



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

Área de Ingeniería Química

**“EFECTO DEL DISOLVENTE Y LAS CONDICIONES DE
REACCIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE
4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO SOBRE NiMoP/Al₂O₃”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

Presenta:

I. Q. Leo Alvarado Perea.

ASESOR: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

México D. F. mayo de 2006

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por la beca de maestría otorgada con No. de registro 179542.

Al fondo SEP-CONACyT por el apoyo a través de los proyectos 42204-Y y 45160Y.

Al Dr. José Antonio de los Reyes Heredia por su asesoría, confianza, apoyo y por todos los conocimientos aportados a lo largo de toda la maestría, pero sobre todo, por su invaluable amistad.

Al Dr. Ignacio R. Galindo Esquivel, al M. C. Alejandro Montesinos Castellanos y al I. Q. Merlín Alvarado Morales por todas las sugerencias y aportaciones en la elaboración de esta tesis.

A mis padres, Leobardo Alvarado Dorado y Oralía Perea Gallegos, y a mi gran hermano, Iván Alvarado Perea, por su gran amor y por su inapreciable paciencia durante todo mi desarrollo profesional y personal.

RESUMEN

Con miras a la obtención de resultados que puedan ser empleados para la aplicación de la tecnología de destilación reactiva, en este trabajo se realizó un estudio del efecto que las condiciones de reacción (presión, temperatura y solvente) ejercen sobre una reacción modelo de hidrodesulfuración (HDS), en donde la molécula empleada fue el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Además de realizar modificaciones de estas condiciones, en este trabajo se preparó un catalizador con alta carga de molibdeno (Mo) y de níquel (Ni) soportados en un material mesoporoso, el cual fue probado en esta misma reacción.

En lo que se refiere al efecto del disolvente en reacciones de HDS, algunos investigadores concluyen que éste presenta una adsorción competitiva con los reactivos sobre la superficie catalítica. Sin embargo, en este trabajo hay evidencias de que este no es el único fenómeno que ocurre debido al cambio de disolvente, sino que con este cambio, también se modifica la cantidad de hidrógeno disponible para que reaccione, lo cual influye de manera importante en el comportamiento cinético de las reacciones de HDS.

En este trabajo, los experimentos de HDS se llevaron a cabo en un reactor batch de suspensión de tanque agitado, empleando un catalizador comercial de NiMoP/Al₂O₃ y un catalizador mesoporoso del tipo MCM-41 a diferentes condiciones de presión y temperatura, 18bar < P < 54 bar y 553 K < T < 593 K, respectivamente. De los experimentos realizados, se observan cambios en la constante de velocidad de reacción cuando la presión es menor a 34 bar, esto es, cuando se emplea *n*-dodecano como disolvente. Por otro lado, cuando se emplea decalina (mezcla de *cis* y *trans* decalina) como disolvente, el valor de la constante de velocidad se mantiene prácticamente constante con el cambio de la presión en todo el intervalo estudiado. En ambos disolventes, cuando la presión de hidrógeno es menor a 34 bar, la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa se incrementó, mientras que simultáneamente la selectividad hacia la ruta de hidrogenación disminuyó. Para dar una explicación tentativa de los resultados obtenidos, se realizaron cálculos de solubilidad de hidrógeno en todas las condiciones de reacción empleadas en los experimentos de HDS, además se realizó un estudio de transferencia de masa en el intervalo de baja presión, < 34 bar. El efecto de la temperatura indica que los efectos de transferencia de masa externa no son importantes en la HDS de 4,6-DMDBT cuando la presión total es mayor a 34 bar.

En lo que respecta al catalizador NiMo/MCM-41, se tiene que su comportamiento catalítico es similar al catalizador comercial de NiMoP/Al₂O₃, sólo que presenta una mayor formación de productos de la ruta de hidrogenación.

En este trabajo, se concluye que el solvente no solo presenta una adsorción competitiva sobre la superficie del catalizador, sino que también modifica la cantidad de hidrógeno disponible en fase líquida, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura a la que sea llevada a cabo la reacción HDS, específicamente la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I: ANTECEDENTES	6
I.1. Contexto del proyecto.	6
I.2. Generalidades sobre Hidrodesulfuración.	11
I.3. Nuevas Opciones de Desulfuración.	17
I.3.1.- Mejora de la actividad catalítica mediante nuevas formulaciones de catalizadores.	17
I.3.2.- Modificaciones de proceso.	18
I.3.3.- Diseño de nuevas configuraciones de reactores.	19
I.3.4.- Desarrollo de nuevos procesos.	20
I.4. Efecto de las condiciones de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT.	24
I.5. Efecto del disolvente en la HDS de compuestos azufrados.	26
CAPITULO II: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS	28
CAPITULO III: MARCO TEORICO	30
III.1. Elección del reactor para la HDS de 4,6-DMDBT.	30
III.2. Transferencia de masa en el reactor de laboratorio.	33
III.3. Solubilidad de hidrógeno.	44
III.4. Cinética de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.	50
CAPITULO IV: METODOS EXPERIMENTALES	53
IV.1. Catalizador industrial.	53
IV.2. Preparación del catalizador de NiMo/MCM-41.	54
IV.3. Evaluación catalítica de los catalizadores empleados en la HDS de 4,6-DMDBT.	56
CAPITULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
V.1. Efecto de la presión y del disolvente en la HDS de 4,6-DMDBT.	60
V.2. Efecto de la temperatura en la HDS de 4,6-DMDBT	69
V.3. Análisis de Transferencia de Masa.	81
V.4. Evaluación catalítica de NiMo/MCM-41.	84
V.5. Discusión.	93
CAPITULO VI: CONCLUSIONES	98
CONTRIBUCIÓN	101
REFERENCIAS	103
APÉNDICES	108

INTRODUCCIÓN

Los problemas de contaminación ambiental de hoy en día, han motivado el desarrollo de procesos que ayuden a disminuir las emisiones de contaminantes al medio ambiente. Estas emisiones tienen su origen en el empleo de combustibles en vehículos automotores y en plantas de generación de energía, en donde los compuestos del tipo SO_x y NO_x, que provienen de la combustión de los diferentes combustibles, son los que tienen un mayor efecto contaminante en el medio ambiente. Entonces, la remoción de compuestos precursores de este tipo de moléculas, resulta clave para disminuir la emisión de contaminantes al medio ambiente.

A partir de la década pasada, la preocupación mundial por el acelerado deterioro en la calidad del ambiente, ha obligado a que los países industrializados contemplen la necesidad de establecer legislaciones mucho más estrictas, en torno al contenido de compuestos precursores de moléculas contaminantes al medio ambiente contenidos en los diferentes combustibles. Para reducir la emisión de contaminantes del tipo SO_x y NO_x, y para cumplir con la legislación ambiental impuesta en torno al contenido de compuestos azufrados y nitrogenados en los combustibles líquidos, se han desarrollado procesos de los denominados de hidrotratamiento, HDT (los cuales operan a alta presión de hidrógeno, 55-170 bar), en donde su principal objetivo es eliminar compuestos de este tipo, y además eliminar compuestos oxigenados y aromáticos, ya que además de ser precursores de

contaminantes al medio ambiente, resultan ser venenos para los catalizadores empleados en los diferentes procesos que se llevan a cabo en una planta de refinación de petróleo.

El contenido permitido de compuestos azufrados y nitrogenados presentes en combustibles líquidos, es cada vez más bajo, por lo que el lograr el nivel establecido por la legislación ambiental es verdaderamente un desafío para las unidades convencionales de HDT, ya que esto promueve cambios no previstos inicialmente en el proceso convencional.

En particular, uno de los combustibles más utilizados es el combustible diesel, el cual se obtiene del hidrotreamiento catalítico del gasóleo ligero primario (GLP). Este combustible está formado por una mezcla compleja de diferentes compuestos, en donde la mayoría de ellos son hidrocarburos del tipo parafínicos, naftalénicos o aromáticos. Además de este tipo de compuestos, el diesel contiene una gran cantidad de compuestos precursores de moléculas que son contaminantes para el medio ambiente. Entre estos, pueden mencionarse a los mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus alquil sustituidos, de los cuales los tres primeros se eliminan relativamente fácil en un proceso convencional de HDT, no siendo así en el caso de los dibenzotiofenos y sus alquil sustituidos ya que este tipo de compuestos reaccionan más difícilmente.

Debido a la cantidad de compuestos azufrados que de manera natural se encuentran presentes en el petróleo crudo, uno de los procesos de HDT que ha sido ampliamente estudiado es el proceso de hidrosulfuración, (HDS), ya que en él se lleva a cabo la eliminación de este tipo de compuestos, lo que conlleva a la reducción de las emisiones de contaminantes al medio ambiente.

La legislación ambiental en los Estados Unidos Mexicanos, establece que el contenido de azufre en el combustible diesel tiene que ser de 15 partes por millón (ppm) a partir del año 2007. Para lograr este nivel de azufre es necesario eliminar los compuestos que son poco

reactivos, como por ejemplo; el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [Girgis y Gates \(1991\)](#), ya que la eliminación de este tipo de compuestos representa el lograr el nivel de desulfuración requerido.

Para eliminar este tipo de compuestos y cumplir con la legislación ambiental, se han planteado diferentes estrategias, en donde las más importantes se mencionan a continuación:

- € Mejorar la actividad catalítica mediante una nueva formulación de catalizadores.
- € Modificar las condiciones de reacción y de proceso en una planta convencional de HDS.
- € Diseñar nuevas configuraciones de reactores, y
- € Desarrollar nuevos procesos.

En cuanto a la mejora de la actividad catalítica, se han desarrollado un gran número de investigaciones en donde se plantean cambios en el método de preparación de los catalizadores, [Breysse et al., \(2003\)](#), por ejemplo; emplear diferentes soportes, aumentar la carga de metales base, etc. Recientemente, Akzo Nobel, ExxonMobil y Nippon Ketjen, [\(Song*, 2003\)](#), han desarrollado catalizadores* que pueden eliminar compuestos azufrados hasta el nivel establecido por la legislación ambiental (catalizadores NEBULA & STARS), pero este tipo de catalizadores, requieren un alto consumo de hidrógeno, lo que conlleva a una disminución en el índice de cetano, [Hernández et al., \(2005\)](#). En lo que se refiere a la modificación de las condiciones de reacción y de proceso, pueden modificarse directamente la presión de hidrógeno y la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de HDS, así como también modificar la velocidad espacial de los compuestos dentro del reactor y mejorar el contacto líquido-vapor, [\(Song*, 2003\)](#). En cuanto al diseño de nuevas configuraciones de reactores, puede plantearse el incrementar un segundo reactor a la

unidad convencional existente, (Song*, 2003). Finalmente, una de las opciones que esta cobrando importancia, es el desarrollo de nuevos procesos para lograr eliminar los compuestos azufrados menos reactivos (adsorción reactiva, oxidación, destilación reactiva, etc.), Song*, 2003.

Una tecnología novedosa que puede ser aplicada al proceso de HDS, es el proceso de destilación reactiva, en donde puede obtenerse el nivel de desulfuración requerido por las normas ambientales, Viveros et al., (2005). Este proceso presenta una serie de ventajas cuando se le compara con el proceso convencional, en él, se pueden alcanzar altas conversiones del compuesto azufrado y altas selectividades hacia el o los productos deseados, debido a que el equilibrio químico se desplaza hacia la formación de productos y a que se evitan posibles reacciones entre productos de reacción y reactivos. Este comportamiento se debe a que los productos de reacción se van separando conforme se están produciendo. Pero sin duda una de las principales ventajas de este proceso es que los niveles requeridos de azufre en los combustibles líquidos, empleando catalizadores convencionales, pueden lograrse a presiones menores que las empleadas en el proceso convencional, lo que reduce en gran medida los costos de operación para mantener la presión de hidrógeno dentro de la columna.

Con miras a la obtención de resultados que puedan ser empleados para la aplicación de la tecnología de destilación reactiva, en este trabajo se realizó un estudio del efecto que las condiciones de reacción (presión y temperatura) ejercen sobre una reacción modelo de HDS en donde la molécula empleada fue el 4,6-DMDBT. Además de realizar modificaciones en las condiciones de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT, en este trabajo se preparó y se probó, en esta misma reacción, un catalizador con alta carga de molibdeno (Mo) y de níquel (Ni), ambos soportados en un material mesoporoso.

Es de esperarse que el comportamiento cinético y termodinámico de la mezcla de reacción para llevar a cabo la reacción de HDS de este tipo de compuestos dependa del disolvente empleado para llevarla a cabo, por lo que es importante estudiar el efecto que diferentes disolventes ejercen en la HDS de 4,6-DMDBT. En este sentido, existen pocos trabajos en la literatura que hayan estudiado el efecto que diferentes disolventes ejercen en reacciones de este tipo. En ellos, algunos autores, [Ishihara et al., \(1993\)](#), indican que el efecto que el disolvente ejerce en estas reacciones es una adsorción competitiva con los reactivos sobre la superficie del catalizador, pero en este trabajo se demuestra que factores como la solubilidad del hidrógeno y efectos de transferencia de masa, juegan un papel importante en el comportamiento cinético de las reacciones de HDS.

CAPITULO I

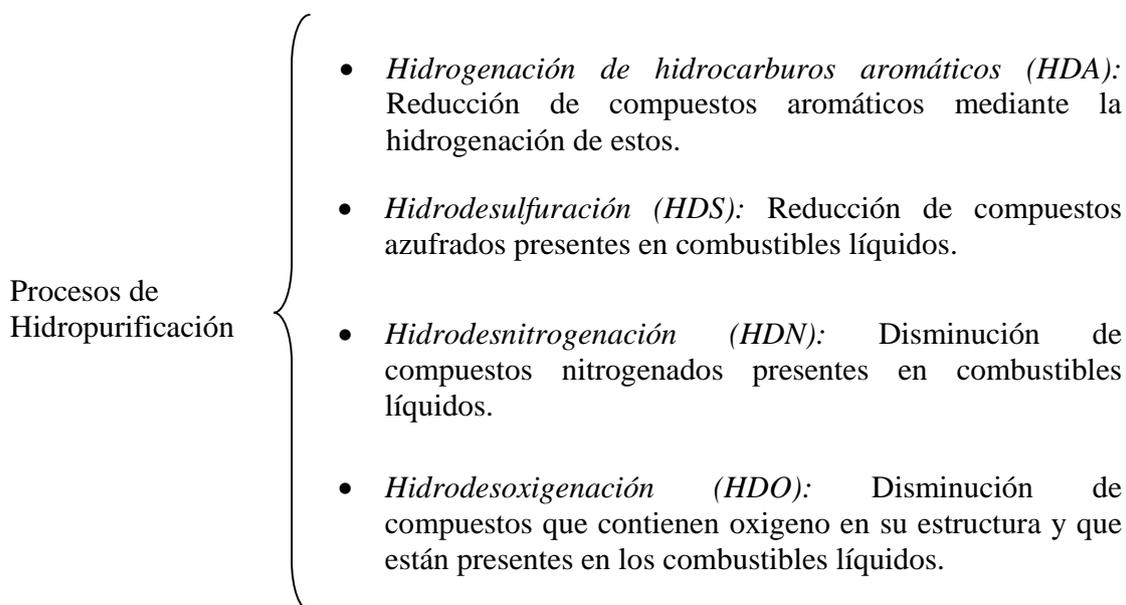
ANTECEDENTES

1.1. Contexto del proyecto.

Los problemas actuales derivados de la contaminación ambiental alrededor del mundo han activado la investigación de nuevos procesos o la modificación de los actuales. En el caso de la industria de refinación del petróleo, las normas impuestas por los gobiernos en muchos países limitan severamente el contenido de compuestos azufrados y aromáticos en muchos tipos de combustibles, como gasolinas y diesel, [Knudsen et al., \(1999\)](#). Lo anterior, debido a que la combustión de estos hidrocarburos conlleva a la generación de óxidos de azufre y compuestos orgánicos volátiles de reconocida toxicidad. Estas legislaciones están promoviendo cambios en las refinerías en términos de la modificación del catalizador empleado en las unidades de hidrotratamiento y en términos de la tecnología empleada en los procesos de este tipo, [Furimsky, E., \(1998\)](#). En este contexto se ubica la problemática con la que se relaciona este proyecto, la cual se detallará a continuación.

Desde hace varias décadas, la eliminación de compuestos azufrados se realiza mediante las unidades de hidrotratamiento (HDT). En este proceso la carga a tratar se hace reaccionar en

presencia de hidrógeno y un catalizador, y dependiendo de la fracción a procesar, se selecciona el sólido catalítico así como las condiciones de temperatura y presión. En general, los procesos de HDT se dividen en procesos de hidroconversión y en procesos de hidropurificación, en donde en el primero se altera el peso molecular promedio de la carga a tratar y en el segundo el peso molecular promedio no sufre modificaciones significativas. Para este proyecto nos limitaremos únicamente a procesos de hidropurificación y en el Cuadro 1 se muestra una clasificación general de las reacciones típicas que ocurren en este tipo de procesos.



Cuadro 1. Clasificación de los procesos de hidropurificación, Girgis y Gates (1991).

En cuanto a la legislación ambiental, nuestro interés se enfoca hacia la evolución del contenido de azufre en combustibles de tipo diesel. Un ejemplo de la evolución de estos, puede ser considerado a partir del trabajo de Song* (2003), en donde se presentan los valores de la norma relativa al contenido máximo de compuestos azufrados establecidos por

la Agencia de protección al medio ambiente de Estados Unidos de América (EPA, Environmental Protection Agency).

La **Tabla 1** muestra la evolución de las legislaciones ambientales desde 1988 hasta el 2006 **Song* (2003)**. En ella se observa que el contenido permitido de azufrados en fuentes móviles, como los vehículos automotores, disminuyó en un orden de magnitud de 1989 a 1993 y se espera que se reduzca hasta 15 ppm en 2006.

Como resultado de esto, en muchos países se está tratando de producir y usar combustibles más amigables con el medio ambiente. Sin embargo, la calidad de los crudos base ha disminuido con el tiempo. La **Tabla 2** muestra la evolución de las propiedades de crudos refinados en Estados Unidos de América (EUA) durante 1981 y 2001 así como el consumo de petróleo alrededor del mundo durante ese mismo período.

Tabla 1
Legislaciones US EPA para diesel y combustibles de motor de reacción 2003, **Song* (2003)**.

Categoría	Año			
	1989	1993	2006	2010
Diesel para fuentes móvil (ppm)	5000	500	15	15
Diesel para fuentes fijas (ppm)	20000	5000	500	15
Combustible de motor de reacción (ppm)	3000	3000	3000	<3000

El contenido promedio de azufre en todos los aceites crudos refinados en Estados Unidos de América (EUA) ha aumentado de 0.89 % peso en 1981 a 1.42 % peso en 2001, mientras su correspondiente gravedad API disminuyó de 33.74° API en 1981 a 30.49° API en el 2001. En las últimas dos décadas, el contenido promedio de azufre en aceites crudos

refinados se incrementó en una tasa de 265 ppm/año y una disminución en la gravedad API de 0.16° API/año, mientras que el crudo total refinado se incremento de 12.47 MBPD (Millones de Barriles Por Dia) en 1981 a 15.13 MBPD en el 2001.

