier B.V.: 13–56. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.008>.
- García Martínez, J. C. 2013. "Estudio Cinético y Análisis de un Micro-Reactor de Lecho Escurrido para Hidrodesulfuración". Universidad Autónoma Metropolitana.
- Granstrgm, M. 1995. "J & q J & -Q" 36 (15): 2867–72.
- Honkela, Maija L., Tuula-Riitta Viljava, Andrea Gutierrez, y A. Outi I. Krause. s/f. "Chapter 11. Hydrotreating for Bio-Oil Upgrading", núm. 1: 288–306. <https://doi.org/10.1039/9781849732260-00288>.
- Jensen, Claus Uhrenholt, Jessica Hoffmann, y Lasse A. Rosendahl. 2015. "Co-processing potential of HTL bio-crude at petroleum refineries. Part 2: A parametric hydrotreating study". *Fuel* 165: 536–43. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.047>.
- Laurent, Etienne, y Bernard Delmon. 1994. "Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl , carboxyl . ic and guaiacyl groups over sulfided CoMo / y-A1203 and NiMo / 3 / -A1203 catalysts . I . Catalytic reaction schemes". *Applied Catalysis A: General* 109 (93): 77–96.
- Leiva, K., C. Sepulveda, R. García, D. Laurenti, M. Vrinat, C. Geantet, y N. Escalona. 2015. "Kinetic study of the conversion of 2-methoxyphenol over supported Re catalysts: Sulfide and oxide state". *Applied Catalysis A: General* 505: 302–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.010>.
- Letourneur, D, M Vrinat, y R Bacaud. 1997. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene in a micro trickle bed reactor". *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions* 106: Royal Flemish Soc Engineers, Technol Inst.
- Maggi, R, y B Delmon. 1997. "A review of catalytic hydrotreating processes for the upgrading of liquids produced by flash pyrolysis". *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions* 106: Royal Flemish Soc Engineers, Technol Inst. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80009-2](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80009-2).
- Maggi, Rosanna, y Bernard Delmon. 1994. "Characterization and upgrading of bio-oils produced by rapid thermal processing p". *Biomass and Bioenergy* 7 (1–6): 245–49. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00062-X](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)00062-X).
- Melero, Juan Antonio, Jose Iglesias, y Alicia Garcia. 2012. "Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges". *Energy & Environmental Science* 5 (6): 7393. <https://doi.org/10.1039/c2ee21231e>.
- Oficial, Diario. 2017. "18/9/2017 DOF - Diario Oficial de la Federación", 1–64.
- Palafox, Felino. 2004. "Sustainable mobility". *Philippine Graphic* 03.05.2004: 40–42. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85573-713-6.50014-7>.
- Pelardy, Florian. 2010. "IMPACT DE COMPOSÉS OXYGÉNÉS MODÈLES SUR L ' HYDRODÉSULFURATION SÉLECTIVE".
- Philippe, M., F. Richard, D. Hudebine, y S. Brunet. 2010. "Inhibiting effect of oxygenated model

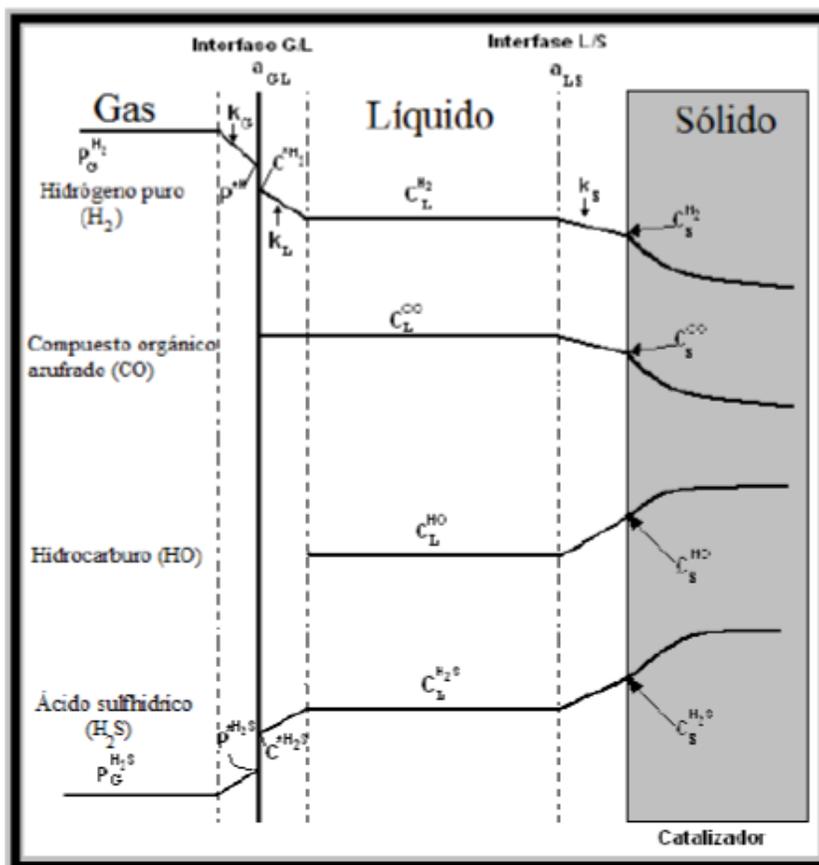
- compounds on the HDS of dibenzothiophenes over CoMoP/Al₂O₃ catalyst". *Applied Catalysis A: General* 383 (1–2): 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.055>.
- Pinheiro, Ana, Damien Hudebine, Nathalie Dupassieux, y Christophe Geantet. 2009. "Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment". *Energy & Fuels* 2 (9): 1007–14. <https://doi.org/10.1021/ef800507z>.
- Pinheiro, Ana, y Ana Pinheiro. s/f. "Influence des composés oxygénés issus de la biomasse lignocellulosique et de leurs produits d'hydrodéoxygénation sur les cinétiques des réactions d'hydrotraitement de gazoles To cite this version":
- Rizo-acosta, Pavel, Maria T Linares-vallejo, y Jose A Mu. 2014. "Co-hydroprocessing of a mixture : Vegetable oil / n-hexadecane / 4, 6-dimethyldibenzothiophene for the production of sustainable hydrocarbons . A kinetic modeling". *Catalysis Today* 234: 192–99. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.008>.
- Ryymin, Eeva Maija, Maija L. Honkela, Tuula Riitta Viljava, y A. Outi I Krause. 2010. "Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/γ-Al₂O₃". *Applied Catalysis A: General* 389 (1–2): 114–21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.010>.
- Satterfield, Sherwood. 1963. "The role of diffusion in catalysis" Addison - Wesley Publishing Co.
- Şenol, O. I., E. M. Ryymin, T. R. Viljava, y A. O.I. Krause. 2007. "Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 268 (1–2): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.12.006>.
- Sepúlveda, C., N. Escalona, R. García, D. Laurenti, y M. Vrinat. 2012. "Hydrodeoxygenation and hydrodesulfurization co-processing over ReS₂ supported catalysts". *Catalysis Today* 195 (1): 101–5. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.047>.
- Tavizón-Pozos, J. A., V. A. Suárez-Toriello, P. Del Ángel, y J. A. De Los Reyes. 2016. "Hydrodeoxygenation of Phenol over Sulfided CoMo Catalysts Supported on a Mixed Al₂O₃-TiO₂Oxide". *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 14 (6): 1211–23. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0038>.
- Topsøe, Henrik, Bjerne S. Clausen, y Franklin E. Massoth. 1996. "Hydrotreating Catalysis". *Catalysis*, 1–269. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61040-0_1.
- Turpeinen, Eeva-Maija. 2011. "Eeva-Maija Turpeinen". Helsinki, Finlandia.
- Viljava, T. R., E. R.M. Saari, y A. O.I. Krause. 2001. "Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation: Interactions between mercapto and methoxy groups present in the same or in separate molecules". *Applied Catalysis A: General* 209 (1–2): 33–43. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00741-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00741-9).

