



*Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Iztapalapa*

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

**“EFECTO DE LA QUINOLINA, FLUORENO Y EL SOLVENTE EN  
LA HIDRODESULFURACIÓN DEL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO  
CON UN CATALIZADOR COMERCIAL DEL TIPO NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**

**TEMA DE TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

*PRESENTA*

*I. Q. JULIO CÉSAR GARCÍA MARTÍNEZ*

*ASESOR*

*DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA*

*México D. F.; 2006*

---

*A CONACYT por la beca otorgada de proyecto con número de registro 179608, denominado : "Evaluación de efectos inhibitorios y de desactivación de catalizadores fosforados promovidos en la hidrodésulfuración profunda"*

*A CONACYT por los apoyos otorgados para congresos cuyos números de registro son; 42204 y 42204-Y.*

*A mis padres y hermanos que siempre han estado apoyándome para continuar con mis estudios y así poder superarme en la vida.*

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

*Al M en C. Alejandro Montesinos castellanos por los conocimientos aportados en la parte experimental y por sus comentarios acertados para la elaboración de esta tesis.*

*A mis cuates de la maestría que de alguna u otra forma influyeron en la realización de la presente investigación.*



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Fecha : 23/02/2006  
Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA) del alumno JULIO CESAR GARCIA MARTINEZ, matrícula 203381415, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha tres de marzo del 2006 presentó la DEFENSA de su IDÓNEA COMUNICACIÓN DE RESULTADOS cuya denominación es:

EFFECTOS DE LA QUINOLINA, FLUORENO Y SOLVENTE EN LA HIDRODESULFURACION DEL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO CON UN CATALIZADOR COMERCIAL DEL TIPO NiMop/Al203.

Cabe mencionar que la aprobación de la Idónea Comunicación de Resultados tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 201 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

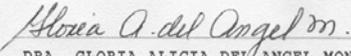
— Aprobado —

JURADO

Presidente

Secretario

  
DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

  
DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

Vocal

  
DR. ALFREDO GUEVARA LARA

UNIDAD IZTAPALAPA  
Coordinación de Sistemas Escolares  
Av. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, México DF, 09340 Apdo. Postal 555-320-9000  
Tels. 5804-4880 y 5804-4883 fax 5804-4876

---

<i>Nomenclatura</i> .....	v
<i>Resumen</i> .....	vii
 <i>Capítulo 1</i>	
<i>1. Introducción</i> .....	1
<i>1.1. Generalidades del hidrotratamiento</i> .....	4
<i>1.1.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos en hidrodesulfuración</i> .....	4
<i>1.1.1.1. Catálisis de hidrodesulfuración de dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos</i> .....	10
<i>1.1.2. Aspectos cinéticos y termodinámicos en hidrodesnitrogenación</i> .....	13
<i>1.1.2.1. Hidrodesnitrogenación de quinolina</i> .....	14
<i>1.1.3. Aspectos cinéticos y termodinámicos en hidrodesaromatización</i> .....	18
<i>1.1.3.1. Hidrodesaromatización de fluoreno</i> .....	19
<i>1.1.4. Reacciones en competencia durante el hidrotratamiento</i> .....	21
<i>1.1.4.1. Inhibición de compuestos nitrogenados y aromáticos en la hidrodesulfuración</i> .....	22
<i>1.1.5. Aspectos particulares sobre catalizadores del hidrotratamiento</i> .....	26
<i>1.1.6. Desarrollo de nuevos catalizadores</i> .....	27
<i>1.1.6.1. Soportes MCM-41</i> .....	28
<i>1.2. Planteamiento del problema</i> .....	32
<i>1.3. Objetivos generales</i> .....	33
<i>1.3.1 Objetivos Particulares</i> .....	33
 <i>Capítulo 2</i>	
<i>2. Métodos teóricos-experimentales</i> .....	35
<i>2.1. Catalizadores</i> .....	35
<i>2.1.1. Características del catalizador comercial del tipo NiMoP/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	36

2.1.2. Síntesis de catalizador NiW/MCM-41 .....	36
2.1.3. Técnicas de caracterización de los sólidos .....	37
2.1.4. Sulfuración de los catalizadores .....	41
2.2. Determinación de condiciones experimentales para la evaluación catalítica .....	41
2.2.1. Evaluación catalítica: Reacción intrínseca y transferencia de masa.....	44
2.3. Análisis cromatográfico .....	46
2.4. Determinación de la velocidad de reacción inicial .....	48
2.5. Selección del esquema reaccionante para la HDS del 4,6-DMDBT.....	49
2.6. Estimación del coeficiente de inhibición.....	53
2.7. Efectos del solvente en reacciones de HDT .....	54
2.8. Solubilidad del H <sub>2</sub> en el sistema utilizado experimentalmente.....	55
2.9. Modelo propuesto para la reacción de HDS en presencia del inhibidor .....	58
<b>Capítulo 3</b>	
3. Resultados experimentales.....	63
3.1. HDS del 4,6-DMDBT con dodecano y con catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
3.1.1. HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina.....	63
3.1.2. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina .....	66
3.2. HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y con catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
3.2.1. HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina.....	68
3.2.2. HDN de quinolina .....	71
3.2.3. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina .....	72
3.2.4. HDS del 4,6-DMDBT con principales productos de la HDN de la quinolina .....	76
3.3. Comparación y análisis de los dos solventes en presencia de quinolina .....	81
3.4. Efecto del cambio del inhibidor con tetradecano en la HDS del 4,6-DMDBT.....	85
3.4.1. Comparación de los dos compuestos inhibidores.....	87
3.5. Calculo de las constantes de adsorción para las moléculas inhibidoras .....	89

3.6. Reacción del 4,6-DMDBT con los catalizadores NiW/MCM-41 y NiW/Ga-MCM-41 ..... 92

Capítulo 4

4. Análisis de resultados cinéticos.....99

4.1. Resultados cinéticos del modelo DDS e HID ..... 99

4.1.1. HDS del 4,6-DMDBT con dodecano y quinolina .....99

4.1.2. HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y principales productos de la quinolina .....101

4.1.3. Comparación de los dos solventes con quinolina.....103

4.1.4. HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y con fluoreno .....106

4.1.5. Comparación de las moléculas inhibidoras en la HDS del 4,6-DMDBT .....107

Capítulo 5

5. Discusión de resultados ..... 111

5.1 HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de inhibidor utilizando dodecano ..... 111

5.2. HDS del 4,6-DMDBT con dos solventes en ausencia de quinolina ..... 112

5.3. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q con ambos solventes ..... 113

5.4. HDS del 4,6-DMDBT con principales productos de la hidrogenación de la Q..... 115

5.5. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de F y tetradecano y comparación con Q ..... 116

5.6. Constantes de adsorción para las dos moléculas inhibidoras ..... 116

5.7. HDS del 4,6-DMDBT con catalizador sintetizado NiW/MCM-41 y NiW/Ga-MCM-41... 117

Capítulo 6

6. Conclusiones..... 119

Capítulo 6

7 Referencias ..... 121

*Apéndices*

*Apéndice A1. Norma Mexicana para contenido de aromáticos y de azufre en el diesel ..... 125*

*Apéndice A2. Resultados del comportamiento de la concentración del 4,6-DMDBT..... 126*

*Apéndice B.1: Aspectos cromatográficos..... 127*

*Apéndice B.2: Resolución para el análisis termodinámico del solvente..... 129*

*Apéndice C: Equipo..... 130*

## Nomenclatura

En esta sección se aborda toda la nomenclatura utilizada a lo largo de la presente investigación.

$\Theta_g$  = Coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción total de HDS del 4,6-DMDDBT

$\Theta_r$  = Coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción para cada ruta (HID y DDS) de la HDS del 4,6-DMDDBT

$\tau$  = Sitios de hidrogenólisis

$\sigma$  = Sitios de hidrogenación

2,8-DMDBT = 2,8-dimetildibenzotiofeno

4,6-DMDBT = 4,6 dimetildibenzotiofeno

3,3-DMBCH = 3,3-dimetilbicyclohexil

3,3-DMBF = 3,3-dimetilbifenil

4,6-DM-th-DBT = 4,6-Dimetiltetrahidrodibenzotiofeno

4,6-DM-ph-DBT = 4,6-Dimetilperihidrodibenzotiofeno

4-MDBT = 4-metildibenzotiofeno

2-MPi = 2-metilpiridina

2-MPiper = 2-metilpiperidina

1,4-THQ = 1,2,3,4-tetrahydroquinolina

5,8-THQ = 5,6,7,8-tetrahydroquinolina

Ac = Acridina

AGO = Gasóleo Atmosférico (Atmospheric gas oil, por sus siglas en ingles)

An = Antraceno

Ani = Anilina

BT = Benzotiofeno

BCH = Bicyclohexil

BET = Cálculo del área superficial, por sus siglas en ingles Brunauer-Emmer y Teller

BF = Bifenilo

$C_{4,6-DMDBT}$  = Concentración del 4,6-DMDBT a cualquier tiempo.

$C_{4,6-DMDBT,0}$  = Concentración del compuesto A inicial.

CHB = Cyclohexilbenceno

C-N = Enlace carbón-nitrógeno sencillo

C=N = Enlace carbón-nitrógeno doble

CoMo = Fase activa de cobalto-molibdeno

CoMoP = Fase activa de fósforo de cobalto-molibdeno

C-S = Enlace carbón-azufre

Cz = Carbazol

DBT = Dibenzotiofeno

DDS = Ruta de desulfuración directa

DHDBT = Dihidrodibenzotiofeno

DRX = Difracción de rayos X

DQH = Decahidroquinolina

F = Fluoreno

Fen = Fenantreno

Ga = Galio

$H_2$  = Hidrógeno

$H_2S$  = Ácido sulfhídrico

HDA = Hidrodesaromatización

HDN = Hidrodesnitrogenación

HDO = Hidrodeoxigenación

HDS = Hidrodesulfuración

HDT = Hidrotratamiento

HHDBT = Hexahidrodibenzotiofeno

HHF = 1,2,3,4,4a,9a-hexahidrofluoreno

HID = Ruta de hidrogenación

I = Indol

In = Indolina

k = Constante de reacción de pseudo-primer orden expresada en tiempo<sup>-1</sup>

L-H = Ecuación de velocidad del tipo Langmuir-Hinselwood

MCHT = Metilciclohexiltolueno

MCM-41 = Soporte de MCM-41

MoS<sub>2</sub> = Sulfuro de molibdeno

N = Nitrógeno

Naf = Naftaleno

NH<sub>3</sub> = Amoníaco

NiMo = Fase activa de níquel-molibdeno

NiMoP = Fase activa de fosfuro de níquel-  
molibdeno

O-e =Ortoetilnilina

O-m = Ortometilnilina

OPA = Ortopropilnilina

P = Fósforo

PB = Propilbenceno

PCHE = Propilciclohexeno

PCH = Propilciclohexano

PHF = Perhidrofluoreno

Pir = Piridina

Pip = Piperidina

Q = Quinolina

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT}}$  = Velocidad de reacción del  
4,6-DMDBT.

R<sub>i</sub> = Rendimiento de i (C<sub>i</sub>/C<sub>A0</sub>)

S = Azufre

T = Tiofeno

$x_A = 1 - C_A/C_{A0}$ ; Conversión del compuesto A

## Resumen

Los efectos de inhibición han tomado mayor importancia en los últimos años, encontrando que las moléculas que más llegan a inhibir las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) y más recientemente el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), son las moléculas básicas que tienen un par de electrones disponibles en el átomo de nitrógeno (N) y se adsorben más fuertemente en la superficie catalítica, por ejemplo la quinolina (Q), acridina (Ac), etc., no dejando de lado las moléculas no básicas, que tienen el par de electrones de su átomo de N compartidos a un átomo de hidrógeno (H<sub>2</sub>), por ejemplo el carbazol (Cz), indol (I), etc. También se ha encontrado que algunas moléculas aromáticas llegan a inhibir la reacción de HDS del 4,6-DMDBT como es el caso del fluoreno (F). Otro aspecto que ha tomado importancia es el utilizar diferentes solventes afectando la actividad en este tipo de reacciones.

Por eso, el propósito de la presente investigación consiste en explicar los efectos de inhibición mediante dos moléculas modelo; Q y F, siendo la primera una molécula nitrogenada básica y la segunda una molécula aromática. Abordando los efectos del cambio de solvente fueron utilizados dos solventes, dodecano y tetradecano, observando en que influía el tener un solvente con un peso molecular grande y una cadena lineal más larga, como fue el caso del tetradecano.

Esta investigación fue llevada a cabo en tres etapas; en la primera etapa se observó el efecto del cambio de solvente utilizando tetradecano y dodecano, realizando reacciones de HDS del 4,6-DMDBT sin estar y al estar en competencia con la reacción de hidrogenación (HDN) de la Q. Las reacciones realizadas en competencia fueron a composiciones típicas para observar los efectos de inhibición utilizadas en este tipo de investigaciones (25, 50, 150 y 250 ppm de N).

En la segunda etapa se cuantificaron los efectos de inhibición con el cambio de molécula inhibidora, realizando reacciones en competencia de HDS del 4,6-DMDBT con F y con Q utilizando tetradecano como solvente, donde se observaron los efectos del cambio de inhibidor y poder dar una explicación acerca de los fenómenos de inhibición en este tipo de reacciones.

Cabe mencionar que estas reacciones se realizaron con un catalizador comercial del tipo NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presentó una alta actividad hidrogenante con dodecano pero con tetradecano esta ruta disminuyó, ya que las moléculas utilizadas tienden a ocupar los sitios disponibles para la hidrogenación en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

En la última etapa, se prepararon dos catalizadores del tipo MCM-41 con un área superficial grande (superiores a 1000 m<sup>2</sup>/g) y fase activa NiW. Un catalizador sintetizado fue el NiW/MCM-41, el otro catalizador fue NiW/Ga-MCM-41; agregando Ga para disminuir la acidez, pero esto no fue suficiente, ya que se presentó un alto grado de rompimiento de las moléculas (craqueo) en reacciones de competencia (HDS contra HDN), por lo que no se continuó con la serie de reacciones.

## CAPÍTULO 1

### *1. Introducción*

En los últimos años se ha intensificado la investigación relativa a procesos que contribuyan a eliminar la contaminación ambiental o a prevenir la generación de sustancias precursoras de compuestos contaminantes o de desechos tóxicos. En el caso particular de la industria petrolera, existen diferentes vertientes en donde se requiere sustituir o mejorar los procesos actuales, por lo que es necesario modificar las unidades industriales en operación. Lo anterior, motivado por el establecimiento de normas ambientales cada vez más estrictas. Un ejemplo de esto son las leyes que regulan el contenido máximo de compuestos azufrados en gasolina y diesel, para el caso mexicano la norma *NOM-086-ECOL-1994* (Apéndice A1), establece que el diesel a la venta no debe contener más de 500 ppm de S.

Para lograr abatir el contenido de azufre (S) en el diesel, es esencial considerar la existencia de moléculas azufradas con baja reactividad en los procesos de hidrodesulfuración (HDS) actuales. Existe acuerdo en la comunidad científica de que las moléculas azufradas más refractarias son, por nombrar algunas: el dibenzotiofeno (DBT) y las que tienen cerca el (los) grupo (s) metilo del átomo de S en las posiciones 4 y 6, como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) <sup>[1]</sup>. A nivel de lo que se ha denominado HDS profunda, la concentración de compuestos azufrados es menor a 50 ppm de S. Mayores detalles con respecto a las generalidades del proceso de HDS se presentan en la sección 1.1.1.

En cuanto al procesamiento en HDS de cargas para producir diesel en México y en otros países, debe considerarse que existen especies nitrogenadas y aromáticas <sup>[2]</sup>. Estos compuestos pueden eliminarse mediante reacciones similares como la hidrodesnitrogenación (HDN, sección 1.1.2) y la hidrodesaromatización (HDA, sección 1.1.3) y generalmente se efectúan al mismo tiempo que la reacción de HDS. De acuerdo con trabajos de revisión en el campo de HDS <sup>[1],[3],[4]</sup>. Se conoce que las especies nitrogenadas y aromáticas compiten por los sitios activos de HDS y tienen un efecto desfavorable sobre la velocidad de reacción <sup>[5]</sup>. No obstante, existen discrepancias en cuanto a algunos detalles relacionados con estos fenómenos:

- No existe acuerdo razonable en cuanto a la identificación de sitios activos en la reacción de HDS de moléculas refractarias como el 4,6-DMDBT. Por un lado, varios autores proponen que se trata de un mismo sitio activo donde se lleva a cabo la reacción de HDS <sup>[4],[5]</sup>. Detalles de esto se discuten en la sección 1.1.1.1. Por otro lado, otros investigadores proponen que la reacción de HDS ocurre sobre al menos dos tipos de sitios físicamente distintos <sup>[6],[7]</sup>.
- Para la reacción de HDN de compuestos nitrogenados el desacuerdo relativo a la identificación de sitios activos es todavía mayor que en la reacción de HDS. Sin embargo, existe un acuerdo razonable en cuanto a que estas reacciones proceden primero por una hidrogenación seguida de una hidrogenólisis del enlace C-N <sup>[4]</sup>.
- Los efectos competitivos de las reacciones de HDS - HDN y HDA han sido abordados, considerando esencialmente inhibición reversible. Esto es razonablemente aceptado por la comunidad en el campo, aunque existen diversas propuestas no coincidentes para explicar el origen de esta competencia. Por lo que se ha obtenido una gran variedad de resultados en relación con los mecanismos involucrados en la inhibición y el grado de inhibición en función de determinadas especies, entre otros aspectos que se abordarán más a detalle (sección 1.1.4).

Antes de continuar, conviene establecer la definición de inhibición que será utilizada a lo largo de este trabajo. Según Morrison y Boyd <sup>[8]</sup>, la inhibición es un proceso en el cual una sustancia retarda o detiene una reacción, aun estando presente en cantidades pequeñas. El tiempo durante el cual se manifiesta la inhibición, y después del cual la reacción procede normalmente, se denomina periodo de inhibición.

Cabe mencionar que en las reacciones de HDS y HDN se genera H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub> respectivamente, como productos de reacción e inhiben las reacciones de HDS. Conviene hacer mención que el fenómeno conocido como envenenamiento, en donde ocurre adsorción irreversible de especies en el sentido de que se emplea en el campo de la catálisis por metales, no tiene sentido en HDS. Lo anterior, debido a que se utilizan catalizadores de tipo sulfuros de metales de transición.

Además de lo antes mencionado, la definición de la problemática de la reacción de HDS para los próximos años debe considerar el procesamiento de cargas más pesadas y por ende, con mayor concentración de compuestos nitrogenados y aromáticos <sup>[2]</sup>.

En lo que respecta a los catalizadores utilizados en HDS, existe un acuerdo en la industria y en la academia en que los sólidos actuales con base en NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ó CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tendrán limitaciones para alcanzar bajos niveles de compuestos azufrados (~ 50 ppm de S) en presencia de compuestos nitrogenados (sección 1.1.5) <sup>[6],[9]</sup>. Por esta razón, se requiere investigar diferentes opciones para mejorar o sustituir estos catalizadores. En esta labor, es necesario conocer a detalle el esquema reaccionante y otros aspectos relacionados con el mecanismo de HDS en presencia de otro (s) compuesto (s).

Por otro lado, el origen del uso casi exclusivo del soporte alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se debe a las excelentes propiedades texturales y mecánicas, y también a su relativo bajo costo. Un factor importante de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la capacidad para permitir la regeneración del catalizador después de un intenso uso bajo condiciones de HDT. No obstante, se ha reconocido que  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es un portador inerte y que los iones promotores Co y Ni pueden interaccionar con el soporte, afectando la formación de la denominada fase “CoMoS” o “NiMoS” y que se reconoce como origen de la promoción <sup>[4]</sup>.

Así, los catalizadores industriales en reacciones de HDS y HDN, contienen compuestos de molibdeno sulfurado (MoS<sub>2</sub>) o tungsteno sulfurado (WS<sub>2</sub>), promovidos por Co o Ni soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cabe señalar que el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de HDS favorece la ruta de desulfuración directa (DDS) o eliminación del átomo de S, mientras que el catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promueve la ruta de hidrogenación (HID) <sup>[3]</sup>.

Tomando en consideración esto, se planteará a continuación el marco contextual del presente proyecto de investigación. En las siguientes secciones, se darán las generalidades de las principales reacciones de HDT: HDS, HDN y HDA y por último los efectos de inhibición.

## 1.1. Generalidades del hidrot ratamiento

Para comenzar el tema, se explicarán generalidades sobre HDT y las reacciones que ocurren en este proceso. En la sección 1.1.4, se abordarán los antecedentes bibliográficos relativos a los efectos de inhibición en general <sup>[3],[5],[10]</sup>.

### 1.1.1. Aspectos termodinámicos y cinéticos en hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es la reacción catalítica de moléculas azufradas que reaccionan con hidrógeno ( $H_2$ ), cuyo objeto es el remover el heteroátomo de S, mediante el rompimiento del enlace C-S, dando como productos compuestos desulfurados (hidrocarburos) y  $H_2S$ , sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga. La reacción de HDS puede expresarse de manera general como sigue:



Los compuestos que contienen azufre (S), que frecuentemente se encuentran en diversos cortes de la refinación del petróleo, se muestran en la tabla 1.1 ordenados de acuerdo a su reactividad. Comparando los tres primeros compuestos, tiofeno (T), benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) es notoria la menor reactividad de este último. Adicionalmente, si comparamos el DBT con los metil o dimetil-dibenzotiofenos se encuentran diferencias más significativas de actividad. Así, el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), cuyos grupos metilo se encuentran en la proximidad del átomo de S, es 93% menos reactivo que el DBT. Existe acuerdo en la literatura para reconocer que esta baja reactividad está relacionada con el impedimento estérico del átomo de S, causado por los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 <sup>[3],[6],[9]</sup>.

En un proceso industrial de HDS se dan simultáneamente varios tipos de reacciones:

- Hidrogenólisis del enlace C-S.
- Hidrogenación de anillos aromáticos.
- Desmetalización.
- Desintegración térmica y catalítica.
- Reacciones que producen coque, común en las reacciones con hidrocarburos.

Estas dos últimas reacciones son indeseables, afectando fuertemente la actividad del catalizador utilizado para el tratamiento de estas cargas.

Tabla 1.1.-Reactividades de compuestos azufrados heterocíclicos <sup>[11],[12]</sup>

Reactante	Estructura	Constante de velocidad de pseudo-primer orden (m <sup>3</sup> /kg de cat. s)
Tiofeno		$1.38 \times 10^{-3(a)}$
Benzotiofeno		$8.11 \times 10^{-4(a)}$
Dibenzotiofeno		$6.11 \times 10^{-5(a)}$ y $7.38 \times 10^{-5(b)}$
2,8-Dimetildibenzotiofeno		$6.72 \times 10^{-5(b)}$
4-Metildibenzotiofeno		$6.64 \times 10^{-6(b)}$
4,6-Dimetildibenzotiofeno		$4.92 \times 10^{-6(b)}$

Condiciones de reacción: T =300°C, catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para los dos condiciones <sup>(a) [11]</sup> Reactor batch n-hexadecano como solvente (0.25 % mol de concentración del reactante) P =71 atm y para el otro caso se utilizó un <sup>(b) [12]</sup> reactor de flujo n-hexadecano como acarreador, P =102 atm.

Cuando suceden varias reacciones en un proceso como la reacción de HDS, es difícil entender cada una de manera individual y más aún, establecer sus efectos competitivos, de ahí que sea necesario utilizar moléculas modelo para obtener la cinética y mecanismos de reacción.

Las reacciones de HDS son exotérmicas liberando de 10 a 20 kcal por átomo de H<sub>2</sub> consumido y esencialmente irreversibles bajo las condiciones de reacción industriales (T =320-425°C y P =55-170 atm). Las rutas de reacción en la HDS de compuestos modelo incluyen una ruta de hidrogenación (HID), y otra de hidrogenólisis, comúnmente conocida como desulfuración directa (DDS). En reacciones de remoción de S mediante la ruta de hidrogenación, las altas temperaturas pueden desfavorecer la producción de intermediarios hidrogenados <sup>[3]</sup>.

Los catalizadores más utilizados en HDS son los óxidos de cobalto y molibdeno soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que previo a su uso son tratados con corrientes que contienen algún compuesto azufrado con el objeto de estabilizar su estructura y formar las especies sulfuradas. Los contenidos totales de Co y Mo varían alrededor de 3-5 y 10-12 % en peso respectivamente, para dar un total de metal entre 10-20 % en peso. Otra opción a nivel industrial consiste en la utilización de catalizadores que contienen Ni en vez de Co y W en

vez de Mo. Metales como Co o Ni son conocidos como promotores del catalizador, ya que se ha demostrado que al agregar dichos metales a catalizadores que solo contienen Mo o W su actividad se ve incrementada produciendo un efecto de sinergia <sup>[13]</sup>.

Una de las moléculas azufradas más refractarias contenida en el diesel es el 4,6-DMDBT y su cinética ha sido expresada mediante ecuaciones de velocidad del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H). Los primeros trabajos relativos a la cinética de la reacción de HDS de moléculas refractarias, fueron publicadas por Froment et al <sup>[7],[14],[15]</sup>, para tiofeno (T), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Estos autores, obtuvieron expresiones cinéticas para la reacción de HDS del tipo L-H, suponiendo dos tipos de sitios disponibles en la superficie catalítica ( $\sigma$  = Sitios de hidrogenólisis,  $\tau$  = Sitios de hidrogenación).

Vanrylsserberghe et al <sup>[15]</sup>, propusieron la red reaccionante de HDS del 4,6-DMDBT (figura 1.1), sobre un catalizador del tipo CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La red propuesta presenta dos rutas paralelas de reacción; desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HID). La ruta de DDS que involucra la ruptura de los enlaces C-S conservando la aromaticidad de los anillos produciendo 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF), una vez producido procede una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos para producir meticlohexiltolueno (MCHT). Por otro lado, la ruta de HID donde el heteroátomo de S se conserva y uno de los anillos aromáticos se hidrogena para producir los hidrodibenzotiofenos. Después se sigue una segunda HID, para producir MCHT que es el producto donde convergen las dos rutas antes mencionadas.

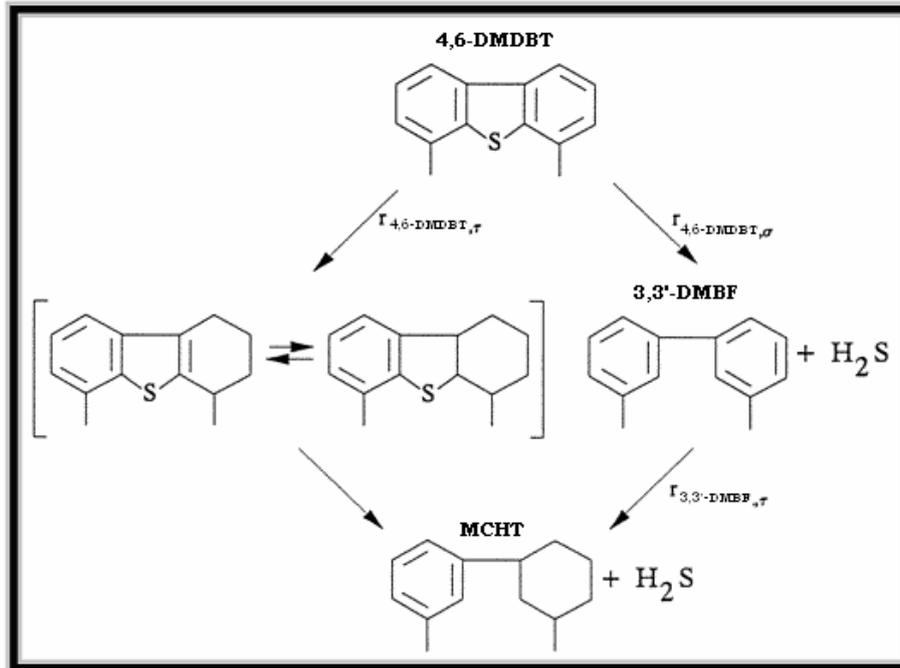


Figura 1.1.- Esquema reaccionante de la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno HDS <sup>[15]</sup>.

Las ecuaciones 1.2 a 1.4 presentan las expresiones cinéticas propuestas por Vanrylsserberghe et al <sup>[15]</sup> para cada ruta del esquema reaccionante del 4,6-DMDBT.

Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT en los sitios de hidrogenólisis:

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

Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT en los sitios de hidrogenación:

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

Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT en los sitios para la hidrogenación de la producción del 3,3'-DMBF:

$$r_{3,3-DMBF,\tau} = \frac{k_{3,3-DMBF,\tau} K_{H,\tau} C_{H_2} K_{3,3-DMBF,\tau} C_{3,3-DMBF}}{\left(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + K_{BF,\tau} C_{BF} + K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2} + K_{3,3-DMBF,\tau} C_{3,3-DMBF}}\right)^3} \quad (1.4)$$

Donde:

$r_{4,6-DMDBT,\sigma}$  = Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT en los sitios de hidrogenólisis.

$r_{4,6-DMDBT,\tau}$  = Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT en los sitios de hidrogenación.

$r_{3,3-DMBF,\tau}$  = Velocidad de aparición del 3,3'-DMBF en los sitios de hidrogenación.

$K_{i,\sigma}$  = Constante de equilibrio de adsorción del compuesto i en los sitios de hidrogenólisis.

$K_{i,\tau}$  = Constante de equilibrio de adsorción del compuesto i en los sitios de hidrogenación.

$k_{\sigma}$  = Constante de velocidad de reacción del compuesto i en los sitios de hidrogenólisis.

$k_{\tau}$  = Constante de velocidad de reacción del compuesto i en los sitios de hidrogenación.

$C_i$  = Concentración del compuesto i.

En estas ecuaciones se considera que la hidrogenación del 3,3'-DMBF fue despreciable en comparación a la hidrogenólisis y a la hidrogenación del 4,6-DMDBT, debido a que esta molécula sigue preferentemente la ruta de HID. Por lo que la constante de adsorción multiplicada por su concentración del 3,3'-DMBF, fue muy pequeña y el producto fue igual a cero, por lo tanto la velocidad de aparición de este producto desaparece.

Otro aspecto importante fue que la concentración del  $H_2S$  no afecta la velocidad de reacción del 4,6-DMDBT, debido a que esta molécula sigue la ruta de HID -esto se explica más adelante- y este producto de reacción inhibe la ruta de DDS, por lo que estos autores realizaron la suposición de que el producto  $K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} = 0$ . En el caso particular de la presente investigación, se utilizaron estas ecuaciones no considerando DBT ni sus productos de reacción. En consecuencia, debido a que no se agregan a la mezcla reaccionante se realizaron las simplificaciones de las ecuaciones 1.2 a 1.4, quedando las siguientes expresiones:

Ruta de hidrogenólisis para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT:

$$r_{4,6-DMDBT,\sigma} = \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{H_2} K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT}}{\left(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}}\right)^3} \quad (1.5)$$

Ruta de hidrogenación para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT:

$$r_{4,6-DMDBT,\tau} = \frac{k_{4,6-DMDBT,\tau} K_{H,\tau} C_{H_2} K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT}}{\left(1 + K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}}\right)^3} \quad (1.6)$$

A partir del esquema de reacción del 4,6-DMDBT (figura 1.1), se tiene la velocidad de desaparición total:

$$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT} = r_{4,6-DMDBT,\sigma} + r_{4,6-DMDBT,\tau} \quad (1.7)$$

Donde:

$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}$  = Velocidad de desaparición total del 4,6-DMDBT.

Por lo tanto, sumando las ecuaciones 1.5 y 1.6 y utilizando la ecuación 1.7, se tiene la siguiente expresión para la velocidad de desaparición total de HDS del 4,6-DMDBT:

$$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT} = \left[ \begin{array}{c} \text{Hidrogenólisis} \\ \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H,\sigma} C_{H_2} K_{4,6-DMDBT,\sigma}}{\left(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}}\right)^3} \\ \text{Hidrogenación} \\ \frac{k_{4,6-DMDBT,\tau} K_{H,\tau} C_{H_2} K_{4,6-DMDBT,\tau}}{\left(1 + K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}}\right)^3} \end{array} \right] C_{4,6-DMDBT} \quad (1.8)$$

Las expresiones cinéticas publicadas por el grupo de Froment et al <sup>[14]</sup> para la reacción de HDS del DBT, han sido empleados en la literatura <sup>[3],[16]</sup>, que concuerdan con los reportados una década antes por el grupo de Gates et al <sup>[11]</sup>. Por ejemplo, Viveros et al <sup>[16]</sup> observaron que en la simulación de una columna de destilación reactiva para la reacción de HDS de una mezcla conteniendo DBT, los resultados obtenidos al utilizar cualesquiera de las expresiones cinéticas encontradas por Gates et al <sup>[11]</sup> ó Froment et al <sup>[14]</sup> no ocasionaba diferencias significativas. Sin embargo, de acuerdo con estos autores la expresión para la cinética de HDS del 4,6-DMDBT no conduce a resultados coherentes. Adicionalmente, la diferencia de los sitios de hidrogenólisis e hidrogenación a partir de las velocidades de aparición de los compuestos por Vanrylsserberghe et al <sup>[15]</sup> pudiera no ser tan simple, como puede deducirse de la falta de acuerdo en la literatura <sup>[3],[16]</sup>. En este contexto, muchos autores coinciden en señalar que se debe tomar en cuenta la cinética del 4,6-DMDBT con mayor cuidado, a partir de una identificación más precisa de los sitios activos en la superficie catalítica <sup>[4],[6]</sup>.

1.1.1.1. Catálisis de hidrodesulfuración de dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos

En esta sección se presenta una síntesis acerca del avance actual relativo al conocimiento sobre los sitios activos involucrados en las reacciones de HDS. Cabe señalar que la mayoría de los estudios se refieren a sistemas convencionales con base en el sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ).

Del análisis bibliográfico sobresale la propuesta de investigadores franceses [6], en donde se parte de bases generalmente aceptadas en la bibliografía en cuanto a los sitios activos en el catalizador  $\text{MoS}_2$ . Así se reconocen varios aspectos al respecto: (i) Los anillos aromáticos de las moléculas del DBT o 4,6-DMDBT deben ser activados (adsorbidos) sobre los centros catalíticos para realizar su posible hidrogenación; (ii) El hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) disociado puede adsorberse en los centros catalíticos; (iii) El catalizador debe tener la capacidad de retener los átomos de azufre (S) producto de la descomposición de la molécula orgánica. En este caso, los sitios catalíticos se ubican sobre la estructura del  $\text{MoS}_2$ , de acuerdo con los esquemas ilustrados en la figura 1.2. En este esquema además se diferencian los sitios que intervendrán en reacciones de DDS y de HID dentro del esquema reaccionante de la HDS.

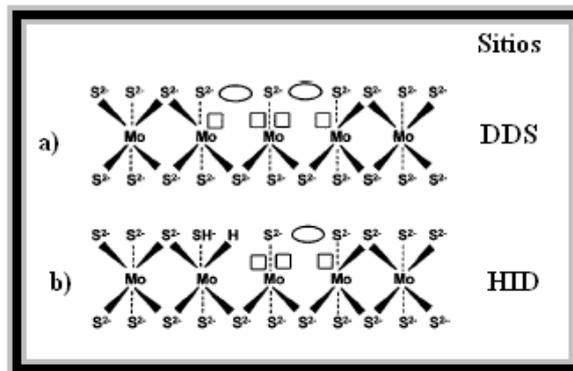


Figura 1.2.- Ejemplos de centros catalíticos. a) Sitios de desulfuración y b) Sitios de hidrogenación  $\bigcirc$  Vacante del átomo de S y  $\square$  Posición libre de coordinación [6].

Para la ruta de hidrogenación (HID): Se requiere de una vacante para adsorberse a un átomo de  $\text{H}_2$  con carácter de hidruro; Un átomo vecino de  $\text{S}^{2-}$  para adsorberse a un átomo de  $\text{H}_2$  como un protón.

Para la ruta de hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS): Se necesita una vacante para adsober los dihidro, tetrahidro y hexahidro-intermediarios; Una vacante para

activar (tipo de centro de Lewis) y retener el átomo de azufre; por último, un átomo de  $S^{2-}$  actúa como un sitio básico.

Otra característica importante es el efecto del promotor que consiste principalmente en mejorar y promover la velocidad en la ruta de DDS, además que disminuye la fuerza de enlace del átomo de Mo al átomo de S (figura 1.3).

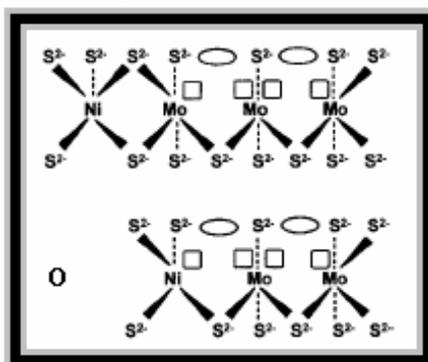


Figura 1.3.- Efecto del Promotor del átomo de Ni en la ruta de DDS <sup>[6]</sup>.

Como se puede reconocer hasta el momento, se requiere de la adsorción de la molécula aromática azufrada en los sitios antes descritos. No obstante, no existe acuerdo respecto a la forma de esta adsorción <sup>[6]</sup> (plana, mediante el anillo aromático ó bien a través del átomo de azufre) aunque se reconoce que las menores reactividades de compuestos dimetil-dibenzotiofénicos se deben a impedimentos estéricos para su adsorción <sup>[3],[6],[9]</sup>. Adicionalmente, se ha constatado diferentes velocidades para las rutas de HID y de DDS para los compuestos dimetil-dibenzotiofénicos en comparación con el DBT. En ese caso, la ruta de DDS presenta menor velocidad que la ruta de HID.

Antes de continuar, debe mencionarse que en la reacción de HDS se tiene una cantidad de  $H_2S$  producida in situ, que influye tanto en la adsorción como en la transformación de las estructuras en el catalizador  $MoS_2$ . Esto ha hecho complicado el estudio de estas reacciones, por ejemplo, si se considera la reacción de HDS del DBT que sigue la ruta de DDS, debido a que no presenta el impedimento estérico por que no tiene presente grupos metilo, la eliminación del átomo de S se lleva a cabo sin ninguna restricción. En experimentos donde existe competencia de  $H_2S$  con DBT, la actividad disminuye y la ruta de DDS se inhibe en mayor medida que la ruta de HID. Esto se debe a que en la estructura  $MoS_2$  (figura 1.2 a), los átomos de S del  $H_2S$  ocupan los sitios

catalíticos disponibles para la eliminación del átomo de S contenido en el DBT (figura 1.4.). Este efecto es más pronunciado en la reacción de HDS del DBT que utilizando el 4,6-DMDBT, ya que es la ruta predominante del primero. Cuando se tiene H<sub>2</sub>S en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT ambas rutas (HID y DDS) disminuyen casi de la misma manera <sup>[6],[9]</sup>.

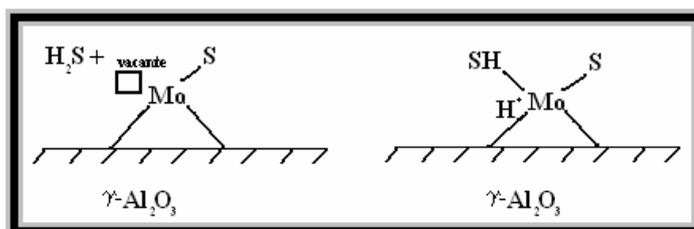


Figura 1.4. Inhibición de H<sub>2</sub>S en reacciones de HDS en la estructura MoS<sub>2</sub>.

En lo que respecta a sistemas promovidos, se tiene que CoMo y NiMo han sido más estudiados. De esta manera, Egorova y Prins <sup>[9]</sup> estudiaron las reacciones de HDS del DBT y del 4,6-DMDBT con tres catalizadores (Mo, NiMo y CoMo soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Estos autores encontraron que en la reacción de HDS del DBT sigue preferentemente la ruta de DDS con los tres catalizadores. Por su parte, en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con los tres catalizadores se sigue la ruta de HID, al adicionar Co como promotor la actividad total aumentó 2 veces y con Ni aumentó casi 3 veces. Además el catalizador NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró una mayor actividad hidrogenante ya que el Ni como promotor promueve la ruta de HID. El aumento de la actividad en este tipo de catalizadores, se debe a que al adicionar un promotor (Ni o Co), se disminuye la fuerza de enlace en la estructura MoS<sub>2</sub> <sup>[6]</sup>.

A partir de esta revisión bibliográfica se concluye que en reacciones de HDS las moléculas menos reactivas y presentes en el diesel, son las que presentan el impedimento estérico, como es el caso del 4-MDBT y el 4,6-DMDBT. Con base en lo anterior, los catalizadores del tipo NiMoS revisten mayor interés para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT debido a que se favorece la ruta de HID.

### 1.1.2. Aspectos cinéticos y termodinámicos en hidrodeshnitrogenación

La hidrodeshnitrogenación (HDN) es la reacción catalítica de moléculas nitrogenadas con H<sub>2</sub> cuyo objeto es la eliminación del heteroátomo de N, mediante una hidrogenación para después continuar con la hidrogenólisis (rompimiento del enlace C-N), para obtener compuestos desnitrogenados (hidrocarburos) y amoníaco (NH<sub>3</sub>). La reacción de HDN se puede expresar de manera general mediante la siguiente expresión:



La importancia de las reacciones de HDN se ha incrementado desde que aumentó el interés por recuperar aceites residuales para convertirlos en combustibles.

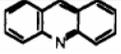
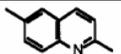
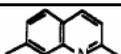
Las moléculas nitrogenadas se pueden clasificar como:

- Alifáticos, aromáticos y aminas.
- Compuestos heterocíclicos básicos; piridina (Pir), quinolina (Q) y acridina (Ac).
- Compuestos heterocíclicos no-básicos; indol (I), indolina (In) y carbazol (Cz).

Los compuestos que no contienen heterociclos se encuentran sólo en pequeñas cantidades y su reactividad es alta comparada con los que presentan heterociclos, de ahí que estos frecuentemente con pesos moleculares altos y con bloqueo estérico sean de mayor interés, por ejemplo; la acridina (Ac), la quinolina (Q) y los metil substituidos de esta molécula<sup>[17]</sup>. En los compuestos heterocíclicos nitrogenados no básicos el heteroátomo de N tiene un par de electrones no compartido, pero estos se encuentran deslocalizados en torno al heterociclo que conserva su aromaticidad. Por lo tanto, este par electrónico no está disponible para ser donado a un ácido de Lewis, en los compuestos básicos la donación si es posible<sup>[8]</sup>.