Tabla 2

Propiedades de aceites crudos refinados en EUA durante 1981-2001 y consumo de petróleo en EUA y a nivel mundial durante 1981-2001 Song* (2003).

Propiedad	Año		
	1981	1991	2001
Cantidad de aceites crudos refinados en EUA (millones de barriles/día)	12.47	13.30	15.13
Contenido global de azufre en aceites crudos refinados en EUA (% peso referidos al azufre)	0.89	1.13	1.42
Gravedad API de aceites crudos refinados en EUA (°API)	33.74	31.64	30.49
Productos totales de petróleo suministrados en EUA incluyendo productos y crudo importados (millones de barriles/día)	1606	16.71	19.59
Consumo mundial de petróleo (millones de barriles /día)	60.90	66.72	77.12

En lo que respecta a México, en enero de 2006 se publicó la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 en el Diario Oficial de la Federación, en la que se mencionan las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. En la [Tabla 3](#) se muestran las especificaciones por zonas geográficas, para el contenido de azufre en el combustible diesel y en la [Tabla 4](#) se muestran las zonas geográficas de distribución de este combustible.

Los aceites crudos refinados en México contienen más azufre que los crudos de EUA y Europa Occidental. El problema para la desulfurización del diesel es más serio en México porque una proporción más elevada de aceite cíclico ligero (LCO) de las corrientes de FCC se emplea en el gasoleo ligero primario (GLP), el cual contiene alto contenido de compuestos azufrados difíciles de eliminar.

Tabla 3

Especificaciones para combustible diesel en México según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

Zona	ppm de azufre total, ppm		
	2006	2007	2009
Zona Fronteriza Norte	500	15	15
ZMVM*, ZMG**, ZMM***	500	500	15
Resto del país	500	500	15

* Zona Metropolitana del Valle de México. ** Zona Metropolitana de Guadalajara. *** Zona Metropolitana de Monterrey.

Aunado a esto, se debe considerar que el aumento en la demanda de hidrógeno es otro desafío en la operación del proceso. Cabe agregar que el hidrógeno constituye una restricción de procesamiento y puede impactar la viabilidad de los procesos de hidrotratamiento. En síntesis, el problema de remoción profunda del azufre ha llegado a ser más serio debido al límite tan bajo de azufre requerido y los altos contenidos de azufre en el petróleo crudo.

Tabla 4

Zonas geográficas de distribución de diesel en México.

Zona	Descripción
Fronteriza Norte	CE Cadereyta, TAD: Cd. Juárez, Chihuahua, Durango, Gómez Palacio, Matehuala, S.L.P., Santa Catarina, Sat. Monterrey, N. Laredo, Reynosa, Sabinas, Saltillo, Parral y Ciudad Madero. Cd. Obregón, Ensenada, Hermosillo, Magdalena, Mexicali, Nogales, Rosarito (Tijuana).
ZMVM	El área integrada por las 16 delegaciones políticas del Distrito Federal; los siguientes municipios del Estado de México: Atizapán de Zaragoza, Acolman, Atenco, Coacalco, Cuautitlán, Cuautitlán Izcalli, Valle de Chalco Solidaridad, Chalco, Chicoloapan, Chimalhuacán, Ecatepec, Huixquilucan, Ixtapaluca, Jaltenco, La Paz, Melchor Ocampo, Naucalpan de Juárez, Nextlalpan, Nezahualcóyotl, Nicolás Romero, Tecámac, Teoloyucan, Tepotzotlán, Texcoco, Tlalnepantla de Baz, Tultepec, Tultitlán y Zumpango
ZMG	El área integrada por los siguientes municipios del Estado de Jalisco: Guadalajara, Ixtlahuacán del Río, Tlaquepaque, Tonalá, Zapotlanejo y Zapopan.
ZMM	El área integrada por los siguientes municipios del Estado de Nuevo León: Monterrey, Apodaca, General Escobedo, Guadalupe, San Nicolás de los Garza, San Pedro Garza García, Santa Catarina y Benito Juárez.

1.2. Generalidades sobre Hidrodesulfuración, (HDS).

En la [Figura 1](#) se muestra esquemáticamente el proceso típico de HDS. El proceso consiste en lo siguiente: la mezcla de hidrocarburos, el hidrógeno recirculado y el hidrógeno fresco se presurizan hasta la presión de operación, después se calientan en un horno hasta la temperatura de operación y se alimentan al reactor de lecho empacado, el cual contiene el catalizador. El efluente del reactor pasa a través de un intercambiador de calor para ser enfriado por la corriente de alimentación. Después de ser enfriados, los productos de reacción se separan en gas y líquido empleando un separador a alta presión y un separador a baja presión. Los productos líquidos se separan por destilación fraccionaria. La corriente de gas es rica en hidrógeno, el cual se recircula después de que se remueve el ácido sulfhídrico.

La HDS ha sido la operación más importante en los procesos de hidrotratamiento debido a que evita que los procesos subsiguientes, como el proceso de reformación, contengan azufre, ya que es un conocido veneno en las reacciones que se llevan a cabo en ese proceso. Los catalizadores empleados en el proceso de HDS del diesel están constituidos por sulfuro de molibdeno o bien por sulfuro de tungsteno promovido por cobalto o níquel y comúnmente soportados en alúmina. El origen del empleo casi exclusivo de la alúmina como soporte puede atribuirse a las buenas propiedades texturales adaptadas a los tamaños de moléculas a procesar, a sus propiedades mecánicas y a su bajo costo. Otro aspecto importante del empleo de este tipo de catalizadores, es la facilidad para regenerar su actividad después de ser empleado bajo condiciones de hidrotratamiento. Así, con el objetivo de mejorar los catalizadores empleados en la HDS del diesel se han estudiado varias maneras para lograrlo. Entre estas puede mencionarse la modificación del método de

afectarse termodinámicamente, porque la hidrogenación de los anillos que contienen al átomo de azufre, esta limitada por el equilibrio a las temperaturas que se emplean a nivel industrial. Por lo tanto, la ruta de hidrogenación puede no estar favorecida a baja presión y alta temperatura. En el caso particular de la HDS de 4,6-DMDBT, [Granados, A. S., \(2005\)](#) y [González, V. H. E., \(2004\)](#) han realizado simulaciones de esta reacción. En estos trabajos se muestra que ésta reacción se favorece en el intervalo de temperatura de 473 a 703 K para una presión de 38 bar.

Los compuestos azufrados que están presentes en el Gasoleo Ligero Primario, (GLP) son de diferente tipo y presentan diferentes reactividades. En la [Figura 2](#) se muestra un análisis cualitativo entre el tipo y tamaño de las moléculas azufradas en varias fracciones de destilados y sus reactividades relativas. La clasificación de reactividad de las moléculas azufradas, esta basada en observaciones experimentales conocidas y una gran cantidad de información de la literatura ([Whitehurst, et al., 1998](#); [Knudsen, et al., 1999](#); [Song*** et al., 2003](#)). Para compuestos azufrados, sin una estructura conjugada entre pares de electrones solos sobre el átomo de azufre y los electrones π sobre el anillo aromático, incluyendo disulfuros, sulfuros, tioles y tetrahidrotiofeno, la HDS ocurre directamente a través de la ruta de hidrogenólisis. Estos compuestos exhiben una reactividad más alta que el tiofeno por un orden de magnitud.

Las reactividades de los compuestos azufrados dialquil-sustituídos, disminuye en el siguiente orden: tiofenos>benzotiofenos>dibenzotiofenos. Del mismo modo, en el GLP, las reactividades de los alquil-sustituídos como el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno son mucho menores que otros compuestos que contienen azufre en su estructura. En consecuencia, en HDS profunda, la conversión de estos compuestos clave

determina ampliamente las condiciones requeridas para eliminarlos. Es bien sabido que el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT son compuestos modelo para realizar estudios en reacciones de HDS, ya que por ser los compuestos más difíciles de eliminar, representan razonablemente bien la HDS profunda.

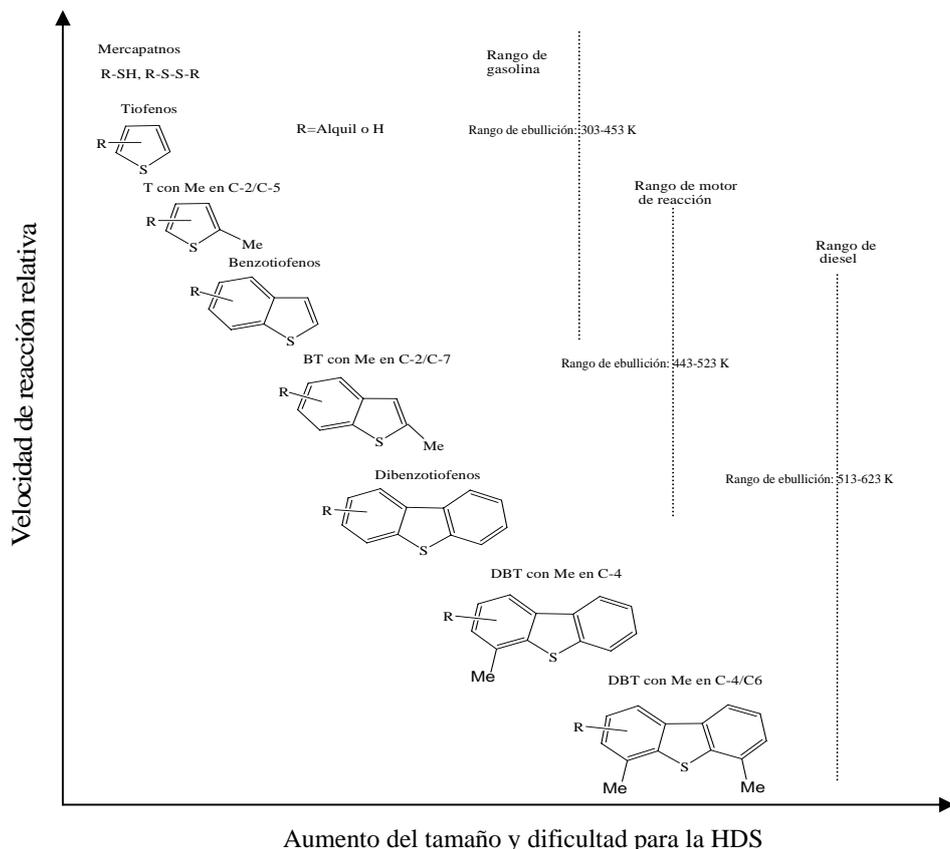


Figura 2. Reactividad en HDS de varios compuestos orgánicos azufrados contra tamaños de anillo y posiciones de los grupos alquil substituidos sobre el anillo Song* (2003).

La hidrodesulfuración profunda se refiere a procesos para remover azufre por debajo de niveles de 15 ppm para producir diesel. Como se mencionó antes, el problema de la HDS profunda del diesel es causado por la baja reactividad de los compuestos del tipo dibenzotiofeno y sus alquil-sustituidos, los cuales están representados por el 4,6-DMDBT.

De acuerdo con varios grupos de investigación, los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 en las moléculas dialquildibenzotiofénicas, crean un impedimento estérico sobre el átomo de azufre, lo cual, no permite que interactúe libremente con los sitios activos del catalizador. Este problema se hace más grave, debido a los efectos de inhibición de compuestos aromáticos y compuestos nitrogenados presentes en corrientes de GLP y a la formación de ácido sulfhídrico durante el transcurso de la reacción, [Song* \(2003\)](#).

De manera general se puede decir que los compuestos azufrados dibenzotiofénicos reaccionan por dos rutas principales, pero es importante mencionar que cada ruta de reacción depende de la molécula modelo que se vaya a utilizar para la reacción de HDS. Estas rutas son la de desulfuración directa (hidrogenólisis) y la de hidrogenación. En la primera, la eliminación del átomo de azufre, se da de manera directa sin que ocurra forzosamente la hidrogenación total de uno de los anillos aromáticos que forman la molécula azufrada; en la segunda ruta, antes de eliminarse el átomo de azufre, se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos y hasta entonces ocurre la eliminación del átomo de azufre.

En la [Figura 3](#) se muestra una red de reacción general que sigue este tipo de compuestos. Los productos de hidrogenación; para el caso del DBT, son el 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), el ciclohexilbenceno (CHB), el cual, posteriormente se hidrogena para producir biciclohexil (BCH), y el producto que procede de la ruta de desulfuración directa es el bifenil [Houalla et al., \(1978\)](#). Para el caso del 4-MDBT, los productos de hidrogenación son el 3-ciclohexiltolueno (3-CHT), *cis* y *trans*-3-metilciclohexilbenceno (3-MCHB) y de la ruta de desulfuración directa procede el 3-metilbifenil (3-MBPh) [Vanrysselberghe et al., \(1998\)](#).

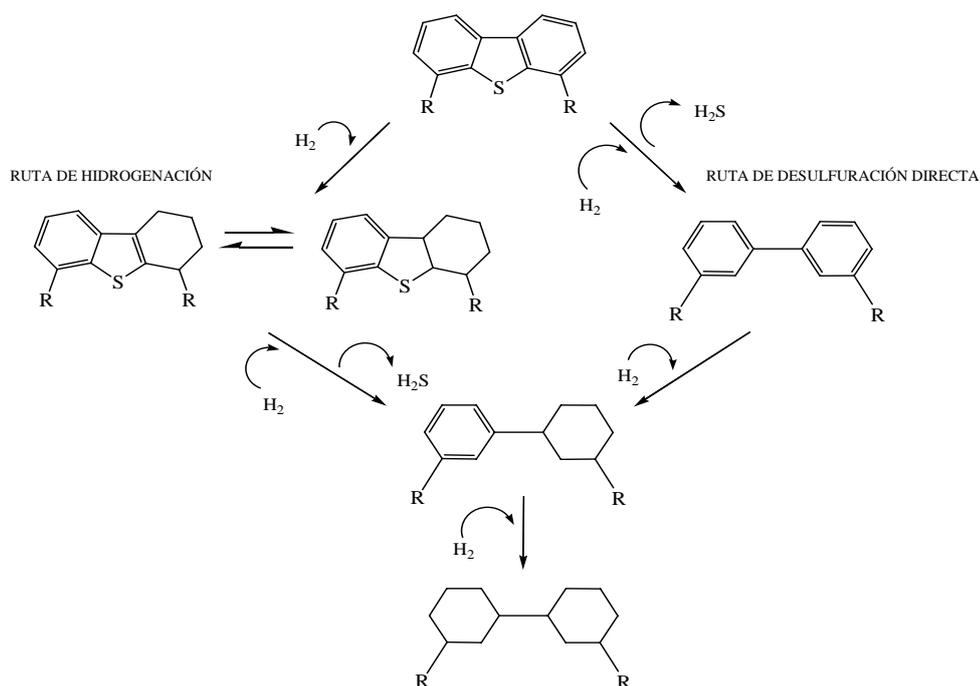


Figura 3. Red de reacción del DBT y sus alquil sustituidos, donde R es un grupo alquilo o hidrógeno. (Houalla et al., 1978; Vanrysselberghe et al., 1998)

Por otro lado, los productos de la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT son *cis* y *trans*-metilciclohexiltolueno (MCHT), dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMTHDBT), dimetilhexahidrodibenzotiofeno (DMHHDBT), dimetildiciclohexil (DMDCH), mientras que por la ruta de desulfuración directa, el producto que se forma es el dimetilbifenil (DMBPh).

Debido a las normas ambientales que limitan el contenido de azufre hasta un contenido de 15 ppm en peso, los procesos convencionales con catalizadores tradicionales requieren de condiciones más severas, lo que se traduce a una modificación de las unidades ya existentes en donde se requiere un gran capital de inversión. No obstante, es necesario buscar otras opciones de proceso debido a que compuestos como el 4,6-DMDBT, no se eliminan en las unidades convencionales. En este sentido, a continuación se describen mejoras a los procesos convencionales y procesos alternativos para realizar una HDS profunda.

I.3. Nuevas Opciones de Desulfuración.

Como se mencionó anteriormente, la clave para lograr una desulfuración profunda, es la remoción de los compuestos azufrados refractarios del tipo de los alquidibenzotiofenos en gasóleos y otras materias primas del diesel, particularmente el 4,6-DMDBT. Las investigaciones en desulfuración profunda incluyen aspectos tales como: (1) mejora de la actividad catalítica mediante el desarrollo de nuevas formulaciones de catalizadores para la HDS de 4,6-DMDBT; (2) modificación de las condiciones de proceso; (3) diseño de nuevas configuraciones de reactores y (4) desarrollo de nuevos procesos. A continuación se incluye una breve descripción de los puntos mencionados anteriormente.

I.3.1.- Mejora de la actividad catalítica mediante nuevas formulaciones de catalizadores.

Los estudios para mejorar la actividad catalítica en la HDS profunda, se enfocan en la remoción más eficiente del azufre en el 4,6-DMDBT modificando la formulación del catalizador. De esto se derivan algunas estrategias en la reacción, [Song* \(2003\)](#), como: (1) mejora de la hidrogenación del anillo aromático del 4,6-DMDBT aumentando con esto, la capacidad hidrogenante del catalizador; (2) incorporación de acidez en el catalizador para inducir la isomerización de los grupos metilo a posiciones diferentes de las 4 y 6 y (3) remoción de las sustancias que inhiben la reacción de la corriente de alimentación y modificación de las condiciones de reacción para funciones catalíticas específicas.

Las formulaciones de los materiales catalíticos pueden ser mejoradas para obtener una mejor actividad y selectividad catalítica empleando diferentes soportes (MCM-41, carbón, HY, TiO₂, TiO₂-Al₂O₃, etc.) para preparar catalizadores soportados de CoMo, NiMo y

NiW. También pueden mejorarse mediante un aumento en la carga de metales; mediante la modificación del método de preparación (usando diferentes precursores, usando aditivos y diferentes secuencias de la carga del metal); a través del empleo de aditivos o promotores y con el empleo de más de un metal base, además de que también pueden mejorarse con la incorporación de metales nobles (Pt, Pd, Ru, etc.) en su formulación.

Para aplicaciones prácticas, los catalizadores NiMo tienen más habilidad para hidrogenar y saturar el anillo aromático que está unido al azufre tiofénico, mientras que los catalizadores CoMo rompen el enlace C-S sin la hidrogenación de unos de los anillos aromáticos. Para la HDS bajo alta presión de hidrógeno, los catalizadores de NiMo son más activos que los catalizadores de CoMo y este comportamiento llega a ser más notorio en la HDS profunda de combustibles diesel Song* (2003). El desarrollo de catalizadores ha sido uno de los enfoques de investigación y desarrollo industrial para HDS profunda.