APÉNDICE A. ANÁLISIS DE FENÓMENOS DE TRANSPORTE

En determinaciones cinéticas es fundamental asegurar que los fenómenos de transferencia de masa no controlen el proceso. Si las resistencias de transporte se minimizan al grado de resultar despreciables, entonces pueden obtenerse velocidades de reacción intrínsecas.

En el presente estudio se empleó un reactor con partículas suspendidas de catalizador, al cual se le conoce como reactor de suspensión o “slurry”. Éstos presentan coeficientes de transferencia de masa en las interfases, menores a los de otros sistemas. Además, se operan con una agitación tal que homogeneiza la concentración en el seno de las fases involucradas.

La figura siguiente describe los fenómenos de transferencia de masa involucrados en una reacción de hidrodesulfuración, se considera que no existen gradientes de concentración en el seno de las fases líquida y gaseosa. La transferencia entre fases se describe a continuación:



- 1) Absorción del hidrógeno en las burbujas a la fase líquida. Se considera que el gas se encuentra en equilibrio con la interfase líquida.
- 2) Difusión del hidrógeno y de la molécula a hidrotreatar desde el seno del líquido a la superficie externa del catalizador sólido.
- 3) Difusión interna de los reactivos acompañada de reacción al interior del catalizador.

Estos procesos se realizan en serie y en el estado estacionario igualan sus velocidades. Considerando una reacción catalítica heterogénea de pseudo primer orden:

$$N_v = k_{GL}a_{GL}(C_G - C_L) = k_{LS}a_{LS}(C_L - C_S) = \eta k_1 C_S$$

Donde:

N_v =flujo molar normalizado al volumen de reactor (mol/cm³)

k_{GL} =coeficiente de transporte para la absorción de gas (cm/s)

a_{GL} =área de la interfase G L (cm²/cm³)

C^*_G =concentración del líquido en equilibrio con el gas (mol/cm³)

C_L =concentración en el seno del líquido (mol/cm³)

k_{LS} =coeficiente de transporte en la interfase L S (cm/s)

a_{LS} =área de la interfase L S (cm²/cgat)

k_1 =constante de velocidad de reacción de orden 1 (1/s)

C_S =concentración en la superficie (mol/cm³)

$$N_v = \frac{(C^*_G - C_L) + (C_L - C_S) + C_S}{\frac{1}{k_{GL}a_{GL}} + \frac{1}{k_{LS}a_{LS}} + \frac{1}{\eta k_1 C_S}}$$

$$\frac{C^*_G}{N_v} = \frac{1}{k_{GL}a_{GL}} + \frac{1}{k_{LS}a_{LS}} + \frac{1}{\eta k_1 C_S}$$

Puede considerarse a cada uno de estos términos como resistencias en el transporte de masa dentro del reactor. En este análisis se discute la evaluación de cada uno de ellos de acuerdo con lo expuesto por Satterfield (1963), Alvarado (2006) y García (2013).