Los compuestos nitrogenados que se encuentran frecuentemente en las fracciones del petróleo se muestran en la tabla 1.2. Al comparar la Q con la Ac se observa que con la segunda molécula la reactividad es menor. Adicionalmente, si se compara la Q con sus metil-substituidos es notoria la menor reactividad con los alquil-substituidos como la 2,7-dimetilquinolina, debido al impedimento estérico.

Tabla 1.2.- Compuestos nitrogenados con valores de las constantes de velocidad <sup>[18],[19]</sup>

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

Condiciones de reacción: Catalizador NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ambos casos, <sup>(a)</sup> <sup>[18]</sup> Reactor batch T =376 °C y P =136 atm y <sup>(b)</sup> <sup>[19]</sup> reactor batch T =350°C y P =34 atm y utilizando como solvente n-hexadecano.

En la literatura se reconoce que para romper el enlace carbono-nitrógeno (C-N) de un compuesto heterocíclico en reacciones de HDN, primero se tiene que hidrogenar dicho heterociclo y en algunos compuestos es necesario hidrogenar los anillos aromáticos circundantes <sup>[3]</sup>. Esta hidrogenación se cree que produce una disminución en la energía del enlace C-N y así se facilita su ruptura. Este fenómeno puede explicarse porque la reacción de HDN es más sensible a la presión que la HDS, esto se debe a que las reacciones de HDN requieren un mayor consumo de H<sub>2</sub> para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de sus anillos, para continuar con la ruptura del enlace C-N. La energía de enlace doble (C=N) y simple (C-N) han sido calculadas en 147 y 73 kcal/mol, respectivamente. Las reacciones de HDN son exotérmicas e irreversibles.

Este tipo de reacciones se realizan a temperaturas entre 320-380°C y presiones de 60 a 180 atm.

La reacción de HDN requiere de catalizadores con mayor capacidad hidrogenante. Por eso típicamente se prefieren catalizadores del tipo NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o de NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y sus características físicas son similares a los utilizados en la reacción de HDS.

#### 1.1.2.1. Hidrodesnitrogenación de quinolina

El mecanismo de reacción de la Q es representativo de aquellos compuestos organonitrogenados con un alto peso molecular que se encuentran en las alimentaciones de hidrot ratamiento (HDT), por eso en varias investigaciones se ha tomado como una molécula modelo <sup>[5],[10]</sup>.

La cinética de reacción se ha modelado con una expresión de velocidad del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H) de acuerdo con la siguiente ecuación [20]:

$$R_{ij} = \frac{k_{ij} K_i C_i}{K_{AA} C_{AA} + K_{SA} C_{SA} + K_A C_A} \quad \dots 1.10$$

Donde:

$R_{ij}$  = Velocidad de reacción j y el compuesto i.

$K_i$  = Constante de adsorción al equilibrio del compuesto i.

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

$C_i$  = Concentración del compuesto i.

Donde los subíndices A, SA y AA, denotan el  $NH_3$ , decahidroquinolina (DHQ) y las aminas aromáticas, respectivamente. La quinolina (Q); 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1,4-THQ); 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (5,8-THQ) y ortopropilanilina (OPA) comprenden las aminas aromáticas. Se supone que todas las especies tienen los mismos parámetros cinéticos de adsorción  $K_{AA}$ . Se tiene que  $C_{AA}$  denota la suma de las concentraciones de las aminas aromáticas. La relación de parámetros de adsorción se considera que son independientes de la temperatura.

En la figura 1.5 se muestra el esquema de reacción de la HDN de la Q.

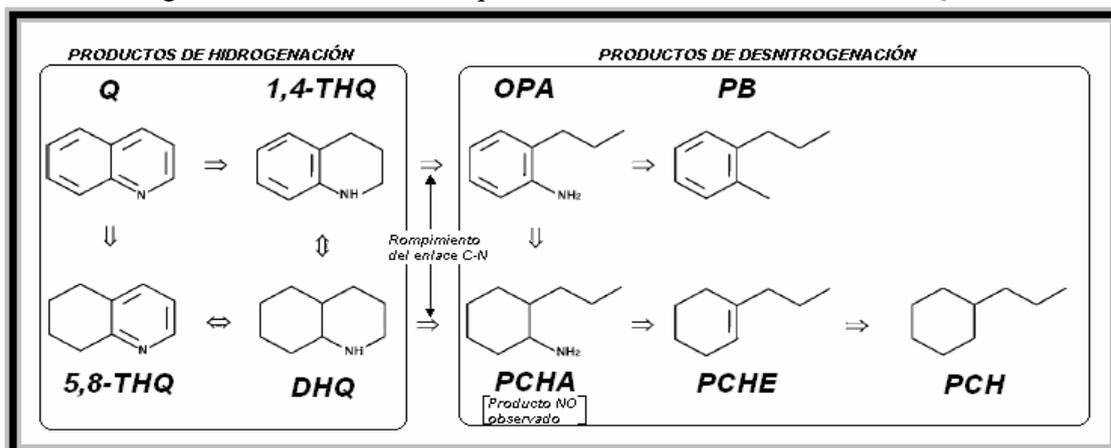


Figura 1.5.- Esquema simplificado de reacción de HDN de la Q [17].

Este esquema reaccionante sigue una rápida hidrogenación para dar la 1,4-THQ. Según Cochet y Satterfield [21] este compuesto alcanza rápidamente el equilibrio químico con la Q. A partir de esta reacción, se siguen dos trayectorias: la hidrogenación directa del anillo aromático para formar la DQH y la ruptura del enlace C-N para formar un

intermediario, que es la OPA. Un camino alternativo es la hidrogenación de la Q para formar la 5,8-THQ, seguido por otra hidrogenación para obtener la DHQ. Por último, la OPA experimenta la hidrogenólisis del enlace C-N para producir productos desnitrogenados como la propilciclohexilamina (PCHA), producto no observado debido a su alta reactividad, el propilciclohexeno (PCHE), propilbenceno (PB) y el propilciclohexano (PCH) que es producido después de una hidrogenación del PCHE <sup>[17]</sup>.

En cuanto a la adsorción de la Q y productos de HDN, Satterfield et al, <sup>[21],[22],[23]</sup> encontraron que las especies más básicas del esquema reaccionante de esta son: la DHQ y la 1,4-THQ, mostrando adsorción más fuerte sobre catalizadores del tipo MoS<sub>2</sub> <sup>[23]</sup>.

Lo que se tiene que considerar en las reacciones de HDN, es que la hidrogenación (reacciones exotérmicas) requiere más consumo de H<sub>2</sub>, en comparación con la hidrogenólisis (menos exotérmicas), pero estas últimas son esencialmente irreversibles bajo condiciones de HDN. A partir de los resultados termodinámicos; la 5,8-THQ se ve favorecida, no implicando que sea cinéticamente favorable <sup>[23]</sup>.

Otro aspecto importante en este tipo de reacciones, es el considerar la presencia del H<sub>2</sub>S en la reacción de HDN de la Q, donde al tener una cantidad alta de H<sub>2</sub>S (P =13.3 kPa) se favoreció la hidrogenólisis (ruptura del enlace C-N) a condiciones típicas de la HDN (T =375°C y P<sub>H<sub>2</sub></sub> =7 MPa), pero no con los productos de hidrogenación (DHQ, 1,4-THQ), ya que disminuyó su producción al tener presente H<sub>2</sub>S. Estos autores toman en cuenta la facilidad de remoción del átomo de N es; OPA > DHQ > 5,8-THQ > Q = 1,4-THQ en presencia o en ausencia de H<sub>2</sub>S <sup>[23]</sup>.

La hidrogenación puede ser retardada por la adsorción competitiva del H<sub>2</sub>S y también la mejora de la hidrogenólisis puede ser causado por un incremento en la superficie ácida por el H<sub>2</sub>S en la superficie del catalizador <sup>[23]</sup>.

Prins <sup>[24]</sup> realizó una revisión en reacciones de HDN de diferentes moléculas, encontrando algunos aspectos importantes al adicionar H<sub>2</sub>S. Cuando se tiene presente esta molécula, va actuar como promotor en la apertura del anillo aromático con el átomo de N, debido a que la reacción va a ser más sencilla y por lo tanto va a ser más rápida la ruta de eliminación del átomo de N (figura 1.6) para el 2-metilciclohexano.

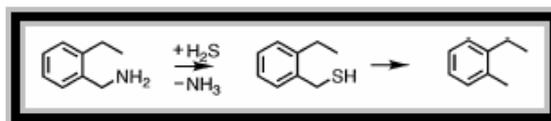


Figura 1.6. Esquema de reacción de 2-metilciclohexano adicionando  $H_2S$  <sup>[24]</sup>.

En los esquemas reaccionantes propuestos por Satterfield et al <sup>[21],[22],[23]</sup>, asumen equilibrio en la adsorción-desorción de las especies nitrogenadas. Lo que se observa experimentalmente, es que algunas moléculas pueden ser adsorbidas débilmente y reaccionar rápidamente, como por ejemplo la Q. El otro caso es que las moléculas reaccionen y se desorban lentamente, una posible teoría es que estén compitiendo por los sitios activos en reacciones de competencia.

A partir de esta revisión bibliográfica realizada para la reacción de HDN de la Q se observó que los productos de la Q, por su carácter básico pueden afectar la reacción de HDS por la adsorción competitiva en los sitios activos disponibles para la vía de hidrogenación.

1.1.3. Aspectos cinéticos y termodinámicos en hidrodesaromatización

La hidrodesaromatización (HDA) es la reacción catalítica de moléculas aromáticas con H<sub>2</sub> cuyo objeto es saturarlas, para obtener hidrocarburos saturados. La reacción de HDA se puede expresar de manera general como sigue:



La importancia de las reacciones de HDA se ha incrementado desde que se ha observado que las concentraciones de algunos compuestos aromáticos influyen en la contaminación ambiental. Además que estas moléculas inhiben reacciones de HDS [3].

La reacción de HDA es reversible, con conversiones al equilibrio de hidrocarburos frecuentemente menores al 100% bajo condiciones extremas de procesamiento. El grado del avance de la reacción en el equilibrio disminuye con el incremento de la temperatura. Así incrementando la temperatura para dar altas velocidades de las otras reacciones resultan en una disminución en la conversión al equilibrio debido a que las reacciones de hidrogenación son bastante rápidas y son cercanas al equilibrio. En la práctica, las bajas conversiones al equilibrio son significativamente a presiones bajas [3].

En la tabla 1.3 se muestran los datos reportados para la constante al equilibrio y el ΔH° de reacción, para las hidrogenaciones de naftaleno (Naf), fenantreno (Fen) y fluoreno (F). En esta tabla se observa que las constantes de equilibrio de hidrogenación son menores a la unidad a temperaturas típicas del HDT (usualmente mayores a 340°C para alimentaciones pesadas). Se observa también que al aumentar la temperatura la constante de equilibrio disminuye, por lo que la conversión correspondiente en consecuencia va a disminuir [25],[26].

Tabla 1.3.- Constantes de equilibrio para la hidrogenación de aromáticos [25],[26].

Reacción	log K a			ΔH° <sub>rxn</sub> , kcal/mol de reactante orgánico
	300 °C	350 °C	400 °C	
naftaleno + 2H <sub>2</sub> → tetralina	-1.13	-2.03	-2.80	-30
fenantreno + H <sub>2</sub> → 9,10-dihidrofenantreno	-1.57	-1.94	-2.25	-12
fluoreno + 3H <sub>2</sub> → cis-hexahidrofluoreno	-2.88	-4.17	-5.27	-42

<sup>a</sup> Las entalpías se calcularon de pendientes de las gráficas de van't Hoff y se tomaron de las entalpías estándar de reacción [25][26].

Para las reacciones de HDA se tienen expresiones para moléculas representativas, pero para el fluoreno (F) no se tiene una expresión cinética. Con el F el mecanismo de reacción involucra una secuencial hidrogenación de los anillos aromáticos, ya que el comportamiento que presenta es de pseudo-primer orden. Las reacciones de deshidrogenación son insignificantes, bajo las condiciones de temperatura de 380°C, los dos productos de isomerización se producen solo en muy pequeñas cantidades, incluso a estas altas temperaturas.

Una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H) se ha propuesto para la hidrogenación del bifenilo (BF) mediante la ecuación 1.12 [27].

$$\mathcal{R}_{BF} = \frac{B_1 C_{BF} C_{H_2}^3 - B_2 C_{CHB}}{(1 + B_3 C_{BF} + B_4 C_{H_2S})(1 + B_5 C_{H_2})^2} \quad (1.12)$$

Donde:

$\mathcal{R}_{BF}$  = Velocidad de desaparición del bifenilo.

$B_i$  = Constantes cinéticas calculadas experimentalmente, donde i va de 1 hasta 5.

Los subíndices significan: BF =Bifenilo; CHB =Ciclohexilbenceno;  $H_2$  =Hidrógeno y  $H_2S$  =Ácido sulfhídrico.

Este tipo de reacciones se realizan a temperaturas entre 300-340°C y presiones de 50 a 150 atmósferas.

La reacción de HDA requiere de catalizadores con capacidad hidrogenante. Por eso típicamente se prefieren catalizadores del tipo NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , y sus características físicas son similares a los utilizados en las reacciones de HDS y HDN.

### 1.1.3.1. Hidrodesaromatización de fluoreno

A continuación se revisarán trabajos acerca de la reacción de HDA del F. Lapinas et al [28] utilizaron un catalizador del tipo NiW/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , encontrando que el principal producto de la hidrogenación del fluoreno (F) fue el 1,2,3,4,4a,9a- hexahidrofluoreno (HHF) para después ser hidrogenado y obtener el perhidrofluoreno (PHF), -a 335-380°C a 153 atm-. Estas condiciones son severas para la reacción de HDA, encontrando isómeros del HHF. Este catalizador lo compararon con uno catalizador NiMo/zeolita Y, produciendo

el HHF en una mayor cantidad, convirtiéndose por isomerización e hidrocracking en varios isómeros del HHF ya que este soporte presenta alta acidez.

Recientemente, en un trabajo realizado por Koltai et al <sup>[29]</sup> encontraron que el principal producto de HDA del fluoreno fue el 1,2,3,4,4a,9a-hexahidrofluoreno (HHF) y en pequeñas cantidades el perhidrofluoreno (PHF). Al comparar la disminución del F con HDA del An y el Fen, el F presentó una menor actividad en comparación con estas dos moléculas. Estos investigadores utilizaron un catalizador del tipo NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HR-346 de procatalyse).

De los resultados que se obtuvieron en las investigaciones antes mencionadas, una de las moléculas que presentó menor actividad catalítica fue el F. En la figura 1.7 se muestra su mecanismo de reacción.

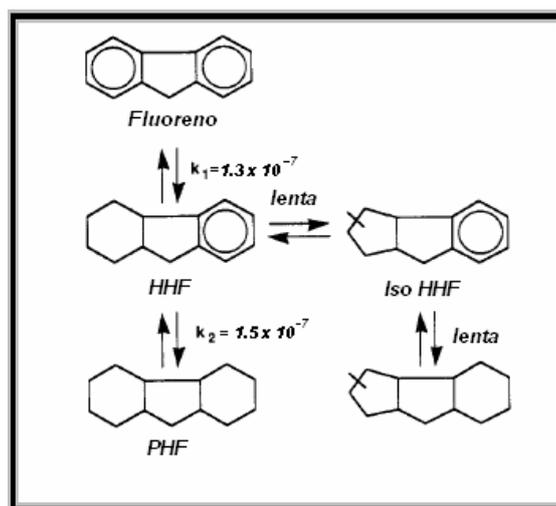


Figura 1.7.- Esquema de reacción para el F, los valores de las constantes de pseudo-primero orden están expresados en m<sup>3</sup>/kg de cat s, a 380 °C y 150 atm <sup>[28]</sup>.

Se muestra el esquema de reacción para el F, los productos que se obtienen en la reacción de HDA del F son: el 1,2,3,4,4a,9a- hexahidrofluoreno (HHF), isómeros del hexahidrofluoreno (iso-HHF) y por último el perhidrofluoreno (PHF).

Para las reacciones de HDA los equilibrios de adsorción-desorción, se pueden llevar a cabo sin restricción. Además, la estructura geométrica del F es similar a la del 4,6-DMDBT, sin los grupos metilo y sin el átomo de S entre sus dos anillos aromáticos. En

consecuencia, se puede presentar una competencia de los sitios activos catalíticos disponibles para el 4,6-DMDBT.

#### ***1.1.4. Reacciones en competencia durante el hidrot ratamiento***

Como se ha mencionado antes, varias reacciones ocurren simultáneamente en HDT. De las más importantes son: HDS, HDN y HDA, aunque pueden suceder otras como el hidrorompimiento a altas temperaturas. En este estudio nos enfocaremos a las reacciones de HDS, HDN y HDA, para las que se revisó los trabajos publicados hasta la fecha. En estas reacciones se ha encontrado que existen efectos de retardo entre algunas de estas en la velocidad de reacción, debidos a la competencia por los sitios activos <sup>[5]</sup>. Estos efectos inhibitorios pueden resumirse, en general de la siguiente manera:

En la reacción de HDS la inhibición que se presenta mediante compuestos aromáticos es débil. La inhibición por compuestos azufrados se realiza mediante el H<sub>2</sub>S, que inhibe la ruta de DDS pero en menor grado en la ruta HID. Los compuestos nitrogenados básicos son entre los más fuertes inhibidores y por lo tanto, los más ampliamente investigados (p. ej. Ac y Q), por lo que hay que poner mayor atención en este tipo de compuestos. En un trabajo pionero, La Vopa y Satterfield <sup>[5]</sup> realizaron la reacción de HDS del tiofeno (T) en presencia de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y de compuestos nitrogenados: anilina (Ani), piridina (Pir), piperidina (Pip) y quinolina (Q), describiendo esta inhibición mediante una ecuación cinética del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H) encontrando que la Q y la Pip son las moléculas que más inhiben esta reacción.

Para la reacción de HDN, Bhide <sup>[19]</sup> investigó el efecto de la inhibición de la Q en reacciones de competencia con indol (I), encontrando que fue menos severa en comparación con la reacción de HDA del naftaleno (Naf). La inhibición en este tipo de reacciones por compuestos aromáticos es mínima, debido a que las moléculas nitrogenadas ocupan los sitios disponibles para la hidrogenación en la superficie catalítica y se adsorben más fuerte. Los compuestos azufrados son débiles inhibidores en las reacciones de HDN <sup>[3]</sup>.

En la reacción de HDA, el compuesto azufrado que inhibe esta reacción es el H<sub>2</sub>S que llega a modificar la superficie del catalizador, por ejemplo incrementando la densidad de los sitios ácidos de Lewis, especialmente a altas concentraciones. Fuerte inhibición en

reacciones de HDA del Naf por Q y algunos de sus productos han sido reportados <sup>[19]</sup>. La inhibición por Q y dos de sus productos de la hidrogenación es aparentemente mayor que el resultado de otras especies que contienen N (OPA y NH<sub>3</sub>) formadas a grandes tiempos, que es evidenciada por la baja reactividad del Naf a cortos tiempos. El NH<sub>3</sub> es un compuesto nitrogenado que inhibe este tipo de reacciones.

Por lo tanto, a partir de este tipo de efectos inhibitorios, se debe tomar en cuenta que los compuestos nitrogenados son los que más inhiben, especialmente los básicos <sup>[3]</sup>. Esto se le atribuye a que tienen el par de electrones disponibles y se adsorben más fuerte que los no básicos, compitiendo por los sitios activos disponibles para la reacción de HDS el 4,6-DMDBT y por eso la fuerte disminución en la actividad catalítica.

#### ***1.1.4.1. Inhibición de compuestos nitrogenados y aromáticos en la hidrodesulfuración***

A partir del 2001 se ha encontrado un aumento en cuanto a publicaciones sobre los efectos inhibitorios de compuestos nitrogenados en la reacción de HDS. Estos trabajos <sup>[10],[29],[30],[31]</sup> han abordado la inhibición por moléculas nitrogenadas tales como: quinolina (Q), acridina (Ac), 2-metilpiridina (2-MPy), carbazol (Cz) e indol (I), en la reacción de HDS del DBT. Recientemente, se ha considerado la inhibición en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

En cuanto a las reacciones de competencia de HDS de DBT en presencia de Q, Cz e I, Laredo et al <sup>[10]</sup> estudiaron los efectos de inhibición en la reacción de HDS del DBT con Q, Cz e I, utilizando un catalizador comercial (CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Para considerar la inhibición, se definió un factor de inhibición que se detallará más adelante, se encontró que la inhibición disminuyó de la siguiente manera: I > Q > Cz. Se planteó que las reacciones del I y del Cz producen productos básicos y por eso la fuerte inhibición aún en bajas concentraciones. Adicionalmente, estos autores <sup>[10]</sup> obtuvieron un razonable ajuste de sus datos experimentales con una expresión del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H), siguiendo la propuesta de La Vopa y Satterfield <sup>[5]</sup>. que más adelante se explicara en detalle. La ecuación 1.13 constituye el modelo empírico considerado en este trabajo, para incluir la inhibición de los compuestos nitrogenados. A partir de los datos experimentales se ajustaron los datos del exponente “n” y se obtuvieron los valores de las constantes de equilibrio de adsorción del compuesto nitrogenado K<sub>N</sub>.

$$\mathfrak{R}_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} \quad (1.13)$$

En esta ecuación se considera que los términos de productos de las constantes de equilibrio de adsorción para cada especie adsorbida multiplicada por su concentración serán prácticamente despreciables y el término más importante fue el de la constante de equilibrio de adsorción del compuesto nitrogenado inhibidor.

En un trabajo más reciente, Laredo et al <sup>[30]</sup> profundizaron respecto a la competencia del estudio de la inhibición en la reacción de HDS del DBT considerando el indol (I) y los productos de su hidrogenación indolina (In) y o-etilanilina (O-e). En esta investigación, los experimentos se realizaron en concentraciones muy bajas de N (28 ppm), la fuerte adsorción se puso en evidencia a esta concentración. De acuerdo con la inhibición, en donde se tuvo el siguiente orden; O-e > In > I. Estos autores consideran que la molécula madre (indol) no es la principal inhibidora, sino su producto de la hidrogenación seguido del rompimiento del enlace C-N, la ortoetilanilina (O-e).

En un trabajo más reciente, Kwak et al <sup>[31]</sup> realizaron la comparación de la reacción de HDS en presencia de un catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con distintas moléculas: DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en presencia de carbazol (Cz) y quinolina (Q). En sus resultados se observó que el efecto de inhibición con Q es más importante en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT seguido por la reacción de 4-MDBT y mayor que en la HDS del DBT. En este estudio se señalan diferentes efectos de selectividad en la reacción de HDS hacia las rutas de HID y DDS, dependiendo de la molécula utilizada. Así, para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y del 4-MDBT se encontró una disminución significativa de la ruta de DDS al agregar Q, mientras que la ruta de HID fue la afectada en la HDS del DBT. Estos resultados son sorprendentes en la medida en que se esperaría el mismo efecto en las dos reacciones debido a que los sitios catalíticos son los mismos. Según estos autores, estas diferencias se explicarían por una reacción suplementaria en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en la que los grupos metilo de la molécula migrarían y por lo tanto, se alteraría la ruta de DDS. Sin embargo, la evidencia aportada al respecto a este último punto es débil, por que no existe suficiente análisis en los productos de reacción de la HDS que apoye la existencia de isómeros del 4,6-DMDBT. Adicionalmente, las comparaciones de selectividad consideran

sólo un valor de conversión del 4,6-DMDBT y además no se presenta un análisis de los productos de la reacción de HDN de la Q.

En cuanto a la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, Koltai et al <sup>[29]</sup> estudiaron efectos de inhibición con compuestos aromáticos y nitrogenados en presencia de un catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos autores modificaron una ecuación del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H), donde se considera únicamente las constantes de equilibrio de adsorción con los valores más importantes, por ejemplo la del 4,6-DMDBT y la del compuesto inhibidor. Esta expresión cinética proviene del cociente entre las velocidades de desaparición de cada una pareja de componentes. La ecuación ya linealizada es la siguiente:

$$\frac{1}{\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}} = \frac{1}{\alpha} + \left( \frac{K_{CN \text{ ó Aromático}}}{K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}} \right) C_{CN \text{ ó Aromático}} = a + b C_{CN \text{ ó Aromático}} \quad (1.14)$$

Donde:

$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}$  = Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT

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

$K_{CN \text{ ó aromático}}$  = Constante de equilibrio de adsorción del compuesto nitrogenado o del compuesto aromático.

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

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

A partir de un ajuste razonable de los datos experimentales a la ecuación 1.14 estos autores encontraron la relación de constantes de equilibrio de adsorción del inhibidor entre la del 4,6-DMDBT. En sus resultados encontraron que el fluoreno (F) inhibe considerablemente la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Por su parte, Turaga et al <sup>[32]</sup> sintetizaron un catalizador CoMo/MCM-41 y lo compararon con un catalizador comercial del tipo CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la transformación del 4,6-DMDBT en presencia de Q y Cz. Los mayores efectos inhibitorios causados por ambas moléculas se observaron en los experimentos con el catalizador CoMo/MCM-41, aunque este fenómeno es reversible, como se demostró mediante cambios en la concentración de compuestos nitrogenados en la alimentación del reactor de lecho fijo. Para el catalizador

CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontró que la Q afecta la velocidad de reacción de HDS, donde la ruta de HID y DDS se ven afectadas de una manera distinta, debido a que la ruta de HID disminuyó y la ruta de DDS aumentó al incrementar el tiempo. Estos valores de selectividad no coinciden con los encontrados por Kwak et al.<sup>[31]</sup> a pesar de emplear la misma fase activa CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adicionalmente, no se presenta tampoco una cuantificación de los productos de la HDN de la Q y del Cz.

Egorova y Prins<sup>[34]</sup> realizaron la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con un catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de 2-metilpiridina (2-Mpi) y 2-metilpipereridina (2-Mpiper) (producto principal de la 2-Mpi). La 2-Mpi disminuyó la actividad del 4,6-DMDBT en mayor medida que al adicionar 2-Mpiper, por lo que la molécula que más inhibe es la 2-Mpiper.

Rabarihoela-Rakotovao et al.<sup>[33]</sup> estudiaron esta misma reacción en presencia de acridina (Ac) con un catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la reacción de HDS en ausencia de nitrogenados, encontraron que la relación HID/DDS fue aproximadamente igual a 3, mientras que en la prueba de HDN de la Ac la vía preferencial fue la ruta de HID. Al adicionar 25 ppm de N de Ac, se encontró un incremento inesperado en la velocidad de reacción para después observar una disminución en la tasa de reacción al incrementar la concentración de Ac. Un análisis de la selectividad permitió establecer que este incremento se debe a un aumento en la velocidad de DDS, de acuerdo con Turaga et al.<sup>[32]</sup>. Según estos autores este fenómeno se deberá a un efecto denominado co-catalítico, como se muestra esquemáticamente en la figura 1.8<sup>[33]</sup>.

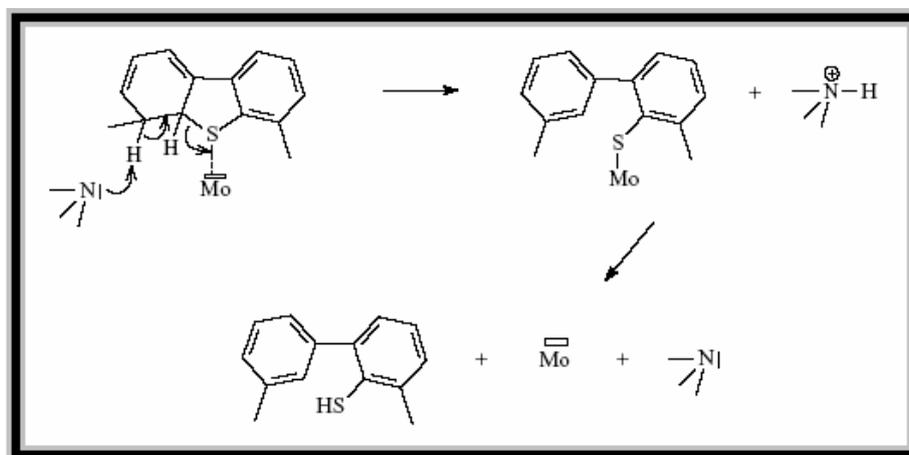


Figura 1.8.- Modelo esquemático del efecto co-catalítico, según Rabarihoela-Rakotovao et al.<sup>[33]</sup>.

A partir de los resultados del producto principal de la HDN de la Ac, molécula similar a la Ac, pero con todos sus anillos completamente hidrogenados, le atribuyeron que actúa como catalizador para el rompimiento del enlace C-S, ya que se adsorbería planamente con el par de electrones disponibles actuando como catalizador (figura 1.8). Por esta razón, se observó un aumento en la actividad de la ruta de DDS.

En conclusión, del análisis bibliográfico presentado en esta sección, se aprecia que se ha estudiado poco la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de compuestos nitrogenados o aromáticos, representativos del diesel <sup>[10],[29],[30],[31],[32],[33],[34]</sup>. Existe un relativo acuerdo respecto a que la Q inhibe significativamente la reacción de HDS, aunque no hay acuerdo en cuanto a su efecto sobre las rutas de reacción <sup>[30],[31]</sup>. Adicionalmente, los catalizadores utilizados varían de un estudio a otro. En ese sentido, pocos estudios se han enfocado hacia el catalizador industrial empleado actualmente, del tipo NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[33]</sup>.

En cuanto a la comprensión de los mecanismos de reacción involucrados en la inhibición de la HDS del 4,6-DMDBT se han postulado diferentes hipótesis. Por un lado, diversos autores han señalado que los productos de HDN de moléculas como la Q o la Ac son las que originan la inhibición observada, debido a la fuerte adsorción relativamente más fuerte que la molécula madre <sup>[30],[33]</sup>. Sin embargo, en todos los estudios no se ha seguido la evolución de los productos de reacción, por lo que no se puede considerar concluyentes <sup>[29],[31],[32]</sup>. Por otro lado, varias publicaciones mencionan que las rutas de la reacción de HDS se ven afectadas de distinta manera, aunque debido a la variedad de los catalizadores utilizados es difícil extraer conclusiones que permitan entender estos efectos.

#### ***1.1.5. Aspectos particulares sobre catalizadores del hidrotratamiento***

Los catalizadores industriales que se utilizan en reacciones de HDT son compuestos de sulfuros de Mo ó W, promovidos por Co o Ni y soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De estos catalizadores las fases que se utilizan en la industria son el CoMo y el NiMo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de estas dos, la fase activa NiMoS es más hidrogenante y la fase CoMoS es más desulfurante. Actualmente en las refinerías, en especial en la HDS con cargas pesadas se ha comenzado a implementar también catalizadores del tipo NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se parte en primer instancia del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ya que es barato y presenta buenas propiedades estructurales. No obstante, se ha reconocido que en los catalizadores CoMo o NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no es un portador inerte y que los iones promotores Co y Ni pueden interaccionar con el soporte y ocupar sitios octaédricos y tetraédricos en las capas externas o incluso formar  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ó ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) dependiendo de las condiciones de preparación <sup>[4]</sup>.

Se debe reconocer que la reacción de HDN requiere condiciones más severas de presión y temperatura que la HDS. Así la remoción del N es un problema clave en HDS, en particular en la HDS profunda para alcanzar los niveles de 50 ppm de S. A partir de la legislación ambiental, se tiene un gran interés en el desarrollo de alternativas ampliamente, los cuales incluyen diferentes metales de transición o bien carburos, nitruros y fosfuros.

De suma importancia resulta encontrar soportes con interacciones de fuerza intermedia para favorecer la formación de especies activas, en este caso fases NiMoS (ó CoMoS) sin disminuir significativamente la dispersión de estas partículas soportadas <sup>[4]</sup>. Adicionalmente, se deberá considerar la textura del soporte adecuado para el procesamiento de moléculas de la fracción petrolera a hidrodesulfurar.

El gasóleo atmosférico (AGO) es usado como alimentación fresca del diesel, típicamente contiene compuestos nitrogenados de los cuales 70% no son básicos, mientras que el resto si lo son <sup>[10]</sup>. Por lo que se debe poner atención en los catalizadores que se utilizan en este tipo de reacciones que se lleva a cabo en HDT: HDS, HDA, y HDN. Esto nos da la pauta, para investigar los fenómenos de inhibición en la reacción de HDS y abordar el estudio al de un catalizador alternativo.

#### ***1.1.6. Desarrollo de nuevos catalizadores***

Además de tener una alta actividad el catalizador, debe presentar una mejor resistencia al envenenamiento y a la inhibición, por lo tanto, hay que tomar en cuenta diferentes soportes, ya que los catalizadores comerciales son compuestos por una fase activa (CoMo o NiMo) soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , esto ha sido conocido por más de 15 años, se piensa que otros soportes pueden conducir a la mejora de propiedades catalíticas <sup>[4]</sup>. Con el progreso en esta área esta relacionado con los nuevos métodos de preparación de soportes,

fases activas o los procedimientos de activaci3n. Las propiedades de fases activas soportadas sobre 3xidos, puras o en mezclas, soportes b3sicos y 3cidos, zeolitas, materiales mesoporosos, carb3n y arcillas han sido investigadas.

Breyse et al <sup>[35]</sup> toman en cuenta otro tipo de soportes utilizados para las reacciones de HDT, por lo que se tienen dos distintos soportes; titania (TiO<sub>2</sub>) y zirconia (ZrO<sub>2</sub>) y como han aumentado sus propiedades f3sicas en los 3ltimos diez a3os, por ejemplo el 3rea superficial. A partir de este estudio, se consideran la acidez y basicidad de estos soportes.

Por consiguiente, un adecuado balance en la acidez del catalizador, inducida por el soporte puede conducir a un s3lido m3s activo en la reacci3n de HDS del 4,6-DMDBT y con una menor inhibici3n por compuestos nitrogenados que los catalizadores convencionales. Materiales donde se puede modular la acidez son del tipo MCM y tambi3n poseen propiedades texturales adecuadas para este tipo de reacciones.

Con base en esto, se tienen soportes con una acidez media, como es el caso del soporte MCM-41 ya que provee una bien definida y ordenada estructura de poros a nivel molecular, tambi3n este tipo de soportes pueden modificar la selectividad de esquemas de reacci3n complejos.

Por otro lado, es importante considerar las propiedades texturales de los catalizadores heterog3neos que es controlada por el tama3o de poro en el catalizador. Basados sobre el tama3o de poro, tres tipos de poro pueden estar presentes en un s3lido; microporos < 2 nm, mesoporosos 2-50 nm y macroporos > 50 nm <sup>[36]</sup>.

Otro tipo de soporte es el carb3n que presenta algunas ventajas tales como minimizar las interacciones soporte-metal, facilita la sulfuraci3n y la dispersi3n, tiene gran 3rea superficial y el volumen de poro es controlado, una desventaja que presenta este tipo de soporte es que a nivel industrial no se puede comprimir tan f3cilmente en pastillas.

#### ***1.1.6.1. Soportes MCM-41***

Los tamices mesoporosos del tipo MCM-41 presentan un alta 3rea superficial, acidez media que con aditivos se puede disminuir. No obstante pueden ser t3rmicamente inestables y en presencia de H<sub>2</sub>O puede sufrir un rompimiento de la estructura.

La apertura de poro de la estructura MCM-41 puede ser controlada través de la selección del surfactante, químicos auxiliares y las condiciones de reacción. Otro factor importante puede ser la relación surfactante/sílica, la longitud de la cadena del surfactante, la temperatura de síntesis y la fuente del silicio. La fuente de Al tiene una significativa influencia sobre la localización y coordinación del Al en las estructuras de aluminosilicatos <sup>[36]</sup>.

El conocimiento de la química de la relación surfactante/silicato es un prerequisite para entender la síntesis y los mecanismos responsables para la formación de la estructura MCM-41 de estos precursores. En un simple sistema binario de agua-surfactante, las moléculas del mismo surfactante y los componentes son muy activos con varias estructuras de acuerdo con el incremento de las concentraciones (figura 1.9) <sup>[37]</sup>.

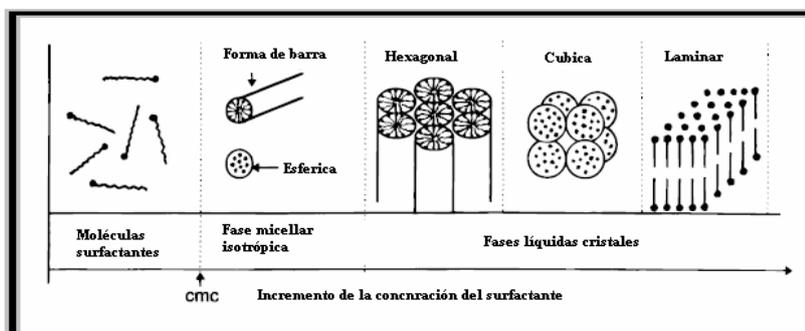


Figura 1.9.- Secuencia de fases del sistema binario surfactante-agua <sup>[37]</sup>.

Los sitios ácidos, en particular los sitios de Bronsted son los sitios activos para más reacciones de hidrocarburos y los sitios ácidos de Lewis en reacciones de HDN disminuyen, esto se debe a que se adsorben en estos sitios activos y disminuyen drásticamente la actividad de estos catalizadores.

El proceso completo de formación de esta estructura puede ser vía dos caminos mecánicos que se muestran en la figura 1.9.

- La mesofase del cristal líquido puede formar a priori la adición de especies silicato.
- Las especies de silicato adicionadas a la mezcla de reacción puede influir en el ordenamiento de las micelas isotrópicas de las barras para la fase líquida de cristal deseada, por ejemplo mesofase hexagonal.

Por lo tanto, la mesofase formada es estructuralmente y morfológicamente dirigida por la existencia de las micelas cristalinas líquidas y/o mesofases <sup>[37]</sup>.

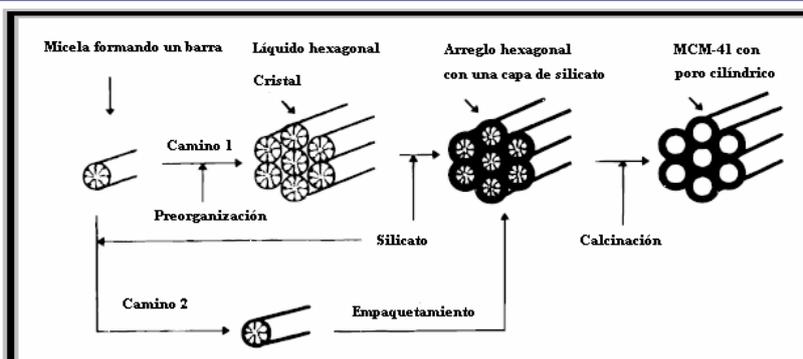


Figura 1.10.- Modelo esquemático del mecanismo templado líquido cristal vía dos posibles caminos <sup>[37]</sup>.

En resumen las características de las estructuras MCM-41 son:

- Tiene una bien definida estructura de poro con aperturas del orden de 15-100 Å, el cual puede ser controlado por la selección cuidadosa del surfactante, auxiliares químicos y los parámetros de reacción.
- Acidez media.
- Gran área superficial BET (mayores a 1000 m<sup>2</sup>/g) y volumen de poro (mayores a 0.7 cm<sup>3</sup>/g).
- Propiamente una relación hidrofóbica/hidrofílica la cual puede ser modificada por el cambio de relaciones Si/Al.

Zhao et al <sup>[38]</sup> explican que se ha hecho un gran esfuerzo para incrementar la resistencia a la acidez y aumentar el número de sitios ácidos de la estructura Al-MCM-41. Muchos intentos de sintetizar silicatos mesoporosos con una armazón cristalina se ha probado sin éxito debido a que las paredes del soporte MCM-41 son demasiado delgadas, además la falta de una fuerte acidez. Reportan un simple procedimiento de síntesis directo para que sea estable hidrotérmicamente, también que tenga una superficie ácida fuerte, aluminosilicatos mesoporos desordenados. Además por el uso del surfactante catiónico (CTAB) que es el agente que dirige la estructura y los precursores de polímero aluminosilicato.

Las grandes áreas superficiales, el diámetro de poro amplio y la acidez media hacen que los materiales MCM-41 sean una alternativa interesante como un soporte para los catalizadores de HDT <sup>[39]</sup>.

Se ha reportado que los tamices mesoporosos del tipo MCM-41, pueden ser utilizados como soportes de catalizadores para la reacción de HDS. Redy y Song<sup>[40],[41]</sup> han reportado el uso de aluminosilicatos MCM-41 como soportes para catalizadores CoMo en HDS del DBT. Estos resultados muestran que el catalizador soportado en MCM-41 presenta un mayor carácter hidrogenante y capaz de producir reacciones de craqueo que el soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a pesar de ser menos activo a una carga normal de metal. Debido a las altas áreas superficiales, es posible incorporar una carga de metal en ambos soportes. El catalizador soportado en MCM-41 incrementa mucho su actividad, mientras que no se observa un cambio significativo en el soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la explicación a esto es que la alta área superficial permite una mayor dispersión de la fase activa. Otro efecto fue que al aumentar la carga de metal se incrementa la ruta de HID, así como las reacciones de craqueo.

Las características de los tamices mesoporosos MCM-41 los hacen materiales muy prometedores para HDS profunda. Una característica importante de estos materiales es que se puede modular su acidez incorporando elementos a la estructura distintos del silicio, así como variando la cantidad de éstos en el material, originando además en ciertos casos efectos de sinergia con la fase activa<sup>[40]</sup>.

## 1.2. Planteamiento del problema

A partir de la revisión bibliográfica que se ha realizado hasta el momento, desde hace varios años existe coincidencia en la literatura de que los compuestos nitrogenados básicos son los que afectan negativamente en mayor medida las reacciones de HDS. En el caso particular del tratamiento de cargas a diesel, la quinolina es un compuesto nitrogenado que reviste interés dado el efecto inhibitorio producido desde bajas concentraciones de éste (<50 ppm de N). Esto es relevante para alcanzar bajos niveles de compuestos azufrados refractarios como el 4,6-DMDBT. De manera análoga, el fluoreno es una molécula aromática interesante aunque ha sido estudiada en menor medida. Se conoce también que los compuestos aromáticos afectan significativamente la reacción de HDS.