En años recientes, Akzo Nobel desarrolló catalizadores activos para efectuar una HDS profunda llamados STARS (Super Type II Active Reaction Sites) y más recientemente, conjuntamente ExxonMobil, Akzo Nobel y Nippon Ketjen desarrollaron un nuevo catalizador que es más activo en la HDS de compuestos azufrados que el STARS, este catalizador es conocido como catalizador NEBULA (New Bulk Activity) el cual es un catalizador con base metálica sin emplear un soporte poroso.

I.3.2.- Modificaciones de proceso.

Los cambios de las condiciones de proceso están dirigidos hacia la consecución de una HDS profunda con un catalizador dado y con un reactor que ya existe sin cambiar el esquema del proceso, por lo tanto, sin la necesidad de realizar un costo de inversión significativo. Los parámetros incluyen ajustes en la velocidad espacial, la temperatura y la

presión, además de aquellos parámetros que involucran algún cambio mínimo en el esquema del proceso o en el capital de inversión (expansión en el volumen del catalizador o densidad, eliminación del ácido sulfhídrico del gas de recirculación, mejoramiento del distribuidor líquido-vapor). En primer término, la velocidad espacial puede disminuirse incrementando el volumen del lecho catalítico o reduciendo la velocidad de alimentación del líquido para incrementar el tiempo de contacto entre el reactivo y el catalizador. Los compuestos más refractarios pueden requerir una velocidad espacial menor para lograr ser eliminados. Adicionalmente, la temperatura puede aumentarse, la cual, incrementa la velocidad de reacción de la HDS. Por otro lado, la presión de hidrógeno puede incrementarse y pueden realizarse también mejoras en el contacto líquido vapor para tener una distribución uniforme de los reactivos, lo cual incrementa efectivamente el uso del área superficial del catalizador. Finalmente, la concentración de ácido sulfhídrico en la corriente de recirculación puede ser removido si se le pone una trampa para separarlo, ya que este compuesto inhibe la reacción de HDS.

I.3.3.- Diseño de nuevas configuraciones de reactores.

El diseño y configuración del reactor involucra desulfurización en una y dos etapas. Los procesos de desulfuración de hoy en día, emplean sólo un reactor, debido a que se requiere bajar el contenido de azufre hasta un nivel de 500 ppm en peso o un poco menos. El ácido sulfhídrico disminuye fuertemente la actividad del catalizador para eliminar los compuestos azufrados más refractarios, lo cual ocurre principalmente en la parte inferior de un reactor de lecho escurrido operado en corriente paralela durante el proceso de HDS profunda. El reactor convencional de este tipo por lo tanto no es el óptimo para realizar este tipo de proceso. Sin embargo, un segundo reactor puede ser usado para alcanzar el nivel de

azufre que se requiere. Agregar un segundo reactor para incrementar el grado de desulfurización es una opción viable, en donde la desulfurización y la hidrogenación, pueden mejorarse mediante la remoción del ácido sulfhídrico y del amoníaco de la corriente de salida del primer reactor antes de que entre al segundo. Este último cambio técnico se traduce en un aumento en una etapa a la ya existente. Empleando catalizadores muy activos en ambos reactores puede lograrse una disminución de azufre hasta en un orden de 5 ppm. Se ha demostrado que con el flujo en contra-corriente se obtienen mejores resultados en la HDS profunda que cuando se emplea un flujo en corriente paralela, [Van Hasselt et al., \(1999\)](#). Por lo tanto en el empleo del diseño de dos reactores, el primer reactor podría operar en corriente paralela y el segundo podría operar en contra-corriente. ABB Lummus estima que el diseño en contra-corriente puede reducir el volumen del catalizador necesario para lograr el 97% de desulfurización por 16% relativo al diseño en flujo en corriente paralela. El impacto del diseño en contra-corriente es más significativo, cuando además del control del nivel de azufre, el control del nivel de compuestos aromáticos es importante, en donde la legislación ambiental en México marca un límite de 30% en volumen. Hasta aquí sólo se ha planteado modificaciones al proceso convencional en términos de cambios de las condiciones de operación, diseño de catalizadores y nuevas configuraciones de reactores. Finalmente, se ha considerado el diseñar nuevos procesos para obtener el nivel de azufre requerido por la legislación ambiental. En este sentido, a continuación se da una breve descripción de las nuevas tecnologías para realizar una HDS profunda.

I.3.4.- Desarrollo de nuevos procesos.

Las investigaciones sobre el diseño de procesos en desulfurización profunda se abordaran a continuación, [Song* \(2003\)](#):

(1) Adsorción reactiva y extracción del átomo de azufre.

Consiste en la eliminación del átomo de azufre mediante el empleo de metales en su estado reducido u óxidos de metales. Los cuales reaccionan con el azufre para formar sulfuros metálicos a elevada temperatura en una atmósfera de hidrógeno sin la hidrogenación de compuestos aromáticos.

(2) Adsorción selectiva para remover compuestos azufrados.

Proceso que consiste en la remoción del átomo de azufre mediante la interacción selectiva de los compuestos azufrados con el adsorbente en presencia de hidrocarburos aromáticos bajo condiciones moderadas o condiciones ambientales, sin el empleo de hidrógeno. En lo que se refiere a este proceso, algunos trabajos recientes son los realizados por [Hernández et al., \(2005\)](#), [Ma, X.,* et al., \(2005\)](#) y [Ma, X.,**\(2005\)](#), en donde, se muestran resultados importantes en la adsorción selectiva de compuestos azufrados.

(3) Oxidación y extracción.

Consiste en la oxidación de los compuestos azufrados mediante reacciones de oxidación en fase líquida, seguida de la separación de los compuestos azufrados oxidados, por extracción líquido-líquido mediante el empleo de un disolvente apropiado.

(4) BIODESULFURACIÓN.

Consiste en atacar el átomo de azufre mediante el empleo de bacterias como catalizadores.

(5) Destilación reactiva.

En este proceso se lleva a cabo la reacción química y la separación de los compuestos de interés de manera simultánea en una misma unidad de separación-reacción. La reacción química puede ser catalizada de forma homogénea o, más comúnmente, de forma heterogénea.

En lo particular, se ha mostrado que el proceso de destilación reactiva ha llegado a ser altamente promisorio para muchos sistemas reactivos. La aplicación de este proceso, combinado de reacción-separación, fue considerando conveniente únicamente para sistemas reactivos limitados por el equilibrio químico, y ha sido aplicado exitosamente para la producción de acetato de metilo (AcMe) y metilterbutileter (MTBE), Taylor y Krishna (2000).

Los beneficios generales que pueden obtenerse de la aplicación del proceso de destilación reactiva a cualquier proceso según Taylor y Krishna (2000) son los siguientes:

- (a) Simplificación o eliminación del sistema de separación. Lo que permite ahorros significativos de capital.
- (b) Aumento en la conversión del reactivo aproximándose al 100%. Este aumento en la conversión se traduce en un beneficio en la reducción de los costos de recirculación.
- (c) Mejoramiento de la selectividad. Removiendo uno de los productos de la mezcla de reacción o manteniendo baja concentración de alguno de los reactivos se pueden reducir las reacciones laterales y por lo tanto, mejorar la selectividad de los productos deseados.
- (d) Significativa reducción de la cantidad de catalizador empleada para obtener el mismo grado de conversión.
- (e) Eliminación de azeótropos. La destilación reactiva tiene la particular ventaja de eliminar azeótropos cuando los productos de reacción son una mezcla de especies que pueden formar azeótropos.
- (f) Formación reducida de subproductos.
- (g) Beneficios de integración de calor. Si la reacción es exotérmica, el calor de reacción puede usarse para proveer el calor de vaporización y reducir el gasto del re-hervidor.
- (h) Eliminación de puntos calientes.

No obstante, cabe considerar, restricciones y dificultades en la implementación de la destilación reactiva, como son:

- (a) Restricciones de volatilidad. Los reactivos y productos deben tener volatilidad apropiada para mantener alta concentración de reactivos y baja concentración de productos en la zona de reacción.
- (b) Requerimiento de tiempo de residencia. Si el tiempo de residencia es largo, el tamaño de la columna aumenta en gran medida y podría ser más económico el uso de un arreglo de reactor-separador.
- (c) Problemas para operar en grandes flujos. Es difícil diseñar procesos de destilación reactiva para flujos muy altos porque se presentan problemas de distribución del líquido en columnas de destilación reactivas empacadas.
- (d) Desigualdad en las condiciones de proceso. En algunos procesos, las condiciones óptimas de temperatura y presión para destilación, pueden estar muy alejadas de las óptimas para la reacción y viceversa.

Vivieros et al. (2005) han mostrado que la tecnología de destilación reactiva puede ser aplicada en la HDS profunda de diesel y su aplicación requiere un cuidadoso análisis del sistema reactivo en términos de al menos tres aspectos fundamentales: (i) comportamiento termodinámico de la mezcla reactiva; (ii) rutas de reacción y expresiones cinéticas y (iii) análisis de transporte de calor y masa.

El análisis termodinámico juega un papel crucial en la aplicación de esta tecnología, ya que las propiedades termodinámicas de los reactivos y la determinación apropiada del comportamiento de las fases, son necesarias para determinar la viabilidad de la separación. Por otro lado, expresiones cinéticas adecuadas son muy importantes, ya que cinéticas de reacción inapropiadas conducen a diseños de procesos no fiables, y el análisis de

transferencia de calor y masa es, probablemente, lo más complejo. Por su parte [Hearn y Putman, \(1998\)](#) y [Groten y Loescher, \(2002\)](#) patentaron tecnologías para el proceso de HDS empleando columnas de destilación reactiva para llevarlo a cabo. En estos dispositivos las condiciones empleadas de temperatura y presión se encuentran en el intervalo de 533 a 643 K y entre 7 y 20 bar.

1.4. Efecto de las condiciones de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT.

Como ya se ha mencionado anteriormente, resultados de simulación obtenidos en nuestro grupo de trabajo, muestran que la HDS de 4,6-DMDBT se ve favorecida en el intervalo de temperatura de 473 a 703 K a una presión de 35 bar, por lo que es necesario investigar de manera experimental el comportamiento catalítico de la HDS de 4,6-DMDBT en diferentes condiciones de reacción (presión y temperatura) teniendo en cuenta las condiciones empleadas en los estudios de simulación. En el sentido de modificaciones en las condiciones de operación para llevar a cabo la HDS de compuestos azufrados, [Bataille et al., \(2000\)](#) estudiaron la HDS de DBT y 4,6-DMDBT a $T = 613$ K sobre un catalizador de NiMo/Al₂O₃ y a diferentes presiones de hidrógeno empleando decalina como disolvente en un reactor de flujo continuo, los resultados de este trabajo muestran que la actividad total aumenta con el aumento de la presión (cuando se emplean ambos compuestos como reactivos) y que la relación de actividad de la ruta de desulfuración directa y actividad de la ruta de hidrogenación se mantiene constante con el aumento de la presión cuando se emplea DBT con reactivo, mientras que cuando se emplea 4,6-DMDBT esta relación aumenta cuando la presión disminuye. De este trabajo, es evidente que la presión a la que se llevan a cabo los experimentos, presenta un efecto importante sobre el comportamiento cinético de

la HDS de este tipo de compuestos, por lo que en la aplicación de la tecnología de destilación reactiva, es de esperarse que además de que la presión modifique el comportamiento cinético de este tipo de reacciones, también presente efectos importantes en el comportamiento del equilibrio de fases.

Bajo estas circunstancias, una de las restricciones importantes de la operación en destilación reactiva, es la de operar en condiciones (especialmente de presión) donde se obtengan diferencias de volatilidad para que la separación proceda y en condiciones (especialmente de temperatura) en las que la transformación del compuesto azufrado se lleve a cabo a una velocidad razonable, por lo que las condiciones de operación de la columna son clave en el comportamiento cinético y termodinámico de la mezcla de reacción.

Hasta la fecha no se han encontrado otros trabajos en la bibliografía en donde se aborde la influencia de modificaciones en las condiciones de temperatura y presión en un dominio amplio, como el requerido para plantear un proceso de destilación reactiva.

Esta tecnología requiere que la reacción de HDS se lleve a cabo en fase líquida, por lo que es importante estudiar su comportamiento bajo las diferentes condiciones a las que se lleva a cabo, así como estudiar su comportamiento cuando se emplean diferentes disolventes (que representan la fase líquida). Atendiendo a esto, a continuación se mencionan los estudios que toman en cuenta los efectos que el disolvente ejerce en la HDS de compuestos del tipo tiofénicos, así como las diferentes alternativas que pueden seguirse para entender el efecto que el disolvente ejerce en este proceso.

1.5. Efecto del disolvente en la HDS de compuestos azufrados.

El diesel es una mezcla compleja de cientos de compuestos individuales, en donde estos tienen un número de carbonos de entre 10 y 22. La mayoría de estos compuestos son hidrocarburos del tipo parafínicos, naftálenicos y aromáticos. Estas tres clases de hidrocarburos poseen diferentes propiedades químicas y físicas y las proporciones de estos es uno de los factores que hacen la diferencia entre un diesel y otro. Los experimentos modelo de HDS emplean diferentes disolventes que son representativos del diesel como medio de reacción, en donde los más utilizados son los compuestos lineales saturados de entre 12 y 16 átomos de carbono. Los disolventes del tipo aromático no son muy empleados ya que pueden presentar efectos de inhibición en las reacciones de HDS y pueden reaccionar bajo las condiciones usadas en las pruebas de reacción.

La operación de destilación reactiva requiere que la reacción se lleve a cabo en fase líquida, en donde el comportamiento cinético y termodinámico del sistema depende, además de las condiciones de reacción, del disolvente empleado para llevar a cabo la HDS de compuestos modelo. Por lo anterior, es importante estudiar el efecto que diferentes disolventes ejercen sobre el comportamiento cinético en la HDS de 4,6-DMDBT. En este sentido, existen pocos estudios relacionados con efectos del disolvente en reacciones de HDS. Uno de los trabajos más importantes es el realizado por [Ishihara et al., \(1993\)](#), en donde se estudió la HDS de benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) empleando varios disolventes (*n*-heptano, tolueno, xileno, decalina, *n*-pentadecano, tetralina, 1-metilnaftaleno, *n*-hexadecano) y diferentes condiciones de reacción. En su trabajo Ishihara et al., concluyen que las diferencias en el comportamiento catalítico de la HDS de BT y DBT en los diferentes disolventes se origina porque el disolvente presenta una adsorción competitiva

con los reactivos sobre la superficie del catalizador. Además, que la ruta de desulfuración directa es la ruta que se vio afectada con la modificación del disolvente mientras que la ruta de hidrogenación permaneció inalterada. Sin embargo, tal explicación no siempre se justifica, ya que es de esperarse que un disolvente del tipo aromático se adsorba más fuertemente que un disolvente de tipo lineal, tal como lo menciona Vasudevan y Fierro (1996). No obstante, en el trabajo de Ishihara et al., los compuestos lineales se adsorben más fuertemente que los compuestos aromáticos, entonces el comportamiento catalítico de la HDS de BT y DBT no podría asociarse únicamente a una adsorción competitiva sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, otros efectos pueden tomar lugar simultáneamente a la adsorción competitiva y necesitan ser investigados. Entre los efectos que deben ser considerados se encuentra la volatilidad de la mezcla de reacción, efectos de transferencia de masa y la solubilidad de los reactivos, así como también es importante realizar investigación en diferentes sistemas catalíticos y emplear diferentes técnicas de caracterización. Atendiendo a esto, pueden diseñarse experimentos en donde más de un disolvente sea utilizado.

En este trabajo se realizaron experimentos de HDS de 4,6-DMDBT bajo diferentes condiciones de reacción empleando diferentes disolventes (mezcla; *cis* y *trans*-decalina y *n*-dodecano). Se investigaron efectos como; la solubilidad de hidrógeno y volatilidad de la mezcla de reacción resolviendo un cálculo de equilibrio de fases. Estos cálculos se realizaron en cada uno de los disolventes y en todas las condiciones empleadas para llevar a cabo los experimentos de HDS. También se analizaron los efectos de transferencia de masa modificando la cantidad de catalizador en una serie de experimentos a dos presiones distintas (34 y 24 bar), ya que también pueden ser responsables de los cambios de actividad y selectividad catalítica.

CAPITULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

Del análisis de la bibliografía se ha mostrado que la elección de las condiciones de operación y el disolvente son puntos clave para lograr el nivel de desulfuración requerido en la HDS de 4,6-DMDBT. Por lo que es necesario investigar el efecto que las condiciones de reacción (temperatura y presión) y disolvente ejercen sobre el comportamiento catalítico de esta reacción. Resultará indispensable abordar este problema considerando no sólo la reacción química, sino también los fenómenos de transporte más relevantes. Adicionalmente se plantea explorar la modificación en la formulación de catalizadores más empleados en la HDS de 4,6-DMDBT.

Todo esto conduce a que en este proyecto se planteen los siguientes objetivos generales:

Objetivos Generales

- ◆ Investigar el efecto del disolvente y las condiciones de reacción en la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno en un reactor batch de suspensión de tanque agitado, empleando condiciones apropiadas para destilación reactiva.
- ◆ Evaluar un catalizador NiMo/MCM-41 en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Para lograr cumplir con los objetivos generales, es necesario plantear los siguientes objetivos particulares

- Evaluar la influencia de temperatura y presión en la HDS de 4,6-DMDBT.
- Investigar el efecto de la modificación del disolvente matriz en la HDS de 4,6-DMDBT.
- Evaluar los efectos de transferencia de masa en los experimentos de HDS de 4,6-DMDBT.
- Determinar las propiedades catalíticas de un sólido NiMo/MCM-41 en la HDS de 4,6-DMDBT.

CAPITULO III

MARCO TEORICO

Para cumplir con los objetivos del proyecto se requiere emplear algunos modelos que nos permitan realizar una interpretación de los resultados obtenidos de los experimentos de HDS. A continuación se da una descripción sobre los diferentes modelos empleados para realizar dicha interpretación.

III.1. Elección del reactor para la HDS de 4,6-DMDBT.

La elección de un reactor a escala laboratorio para estudios cinéticos o pruebas catalíticas no es una tarea sencilla y mucho menos cuando tres fases están involucradas. En el proceso de destilación reactiva aplicado a HDS están presentes; la fase gas, constituida por el hidrógeno; la fase líquida, formada por la corriente a tratar y la fase sólida, que corresponde al catalizador. Cuando se realizan determinaciones cinéticas es importante asegurar que los efectos de transferencia de calor y masa sean minimizados lo más posible. Estudios reportados por [Pitault, et al., \(2004\)](#) indican que uno de los dispositivos más adecuados para minimizar tales efectos es el reactor de suspensión de tanque agitado, debido a que el valor de los coeficientes de transferencia de masa involucrados en las

interfases presentes, tienen un valor más grande que los coeficientes involucrados en otros reactores trifásicos. Por lo tanto, un reactor de este tipo fue seleccionado para realizar las determinaciones cinéticas, incluso cuando las condiciones y el objetivo principal de este proyecto sean para aplicaciones de destilación reactiva. Una vez que los efectos de transferencia de masa hayan sido determinados puede ser posible emplear un reactor de lecho escurrido, para simular las condiciones que ocurren en una columna de destilación reactiva.