Considerando burbujas de gas y partículas catalíticas esféricas:

$$\frac{C^*_G}{N_v} = \frac{d_b}{6k_{GL}} \frac{V_{reactor}}{V_G} + \frac{V_{reactor}}{m_{cat}} \left(\frac{\rho_p d_p}{6k_{LS}} + \frac{1}{\eta k_{cat}} \right)$$

Donde:

d_b =diámetro de burbuja (cm)

$V_{reactor}$ =volumen del reactor (cm³)

V_G =volumen del gas en el reactor (cm³)

ρ_p =densidad de la partícula del catalizador (g/cm³)

d_p =diámetro de la partícula del catalizador (cm)

k_{cat} =constante de reacción por masa catalítica (1/g_{cat}.s)

Caso 1: Resistencia por el transporte de H₂ en la interfase G-L

Al graficar el inverso de N_v con el inverso de la masa de catalizador se puede hallar una recta cuya ordenada al origen se relaciona con el coeficiente de transferencia de masa en la interfase g-l.

$$\left. \frac{C^*_{*G}}{N_v} \right]_{m_{cat}=0} = \frac{d_b}{6k_{GL}} \frac{V_{reactor}}{V_G}$$

De acuerdo con un ejemplo de la literatura (Satterfield, 1963) a 316 °C y 800 psi, la concentración de hidrógeno en un aceite hidrocarburo es alrededor del 20 % mol, por lo que puede suponerse que el proceso de hidrotreamiento no se encuentra limitado por la absorción de hidrógeno en el líquido dentro del reactor slurry. Esto es debido a la agitación vigorosa y al exceso estequiométrico que representa la reacción con 500 ppm O en la carga.

La obtención experimental de estos puntos requiere una cantidad extra de experimentos, por lo que basta con mencionar lo anterior para justificar que se descarten limitaciones de transferencia de masa durante el proceso de adsorción de hidrógeno en hexadecano.

Caso 2: Resistencia por el transporte de H₂ y de fenol en la interfase L-S

Para corroborar la ausencia de control por transferencia de masa en la interfase l-s en este trabajo, se estima el máximo flujo posible de hidrógeno al interior de las partículas catalíticas. Se comienza con la estimación del número de Peclet considerando la velocidad de las partículas catalíticas igual a la velocidad del solvente en el reactor slurry (Datos de Satterfield, 1963).

$$Pe = \frac{L\bar{u}}{D_a} = \frac{d_p^3 g \Delta \rho}{18 \mu D_{1M}} = \frac{(0,015 \text{ cm})^3 (981 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}) (3 - 0.51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})}{18 (0.0007 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}^3}) (0.0001 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}})} = 1,308 \approx 1,000$$

Para Pe > 500 se tiene la correlación:

$$\frac{k^*_{*c} \Delta P}{D_{1M}} = 0.991 Pe^{1/3}$$

$$k^*_{*c} \frac{\Delta P}{D_{1M}} = 0.991 (1,000)^{1/3} \frac{0.0001 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}}{0.015 \text{ cm}} = 0.066 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Posteriormente se calcula el flujo de hidrógeno a la superficie del catalizador:

$$N_A = 0.066 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \frac{6(0.25 \text{ g})}{0.015 \text{ cm} (3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3})} \frac{0.00066 \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}}{\text{cm}^3} = 0.0014 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Lo cual resulta mayor al consumo de fenol debido a la reacción dentro del catalizador, por al menos dos órdenes de magnitud. Debido a ello se descarta control del proceso global por este proceso de transporte. Se obtienen resultados menores para el fenol debido a una concentración menor en el solvente.

Caso 3: Resistencia por el transporte de H₂ y de fenol al interior de la partícula catalítica

En reacciones catalíticas heterogéneas se define al factor de efectividad como relación de la velocidad de la partícula catalítica entre la velocidad de reacción que tendría si se encontrara expuesta a la concentración de la superficie.

$$\eta = \frac{r_A \text{ en la partícula catalítica}}{r_A \text{ con la concentración de la superficie}} = \frac{3}{\varphi_s} \left(\frac{1}{\tanh \varphi_s} - \frac{1}{\varphi_s} \right)$$

La cual es función del Módulo de Thiele. Para una cinética de primer orden éste se expresa como:

$$\varphi_s = R \sqrt{\frac{S_v k_s C^{m-1}}{D_{ef}}}$$

Para un catalizador esférico se tiene que con Módulo de Thiele menor a 0.3 el factor de efectividad puede considerarse la unidad y que no existe control por difusión interna en la partícula catalítica. Un diámetro de partícula pequeño permite disminuir los efectos de difusión interna, es por ello que en laboratorio se emplea catalizador en polvo para que la reacción esté dominada por un régimen cinético y no por la difusión interna.

En este caso los estudios de Alvarado (2006) y de García (2013) mencionan que el catalizador en polvo de 80 a 100 mesh no posee control por fenómenos difusivos al interior del catalizador en el sistema de reacción empleado. De igual manera distintos estudios señalan que con este diámetro de partícula se minimizan dichos efectos en distintos sistemas de reacción.

APÉNDICE B. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

La conversión de un compuesto A está dada como la razón entre los moles convertidos y los moles iniciales de la manera siguiente:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

Dada la estequiometría 1:1 de reactivo:producto, la conversión también puede expresarse respecto a las especies de cada muestra. De esta manera se evita la propagación del error que resultaría de comparar cada muestra respecto a la muestra inicial.

$$X_A = \frac{\sum n_p}{\sum n_p + n_A}$$

En cromatografía de gases, la cantidad de moles de un compuesto es proporcional al área del compuesto separado. Puede expresarse como el producto del área cromatográfica de dicho producto por una constante o un factor de corrección:

$$n_i \propto A_i = f_i A_i$$

Normalizando estas constantes respecto a la del reactivo A, se obtiene finalmente:

$$X_A = \frac{\sum F_p A_p}{A_A + \sum F_p A_p}$$

Para determinar el factor de cada producto, se realizaron mezclas de calibración con concentraciones conocidas. Estos valores se muestran en la Tabla B.1.