Desde el punto de vista del conocimiento fundamental, existen varias interrogantes por resolver, de acuerdo con el avance en la investigación en el tema. Estos aspectos a abordar, se presentan en seguida.

- Dada la falta de acuerdo en la literatura, se requiere averiguar acerca de los efectos causados por la quinolina sobre la cinética de las reacciones involucradas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Esto deberá realizarse en presencia de un catalizador del tipo NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de reciente introducción en la industria y con una alta capacidad hidrogenante.
- Se requiere abordar de manera detallada la evolución de los productos de reacción de la quinolina en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y aportar más información respecto a los fenómenos de inhibición.
- La influencia de los compuestos aromáticos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT ha sido poco estudiada y los resultados publicados no explican la causa. El fluoreno constituye una molécula modelo aromática representativa de las cargas de diesel.
- Nuevos catalizadores para la HDS de moléculas refractarias han sido investigadas y se han estudiado nuevas formulaciones basadas en cambios en la fase activa y/o en modificaciones o sustituciones del soporte tradicional. El uso del catalizador NiW soportados en un material de tipo tamiz mesoporoso, podría aportar resultados positivos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de inhibidores.

### ***1.3. Objetivos generales***

Evaluar la influencia de la quinolina y el fluoreno sobre la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno en presencia de un catalizador comercial altamente hidrogenante del tipo NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Explorar las propiedades catalíticas en la reacción de HDS sobre un catalizador NiW soportado en un tamiz mesoporoso del tipo MCM-41.

#### ***1.3.1 Objetivos Particulares***

Estimar los efectos observados en las reacciones de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno y de hidrodesnitrogenación de la quinolina, considerando los productos de reacción de ambas reacciones, fijando la atención en sus productos de reacción.

Realizar una comparación de la influencia de la quinolina y fluoreno sobre el efecto de inhibición en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Establecer los posibles efectos que intervienen en la inhibición de la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno y postular las hipótesis que surjan a partir del análisis de los resultados experimentales.



## CAPÍTULO 2

### 2. Métodos teóricos-experimentales

En este capítulo se comienza con las propiedades del catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sección 2.1.1). Después se continúa con el procedimiento para la síntesis del catalizador NiW/MCM-41 con y sin Ga impregnado en el soporte (Sección 2.1.2). Se muestran algunos resultados que se obtuvieron mediante las técnicas de caracterización (fisisorción de N<sub>2</sub> y difracción de rayos X (DRX)) que se le realizaron a este catalizador (Sección 2.1.3). Después se continúa con el procedimiento de activación de los catalizadores (Sección 2.1.4).

En la sección 2.2 se dará una explicación de las condiciones de evaluación catalítica en HDS del 4,6-DMDBT.

Los detalles sobre las determinaciones de concentraciones por análisis cromatográfico se muestran en la sección 2.3.

Los cálculos para la evaluación de la velocidad de reacción se presentan en la sección 2.4. En la sección 2.5 se muestra la propuesta del esquema reaccionante para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

En la sección 2.6 se abordará la inhibición de compuestos mediante una expresión, definiendo el factor de inhibición para después, en el siguiente capítulo mostrar los resultados experimentales.

Aspectos termodinámicos y el cambio de solvente se ven en detalle en la sección 2.7, como la solubilidad del H<sub>2</sub> se ve en la sección 2.8.

Por último, en la sección 2.9, se muestra un mecanismo propuesto para la reacción de HDS en presencia del compuesto inhibidor.

#### 2.1. Catalizadores

En las siguientes subsecciones se muestran las características del catalizador comercial proporcionado por el IMP y el catalizador sintetizado NiW/MCM-41 con y sin

Ga. Se describen las particularidades mediante técnicas de caracterización realizadas para el catalizador sintetizado.

### **2.1.1. Características del catalizador comercial del tipo NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La mayor parte de experimentos se llevaron a cabo con un catalizador comercial NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DSD 3+), proporcionado por el IMP, con las siguientes propiedades (2.3 wt% Ni, 9.5% Mo, 1-2 wt% P), densidad de partícula 0.54-0.71g/cm<sup>3</sup>, volumen de poro 0.45cm<sup>3</sup>/g y área superficial 150 m<sup>2</sup>/g. Este catalizador se molió y tamizó a 100 mallas (150  $\mu$ m).

### **2.1.2. Síntesis de catalizador NiW/MCM-41**

Para la síntesis del catalizador, en primer lugar se tomó en cuenta la preparación del soporte que se llevo a cabo siguiendo el procedimiento realizado por Belmonte<sup>[42]</sup>. En este procedimiento se agregan los siguientes reactivos a un recipiente de teflón y se mezclan bien los componentes en el siguiente orden:

1. Templante. Cloruro de cetiltrimetilamonio, 12g (solución al 25 % wt).
2. Segundo componente orgánico. Silicato de tetrabutilamonio, 6g. Combinándolos con los siguientes reactivos: 5.4 g de hidróxido de tetrabutilamonio (solución 40 % wt) con 0.6g de sílice tipo fumed.
3. Fuente de aluminio. Aluminato de sodio, la cantidad depende de la relación Si/Al es igual a 32.
4. Fuente de galio. Nitrato de galio, la cantidad depende de la relación Si/Ga a utilizarse (hidratado, 99.9%).
5. Sílice del tipo fumed 1g.

La solución se agita por 15 min, tiempo en el cual se debe observar la formación de un gel. Después, éste se coloca en una botella de teflón tapada y se deja cristalizar en una mufla a 95°C por 48 h. Para remover el material orgánico, el producto se lava aproximadamente cinco veces con 500 ml de agua desionizada y se filtra al vacío cada vez. El producto finalmente se calcina mediante la siguiente rampa de calentamiento: Se calienta a 225°C a 1°C/min, se mantiene a 225°C por 3 h, se continúa el calentamiento a 540°C a la misma tasa de calentamiento y se mantiene en 540°C por 6 h con flujo de aire durante todo el proceso. Todos los reactivos fueron proveídos por Aldrich Chemical.

Para la preparación de los catalizadores se requiere de tres pasos importantes como son: la impregnación, el secado y la calcinación, cada uno consiste en:

La impregnación incipiente consiste en tener la sal precursora  $[(\text{NH}_4)_6 \text{W}_{12}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  en solución, esta solución se utiliza para obtener óxidos de W. Por otro lado, para obtener el óxido de Ni se requiere impregnar la sal precursora  $[\text{Ni} (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  esta solución se le agrega a los dos soportes preparados Ga MCM-41 y MCM-41 y por último que se tenga una mezcla uniforme se deja secar.

El secado tiene como fin la eliminación del exceso de agua y la difusión de los metales de interés y por lo tanto es un paso importante. Por lo regular, se deja reposar la mezcla impregnada por 24 h y por último se pasa a la calcinación del soporte ya impregnado.

La calcinación a  $400^\circ\text{C}$  permite la descomposición de la sal a fin de obtener el óxido impregnado, para pasar al último paso antes de realizar la reacción, el cual consiste en sulfurar el catalizador.

### 2.1.3. Técnicas de caracterización de los sólidos

Para la determinación de características físicas del sólido se realizaron dos técnicas de caracterización como son la fisisorción de  $\text{N}_2$  y la difracción de rayos X (DRX). La fisisorción de  $\text{N}_2$  es utilizada para conocer el área superficial, el volumen de poro y el tamaño del diámetro de poro y la técnica de DRX es utilizada para determinar la estructura de los materiales.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para ambas técnicas y se darán las especificaciones de los equipos utilizados

#### a) Fisisorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ )

La determinación del área superficial se realizó por el método de BET (Brunauer-Emmer y Teller) a partir de los resultados de fisisorción de  $\text{N}_2$  a 75.5 K. En la ecuación 2.1 se muestra la adaptación por Brunauer-Emmer y Teller para la adsorción de capas múltiples, llegando al siguiente resultado:

$$\frac{1}{v[P_0/P-1]} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1) P}{v_m C P_0} \quad (2.1)$$

Donde:

$v$  = Volumen de gas adsorbido.

$v_m$  = Volumen adsorbido cuando todos los centros activos están cubiertos.

$P_0$  = Presión de vapor o de saturación.

$P$  = Presión de operación.

$C$  = Constante para una temperatura y un sistema gas-sólido.

De acuerdo a la ecuación 2.1, una gráfica de  $1/(v[P_0/P-1])$  en función de  $P/P_0$  debe dar una línea recta, con esta ecuación se estima el área superficial por gramo.

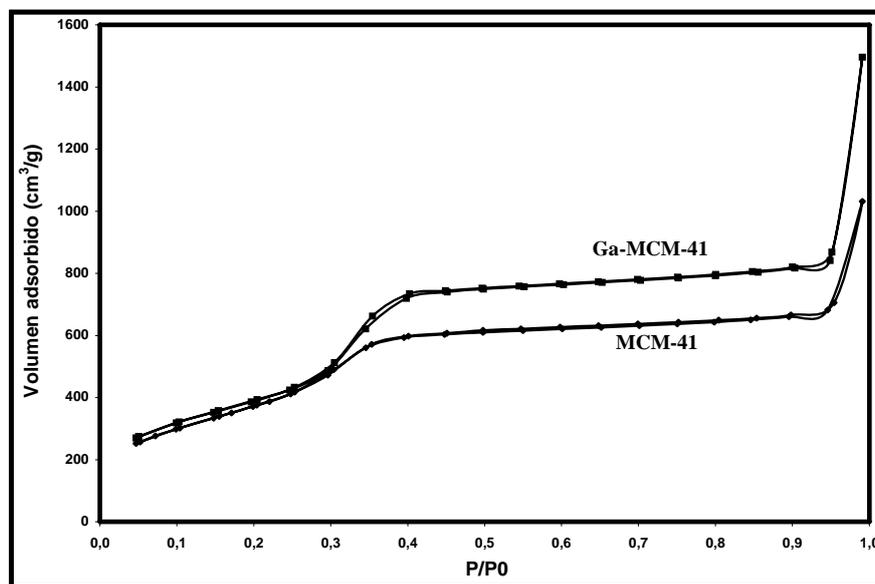


Figura 2.1.- Isoterma de adsorción-desorción para los soportes MCM-41 y Ga-MCM41.

En la figura 2.1 se muestran los resultados de adsorción-desorción de los soportes MCM-41, en ausencia y en presencia de Ga. Se midió en un aparato Micromeritics modelo 2100 E.

Las isotermas de la figura anterior, pertenecen al tipo IV característico de materiales con tamaño de poro en la región de mesoporosos. Según se ha publicado, este tipo de isoterma es característica de los materiales MCM-41 <sup>[43]</sup>. Otra propiedad de estos materiales es la gran adsorción que se presenta a presiones relativas mayores a 0,9, esto ha sido atribuido a la presencia de material amorfo inter-partícula, el cual presenta un volumen vacío muy grande.

La distribución de tamaño de poro se llevo a cabo por el método BJH utilizando las isotermas de desorción, las cuales se presentan en la figura 2.2.

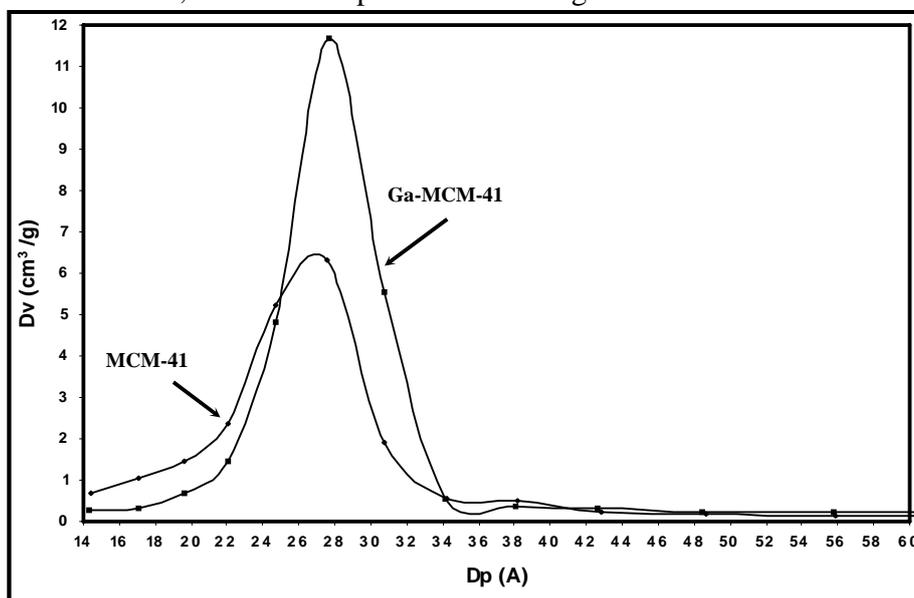


Figura 2.2. Distribución de tamaño de poro de MCM-41 y Ga-MCM-41, utilizando la isoterma de desorción.

En la figura 2.2 se observa el diámetro de poro promedio de las muestras MCM-41 y Ga-MCM-41 que es cercano a 27 Å para ambas muestras, característico de materiales mesoporosos. Es notorio que no existen cambios significativos al adicionar Ga.

En la tabla 2.1 se observa que los dos materiales presentan área superficial muy alta, dentro del intervalo de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g <sup>[44],[45]</sup>, aunque Song y Reddy <sup>[40],[41]</sup> reportan materiales con aluminio con áreas de 1200 m<sup>2</sup>/g. De esta tabla se muestra que al adicionar Ga hay un aumento de un 16% en el área superficial, así como el volumen de poro de 44% el diámetro de poro permaneció sin cambios significativos.

Tabla 2.1.- Propiedades texturales de soportes utilizados experimentalmente.

Soporte	Área superficial(m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å°)	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> /g)
MCM-41	1274	27.2	1.6
Ga-MCM-41	1474	27.7	2.3

b) Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica sirve para identificar las fases cristalinas de la muestra. Las muestras se analizaron en un difractómetro de rayos X (DRX) Siemens Kristallofex equipado con un tubo de rayos de ánodo de Cu,  $\lambda = 1.5406$ . El aparato se operó a 35 kV, 20 mA con un intervalo de tiempo de 1 s y velocidad de barrido de  $0.03^\circ/\text{s}$ .

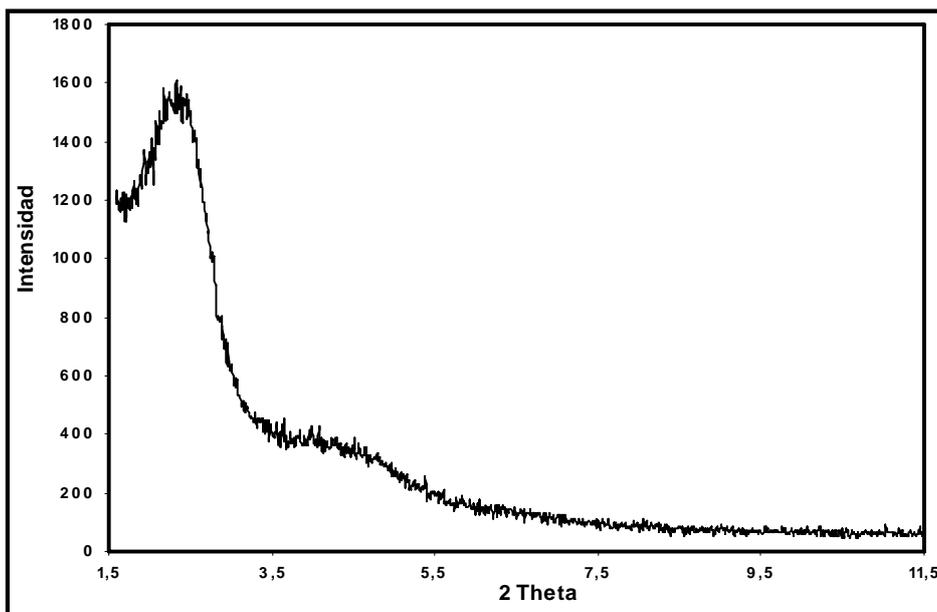


Figura 2.3.- Difracción de rayos X para el soporte Ga-MCM-41.

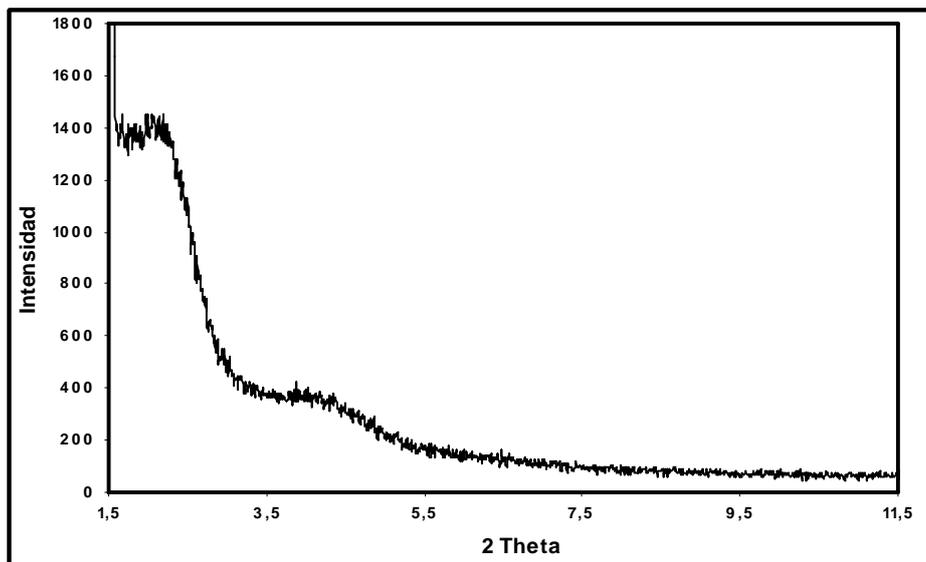


Figura 2.4.- Difracción de rayos X para el soporte MCM-41.

En las figuras anteriores se observa, que ambas muestras presentan una señal intensa de difracción en un intervalo de 1.5 a 3°, lo cual es característico de los materiales MCM-41 <sup>[39],[42]</sup>. Esta señal ha sido asignada para la estructura de silicoaluminato hexagonal del tipo MCM-41 a la difracción del plano (100). También se observa una señal menos definida en el intervalo de 3.5 a 5.5°. Según se ha publicado <sup>[46]</sup>, en este intervalo se presentan difracciones de los planos (100) y (200), por lo que con estos soportes no son completamente amorfo.

#### **2.1.4. Sulfuración de los catalizadores**

Para activar los catalizadores se necesitó pasar un flujo de  $H_2S/H_2 = 15\%$  para obtener sólidos de tipo sulfuros (flujo de 3.6 lt/h durante 1 h). Se utilizó un reactor de lecho fijo en vidrio pyrex con un sistema de control de temperatura. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min hasta 400°C manteniéndolo por 1 h. Al terminar la rampa de calentamiento, una vez enfriado el catalizador, se hace pasar un flujo de  $N_2$  durante 15 min para la eliminación de trazas de  $H_2S$ . Este procedimiento de sulfuración ha sido estandarizado desde hace varios años según revisión realizada por Topsoe et al <sup>[4]</sup>.

#### **2.2. Determinación de condiciones experimentales para la evaluación catalítica**

La evaluación de propiedades catalíticas de los materiales ( $NiMoP/\gamma-Al_2O_3$  y  $NiW/MCM-41$ ,  $NiW/Ga-MCM-41$ ) se llevó a cabo en un reactor batch de tres fases a nivel planta piloto, como se muestra en la figura 2.5. En este reactor las partículas del catalizador están suspendidas en el líquido y las burbujas de gas ( $H_2$ ) se elevan a través de esta suspensión. El sistema se agita apropiadamente con el fin de asegurar el contacto de las tres fases.

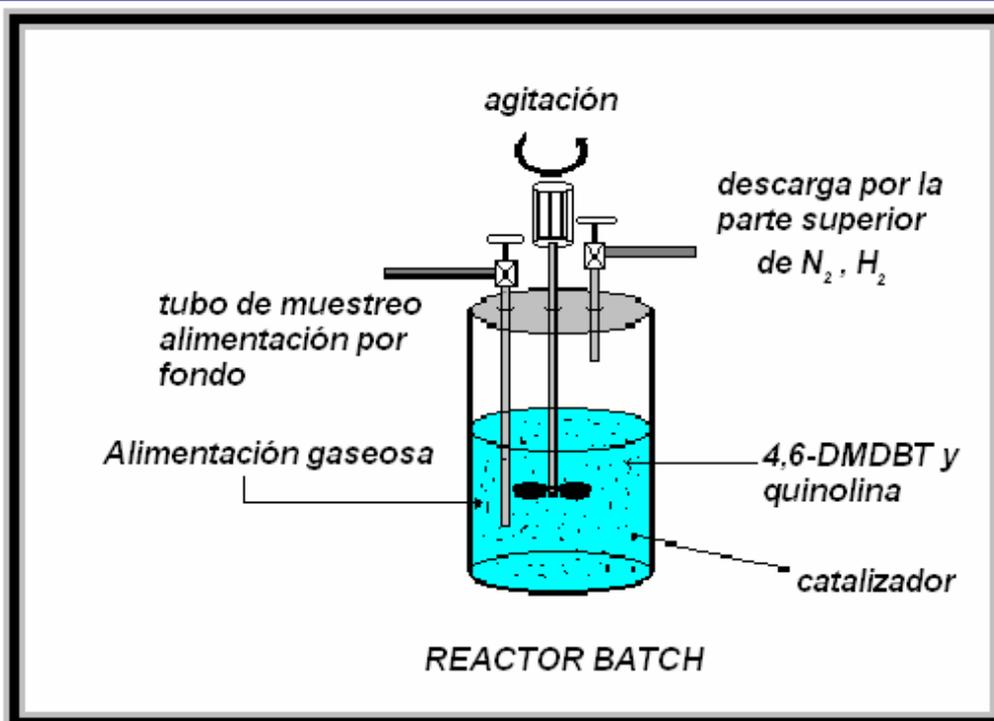


Figura 2.5. Reactor batch de tres fases utilizado en la parte experimental.

La determinación de condiciones de reacción en ausencia de control por transferencia de masa interna y externa es relevante para conocer los dominios en donde predominará un régimen cinético en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Algunos trabajos de la literatura abordan estos efectos <sup>[30],[47],[48],[49]</sup>.

Referente a los efectos de transferencia de masa interna Marroquín et al <sup>[47]</sup>, realizaron experimentos en un reactor batch de tres fases cambiando el tamaño de partícula. Efectuaron reacciones con diferentes tamaños de partícula, encontrando que de 100 hasta 400 mallas ya no se presentan efectos de transferencia de masa interna y el factor de efectividad tiende a la unidad. Esto confirma que no se presentan este tipo de efectos con tamaños de partícula entre 100 y 200 mallas, tal como se ha determinado experimentalmente con nuestro grupo de investigación <sup>[30],[48],[49]</sup>.

En cuanto a fenómenos de transporte de masa externos, Calais et al <sup>[50]</sup> cuantificaron el cambio en la velocidad de reacción con respecto a la velocidad de agitación, llevando a cabo experimentos en un reactor batch a diferentes velocidades de agitación, observando que a velocidades de agitación mayores de 1000 hasta 2000 RPM no se presenta el cambio en la actividad catalítica, por lo que no hay resistencias a la transferencia de masa externa, y

por lo tanto, se está trabajando en régimen químico. De esta investigación, considerando los coeficientes de transferencia de masa gas-líquido y líquido-sólido, concluyeron que no existe control por los fenómenos de transporte correspondientes para velocidades de agitación superiores a 1200 RPM.

En un trabajo reciente realizado por Alvarado-Perea et al <sup>[49]</sup>, encontraron que a las condiciones utilizadas en el laboratorio de la UAM-I, realizando experimentos a distintas temperaturas se trabaja en régimen cinético y el coeficiente de transporte de masa es insignificante.

En una revisión reciente de reactores de hidrotratamiento a nivel laboratorio, Pitault et al <sup>[51]</sup> explican que para determinar si la reacción se lleva a cabo en régimen químico, las siguientes pruebas pueden ser de utilidad:

- Variar la velocidad de agitación ( $N$ )
- Variar el tamaño de partícula del catalizador ( $d_p$ )
- Variar la masa del catalizador.

Una vez que la velocidad de reacción se mantiene constante al variar  $N$  o  $d_p$ , o cuando la velocidad medida es proporcional a la masa del catalizador, es muy probable que la reacción se lleve a cabo bajo régimen cinético y no se presentan fenómenos de transporte internos ni externos.

En la presente investigación se llevó a cabo la reacción de HDS del 4,6-DMDBT a una velocidad de 1200 RPM y a una temperatura de 320°C, ya que a estas condiciones de operación los fenómenos de transferencia de masa externa no son significativos y se trabaja en régimen químico, resultados previos de la UAM-I realizados por Laredo et al <sup>[10],[30],[48]</sup> y Alvarado-Perea et al, <sup>[49]</sup> apoyan este valor de velocidad de agitación.. También se trabajó con un tamaño de partícula de 100 mallas, debido a que no se presentan efectos de difusión interna. Por lo tanto, se espera ubicar razonablemente en un régimen químico, minimizando los fenómenos de transporte de masa interno y externo.

En la siguiente sección se abordarán los fenómenos de transporte que ocurren en el dispositivo experimental.

### 2.2.1. Evaluación catalítica: Reacción intrínseca y transferencia de masa

Con base en la sección anterior, se dará una explicación de los fenómenos de transporte de masa interna y externa en esta sección.

A continuación se muestra un análisis riguroso de los fenómenos de transporte que están involucrados en el reactor batch de suspensión ya que existen tres fases, la fase gas que es el  $H_2$ , la fase líquida compuesta por el solvente y la molécula modelo (4,6-DMDBT), y la fase sólida suspendida que es el catalizador. Una representación esquemática de este sistema se muestra en la figura 2.6 (a).

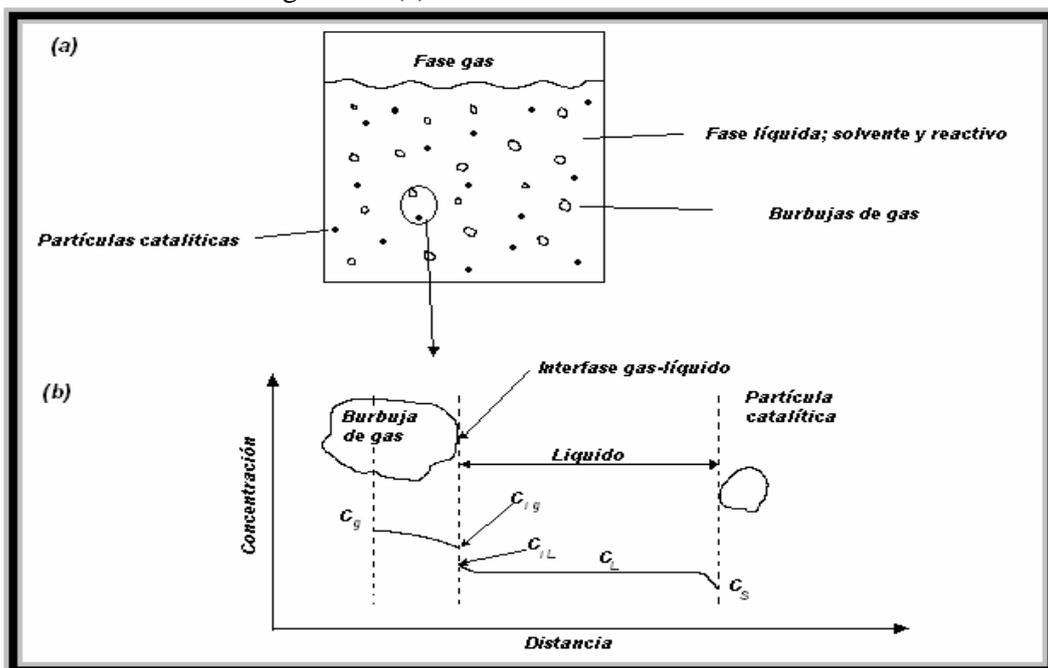


Figura 2.6.- Reactor de suspensión (a) y perfiles de concentración en un reactor de suspensión (b) <sup>[52]</sup>.

En la figura 2.6 (b) se muestra un diagrama esquemático de los perfiles de concentración del  $H_2$  en el reactor de suspensión. En este reactor se supone que la fase líquida está bien mezclada y que las partículas del catalizador están distribuidas uniformemente. Los balances de calor no se consideran en esta investigación, debido a que el sistema se opera isotérmicamente. El  $H_2$  participa en los siguientes cinco pasos de reacción:

- 1.- Transferencia de masa de la concentración global de la burbuja a la interfase burbuja líquido.
- 2.- Transferencia de masa de la interfase de la burbuja hacia el seno del líquido.

- 3.- Difusión del seno del líquido hasta la superficie externa del catalizador sólido.
- 4.- Difusión interna del reactivo en la superficie del catalizador poroso.
- 5.- Reacción dentro del catalizador poroso o en la superficie si no es poroso.

Los efectos asociados a los pasos 1 y 2 se pueden despreciar. El primero por que se trata de un gas puro y se encuentra en exceso, además que a esta temperatura y presión (320°C y 50 atm, respectivamente) es muy soluble el H<sub>2</sub> en el solvente utilizado [49] y el segundo por que se supone que se tiene un mezclado perfecto y una gran concentración del gas (H<sub>2</sub>). Para el 4,6-DMDBT ocurren los pasos 3 a 5. Los productos de reacción participan en los pasos anteriores, pero en orden inverso.

Una expresión para la velocidad de reacción heterogénea se puede representar por  $\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT}}$  que es una expresión que involucraría todos los procesos superficiales (ecuación 1.8), que involucra los términos de adsorción, reacción superficial y desorción.

$$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT}} = \left[ \frac{k_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} K_{H,\sigma} C_{H_2} K_{4,6\text{-DMDBT},\sigma}}{\left(1 + K_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} C_{4,6\text{-DMDBT}} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}}\right)^3} + \frac{k_{4,6\text{-DMDBT},\tau} K_{H,\tau} C_{H_2} K_{4,6\text{-DMDBT},\tau}}{\left(1 + K_{4,6\text{-DMDBT},\tau} C_{4,6\text{-DMDBT}} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}}\right)^3} \right] C_{4,6\text{-DMDBT}} \quad (1.8)$$

Donde los términos involucrados se describieron en el capítulo 1 (sección 1.1.1).

Las velocidades de los otros procesos de transferencia de masa, interfase gas-líquido (ecuación 2.2), interfase líquido-seno del líquido (ecuación 2.3) e interfase seno del líquido-sólido (ecuación 2.4), se expresan como:

$$\mathfrak{R}_v = k_g a_s (C_g - C_{ig}) \quad (2.2)$$

$$\mathfrak{R}_v = k_L a_g (C_{iL} - C_L) \quad (2.3)$$

$$\mathfrak{R}_v = k_c a_c (C_L - C_s) \quad (2.4)$$

Donde:

$a_g$  es el área interfacial burbuja-líquido por unidad de volumen de líquido libre de burbujas.

$k_g$ ,  $k_L$  y  $k_c$  son los coeficientes apropiados de transferencia de masa (gas, líquido y sólido, respectivamente).

En la figura 2.6 (b) se muestran esquemáticamente las diversas concentraciones para una combinación de concentraciones burbuja-partícula.

De las ecuaciones anteriores se pueden simplificar con las siguientes suposiciones; si la concentración de  $H_2$  se encuentra en exceso la concentración del seno del gas va a ser igual a la de la interfase, por lo tanto la ecuación 2.2 va a ser igual a cero en la interfase gas líquido. A partir de la ecuación 2.3, el coeficiente de transferencia de masa multiplicado por el área interfacial es muy pequeño ( $0.01 \text{ s}^{-1}$ ) a una velocidad de 1200 RPM<sup>[51]</sup>, por lo tanto, la velocidad en el fluido es despreciable. Por último, considerando la ecuación 2.4 (interfase seno del líquido-sólido), la concentración en el líquido va a ser igual a la de la superficie y esta velocidad será igual a cero, debido a que a estas condiciones de temperatura y presión el  $H_2$  es muy soluble. Con base en publicaciones realizadas para cuantificar los efectos de transferencia de masa<sup>[47],[49],[50],[51]</sup>, se ha encontrado que a una velocidad de 1200 RPM, se disminuyen las resistencias de los fenómenos de transferencia de masa externa y se trabaja en un régimen cinético.

A partir de estos resultados del análisis de fenómenos de transporte en el reactor batch y encontrando una expresión más simple - solamente en términos cinéticos -, se continúa con el análisis de los datos obtenidos en este reactor.

### 2.3. Análisis cromatográfico

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

Las condiciones de análisis fueron:

- Nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 33.3 ml/ min y presión de 12.1 psi.
- Inyector a 290 °C.
- Detector de FID a 290 °C. Flama de Hidrógeno (flujo de 45.5 ml/ min) y aire (flujo de 475 ml/min).
- Tiempo de corrida de 15.3 min para HDS y HDA y para HDN de la Q de 23.5 min.

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

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{\text{moles consumidas}}{\text{moles iniciales}} \quad (2.5)$$

Donde A es la molécula a tratar (4,6-DMDBT), y el rendimiento fraccional se define de la siguiente manera

$$R_i = \frac{N_i}{N_{A0}} = \frac{\text{moles producidas de } i}{\text{moles iniciales}} \quad (2.6)$$

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

También se sabe que las moles iniciales son igual a:

$$N_{A0} = N_A + \sum N_i \quad (2.7)$$

Donde:

$\sum N_i$  = Sumatoria de los productos

Sustituyendo la ecuación 2.7 en la ecuación 2.5 y realizando simplificaciones, se tiene la siguiente expresión:

$$x_A = \frac{\sum N_i}{N_A + \sum N_i} \quad (2.8)$$

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

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

$$x_A = \frac{\sum A_i (\text{Productos})}{A_A + \sum A_i (\text{Productos})} \quad (2.9)$$

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

$$x_i = \frac{A_i}{A_A + \sum A_i (\text{Productos})} \quad (2.10)$$

Donde:

$A_A$  = Área corregida del reactivo A.

$A_i$  = Area corregida de i.

#### 2.4. Determinación de la velocidad de reacción inicial

El balance de materia se hace con respecto al reactivo limitante (4,6-DMDBT) debido a que el H<sub>2</sub> estaría en exceso, como se explicará más adelante, este balance se expresa mediante la ecuación 2.11. En los experimentos realizados, las muestras se tomaron en una pequeña cantidad para que no influyera en el volumen de la solución.

$$-\mathfrak{R}'_{4,6-DMDBT} = \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} \quad (2.11)$$

Donde:

C<sub>4,6-DMDBT</sub> = concentración del reactivo limitante (4,6-DMDBT)(mol/lit).

A partir de los resultados que se obtuvieron cromatográficamente de la disminución de la concentración del 4,6-DMDBT, se presentó un comportamiento de primer orden, como lo encontró La Vopa y Satterfield <sup>[5]</sup>, debido a que la concentración cae exponencialmente, por lo que el sistema que se trabajó en la parte experimental, su comportamiento fue de pseudo-primer orden.

Para el cálculo de la velocidad inicial se considera la derivada de la concentración del 4,6-DMDBT para tiempos cortos (< 60min).

Tomando en cuenta la velocidad expresada por unidad de volumen se tienen algunas definiciones de velocidades de reacción en diferentes unidades, para cambiar las unidades de la ecuación de velocidad de reacción expresada por masa de catalizador <sup>[53]</sup>.

Velocidad de reacción expresada por volumen de reacción:

$$-\mathfrak{R}'_{4,6-DMDBT} = \frac{1}{V} \frac{dN_{4,6-DMDBT}}{dt} = \frac{\text{moles de 4,6-DMDBT reaccionados}}{\text{Volumen} \cdot \text{tiempo}} \quad (2.12)$$

Velocidad de reacción expresada por masa de catalizador:

$$-\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT} = \frac{1}{W} \frac{dN_{4,6-DMDBT}}{dt} = \frac{\text{moles de 4,6-DMDBT reaccionados}}{\text{moles de sólido} \cdot \text{tiempo}} \quad (2.13)$$

Igualando las moles de 4,6-DMDBT por tiempo, se tiene que:

$$\frac{\text{moles de 4,6-DMDBT reaccionados}}{\text{tiempo}} = -V \mathfrak{R}'_{4,6-DMDBT} = -W \mathfrak{R}_{4,6-DMDBT} \quad (2.14)$$

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

$$(-R_A) = \frac{V}{W} (-R'_A) \quad (2.15)$$

Con esta expresión se puede realizar el cambio de unidades cuando esta expresada la velocidad de reacción por volumen de solvente a unidades de masa de catalizador.

### 2.5. Selección del esquema reaccionante para la HDS del 4,6-DMDBT

Debido a que no existe acuerdo en relación con algunas etapas del esquema reaccionante de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se decidió efectuar experimentos con el fin de seleccionar uno. Si bien los experimentos se limitan a una temperatura, esta se eligió con base en los resultados de la literatura <sup>[6],[15],[34]</sup>. Cabe señalar que en estas reacciones no es aconsejable variar la temperatura en dominios muy amplios debido a que las reacciones de hidrogenación presentan variaciones en su conversión al equilibrio, tal como lo señalan Farag et al <sup>[54]</sup>. En consecuencia, un análisis del esquema reaccionante a varias temperaturas sería muy complejo, pues se deberá incluir el equilibrio químico y está fuera del alcance de la presente investigación.

En la figura 2.7 se muestra el esquema reaccionante de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Esta reacción sigue dos rutas principalmente: ruta de HID para producir el producto hidrogenado 4,6-Dimetiltetrahidrodibenzotiofeno(4,6-DM-th-DBT), este producto reacciona para producir después de un rompimiento del enlace C-S el metilciclohexil-tolueno (MCHT). Por otro lado, el 4,6-DM-th-DBT se hidrogena para dar el producto completamente hidrogenado; 4,6-Dimetilperhidrodibenzotiofeno (4,6-DM-ph-DBT), que reacciona rápidamente para continuar con el rompimiento C-S y obtener el producto 3,3-dimetilbiciclohexil (3,3-DMBCH). En la ruta de DDS se produce el 3,3-dimetilbifenilo (3,3-DMBF) que es el único producto. Lo que se piensa es que la hidrogenación del 3,3'DMBF para dar MCHT y su hidrogenación para producir el 3,3-DMBCH tampoco se lleva a cabo <sup>[34]</sup>.

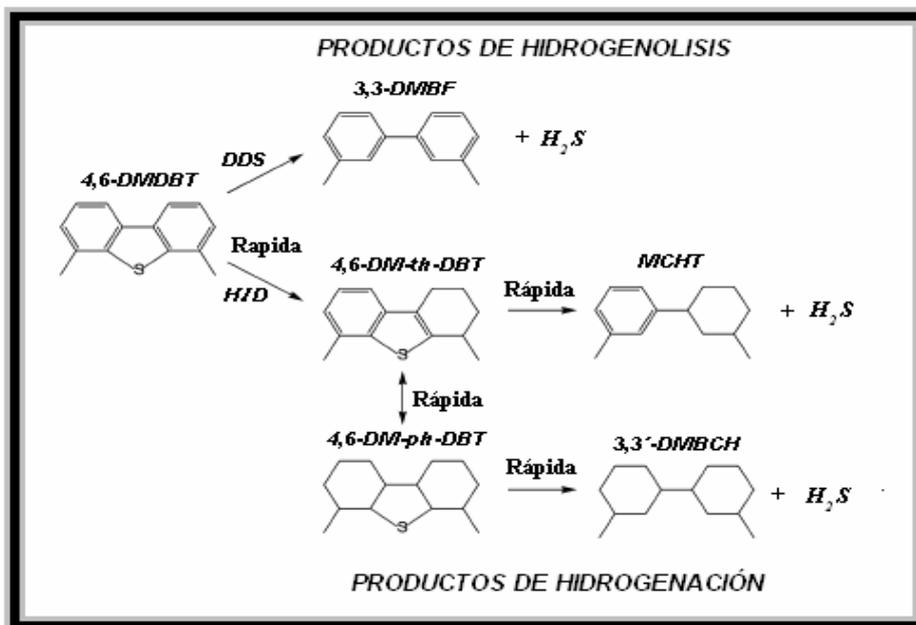


Figura 2.7.- Mecanismo de reacción para el 4,6-DMDBT a T = 320°C y una P = 5.5 MPa <sup>[34]</sup>.

En primer lugar se realizó la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en ausencia del compuesto inhibidor utilizando dodecano como solvente y el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta reacción se realizó para elegir de la literatura el esquema de reacción que se obtiene al utilizar este catalizador <sup>[6],[15],[34]</sup>.

Para el mecanismo de reacción de HDS el 4,6-DMDBT hay tres propuestas importantes:

Bataille et al <sup>[6]</sup> propusieron un mecanismo de reacción general para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, que consta de dos principales rutas. La ruta de DDS produciendo el 3,3-DMBF y la ruta de HID la cual produce un compuesto hidrogenado para continuar con un rompimiento de enlace C-S y producir un producto desulfurado (MCHT), donde termina la reacción.

Vanrylsserberghe et al <sup>[15]</sup> en su propuesta, presentan dos vías paralelas de reacción. Una que involucra la ruptura del enlace C-S conservando la aromaticidad de los anillos, produciendo 3,3'-DMBF. Según estos autores, una vez producido el 3,3'-DMBF procede una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos para producir MCHT. Por otro lado, la ruta de HID es donde el heteroátomo de S se conserva pero uno de los anillos aromáticos se

hidrogena para producir los hidrodibenzotiofenos. Después se sigue una hidrogenólisis, para producir MCHT que es el producto donde convergen las dos rutas antes mencionadas.

En el esquema de reacción encontrado por Egorova y Prins<sup>[34]</sup> sigue dos principales rutas: la ruta de DDS donde se produce el 3,3-DMBF y la ruta de HID que consiste en producir 4,6-DM-th-DBT seguido de una desulfuración para producir MCHT. Por otro lado, el 4,6-DM-th-DBT se hidrogena para producir el 4,6-DM-ph-DBT que reacciona rápidamente produciendo el 3,3-DMBCH. Como antes fue explicado, estos autores no toman en cuenta la hidrogenación del 3,3-DMBF para producir el MCHT, ni tampoco la hidrogenación del MCHT para producir 3,3-DMBCH.