Entre las ventajas que presentan los reactores de este tipo pueden mencionarse las siguientes: presentan una alta eficiencia, son baratos en su operación, ya que una sola vez se alimenta la mezcla reactiva, y además son fáciles de operar. No obstante, su principal desventaja es el establecimiento del tiempo de inicio de la reacción, ya que generalmente este se toma cuando se logran establecer las condiciones de temperatura y presión deseadas.

Modelo del reactor de laboratorio.

El balance de materia en un reactor de este tipo queda expresado de la siguiente manera:

$$-\frac{dN_A}{dt} = (-r_A)V \quad (\text{III.1.1})$$

En donde:

$(-r_A)V$ = rapidez de consumo del componente A en el mezcla de reacción.

$-\frac{dN_A}{dt}$ = rapidez de acumulación del componente A en la mezcla de reacción.

V = volumen de reacción.

N_A = Número de moles del componente A.

$(-r_A)$ = Rapidez de desaparición del componente A, generalmente dada por una ecuación cinética.

El número de moles del componente A en el reactor después de una cierta conversión X esta dado por:

$$N_A = N_{A0} - N_{A0}X = N_{A0}(1 - X) \quad (\text{III.1.2})$$

Donde:

N_{A0} = Moles de A iniciales dentro del reactor a un tiempo = 0

$N_{A0}X$ = Moles de A que han sido consumidos por la reacción química.

X = Conversión de A.

Derivando la ecuación (III.1.2) con respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{A0} \frac{dX}{dt} \quad (\text{III.1.3})$$

Combinando la ecuación (III.1.3) con la ecuación (III.1.1) se obtiene:

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (\text{III.1.4})$$

Esta es la ecuación de diseño para un reactor batch expresada en términos de la conversión del reactivo A. En el caso del reactor empleado se considera que el volumen de reacción permanece constante, ya que la toma de muestras no representa una pérdida de volumen de reacción considerable. Por lo tanto, la ecuación del reactor expresada en términos de conversión queda de la forma siguiente:

$$\frac{N_{A0}}{V} \frac{dX}{dt} = C_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A \quad (\text{III.1.5})$$

III.2. Transferencia de masa en el reactor de laboratorio.

Cuando se llevan a cabo las determinaciones cinéticas es importante asegurar que la transferencia de masa no controle el proceso. En este trabajo, los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor batch de suspensión de tanque agitado. Por otro lado **Marroquín et al.,(2005)** indican que en reacciones de HDS de 4,6-DMDBT con una velocidad de agitación de 1,000 rpm y con un tamaño de partícula de 60 mesh (250 μm) los problemas de transferencia de masa externa e interna, se minimizan. Por lo que el análisis de transferencia de masa está dirigido a la absorción de gas, ya que esta etapa puede ser la que controle el proceso, debido a que bajo ciertas condiciones de presión, la solubilidad de hidrógeno puede ser baja.

A continuación se da la descripción detallada del procedimiento que se utilizó con el fin de realizar el análisis de los efectos de transferencia de masa en un reactor batch de suspensión de tanque agitado **Fogler (2002)**.

Etapas de transporte en un reactor en suspensión.

1. Absorción del reactivo de la fase gas a la fase líquida en la interfase líquido-gas.
2. Difusión en la fase líquida de la superficie de la interfase líquido-gas al bulk de líquido.
3. Difusión del bulk del fluido a la superficie externa de catalizador sólido.
4. Difusión interna del reactivo en el catalizador poroso.
5. Reacción dentro del catalizador poroso.

Los productos de reacción participan en las etapas arriba mencionadas, pero en orden inverso. Cada una de las etapas mencionadas anteriormente puede considerarse como una

resistencia a la velocidad de reacción global, R_A . La concentración en la fase líquida está relacionada a la concentración a de la fase gas a través de la ley de Henry:

$$C_i = P_i H' \quad (\text{III.2.1})$$

Donde: H' = es la constante de la ley de Henry, la cual es una función de la temperatura y presión.

C_i = concentración del componente i en la fase líquida.

P_i = presión parcial del componente i .

Una de las cosas que se quieren conocer en el análisis de reactores en suspensión es detectar cual de las etapas mencionadas anteriormente es la que esta controlando el proceso y como se debe operar el reactor para poder disminuir la resistencia que ofrece y por lo tanto, incrementar la eficiencia de la reacción. A continuación se muestra el procedimiento para realizar este análisis.

Considerando las diferentes velocidades de transferencia se tiene:

Velocidad de absorción del gas: Velocidad de absorción de reactivo gaseoso a la fase líquida.

$$R_A = k_b a_b (C_i - C_b) [=] \frac{\text{mol}}{(\text{cm}^3 \text{sol.}) * s} \quad (\text{III.2.2})$$

Donde:

k_b = coeficiente de transferencia de masa para la absorción de gas, cm/s

a_b = área de contacto gas-líquido, cm^2/cm^3 de solución

C_i = concentración de hidrógeno en la interfase gas-liquido, mol/cm³

C_b = concentración de hidrógeno en el bulk de hidrógeno en solución, la cual depende de las condiciones de temperatura y presión, el cual se abordara en la siguiente sección.

Velocidad de transporte hacia la superficie catalítica: Velocidad de transferencia de masa del reactivo del bulk de solución a la superficie de la partícula catalítica.

$$R_A = k_c a_p m (C_b - C_s) [=] \frac{\text{mol}}{(\text{cm}^3 \text{sol.}) * s} \quad (\text{III.2.3})$$

Donde:

k_c = coeficiente de transferencia de masa para las partículas, cm/s

a_p = área superficial externa de las partículas, cm²/g de catalizador

m = concentración másica de catalizador, g de catalizador/cm³ solución, este parámetro también es referido como carga de catalizador.

C_s = concentración de H₂ en la superficie externa del pellet catalítico, mol/cm³

Difusión y reacción en la partícula catalítica: Velocidad de transferencia de masa dentro de los poros del catalizador y velocidad de reacción en la superficie catalítica.

La velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador puede escribirse como:

$$-r'_A = \eta (-r'_{As}) \quad (\text{III.2.4})$$

Multiplicando por la carga de catalizador, se puede obtener la velocidad de reacción por volumen de solución.

$$R_A = m\eta(-r'_{As}) \frac{\text{mol}}{(\text{cm}^3 \text{ sol.}) * s} \quad (\text{III.2.5})$$

La velocidad de reacción evaluada en la superficie externa de la partícula catalítica es una velocidad de primer orden, la cual queda expresada de la siguiente manera:

$$-r'_{As} = kC_s \quad (\text{III.2.6})$$

Donde:

C_s = concentración de reactivo en la superficie externa del catalizador, mol/cm³

k = constante de velocidad de reacción específica, cm³/g cat. s

Determinación de la etapa que controla el proceso.

Para un instante dado, la velocidad de transporte en la interfase líquido-gas, es igual a la velocidad de transporte a la superficie catalítica, la cual, es igual a su vez, a la velocidad de reacción en la partícula catalítica. Consecuentemente, para un reactor que esta perfectamente mezclado, pueden igualarse todas las expresiones de transporte para obtener:

$$R_A = k_b a_b (C_i - C_b) = k_c m a_p (C_b - C_s) = m\eta(-r'_{As}) \quad (\text{III.2.7})$$

Esta ecuación puede ser rearmada de la siguiente manera:

$$\frac{R_A}{k_b a_b} = C_i - C_b$$

$$\frac{R_A}{k_c a_p m} = C_b - C_s$$

$$\frac{R_A}{mk\eta} = C_s$$

Sumando estas ecuaciones se obtiene:

$$R_A \left(\frac{1}{k_b a_b} + \frac{1}{k_c a_p m} + \frac{1}{k \eta m} \right) = C_i \quad (\text{III.2.8})$$

Rearreglando se tiene:

$$\frac{1}{R_A} = \frac{1}{k_b a_b C_i} + \frac{1}{m} \left(\frac{1}{k_c a_p C_i} + \frac{1}{k \eta C_i} \right) \quad (\text{III.2.9})$$

Cada uno de los términos del lado derecho puede considerarse como una resistencia a la velocidad de reacción global de tal manera que:

$$\frac{1}{R_A} = r_b + \frac{1}{m} (r_c + r_r) \quad (\text{III.2.10})$$

$$\frac{1}{R_A} = r_b + \frac{1}{m} (r_{cr}) \quad (\text{III.2.11})$$

Donde:

$$r_b = \frac{1}{k_b a_b C_i} = \text{resistencia a la absorción de gas.}$$

$$r_c = \frac{1}{k_c a_p C_i} = \text{resistencia específica al transporte hacia la superficie de la partícula}$$

catalítica.

$$r_r = \frac{1}{\eta k C_i} = \text{resistencia específica a la difusión y reacción dentro de las partículas}$$

catalíticas, $\text{g cat} \cdot \text{s/cm}^3$.

$$r_{cr} = r_r + r_c = \text{resistencia específica combinada de difusión interna, reacción y difusión}$$

externa, $\text{gcat} \cdot \text{s/cm}^3$.

Para reacciones diferentes de primer orden,

$$r_r = \frac{C_s}{\eta(-r_{As})C_i}$$

Se puede observar de la ecuación (III.2.9) que una grafica de $1/R_A$ como una función del recíproco de la carga del catalizador ($1/m$) produce una línea recta, Figura 4. La pendiente de esta línea es igual a la resistencia específica combinada r_{cr} y la intersección al origen representa la resistencia a la absorción de gas, r_b . Consecuentemente, para conocer la magnitud de las resistencias, se debe variar la carga de catalizador y medir su correspondiente velocidad de reacción global.

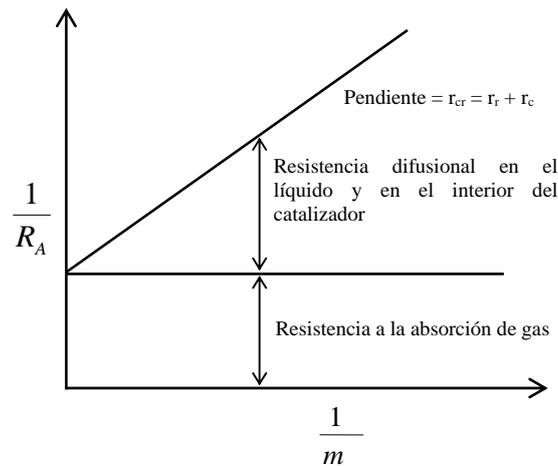


Figura 4.- Grafica para determinar las resistencias que están controlando el proceso.

Ahora que se ha mostrado como determinar si la resistencia a la absorción de gas r_b o difusión-reacción ($r_c + r_r$) están controlando el proceso mediante la variación de la carga del catalizador, puede ahora dirigirse la atención al análisis de cuándo ambas difusiones y

reacción química están limitando. La siguiente etapa es conocer como puede separarse r_c y r_r para saber si:

- 1.- La difusión externa esta controlando,
- 2.- La difusión interna está controlando, o
- 3.- La reacción superficial esta controlando.

Para conocer cual de estas etapas esta controlando el proceso, puede variarse el tamaño de partícula. Después de determinar r_{cr} de la pendiente de la gráfica de $1/R_A$ contra $1/m$ para cada tamaño de partícula, puede construirse una gráfica de r_{cr} contra el tamaño de partícula, d_p .

$$r_{cr} = \frac{1}{k_c a_p} + \frac{1}{k\eta} \quad (\text{III.2.12})$$

Considerando tres casos de tamaños de partícula, se tiene:

a.- Partículas pequeñas. Ya ha sido demostrado ampliamente, Fogler (2002), que conforme el diámetro de partícula llega a ser más pequeño, la reacción superficial controla y el factor de efectividad se aproxima a uno. Para pequeños valores de k (control por reacción) se tiene:

$$r_{cr} \approx \frac{1}{k} \quad (\text{III.2.13})$$

Consecuentemente, r_{cr} y r_r son independientes del tamaño de partícula y una gráfica de $\ln r_{cr}$ como una función de $\ln d_p$ producen una línea recta con pendiente igual a cero cuando la reacción química esta controlando.

b.- *Partículas de tamaño moderado.* Para grandes valores del modulo de Thiele se ha mostrado que:

$$\eta = \frac{3}{\Phi} = \frac{6}{d_p} \left(\frac{D_e}{k \rho_c S_a} \right)^{1/2} \quad (\text{III.2.14})$$

Entonces

$$r_r = \frac{1}{\eta k} = \alpha_1 d_p \quad (\text{III.2.15})$$

Puede observarse, que si la difusión interna limita el proceso una grafica de r_{cr} contra d_p es lineal. Bajo estas condiciones la velocidad de reacción global puede incrementarse disminuyendo el tamaño de partícula. Sin embargo, la velocidad de reacción global puede mantenerse sin cambios por las condiciones de mezclado en el bulk del líquido.

c.- *Partículas de tamaño moderado a grande.* La resistencia a la difusión externa esta dada por la siguiente ecuación:

$$r_c = \frac{1}{k_c a_p} \quad (\text{III.2.16})$$

El área superficial externa por unidad de masa de catalizador es:

$$a_p = \frac{\text{área externa}}{\text{masa de la partícula catalítica}} = \frac{\pi d_p^2}{(\pi/6) d_p^3 \rho_c} = \frac{6}{d_p \rho_c} \quad (\text{III.2.17})$$

Ahora es necesario conocer la variación del coeficiente de transferencia de masa con el tamaño de partícula. Consideramos los siguientes casos:

Caso 1: No existe esfuerzo de corte entre las partículas y el fluido.

Si las partículas son suficientemente pequeñas, se mueven a la misma velocidad que el fluido, de tal manera que no existe corte entre las partículas y el fluido. Esta situación es equivalente a la difusión de hidrógeno hacia la partícula en un fluido estancado. Bajo estas condiciones el número de Sherwood es 2:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 2 \quad (\text{III.2.18})$$

Entonces

$$k_c = 2 \frac{D_{AB}}{d_p} \quad (\text{III.2.19})$$

y

$$r_c = \frac{\rho_c d_p^2}{12 D_{AB}} = \alpha_2 d_p^2 \quad (\text{III.2.20})$$

Consecuentemente, si la difusión externa esta controlando y no existe esfuerzo de corte entre la partícula y el fluido, la pendiente de una grafica de $\ln r_c$ contra $\ln d_p$ es igual a 2. Como las partículas se mueven con el fluido, si se incrementa la velocidad de agitación no se modifica la velocidad de reacción global.

Caso 2: Esfuerzo de corte entre las partículas y el fluido. Si las partículas de catalizador se mueven a diferente velocidad que el líquido, la correlación para determinar el coeficiente de transferencia de masa está dada por:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{III.2.21})$$

Llegando a ser

$$Sh \propto Re^{1/2} \quad (\text{III.2.22})$$

Entonces

$$\frac{k_c d_p}{D_{AB}} \propto \left(\frac{d_p U}{\nu} \right)^{1/2} \quad (\text{III.2.23})$$

Por lo tanto

$$k_c \propto \frac{U^{1/2}}{d_p^{1/2}} \quad (\text{III.2.24})$$

y

$$k_c a_c \propto \frac{U^{1/2}}{d_p^{1.5}} \quad (\text{III.2.25})$$

$$r_c = \alpha_3 d_p^{1.5} \quad (\text{III.2.26})$$

Otra correlación para la transferencia de masa en esferas en un líquido que se mueve a baja velocidad esta dada por

$$Sh^2 = 4.0 + 1.21(Re Sc)^{2/3} \quad (\text{III.2.27})$$

De la cual se puede obtener, despreciando el primer término del lado derecho de la ecuación (III.2.27).

$$r_c = \alpha_4 d_p^{1.7} \quad (\text{III.2.28})$$

Si la resistencia combinada varía con el diámetro de partícula de una potencia de 1.5 a 1.7, entonces la resistencia externa está controlando y las condiciones de mezclado están influyendo de manera importante el proceso. La [Figura 5](#) muestra una gráfica de la

resistencia combinada r_{cr} como una función del diámetro de partícula d_p para las etapas que pueden limitar el proceso.

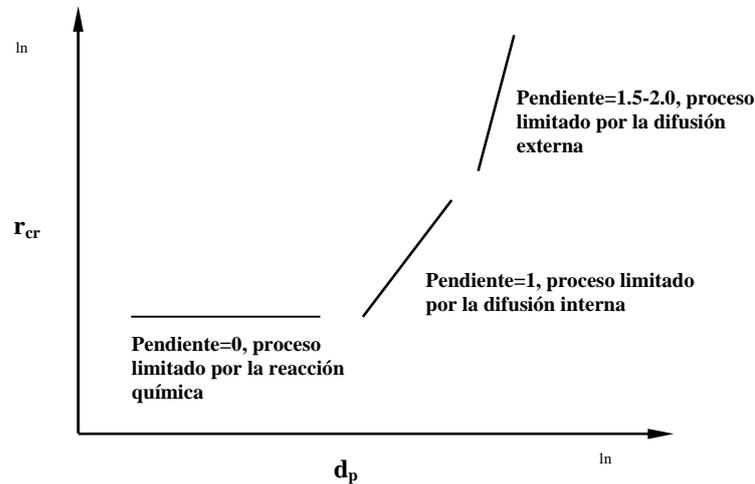


Figura 5. Efecto del tamaño de partícula sobre la resistencia que controla.

Este tipo de reactores puede estar influenciado por efectos de transferencia de masa, dependiendo de las condiciones que sean empleadas para llevar a cabo los experimentos de HDS, debido a que es un reactor en el que participan tres fases y la trayectoria que el hidrógeno tiene que recorrer a través de ellas es significativa. [Pitaut et al., \(2004\)](#) muestran que a velocidades de agitación superiores a 1,100rpm y con un tamaño de partícula de entre 100 y 200 mesh (74-147 μ m) los problemas de transferencia de masa externa e interna son despreciables, por lo que este estudio de transferencia de masa está dirigido a la transferencia de hidrógeno de la fase gas a la fase líquida a las diferentes condiciones de reacción.

El proceso de destilación reactiva, como ya se ha mencionado, es un proceso que puede ser considerado como una opción viable para lograr una HDS profunda, y una de sus mayores ventajas, radica en su operación a baja presión ([Hearn y Putman, 1998](#); [Groten y Loescher,](#)

2002). El comportamiento cinético y termodinámico de la mezcla reactiva y por lo tanto la concentración de reactivos en fase líquida, dependen en gran medida del disolvente que sea empleado para llevar a cabo la reacción de HDS. Por lo que es necesario determinar la composición de hidrógeno en fase líquida en los diferentes disolventes que fueron empleados en este trabajo (decalina y *n*-dodecano). A continuación se explica la manera en que se determinó esta composición.