Tabla B.1. Factores de corrección de áreas cromatográficas

HDO de F	Fi	HDO de AH	Fi	HDS de DBT	Fi
Benceno	0.61	1-Hexeno	0.87	Biciclohexil	0.88
Ciclohexano	0.70	n-Hexano	0.88	Ciclohexilbenceno	0.88
Ciclohexeno	0.71	1-Hepteno	0.75	Bifenilo	1.02
Ciclohexanol	1.14	n-Heptano	0.75	Dibenzotiofeno	1.00
Ciclohexanona	1.10	Heptanal	0.77		
Fenol	1.00	Heptanol	0.77		
		Ácido	1.00		
		Heptanoico			

Por otro lado para realizar la separación cromatográfica se emplearon dos métodos distintos, el primero para los productos de las mezclas F y F-DBT, y el segundo para F-AH, F-AH-DBT. Los parámetros de los métodos se encuentran en la Tabla B.2:

Tabla B.2. Métodos de cromatografía de gases

Parámetros de método de cromatografía de gases					
T inyector	300 °C		Flujo N ₂		
T detector	300 °C		Flujo aire	300 mL/min	
P	12 psi		Flujo H ₂	30 mL/min	
Programa de temperatura en los métodos de cromatografía					
F-DBT			F-AH-DBT		
T/t (°C/min)	T (°C)	t (min)	T/t (°C/min)	T (°C)	T (min)
-	60	2.5	-	60	2.5
15	120	0	15	300	<u>10</u>
20	300	<u>5</u>			28.5
		23			

Este análisis se llevó a cabo con una columna capilar CPSil 5B (60x0.32x1) acoplada a detector de ionización de flama en un equipo Shimadzu GC 2010 Plus con módulo de inyección automática AOCi.

Por último, en la Tabla B.3 se presentan los tiempos de retención para los distintos compuestos identificados.

Tabla B3. Tiempo de retención de los compuestos en cromatografía de gases

Compuestos de mezclas F y F-DBT			
HDO de F	t _{ret} (min)	HDS de DBT	t _{ret} (min)
Benceno	8.9	Biciclohexil	19.0
Ciclohexano	9.1	Ciclohexilbenceno	19.0
Ciclohexeno	9.4	Bifenilo	20
Ciclohexanol	12.8	Dibenzotiofeno	24.5
Ciclohexanona	12.9		
Fenol	14.0		

Compuestos de mezclas F-AH y F-AH-DBT					
HDO de F	t _{ret} (min)	HDO de AH	t _{ret} (min)	HDS de DBT	t _{ret} (min)
Benceno	9.4	1-Hexeno	7.8	Biciclohexil	32.1
Ciclohexano	9.6	n-Hexano	8.1	Ciclohexilbenceno	32.1
Ciclohexeno	9.9	1-Hepteno	10.0	Bifenilo	33.4
Ciclohexanol	13.2	n-Heptano	10.3	Dibenzotiofeno	
Ciclohexanona	13.3	Heptanal	19*		
Fenol	17.2	Heptanol	19		
		Ácido	1.00		
		Heptanoico			

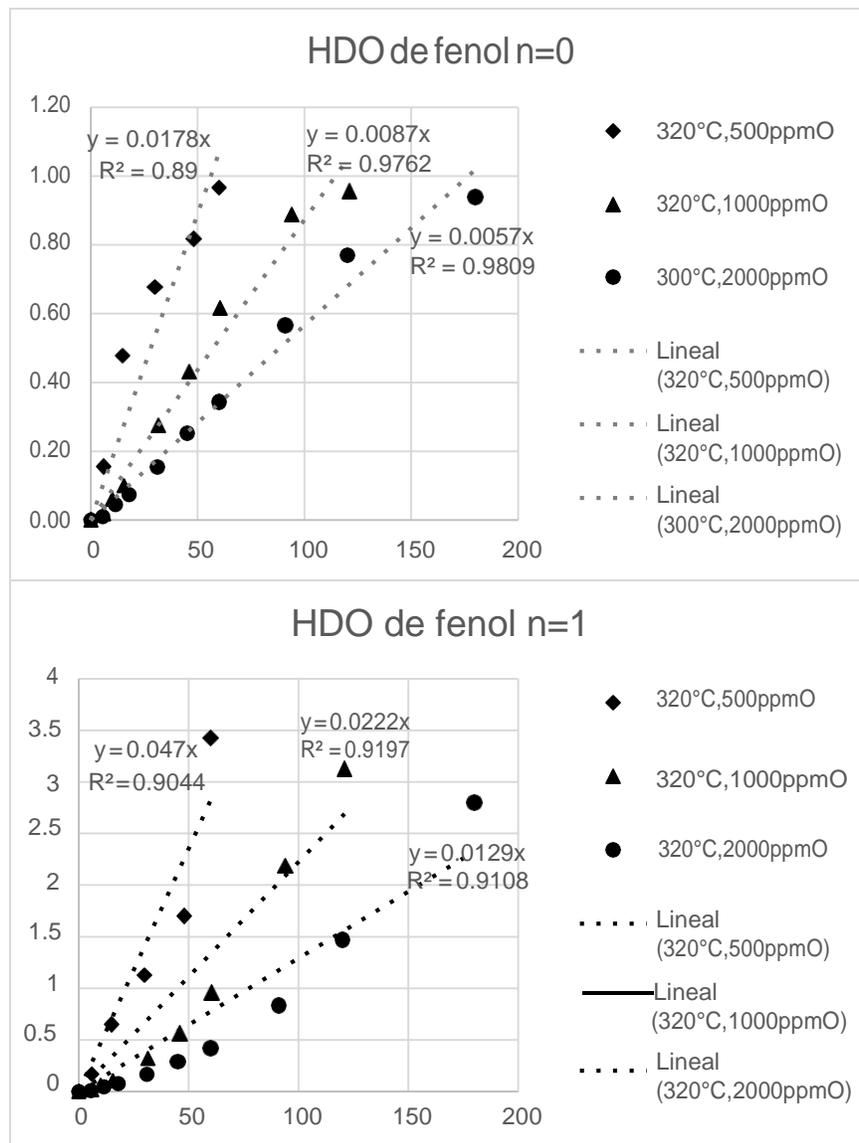
APÉNDICE C. DETERMINACIÓN DE ORDEN DE REACCIÓN

Se muestran los ajustes lineales para determinar el orden de reacción (0 y 1) de fenol, dibenzotiofeno y ácido heptanoico durante las reacciones con 320 °C. Se empleó el método integral y las ecuaciones correspondientes:

$$n:0, \quad X_A = k_0/C_{0A} * t; \quad n:1, \quad -\ln(1-X_A) = k_1 * t$$

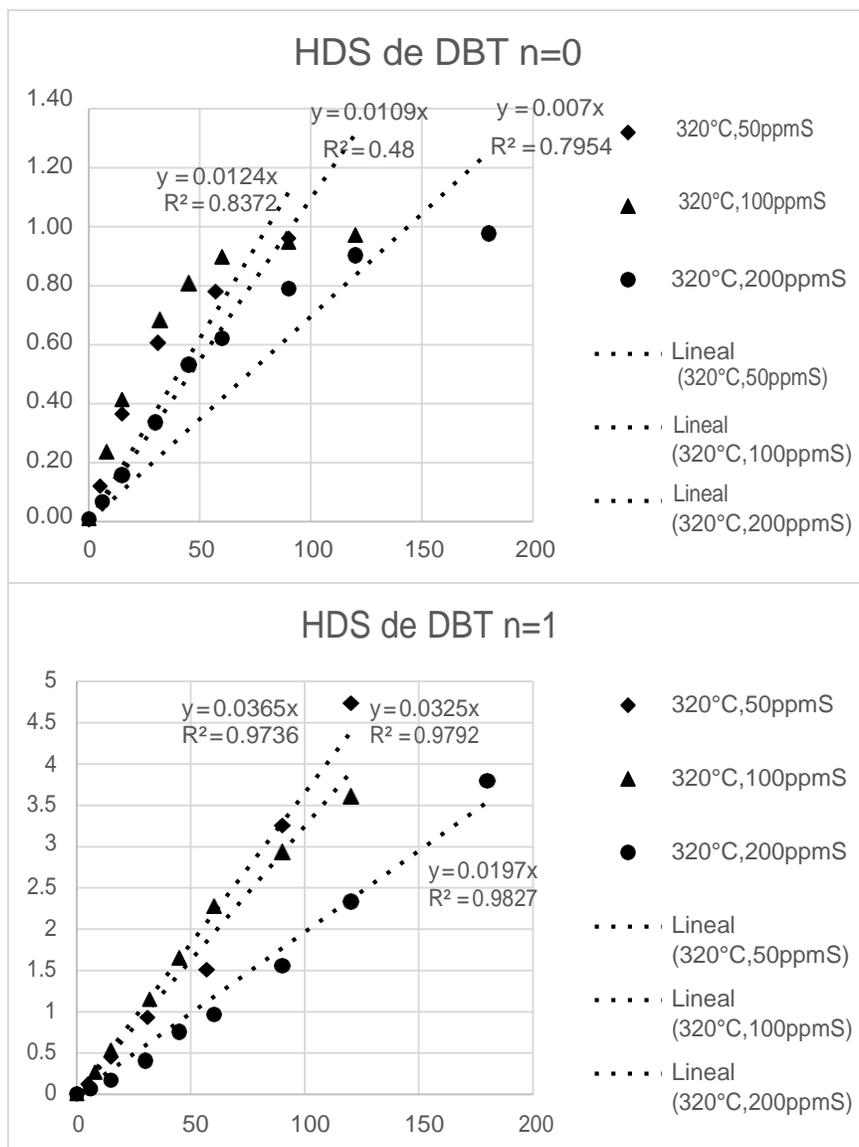
HDO de fenol

En estos gráficos se observa un mejor ajuste para el orden de reacción cero que para el orden uno. Se consideraron conversiones máximas de alrededor del 95 %, se observa que a conversiones altas el orden cero sufre una desviación importante y a conversiones bajas el orden uno posee sus desviaciones más significativas. Se determina pseudo-orden de reacción cero.



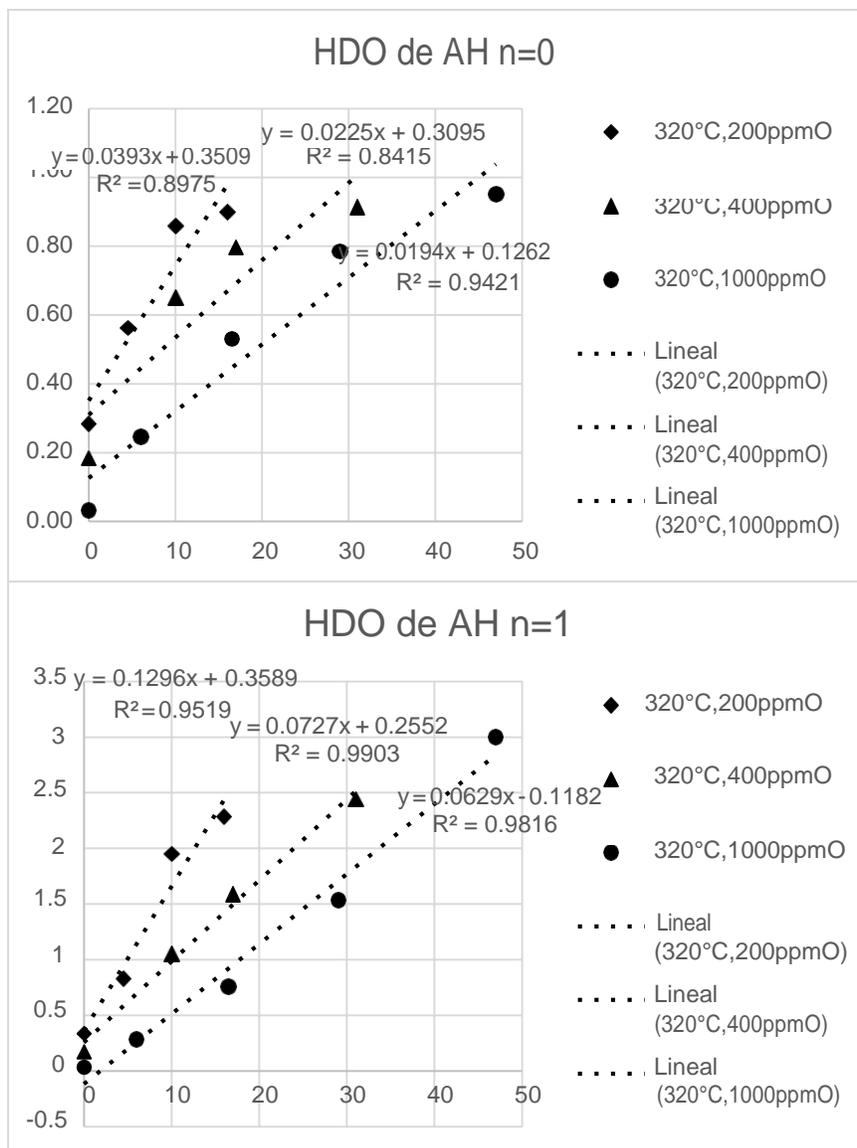
HDS de dibenzotiofeno en la mezcla F-DBT