De las tres investigaciones antes mencionadas, Vanrylsserberghe et al<sup>[15]</sup> toman en cuenta la hidrogenación del 3,3'-DMBF pero en la producción del MCHT se termina la reacción, utilizando un catalizador del tipo CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por su parte, Bataille et al<sup>[6]</sup> y Egorova y Prins<sup>[34]</sup> no toman en cuenta la hidrogenación del 3,3-DMBF y la hidrogenación del MCHT para obtener el 3,3'-DMBCH, utilizando un catalizador del tipo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La diferencia de estas propuestas, es que Egorova y Prins<sup>[34]</sup> consideran dos intermediarios de la hidrogenación del 4,6-DMDBT, que se desulfuran por separado para producir MCHT y 3,3-DMBCH.

En la presente investigación se realizó una reacción a una conversión cercana al 100% con la finalidad de optar por el mecanismo que describa mejor los experimentos realizados y el mejor que describa nuestros resultados, utilizando el catalizador comercial NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y dodecano como solvente. Los rendimientos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en función de todo el dominio de conversión se muestran en la figura 2.8. Se ve que a conversiones altas (85%) el principal producto fue el MCHT, seguido del 3,3'-DMBF para después producir el 3,3'-DMBCH. En esta figura podemos observar que el 4,6-DM-th-DBT disminuye su producción a una conversión del 50% del 4,6-DMDBT. Por último, al aumentar la conversión, el rendimiento hacia el 3,3'-DMBF disminuyó, mientras que la producción del 3,3'-DMBCH aumentó su producción. Por lo tanto, se piensa que se está hidrogenando el 3,3'-DMBF para obtener el MCHT y este se hidrogena lentamente para producir 3,3'-DMBCH. Considerando una fase activa del tipo NiMoP se

piensa que no se presenta una diferencia con respecto a la investigación realizada por Egorova y Prins<sup>[34]</sup> quienes utilizaron la fase activa del tipo NiMo.

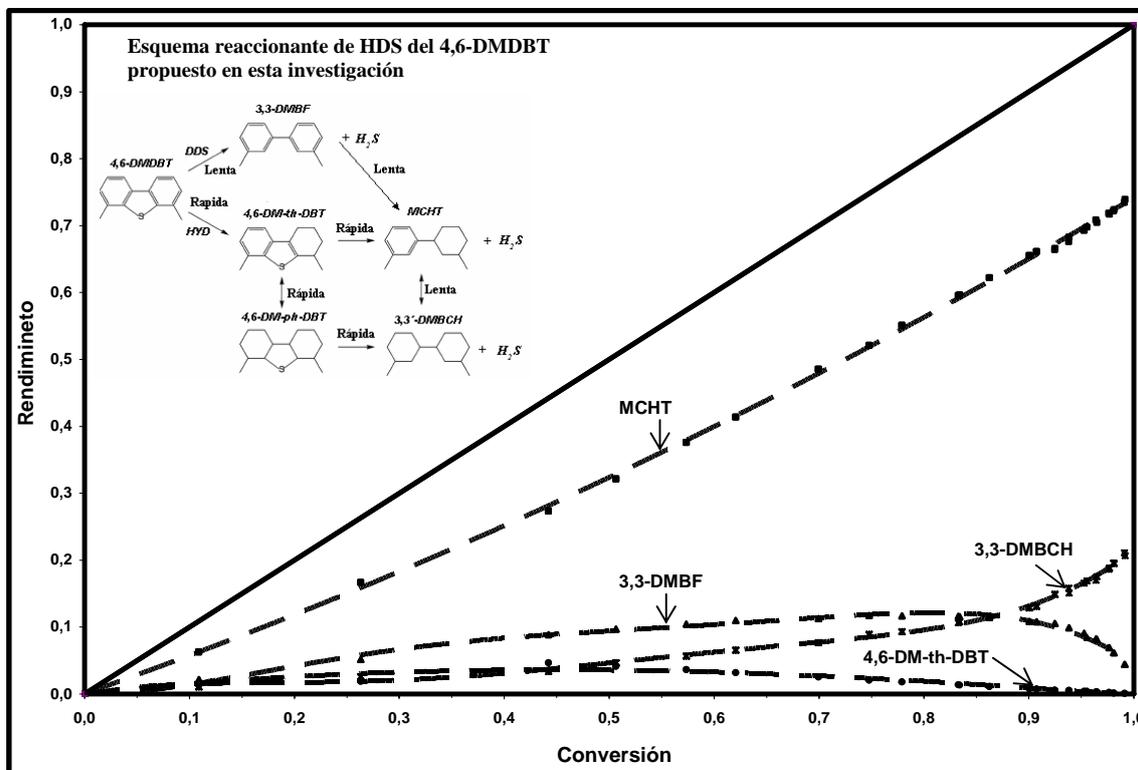


Figura 2.8.- Reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano como solvente y catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (P =5.5 MPa y T =320 °C).

A partir de nuestros resultados, se propone una modificación al esquema reaccionante propuesto por Egorova y Prins<sup>[34]</sup> (figura 2.9). En este esquema se consideran las dos rutas de reacción de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y se establece que existirá una vía de hidrogenación lenta del 3,3'-DMBF hacia el MCHT, debido a que la producción del 3,3'-DMBF disminuyó con la conversión. Y también una hidrogenación del MCHT para producir el 3,3'-DMBCH, debido a que con los resultados antes mostrados estas hidrogenaciones si se pueden llevar a cabo, aunque estas reacciones pueden ser lentas como muestran los resultados.

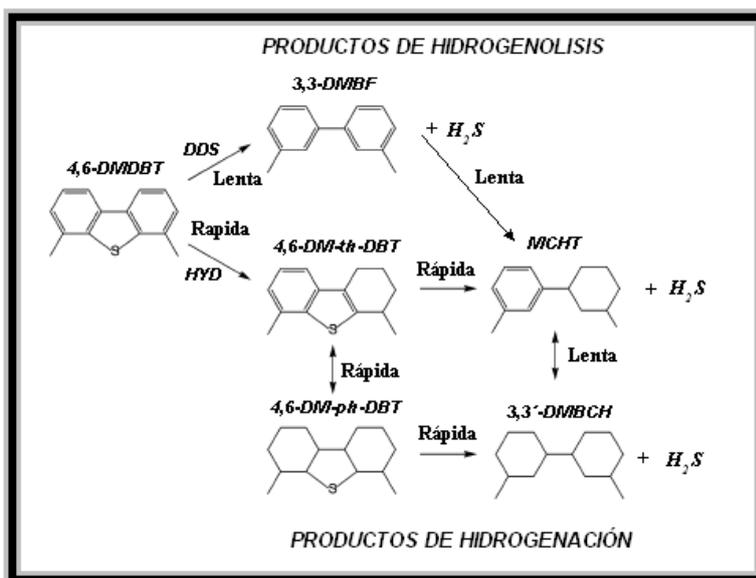


Figura 2.9.- Esquema de reacción propuesto para la reacción de HDS el 4,6-DMDBT con el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y dodecano.

Al utilizar dodecano como solvente se cuantificaron todos los productos de HDS del 4,6-DMDBT, menos el 4,6-Dimetilperhidrodibenzotiofeno (4,6-Dm-ph-DBT) ya que este producto reacciona rápidamente para producir 3,3'-dimetilbiciclohexil (3,3'-DMBCH) [34]. La desventaja al utilizar este solvente fue que al estar en competencia con la reacción de HDN de la Q, no se cuantificaron los productos de reacción de esta molécula. Por otro lado, al utilizar tetradecano la ventaja fue que si pudo cuantificar los productos de HDN de la Q, pero la desventaja fue que no se cuantificó el 3,3'-DMBCH. Para una explicación más clara a partir de cromatogramas se muestran también en el apéndice B.1

### 2.6. Estimación del coeficiente de inhibición

A partir de la ecuación 2.11 se calculan las velocidades iniciales de desaparición del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina (Q) o fluoreno (F)  $\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}$  y en presencia de estos compuestos  $\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT, Inhibidor}$ . Esto se realizó para la obtención del factor de inhibición total  $\Theta_T$ , se muestra su forma definida:

$$\Theta_T = \frac{\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT} - \mathfrak{R}_{4,6-DMDBT, Inhibidor}}{\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}} = \frac{\text{Pérdida de actividad por el compuesto inhibidor}}{\text{Velocidad de reacción en ausencia del inhibidor}} \quad (2.16)$$

Donde:

$\Theta_T$  = Coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción total de HDS del 4,6-DMDBT

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT}}$  = Velocidad inicial de desaparición del 4,6-DMDBT independiente.

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, Inhibidor}}$  = Velocidad inicial de desaparición del 4,6-DMDBT en competencia con inhibidor (Q o F).

De la misma manera se define un coeficiente para cada ruta de reacción  $\Theta_r$  (HID o DDS):

$$\Theta_r = \frac{\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, DDS o HID}} - \mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, Inhibidor, DDS o HID}}}{\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, DDS o HID}}} = \frac{\text{Pérdida de actividad por el compuesto inhibidor}}{\text{Velocidad de reacción en ausencia del inhibidor}} \quad (2.17)$$

Donde:

$\Theta_r$  = Coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción para cada ruta (HID y DDS) de HDS del 4,6-DMDBT

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, DDS o HID}}$  = Velocidad inicial de desaparición del 4,6-DMDBT independiente para cada ruta en ausencia de Q ó F, DDS o HID.

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, Inhibidor DDS o HID}}$  = Velocidad inicial de desaparición del 4,6-DMDBT en competencia (Q o F) para cada ruta, DDS o HID.

Esta definición de inhibición ha sido utilizada de una manera distinta en función de las constantes aparentes de velocidad de reacción de primer orden, por diversos autores que han estudiado este fenómeno en reacciones de HDS <sup>[5],[10],[30]</sup>. Esto permite establecer comparaciones en términos generalmente aceptados en el campo de investigación en HDS. De manera análoga, el cálculo de un factor de inhibición para cada ruta de la reacción de HDS permite establecer la influencia sobre la velocidad de cada una de estas.

### 2.7. Efectos del solvente en reacciones de HDT

Las reacciones de HDS en reactores trifásicos se han realizado utilizando una variedad de solventes y la comparación de sus resultados es difícil aún en condiciones cercanas de temperatura y presión. Uno de los primeros trabajos sistemáticos fue en relación con la reacción de HDS de benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) en presencia de varios solventes (tolueno, decalina, n-pentadecano, 1-metilnaftaleno, n-heptano y xileno), por Ishihara et al <sup>[55]</sup> quienes encontraron que la conversión en la reacción de HDS del BT en presencia de varios solventes disminuía en el siguiente orden; tolueno > decalina > n-pentadecano > 1-metilnaftaleno, mientras que en la HDS del DBT disminuyó de la siguiente manera, n-heptano > xileno > decalina > tetralina. Las diferencias

de reactividad fueron atribuidas a diferencias en la adsorción del solvente sobre los mismos sitios activos de la reacción de HDS. Esto fue evidenciado mediante diferencias de calores de adsorción para cada solvente, así como un análisis de las energías de activación en los experimentos, donde se encontraron cambios significativos que apuntaron hacia mecanismos distintos.

Guevara et al <sup>[56]</sup> realizaron la reacción de hidrodesaromatización (HDA) de la tetralina utilizando distintos solventes (n-heptano, n-dodecano y n-hexadecano), propusieron en coincidencia con Ishihara et al <sup>[55]</sup>, que aunque un hidrocarburo es inerte y no participa en el proceso de reacción, puede competir con los reactantes para la adsorción de los sitios activos sobre la superficie del catalizador. Guevara et al <sup>[56]</sup> explican que la adsorción competitiva es más severa cuando el peso molecular del solvente incrementa. A partir de las constantes de velocidad de reacción se observó que son independientes del solvente que se utilice ya sea en la fase gas o en la fase líquida.

Otra posible teoría acerca de la disminución en la actividad de las reacciones de HDS es debido a la matriz (corte de petróleo). Schulz et al <sup>[57]</sup>, utilizaron diferentes cortes de crudo y los sometieron a la reacción de HDS encontrando una caída en la transformación de estos crudos debido a la matriz utilizada, su teoría consiste en que al adicionar hidrógeno ( $H_2$ ) este reaccione para obtener un intermediario estable que va a ser la especie que inhiba los sitios activos y por eso la disminución en la velocidad de reacción.

Con base en los resultados que se obtuvieron al cambiar el solvente (dodecano,  $C_{12}H_{24}$  y tetradecano,  $C_{14}H_{30}$ ), se realizaron cálculos termodinámicos para evaluar el efecto del solvente en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

### ***2.8. Solubilidad del $H_2$ en el sistema utilizado experimentalmente***

En la sección anterior se planteó que la solubilidad del hidrógeno ( $H_2$ ) en el hidrocarburo líquido para los experimentos en el reactor batch trifásico es un factor relevante. En la literatura, frecuentemente se asume que el  $H_2$  solubilizado se encuentre en gran exceso aunque no se muestran las bases de estas afirmaciones. Por lo tanto, este aspecto será abordado en esta sección.

En primer lugar, los trabajos encontrados en la literatura presentan cálculos para reactores similares al usado en este trabajo. Por consiguiente, fue necesario realizar los cálculos termodinámicos para cuantificar la cantidad de H<sub>2</sub> solubilizado al equilibrio en los solventes utilizados, tomando en cuenta solamente el solvente y el H<sub>2</sub>. El algoritmo de estimación fue el siguiente:

En primer lugar se realizó el cálculo de equilibrio líquido-vapor mediante el programa Aspen Plus considerando un tanque flash, donde el H<sub>2</sub> y el solvente son las especies analizadas (dodecano o tetradecano). Se utilizó la ecuación de estado de Peng Robinson (P-R) que es la más adecuada a presiones altas:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.18)$$

Donde a y b son parámetros utilizados para mezclas. Estos parámetros se evaluarán a partir de las definiciones hechas por Sandler <sup>[58]</sup>.

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \alpha(T) \quad (2.19)$$

$$b = 0.0778 \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.20)$$

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \quad (2.21)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (2.22)$$

Donde:

a, b son constantes calculadas para la ecuación 2.18.

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

T<sub>c</sub> = Temperatura crítica (K).

P<sub>c</sub> = Presión crítica (atm).

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

ω = Factor acéntrico (adimensional).

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

T = Temperatura de operación (K).

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

$$a_m = \sum_{j=1}^{\zeta} \sum_{i=1}^{\zeta} y_i y_j a_{ij} \quad (2.23)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{\zeta} y_i b_i \quad (2.24)$$

Donde:

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

$\zeta$  = Número de componentes

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

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (2.25)$$

Que con la solución de estas ecuaciones y utilizando los parámetros mostrados en el apéndice B.2, se sustituye en las ecuaciones anteriores.

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

$$Z^3 - (1-B) Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.26)$$

Donde:

$$A = \frac{a_m P}{R T} \quad \text{y} \quad B = \frac{b_m P}{R T} \quad (2.27 \text{ a y b})$$

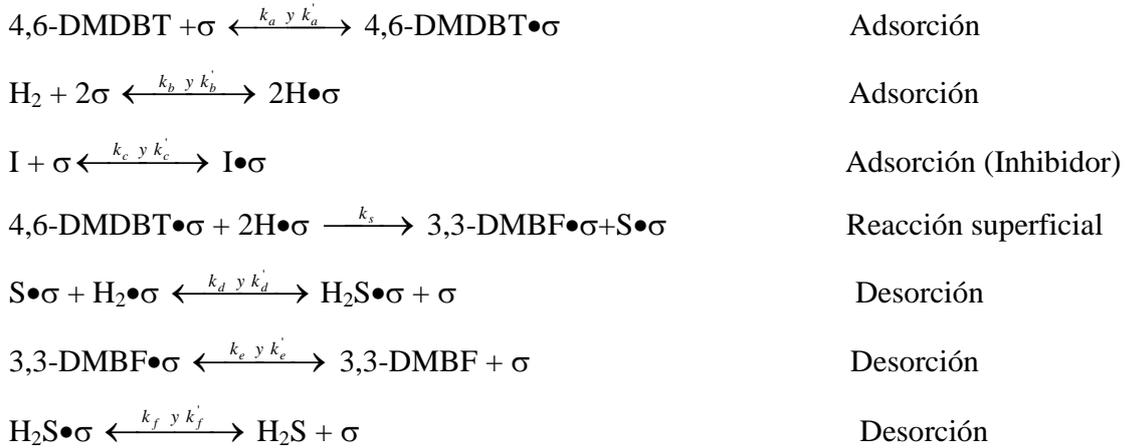
Después se realiza el cálculo de las presiones parciales para el cálculo del volumen de reacción, continuando con iteraciones para la obtención del volumen del solvente de reacción. Se calcularon las moles del solvente líquido, las moles de  $H_2$  en la fase gas y por último las moles de  $H_2$  en la fase líquida.

A partir del análisis anterior de los fenómenos de transferencia de masa (figura 2.6), el  $H_2$  debe transferirse desde la fase gaseosa a la fase líquida y por último llegar a la partícula catalítica, por lo que la fase de interés está en el líquido, por este motivo se realizó este cálculo termodinámico. Por otro lado, a partir de este cálculo se notó que al tener como solvente tetradecano hay más volumen de reacción en la fase líquida (91 ml), termodinámicamente se cuantificó que hay más moles en la fase líquida de  $H_2$  del necesario

con ambos solventes. Por lo tanto, no se tiene ninguna restricción en la disponibilidad o solubilidad del H<sub>2</sub> en esta fase. Estos resultados se discuten en más detalle en el capítulo 5.

### 2.9. Modelo propuesto para la reacción de HDS en presencia del inhibidor

De una manera similar a la encontrada por Parijs y Froment <sup>[7]</sup>, se propuso un mecanismo de reacción en presencia de un inhibidor, encontrando una expresión del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H), este desarrollo se muestra en las siguientes ecuaciones:



A partir de estas expresiones se encuentran las ecuaciones de velocidad de reacción de cada una, tomando en cuenta que el paso controlante es la reacción superficial, de acuerdo al trabajo publicado por Parijs y Froment <sup>[7]</sup>, donde I representa el compuesto inhibidor.

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = k_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} C_{4,6\text{-DMDBT}} \overline{C_v} - k'_{4,6\text{-DMDBT},\sigma} \overline{C_{4,6\text{-DMDBT}}} \quad (2.28)$$

$$r_H = k_{H,\sigma} C_H (\overline{C_v})^2 - k'_{H,\sigma} (\overline{C_H})^2 \quad (2.29)$$

$$r_I = k_{I,\sigma} C_I \overline{C_v} - k'_{I,\sigma} \overline{C_I} \quad (2.30)$$

$$r_{RS} = k_{s,\sigma} \overline{C_{4,6\text{-DMDBT}}} (\overline{C_H})^2 \quad (2.31)$$

$$r_S = k'_{d,\sigma} \overline{C_S} \overline{C_H} - k_{d,\sigma} \overline{C_{H_2S}} \overline{C_v} \quad (2.32)$$

$$r_{3,3\text{-DMDBF}} = k'_{3,3\text{-DMDBF},\sigma} \overline{C_{3,3\text{-DMDBF}}} - k_{3,3\text{-DMDBF},\sigma} C_{3,3\text{-DMDBF}} \overline{C_v} \quad (2.33)$$

$$r_{H_2S} = k'_{H_2S,\sigma} \overline{C_{H_2S}} - k_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} \overline{C_v} \quad (2.34)$$

Para la resolución de estas ecuaciones, se consideró que las ecuaciones distintas al paso controlante, se igualan a cero suponiendo equilibrio de adsorción y desorción de reactivos y productos, calculando las concentraciones al equilibrio adsorbidas.

$$\left(\overline{C_{4,6-DMDBT}}\right)_{eq} = K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} \overline{C_v} \quad (2.35)$$

$$\left(\overline{C_H}\right)_{eq} = \sqrt{K_{H,\sigma} C_H} \overline{C_v} \quad (2.36)$$

$$\left(\overline{C_I}\right)_{eq} = K_{I,\sigma} C_I \overline{C_v} \quad (2.37)$$

$$\left(\overline{C_S}\right)_{eq} = \frac{K_{d,\sigma} C_{H_2S}}{C_{H_2}} \overline{C_v} \quad (2.38)$$

$$\left(\overline{C_{3,3-DMBF}}\right)_{eq} = K_{3,3-DMBF,\sigma} C_{3,3-DMBF} \overline{C_v} \quad (2.39)$$

$$\left(\overline{C_{H_2S}}\right)_{eq} = K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} \overline{C_v} \quad (2.40)$$

Donde:  $K_{i,\sigma} = \frac{k_{i,\sigma}}{k_{-i,\sigma}}$

De la concentración de la monocapa se tiene la siguiente expresión a partir de los productos y reactivos adsorbidos y desorbidos respectivamente, en los sitios catalíticos:

$$\overline{C_m} = \overline{C_v} + \left(\overline{C_{4,6-DMDBT}}\right)_{eq} + \left(\overline{C_{H_2}}\right)_{eq} + \left(\overline{C_{3,3-DMBF}}\right)_{eq} + \left(\overline{C_{H_2S}}\right)_{eq} + \left(\overline{C_I}\right)_{eq} \quad (2.41)$$

Despejando la concentración de sitios activos vacantes ( $\overline{C_v}$ ), se tiene la siguiente ecuación, sustituyendo las concentraciones al equilibrio de todas las concentraciones.

$$\overline{C_v} = \frac{\overline{C_m}}{1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_H} + K_{3,3-DMBF,\sigma} C_{3,3-DMBF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} + K_{I,\sigma} C_I} \quad (2.42)$$

A partir de esta ecuación y de la ecuación de velocidad reacción superficial (ecuación 2.31), utilizando las concentraciones adsorbidas en el equilibrio del 4,6-DMDBT y del  $H_2$  se sustituyen para obtener la siguiente ecuación:

$$r_{RS} = k_{s,\sigma} \left[ K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} \overline{C_v} \right] \left[ \sqrt{K_{H,\sigma} C_H} \overline{C_v} \right]^2 \quad (2.43)$$

Sustituyendo la expresión para  $\overline{C_v}$ :

$$r_{RS} = \frac{k_{s,\sigma} \overline{C_m} K_{4,6-DMDBT,\sigma} \sqrt{K_{H,\sigma} C_H} C_{4,6-DMDBT}}{\left( 1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_H} + K_{3,3-DMBF,\sigma} C_{3,3-DMBF} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S} + K_{I,\sigma} C_I \right)^3} \quad (2.44)$$

Esta expresión toma en cuenta todos los aspectos cinéticos: adsorción, reacción superficial y desorción, considerando la competencia del sitio activo para el compuesto

nitrogenado. Esto se realizó solamente para los sitios de hidrogenólisis de HDS del 4,6-DMDBT, para los sitios de hidrogenación quedarían de una manera similar, como en el caso del trabajo de Vanryselberghe et al <sup>[15]</sup>. Otro aspecto importante es que también la velocidad del 3,3-DMBF fue muy pequeña en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Por último, el numero 3 en el dominador se considera que el H<sub>2</sub> se disocia y ocupa dos sitios activos, además el 4,6-DMDBT se esta adsorbiendo en un sito activo por eso este número, de acuerdo a Parijs y Froment <sup>[7]</sup>.

Para la simplificación de la ecuación 2.44, se considera que la concentración del 3,3-DMBF y del H<sub>2</sub>S es muy pequeña y debido a que el producto de constantes de adsorción por la concentración es pequeño, estos términos tienden a cero, en acuerdo con varias publicaciones <sup>[6],[9]</sup>.

$$r_{4,6-DMDBT,\sigma} = \left[ \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{4,6-DMDBT,\sigma} \sqrt{K_{H,\sigma} C_H}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_H} + K_{I,\sigma} C_I)^3} \right] C_{4,6-DMDBT} \quad (2.45)$$

La ecuación 2.45 toma en cuenta los términos de inhibición para los sitios de hidrogenólisis. La ecuación que toma en cuenta los dos sitios activos es la siguiente:

$$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT} = \left[ \begin{array}{c} \text{Hidrogenólisis} \\ \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{4,6-DMDBT,\sigma} \sqrt{K_{H,\sigma} C_H}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_H} + K_{I,\sigma} C_I)^3} \\ \text{Hidrogenación} \\ \frac{k_{4,6-DMDBT,\tau} K_{4,6-DMDBT,\tau} \sqrt{K_{H,\tau} C_H}}{(1 + K_{4,6-DMDBT,\tau} C_{4,6-DMDBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_H} + K_{I,\tau} C_I)^3} \end{array} \right] C_{4,6-DMDBT} \quad (2.46)$$

De la literatura se han propuesto varios modelos cinéticos de este tipo, para encontrar como afectan algunos inhibidores en este tipo de reacciones.

Para la determinación de las constantes involucradas en la ecuación 2.46, se requiere realizar un conjunto de experimentos, tales que permitan resolver el sistema de ecuaciones resultante de los balances de materia apropiados. Sin embargo, de acuerdo con La Vopa y Satterfield <sup>[5]</sup>, es posible considerar una expresión simplificada de la reacción de HDS del tiofeno (T), tomando en cuenta la siguiente ecuación del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H):

$$\frac{dx_A}{d\tau} = \frac{k(1-x_A)}{1+K_I p_I} = k_a(1-x_A) \quad (2.47)$$

Donde:

$x_A$  = Conversión del tiofeno

$\tau$  = Espacio tiempo (h g de cat/mol)

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

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

$K_I$  = Constante de adsorción al equilibrio ( $\text{kPa}^{-1}$ )

$p_I$  = Presión parcial del inhibidor (kPa)

La suposición que realizaron La Vopa y Satterfield <sup>[5]</sup>, fue que en la superficie catalítica se tiene un solo sitio activo con una adsorción competitiva del T y el inhibidor. Los términos de adsorción para el T y sus productos de HDS fueron despreciables de acuerdo a sus resultados experimentales, presentando un comportamiento de pseudo-primer orden con respecto a la conversión.

Si la presión parcial del inhibidor permanece constante (ecuación 2.47) indica que el comportamiento de primer orden será observado. Por lo tanto, a cada concentración del inhibidor se puede calcular la constante de velocidad aparente de pseudo-primer orden  $k_a$ , que toma en cuenta la constante de adsorción del inhibidor de su correspondiente conversión. Por lo tanto, la constante de adsorción al equilibrio se puede calcular como:

$$\frac{k}{k_a} = 1 + K_I p_I \quad (2.48)$$

Una isoterma del tipo Langmuir-Hinselwood (L-H) fue encontrada para la relación de la pérdida de actividad en HDS del T con el cambio de la presión parcial del inhibidor:

$$\theta = \frac{k - k_a}{k} = \frac{K_I}{1 + K_I} \quad (2.49)$$

Esta ecuación la dedujeron para describir la pérdida de actividad por inhibición de compuestos nitrogenados en la reacción de HDS del T. Estas simplificaciones se deben considerar con precaución y constituye una primera aproximación para describir el fenómeno de inhibición.

Por otro lado, para observar el comportamiento que sigue cada ruta (HID y DDS) en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, a partir de las velocidades iniciales de reacción de una manera similar a la encontrada por Vanrysselberghe et al <sup>[15]</sup>, se encontraron las velocidades de reacción para cada ruta:

$$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT}} = \mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, HID}} + \mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, DDS}} \quad (2.50)$$

Donde:

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT}}$  = Velocidad de desaparición total del 4,6-DMDBT.

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, HID}}$  = Velocidad de desaparición para la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT.

$\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT, HID}}$  = Velocidad de desaparición para la ruta de desulfuración directa del 4,6-DMDBT.

El análisis de estas velocidades se realizó a un rendimiento que fuera comparable y se pudiera hacer el cálculo de las velocidades de reacción iniciales, los resultados se muestran en el capítulo 4.

## CAPÍTULO 3

### 3. Resultados experimentales

En este capítulo se muestran los resultados experimentales de esta investigación. Como primer punto se presentan los resultados obtenidos para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cambiando el solvente en presencia y en ausencia del compuesto nitrogenado (quinolina, Q) (secciones 3.1 y 3.2). En la sección 3.3 se realizó una comparación de estos resultados en presencia de Q para observar la influencia del cambio del solvente. Después se continúa con el cambio de la molécula inhibidora Q y F (fluoreno) (sección 3.4), utilizando tetradecano como solvente con ambas moléculas para poder realizar una comparación (sección 3.4.1). A partir de esto se presentan ajustes a modelos empíricos (sección 3.5).

Por último se presentan resultados para las reacciones con los catalizadores sintetizados: NiW/MCM-41 y NiW/Ga-MCM-41 (sección 3.6).

#### 3.1. HDS del 4,6-DMDBT con dodecano y con catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En las siguientes secciones se abordan los resultados de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano como solvente en ausencia (sección 3.1.1) y en presencia de Q (sección 3.1.2).

##### 3.1.1. HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina

Antes de mostrar las reacciones simultáneas de HDS del 4,6-DMDBT y las reacciones en competencia con quinolina (Q), se realizó la reacción de HDS del 4,6-DMDBT para conocer la distribución de productos en ausencia de Q con dodecano como solvente, en presencia del catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la figura 3.1 se muestra la evolución de los rendimientos de los productos de HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de Q. En esta figura, a conversiones menores de 10 % es notoria la aparición de 4,6-dimetiltetrahidrobenzotiofeno (4,6-DM-th-DBT), en casi igual proporción que el metilciclohexiltolueno (MCHT) y en menor cantidad, el 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF). Al aumentar la conversión, el MCHT se vuelve el producto principal

seguido por el 3,3'-DMBF, el rendimiento hacia 4,6-DM-th-DBT decrece mientras que el rendimiento hacia 3,3'-dimetilbicyclohexil (3,3'-DMBCH) empieza a aumentar.

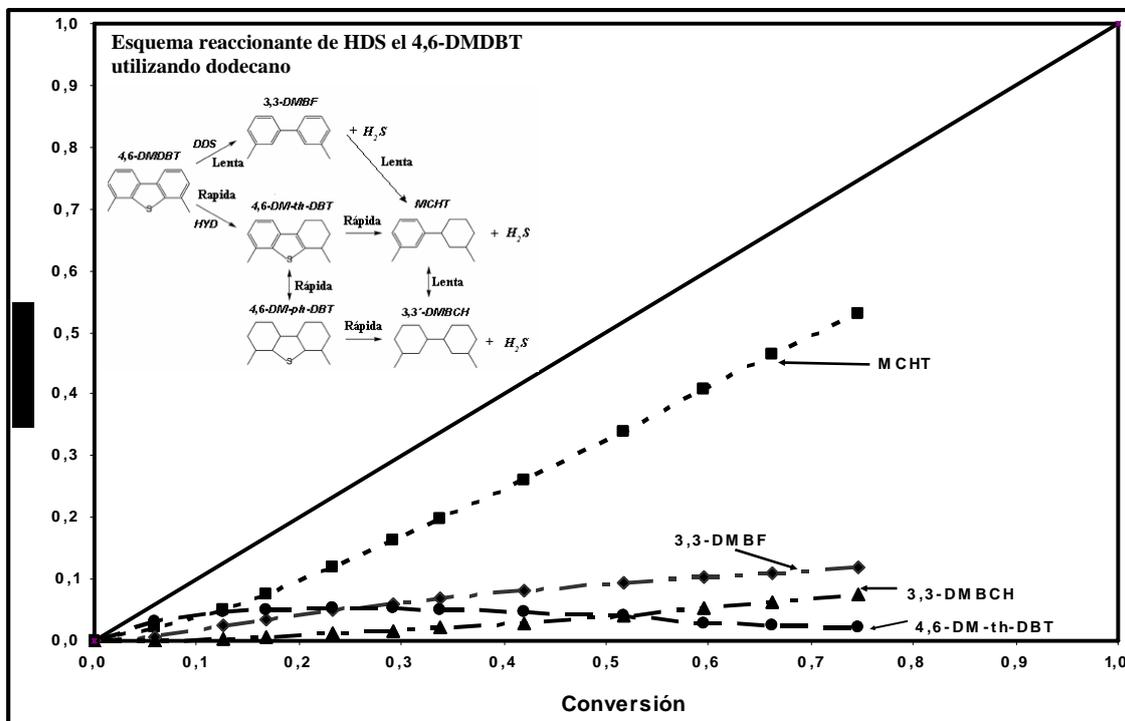


Figura 3.1.- Selectividad de HDS del 4,6-DMDBT con catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T =320 °C y P =5.5 MPa).

En general, los productos identificados para todo el dominio de conversiones corresponden a las rutas publicadas en la literatura para el esquema reaccionante de HDS del 4,6-DMDBT [6],[15],[34]. Si se analizan los rendimientos a baja conversión, es notoria la presencia del 3,3'-DMBF y del 4,6-DM-th-DBT que han sido identificados como los primeros productos de la DDS directa y de la HID, respectivamente. Al incrementarse la conversión no se observaron cambios sustanciales en el rendimiento del 3,3'DMBF, lo que puede interpretarse de dos formas: el 3,3'DMBF se transformará hacia MCHT o por otro lado; no se producirá a la misma velocidad que el 4,6-DM-th-DBT. No obstante, en la literatura coinciden en señalar que la segunda hipótesis es la más plausible, dado que el impedimento estérico afecta la ruta de DDS [3],[6],[34]. En cuanto al principal producto de la ruta de HID (4,6-DM-th-DBT) su rendimiento decrece ligeramente con la conversión y se transformara hacia MCHT o el derivado hidrogenado de este (4,6-DM-ph-DBT), lo cual es consistente con lo publicado por Egorova y Prins [34] y que fue discutido en la sección 2.5

para el experimento en ausencia de Q. Cabe señalar que el 4,6-DM-ph-DBT es poco estable y se desulfura rápidamente para producir el 3,3'-DMBCH. Finalmente, a partir de ca. 25 % de conversión aparece el 3,3'-DMBCH, que sería un producto de la reacción de hidrogenólisis del 4,6-DM-ph-DBT y de una hidrogenación lenta del MCHT.

De lo anterior, se considerará que para la ruta de HID se toma en cuenta el producto hidrogenado (4,6-DM-th-DBT), y también los productos desulfurados después de la hidrogenación (MCHT y 3,3'-DMBCH) y para la ruta de DDS solamente se toma en cuenta la producción del 3,3'-BMBF.

A continuación se muestran los cocientes de los rendimientos hacia las rutas de HID y DDS que se siguen con el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

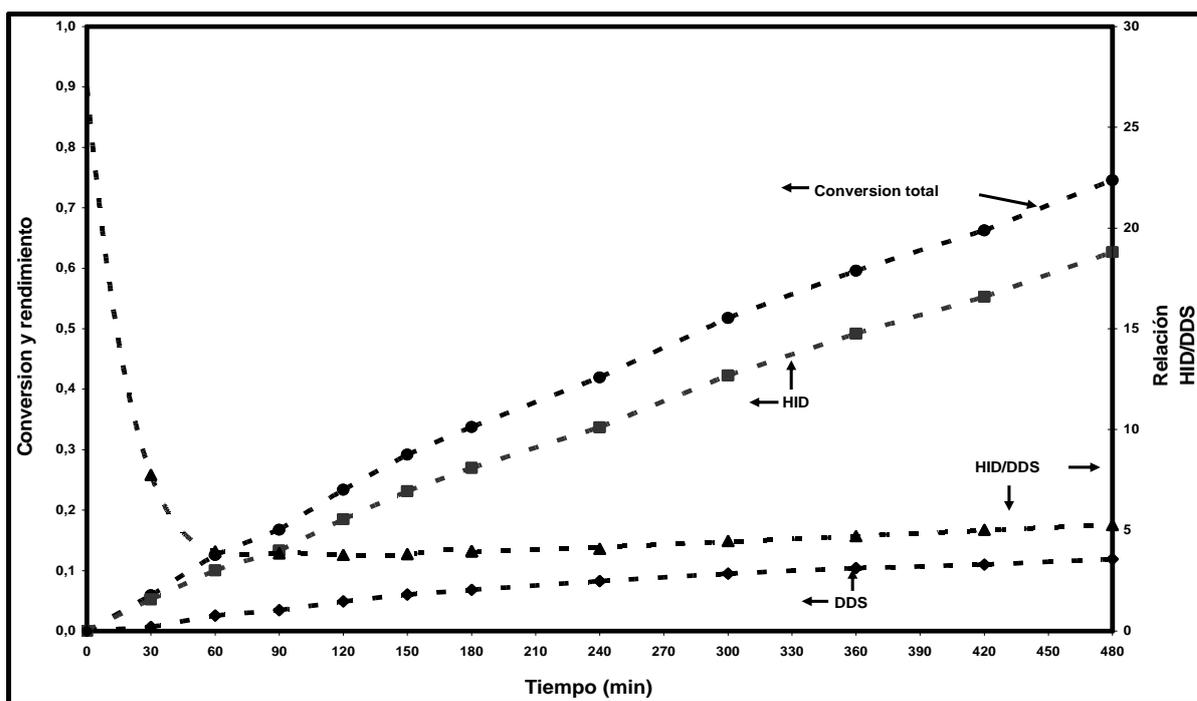


Figura 3.2.- Conversión y las rutas que sigue este catalizador para HDS del 4,6-DMDBT sin compuesto nitrogenado

En la figura 3.2 se aprecia la evolución con el tiempo de reacción de la conversión total del 4,6-DMDBT, así como el rendimiento por las rutas de HID y DDS y el cociente entre estos expresados como: HID/DDS. La conversión total aumenta cuando se incrementa el tiempo y mediante un ajuste apropiado (Sección 2.4) se encontró que corresponde a una

ecuación de velocidad de primer orden con respecto al 4,6-DMDBT y cuyos resultados se tomaran en consideración más adelante. El rendimiento hacia la ruta de HID se incrementa más rápidamente que el que sigue la ruta de DDS con respecto al tiempo. Al considerar el cociente HID/DDS, se observa que se tienen valores altos en tiempos cortos pero a tiempos mayores se obtiene un valor de 5, que al paso del tiempo se mantiene constante. Este valor es mayor al encontrado por Rabarihoela-Rakotovao et al <sup>[33]</sup>, quienes utilizaron un catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que fue de 3. Esto indica que el catalizador utilizado en este estudio posee una mayor capacidad hidrogenante que el de estos autores, alrededor de un 40% mayor. De manera análoga, este catalizador hidrogena en mayor proporción que un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado por Bataille et al <sup>[6]</sup>.

En resumen, el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue altamente selectivo hacia el producto parcialmente hidrogenado, sin azufre en su estructura (MCHT). El rendimiento hacia el único producto con S en su estructura a alta conversión fue menor al 5%. Este sólido, posee una alta capacidad hidrogenante, superior a muestras comerciales de tipo CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin fósforo (P). Por lo que se confirma el interés por estudiar sus propiedades catalíticas en mayor detalle.

### 3.1.2. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina

En esta sección se muestran los resultados de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q a varias concentraciones. En la tabla 3.1 se muestran las velocidades de reacción iniciales de desaparición del 4,6-DMDBT utilizando dodecano como solvente a diferentes concentraciones iniciales de Q expresadas en ppm de N para una concentración inicial de 400 ppm de S de 4,6-DMDBT.

**Tabla 3.1.- Velocidad de desaparición inicial del 4,6-DMDBT a 60 min., con diferentes concentraciones iniciales de N, a una concentración inicial de 400 ppm de S.**

ppm de N	Concentración de Q inicial (mmol/lit)	$\mathfrak{R}'_{4,6-DMDBT}$ (mol/lit s) x 10 <sup>7</sup> ± 10 %	$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}$ mol/(kg de cat s)*10 <sup>7</sup> ± 10 %
0	0	4.1	1429.1
25	1.7	1.4	537.5
50	3.3	1.5	629.8
150	10.4	0.6	278.9
250	16.6	0.2	72.3

En esta tabla, se permite comparar las velocidades iniciales de desaparición del 4,6-DMDBT expresados en moles transformadas de este reactante por segundo y por volumen de reactor (lt) ó por masa de catalizador (kg de catalizador) (ecuación 2.15). Así, al comparar los valores de velocidad inicial en la última columna, se observó una disminución del 62% al pasar de 0 a 25 ppm de N. Este valor aumentó 17% al incrementar a 50 ppm de N y decreció 80% nuevamente al llegar a 150 ppm de N. En el experimento con 250 ppm de N se observó una disminución muy fuerte (95%). De acuerdo a los resultados en el análisis bibliográfico, esta disminución en la velocidad de desaparición es consistente con la inhibición de los sitios activos de la reacción de HDS debido a la presencia de la Q la adsorción de esta molécula ocuparía sitios activos en el catalizador <sup>[31],[32],[61]</sup>. Sin embargo, el incremento en la velocidad al pasar de 25 a 50 ppm de N amerita considerar en detalle las rutas de reacción afectadas por este compuesto (capítulo 4). Adicionalmente, cabe mencionar que los experimentos se realizaron dos veces y en el caso de 50 ppm de N se realizaron hasta tres veces.

A partir de las distribuciones de productos para cada experimento en presencia de Q se graficaron los rendimientos hacia las rutas de HID y DDS a 10% de conversión, los resultados se muestran en la figura 3.3.

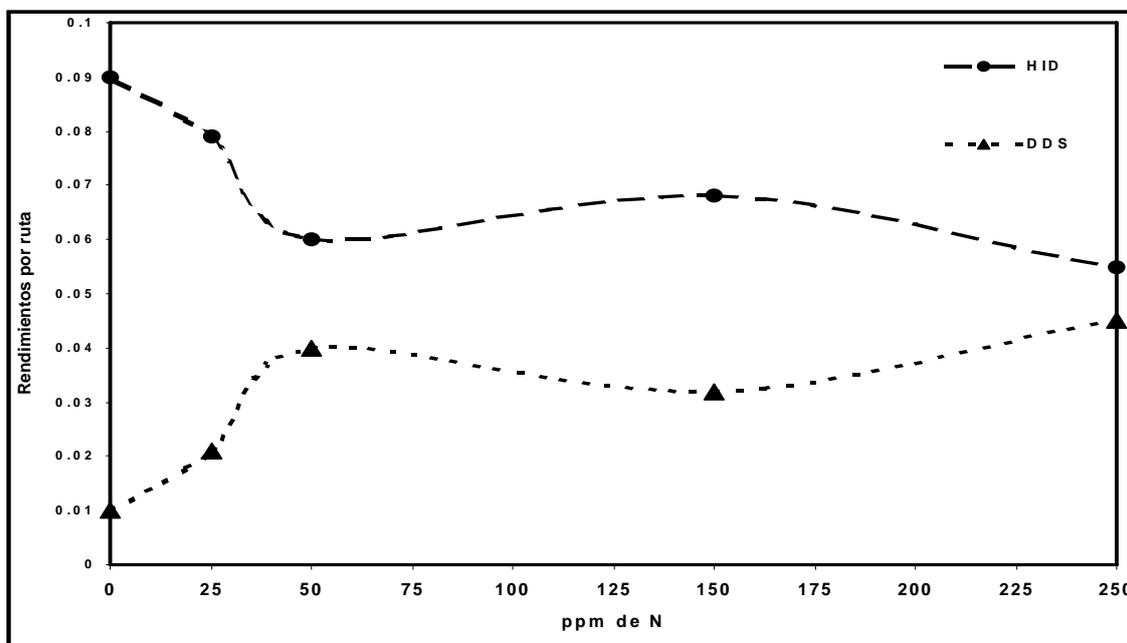


Figura 3.3.- Comparación de las rutas que se llevan a cabo en el 4,6-DMDBT al ir aumentando el contenido de N.