III.3. Solubilidad de hidrógeno.

En la literatura se pueden encontrar diversas maneras para determinar la composición de hidrógeno en fase líquida a diferentes condiciones y en diferentes hidrocarburos, incluyendo mezclas de estos, además de que existen procedimientos experimentales para determinar directamente la composición de hidrógeno en fase líquida. (Simnick et al., 1977; Plöcker et al., 1978; Sebastian et al., 1981; Moysan et al., 1983 ; Harrison et al., 1985). El procedimiento empleado en el cálculo de la solubilidad de hidrógeno en este trabajo, fue mediante un cálculo de evaporación instantánea, que es una aplicación del equilibrio líquido-vapor.

Un punto de partida para cualquier cálculo de equilibrio de fases es la igualdad de fugacidades de cada una de las especies involucradas en cada fase. La descripción del equilibrio líquido-vapor puede plantearse de dos maneras diferentes, en la primera el cálculo de equilibrio de fases se realiza empleando una ecuación de estado para describir la fase gas y un modelo de coeficientes de actividad para describir el comportamiento de la fase líquida; este tratamiento es comúnmente referido como método γ - ϕ . La segunda

manera de describir el equilibrio de fases es empleando una ecuación de estado para describir tanto la fase líquida como la fase gas, este método es referido como método ϕ - ϕ .

Una importante aplicación del equilibrio líquido-vapor es el cálculo de evaporación instantánea. El nombre se originó por el hecho de que un líquido, a una presión igual o mayor que su presión en el punto de burbuja “se evapora instantáneamente” o se evapora parcialmente cuando la presión se reduce por debajo de la presión del punto de burbuja, produciendo un sistema de dos fases, vapor y líquido en equilibrio. Aquí, se considera sólo la evaporación instantánea, la cual se refiere a cualquier cálculo de las cantidades y composiciones de las fases de vapor y de líquido que conforman el sistema de dos fases en equilibrio, a T, P y composición generalmente conocidas. Esto plantea un problema conocido a determinar sobre la base del teorema de Duhem, porque dos variables independientes (T y P) se especifican para un sistema de composición general fija, esto es, un sistema formado a partir de masas dadas de especies químicas no reactivas.

Atendiendo a esto, según la regla de fases de Gibbs, se tiene que para el sistema formado por hidrógeno y *n*-dodecano, se tienen dos grados de libertad y en el sistema formado por la mezcla de *cis* y *trans* decalina se tienen tres grados de libertad; el problema queda especificado de manera correcta si se fija la presión, la temperatura y la composición de alimentación en uno y otro sistema.

En este calculo se requiere satisfacer la igualdad de fugacidades de las especies y también el balance de materia, el cual está basado en un mol de alimentación o fracciones mol a la entrada (x_i^0).

$$x_i L + y_i V = x_i^0 \quad i = 1, 2, \dots, \xi \quad (\text{III.3.1})$$

$$L + V = 1 \quad (\text{III.3.2})$$

Donde:

L = moles de líquido a la salida del evaporador.

V = moles de vapor a la salida del evaporador.

x_i = fracción mol del componente i en la corriente de salida de líquido.

y_i = fracción mol del componente i en la corriente de salida de vapor.

Y las condiciones de suma

$$\sum x_i = 1 \text{ y } \sum y_i = 1 \quad (\text{III.3.3})$$

En este cálculo T y P son conocidas, pero las fracciones mol de la fase líquida (x_i), las fracciones mol de la fase vapor (y_i) y la relación líquido-vapor (L/V) son desconocidas.

Un algoritmo para resolver el problema de evaporación instantánea está dado en la [Figura 6](#), el cual se basa en la realización de algunas suposiciones para las relaciones de equilibrio

$K_i = y_i / x_i$ y para la fracción del líquido, L , y empleando las siguientes ecuaciones:

$$x_i = \frac{x_i^0}{L + K_i(1 - L)} \quad (\text{III.3.4})$$

y

$$y_i = K_i x_i \quad (\text{III.3.5})$$

Además de la ecuación (III.3.3) se tiene:

$$\sum_{i=1} x_i = \sum \frac{x_i^0}{L + K_i(1 - L)} = 1 \quad (\text{III.3.6})$$

Y

$$\sum_{i=1} y_i = \sum_{i=1} \frac{K_i x_i^0}{L + K_i(1-L)} = 1 \quad (\text{III.3.7})$$

O de manera similar

$$\sum_{i=1} x_i - \sum_{i=1} y_i = \sum_{i=1} \frac{(1-K_i)x_i^0}{L + K_i(1-L)} = 0 \quad (\text{III.3.8})$$

Estas ecuaciones son usadas en algoritmo de la [Figura 6](#) para determinar la composición de la fase líquida y fase vapor.

La ecuación de estado empleada para determinar la composición molar de la fase líquida y la fase gas, fue la ecuación de estado de Peng-Robinson. Según los resultados de [Moysan et al., \(1983\)](#), esta ecuación presenta una mayor estabilidad para sistemas de hidrógeno y disolventes empleados para llevar a cabo la HDS de compuestos azufrados, debido a esto, los resultados obtenidos empleando esta ecuación son más confiables que los obtenidos mediante otras ecuaciones cúbicas de estado.

A continuación se muestra la forma generalizada de la ecuación de estado de Peng-Robinson para mezclas multicomponente:

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

En esta ecuación, los parámetros a y b son los correspondientes para la mezcla. Para obtener estos parámetros es necesario comenzar con los parámetros a y b para los componentes puros dados por las siguientes ecuaciones:

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

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

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

y

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

donde:

ω = Factor acéntrico.

R = constante universal de los gases.

\underline{V} = volumen molar de la mezcla.

a y b = constantes de la ecuación de Peng-Robinson.

T_c = temperatura crítica del componente i en unidades apropiadas.

P_c = presión crítica del componente i en unidades apropiadas.

Las reglas de mezclado empleadas para obtener los valores de a y b para la mezcla, están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$a = \sum_{i=1}^{\xi} \sum_{j=1}^{\xi} y_i y_j a_{ij}$$

$$b = \sum_{i=1}^{\xi} y_i b_i$$

Donde a_{ij} y b_i son los parámetros para el componente puro i y la regla de combinación esta dada por:

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

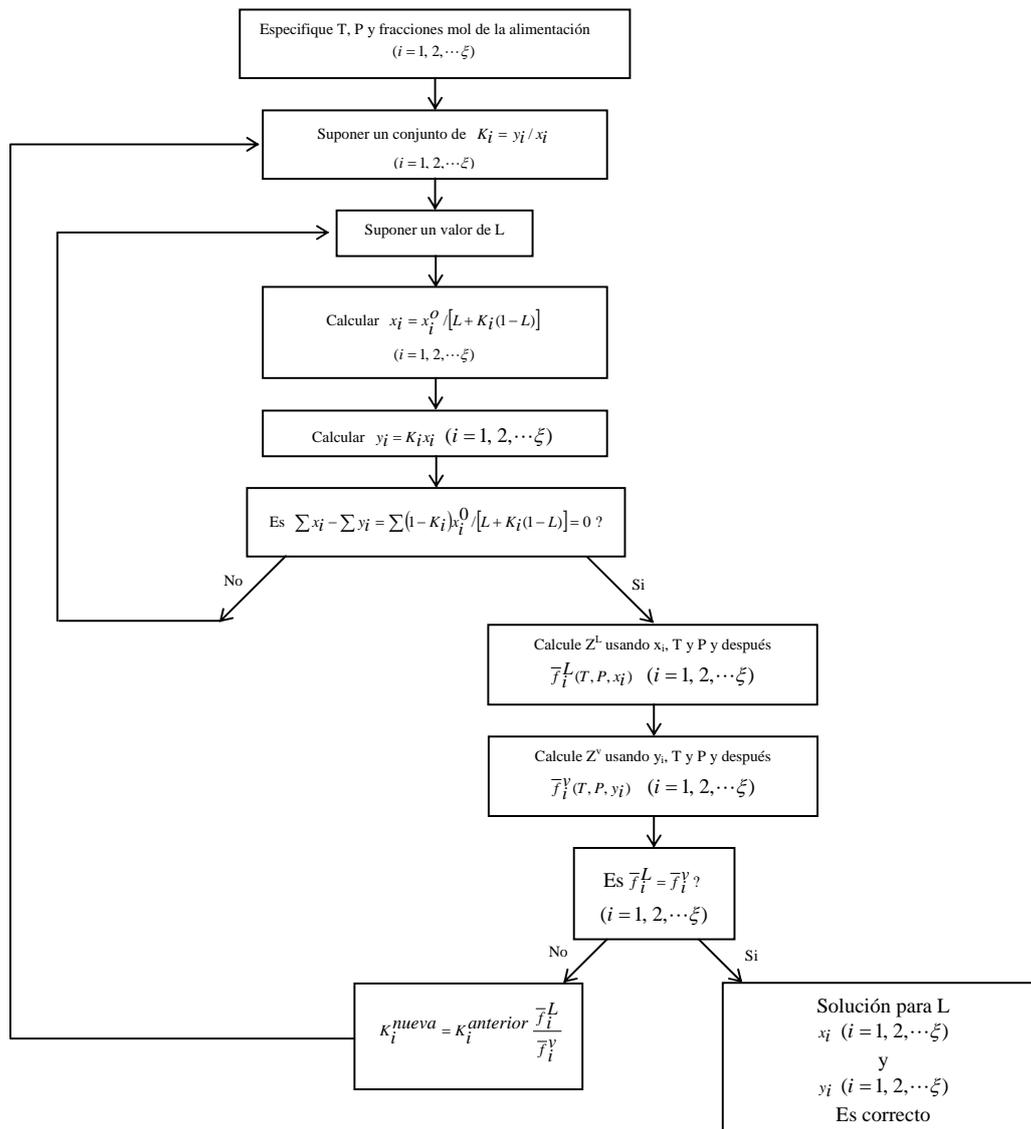


Figura 6. Algoritmo para el cálculo de un flash isotérmico empleando una ecuación de estado, Sandler (1999).

Aquí se ha introducido un parámetro conocido como parámetro de interacción binaria, el cual toma en consideración las interacciones entre los diferentes componentes que forman el sistema. Las propiedades de los compuestos empleados en el cálculo de evaporación instantánea, están dados en el apéndice A.

Sólo para presiones entre la presión de rocío y la presión de burbuja, el sistema es una mezcla en equilibrio líquido-vapor. Por lo tanto, el cálculo de evaporación instantánea, se realiza sólo si la presión dada se encuentra entre la presión de rocío y la presión de burbuja. Este algoritmo puede resolverse de manera numérica, en el que los cálculos de iteración son inevitables, aunque también puede resolverse mediante el empleo de algún simulador ya establecido. En este trabajo, este problema de evaporación instantánea, se resolvió empleando el simulador Aspen Plus, de donde se obtuvo la composición de la fase líquida y de la fase gas.

III.4. Cinética de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Es bien conocido que los compuestos más difíciles de eliminar son los compuestos tiofénicos y sus alquil sustituidos, siendo el 4,6-DMDBT uno de los más refractarios. La cinética de reacción de este compuesto se obtiene mediante un mecanismo de Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson (LHHW) (Vanrysselberghe et al., 1998; Bataille et al., 2000) de manera semejante a como se obtiene la cinética de reacción del DBT (Kilanowski et al., 1978; Houalla et al., 1978; Houalla et al., 1980; Broderick et al., 1981) considerando diferentes etapas de adsorción, desorción y reacción.

En la obtención de esta cinética se considera la existencia de dos tipos de sitios catalíticos, los sitios para llevar a cabo la hidrogenación de los anillos aromáticos y los sitios para poder llevar a cabo la eliminación del átomo de azufre a través de la ruta de desulfuración directa.

La cinética de reacción para la ruta de hidrogenación es la siguiente:

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

Y la cinética de reacción para la ruta de desulfuración directa es:

$$r_{4,6-DMDBT,\sigma} = \frac{k_{4,6-DMDBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} C_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT} + K_{DMBPh,\sigma} C_{DMBPh} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}\right)^3}$$

Bajo las siguientes condiciones experimentales, estas ecuaciones de velocidad se pueden simplificar a un modelo de reacción más simple y con un comportamiento adecuado a éste.

1. La cantidad de reactivo empleado en la realización de los experimentos de HDS es baja (0.11 molar) y el producto $K_{4,6-DMDBT,\sigma} C_{4,6-DMDBT}$ se vuelve muy pequeño comparado con los demás términos.
2. Debido a la baja cantidad de 4,6-DMDBT y a que la conversión de este compuesto no es total, la formación de productos de reacción se mantiene en un nivel bajo, por lo que el producto de sus constantes de adsorción por su concentración son muy pequeñas, por lo tanto, junto con la primera consideración, estos productos son mucho menores a uno, en este sentido pueden despreciarse en la ecuación de velocidad.
3. La cantidad de hidrógeno en fase líquida, bajo las condiciones de reacción, siempre se encuentra en exceso y su concentración no cambia durante el transcurso de la reacción, ya que los experimentos se llevan a cabo a presión constante. Por lo tanto el

CAPITULO IV

METODOS EXPERIMENTALES

IV.1. Catalizador industrial.

En el estudio de los efectos de las condiciones de reacción y de transferencia de masa, se empleó un catalizador industrial del tipo NiMoP/Al₂O₃ con las siguientes especificaciones, [Tabla 5](#):

Tabla 5
Especificaciones del catalizador industrial NiMoP/Al₂O₃.

<i>Propiedades físicas</i>	<i>Especificaciones</i>
Área superficial, m ² /g	150
Volumen de poro, cm ³ /g	0.45
<i>Contenido</i>	<i>Carga nominal, % peso de metal</i>
Molibdeno	9.5
Níquel	2.3
Fósforo	1.0 a 2.0
Sólidos	0.06

El catalizador fue molido y tamizado a una malla 80-100 mesh (150-177µm).

IV.2. Preparación del catalizador de NiMo/MCM-41.

En este trabajo, además del estudio de las condiciones de reacción, se sintetizó un catalizador soportado en un tamiz mesoporoso; de esta forma los detalles se dan a continuación:

El soporte empleado en la preparación del catalizador de Ni-Mo fue un soporte del tipo MCM-41 con una relación silicio/aluminio = 60 ($\text{Si/Al} = 60$). La preparación se realizó mediante la formación de un gel de síntesis y un método descrito por [Noreña et al., \(2002\)](#). Se empleó cloruro de cetiltrimetilamonio (CCTMA) como agente formador de estructura o templante, hidróxido de tetrabutilamonio (HTBA) como segundo agente orgánico, sílice tipo fumed (SiO_2) como fuente de silicio y aluminato de sodio (NaAlO_2) como fuente de aluminio, todos los reactivos fueron proveídos por Aldrich Chemical.

Método de preparación:

En un vaso de precipitado se agregaron y se mezclaron los siguientes compuestos en el siguiente orden:

- 1.- Templante.** CCTMA, 12 g (solución al 40 %wt)
- 2.- Segundo componente orgánico.** Silicato de tetrabutilamonio, 6 g. Preparado mediante la mezcla de 5.4 g de HTBA (solución al 40 %wt) con 0.6 g de sílice tipo fumed.
- 3.- Fuente de aluminio.** El NaAlO_2 empleado depende de la relación Si/Al que vaya a ser empleado para la preparación del soporte.
- 4.- Sílice tipo fumed.** 1 g

La solución se agitó por 15min, tiempo en el cual se debe observar la formación de espuma. Después ésta se colocó en un frasco de teflón tapado, y se dejó cristalizar en un horno a 373 K por 48 h. Para remover el material orgánico el producto se lavó con abundante agua desionizada filtrando todo el tiempo al vacío. El producto lavado finalmente se calcinó, calentándolo a 498 K a una razón de 1 K/min en donde se mantuvo a esta temperatura por 3 h. Al finalizar este tiempo se continuó con el calentamiento hasta 813 K a la misma razón de calentamiento y se mantuvo a esa temperatura por 6 h. Al final de este proceso el soporte quedó preparado para ser empleado en la preparación del catalizador. El soporte resultante tiene un área superficial de $1,282 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, un volumen de poro de $3.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y una relación de Si/Al de 60. Antes de ser empleado en la preparación del catalizador, fue confirmada la existencia de la fase cristalina deseada mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X (XRD), mientras que el análisis de adsorción de nitrógeno demuestra la existencia de mesoporos en el material sintetizado.

El catalizador preparado es del tipo níquel-molibdeno (Ni-Mo), el cual se preparó mediante el método de impregnación incipiente. Este método, consiste en utilizar un volumen de solución de metal a impregnar igual al del volumen de poro del soporte (MCM-41). Para la impregnación de molibdeno se empleó una solución de heptamolibdato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ que diera como resultado 2.8 at Mo/nm^2 y una solución de nitrato de níquel (II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La relación empleada entre molibdeno y níquel está dada por la expresión $(\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}))=0.3$. Primero el soporte se impregnó con Mo y se dejó reposar por 12 h, después de este tiempo se realizó la impregnación del Ni y se dejó reposar el mismo tiempo. Después de esto, el soporte ya con los dos metales, se calcinó con la siguiente rampa de calentamiento: primero se calentó hasta una temperatura de 393 K a una velocidad de calentamiento de 2 K/min en donde se mantuvo ahí por 2 h; después se

continuó con el calentamiento a la misma velocidad hasta alcanzar una temperatura de 673 K, en donde se mantuvo por 4 h. Con este tratamiento se obtiene el estado óxido de los metales impregnados y está listo para ser empleado en la HDS de 4,6-DMDBT con una sulfuración previa.

IV.3. Evaluación catalítica de los catalizadores empleados en la HDS de 4,6-DMDBT.

Los catalizadores (NiMoP/Al₂O₃ y NiMo/MCM-41) se activaron con una mezcla de H₂S/H₂ = 15 % (proveído por Praxair) en un micro-reactor de lecho fijo, empleando un flujo de 4 l/h de H₂S/H₂ y una velocidad de calentamiento de 10 K/min hasta una temperatura de 673 K, en donde se mantuvo por 1 h. Al final de este período, el reactor se enfrió en presencia de esta misma corriente de H₂S/H₂ hasta que se llegó a la temperatura ambiente. Después de esto, se le hizo pasar una corriente de N₂ para eliminar el H₂S presente dentro del reactor; finalmente el catalizador se transfirió a la mezcla de reacción sin contacto con aire, ya que esto puede ocasionar la oxidación del sólido. Una masa constante (a menos que se mencione lo contrario) de catalizador activado de 0.2 g se adicionó a la mezcla de reacción, la cual se colocó dentro del reactor.