En la reacción de dibenzotiofeno el orden cero brinda un mal ajuste lineal desde conversiones aproximadamente del 60 %, en cambio el orden de reacción uno proporciona un ajuste adecuado hasta conversiones cercanas al 90 %. Es por ello que para el dibenzotiofeno se determina el pseudo-orden de reacción uno.



HDO de ácido heptanoico en la mezcla F-AH

En la figura correspondiente al ajuste lineal de orden de reacción cero se ven desviaciones importantes a conversiones altas. En cambio, el ajuste con un orden de reacción uno brinda una linealización más adecuada. Se determina pseudo-orden de reacción uno.



APÉNDICE D. DATOS DE REACCIÓN

En este apéndice se incluyen las tablas donde se presentan: concentración inicial de los reactivos, velocidad inicial de reacción, constante de pseudo-primer orden y rendimientos calculados a la conversión especificada.

En primer lugar los términos empleados son definidos para el caso de estudio.

De manera análoga al cálculo de conversión, el rendimiento se expresa como:

$$y_i = \frac{n_i}{n_A + \sum n_P} = \frac{F_i A_i}{A_A + \sum F_P A_P}$$

La velocidad inicial de reacción fue calculada respecto a la cantidad de catalizador y la pendiente inicial de la conversión:

$$r_{A0} = \frac{C_{A0}}{m_{cat}} \frac{dX_A}{dt}$$

Se calculó una constante de reacción considerando pseudo-primer orden:

$$k_{1A} = \frac{r_{A0}}{C_{A0}}$$

Tablas D. Datos de reacción de fenol, dibenzotiofeno y ácido heptanoico.

HDO de Fenol a 300 °C "F"							
C _{oxígeno} (ppm O)	C _{F0} (mol/L)	r _{F0} x 10 ⁶ (mol/g _{cat} s)	k _{1F} x 10 ⁵ (L/g _{cat} s)	X _F (%)	Y _{ciclohexeno} (%)	Y _{ciclohexano} (%)	Y _{benceno} (%)
500	0.0242	2.72	11.2	10.9	1.2	8.5	1.2
1,000	0.0484	2.60	5.37	13.4	0.6	11.2	1.4
2,000	0.0967	2.74	2.83	9.6	0.4	8.2	0.9

HDO de Fenol a 320 °C "F"							
C _{oxígeno} (ppm O)	C _{F0} (mol/L)	r _{F0} x 10 ⁶ (mol/g _{cat} s)	k _{1F} x 10 ⁵ (L/g _{cat} s)	X _F (%)	Y _{ciclohexeno} (%)	Y _{ciclohexano} (%)	Y _{benceno} (%)
500	0.0245	4.70	16.4	15.5	1.4	12.6	1.6
1,000	0.0484	3.90	8.07	10.0	0.2	7.6	1.4
2,000	0.0967	4.00	4.14	7.4	6.0	8.2	0.7

HDO de Fenol en competencia con DBT a 300 °C "F-DBT"							
C _{azufre} (ppm S)	C _{F0} (mol/L)	r _{F0} x 10 ⁶ (mol/g _{cat} s)	k _{1F} x 10 ⁵ (L/g _{cat} s)	X _F (%)	Y _{ciclohexeno} (%)	Y _{ciclohexano} (%)	Y _{benceno} (%)
50	0.0242	1.71	7.09	12.1	1.9	8.8	1.4
100	0.0242	0.63	2.61	11.3	0.5	10.0	0.7
200	0.0242	0.22	0.89	10.3	0.6	9.1	0.5

HDO de Fenol en competencia con DBT a 320 °C "F-DBT"							
Cazufre (ppm S)	C _{F0} (mol/L)	r _{F0} x 10 ⁶ (mol/g _{cat} s)	k _{1F} x 10 ⁵ (L/g _{cat} s)	X _F (%)	y _{ciclohexeno} (%)	y _{ciclohexano} (%)	Y _{benceno} (%)
50	0.0244	3.15	12.95	3.2	0.5	2.3	0.3
100	0.0244	2.51	10.28	10.2	0.8	8.8	0.5
200	0.0244	1.42	5.81	10.1	0.8	8.7	0.6