En la figura 3.3 se observa que en el experimento de HDS del 4,6-DMDBT sin adición de Q, el rendimiento de la ruta de HID cercano a 0.09, es 9 veces mayor que el de la ruta de DDS. Al adicionar Q en los experimentos restantes es notorio un decremento en la ruta de HID con respecto al valor obtenido sin Q. De manera general, esta tendencia en el rendimiento para la ruta de HID se ve alterada por la corrida a 50 ppm de N donde se presenta una disminución. Por otro lado, en la ruta de DDS se observa un aumento casi lineal, observando un mayor incremento mayor al tener presente 50 ppm de N.

El incremento en la ruta de DDS al comparar las corridas con 50 ppm de N puede relacionarse con el aumento en la velocidad inicial de desaparición del 4,6-DMDBT mostrado en la tabla 3.1 para esta concentración de N. De hecho, incrementos similares han sido observados en nuestro laboratorio para experimentos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de acridina <sup>[59]</sup> y de indol <sup>[60]</sup> así como en el trabajo de Rabarihoela-Rakotovao et al <sup>[33]</sup>. En este último caso, se ha planteado un efecto co-catalítico producido por la especie nitrogenada adsorbida en la ruta de desulfuración directa, como se explicó en la sección 1.1.4.1.

### **3.2. HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y con catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Antes de considerar las posibles explicaciones a las observaciones experimentales de la sección precedente, conviene tener en cuenta dos aspectos: por un lado, se ha publicado que los productos de reacción de HDN de la Q afectan la reacción de HDS <sup>[5]</sup> y por otro, el solvente empleado en dichos experimentos tiene un efecto no despreciable en la cinética de las reacciones de HDS, entre otras influencias <sup>[49],[55],[56],[64]</sup>. En esta sección se presentan los resultados de HDS en presencia de quinolina (Q) pero sustituyendo el solvente dodecano por tetradecano.

#### **3.2.1. HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de quinolina**

En la figura 3.4 se muestran los resultados de rendimientos contra conversión de HDS del 4,6-DMDBT obtenidos con tetradecano para el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa que la reacción de HDS del 4,6-DMDBT produce MCHT, 3,3'-DMBF y 4,6-DM-th-DBT. A bajas conversiones (< 10%) el principal producto es el MCHT, seguido por el 4,6-DM-th-DBT y el 3,3'-DMBF. Al aumentar la conversión, el rendimiento hacia MCHT se incrementa en mayor medida que el 3,3'-DMBF, mientras que el rendimiento

hacia 4,6-DM-th-DBT decrece ligeramente. Se observa que el MCHT es el principal producto de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. El esquema reaccionante que se siguió al utilizar tetradecano se muestra en esta misma figura, observando que en la ruta de HID solamente se obtienen los productos 4,6-DM-th-DBT seguido del MCHT, distinto a lo encontrado en la literatura <sup>[34]</sup>. Estos rendimientos difieren ligeramente de los obtenidos en presencia de dodecano, donde se produjo una menor cantidad del producto de la ruta de desulfuración directa (3,3'-DMBF).

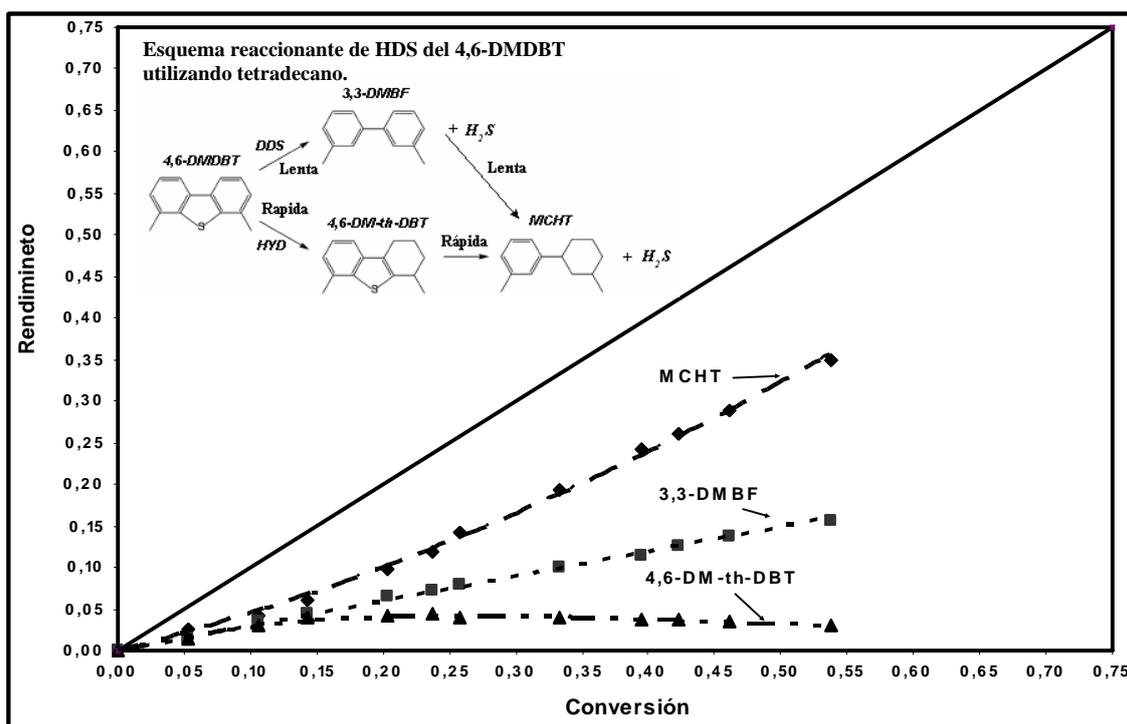


Figura 3.4.- Selectividad de la HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y catalizador comercial (T =320 °C y P =5.5 MPa)

En la figura 3.5 se muestran los resultados de la ruta que se sigue con el catalizador NiMoP/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando tetradecano en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Al igual que cuando se utilizó dodecano, se aprecia la evolución de la conversión total del 4,6-DMDBT, el rendimiento por cada ruta (HID y DDS) y su cociente HID/DDS. El rendimiento de productos hidrogenados se incrementa más que los productos que siguen la ruta de DDS con respecto al tiempo, aunque en menor proporción que en los experimentos con dodecano. Sin embargo, al considerar el cociente entre ambas rutas (HID/DDS), se obtiene un valor de 2.5 que al paso del tiempo se mantiene constante. Este valor es menor

al encontrado por Rabarihoela-Rakotovo et al <sup>[33]</sup> que fue de 3 (17% menor). Esto indica que al utilizar tetradecano la capacidad hidrogenante fue menor que al utilizar dodecano, alrededor de un 50% menor.

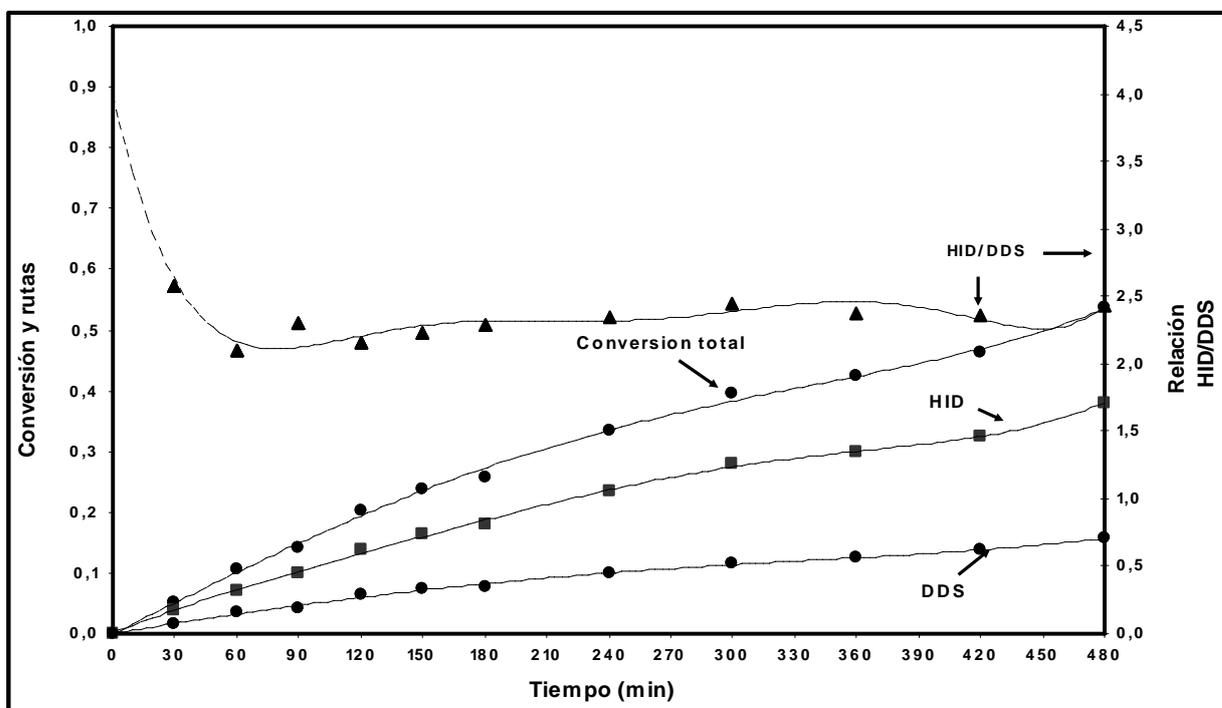


Figura 3.5.- Rutas que sigue la HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano como solvente.

Con base en lo antes mencionado, al utilizar tetradecano se cuantificaron los productos de reacción de la Q, por eso se realizó la reacción de HDN de esta molécula en ausencia del 4,6-DMDBT y observar el comportamiento al estar en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. En la siguiente sección, se muestran los resultados obtenidos para la reacción de HDN de la Q en ausencia del 4,6-DMDBT.

### 3.2.2. HDN de quinolina

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la reacción de HDN de la quinolina (Q) en ausencia del compuesto azufrado (4,6-DMDBT). En la figura 3.6 se muestra la evolución de la conversión de la Q con el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como los rendimientos hacia los diversos productos de su transformación en función del tiempo y su esquema reaccionante.

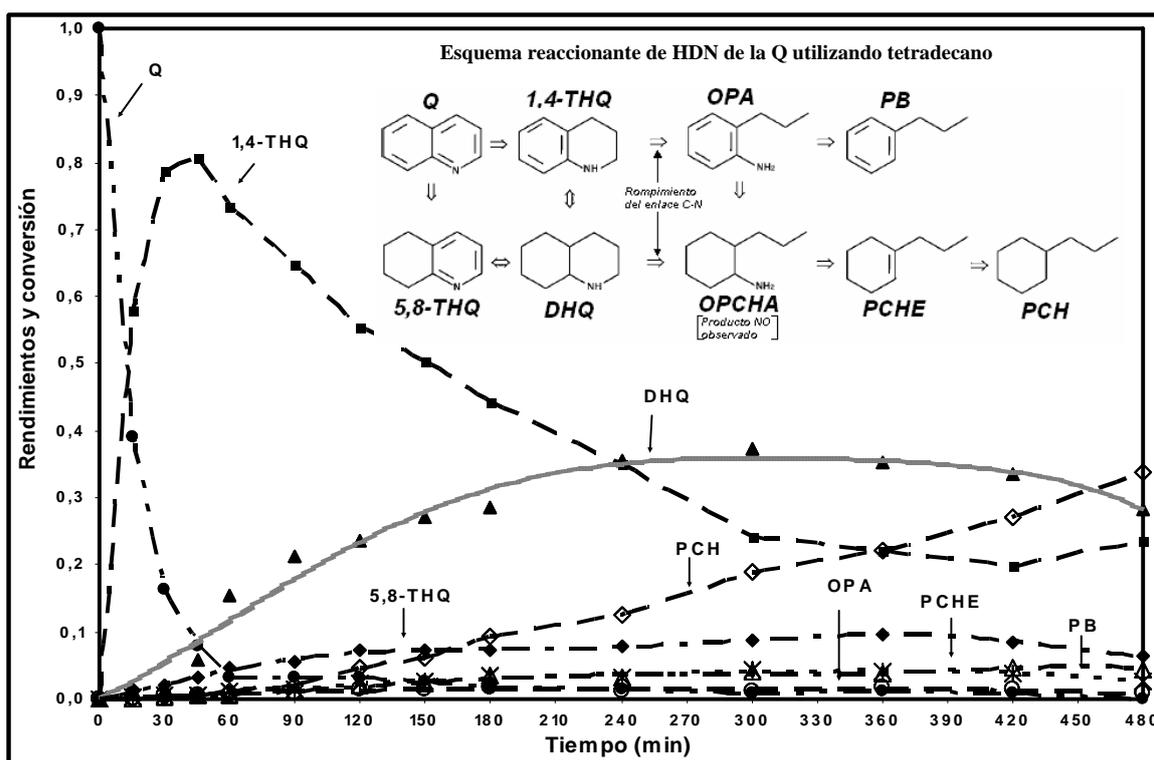


Figura 3.6.- Selectividad de HDN la Q utilizando el catalizador comercial en presencia de tetradecano (T = 320°C y P = 5.5 MPa).

A tiempos cortos (<30 min.) se observa que la Q reacciona rápidamente para producir 1,4-tetrahydroquinolina (1,4-THQ), de acuerdo con Cochet y Satterfield [21], quienes han señalado que esta reacción alcanza rápidamente el equilibrio. Después, se detecta una disminución en el rendimiento de este producto (1,4-THQ) que coincide con un aumento en el rendimiento hacia la decahydroquinolina (DHQ) que es producto de su hidrogenación. Este producto a tiempos mayores a 270 min es el principal producto. Por otro lado, a tiempos cortos también se nota un aumento en el rendimiento hacia otro producto de hidrogenación de la Q, la 5,8-tetrahydroquinolina (5,8-THQ), cuyo valor máximo fue de alrededor de 8 % y se mantuvo prácticamente constante al paso del tiempo.

La hidrogenación de la Q hacia 5,8-THQ está favorecida termodinámicamente en las condiciones de este estudio, aunque su rendimiento se ve limitado probablemente por aspectos cinéticos [23]. Estos resultados están en acuerdo con el esquema reaccionante propuesto por Kim et al [17], donde las dos rutas iniciales competitivas son reacciones de hidrogenación de la Q.

Los rendimientos hacia otros compuestos participantes en la red reaccionante de la HDN de la Q, ortopropilánilina (OPA), propilciclohexeno (PCHE) y propilbenceno (PB) fueron menores al 5% en el intervalo de tiempo de este experimento. A partir de 90 min, el rendimiento hacia propilciclohexano (PCH) se incrementa. Este es el producto desnitrogenado final en el esquema reaccionante propuesto antes. Cabe señalar que esta reacción se efectuó en ausencia del compuesto azufrado (4,6-DMDBT).

### 3.2.3. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina

En la tabla 3.2 se muestran los resultados de las velocidades de reacción iniciales para la transformación del 4,6-DMDBT utilizando tetradecano a diferentes concentraciones iniciales de Q (expresadas también en ppm de N) y una concentración inicial de 400 ppm de S de 4,6-DMDBT. En esta tabla se muestran los resultados obtenidos experimentalmente de las velocidades de reacción iniciales expresadas en mol/lit s y en mol/kg de cat s. Al comparar los valores expresados en mol/kg de cat s, es notoria una fuerte disminución cuando se pasa de 0 a 25 ppm de N (66%). Al pasar a 50 ppm de N se observa un cambio en menor magnitud en la actividad (19%), al tener 150 ppm de N hay una fuerte disminución (87%) y por último en 250 ppm de N hay una disminución mayor en la actividad (92%).

**Tabla 3.2.- Velocidades de reacción de desaparición de HDS del 4,6-DMDBT a diferentes concentraciones iniciales de N y a una concentración inicial de 400 ppm de S.**

ppm de N	Concentración de Q inicial(mmol/lit)	$\mathfrak{R}'_{4,6-DMDBT}$ (mol/lit s) x $10^7 \pm 10 \%$	$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}$ mol/(kg de cat s)* $10^7 \pm 10 \%$
0	0	3.1	1351.6
25	1.5	1.1	457.4
50	2.9	0.8	369.1
150	8.9	0.4	173.6
250	14.8	0.3	107.9

En contraste con los experimentos cuando se utilizó dodecano, con tetradecano no se detectó ningún aumento en la actividad, por lo que no se podría considerar que el cambio de solvente afecte no solo la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, sino también las reacciones en competencia. El efecto del solvente ha sido estudiado a profundidad en la literatura, como se explicó en la sección 2.8. Cabe señalar que el aumento en la actividad para los experimentos donde se utiliza 50 ppm de N en presencia de dodecano, no fue detectado en este caso y este hecho apunta hacia otras posibles explicaciones aún no propuestas en la literatura o bien, hacia un estudio más profundo de las reacciones involucradas en la reacción de HDN de la Q y en la HDS del 4,6-DMDBT. Este último aspecto, se le puede atribuir a la complejidad del análisis simultáneo de los productos de las reacciones de HDS y HDN, como lo muestran los trabajos la mayoría de los trabajos citados en esta tesis <sup>[29],[31],[32],[33]</sup>. Por consiguiente, se decidió prestar mayor atención a los productos de la reacción de HDN de la Q.

A partir de los rendimientos de productos para cada experimento en presencia de Q con tetradecano se graficaron los valores correspondientes a las rutas de HID y DDS a 11 % de conversión (figura 3.7). Como en el caso anterior, para la ruta de HID son: 4,6-DM-th-DBT y MCHT y para la ruta de DDS solamente el 3,3'-BMBF.

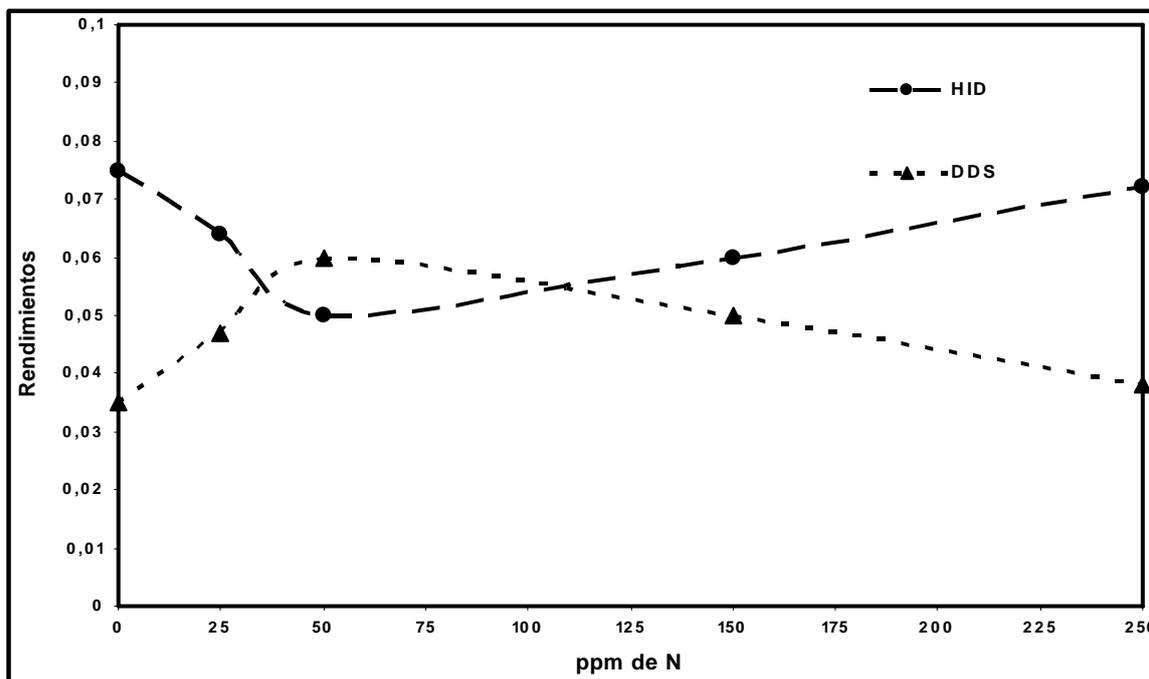


Figura 3.7.- Comparación de los rendimientos de las rutas que se llevan a cabo en el 4,6-DMDBT con diferentes concentraciones de N y tetradecano.

El comportamiento de los rendimientos para cada una de las rutas de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en función de la concentración inicial de la Q utilizando tetradecano, es esencialmente diferente al encontrado para los experimentos con dodecano. En primer término, el rendimiento hacia la ruta de DDS sin compuesto nitrogenado utilizando tetradecano es 71% mayor que utilizando dodecano. Cuando se incrementa la concentración inicial de Q de 25 a 50 ppm de N, la ruta de DDS aumenta, con la consecuente disminución de la ruta de HID. Finalmente, para concentraciones de 150 y 250 ppm de N se tiene una disminución en la ruta de DDS y en un aumento en la ruta de HID.

De lo anterior, se pone en evidencia el efecto del solvente en la inhibición causada por las moléculas nitrogenadas sobre los sitios activos para la reacción de HDS. Resulta difícil asociar los sitios específicos de esta reacción, por ejemplo sitios para la hidrogenación o hidrogenólisis del enlace C-S, con la inhibición. Esto difiere de las propuestas en la literatura donde se ha tenido la tendencia a sobre simplificar el problema <sup>[31],[32]</sup>. De este trabajo, resulta que se requiere una mayor investigación para aportar una explicación que considere estos fenómenos.

Al realizar la reacción en competencia de HDS del 4,6-DMDBT con 25 ppm de N con Q y cuantificar sus productos, se realizó una comparación de sus productos cuando solamente se tuvo la reacción de HDN sin S. En primer lugar se muestran los resultados de la reacción de HDN de la Q a una concentración inicial de N de 25 ppm en presencia de 4,6-DMDBT (figura 3.8). Se observa la disminución de la Q así como de los rendimientos hacia sus productos en función del tiempo en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT (400 ppm de S iniciales).

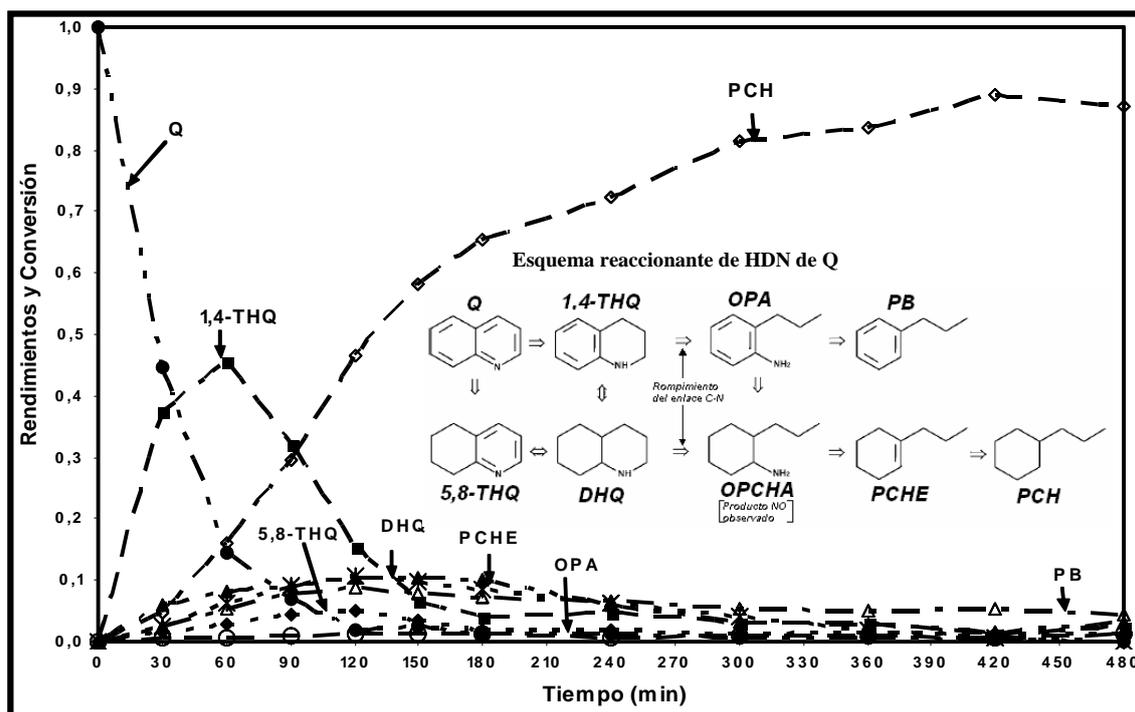


Figura 3.8.- HDN de la Q (25 ppm de N) en competencia con HDS del 4,6-DMDBT (400 ppm de S) (T =320°C y P = 5.5 MPa).

En cuanto a los rendimientos de la Q, en la figura 3.8 se muestra su evolución contra el tiempo. En esta figura, a tiempos cortos (< 60 min) se observa la desaparición de Q para producir 1,4-THQ, mientras que los otros productos aparecen en cantidades menores (DHQ, 5,8-THQ y PCHE). A medida que transcurre el tiempo, es notoria la disminución del 1,4-THQ cuyo rendimiento máximo no supera el valor de 0.5. Este valor es sensiblemente inferior al observado en el experimento de HDN sin el compuesto azufrado (40 % menor). Otra diferencia importante con respecto a este experimento radica en la producción de propilciclohexano (PCH) en lugar de la producción de la DHQ. Este compuesto se produce desde tiempos relativamente cortos –comienza a producirse desde

los 60 min-, lo que sugiere que las etapas previas a su producción, las reacciones de las especies adsorbidas son muy rápidas, en comparación con las velocidades de desorción. La disminución en la producción de la 1,4-THQ así como su producto de la hidrogenación la DHQ, se puede atribuir a un efecto de competencia de las moléculas azufradas por algún tipo de sitios activos. Además las especies 1,4-THQ y DHQ, con carácter más básico que la Q, podrían adsorberse fuertemente en los sitios activos disponibles para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Al tener una cantidad significativa de H<sub>2</sub>S producido in-situ por la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se ve favorecida la ruta de hidrogenólisis (ruptura del enlace C-N), disminuyendo la producción de productos hidrogenados en la HDN de la Q como se observa en la figura 3.8, esto de acuerdo a lo publicado por Satterfield y Gütelkin <sup>[23]</sup>, y también por la revisión realizada por Prins <sup>[24]</sup>. Este último autor encontró que al adicionar H<sub>2</sub>S hay una reacción que ocurre entre el átomo de N unido a un anillo aromático y el átomo de S, para realizar el rompimiento del enlace C-S que es más fácil de realizar que el enlace C-N (sección 1.1.2.1).

Con base en lo anterior, nos propusimos estudiar la influencia de la 1,4-THQ y la DHQ a una concentración inicial de 25 ppm de N, donde son notorios los efectos inhibitorios sobre la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, estos resultados se muestran en la siguiente sección.

#### **3.2.4. HDS del 4,6-DMDBT con principales productos de la HDN de la quinolina**

En esta sección se muestran los resultados de las reacciones de HDS en presencia de los principales productos de la hidrogenación de la Q (1,4-THQ y DHQ) a una concentración inicial de 25 ppm de N. A continuación se muestran los rendimientos para la reacción de HDN de la 1,4-THQ 25 ppm de N iniciales en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT a una concentración de 400 ppm de S (figura 3.9).

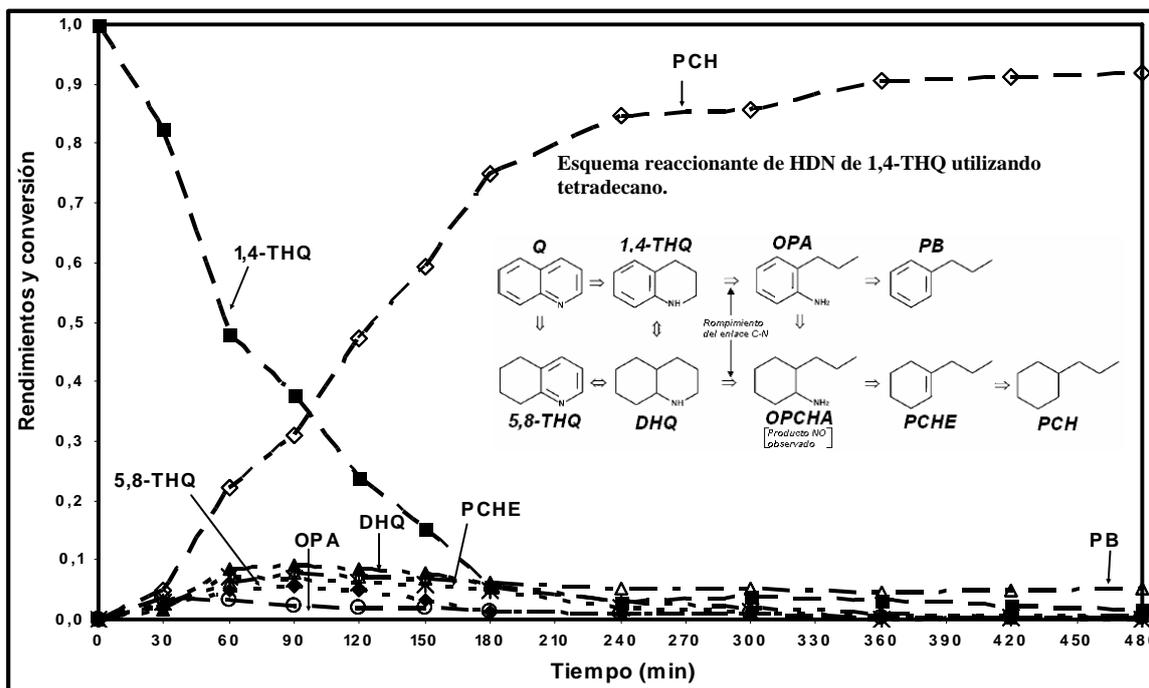


Figura 3.9.- HDN del principal producto de la HDN de la Q el 1,4-THQ en competencia con la HDS del 4,6-DMDBT (T= 320°C y P= 5.5 MPa).

La figura 3.9 muestra la disminución de la 1,4-THQ cuya desaparición total ocurre a ca. 210 min. No se detectó la formación de Q, por lo que se supone que la reacción de 1,4-THQ a Q no ocurre. En cuanto a la evolución de los rendimientos hacia productos en función del tiempo se encuentra la mayoría de los productos, 5,8-THQ, DHQ, PB, OPA y PCHE no alcanzan rendimientos mayores al 10%. Sin embargo, desde tiempos cortos (30 min) se detectó el PCH, cuyo rendimiento aumenta con el tiempo alcanzando casi el 100% de este al final del experimento. En general, es difícil concluir en relación con el esquema reaccionante aunque es posible considerar que las rutas señaladas en este último se llevarán a cabo. Por otro lado, el efecto de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT sobre la reacción de HDN de la Q y sus principales productos a una concentración de 25 ppm de N, se confirma que la ruta de hidrogenación de la 1,4-THQ se ve disminuida mientras que la hidrogenólisis del enlace C-N se favorece <sup>[23],[24]</sup>.

Finalmente, se confirma el efecto observado en la reacción de Q en presencia del 4,6-DMDBT, que el PCH se obtiene a tiempos muy cortos. Esto apunta hacia reacciones rápidas de las especies nitrogenadas adsorbidas en comparación con la velocidad de desorción de estas. Esto sería consistente con los bajos rendimientos observados para estas

especies, principalmente en el caso de la OPA o inclusive con la DHQ y la misma 1,4-THQ, cuya basicidad en este tipo de catalizadores origina una adsorción fuerte en la superficie catalítica.

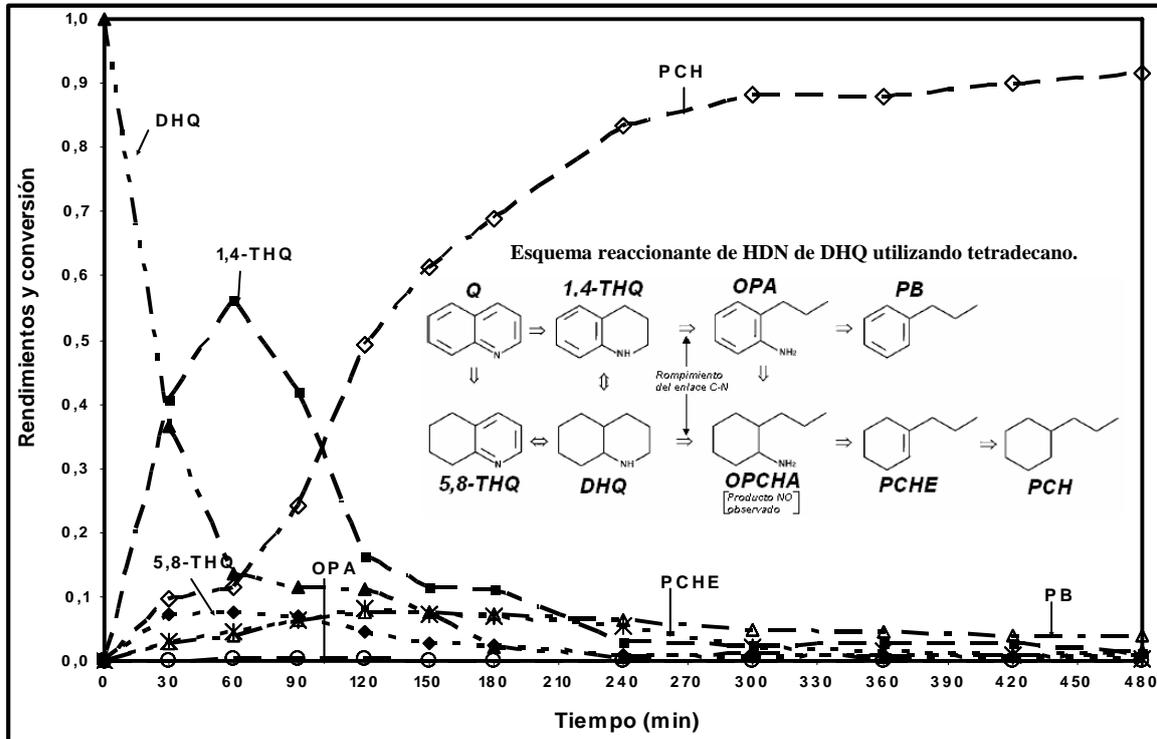


Figura 3.10.- HDN de la DHQ a 25 ppm de N en competencia con la HDS del 4,6-DMDBT (T =320 °C y P =5.5 MPa).

En la figura 3.10 se muestran los resultados de la reacción de HDN de la DHQ (25 ppm de N iniciales) en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT (400 ppm de S iniciales). En este caso es notoria la presencia de un máximo (60%) en la formación de la 1,4-THQ, aunque alcanza un valor de 10 % mayor que en el experimento con Q (figura 3.8). Esto indica que la DHQ se deshidrogenará siguiendo la reacción reversible encontrada por Cochet y Satterfield <sup>[21]</sup>. Así mismo, la DHQ produce reversiblemente la 5,8-THQ cuyo rendimiento es apreciable a tiempos cortos. Los rendimientos hacia la OPA, PCHE y PB no superan el 10 % al igual que en los experimentos con Q y 1,4-THQ. De manera análoga a lo observado en estos experimentos el rendimiento hacia el PCH es perceptible desde tiempos cortos y después aumenta hasta alcanzar un 90 % de conversión. Antes de analizar estos resultados conviene plantear los resultados de velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT.

En la tabla 3.3 se realizó una comparación de las velocidades de reacción de desaparición del 4,6-DMDBT con Q y sus principales productos de la hidrogenación (1,4-THQ y DHQ). Se observa que los valores para las velocidades iniciales son cercanos. Así, la velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT utilizando DHQ es 14% mayor que con el experimento con Q, mientras que en el caso de la 1,4-THQ se obtuvo un 19% mayor que con Q. La cercanía de estos valores podría indicar que la 1,4-THQ y la DHQ influirán en la disminución de la velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT.

**Tabla 3.3.- Velocidades de desaparición de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q, 1,4-THQ y DHQ (25 ppm de N inicial) expresadas en mol/kg de cat s y una concentración inicial de 400 ppm de S.**

ppm de N	Molécula nitrogenada	Concentración del compuesto inhibidor inicial (mmol/l)	$R_{4,6-DMDBT}$ mol/(kg de cat s)* $10^7 \pm 10\%$
25	Q	1.5	457.4
25	DHQ	1.5	519.9
25	1,4-THQ	1.5	545.5

Con el objeto de intentar explicar los efectos de las especies adsorbidas derivadas de la Q en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, conviene considerar el esquema reaccionante de la HDN de la Q, incluyendo las etapas de adsorción y desorción, además de las correspondientes a las reacciones de especies adsorbidas con hidrógeno (H<sub>2</sub>).

Con base en los experimentos realizados en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q y sus principales productos de la hidrogenación (1,4-THQ y DHQ) a una misma concentración inicial de 25 ppm N, se realizó un análisis de las especies adsorbidas y cómo influirían en la superficie catalítica (figura 3.11). Tratando de explicar la adsorción fuerte o débil de dichas especies en la superficie catalítica. A continuación se describirá este esquema.

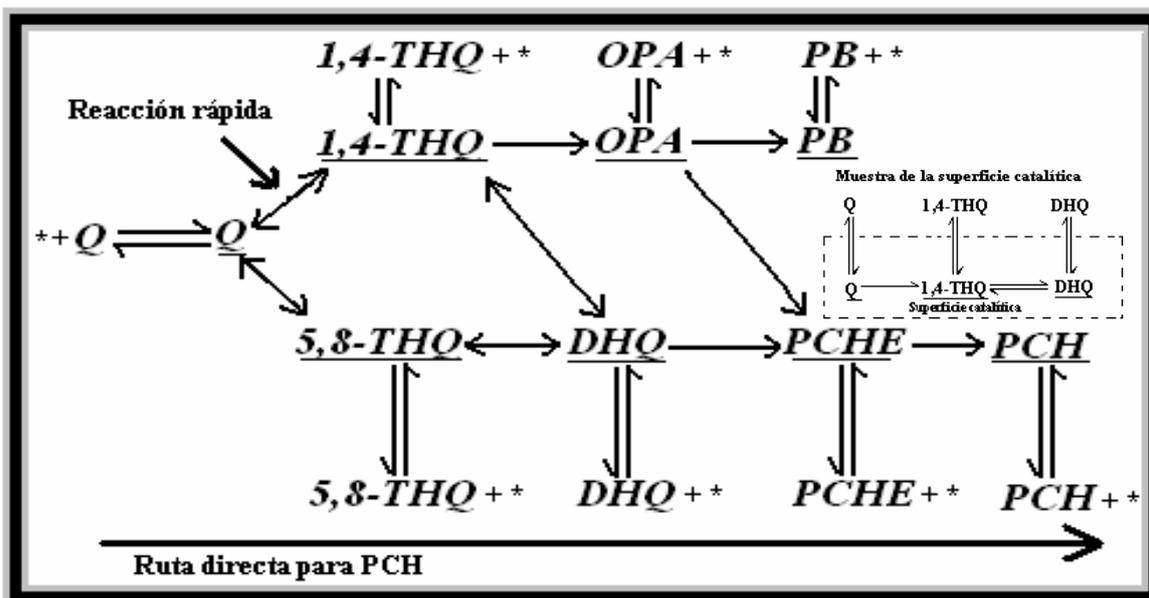


Figura 3.11.- Esquema propuesto para el mecanismo de la HDN con especies adsorbidas.

En esta figura se muestra el esquema donde se describen las especies adsorbidas del esquema reaccionante de la HDN de la Q en la superficie catalítica. Las moléculas que están subrayadas son las especies adsorbidas y el asterisco (\*) representa el sitio activo vacío. Se esquematiza la superficie catalítica para hacer más claro las especies adsorbidas, desorbidas y las reacciones superficiales. En este esquema la Q se adsorbe y reacciona para producir la 1,4-THQ y la 5,8-THQ adsorbidas, estas moléculas adsorbidas pueden desorberse o reaccionar para dar OPA y DHQ respectivamente, continuando a partir de este esquema reaccionante, y así se continua con las demás reacciones.

El análisis anterior, se realizó para observar el comportamiento de la reacción de HDN de la Q en presencia del 4,6-DMDBT. La mayor diferencia encontrada en esta reacción, fue la disminución de los principales productos de la Q (1,4-THQ y DHQ) al estar en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT a una concentración de 25 ppm de N iniciales.

El comportamiento de la reacción de HDN de la Q en ausencia de S, con los principales productos 1,4-THQ y DHQ, que se produjeron en grandes cantidades (80% y 40% respectivamente), disminuyeron su producción cuando se tuvieron en competencia -a una concentración inicial de 25 ppm de N- en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. A partir de este esquema de reacción, estos productos se adsorben fuertemente y pueden reaccionar

para producir sus respectivos productos (figura 3.8). Una posible teoría que se tiene al respecto es que la 1,4-THQ y la DHQ son las especies más básicas del esquema reaccionante de la Q <sup>[23]</sup>. Con base en esto y al tener una cantidad considerable de H<sub>2</sub>S in situ de la reacción del 4,6-DMDBT, la superficie catalítica es más ácida, y estas especies se pueden adsorber más fuertemente en la superficie catalítica, además que se favorece la hidrogenólisis <sup>[23]</sup>, de acuerdo al esquema reaccionante para la ortopropilnilina (OPA) propuesto por Berger et al <sup>[62]</sup>. En consecuencia, se realizaron las reacciones en competencia a la concentración en donde la actividad disminuyó considerablemente -25 ppm de N inicial- y así observar que moléculas afectan la actividad catalítica de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Tomando en cuenta la inhibición en la actividad del 4,6-DMDBT al utilizar DHQ como molécula inhibidora (tabla 3.3) fue similar al utilizar la Q. En la figura 3.11, se esquematiza la ruta directa para obtener el PCH, por que no se están desorbiendo fácilmente los productos intermediarios y solamente están reaccionando en la superficie catalítica.