Las reacciones de HDS se llevaron a cabo en un reactor batch de suspensión de tanque agitado empleando 4,6-DMDBT (Aldrich Chemical) como molécula modelo. La mezcla de reacción dentro del reactor contenía, 0.2 g de 4,6-DMDBT disuelto en 100 ml de *n*-dodecano o en 100 ml de decahidronaftaleno (decalina; mezcla de 37 % peso de *cis*-decalina y 63 % peso de *trans*-decalina), esta mezcla se agrupará de aquí en adelante solamente bajo el término de decalina. Estos disolventes son representativos de destilados medios del petróleo con un intervalo de ebullición de 473-643 K, que corresponde al

combustible diesel. Ambos disolventes son hidrocarburos saturados con diferentes estructuras (*n*-dodecano es lineal y la decalina es cíclica). No se emplearon compuestos aromáticos o compuestos que contienen hetero-átomos en su estructura, ya que pueden adsorberse competitivamente sobre la superficie del catalizador, además de que pueden reaccionar a las condiciones empleadas para llevar a cabo los experimentos de HDS. Esto ocasionaría que el hidrógeno se consumiera por el disolvente, lo que se traduce en una modificación de las características termodinámicas de la mezcla reactiva, y por lo tanto, se impide el adecuado entendimiento del efecto del disolvente en la HDS de 4,6-DMDBT.

El reactor se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno inerte hasta alcanzar la temperatura de reacción. Después de que se alcanzó la temperatura de reacción, se purgó el nitrógeno presente dentro del reactor y se alimentó hidrógeno hasta que se alcanzó la presión deseada (18-55.5 bar). Se tomaron muestras de la mezcla de reacción periódicamente (la muestra a tiempo cero, 4 muestras cada 15 minutos, 4 muestras cada 30 minutos y 5 muestras cada hora, para completar 480 minutos de reacción) y se analizaron por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem XL GC, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Alltech Econo-cap EC-5 (5% fenilmetilsilicón y 95% metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25mm x 0.25 µm. Cabe mencionar que el porcentaje de pérdida de volumen de reacción debido a la toma de muestras representa entre el 3 y 5 % del volumen alimentado, por lo que puede considerarse que el volumen de la mezcla de reacción se mantiene prácticamente constante a pesar de la toma de muestras.

La conversión, rendimientos y la constante cinética de velocidad fueron calculados de datos cromatográficos como describe [Laredo et al., \(2004\)](#). Por ejemplo, la conversión se calculó de la siguiente manera:

$$X = A_{PRODUCTOS}^t / A_{TOTAL}^T$$

Donde:

$A_{PRODUCTOS}^t$ = Área correspondiente a los productos en un cierto tiempo.

A_{TOTAL}^T = Área al mismo tiempo, obtenida sumando el área de reactivos y productos.

Las constantes de velocidad de reacción (k), para la desaparición de 4,6-DMDBT, fueron obtenidas de la pendiente de gráficas de $-\ln(1-X)$ vs. tiempo, empleando la conversión de 4,6-DMDBT y normalizada teniendo en cuenta la cantidad de masa de catalizador que se carga al reactor y el volumen de reacción, ya que a las condiciones de reacción existe un porcentaje importante de evaporación del disolvente. Los rendimientos se obtuvieron usando la relación entre el área del producto *i* y al área total de los productos de reacción.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se estudiaron los efectos que las condiciones de temperatura, presión y disolvente ejercen sobre la HDS de 4,6-DMDBT en un reactor batch de suspensión de tanque agitado. Se emplearon dos catalizadores, a saber un catalizador industrial del tipo NiMoP/Al₂O₃ y un sólido mesoporoso sintetizado en el laboratorio, NiMo/MCM-41. En primer termino se muestran los resultados obtenidos de los experimentos con el catalizador industrial NiMoP/Al₂O₃ en donde se realizó la modificación de las condiciones de reacción (presión, 18-54 bar y temperatura, 553-593 K).

En seguida se discuten las posibles causas del comportamiento observado en las reacciones de HDS, por ejemplo; la solubilidad de hidrógeno a las diferentes condiciones de reacción y el análisis de transferencia de masa a ciertas condiciones de reacción. Finalmente se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de reacción empleando el catalizador mesoporoso.

V.1. Efecto de la presión y del disolvente en la HDS de 4,6-DMDBT.

En la [Figura 7](#) se muestra el valor de la constante de velocidad de reacción de la cinética de pseudo-primer orden como una función de la presión total a una temperatura de 593 K empleando 0.2 g de catalizador y una velocidad de agitación de 1,100rpm.

Para los experimentos realizados empleando decalina como disolvente se observa que la presión total no afecta significativamente el valor de la constante cinética en el dominio de presión de total estudiado. Sin embargo, al considerar los experimentos realizados empleando *n*-dodecano como disolvente es notorio un cambio en la actividad catalítica pues se distinguen tres zonas bien definidas: en la primer zona, definida entre 18-24 bar, se observa que no existen cambios significativos en la constante de velocidad de reacción, en la segunda zona de presión comprendida de entre 24 y 34 bar se observa un incremento en el valor de la constante de velocidad de reacción y finalmente, después de 35 bar de presión total el valor de la constante de velocidad de reacción prácticamente no cambia. Adicionalmente, el valor de la constante de velocidad a 54 bar de presión es de alrededor 3 veces mayor que el obtenido en los experimentos realizados empleando decalina como disolvente.

De estos resultados, se encuentra un efecto importante del disolvente en el comportamiento catalítico de la HDS de 4,6-DMDBT de acuerdo con lo publicado por [Ishihara et al. \(1993\)](#) para la HDS de DBT y [Guevara et al. \(2003\)](#) para la hidrogenación de tetralina.

En cuanto a la influencia de la presión total en la HDS de 4,6-DMDBT en un sistema trifásico no existen estudios en la bibliografía que aborden este aspecto. No obstante, [Bataille et al. \(2000\)](#) estudiaron la HDS de 4,6-DMDBT en un reactor de flujo continuo de lecho fijo en donde se publicaron resultados para tres valores de presión: 20, 30 y 40 bar.

Al intentar comparar los resultados del presente trabajo con sus resultados encontramos que la actividad catalítica no sigue el mismo comportamiento, puesto que de acuerdo con ellos, en los experimentos realizados en presencia de decalina, la actividad hidrodesulfurante aumenta con el aumento de la presión. Cabe señalar que los reactores empleados en ambos estudios son diferentes y el disolvente, entre otros factores, juega un papel importante en la velocidad de reacción. Aún más, los fenómenos de transporte involucrados en ambos dispositivos no son equivalentes.

Finalmente, conviene analizar los rendimientos hacia los productos de HDS de 4,6-DMDBT para entender mejor los resultados obtenidos.

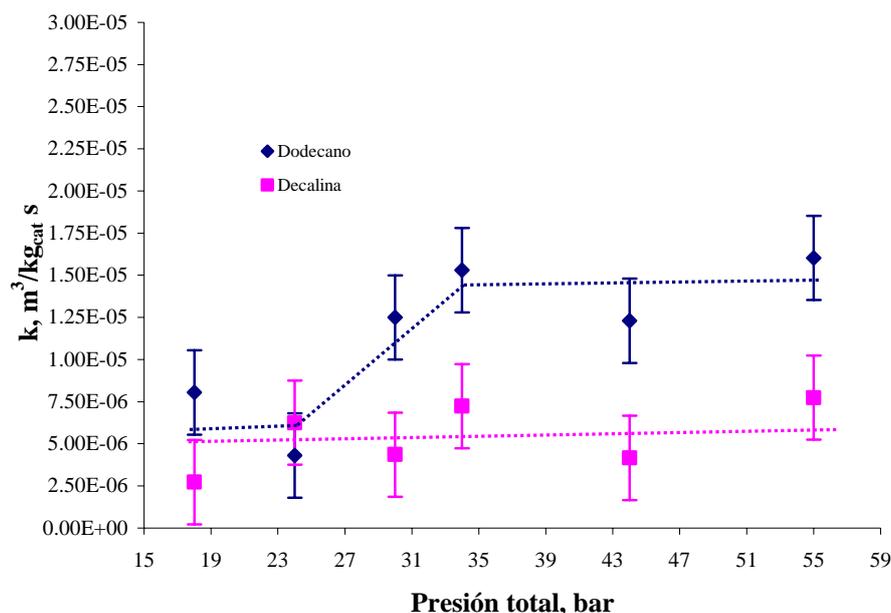


Figura 7. Efecto de la presión total sobre la actividad catalítica de NiMoP/Al₂O₃ en la HDS de 4,6-DMDBT disuelto en *n*-dodecano y decalina a T=593 K.

El cambio en la presión total no sólo modificó el comportamiento de la actividad catalítica, sino también la distribución de productos para los experimentos con diferente disolvente.

Las Figuras 8 y 9 muestran ejemplos del comportamiento de la distribución de productos de HDS de 4,6-DMDBT con la conversión a 54 y 18 bar de presión total, cuando se emplearon decalina y *n*-dodecano como disolventes a 593 K. La comparación está hecha para valores de conversión menores a 20 %, en donde existe poca formación de productos que posiblemente pueden adsorberse competitivamente sobre la superficie del catalizador.

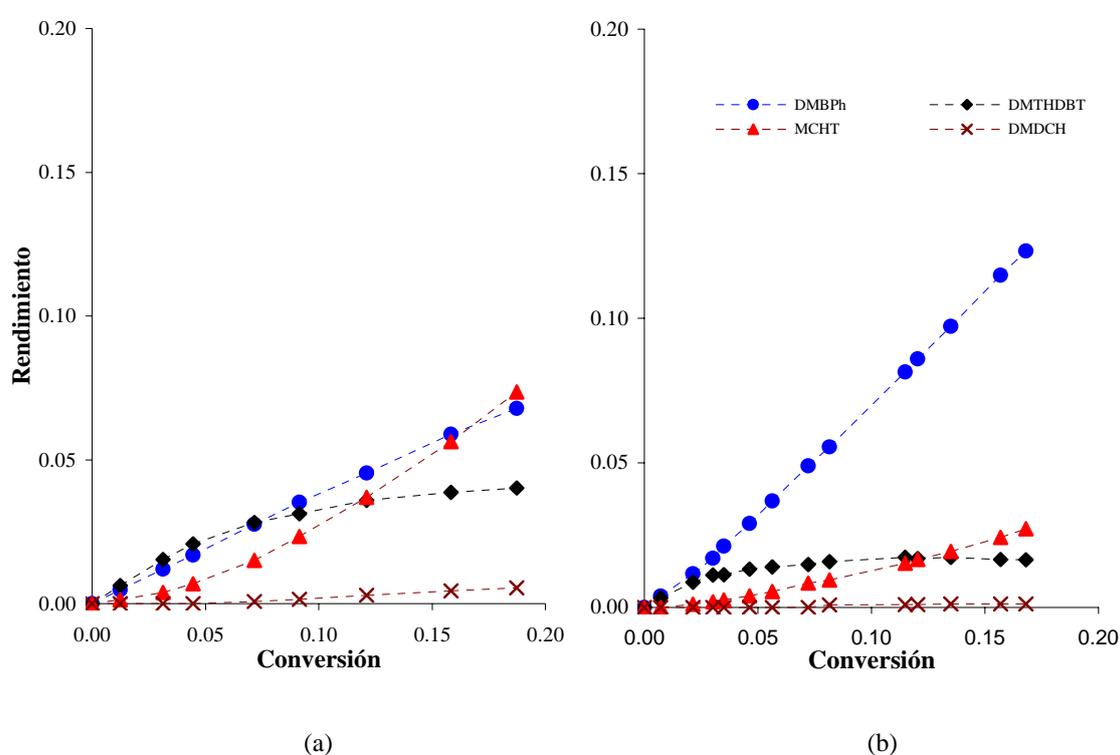


Figura 8. Distribución de productos en la HDS de 4,6-DMDBT empleando decalina como disolvente a T=593 K y (a) 54 bar y (b) 18 bar.

En la Figura 8(a) se observa la distribución de productos a diferentes conversiones de 4,6-DMDBT para la corrida a 54 bar de presión total empleando decalina como disolvente. Los principales productos de reacción son el DMTHDBT, el MCHT y el DMBPh. En cambio en la Figura 8(b) puede observarse que el principal producto de reacción es el DMBPh mientras que la producción de DMTHDBT y MCHT se mantiene en un nivel

menor. Por lo tanto, se favorece la ruta de desulfuración directa a estas condiciones de reacción.

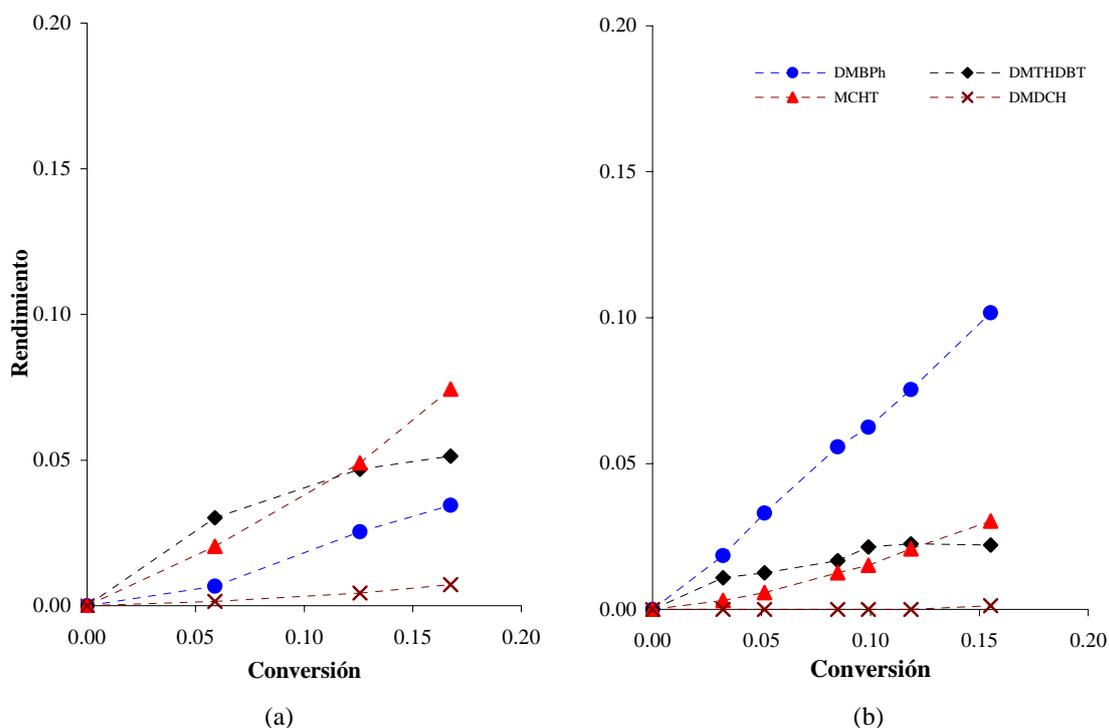


Figura 9. Distribución de productos en la HDS de 4,6-DMDBT empleando *n*-dodecano como disolvente a T=593 K y (a) 54 bar y (b) 18 bar.

La [Figura 9](#) muestra los rendimientos hacia los productos de la HDS de 4,6-DMDBT para los experimentos realizados empleando *n*-dodecano como disolvente. Los principales productos de reacción son el dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (DMTHDBT), el metilciclohexiltolueno (MCHT) y el dimetilbifenil (DMBPh) y se producen trazas de dimetildiciclohexil (DMDCH).

Según varios autores ([Houalla et al., 1978](#); [Vanrysselberghe et al., 1998](#)) tal como se discutió en la sección I.2, la reacción de HDS sigue la ruta de desulfuración directa para

producir DMBPh y la ruta de hidrogenación, donde se produce DMTHDBT, que se transforma en MCHT y este finalmente se transforma en DMDCH.

En la [Figura 9\(a\)](#), a 54 bar se observa que los principales productos de reacción son el DMTHDBT y el MCHT, los cuales son productos de la ruta de hidrogenación, mientras que la formación del DMBPh se mantiene en un nivel bajo. Por lo que puede decirse que cuando la presión total es de 54 bar y la temperatura es de 593 K, predominan los productos de la ruta de hidrogenación y esta ruta se favorece a estas condiciones. A 18 bar en la [Figura 9\(b\)](#), se observa que el principal producto de reacción es el DMBPh y la formación de los productos de la ruta de hidrogenación se mantiene en un nivel bajo. Por lo tanto, para los experimentos en presencia de *n*-dodecano cuando la presión total es alta (54 bar) la ruta que se favorece es la ruta de hidrogenación y cuando la presión es baja (18 bar) la ruta que se favorece es la ruta de desulfuración directa, en coincidencia con los resultados para los experimentos realizados en presencia de decalina.

Se sabe en la bibliografía que el 4,6-DMDBT reacciona preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación, debido al impedimento estérico que causan los grupos metilo en posiciones 4 y 6. Sin embargo, los rendimientos para los experimentos a 18 bar señalan mayor preferencia por la ruta de desulfuración directa, por lo que es necesario aportar elementos que permitan explicar esta diferencia.

En la [Figura 10](#) se presentan los rendimientos a productos de reacción para cada una de las rutas de la HDS de 4,6-DMDBT a las presiones estudiadas en este trabajo, a una conversión constante de 10 %. Para la ruta de hidrogenación, los productos MCHT, DMTHDBT y DMDCH se agrupan bajo el término HYD, que corresponde a la suma de sus rendimientos, mientras que para la ruta de desulfuración directa (DDS) se considero únicamente el producto DMBPh.

En la [Figura 10\(a\)](#) se muestra el comportamiento de productos HYD y DDS como una función de la presión total cuando se emplea decalina como disolvente. En ella se observa que, cuando la presión total es menor a 30 bar, la formación del producto DDS se va incrementando conforme la presión total va disminuyendo, mientras que cuando la presión total es mayor a 30 bar (hasta 54 bar) el rendimiento de los productos de HYD y DDS se mantiene prácticamente constante, siendo mayor el rendimiento de los productos HYD. También puede observarse que cuando la presión total es igual a 30 bar el rendimiento de productos HYD y productos DDS es prácticamente el mismo.

Por otro lado, cuando se emplea *n*-dodecano como disolvente se tiene un comportamiento similar al observado cuando se emplea decalina, [Figura 10\(b\)](#). En esta figura puede observarse que la formación del producto de DDS es menor que en el caso de cuando se emplea decalina como disolvente, mientras que la formación de productos de HYD se incrementa en todas las presiones totales empleadas para llevar a cabo la HDS de 4,6-DMDBT, manteniéndose prácticamente constante en el intervalo de presión de 34 a 54 bar.