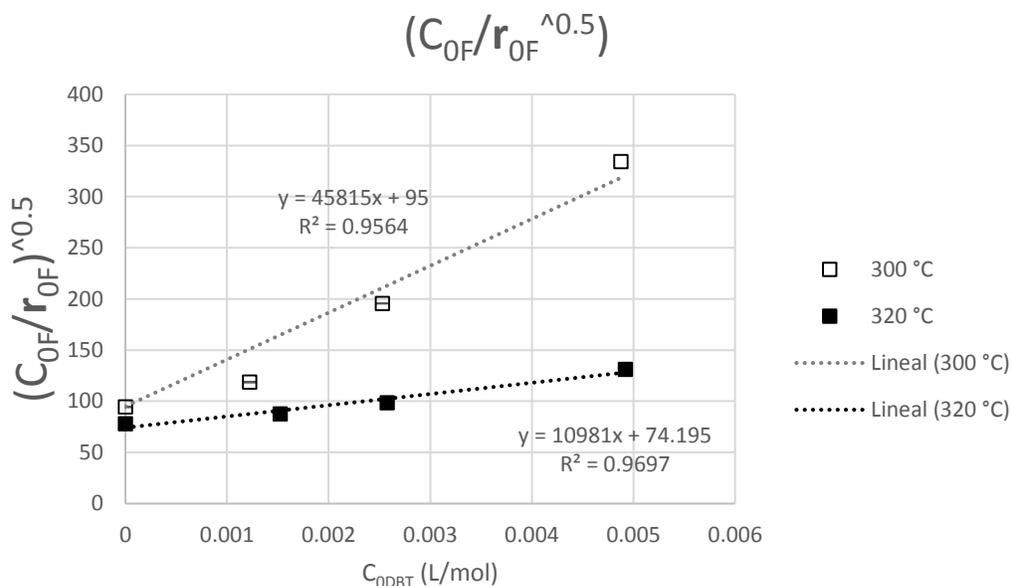
HDO de Fenol en competencia con AH a 320 °C "F-AH"							
Coxígeno (ppm O)	C _{F0} (mol/L)	r _{F0} x 10 ⁶ (mol/g _{cat} s)	k _{1F} x 10 ⁵ (L/g _{cat} s)	X _F (%)	y _{ciclohexeno} (%)	y _{ciclohexano} (%)	Y _{benceno} (%)
200	0.0242	2.12	8.78	6.2	0.8	4.3	1.1
400	0.0244	1.04	4.26	8.2	0.6	5.0	2.6
1,000	0.0242	0.69	2.86	9.8	0.8	7.3	0.17

HDS de Dibenzotiofeno en competencia con F a 300 °C "F-DBT"						
Cazufre (ppm S)	C _{F0} (mol/L)	r _{DBT0} x 10 ⁷ (mol/g _{cat} s)	k _{1DBT} x 10 ⁵ (L/g _{cat} s)	X _{DBT} (%)	y _{CHB + BCH} (%)	y _{bifenilo} (%)
50	0.0012	1.27	10.42	9.8	1.8	8.0
100	0.0025	1.74	6.89	8.4	1.6	6.8
200	0.0049	1.82	3.73	8.5	1.6	6.9

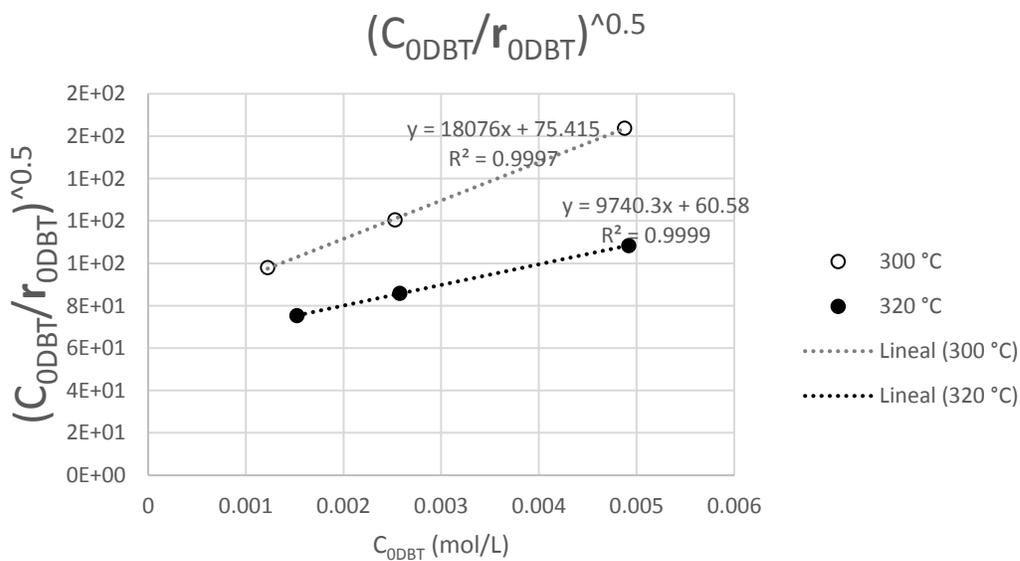
HDS de Dibenzotiofeno en competencia con F a 320 °C "F-DBT"						
Cazufre (ppm S)	C _{F0} (mol/L)	r _{DBT0} x 10 ⁷ (mol/g _{cat} s)	k _{1DBT} x 10 ⁵ (L/g _{cat} s)	X _{DBT} (%)	y _{CHB + BCH} (%)	y _{bifenilo} (%)
50	0.0015	2.69	17.66	12.1	0.00	12.1
100	0.0026	3.49	13.55	23.8	4.1	19.7
200	0.0049	4.18	8.51	6.8	0.5	6.3