### 3.3. Comparación y análisis de los dos solventes en presencia de quinolina

Se realizó una comparación de los resultados obtenidos de las velocidades de reacción iniciales con dodecano y tetradecano, observando un valor menor en un 6% al utilizar tetradecano, figuras 3.1 y 3.4. Este efecto se le puede atribuir a la competencia en la adsorción de los sitios activos disponibles para el 4,6-DMDBT. Una posible teoría es que entre más larga sea la cadena de carbonos y mayor peso molecular (tetradecano), más sitios activos puede estar ocupando <sup>[56]</sup>, esta teoría es la que más se está de acuerdo en la presente investigación. Otra posible teoría que se tiene al respecto es que algún intermediario del 4,6-DMDBT sea más estable al utilizar tetradecano y no se este desorbiendo como cuando se utilizó dodecano, según Schulz et al <sup>[57]</sup>. En la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos de esta disminución en la actividad catalítica con ambos solventes.

Tabla 3.4.- Constantes de velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT sin compuesto nitrogenado a una concentración inicial de 400 ppm de S.

Solvente	Concentración de S (400 ppm de S) 4,6-DMDBT	$\mathfrak{R}'_{4,6-DMDBT}$ (mol/lit s) x 10 <sup>7</sup> ± 10 %	$\mathfrak{R}_{4,6-DMDBT}$ mol/(kg de cat s)*10 <sup>7</sup> ± 10 %
Dodecano	400	4.1	1429.1
Tetradecano	400	3.1	1351.5

A continuación se muestran los resultados de las comparaciones que se realizaron al utilizar los dos solventes (dodecano y tetradecano); actividad catalítica (figura 3.12); selectividad del 4,6-DMDBT con ambos solventes en ausencia de Q (figura. 3.13) y por último; observando el comportamiento del factor de inhibición total (ecuación 2.16) al ir adicionando Q con ambos solventes (figura 3.14).

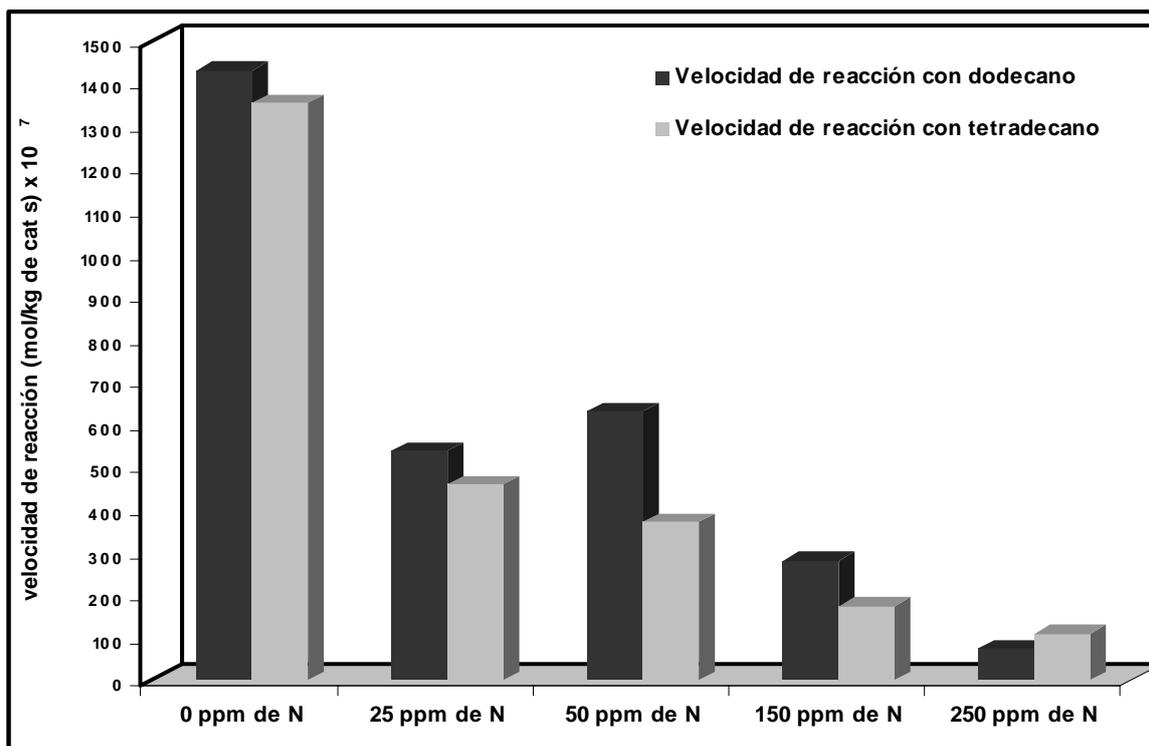


Figura 3.12.- Comparación de las velocidades de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT con los dos solventes en función de las ppm de N.

En la figura 3.12 se observan los resultados de las velocidades de reacción iniciales de la HDS del 4,6-DMDBT con los dos solventes. La actividad con tetradecano fue en un 6% menor en ausencia de N. Al tener presente 25 ppm de N la actividad en los experimentos disminuyó en la misma medida, mientras que con 50 ppm de N hubo un aumento en la actividad utilizando dodecano (5%). Al tener 150 ppm de N la disminución permaneció casi constante con ambos solventes. Por último, cuando se tuvo 250 ppm de N hubo una fuerte disminución al utilizar dodecano, esto pudo ser debido a que al utilizar este solvente la ruta de HID fue la ruta preferencial, por lo que a concentraciones altas los sitios catalíticos disponibles para la ruta de HID son ocupados por la Q y sus productos.

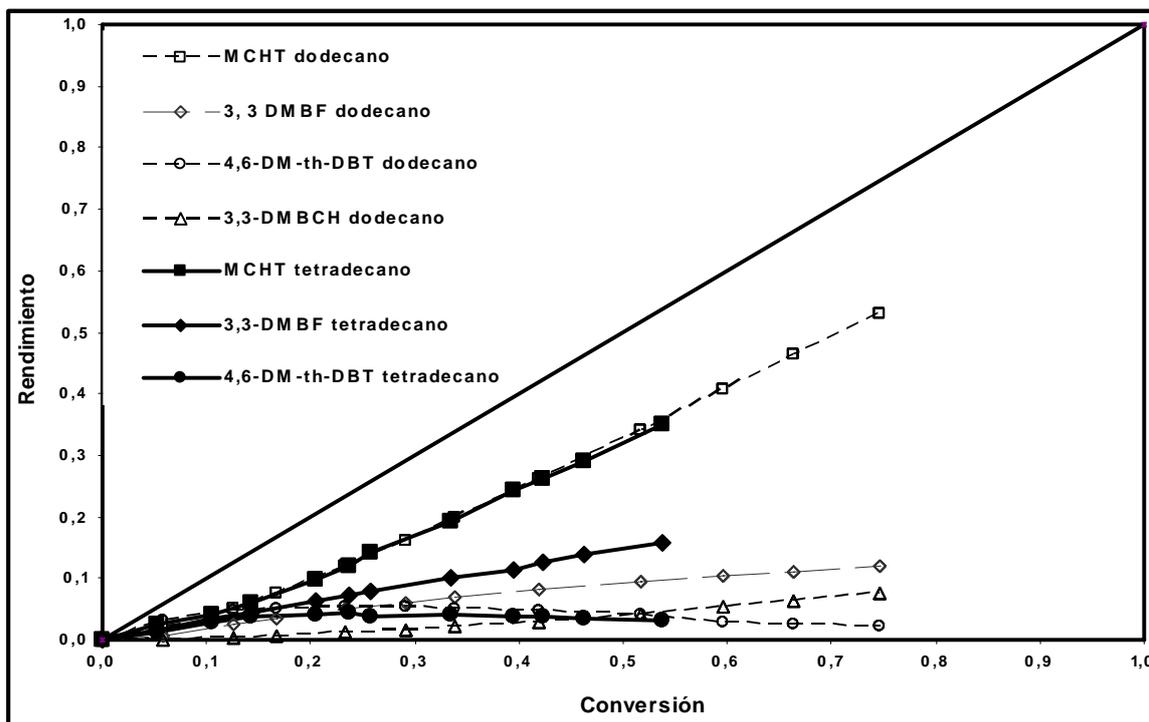


Figura 3.13.- Comparación de resultados de la HDS del 4,6-DMDBT obtenidos con el catalizador comercial NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con ambos solventes.

En esta figura se observan los resultados de los rendimientos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en función de la conversión en presencia de los dos solventes. Como ya se mostró antes, hay una disminución en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando tetradecano como solvente, esto a partir de la velocidad de reacción inicial (tabla 3.4). En la figura 3.13 el cambio que se tuvo al comparar ambos solventes fue que la conversión fue menor con tetradecano. Otro aspecto importante fue que al utilizar tetradecano la producción del 3,3-DMBF -en consecuencia la ruta de DDS- se vio favorecida en un 10%, y la ruta de HID disminuyó su producción.

A partir del capítulo anterior se mostró la definición del coeficiente de inhibición total (ecuación 2.16), por lo tanto, en la siguiente figura se muestra la comparación del factor de inhibición con los dos solventes utilizados en HDS del 4,6-DMDBT en competencia con la HDN de la Q.

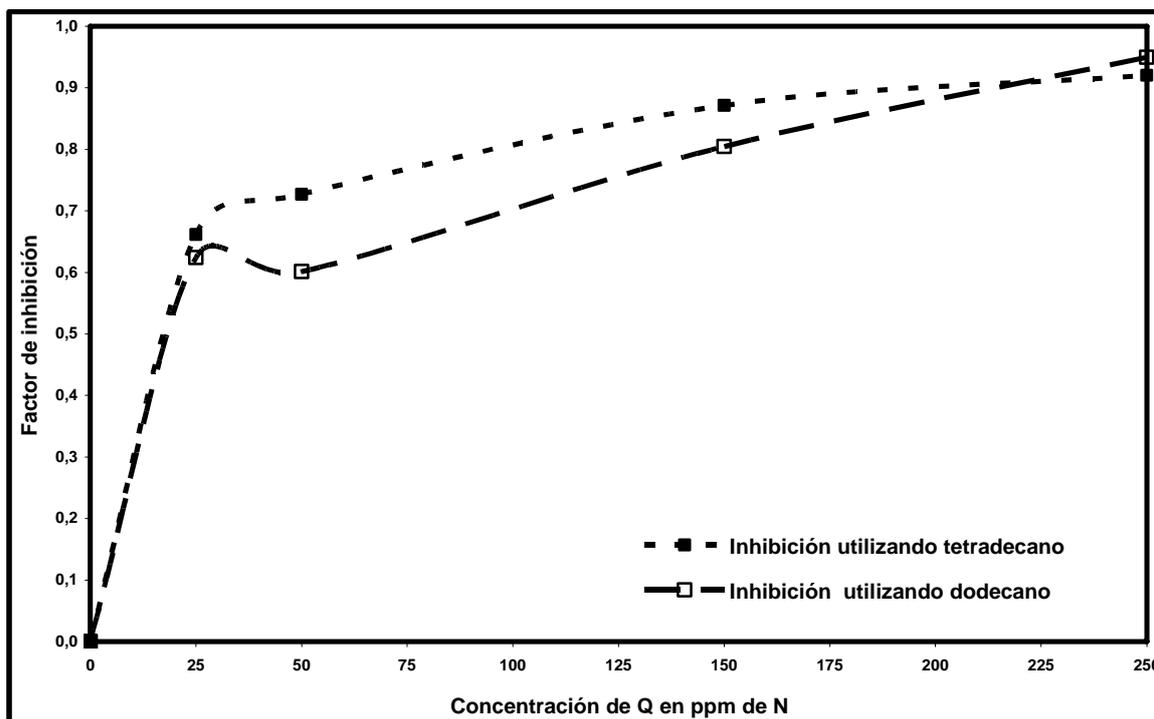


Figura 3.14.- Comparación del factor de inhibición de la HDS del 4,6-DMDBT utilizando ambos solventes (tetradecano y dodecano).

Al utilizar tetradecano, el factor de inhibición aumentó alcanzando un valor de 0.65 al agregar 25 ppm de N, seguido de pequeños incrementos al aumentar la concentración inicial de este compuesto, ya que se obtuvo un valor de 0.90 para la más alta concentración. El cambio de solvente, a dodecano produjo una modificación en el comportamiento del factor de inhibición por la presencia de N, de tal forma, hubo una menor inhibición al agregar 50 ppm de N un aumento en la actividad, que como ya se ha explicado antes, una posible teoría es que se le puede atribuir a un efecto co-catalítico de la HDN de la Q. En general, a bajas concentraciones el efecto inhibitorio fue menor con dodecano que en el caso de los experimentos con tetradecano, pero a la concentración de 250 ppm de N el efecto de inhibición fue mayor al utilizar dodecano.

De los resultados mostrados en las secciones anteriores y tomando en cuenta el aspecto cinético se observa que con tetradecano hay una mayor competitividad en los sitios activos para que se lleve a cabo la reacción, de acuerdo con Guevara et al <sup>[56]</sup> quienes explican que la adsorción competitiva es más severa cuando el peso molecular del solvente es grande, por lo que con tetradecano la actividad disminuyó en comparación con el

dodecano, debido a que con este solvente se presenta una actividad más hidrogenante que con tetradecano.

### 3.4. Efecto del cambio del inhibidor con tetradecano en la HDS del 4,6-DMDBT

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al utilizar una molécula aromática (fluoreno), esta molécula tiene una estructura geométrica similar a la del 4,6-DMDBT, con la excepción de que no tiene los grupos metilo y el átomo de S, por lo que se realizaron reacciones en competencia <sup>[29]</sup>.

En la figura 3.15 se muestran los rendimientos de la reacción de HDA del fluoreno (F) en función de la conversión utilizando el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las condiciones de operación (presión y temperatura) son iguales a las de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Se observa que el perhidrofluoreno (PyF) es el principal producto en todo el dominio de conversión, mientras que el hexahidrofluoreno (HHF) se obtuvo en muy pequeñas cantidades.

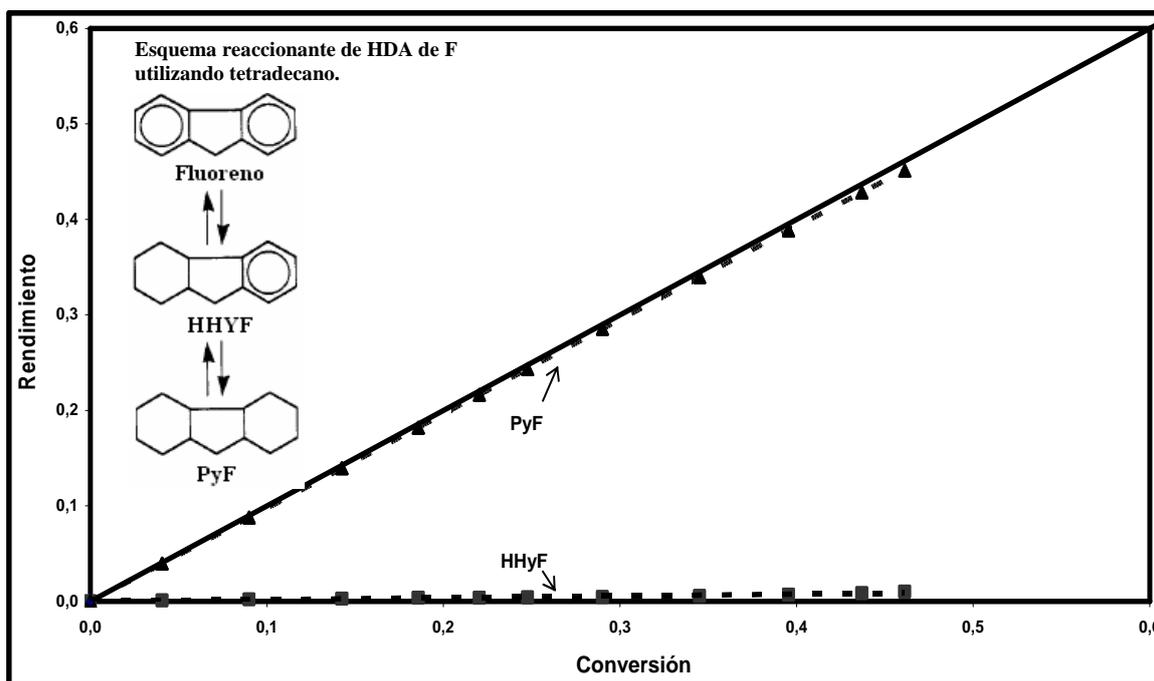


Figura 3.15.- Distribución de productos de la HDA del F con una concentración de 14.80 mmol/lit (T =320 °C y P =5.5 MPa).

Por su parte, los resultados de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con diferentes concentraciones del compuesto aromático se muestran en la tabla 3.5. Las concentraciones

son similares a las utilizadas con Q, esto se realizó para hacer una comparación de estas moléculas. Las unidades están dadas en mol/ (lt s) y en mol/ (kg de cat s). Se observa que cuando se pasa de 0 a 1.59 mmol/lt hay una pequeña disminución (2%), al tener 3.06 mmol/lt se sigue que la disminución en la actividad (14%), al tener 9.09 mmol/lt hay una disminución (38%) y por último en la concentración máxima hay una fuerte disminución en la actividad (70%). Al realizar una comparación con la literatura, en el trabajo realizado por Koltai et <sup>[29]</sup> quienes utilizaron un catalizador del tipo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observaron que al tener una pequeña concentración (1.52 mmol/lt), la actividad disminuyó un 85%, en el presente trabajo esta disminución no fue tan grande (14 %), esto se le puede atribuir a el catalizador utilizado en este trabajo, del tipo NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 3.5.- Velocidades de reacción de desaparición del 4,6-DMDBT con diferentes concentraciones iniciales de F a una concentración inicial de 400 ppm de S.**

Concentración de F inicial (mmol/lt)	$R_{4,6-DMDBT}$ (mol/lt s) x $10^7 \pm 10 \%$	$R_{4,6-DMDBT}$ mol/(kg de cat s)* $10^7 \pm 10 \%$
0,00	3,1	1351,6
1,6	3,2	1321,3
3,1	4,6	1160,0
9,1	1,9	837,5
14,8	0,9	399,5

A partir de las distribuciones de productos para cada experimento en presencia del fluoreno (F), se graficaron los rendimientos hacia las rutas de HID y DDS a un 15% de conversión (figura 3.16).

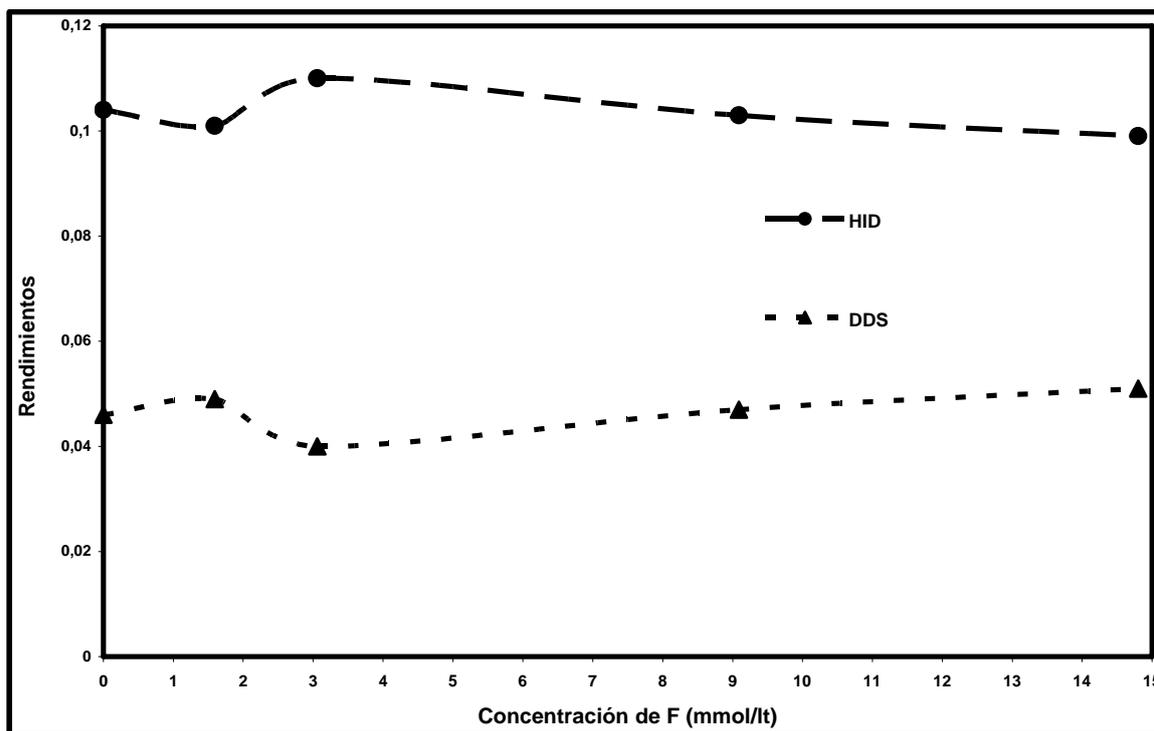


Figura 3.16.- Rutas que sigue la HDS del 4,6-DMDBT con F como molécula inhibidora a diferentes concentraciones.

Se puede observar que la ruta de HID predomina (0.0105) en todo el dominio de concentraciones de F, lo raro que paso fue que al tener 3.06 mmol se presentó un aumento para después permanecer casi constante. Por otro lado, la ruta de DDS se mantuvo casi constante en 0.045. En la ruta de DDS se presentó una disminución al tener presente 3.09 mmol/l y al incrementar el F se mantuvo casi constante. Con base en los datos mostrados se tiene una posible teoría, en los sitios disponibles para las rutas de HID y DDS no importa que haya una alta concentración de F, ya que los sitios activos se ocupan de una misma manera en ambas rutas.

### 3.4.1. Comparación de los dos compuestos inhibidores

En primer lugar se comparan los resultados de las velocidades de reacción iniciales, al cambiar el compuesto inhibidor, mostrados los resultados en la figura 3.17 comparando en concentración del F y la Q.

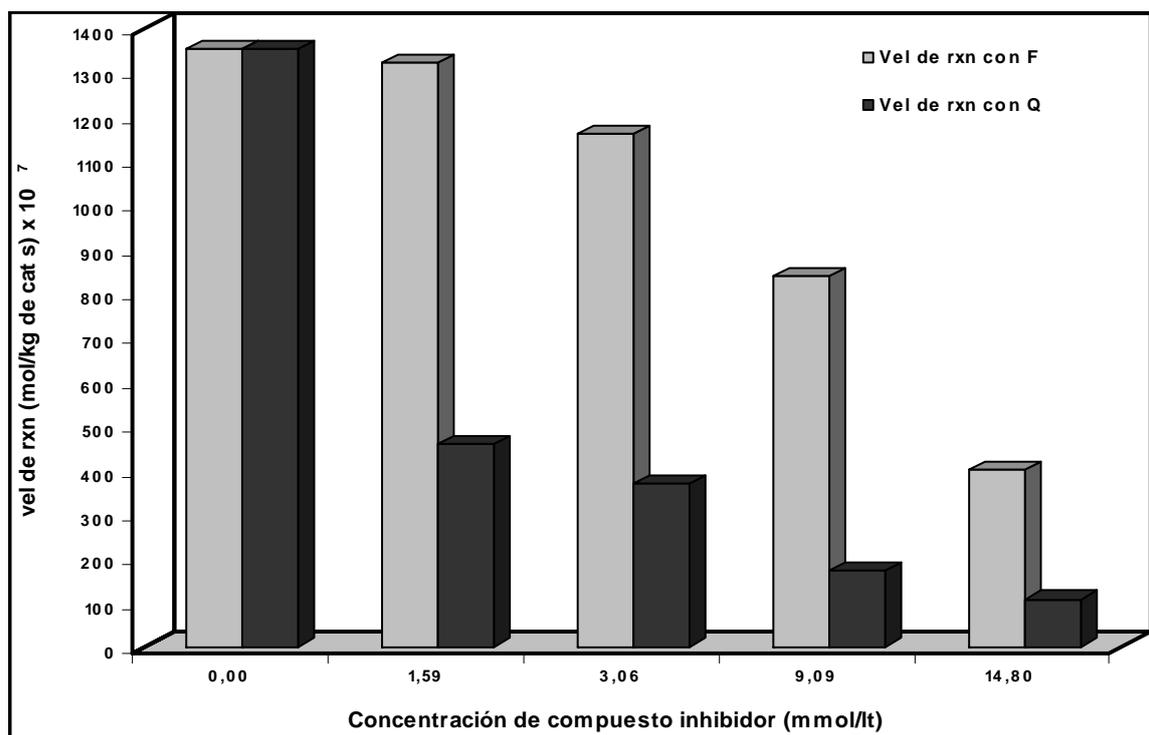


Figura 3.17.- Comparación de los dos compuestos inhibidores de velocidades de reacción iniciales del 4,6-DMDBT a diferentes concentraciones iniciales de los compuestos inhibidores (F ó Q).

Se observa que la velocidad de reacción sin inhibidor es la misma para ambas moléculas, debido a que se utilizó tetradecano como solvente con ambas. Al tener una concentración de 1.59 mmol/lit hay una fuerte disminución (66%) utilizando Q, después esta disminución es lineal la disminución con el aumento de N. Por otro lado, el comportamiento de la velocidad de reacción inicial de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de F, se observa que al pasar de 0 a 1.59 mmol/lit la actividad permanece casi constante, pero cuando se incrementa la concentración a 3.06 mmol/lit hay una ligera disminución, para después continuar disminuyendo la actividad al ir aumentando la concentración del F casi lineal. A partir de esta figura, se observa que la inhibición con F a concentraciones bajas no es muy significativa, pero al aumentar la concentración, la inhibición ya es considerable.

A partir de los resultados que se obtuvieron en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con Q y con F se realizó una comparación del factor de inhibición con estas dos moléculas para observar cual es el efecto de cambiar la molécula inhibidora (figura 3.18).

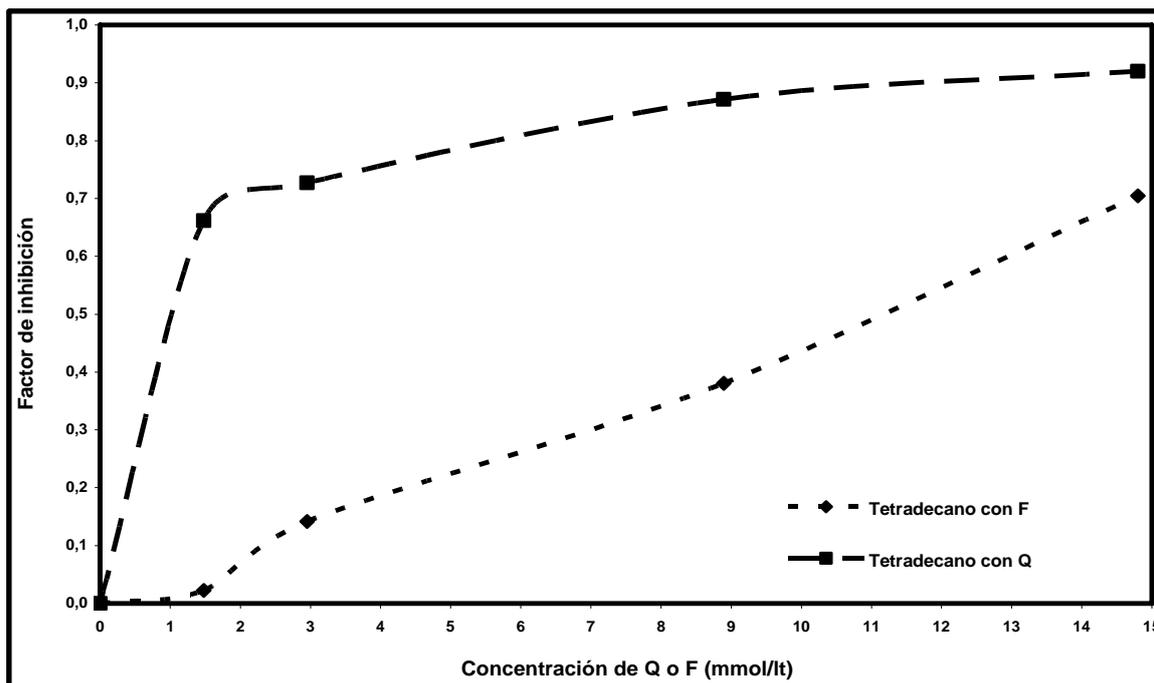


Figura 3.18.- Coeficientes de inhibición para la HDS del 4,6-DMDBT con Q y F utilizando tetradecano.

Al tomar en cuenta los experimentos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q, el factor de inhibición aumenta alcanzando un valor de 0.65 al agregar 1.59 mmol/lit, seguido de pequeños incrementos al aumentar la concentración inicial de este compuesto ya que se obtuvo un valor de 0.90 para la más alta concentración. Al cambiar de la molécula inhibidora a F, produjo una modificación en el comportamiento del factor de inhibición, de tal forma se presentó una menor inhibición al agregar 1.59 y 3.09 mmol/lit. En general a bajas concentraciones el efecto inhibitorio fue menor que con Q, pero a concentraciones altas el efecto de inhibición fue significativo.

### 3.5. Cálculo de las constantes de adsorción para las moléculas inhibidoras

El cálculo de las constantes de adsorción para las dos moléculas se realizó siguiendo el modelo de Laredo et al <sup>[10]</sup> (ecuación 1.34) utilizando tetradecano como solvente.

$$\mathfrak{R}_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} \tag{1.34}$$

Esta ecuación se iguala con la que tiene presente el compuesto inhibidor, para obtener la siguiente ecuación:

$$k'_{DBT} = \frac{k_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} \tag{3.1}$$

De la anterior ecuación se hace un arreglo para tener la siguiente expresión, en términos del 4,6-DMDBT:

$$\frac{k_{4,6-DMDBT}}{k'_{4,6-DMDBT}} = 1 + K_N^n C_N^n \tag{3.2}$$

De la ecuación 3.2 se grafica la relación de constantes  $k_{4,6-DMDBT}/k'_{4,6-DMDBT}$  contra la concentración del compuesto nitrogenado ( $C_N^n$ ) con diferentes valores de “n”. Con el valor de “n” que se ajuste a una recta ese valor se toma como el correcto y la pendiente será el valor de la constante de adsorción elevada al exponente “n” encontrado. En la figura 3.19 se muestran los datos experimentales de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de diferentes concentraciones de F, utilizando tetradecano. Los resultados obtenidos de las constantes de adsorción con Q utilizando dodecano como solvente y Q y F utilizando tetradecano como solvente se muestran en la tabla 3.6.

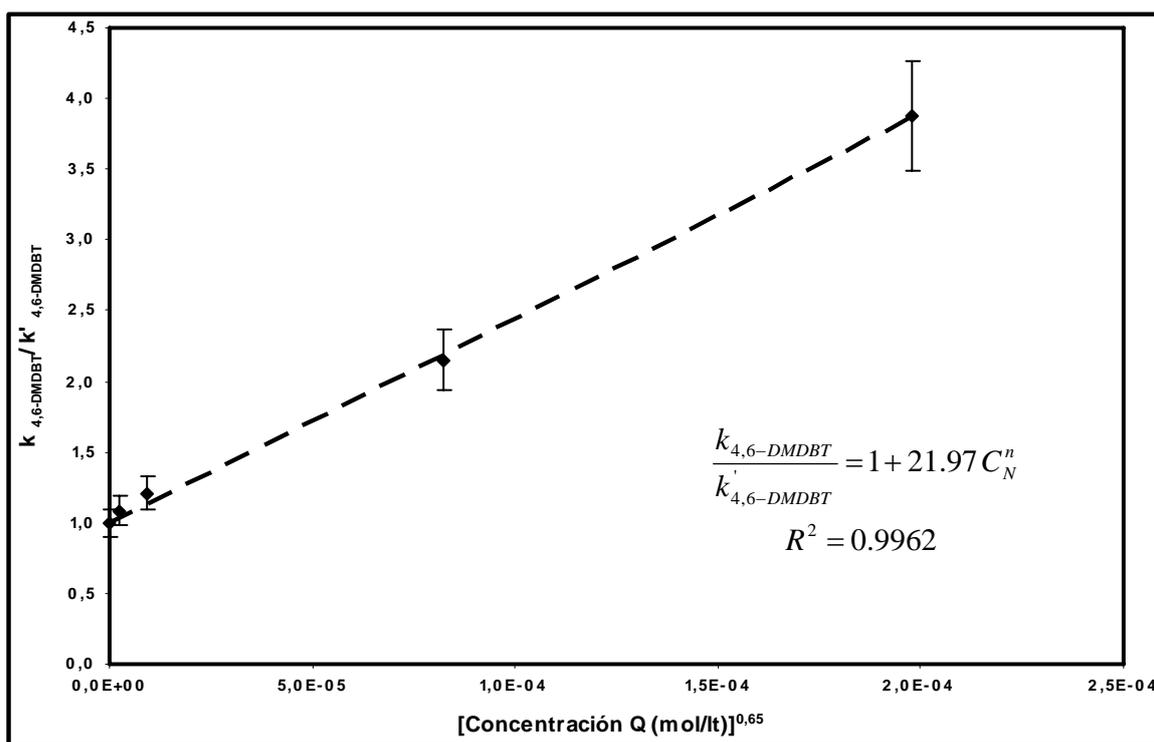


Figura 3.19.- Gráfica para encontrar el valor de la constante de adsorción del F en la HDS del 4,6-DMDBT.

De la misma manera se hizo el cálculo para encontrar el valor de las constantes de adsorción utilizando la Q con los dos solventes utilizados. Los resultados se muestran a en la siguiente tabla:

**Tabla 3.6.- Resultados de las constantes de adsorción para las dos moléculas inhibidoras en la HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y dodecano.**

Molécula	Exponente n	Solvente	Constante de adsorción global (lt / mol) ± 10 %	Factor de correlación R <sup>2</sup>
Q	2	Dodecano	1112	0.9935
Q	1.5	Tetradecano	975	0.9448
F	0.65	Tetradecano	116	0.9962

En esta tabla, se muestran los resultados de los valores de las constantes de adsorción de Q con los dos solventes y F con tetradecano. Al comparar los resultados con Q y los dos solventes utilizados en la presente investigación se obtuvo un valor más alto al utilizar dodecano como solvente (12%). Por su parte, al utilizar Q y F se obtuvo un valor 8 veces mayor que la constante de adsorción de la Q que el F, confirmando que en la medida en que la adsorción de un compuesto es más fuerte, se incrementara el efecto inhibitorio.

Cabe recalcar que el modelo propuesto Laredo et al <sup>[10]</sup> ecuación 1.34, no tiene un significado físico directo, debido a que no es deducido de un mecanismo de reacción formal aunque representa razonablemente el fenómeno dominante, en este caso la adsorción fuerte del compuesto inhibidor (quinolina o fluoreno).

Al observar el comportamiento del exponente “n”, cambiando de solvente de dodecano a tetradecano utilizando Q, este exponente aumento al igual que la constante de adsorción al equilibrio, lo que quiere decir que el exponente elevado en la constante y en la concentración del compuesto nitrogenado en el denominador, disminuirá la velocidad de reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Por otro lado, al tomar el cambio de inhibidor utilizando tetradecano aumenta el exponente con Q (1.5) y la constante de adsorción al equilibrio y por consecuencia va a disminuir la velocidad de reacción de HDS del 4,6-DMDBT, en comparación al utilizar F como inhibidor.

No se realizó la serie completa de los principales productos de la Q (1,4-THQ y DHQ), pero una posible teoría que se esperaría es que sus constantes de adsorción fueran muy similares, o tal vez mayores a los valores calculados para la Q, siendo estos productos los más básicos del esquema reaccionante de la reacción de HDN de la Q <sup>[21]</sup>.

Alternativamente consideramos el modelo publicado por Koltai et al <sup>[29]</sup> (ecuación 1.35) y no se encontraron ajustes satisfactorios para incluir la inhibición dentro de estos.

$$\frac{1}{\mathfrak{R}_{4,6\text{-DMDBT}}} = \frac{1}{\alpha} + \left( \frac{K_{CN\hat{\theta}Aromatico}}{K_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}}} \right) C_{CN\hat{\theta}Aromatico} = a + b C_{CN\hat{\theta}Aromatico} \quad (1.35)$$

Resulta relevante mencionar que no está dentro de los objetivos de este trabajo el desarrollo de un modelo cinético considerando exhaustivamente todas las posibilidades que ocurren en las reacciones catalíticas heterogéneas.

### 3.6. Reacción del 4,6-DMDBT con los catalizadores NiW/MCM-41 y NiW/Ga-MCM-41

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con los catalizadores sintetizados NiW/MCM-41 y NiW/Ga-MCM-41, en presencia de tetradecano.

En la figura 3.20 se muestran los resultados de rendimientos de productos en la HDS del 4,6-DMDBT para el catalizador NiW/MCM-41, donde se aprecian diferencias con los resultados obtenidos con el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A conversiones menores al 10%, el principal producto fue el 3,3'-DMBF seguido del 4,6-DM-th-DBT y en menor cantidad el MCHT seguido del rompimiento de moléculas. Al aumentar la conversión, es notorio un mayor rendimiento hacia el 3,3-DMBF seguido del MCHT, por lo que la selectividad con este catalizador cambio, además se observa una cantidad apreciable de productos de rompimiento. Este último aspecto está relacionado con la acidez inducida por el soporte MCM-41. Al comparar los resultados que se obtuvieron con el catalizador comercial NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 3.4), en esta figura se observa un cambio en la selectividad, ya que con el catalizador comercial el principal producto fue el MCHT que en contraste con el catalizador sintetizado fue el 3,3-DMBF. Otro aspecto importante que hay que tomar en cuenta es el rompimiento de las moléculas, esto se debe a que este soporte presentó una acidez considerable.

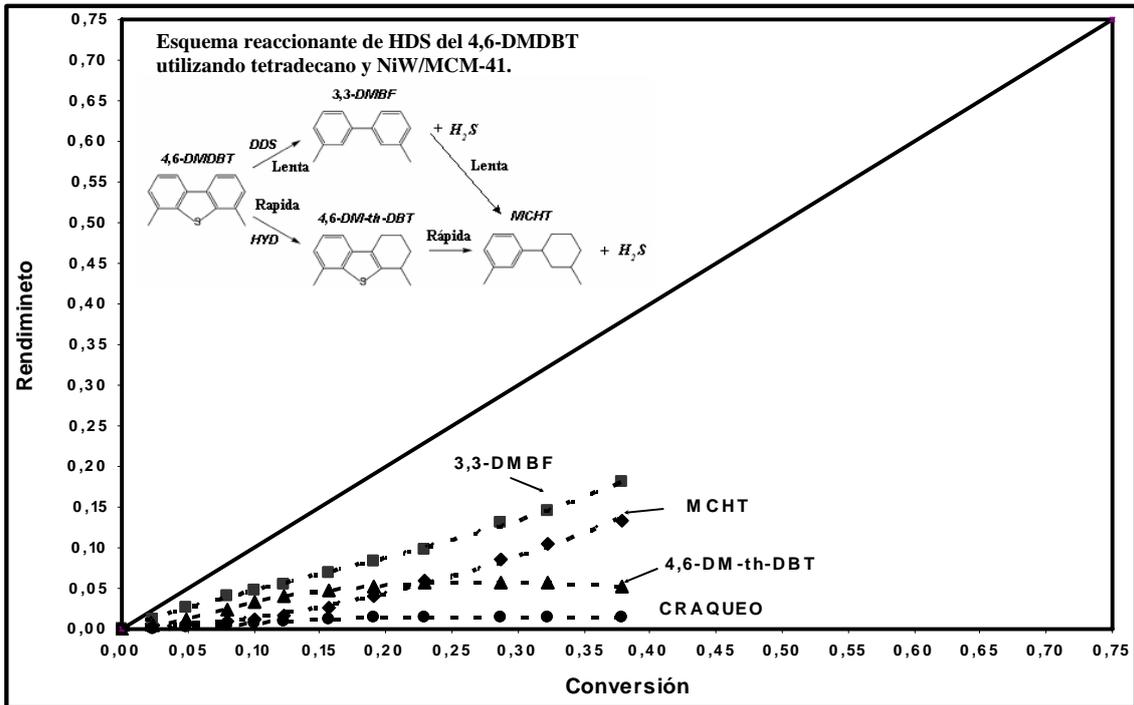


Figura 3.20.- Selectividad de la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador NiW/MCM-41 ( $T = 320^{\circ}\text{C}$  y  $P = 5.5 \text{ MPa}$ ) y tetradecano.

En la figura 3.21 se muestran los resultados de las rutas que se siguen con el catalizador NiW/MCM-41, en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Se aprecia la evolución de la conversión total del 4,6-DMDBT así como el rendimiento por las vías de HID y DDS y su cociente HID/DDS utilizando el catalizador NiW/MCM-41. La conversión total aumenta cuando se incrementa el tiempo alcanzando un valor máximo de 37%. El rendimiento hacia el producto desulfurado (3,3'-DMBF) se incrementa más rápidamente que el de los productos hidrogenados con respecto al tiempo. Sin embargo, al considerar el cociente entre ambas rutas (HID/DDS) se observa que se tienen valores cercanos a la unidad que al paso del tiempo se mantiene constante. Esto indica que el catalizador NiW/MCM-41 posee una menor capacidad hidrogenante que el catalizador NiMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alrededor de un 60% menor.