También puede observarse que a una presión total de 30 bar el rendimiento de los productos HYD es mayor que el rendimiento del producto DDS, lo cual demuestra que cuando se emplea *n*-dodecano como disolvente, la ruta de hidrogenación se favorece en todas las condiciones empleadas en la realización de los experimentos de HDS. Los valores numéricos de la constante de velocidad y rendimientos están reportados en el apéndice B.

Para ilustrar más claramente esto, en la [Figura 11](#) se muestra el comportamiento de la relación del rendimiento del producto DDS entre el rendimiento de los productos HYD, con el cambio de la presión total cuando se emplean decalina y *n*-dodecano como disolventes.

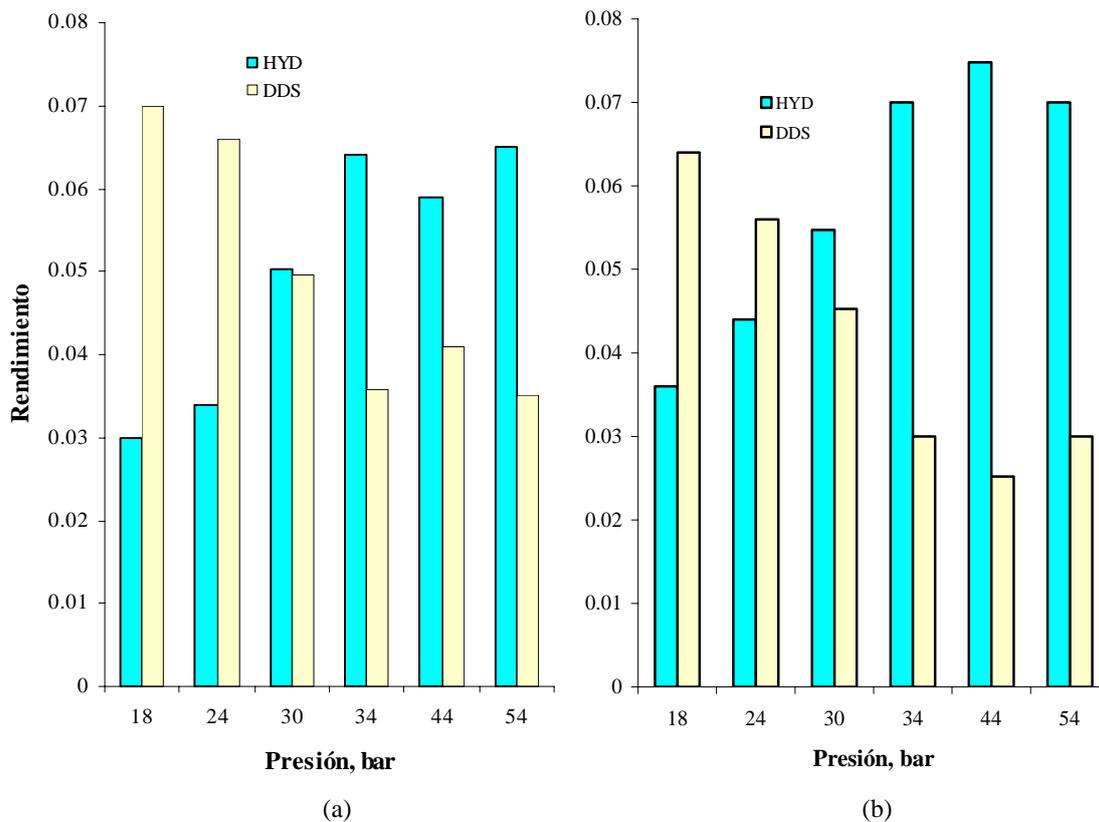


Figura 10. Efecto de la presión total sobre el rendimiento de productos de hidrogenación y productos de hidrogenólisis a 10% de conversión en; (a) decalina; (b) *n*-dodecano.

En la [Figura 11](#) es notorio que cuando la presión total se encuentra en el intervalo de 34 a 54 bar, la relación DDS/HYD se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, cuando la presión va disminuyendo, esta relación se va incrementando en el intervalo de presión total de 18 a 34 bar. También puede observarse que esta relación es mayor, alrededor de entre 1.3 y 1.5 veces, cuando se emplea decalina como disolvente que cuando se emplea *n*-dodecano en todas las condiciones que fueron empleadas para llevar a cabo la HDS de 4,6-DMDBT. Lo que indica que esta reacción se lleva a cabo preferencialmente a través de la ruta de desulfuración directa cuando se emplea decalina.

Del análisis sobre rendimientos y rutas de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT existen coincidencias con respecto a lo publicado por [Ishihara et al. \(1993\)](#). Así, estos autores también encuentran diferencias en las rutas de reacción HYD/DDS cuando se cambia el disolvente, aunque solo reportan datos a 50 bar. Adicionalmente postulan que la única ruta que altera el disolvente es la desulfuración directa, lo cual no es coincidente con nuestro trabajo, aunque cabe recordar que ellos emplearon BT y DBT como moléculas modelo.

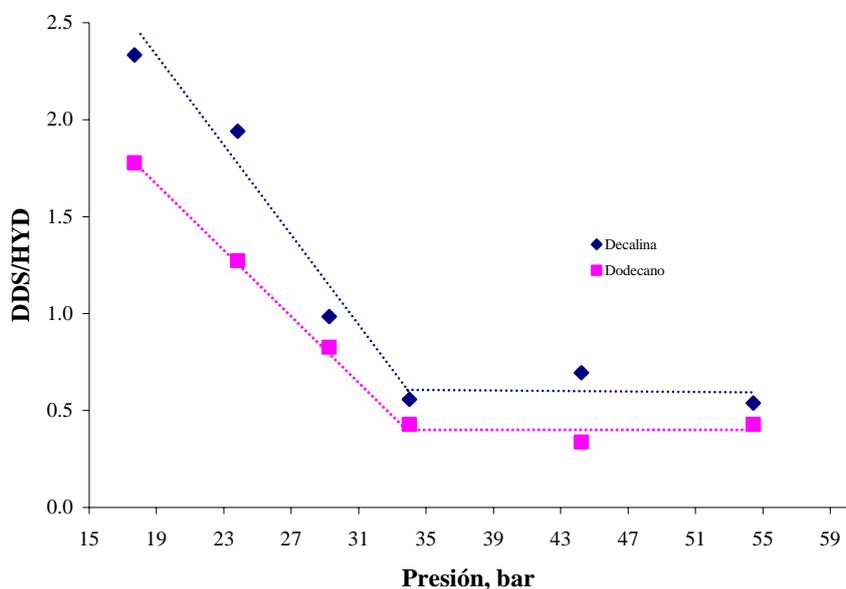
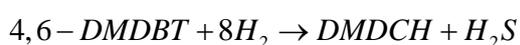


Figura 11. Relación del rendimiento del producto de DDS entre el rendimiento de productos de HYD a diferentes presiones de hidrógeno en los disolventes empleados en la HDS de 4,6-DMDBT.

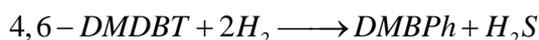
En cuanto al efecto de la presión en la HDS de 4,6-DMDBT, [Bataille et al. \(2000\)](#) indican que la ruta de hidrogenación es la ruta preferencial del 4,6-DMDBT en todas las condiciones de reacción empleadas en su estudio, lo cual no corresponde a los resultados obtenidos en nuestro trabajo a presiones menores a 34 bar. No obstante, no prestan suficiente atención a este afecto debido a que su propósito esencial fue abordar aspectos del mecanismo de reacción.

Mencionado lo anterior, conviene considerar que para que la ruta de hidrogenación pueda proceder, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, se requiere una mayor cantidad de hidrogeno que para la ruta de desulfuración directa. Las reacciones globales para ambas rutas de reacción son:

Ruta de hidrogenación.



Ruta de desulfuración directa.



La cantidad de hidrogeno que debe considerarse para la reacción es esencialmente la correspondiente a la solubilizada en el disolvente, la cual depende del equilibrio de fases, el cual esta directamente relacionado con las condiciones a las cuales se llevan a cabo los experimentos. Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, la solubilidad de hidrógeno puede ser baja, lo cual se mostrara más adelante.

Así mismo, el hidrógeno se encuentra en fase gas, y tiene que transportarse a través de las tres fases involucradas en la reacción química, por lo que es posible que bajo ciertas condiciones de reacción fenómenos de transferencia de masa afecten el comportamiento de los experimentos de HDS.

Puntos como la solubilidad de hidrógeno a las condiciones empleadas para llevar a cabo la HDS de 4,6-DMDBT y efectos de transferencia de masa, como posibles causas de los resultados obtenidos, serán analizados en secciones posteriores. Antes de abordar esto

conviene evaluar el efecto de la temperatura en la HDS de 4,6-DMDBT por lo que a continuación se muestran los resultados obtenidos de los experimentos de HDS manteniendo constante la presión total.

V.2. Efecto de la temperatura en la HDS de 4,6-DMDBT

En el intervalo de temperatura de 553 a 593 K en la [Figura 12](#) se muestra la grafica de Arrhenius, en donde se observa el efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT. Mediante un cálculo a partir de los datos experimentales se encontró un ajuste con un coeficiente de correlación de 0.99 en la transformación lineal de la ecuación de Arrhenius. De esta Figura se determinó un valor de la energía de activación aparente de la HDS de 4,6-DMDBT, bajo condiciones típicas de presión, de 81 kJ/mol empleando un procedimiento mencionado por [Fogler \(2002\)](#). Esto es un indicativo de que los problemas de transferencia de masa externa son despreciables a condiciones típicas de HDS (54 bar y 593 K) [Satterfield \(1991\)](#). En la [Figura 13](#) se muestran gráficas del comportamiento del rendimiento con la conversión en la HDS de 4,6-DMDBT a dos diferentes temperaturas, empleando decalina como disolvente.

En la [Figura 13\(a\)](#) puede observarse que los principales productos de reacción son el MCHT, el DMTHDBT y el DMBPh, en donde a bajas conversiones, la producción de DMBPh se mantiene en un nivel importante.

Por otro lado, en la [Figura 13\(b\)](#) puede observarse que la producción de DMBPh a bajas conversiones se mantiene en un nivel realmente bajo, lo que indica que a 553 K el 4,6-DMDBT reacciona preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación. El comportamiento de los rendimientos de los productos HYD y el rendimiento del producto

DDS en todos los valores de temperatura empleados en los experimentos puede observarse en la [Figura 14](#).

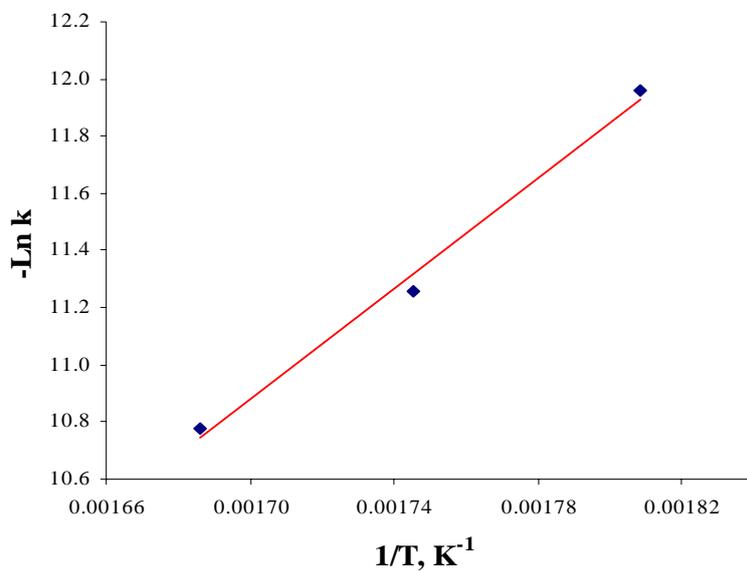


Figura 12. Gráfica de Arrhenius para la HDS de 4,6-DMDBT a P = 54 bar y 0.3 g cat., empleando decalina como disolvente

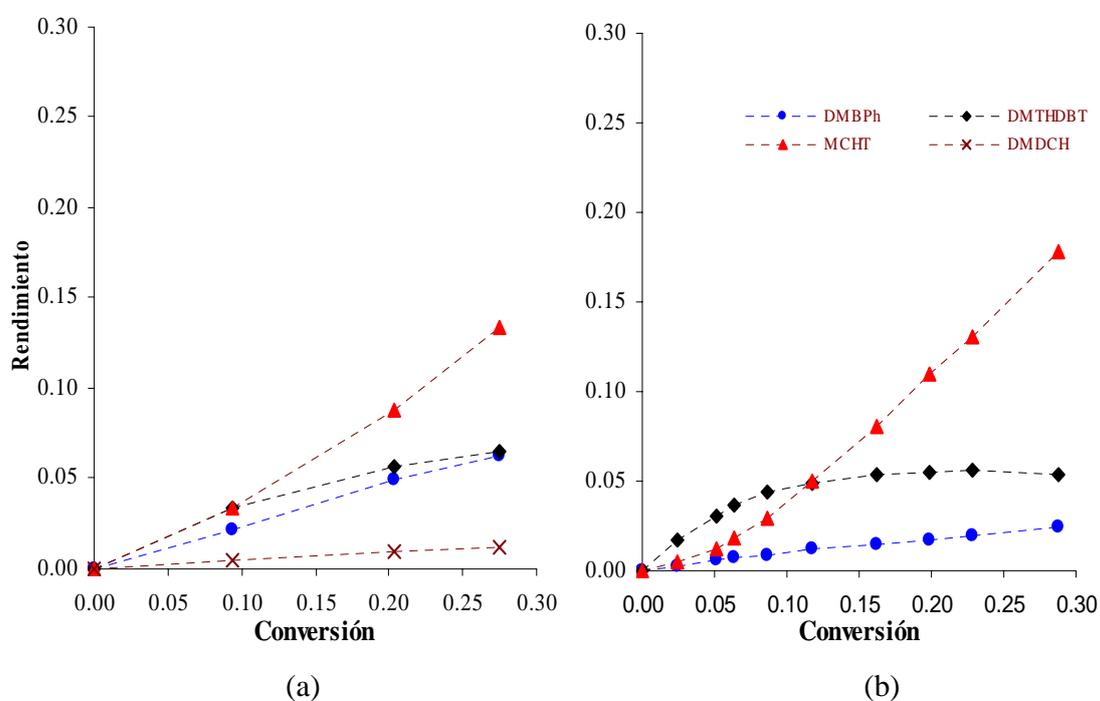


Figura 13. Distribución de productos en la HDS de 4,6-DMDBT empleando decalina como disolvente a P=54 bar, 0.3 g de cat. y (a) 593 K y (b) 553 K.

En esta [Figura](#) se observa que conforme la temperatura de reacción disminuye, el rendimiento de los productos HYD se incrementa mientras que el rendimiento del producto DDS disminuye. Este comportamiento es debido a que cuando la temperatura de reacción es baja, las reacciones de hidrogenación se favorecen, permitiendo que el 4,6-DMDBT reacciones a través de esta ruta de reacción, [Frag et al., \(1999\)](#). Los valores numéricos de la constante de velocidad y rendimientos están reportados en el apéndice C.

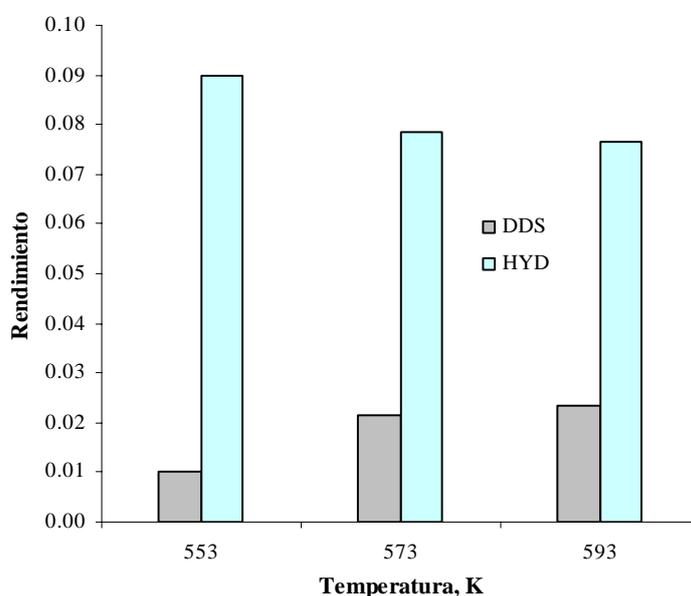


Figura 14. Comportamiento del rendimiento en la HDS de 4,6-DMDBT con la temperatura a P=54 bar y 0.3 g de catalizador a X=10%.

El comportamiento observado en la HDS de 4,6-DMDBT con la modificación de las condiciones de reacción y el disolvente empleado para llevar a cabo los experimentos, puede estar influenciado por distintos fenómenos que necesitan ser estudiados.

En este sentido, es importante investigar las posibles causas que originan este efecto. Por un lado, es importante considerar la solubilidad de los reactivos (hidrógeno y 4,6-DMDBT) en la fase en la que se lleva a cabo la reacción de HDS (líquida). Aunado a esto, deben tomarse en cuenta los efectos de transferencia de masa en las interfases del reactor en suspensión

para ambos reactivos, así como la difusión de ellos hacia el interior de los poros del catalizador.

Por otro lado, en la literatura, [Ishihara et al., \(1993\)](#), se han señalado efectos de tipo cinético, como la adsorción competitiva del disolvente y los reactivos en los sitios activos del catalizador. En las siguientes secciones abordaremos ambos aspectos para proporcionar una explicación tentativa a los resultados obtenidos en este trabajo.

En primer término se analiza la solubilidad de hidrógeno en los disolventes empleados en la HDS de 4,6-DMDBT. El cálculo de la composición de la fase líquida y de la fase gas, fueron determinados resolviendo un problema de destilación flash, tal como se mencionó en la sección IV.3 con el empleo del simulador Aspen Plus y los resultados se muestran a continuación.

Efecto de la presión sobre la solubilidad de hidrógeno en la fase líquida.

En la [Figura 15](#) se muestran los resultados de fracción mol de hidrógeno (X_{molH_2}), en la fase líquida en función de la presión total obtenidos de Aspen Plus para ambos disolventes a temperatura constante. En esta figura se observa que esta composición aumenta con el incremento de la presión para ambos disolventes. Además puede observarse que la composición de hidrógeno en el *n*-dodecano siempre es mayor que en la decalina y que conforme la presión aumenta ésta también se incrementa en mayor medida para *n*-dodecano que para decalina. Los valores numéricos de solubilidad de hidrógeno obtenidos de Aspen Plus, están reportados en el apéndice D. Esta diferencia de composición de hidrógeno en fase líquida puede influenciar el comportamiento cinético de las reacciones de HDS del 4,6-DMDBT en la medida en que las condiciones de éstas no se fijen cuidadosamente considerando este aspecto.