HDO de Ácido Heptanoico en competencia con F a 320 °C "F-AH"									
Coxígeno (ppm O)	C _{AH0} (mol/L)	r _{AH0} x 10 ⁶ (mol/g _{cat} s)	k _{1AH} x 10 ⁴ (L/g _{cat} s)	X _{AH} (%)	y _{hexeno} (%)	y _{hexano} (%)	y _{hepteno} (%)	y _{heptano} (%)	Y _{oxi} (%)
200	0.0049	5.21	10.53	56.2	11.3	20.5	11.4	21.0	12.4
400	0.0105	7.03	6.68	65.0	0.5	18.3	0.7	18.9	26.5
1,000	0.0244	11.15	4.58	53.0	0.2	8.8	0.2	10.6	33.2

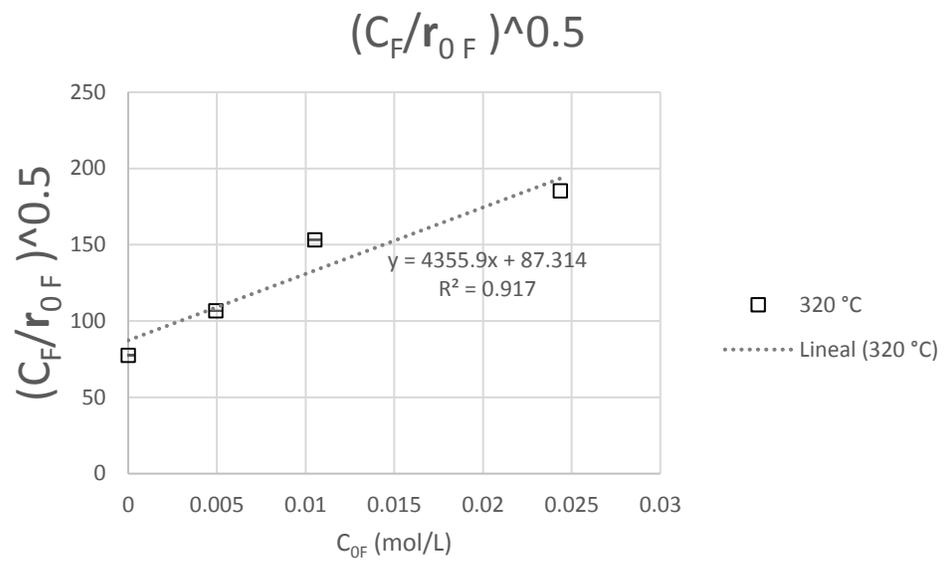
APÉNDICE E. GRÁFICOS DE AJUSTE LINEAL PARA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS



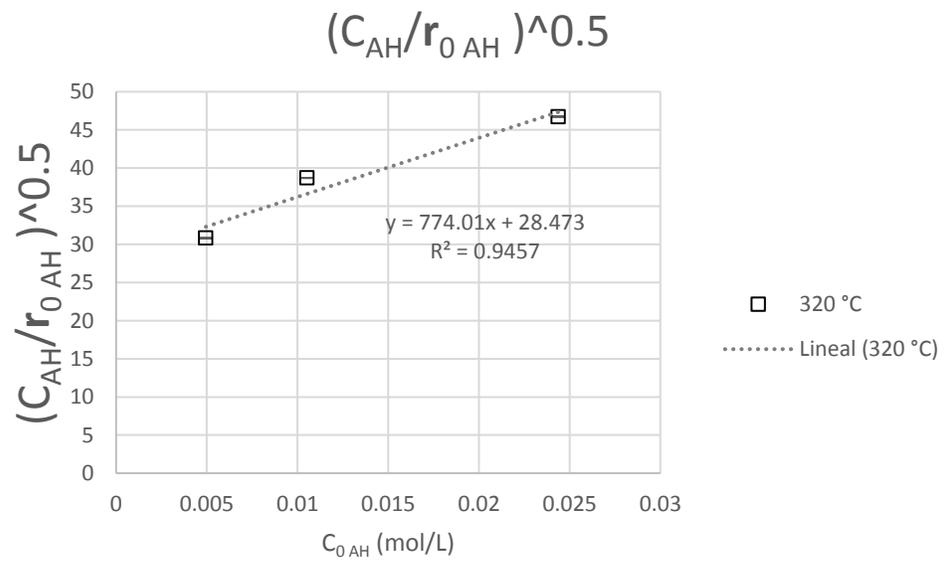
Ajuste lineal en la HDO de fenol en la mezcla F-DBT.



Ajuste lineal en la HDS de dibenzotiofeno en la mezcla F-DBT.



Ajuste en la HDO de fenol en la mezcla F-AH.



Ajuste en la HDO de ácido heptanoico en la mezcla F-AH.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ingeniería Química

**ESTUDIO CINÉTICO EN LAS REACCIONES DE
HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESOXIGENACIÓN CON
MEZCLAS SINTÉTICAS PARA EL CO-PROCESAMIENTO DE
DIESEL**

Que presenta:

I. Q. Jaime Ignacio Cervantes Arista

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Bajo la dirección de:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Dr. Nancy Coromoto Martín Guaregua
Sinodal Presidente

Dr. Patricio Javier Valadés Pelayo
Sinodal

Dr. José Felipe Sánchez Minero
Sinodal

Ciudad de México, Junio 2018

- 0 -



ESTUDIO CINÉTICO EN LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESOXIGENACIÓN CON MEZCLAS SINTÉTICAS PARA EL CO-PROCESAMIENTO DE DIESEL

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:30 horas del día 20 del mes de junio del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA
DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO
DR. PATRICIO JAVIER VALADES PELAYO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: JAIME IGNACIO CERVANTES ARISTA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



JAIME IGNACIO CERVANTES ARISTA
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

Nancy Martin

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA

VOCAL

DR. JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO

SECRETARIO

DR. PATRICIO JAVIER VALADES PELAYO