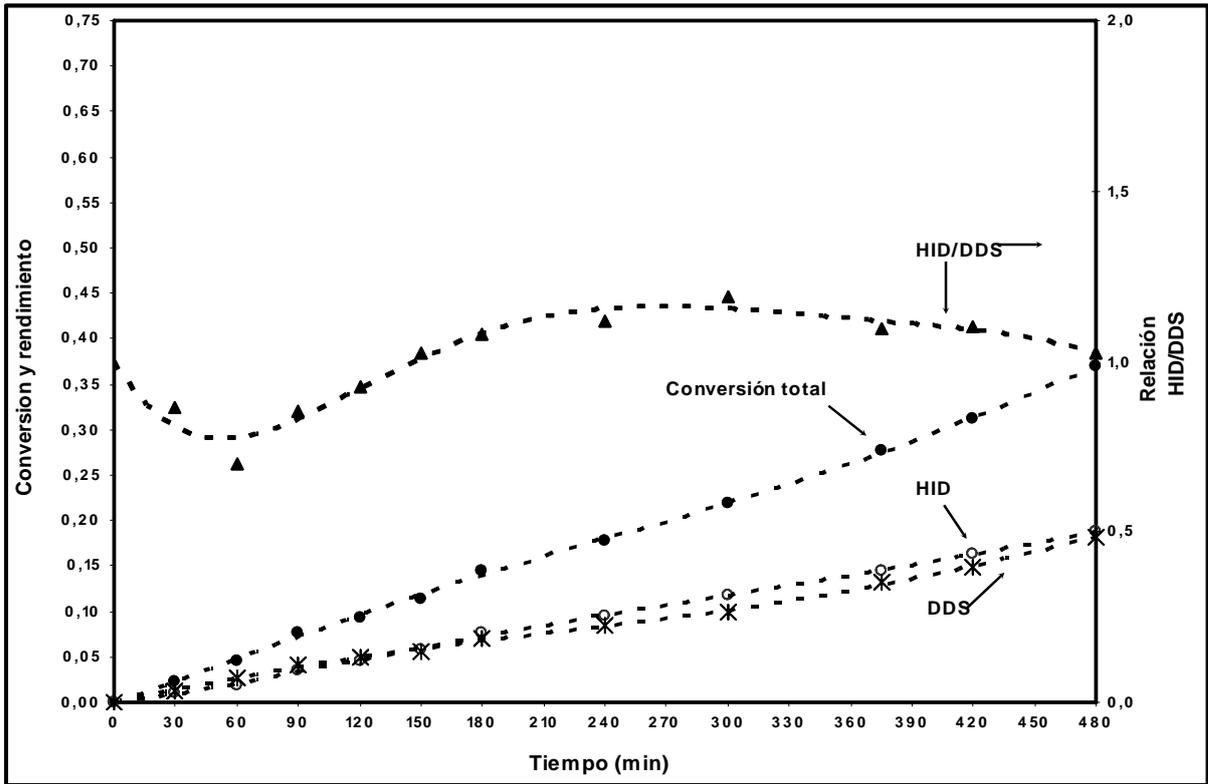


Figura 3.21.- Conversión y rutas que sigue el catalizador NiW/MCM-41 (T =320°C y P =5.5 MPa).

Al adicionar Ga al soporte se pretendía modular la acidez del soporte, tal como lo propuso Belmonte <sup>[42]</sup> ya que al tener el soporte MCM-41 se presentó rompimiento de las moléculas. Los resultados de rendimiento de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se muestran en la figura 3.22. Se observa que a baja conversión (<10%), al igual que con el catalizador NiW/MCM-41, se observa que el principal producto es el 3,3'-DMBF, seguido del 4,6-DM-th-DBT y en menor cantidad el MCHT y los productos de rompimiento de moléculas. Cuando se incrementa la conversión el principal producto es el 3,3'-DMBF seguido del MCHT, mientras que el 4,6-DM-th-DBT decrece ligeramente y el rompimiento de moléculas permanece casi constante a lo largo de todo el dominio de conversión. Se observa que al utilizar el catalizador Ga-MCM-41 se obtuvo una menor conversión, además que también se presenta craqueo con este catalizador.

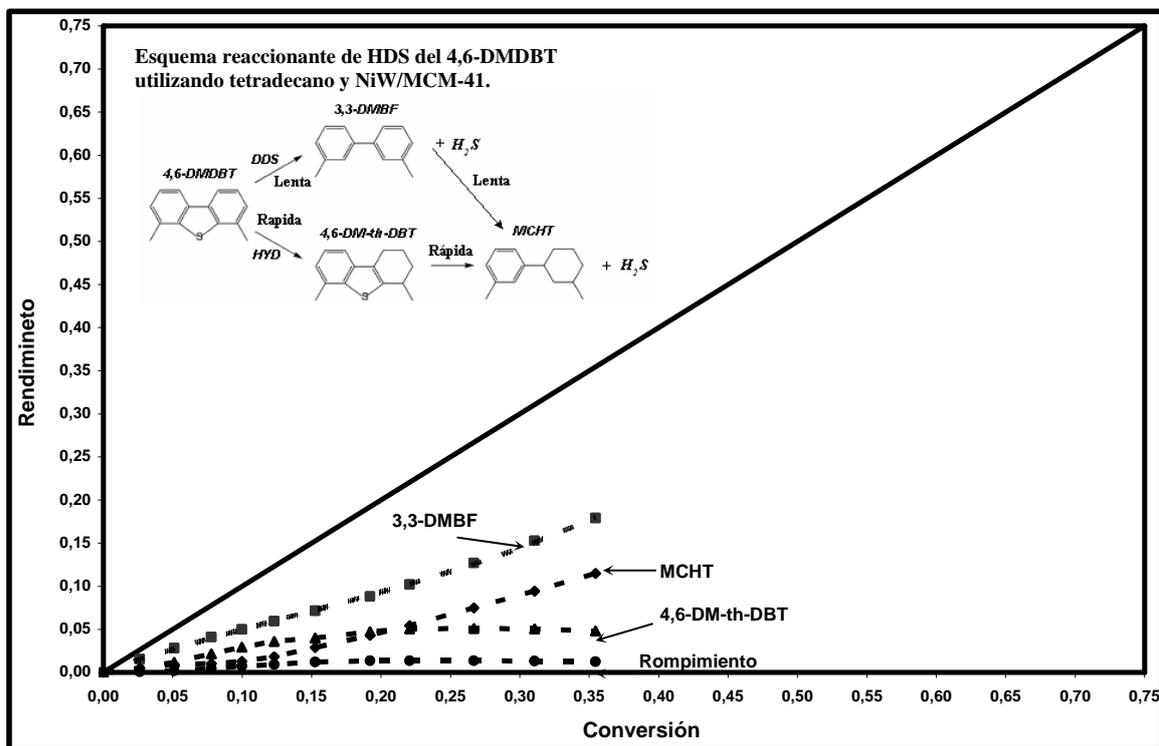


Figura 3.22.- Selectividad en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador NiW/Ga-MCM-41 ( $T = 320^{\circ}C$  y  $P = 5.5 MPa$ ).

En la figura 3.23 se aprecia la evolución de la conversión total del 4,6-DMDBT así como el rendimiento por las vías de HID y DDS y su cociente HID/DDS utilizando el catalizador NiW/Ga-MCM-41.

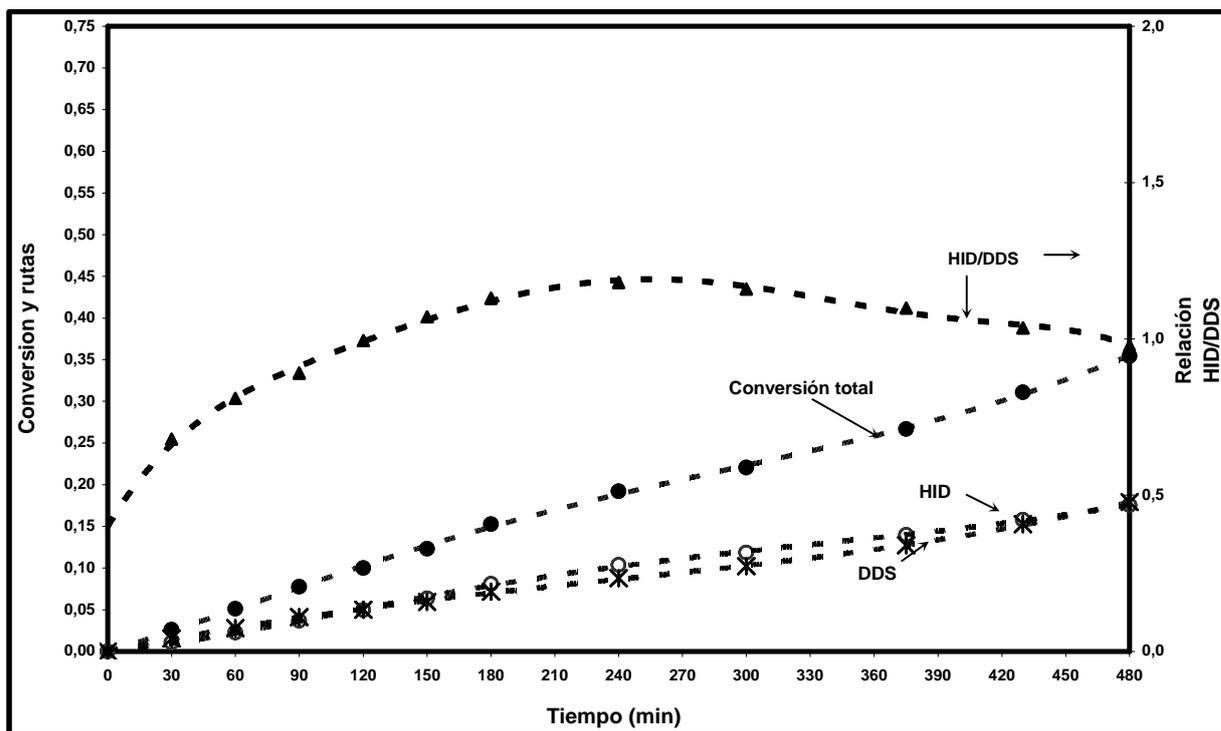


Figura 3.23.- Rutas que sigue el catalizador NiW/Ga-MCM-41 y la conversión para el 4,6-DMDBT ( $T = 320^{\circ}\text{C}$  y  $P = 5.5 \text{ MPa}$ ).

En esta figura el rendimiento hacia el 3,3-DMBF se incrementa más rápidamente que el de los productos hidrogenados con respecto al tiempo, por lo que la ruta de HID disminuyó en comparación al catalizador NiMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, al considerar el cociente entre ambas rutas (HID/DDS), se observa una vez más que se tienen valores menores a la unidad hasta 120 min mientras que al paso del tiempo se mantiene constante en 1.

A partir de los resultados que se obtuvieron con los catalizadores sintetizados (NiW/MCM y NiW/Ga-MCM-41), se constata que al adicionar Ga al soporte no hay una significativa mejoría en la actividad catalítica y al tener el soporte MCM-41 ambas rutas (HID y DDS) se comportan casi de la misma manera.

En la tabla 3.7 se muestran los resultados de las velocidades de reacción iniciales del 4,6-DMDBT expresadas en mol/lit s y en mol/kg de cat s comparando los tres catalizadores utilizados en esta investigación. Con base en las velocidades de reacción expresada en mol/kg de cat s, se observa que hay una disminución de un 54% con el

catalizador NiW/MCM-41 y de un 50% con el catalizador NiW/Ga-MCM-41 con respecto al catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 3.7.- Constantes de velocidad del 4,6-DMDBT para los diferentes catalizadores con tetradecano**

Catalizador	$\mathcal{R}'_{4,6-DMDBT}$ (mol/l t s) x 10 <sup>7</sup> ± 10 %	$\mathcal{R}_{4,6-DMDBT}$ mol/(kg de cat s)*10 <sup>7</sup> ± 10 %
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	1351.6
NiW/MCM-41	1.6	625.4
NiW/Ga-MCM-41	1.7	672.0

A partir de los resultados reportados se realizó una reacción en competencia de HDS del 4,6-DMDBT con Q -a una concentración de 150 ppm de N- utilizando el catalizador NiW/Ga-MCM-41, debido a que la actividad fue mayor que con el catalizador sin Ga, además que al tener presente Ga se pretende modular la acidez del soporte sea menor. En los resultados que se obtuvieron con este catalizador (no mostrados) se observó un fuerte rompimiento en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, por lo que el comportamiento en esta reacción no fue como el que se presenta al no tener presente N, además que disminuyó drásticamente la velocidad de reacción, y debido a esto no se realizaron las demás reacciones en competencia con Q y nada más se explicó grosso modo el comportamiento de esta reacción.



## CAPÍTULO 4

### 4. Análisis de resultados cinéticos

En este capítulo se muestran los resultados del análisis para ambas rutas (HID y DDS) en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, que nos servirá para describir el comportamiento de las rutas y la disminución en la actividad al tener la molécula inhibidora nitrogenada (quinolina) cambiando el solvente y también de molécula inhibidora (quinolina, Q y fluoreno, F).

#### 4.1. Resultados cinéticos del modelo DDS e HID

En las siguientes secciones se muestra el análisis de las velocidades de reacción iniciales para ambas rutas (HID y DDS). En este análisis se considera el cambio del solvente (tetradecano y dodecano) y el cambio de la molécula inhibidora (Q y F).

##### 4.1.1. HDS del 4,6-DMDBT con dodecano y quinolina

En la tabla 4.1 se muestran los datos de velocidad de reacción para cada ruta de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano y el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que se obtuvieron a partir de la velocidad de reacción inicial total que es la suma de las dos velocidades para cada ruta (HID y DDS), a una conversión comparable para todos los experimentos (10%), utilizando la ecuación 2.50.

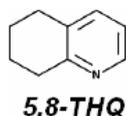
**Tabla 4.1.- Velocidades de reacción de HDS del 4,6-DMDBT total y para cada ruta, utilizando dodecano.**

ppm de N	$\mathfrak{R}_{DDS}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %	$\mathfrak{R}_{HID}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %	$\mathfrak{R}_{HID}/\mathfrak{R}_{DDS}$	$\mathfrak{R}_{Total}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %
0	226.4	1202.7	5.3	1429,1
25	166.7	370.8	2.2	537,5
50	195.1	434.7	2.2	629,8
150	83.0	196.0	2.4	279,0
250	23.5	48.8	2.1	72,3

En esta tabla podemos observar los resultados obtenidos de las velocidades de reacción para cada ruta (HID y DDS) y la velocidad total de desaparición del 4,6-DMDBT y la relación de velocidades  $\mathfrak{R}_{HID}/\mathfrak{R}_{DDS}$ . Al observar el comportamiento de la velocidad de desaparición en la ruta de HID, se ve favorecida en ausencia de N, por lo que con el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la principal ruta que se sigue, este comportamiento es más

claro observando la relación de velocidades que es igual a 5.3. Al agregar 25 ppm de N hay una fuerte disminución en la ruta de HID de un 69 % y en la ruta de DDS de un 26%. Cuando se tiene presente 50 ppm de N hay un aumento en ambas rutas (HID y DDS de 17%), al igual que en la actividad total. Al aumentar el contenido de N, la inhibición también aumentó en ambas rutas, permaneciendo la relación de velocidades casi constante en 2.2, observando que a 250 ppm de N la inhibición en ambas rutas y en la velocidad de reacción total fue muy severa utilizando este solvente.

De los resultados de la velocidad de reacción para cada ruta (tabla 4.1), se presentó un incremento inesperado en la ruta de DDS al tener presente 50 ppm de N, lo cual concuerda con incrementos similares que han sido observados en nuestro laboratorio en experimentos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de acridina <sup>[59]</sup> y de indol <sup>[60]</sup> así como en el trabajo de Rabarihoela-Rakotovao et al <sup>[33]</sup>. En estas investigaciones, la ruta de DDS aumentó a una concentración de N (25 ppm de N). La posible teoría que se tiene en la presente investigación, es que puede presentarse un efecto co-catalítico mediante el producto de la reacción de HDN de la Q; el 5,8-THQ -molécula nitrogenada con su par de electrones disponibles- como se muestra a continuación:



El problema que se tuvo al utilizar este solvente (dodecano), fue que no se cuantificaron los productos de reacción de la Q, por lo que no se tiene una prueba de que exista o no este efecto en la superficie catalítica al utilizar este solvente.

Se calcularon los valores de los exponentes aparentes para cada ruta de reacción (HID y DDS). El cálculo de estos exponentes se realizó a partir de las concentraciones de los productos desulfurados y de los compuestos hidrogenados, aplicando el método diferencial <sup>[53]</sup>, para hacer una comparación con el trabajo realizado por Rabarihoela-Rakotovao et al <sup>[33]</sup>. Los resultados se muestran tabulados en la tabla 4.2.

Tabla 4.2.- Valores aparentes de n para cada ruta de HDS del 4,6-DMDBT, HID y DDS, con dodecano.

ppm de N	Ruta DDS	Ruta HID
0	0,20	0,71
25	0,09	0,38
50	1,32	0,81
150	0,92	0,73
250	0,31	0,35

Rabarihoela-Rakotovao et al <sup>[33]</sup> encontraron que al cambiar el signo en la ruta de DDS pasando de un valor negativo a uno positivo a una concentración de 25 ppm de N, estos autores se lo atribuyen a que se compensa el efecto del aumento de actividad y se considera el efecto co-catalítico. En la presente investigación se encontró un aumento en el exponente aparente para la ruta de DDS a una concentración de 50 ppm de N en comparación a las otras concentraciones de N, por lo tanto, se puede pensar que se esta compensando el efecto co-catalítico y puede presentarse este efecto en esta serie de reacciones utilizando dodecano, como fue el caso de la ruta de DDS.

#### 4.1.2. HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y principales productos de la quinolina

En la tabla 4.3, se muestran las velocidades de reacción total y para cada ruta (HID y DDS) de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y la relación de velocidades  $R_{HID}/R_{DDS}$ , utilizando el catalizador comercial y tetradecano como solvente.

Tabla 4.3.- Velocidades de reacción para la desaparición de HDS del 4,6-DMDBT total y para cada ruta, utilizando tetradecano.

ppm de N	$R_{DDS}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %	$R_{HID}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %	$R_{HID}/R_{DDS}$	$R_{Total}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %
0	455.4	896.2	1.97	1351,6
25	208.3	249.1	1.20	457,4
50	171.3	197.8	1.15	369,1
150	61.7	111,9	1.81	173,6
250	37.5	70.5	1.88	108,0

En esta tabla se observa que cuando se agregaron 25 ppm de N hay una fuerte caída en la ruta de HID (72%), al igual que en la ruta de DDS (54%). Al aumentar la concentración de N, a una concentración de 50 ppm no se presentó el efecto del aumento en la actividad en ninguna de las rutas ni en la velocidad de reacción total. Al aumentar el contenido de N (150 y 250 ppm de N) la tendencia de disminución en ambas rutas casi fue

la misma en todo el dominio de concentraciones de N. Lo que se observó al utilizar este solvente es que a una alta concentración de N (250 ppm) no se observó la fuerte disminución como la que se observó al utilizar dodecano como solvente.

Mediante el comportamiento de las velocidades de reacción (tabla 4.3) y comparar los resultados con los obtenidos con el solvente dodecano (tabla 4.1), se presentó una menor actividad hidrogenante en ausencia de N -  $R_{HID}/R_{DDS} = 2.1$  en comparación a 5.3 con dodecano-. Al agregar N y utilizar dodecano se observa que a cantidades altas de N (250 ppm de N) hay una fuerte inhibición, por lo que los sitios catalíticos disponibles para la ruta de HID son inhibidos por la fuerte adsorción de los productos de la Q.

En la tabla 4.4, se muestran los valores del exponente aparentes de “n” para cada ruta de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

**Tabla 4.4.- Valores de n para cada ruta de HDS del 4,6-DMDBT, HID y DDS, utilizando tetradecano.**

ppm de N	Ruta DDS	Ruta HID
0	0,50	0,80
25	0,82	0,90
50	0,37	0,75
150	0,40	0,60
250	0,59	0,25

En esta tabla se observa que ya no se presentó el aumento en el orden de reacción para la ruta de DDS a 50 ppm de N -como se mostró en la tabla 4.2-, ya que al utilizar este solvente no se presentó el aumento de la velocidad para cada ruta (HID y DDS). Con base en estos resultados, se puede pensar más claramente en el efecto co-catalítico si se puede presentar al utilizar dodecano, y además se da más fundamento a pensar en este efecto con los resultados obtenidos utilizando tetradecano como solvente, debido a que no hubo un aumento en el exponente aparente “n”, que mide la velocidad de producción para la ruta en cuestión (HID o DDS). De esta tabla al tomar en cuenta el valor de n para la ruta de HID que paso de 0.90 (25 ppm de N) a 0.25 (250 ppm de N) quiere decir que esta ruta disminuye al aumentar la concentración del compuesto nitrogenado.

Las reacciones en competencia con la reacción de HDS del 4,6.-DMDBT y HDN de la Q y de sus principales productos de la hidrogenación (DHQ y el 1,4-THQ) se realizaron a una concentración de 25 ppm de N (tabla 4.5) al igual que en el capítulo 3.

**Tabla 4.5. Velocidades de reacción en HDS del 4,6-DMDBT total y para cada ruta, utilizando tetradecano, en presencia de los principales productos de la hidrogenación de la Q.**

Compuesto nitrogenado	Q	DHQ	1,4-THQ
	25 ppm de N	25 ppm de N	25 ppm de N
$R_{Total}$ mol/(kg de cat s) $\times 10^{-7} \pm 10 \%$	457,4	519,9	545,5
$R_{HID}/R_{DDS}$	1.2	1.4	1.2
$R_{DDS}$ mol/(kg de cat s) $\times 10^{-7} \pm 10 \%$	208.3	215,0	248,7
$R_{HID}$ mol/(kg de cat s) $\times 10^{-7} \pm 10 \%$	249.1	304,9	296,8

En esta tabla, al tener presente Q como inhibidor, la ruta de HID se mantiene casi igual a la ruta de DDS, esto se puede ver claramente con la relación de velocidades que tiene un valor de 1.2. Al utilizar DHQ como inhibidor, se presentó un aumento de un 16% con respecto a la Q en la relación de velocidades, encontrando un valor de 1.4. Por último, al utilizar la 1,4-THQ como inhibidor, esta relación permaneció en un valor de 1.2, que es similar al encontrado con la Q. Se piensa que los sitios activos disponibles para la ruta de HID en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, son ocupados por la DHQ en mayor proporción que al utilizar Q y 1,4-THQ. Al comparar los productos de HDN de la Q; 1,4-THQ y DHQ, esta última molécula, presentó una menor actividad que la 1,4-THQ en la HDS del 4,6-DMDBT y puede ser comparable a la inhibición por la Q.

Una posible explicación es que la inhibición no solamente se le atribuye a la Q, ya que los productos de la hidrogenación; DHQ y 1,4-THQ, son los compuestos más básicos en el esquema reaccionante de la HDN de la Q<sup>[22]</sup> y pueden afectar de manera significativa la ruta de HID y la actividad total de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

#### 4.1.3. Comparación de los dos solventes con quinolina

Se realizó una comparación de los resultados de las velocidades de reacción para cada ruta (HID y DDS) de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q utilizando tetradecano y dodecano, con estas velocidades se calculó el factor de inhibición para cada ruta (ecuación 2.17).

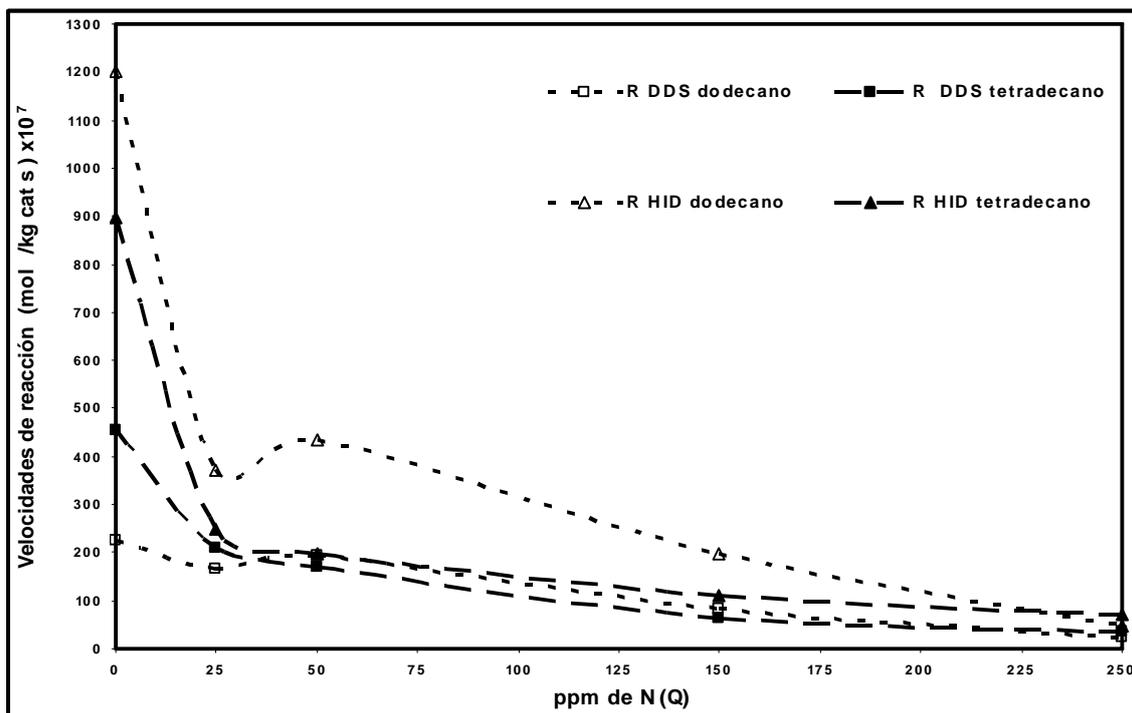


Figura 4.1.- Velocidades de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT para cada ruta (DDS y HID), a diferentes composiciones de N, con dodecano y tetradecano.

En la figura 4.1, el comportamiento de las velocidades de reacción iniciales en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de dodecano, hay una fuerte caída en la ruta de HID al agregar 25 ppm de N, para después encontrar un aumento en esta ruta (50 ppm de N). Al aumentar la concentración de N se continúa con la disminución en esta ruta para presentar la máxima disminución cuando se tiene 250 ppm de N. Por su parte, en la ruta de DDS en presencia de dodecano se mantiene casi constante la velocidad de reacción al tener presente 25 ppm de N, después se continúa con un aumento cuando se agrega 50 ppm de N, para continuar con una disminución al incrementar el contenido de N, esta disminución no es tan pronunciada como la que presenta la ruta de HID. A partir de los resultados obtenidos anteriormente, se le puede atribuir que posiblemente se presente un efecto co-catalítico a la concentración de 50 ppm de N, mediante la molécula 5,8-THQ que tiene su par de electrones disponibles.

Por otro lado, con respecto a los experimentos con tetradecano la caída en la actividad al agregar 25 ppm de N en la ruta de HID es menos pronunciada que con dodecano, al aumentar el contenido de N esta disminución es menor para esta ruta, para

permanecer casi constante al tener 250 ppm de N. Por su parte, la ruta de DDS la caída más pronunciada es cuando se pasa de 0 a 25 ppm de N para continuar con pequeñas disminuciones al ir aumentando el contenido de N. En suma, se observaron cambios significativos en las reacciones afectadas por la adición de Q en función del solvente utilizado.

Adicionalmente, a partir de las velocidades de reacción de HDS del 4,6-DMDBT se realizó el cálculo del coeficiente de inhibición para ambas rutas (HID y DDS), mostrados en la figura 4.2.

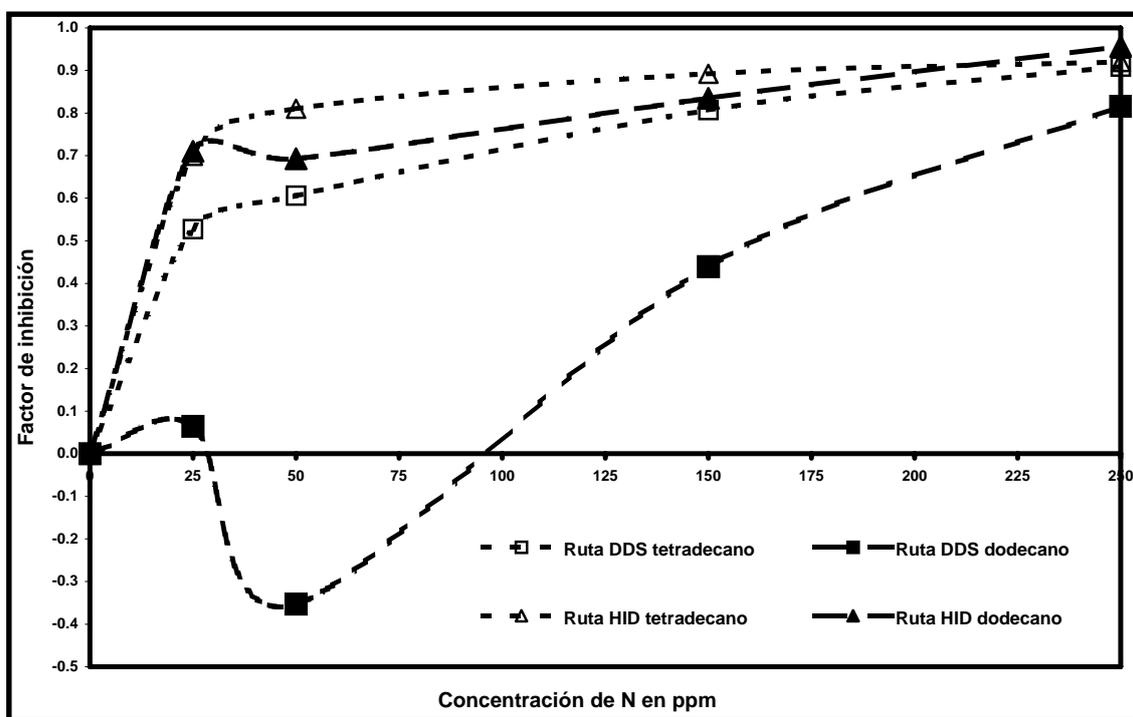


Figura 4.2.- Factores de inhibición para la HDS del 4,6-DMDBT para cada ruta, utilizando dodecano y tetradecano.

En los experimentos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano, se observa que el factor de inhibición en la ruta de DDS presenta valores negativos a una concentración de 50 ppm de N, debido a que se presentó un aumento en la actividad en esta ruta. Esto se debe a que la velocidad de reacción a esta concentración es mayor a la velocidad de reacción cuando se tiene presente 25 ppm de N. Después se tienen valores positivos de este factor a concentraciones altas, por lo que la inhibición ya es considerable a concentraciones altas. La ruta de HID es fuertemente inhibida presentando el factor de

inhibición un valor de 0.7 al agregar 25 ppm de N, seguido de una disminución en este factor de 0.69 a 50 ppm de N, para después continuar aumentando al ir incrementando la concentración de N. La inhibición más fuerte en esta ruta es cuando se tiene presente 250 ppm de N, alcanzando un valor cercano a 1.

Por otro lado, al cambiar de solvente a tetradecano se produjo un cambio en el factor de inhibición, ya que en la ruta de DDS no se presentó la disminución de este factor con valores negativos, al ir incrementando la concentración de N hubo pequeños incrementos de este factor. A partir de los datos obtenidos en la ruta de HID, se presentó una mayor inhibición al agregar 25 ppm de N alcanzando un valor de 0.75 para después permanecer casi constante en todo el dominio de concentraciones de N el factor de inhibición.

**4.1.4. HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano y con fluoreno**

Al igual que en el caso anterior, se utilizó la ecuación 2.50 para cuantificar las velocidades de reacción para las rutas de HID y DDS en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. En la tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando tetradecano y el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de F.

**Tabla 4.6.- Velocidades de reacción de HDS del 4,6-DMDBT total y para cada ruta (HID y DDS), utilizando tetradecano.**

F (mmol/l)	$R_{DDS}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %	$R_{HID}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %	$R_{HID}/R_{DDS}$	$R_{Total}$ mol/(kg de cat s)x10 <sup>-7</sup> ± 10 %
0.00	429.1	922.5	2.15	1351,6
1.59	412.5	908.8	2.20	1321,3
3.06	332.9	827.1	2.49	1160,0
9.09	267.3	570.2	2.13	837,5
14.80	136.8	262.7	1.92	399,5

En la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de F la ruta de HID se ve favorecida con el catalizador comercial (68 %). Al adicionar una concentración baja de F (1.59 mmol/l) la inhibición en la actividad global no fue tan fuerte, al igual que en ambas rutas. Cuando se adicionó una mayor concentración de F (9.09 mmol/l), la inhibición ya fue notoria y al tener presente la máxima concentración (14.80 mmol/l) esta inhibición fue considerable. Al observar el comportamiento de la relación de velocidades de reacción, al tener una concentración de 1.59 mmol/l de F, esta relación aumentó, para después continuar con una pequeña disminución al aumentar la concentración de F. Con base en

estos resultados, se puede decir que los sitios activos para ambas rutas (HID y DDS) utilizando F como molécula inhibidora, se inhiben de la misma forma independientemente de la concentración de F, y la ruta de HID será favorecida en todo el dominio de concentraciones, no como cuando se utiliza Q, ya que con esta molécula disminuye esta relación al aumentar la concentración de N, afectando en mayor medida la ruta de HID.

En la tabla 4.7 se muestran los resultados de los exponentes aparentes para las rutas de la HDS del 4,6-DMDBT en presencia del compuesto inhibidor.

**Tabla 4.7.- Valores de n para cada ruta de HDS del 4,6-DMDBT, HID y DDS, utilizando F y tetradecano.**

ppm de N	Ruta DDS	Ruta HID
0	0,50	0,80
25	0,31	0,59
50	0,21	0,58
150	0,40	0,60
250	0,67	0,84

Por otra parte, los resultados encontrados para los exponentes de cada ruta al utilizar fluoreno (F) (tabla 4.7), muestran un comportamiento muy similar a los calculados al utilizar tetradecano y quinolina (Q). El exponente no es mayor a 1 en todo el dominio de concentraciones para ambas rutas, por lo que no hay un cambio en los exponentes en ambas rutas, confirmando que al utilizar F no se presentó un aumento en la actividad. Y tomando en cuenta la posibilidad del efecto co-catalítico al utilizar dodecano como solvente y Q como molécula inhibidora.

#### **4.1.5. Comparación de las moléculas inhibidoras en la HDS del 4,6-DMDBT**

En las siguientes figuras se muestran la comparación de las velocidades de reacción iniciales en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT para observar el cambio de la molécula inhibidora (F y Q) y como afecta explicando el comportamiento en las dos rutas con ambas moléculas.

En la figura 4.3 se muestran las velocidades de desaparición del 4,6-DMDBT con las dos moléculas inhibidoras (F y Q).

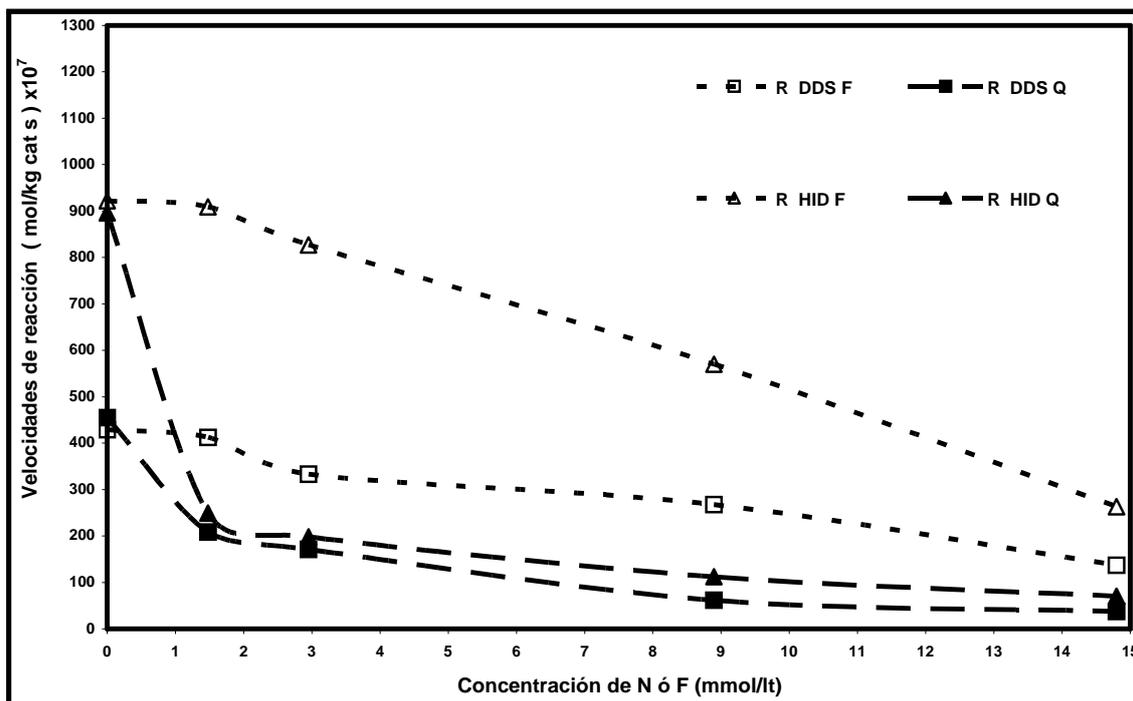


Figura 4.3.- Velocidades de reacción de HDS del 4,6-DMDBT para cada ruta (HID y DDS) a diferentes concentraciones de F y de Q, utilizando tetradecano.

En la figura 4.3, se muestran los resultados obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Cuando se tiene presente F como inhibidor, hay una disminución lineal en la ruta de HID al ir aumentando su concentración. Por su parte, en la ruta de DDS al agregar 1.59 mmol/lit se mantiene constante, para después continuar con pequeños cambios a lo largo de todo el dominio de concentraciones del F. Se puede observar que la ruta de DDS permanece casi constante en todo el dominio de concentraciones de F, no así la ruta de HID, que disminuye drásticamente al tener altas concentraciones (9.09 y 14.80 mol/lit). Esto quiere decir que la ruta de HID es la que más fuertemente se ve inhibida al utilizar F.

Mediante las velocidades de reacción de HDS del 4,6-DMDBT se realizó el cálculo del coeficiente de inhibición para cada ruta en presencia de F (figura 4.4) comparándolos con los resultados obtenidos con Q para ver en que influye el cambio de molécula inhibidora.

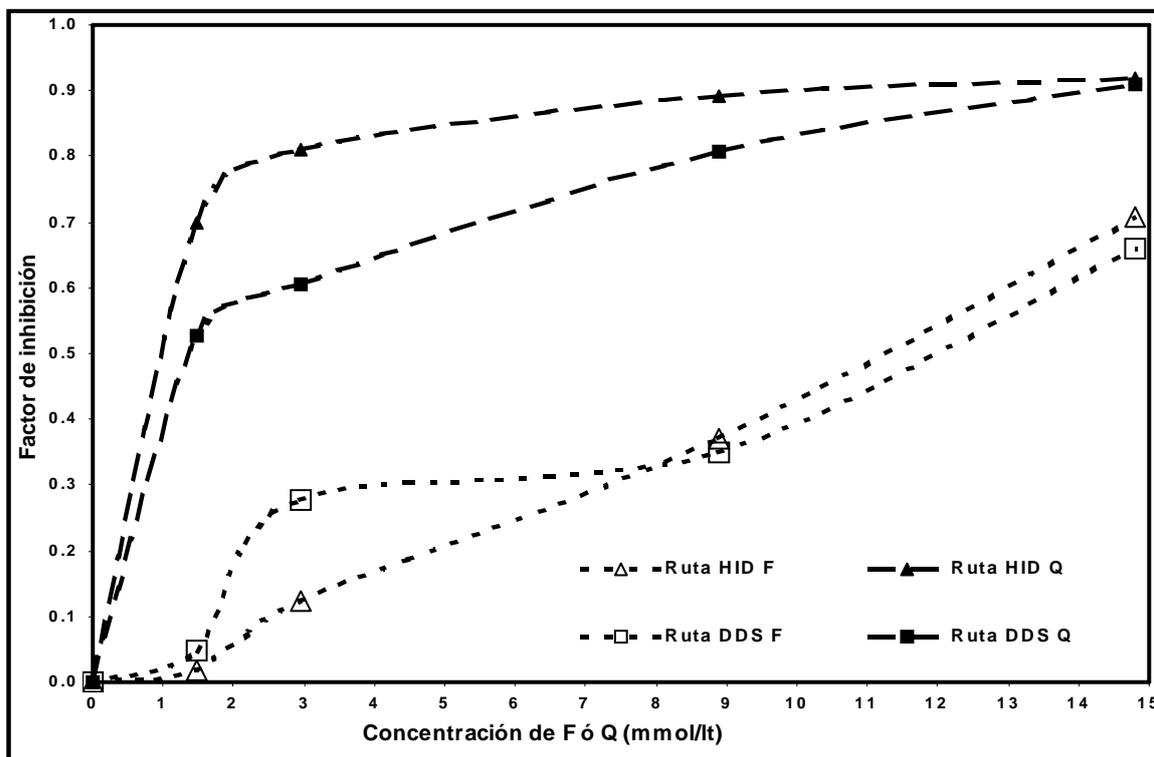


Figura 4.4.- Comparación de los coeficientes de inhibición para la HDS del 4,6-DMDBT para ambas rutas (HID y DDS) utilizando F y Q, utilizando tetradecano.

En la figura 4.4 se muestran los resultados para el cálculo del factor de inhibición en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q y F (ecuación 2.17). El factor de inhibición con F, en la ruta de HID aumenta casi linealmente con el aumento de la concentración. Por su parte, la ruta de DDS al tener presente una pequeña cantidad de F (1.59 mmol/l) no presentó una fuerte inhibición, pero cuando se aumentó la concentración se observó una mayor inhibición (3.06 mmol/l), para continuar con una disminución casi lineal al aumentar la concentración de F.

Una observación que se hace, es que al comparar las dos moléculas los exponentes aparentes “n”, en cada ruta no se observó el aumento del exponente aparente, lo que puede confirmar el efecto del aumento de la actividad y de la presencia del efecto co-catalítico al utilizar dodecano y Q, estos resultados se confirman con los resultados realizados por Rabarihoela-Rakotovao et al <sup>[33]</sup>.



## CAPÍTULO 5

### 5. Discusión de resultados

En la presente investigación se evaluaron los efectos de inhibición en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) con una molécula nitrogenada -quinolina (Q), utilizando dos solventes, dodecano y tetradecano-. Para el caso de moléculas aromáticas se utilizó el fluoreno (F) como molécula modelo y tetradecano como solvente.

#### 5.1 HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de inhibidor utilizando dodecano

Se realizó la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en ausencia del compuesto inhibidor utilizando dodecano como solvente y catalizador comercial NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta reacción se realizó para elegir de la literatura el mejor esquema reaccionante que describa el comportamiento de la HDS del 4,6-DMDBT, con base en los resultados experimentales, tomando en cuenta las distintas fases activas.

En el capítulo 2 se propuso una modificación al esquema reaccionante propuesto por Egorova y Prins <sup>[34]</sup> (figura 5.1). En este esquema se consideran las dos vías de reacción de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT y se establece que existiría una hidrogenación lenta del 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF) hacia el metilciclohexiltolueno (MCHT) y a su vez, una lenta hidrogenación para producir el 3,3'-dimetil-biciclohexil (3,3'-DMBCH). Esto debido a que el rendimiento hacia el 3,3'-DMBF disminuyó.

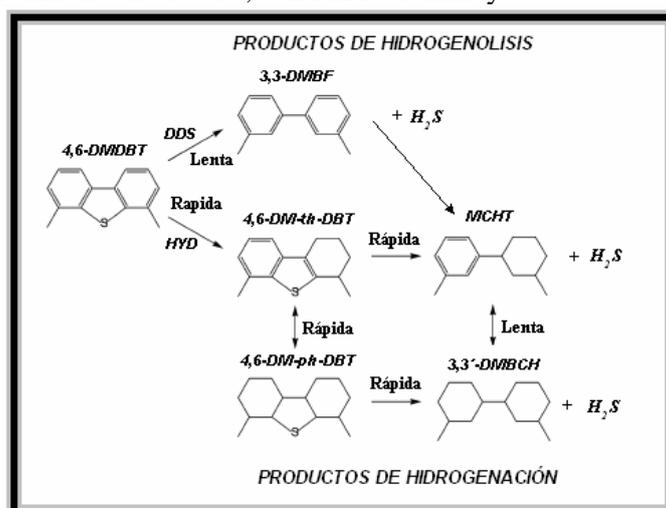


Figura 5.1.- Esquema reaccionante para la HDS del 4,6-DMDBT con catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y dodecano.

**5.2. HDS del 4,6-DMDBT con dos solventes en ausencia de quinolina**

Los experimentos de HDS del 4,6 DMDBT con los dos solventes empleados arrojaron velocidades de reacción con valores cercanos (menores al 10%). No obstante, las selectividades expresadas mediante la relación HID/DDS variaron de manera significativa para cada solvente. Conviene abordar estas diferencias en función de dos aspectos:

- El hidrógeno (H<sub>2</sub>) disponible en la fase líquida podría afectar las rutas de reacción.
- De acuerdo con diversos autores los solventes podrían participar en la competencia por sitios activos.

Estos dos aspectos se abordan en mayor detalle a continuación:

Tomando en consideración el aspecto termodinámico; las concentraciones del H<sub>2</sub> solubilizado en la fase líquida, de acuerdo al equilibrio de fases calculado (sección 2.7) se encontraron valores teóricos para cada solvente que difieren en un 17% (Tabla 5.1). Estas cifras deben contrastarse contra la cantidad de moles de H<sub>2</sub> necesarias para reaccionar con las moles presentes de 4,6 DMDBT (tercera columna de la Tabla 5.1). Si se supone que se alcanza un 100% de conversión de las moles de producto azufrado por cualquier ruta el número de moles de H<sub>2</sub> necesarias es de  $47 \times 10^{-2}$  para la ruta de HID y de  $19 \times 10^{-2}$  para la ruta de DDS. El cálculo para las moles de H<sub>2</sub> necesario para convertir 400 ppm de S iniciales, se realizó con base en la estequiometría de la reacción del 4,6-DMDBT para cada ruta. Estos valores corresponden a más de 50 veces el valor de la concentración del 4,6-DMDBT, por lo que teóricamente se tiene el H<sub>2</sub> en exceso con ambos solventes con respecto al requerido por las estequiometrías de las rutas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

**Tabla 5.1.- Resultados termodinámicos de concentraciones para los dos solventes tomando en cuenta el H<sub>2</sub> y el 4,6-DMDBT (T =320 °C y P =5.5 MPa).**

Solvente	Concentración (moles/lit) H <sub>2</sub> en líquido	Concentración (moles/lit) 4,6-DMDBT	Volumen de reacción (ml)
Dodecano	$63 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	81
Tetradecano	$52 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$	91

Cabe señalar que se advierten ligeras diferencias en cuanto al volumen de reacción en la fase líquida debido a la vaporización del solvente en las condiciones de reacción. Esto

alteraría las concentraciones en la fase líquida en no más del 10%, por lo que no se opone al planteamiento de que el  $H_2$  se encuentra en exceso.

Por consiguiente, para explicar el efecto del cambio de solvente se deben considerar aspectos cinéticos. En particular, una posible explicación se basa en la adsorción competitiva del solvente en los sitios activos disponibles para el 4,6-DMDBT <sup>[55],[56]</sup>. Es posible suponer que el solvente con mayor peso molecular, presente una mayor fuerza de adsorción, de acuerdo con Guevara et al <sup>[56]</sup> quienes a partir de reacciones con diferentes solventes de pesos moleculares distintos, encontraron una relación entre el peso molecular y la actividad. En la presente investigación se apoya esta idea, ya que con tetradecano ( $C_{14}H_{30}$ ), la actividad en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT fue menor, con respecto a los experimentos al utilizar dodecano ( $C_{12}H_{24}$ ). Otra posible teoría al utilizar tetradecano, es que se observó un cambio en la ruta de DDS y permaneció sin un cambio apreciable la ruta de HID; esto se puede explicar debido a que ambas rutas se llevan a cabo sobre sitios catalíticos distintos y por eso el aumento en la producción del 3,3'-DMBF, de acuerdo con Ishihara y Kabe <sup>[64]</sup>.

### **5.3. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de Q con ambos solventes**

Las reacciones de HDS del 4,6-DMDBT se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de Q (expresadas en ppm de N), utilizando dos solventes (dodecano y tetradecano) con un catalizador NiMoP/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Se encontró que a bajas concentraciones de Q (25 ppm de N), se inhiben fuertemente este tipo de reacciones. Esto concuerda con investigaciones realizadas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de compuestos nitrogenados básicos <sup>[9],[29],[31],[34],[61]</sup>.

Al tomar en cuenta los efectos de inhibición en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano, se observó que al agregar 25 ppm de N, la actividad en la reacción del 4,6-DMDBT se ve fuertemente inhibida (60%) con respecto al experimentos sin N, esto concuerda con algunas investigaciones referentes a los fenómenos de inhibición <sup>[9],[31],[34],[61]</sup>. Una posible causa de esta disminución, se le puede atribuir al  $H_2S$  producido in situ, debido a que esta molécula tiene un efecto en la superficie catalítica que la vuelve más ácida y por lo tanto las especies más básicas del esquema reaccionante de la Q -1,4-THQ y DHQ- se podrían adsorber más fuerte y en consecuencia caer drásticamente la actividad <sup>[23]</sup>, además

de que el rompimiento del enlace C-N se lleva a cabo con más facilidad <sup>[23],[24]</sup>. Al continuar con el aumento en la concentración de la Q (50 ppm de N), hubo un sorprendente aumento en la actividad, principalmente en la ruta de DDS, este mismo efecto fue encontrado por Rabarihoela-Rakotovao et al <sup>[33]</sup>. Para explorar más detalladamente este efecto se realizó el cálculo de los exponentes aparentes para cada ruta en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, encontrando que a 50 ppm de N se presentó un aumento en el exponente en la velocidad de reacción en la ruta de DDS, por lo que se podría pensar que se está presentando el efecto co-catalítico y se está compensando el aumento en la ruta de DDS a esta concentración. Al incrementar la concentración inicial de N, la disminución fue menos pronunciada sugiriendo que los sitios disponibles para la hidrogenación son ocupados por las moléculas nitrogenadas con un alto porcentaje de recubrimiento en la superficie catalítica, desde concentraciones tan bajas como 25 ppm de N. El fenómeno del aumento en la ruta de DDS y la disminución en la ruta de HID también ha sido publicado por Turaga et al <sup>[32]</sup> utilizando un catalizador comercial (CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En la presente investigación, el aumento en la velocidad de DDS únicamente se observó con dodecano (50 ppm de N), donde se pensaría que el 5,8-THQ que tiene su par de electrones disponibles puede actuar como catalizador. Esto se le puede atribuir a que la superficie catalítica a esta concentración es ácida, y la molécula 5,8-THQ se puede estar adsorbiendo de distintas maneras, de tal forma que se pensaría que queda el par de electrones disponibles para la desulfuración. Una teoría distinta a la de Rabarihoela Rakotovao et al <sup>[33]</sup> consiste en el efecto de los compuestos nitrogenados básicos pueden aumentar su alta afinidad protónica y adsorberse más fuertemente en la superficie catalítica, lo que se ha encontrado en trabajos anteriores <sup>[5],[63]</sup>.

Al cambiar de solvente a tetradecano en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se cuantificaron los productos de la HDN de la Q. Al utilizar este solvente, la selectividad cambió, debido a que la producción del 3,3'-DMBF aumentó. Esto se le puede atribuir a que el solvente está compitiendo y ocupando los sitios de hidrogenación <sup>[55],[56]</sup>. Este aumento se puede atribuir a que cuando los sitios disponibles para la HID son ocupados, la reacción de HDS del 4,6-DMDBT tiene que reaccionar por alguna ruta, lo que se piensa es que reacciona por la ruta DDS y por eso el aumento en esta ruta, confirmando la existencia

de dos sitios activos disponibles <sup>[64]</sup>. La actividad total disminuyó con tetradecano casi de igual manera que con dodecano al agregar 25 ppm de N y al aumentar el contenido de N la ruta de HID presentó una mayor inhibición al igual que el caso del dodecano. A concentraciones altas de N, ambas rutas fueron inhibidas casi de la misma manera. Por último, al utilizar tetradecano no se presentó el efecto del aumento en la ruta de DDS. Esto se confirmó al realizar el cálculo de los exponentes aparentes, donde no se presentó ningún aumento en estos exponentes para ambas rutas.

#### **5.4. HDS del 4,6-DMDBT con principales productos de la hidrogenación de la Q**

En ausencia del compuesto azufrado, la reacción de HDN de la Q produjo mayoritariamente los productos hidrogenados, el 1,4-THQ y la DHQ que subsecuentemente se transformaron en OPA y en PCHE respectivamente, como se explicó antes. Al comparar los rendimientos de la reacción de HDN de la Q en competencia con la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se encontró una disminución significativa en la producción de estos productos, que puede ser atribuida a:

- La presencia de H<sub>2</sub>S producido in situ en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se ve favorecida la hidrogenólisis y la producción de los productos de hidrogenación disminuye en la HDN de la Q debido a que la superficie se vuelve más ácida y por lo tanto se adsorben más fuerte <sup>[23]</sup>.
- La transformación rápida de estos intermediarios para producir OPA y PCHE, a partir de una adsorción fuerte de la 1,4-THQ y la DHQ, en consecuencia una débil desorción de estos productos.

Esto se debe a que la 1,4-THQ y la DHQ son de los productos más básicos del esquema reaccionante de la Q <sup>[20]</sup>. Con base en esto, se realizaron reacciones con estos principales productos (1,4-THQ y DHQ), observando que la inhibición de la DHQ es comparable con el efecto de inhibición de la Q, siendo la DHQ una molécula que fuertemente se adsorbe. Con base en estos resultados, la inhibición no se le atribuye solamente a la molécula madre (Q), si no a las reacciones que están llevándose a cabo y a sus principales productos de hidrogenación de la Q (1,4-THQ y DHQ).

### **5.5. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de F y tetradecano y comparación con Q**

Al cambiar de molécula inhibidora utilizando fluoreno (F), se presenta una inhibición en la velocidad de reacción lenta en la HDS del 4,6-DMDBT -concentración menor a 3.06 mmol/lit de F-. Esto se le puede atribuir a que el F tiene una estructura geométrica similar y orbital a la del 4,6-DMDBT pero con la ausencia del átomo de S y de los grupos metilos <sup>[29]</sup>. Con base en esto, se sugiere que las dos moléculas pueden ser adsorbidas de la misma manera sobre la superficie catalítica y a esto se le atribuye la considerable inhibición en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, inhibiendo de una manera más fuerte la ruta de HID.

Al aumentar la concentración de F – mayores a 3.06 mmol/lit-, las rutas de HID y DDS se vieron desfavorecidas en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, pero en mayor medida la ruta de HID. La inhibición en esta reacción con F a una concentración pequeña no fue significativa, pero al aumentar su concentración, la inhibición es casi comparable con la inhibición con la molécula nitrogenada (Q).

Al comparar las moléculas inhibidoras (F y Q) en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, se cuantificó que la inhibición es más fuerte utilizando Q, esto se debe a que esta molécula es básica y ocupa los sitios disponibles para la ruta de HID. Mientras que al cambiar de molécula a F, la inhibición a concentraciones bajas (1.59 mmol/lit) no es tan fuerte, pero al incrementar la concentración la inhibición ya es considerable, casi de la misma manera que al utilizar Q, principalmente en la ruta de HID.

### **5.6. Constantes de adsorción para las dos moléculas inhibidoras**

Para el cálculo de las constantes de adsorción, se utilizó el modelo empírico de Laredo et al <sup>[10]</sup>, el cual consiste en una ecuación donde domina el término de adsorción del compuesto nitrogenado. Este modelo nos da una idea de lo que está sucediendo con los efectos de adsorción de las moléculas inhibidoras. Los valores de las constantes de adsorción de Q con los dos solventes y F con tetradecano, dando un valor 10 veces mayor la constante de adsorción de la Q que la del F, confirmando en que la adsorción de un compuesto es más fuerte, se incrementara el efecto inhibitorio.

Al observar el comportamiento del exponente “n” que esta asociado con la velocidad de reacción para cada ruta (HID o DDS) cuando se cambio de solvente, de tetradecano a dodecano con Q, este exponente aumentó al igual que la constante de adsorción al equilibrio, lo que quiere decir que el exponente elevado en la constante y en la concentración del compuesto nitrogenado en el denominador, disminuirá la velocidad de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Por otro lado, al tomar el cambio del inhibidor utilizando tetradecano aumenta el exponente con Q (1.5) y la constante de adsorción al equilibrio y disminuye la velocidad de reacción de HDS del 4,6-DMDBT, en comparación al F.

No se realizó la serie completa de los principales productos de hidrogenación de la Q (1,4-THQ y DHQ), pero una posible teoría es que las constantes de adsorción calculados con el modelo utilizado <sup>[10]</sup> presentaran valores mayores a los calculados para la Q, siendo estos productos los más básicos del esquema reaccionante de la HDN de la Q <sup>[21]</sup>.

### **5.7. HDS del 4,6-DMDBT con catalizador sintetizado NiW/MCM-41 y NiW/Ga-MCM-41**

Esta investigación nos llevó a preparar un catalizador que presenta propiedades estructurales bien definidas antes de la reacción en competencia presentando una actividad mayor a la del catalizador comercial con un área superficial mayor de 1000 m<sup>2</sup>/g ya reportado por Reddy y Song <sup>[40],[41]</sup>. Se realizaron reacciones con estos dos catalizadores para establecer una comparación. Con respecto al soporte se esperaba que no hubiera interacciones de la fase activa con el soporte y solamente haya interacciones entre la fase activa y la fase de interés <sup>[17]</sup>. De los resultados obtenidos con el catalizador soportado en MCM-41, presentó una actividad menor a la del catalizador comercial y al tener presente N hubo demasiado rompimiento de moléculas, ya que este tipo de soportes presentan una alta acidez <sup>[42]</sup>, por lo que hubo rompimiento y ya no se continuó con la serie de reacciones al adicionar N.



## CAPÍTULO 6

### 6. Conclusiones

En esta investigación se evaluó la influencia de la quinolina (Q) y el fluoreno (F) sobre la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) con un catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De este trabajo, podemos mencionar las siguientes conclusiones:

- Para el catalizador NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encontró una alta capacidad hidrogenante en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en presencia de dodecano. A partir de estos resultados se puso en evidencia una modificación al esquema reaccionante propuesto en la literatura, que consiste en adicionar etapas de hidrogenación para el 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF) y para el metilciclohexiltolueno (MCHT). El cambio de solvente, de dodecano a tetradecano en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, condujo a una menor actividad en la desaparición del reactante, así como a una mayor selectividad hacia la ruta de desulfuración directa (DDS). Estas diferencias estarían relacionadas con un efecto de competencia por los sitios activos entre el solvente y los reactantes, aunque se requiere experimentación adicional para confirmarlo o rechazarlo. De esta investigación, se encontró que la cantidad de hidrógeno (H<sub>2</sub>) solubilizado en el líquido para cada solvente podría originar estas diferencias en actividad y selectividad.
- La quinolina inhibe significativamente la reacción de HDS del 4,6-DMDBT a partir de concentraciones bajas del orden de 25 ppm como N. Un análisis de los productos de la reacción de la HDN de la Q, ocurriendo simultáneamente con la reacción de HDS, indicó que los principales productos de la hidrogenación –la 1,4-tetrahydroquinolina y la decahydroquinolina- de esta molécula causarían este efecto inhibitorio. Este efecto se daría por adsorción fuerte de estas moléculas, de carácter más básico que la molécula madre (Q) en los sitios activos para la reacción de HDS. Adicionalmente, resultó que la vía de hidrogenación (HID) en la reacción de HDS se ve más afectada que la ruta de DDS.
- La modificación de solvente llevó a cambios en el efecto inhibitorio de la Q observado sobre la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Por lo que resultó más complicado atribuir

este efecto a un solo fenómeno. Por ejemplo, resulta difícil considerar un efecto co-catalítico del compuesto nitrogenado, cuando se altera el solvente.

- El fluoreno no inhibe de manera tan relevante como la quinolina la reacción de HDS del 4,6-DMDBT a bajas concentraciones 1.6 mmol/lit –equivalente a 25 ppm de N-. Sin embargo, su efecto es notorio a partir de 9.1 mmol/lit –equivalente a 150 ppm de N-.
- Finalmente, como prueba exploratoria se utilizaron dos catalizadores, NiW/MCM-41 y NiW/Ga-MCM-41, presentando ligeramente mayor actividad el que contiene Ga en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Cuando se realizó la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en competencia con la reacción de HDN de la Q (150 ppm de N) con el catalizador NiW/Ga-MCM-41 se observó la aparición de nuevos productos, que impidieron cuantificar los productos de la HDS, que probablemente se deben al rompimiento de moléculas.

La relevancia de los aportes de esta investigación reside en contribuir a entender la inhibición de una molécula nitrogenada básica, como la quinolina en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT, una de las moléculas azufradas altamente refractarias. Esto permitirá diseñar mejoras para los catalizadores de HDS profunda, a partir de una formulación NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta actividad. Esta investigación sería la primera, a nuestro conocimiento, donde se aborda sistemáticamente el análisis de los productos de reacción de la HDN de la Q y su efecto en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Por otro lado, este trabajo direcciona futuras investigaciones en las que se tendrá que tomar en cuenta el origen de los efectos causados por los solventes en estas reacciones. Dicha temática es relevante dada la existencia de hidrocarburos como matriz de las diversas cargas para producir diesel.

## CAPÍTULO 7

### 7 Referencias

- [1]. Xiaoling M., Kinya S. and Isao M., *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218-222.
- [2]. M. S. Rahan, M. L. Huidobro, J. Ancheyta and M. T. Gomez, *Catal. Today*, 107 (2005), 346-354.
- [3]. M. J. Girgis and B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, (1991), 2021-2058.
- [4]. H. Topsoe, B. S. Clausen and F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Volume 11 (1996).
- [5]. V. La Vopa y C. N. Satterfield, *J. Catal.*, 110 (1988) 375-387.
- [6]. Bataille F., Lemberon J., Michaud P., Perot G., Vrinat M, Lemaire M., Schulz E., Breyse M. and Kastelan S. *J. Catal.* 191, (2000), 409-422.
- [7]. I. A. V. Parijs and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res. Desv.* 25 (1986), 431-436.
- [8]. R. T. Morrison y R. T. Boyd, "Química Orgánica", quinta edición, Pearson Educación.
- [9]. M. Egorova and R. Prins, *J of Catal.*, 225 (2004) 417-427.
- [10]. G. C Laredo S., J. A. De los Reyes H., J. L. Cano and J. J. Castillo, M., *Appl. Cat. A General* 207, (2001), 103-112.
- [11]. B. C. Gates, Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A. *Chemistry of Catalytic Process*; Mc Graw Hill: New York, 1979.
- [12]. Hulloa, M.; Nag, N.K.; Sapre, A.V.; Broderick, D. H.; Gates, B.C. *AIChE J.* 24, (1978), 1015-1021.
- [13]. P. T. Vasudevan and J. L. G. Fierro, A review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 38 ( 2 ), 162-188 (1996).
- [14]. V. Vanrysselberghe and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), 3311-3318.
- [15]. V. Vanrysselberghe, R. Le Gall, and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998), 1235-1242.
- [16]. T. Viveros-García. J. A. Ochoa Tapia, R. Lobo-Oehmichen, J. A. de los Reyes-Heredia and E. S. Pérez-Cisneros. *Chemical Engineering Journal* 106 (2005) 119-131.
- [17]. S.C. Kim, J. Simons and F. E. Massoth, *J. Catal.* 212, (2002), 201-206

- [18]. Mathur, K. N.; Sarbak, Z.; Islam, N.; Kwart, H.; Katzer, J. R. "Kinetics and mechanism of catalytic hydroprocessing of components of coal-derived liquids: Tenth and eleventh quarterly reports for the period august 16, 1981 to February 15, 1982"; Prepared for office of fossil energy, Department of energy, Washington, D. C. 1982a.
- [19]. Bhide, M. V. Quinoline hydrodenitrogenation kinetics and reaction inhibition. Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, 1979.
- [20]. C. N. Satterfield, Yang, S.H. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23, (1984), 11-19.
- [21]. F. J. Cocheto and C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981), 49-53.
- [22]. C. N. Satterfield and F. J. Cocheto, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981), 53-62.
- [23]. C. N. Satterfield and S. Gültekin, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981), 62-68.
- [24]. R. Prins, *Advances in Catalysis*, Volume 50, 399-464.
- [25]. C. G. Frye, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 592-595.
- [26]. C. G. Frye, Weitkamp, A.W., *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 372-376.
- [27]. A. V. Sapre and B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 46 (1982) 86-94.
- [28]. T. A. Lapinas, K. T. Michael, B. C. Gates, Macris Aris and Lyons E. James, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, (1991), 42-50.
- [29]. T Koltai, M. Macaud, A. Guevara, E. Shultz, M Lemaire, R Bacaud and M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 231, (2002), 253-261.
- [30]. G. C. Laredo, E. Altamirano. J. A. De los Reyes H, *Appl. Catal. A Gen.* 243, (2003), 207-214.
- [31]. C. Kwak, J. J. Lee, J. Sang Bae, S. H. Moon, *Appl. Catal. B Env.* 35 (2001), 59-68.
- [32]. U. T. Turaga, Xiaoling Ma and Chunshang Song, *Catal. Today* 86, (2003), 265-275.
- [33]. V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Berhault, G. Perot and F. Diehl, *Appl. Catal. A General* 267 (2004) 17-25.
- [34]. M. Egorova and R. Prins, *J. Catal.* 224, (2004), 278-287.
- [35]. M. Breyse, P. Afanesiev, C. Geantet and M. Vrinat, *Catal. Today* 86, (2003), 5-16.
- [36]. S. Biz and Mari, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 40(3), 329-407 (1998)

- [37]. Xiu S. Zhao, G. Q. (Max) Lu y Graeme J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), 2075-2090.
- [38]. D. Zhao, C. Nie, Y. Zhou, S. Xia, L. Huang y Q. Li, *Catal. Today*, 68 (2001), 11-20.
- [39]. F. A. Barbosa, A. C. Belizario dos Santos, M. I. Pais da Silva and A. M. Stumbo, *Catal. Today*, 98 (2004), 109-113.
- [40]. K.M. Reddy, B. Wei, C. Song, *Catal. Today* 43 (1998) 261-272.
- [41]. C. Song, K. M. Reddy, *Appl. Catal. A: General* 176 (1999) 1-10.
- [42]. E. M. Belmonte, Tesis de Maestría “Síntesis y evaluación en hidrodesulfuración profunda de catalizadores NiMoS soportados en materiales mesoporosos modificados por Ga” Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México D. F (2004).
- [43]. U Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater* 27 (1999) 131-149.
- [44]. T. Klimova, M Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A General* 240 (2003) 29-40
- [45]. M. Cheng, F. Kumata, T Saito, T. Komatsu, T. Yashima, *Appl. Catal., A General* 183 (1999) 199-208.
- [46]. K. Okumura, K Nishigaki, M. Niwa, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45 (2001) 509-516.
- [47]. G. Marroquin, J. Ancheyta and C. Esteban, *Catal. Today*, 104 (2005), 70-75.
- [48]. G. C Laredo, A. Montesinos, J. A. De los Reyes H, *Appl. Cat. A Gen.* 265, (2004), 171-183.
- [49]. L. Alvarado-Perea, I. R. Galindo-Esquivel, E. S. Pérez-Cisneros, J. A. De los Reyes Heredia y T. Viveros, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Volume 3 (2005), Article A27
- [50]. C. Calais, M. Lacroix, C. Geanet and M. Bresse, *Journal of Catalysis* 144 (1993) 160-174.
- [51]. I. Pitault, P. Fongarland, M. Mitrovic, D. Ronze and M. Forissier, *Catal. Today*, 98 (2004), 31-42.
- [52]. J. M. Smith, “Ingeniería de la Cinética Química”, CECSA, Décima primera reimpresión, 1998.
- [53]. O. Levenspiel, “Ingeniería de las reacciones químicas” LIMUSA WILEY, tercera Edición, 2004.

- [54]. H. Farag, D. D. Whiterhurst, K. Sakanishi and I. Mochida, *Catal. Today* 50 (1999) 49-56.
- [55]. A. Ishihara, T. Itoh, T. Hino, M. Nomura, P. Qi and T. Kabe, *J. Catal.* 140, (1993), 184-189.
- [56]. A. Guevara, R. Bacaud and M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 515-526.
- [57]. H. Schulz, W. Böhringer, P. Waller and F. Ousmanow, *Catal. Today* 49 (1999) 87-97.
- [58]. Sandler I. Stanley, "Chemical and Engineering Thermodynamics", Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. pp 238, 239 y 409.
- [59]. Montesinos, M. Manzano, J. A. De los Reyes, Efectos cinéticos en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno debidos a la presencia de acridina catalizada por NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AMIDIQ XXVI, Acapulco México.
- [60]. O. Olvera, J. N. Díaz de León, E. Altamirano, J. A. De los Reyes, M. Vrinat, Kinetic evaluation of the simultaneous hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMo and NiW catalysts, Chemical Reaction Engineering X Conference, Zacatecas México.
- [61]. K Heeyeon, L. J. Jung, H. K. Jae and H. M. Sang *App. Catal B: Enviromental* 50 (2004) 17-24.
- [62]. R. J. Berger, E. H. Stitt, G. B. Marin, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, *EUROKIN*, "Chemica reactions kinetics in practice", Volume 5, no. 1, 2001.
- [63]. A. Logadóttir, P. G. Moses, B. Hinnemann, N-Y. Topsøe, K. G. Knudsen, H. Topsøe and J. K. Nørskov, *Catal. Today* 111 (2006) 44-51.
- [64]. A. Ishihara and T. Kabe, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 773-755.

## APÉNDICES

### Apéndice A1. Norma Mexicana para contenido de aromáticos y de azufre en el diesel

NOMBRE DEL PRODUCTO	DIESEL SIN (1)		
Propiedad	Unidad	Método	Especificación
Peso específico a 20/4 °C		ASTM-D-1298-90	informar
Destilación (2)		ASTM-D-86-90	
temperatura inicial de ebullición			
el 10% destila a	°C		informar
el 50% destila a	°C		275 máximo
el 90% destila a	°C		informar
temperatura final de ebullición	°C		345 máximo
	°C		informar
Temperatura de inflamación	°C	ASTM-D-93-90	45 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	ASTM-D-97-87	(3)
Temperatura de nublamiento	°C	ASTM-D-2500-91	informar
Número de cetano o		ASTM-D-613-86	48 mínimo
Índice de cetano		ASTM-D-976-81	48 mínimo
Azufre total	% peso	UOP-357-80 o ASTM-D-4294-90	0.05 máximo
Corrosión al Cu, 3 horas a 50°C	-	ASTM-D-130-88	estándar No. 1 máximo
Carbón Ramsbottom (en 10% del residuo)	% peso	ASTM-D-524-88	0.25 máximo
Agua y sedimento	% volumen	ASTM-D-1796-90	0.05 máximo
Viscosidad cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /S	ASTM-D-445-88	1.9 a 4.1
Cenizas	% peso	ASTM-D-482-91	0.01 máximo
Color	-	ASTM-D-1500-91	2.5 máximo
Aromáticos	% volumen	ASTM-D-1319-89, 2549-91 o 5186-91	30 máximo
<p>OBSERVACIONES:</p> <p>(1) Obligatoria en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) a partir de 1994 y para las Zonas Metropolitanas de las ciudades de México, Guadalajara y Monterrey a partir de 1995.</p> <p>(2) Las temperaturas de destilación están corregidas a 101.3 kPa (760 mm Hg).</p> <p>De marzo a octubre 0°C máximo; de noviembre a febrero -5°C máximo.</p>			

**Apéndice A2. Resultados del comportamiento de la concentración del 4,6-DMDBT**

En este apéndice se muestran los resultados obtenidos para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en ausencia del compuesto nitrogenado utilizando dodecano como solvente. Este cálculo se realizó para observar que la disminución del 4,6-DMDBT es de pseudo-primer orden con altos factores de correlación (arriba de 0.98). Estos resultados se muestran en la figura A2.1.

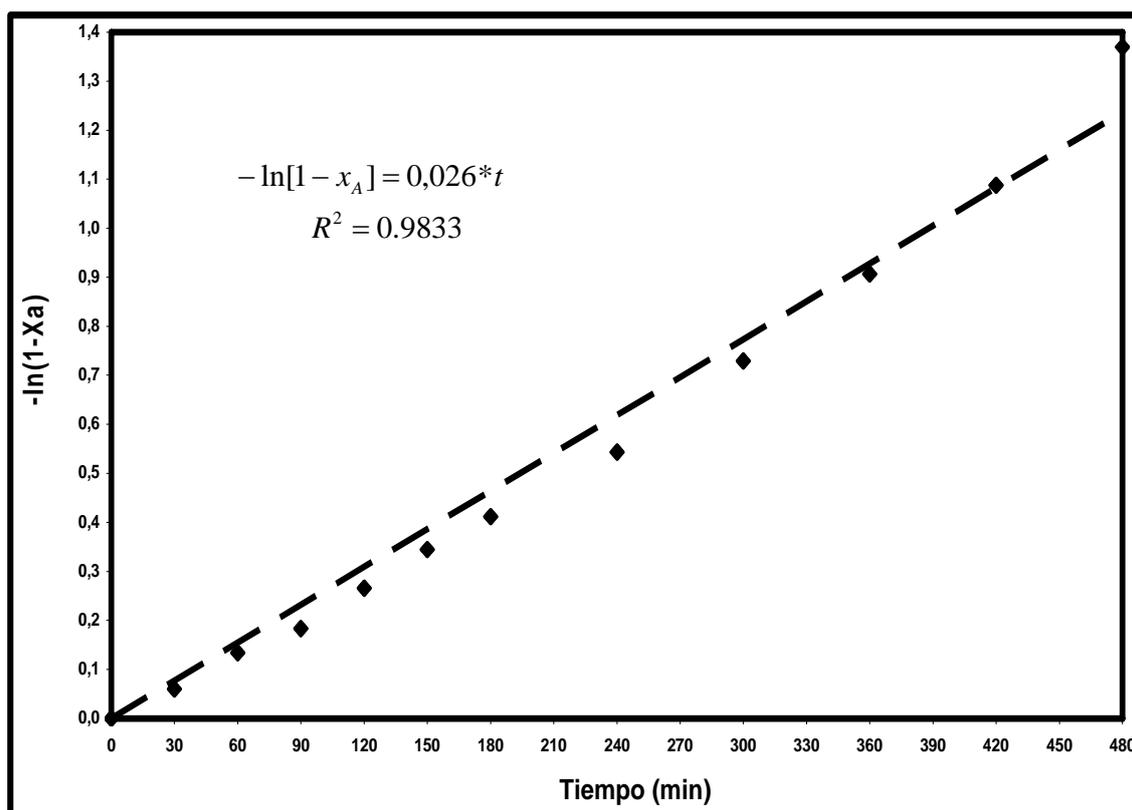


Figura A2.1.- Resultados de la ecuación de pseudo-primer orden con el catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando dodecano (T =320 °C y 5.5 MPa).

En la figura A2.1 se observa que el comportamiento que se presenta es de pseudo-primer orden y por lo tanto el ajuste que se hace es considerable.

**Apéndice B.1: Aspectos cromatográficos**

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

En primer lugar se muestran los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT utilizando dodecano.

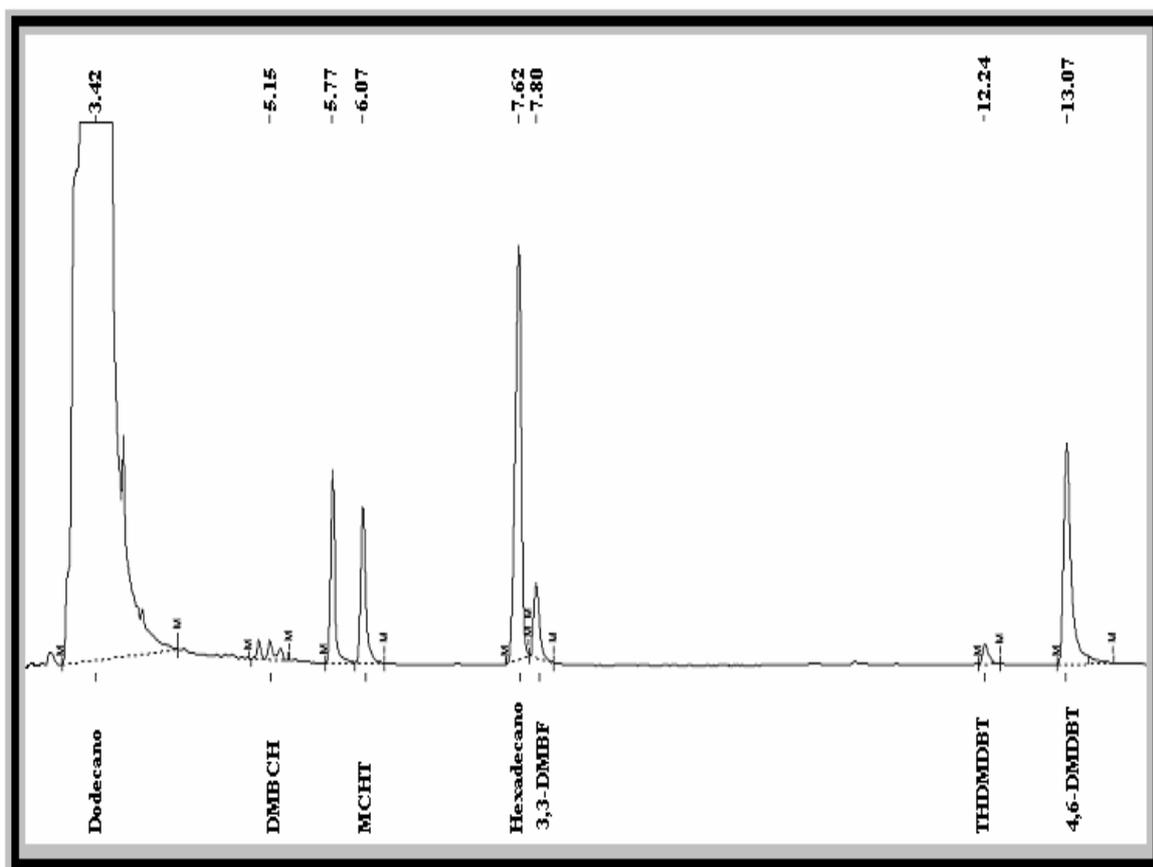


Figura B.1.- Cromatograma de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con dodecano.

En la figura B.2 se muestran los datos que se obtuvieron con el tetradecano como solvente.

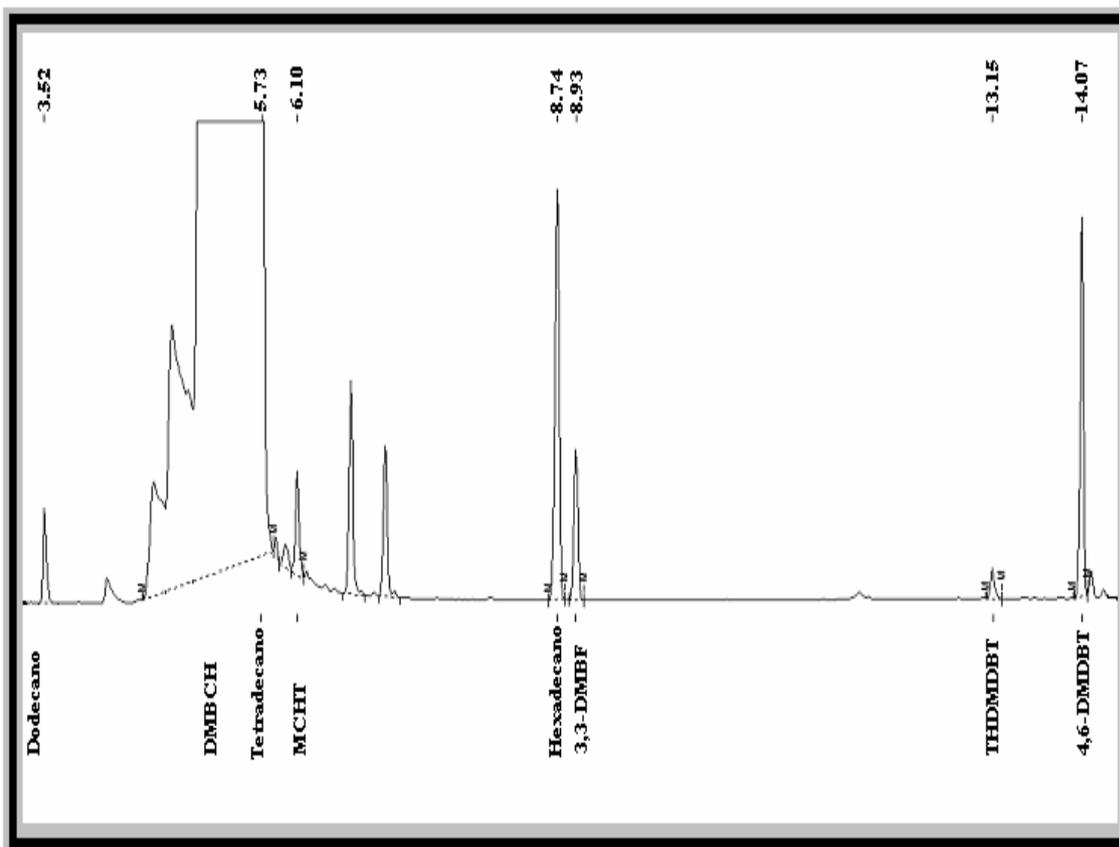


Figura B.2.- Cromatograma en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con tetradecano como solvente.

A partir de los resultados antes mostrados del análisis cromatográfico se observa que al tener como solvente el tetradecano se encima el pico que correspondería al 3,3-DMBCH por lo que no se toma en cuenta en el mecanismo de reacción. Esto no es error muy importante ya que al tener presente N (50 a 250 ppm de N) ya no hay una producción importante de este producto y la ventaja es el poder cuantificar los productos de la HDN de la Q.

**Apéndice B.2: Resolución para el análisis termodinámico del solvente**

Para el análisis de la resolución del cálculo del volumen del solvente en reacción se implanto un programa para resolverlo, a continuación se muestra la secuencia que se siguió en MATHCAD para el solvente dodecano.

Calcular las moles del solvente y del H<sub>2</sub> en el sistema a las siguientes condiciones se utilizó la ecuación de Peng-Robinson.

Mezcla dodecano e hidrógeno

$$T=593 \text{ K} \quad P= 54.4 \text{ atm} \quad R= 82.06 \text{ (atm*ml/(mol*K))}$$

Todas las presiones y temperaturas están dadas en bar y K, respectivamente.

Propiedades del dodecano (A)

$$T_{\text{Crítica A}} = 658 \text{ K}$$

$$P_{\text{Crítica A}} = 18.20 \text{ bar}$$

$$w_A=0.576$$

Propiedades del hidrógeno (C)

$$T_{\text{Crítica C}} = 32.98 \text{ K}$$

$$P_{\text{Crítica C}} = 12.93 \text{ bar}$$

$$w_C = -0.217$$

Fracciones en la fase vapor al equilibrio

$$y_A = 0.18414$$

$$y_C = 0.81586$$

$$V_{\text{reacción}} = 81.087 \text{ ml}$$

$$\text{Moles de líquido} = 0.35607$$

$$\text{Moles de hidrógeno en la fase gas} = 0.368$$

$$\text{Moles de hidrógeno en la fase líquida} = 0.051$$

En la tabla B2.1 se muestran las propiedades del peso molecular, temperatura de ebullición y densidad del 4,6-DMDBT, dodecano y tetradecano.

**Tabla B2.1.- Propiedades físicas del reactivo 4,6-DMDBT y de los solventes utilizados.**

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/ml)
4,6-DMDBT	212.32	153-157	-
Dodecano	170.34	216.2	0.750
Tetradecano	198.4	253	0.762

## Apéndice C: Equipo

**Cromatógrafo de gases** marca Perkin Elmer modelo Auto System XL, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar marca Altech Econo-Cap Capillary Columns EC-5 (SE-54, AT-5) 19647. A 5% phenyl, 95% Methylpoly-siloxane utilizando N<sub>2</sub> como gas acarreador.

**Espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases** marca Agilent technologies, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar marca Altech Econo-Cap Capillary Columns EC-5 (SE-54, AT-5) 19647. A 5% phenyl, 95% Methylpoly-siloxane utilizando He como gas acarreador. Este equipo fue utilizado para el análisis de productos no comerciables, en la reacción de HDN de la Q, o también para el caso donde se presente rompimiento de las moléculas (craqueo) por un catalizador altamente ácido en el caso de HDS del 4,6-DMDBT, que es la molécula de interés, claro no dejando de lado las moléculas inhibidoras.

El **Reactor Batch** marca Parr con capacidad de 400 ml de volumen, soporta una presión máxima de 2000 psig y una temperatura de 350 °C y cuenta con un controlador de temperatura.

Para la **medición del área superficial** se utilizara un aparato Micromeritics modelo 2 100E.

Para **observar si la muestra no es amorfa o si tiene alguna estructura bien definida** se utilizó un Siemens Kristalloflex acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de Cu,  $h = 1.5406$ .