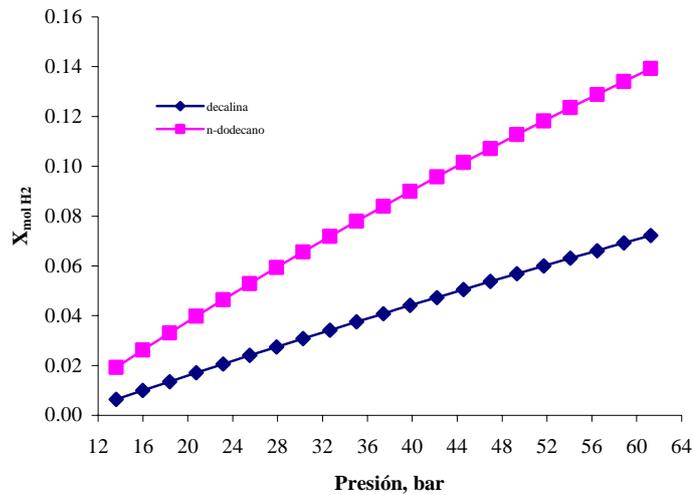


Figura 15. Composición de hidrógeno en la fase líquida en los disolventes empleados en la HDS de 4,6-DMDBT a T=593 K.

Como se ha mencionado, existen resultados publicados a partir de correlaciones y mediciones experimentales acerca de la composición de hidrógeno en diferentes disolventes representativos del diesel. Estos resultados se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los obtenidos en este trabajo, tal como se observa en la [Figura 16](#). En ella, se muestra la fracción mol de hidrógeno en fase líquida, en el sistema hidrógeno-tetralina, como una función de la presión. Esta gráfica muestra que los valores obtenidos de resolver el problema de destilación flash para los dos disolventes empleados en este trabajo (decalina y *n*-dodecano) son confiables, debido a que para un sistema muy similar los resultados son muy parecidos a los reportados en la literatura. Los valores numéricos de esta gráfica, se muestran en el apéndice E.

Los sistemas considerados en la realización de los cálculos en Aspen Plus fueron un sistema binario formado por *n*-dodecano e hidrógeno y un sistema ternario formado por *cis*-decalina, *trans*-decalina e hidrógeno. En estos cálculos el 4,6-DMDBT y sus productos no se consideraron, ya que las cantidades empleadas del primero son muy pequeñas con

respecto a la cantidad empleada de disolvente, además la conversión del 4,6-DMDBT no es total, por lo que es de esperarse que esta consideración no modifique considerablemente los resultados obtenidos.

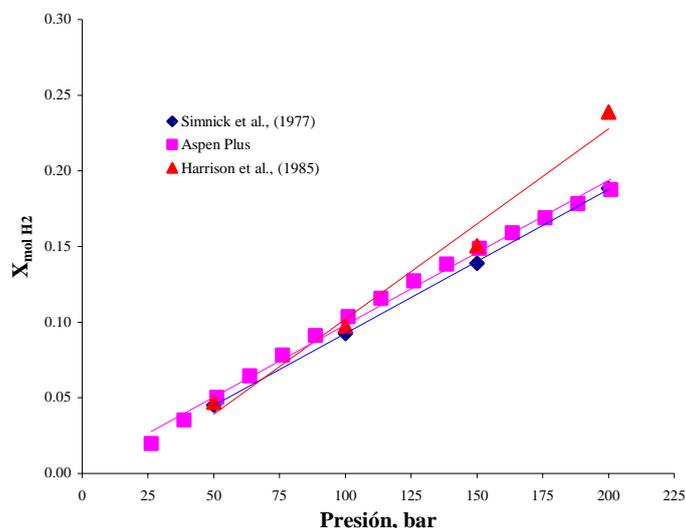


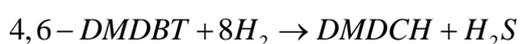
Figura 16. Comparación entre la composición de hidrógeno en la fase líquida en tetralina obtenida de: Aspen Plus y la reportada en la literatura, [Siminck et al., \(1977\)](#) y [Harrison et al., \(1985\)](#) a $T=621$ K.

Conviene agregar que de los resultados de Aspen Plus se observa que a las diferentes condiciones de reacción una parte del disolvente alimentado al reactor se evapora. En el caso de *n*-dodecano alrededor de 20 % de volumen que se alimenta al reactor es evaporado y en el caso de decalina se evapora alrededor del 16 % del volumen que se alimenta. Cabe mencionar que la presión no tiene un efecto importante en la cantidad de disolvente que se evapora, permaneciendo prácticamente constante en todo el intervalo de presión estudiado. El volumen de disolvente que se evapora a las condiciones de reacción en la HDS es casi el mismo en ambos disolventes, por lo que el cambio de actividad y selectividad no podría asociarse eventualmente con la evaporación del disolvente. La disminución del volumen de reacción debido a la evaporación del disolvente hace que la cantidad de hidrógeno disponible en fase líquida disminuya, la cual debe contrastarse con la cantidad de

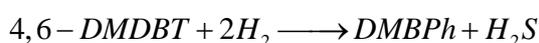
hidrocarburo para evaluar el efecto sobre la conversión de éste, de acuerdo con la estequiometría de la reacción. Por ende, el hidrógeno puede llegar a ser el reactivo limitante en lugar del compuesto a eliminar.

La simplificación del modelo de reacción requiere que el hidrógeno se encuentre en exceso en la mezcla de reacción, por lo que de los resultados de solubilidad de hidrógeno puede determinarse si a las diferentes condiciones de reacción esto sucede. En la [Figura 17](#) se muestra la relación entre el hidrógeno teóricamente disponible ($H_{2\text{disp}}$) en la fase líquida en el volumen de reacción, estimado por el simulador Aspen Plus en función de la presión total, y la cantidad de hidrógeno necesaria ($H_{2\text{nec}}$) para convertir, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, el 4,6-DMDBT por la ruta de hidrogenación y por la ruta de desulfuración directa.

La cantidad de hidrógeno necesario para la transformación completa de 9.43×10^{-4} mol de 4,6-DMDBT a través de la ruta de hidrogenación es 7.54×10^{-3} mol, de acuerdo a la estequiometría de la reacción.



Por su parte, en la ruta de desulfuración directa se requieren 1.88×10^{-3} mol de hidrógeno para la transformación completa de 9.43×10^{-4} mol 4,6-DMDBT a través de esta ruta.



Para tomar en cuenta el efecto de la evaporación del disolvente, la constante de velocidad se estandariza multiplicándola por el volumen de reacción a las diferentes condiciones, es por eso que esta dada en unidades de $m^3 kg_{cat}^{-1} s^{-1}$.

En la [Figura 17](#), puede observarse que cuando la presión total está en el intervalo de 18 a 34 bar, esta relación es de ente 1 y 4 en la ruta de hidrogenación y de entre 4 y 16 en la ruta de

desulfuración directa, por lo que se demuestra que el hidrógeno estaría teóricamente siempre en exceso.

A pesar de que teóricamente hay suficiente hidrógeno disponible en la fase líquida, deben considerarse efectos de transferencia de masa en este intervalo de presión, debido a que el hidrógeno es menos soluble cuando la presión total disminuye, tal como se muestra en la [Figura 15](#).

En lo que se refiere al intervalo de presión de 34 a 54 bar claramente se observa que la relación es grande, por lo que posiblemente los efectos de transferencia masa no sean los que controlen el proceso en este intervalo. Además es posible que bajo estas condiciones la ruta de hidrogenación proceda con mayor facilidad y el proceso se lleve a cabo bajo un régimen químico.

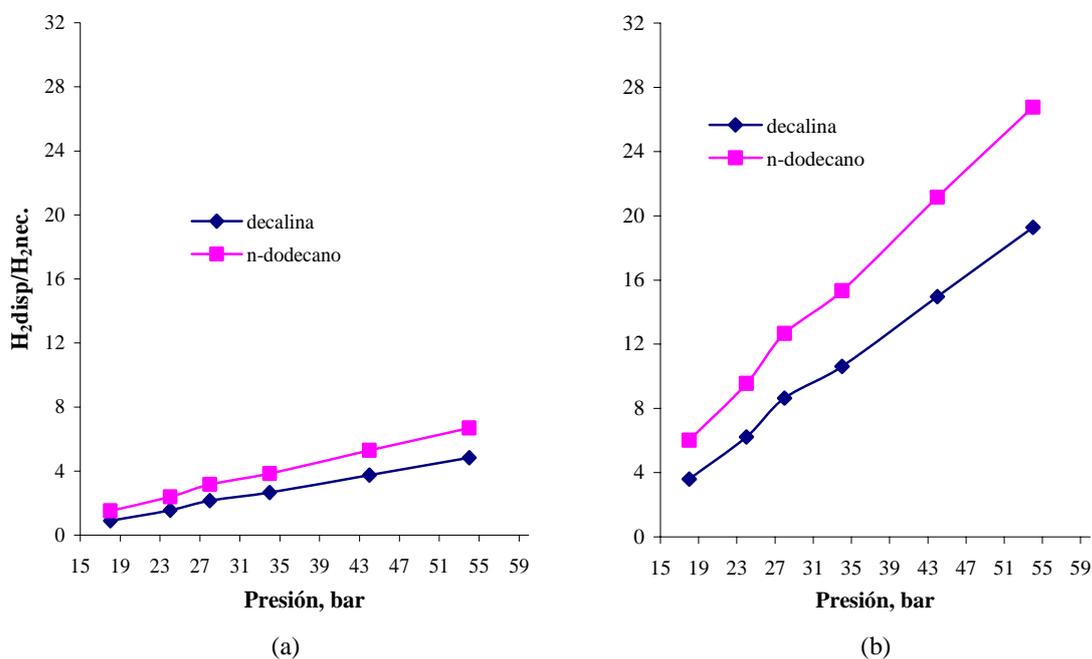


Figura 17. Relación de hidrógeno disponible en fase líquida entre el hidrógeno necesario para la transformación completa de 4,6-DMDBT a través de las rutas de; (a) hidrogenación y (b) desulfuración directa, en ambos disolventes.

Es claro que la ruta de hidrogenación es la que requiere una mayor cantidad de hidrógeno para llevarse a cabo, por lo que la relación de $H_{2\text{disp}}/H_{2\text{nec}}$ es menor en esta ruta que en la ruta de desulfuración directa, [Figura 17a y 17b](#) respectivamente. Además que esta relación es mayor cuando se emplea *n*-dodecano como disolvente que cuando se emplea decalina. Este comportamiento es debido a que el hidrógeno es más soluble en *n*-dodecano que en decalina, como se muestra en la [Figura 15](#).

La cantidad de hidrógeno solubilizado en la fase líquida aumenta con el incremento de la presión y como ya se ha mencionado anteriormente, el 4,6-DMDBT reacciona preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación, por lo que este aumento permite que esta ruta proceda con mayor facilidad, siempre y cuando el hidrógeno se transfiera efectivamente hacia la fase líquida y los efectos de transferencia de masa sean minimizados en lo mayor posible.

Como se ha mostrado, el efecto de la presión sobre la solubilidad de hidrógeno provoca que la cantidad de hidrógeno disponible en el medio de reacción sea modificado considerablemente en ambos disolventes, lo que ocasiona que la ruta principal de reacción (hidrogenación) de este compuesto sea modificada por este cambio.

Hasta aquí se ha mostrado el efecto que la presión ejerce sobre la solubilidad de hidrógeno y a continuación se muestran los resultados de solubilidad de hidrógeno con la modificación de la temperatura a una presión total de 54 bar.

Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de hidrógeno.

De los resultados obtenidos de Aspen Plus se observa que la temperatura no modifica la cantidad de hidrogeno que está disuelto en fase líquida. En estos resultados puede observarse que la fracción mol de hidrógeno disuelto en fase líquida permanece

prácticamente constante en el intervalo de temperatura estudiado (553-593 K) cuando se emplea decalina como disolvente, [Figura 18](#). En esta figura se observa que la composición de hidrógeno en fase líquida aumenta con el aumento de la temperatura en ambos disolventes, y es más pronunciado este cambio, en el *n*-dodecano que en la decalina. Además se observa que el hidrógeno es más soluble en *n*-dodecano que en decalina a todas las condiciones empleadas para llevar a cabo los experimentos de HDS. En el apéndice F, se reportan los valores numéricos de composición de hidrógeno en fase líquida obtenidos de Aspen Plus como una función de la temperatura.

Los experimentos de variación de temperatura fueron realizados empleando únicamente decalina como disolvente, debido a que es el disolvente que presenta menor solubilidad de hidrógeno y por lo tanto es en donde se observan más claramente las diferentes causas que originan el comportamiento de los resultados obtenidos. Además de que este disolvente provoca que el 4,6-DMDBT reaccione a través de la ruta que requiere menos hidrógeno, lo que afecta directamente la cantidad de hidrógeno necesario para llevar a cabo los experimentos de HDS.

Por otra parte, en la [Figura 19](#), se muestra la relación entre el hidrógeno que se encuentra disuelto en fase líquida entre el hidrógeno necesario para efectuar la transformación completa del 4,6-DMDBT a través de la ruta de hidrogenación y la ruta de desulfuración directa. De esta figura puede concluirse que la temperatura no modifica de manera importante la composición de hidrógeno en la fase líquida.

En la [Tabla 6](#) se observa el efecto de la temperatura sobre el volumen de reacción. En ella se observa que alrededor del 10 al 16% del volumen de reacción alimentado se evapora a P=54 bar en el intervalo de temperatura de 553-593 K.

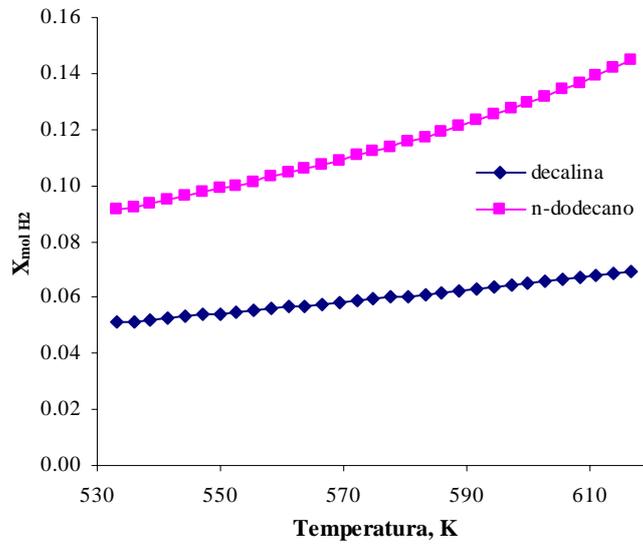


Figura 18 Composición de hidrógeno en la fase líquida como una función de la temperatura en decalina y *n*-dodecano a 54 bar.

Finalmente, de los resultados de Aspen Plus, se tiene que cuando se realizan modificaciones en la temperatura de reacción, el volumen de reacción cambia en mayor grado que cuando se modifica la presión total.

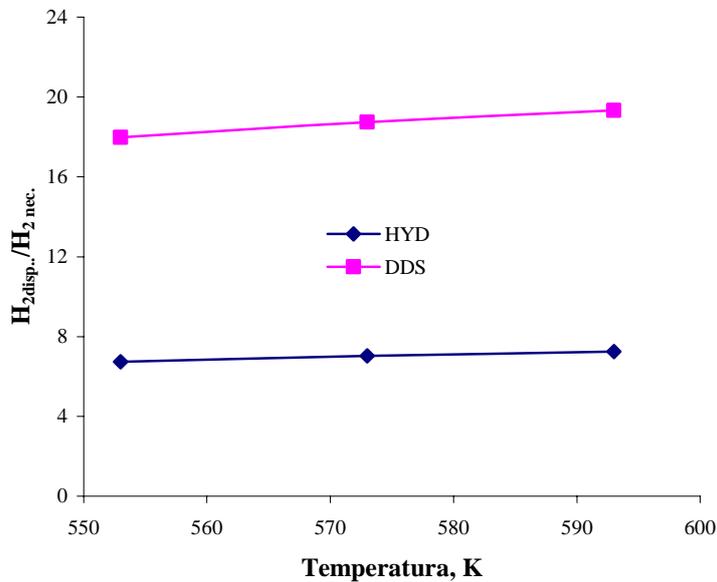


Figura 19. Relación de hidrógeno disponible en fase líquida entre el hidrógeno necesario para la transformación completa de 4,6-DMDBT a través de las rutas de hidrogenación y de desulfuración directa en decalina.

Esto representa una disminución del hidrógeno disponible en el medio de reacción que eventualmente puede repercutir en la actividad catalítica, esto, si la temperatura de reacción se incrementa de manera importante.

Tabla 6
Efecto de la temperatura sobre el volumen de reacción a P=54 bar.

Disolvente	Temperatura, K	Moles iniciales	Moles en fase gas	Moles en fase líquida	Volumen de rxn, ml
Decalina	593	0.637	0.101	0.536	84.11
	573	0.637	0.071	0.566	88.51
	553	0.637	0.051	0.586	91.48

De estos resultados de solubilidad, es evidente que el hidrógeno es más soluble en *n*-dodecano que en decalina. Como ya se ha mencionado el 4,6-DMDBT se desulfura preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación, por lo que se espera que esta reacción sea más favorecida cuando se emplea *n*-dodecano que cuando se emplea decalina como disolvente.

Según Vasudevan y Fierro (1996), el efecto del disolvente no sólo está relacionado a una adsorción competitiva entre el reactivo y el disolvente sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, en nuestro trabajo, existe evidencia que bajo ciertas condiciones de reacción puntos como la disponibilidad de hidrógeno en la fase líquida puede ser una de las causas de las modificaciones de actividad y selectividad catalítica debido al cambio del disolvente en el rango de baja presión (18-34 bar). Este hecho está puesto en evidencia por la diferencia de solubilidad de hidrógeno cuando se emplea uno u otro disolvente para llevar a cabo los experimentos de HDS.

A pesar de lo mencionado anteriormente, el hidrógeno disponible en la fase líquida estaría limitado por la capacidad de absorción del disolvente y conforme la presión total

disminuye, probablemente los efectos de transferencia de masa en la interfase líquido-gas pueden ser importantes, ya que la concentración de hidrógeno en la fase líquida disminuye. En este sentido se realizó un estudio de transferencia de masa, el cual está descrito en la sección IV.2, a dos condiciones de reacción, específicamente en el intervalo de baja presión total $T=593\text{ K}$ y $P=24$ y 34 bar . En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos de este estudio.

V.3. Análisis de Transferencia de Masa.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del planteamiento teórico mostrado en la sección IV.2. Como se mencionó en esa sección el procedimiento involucra determinaciones cinéticas en diferentes cargas de catalizador en el reactor de suspensión y mediciones de la velocidad de reacción observada.

En este trabajo se realizaron las determinaciones de las resistencias a la transferencia de masa a dos condiciones de reacción, en la zona de baja presión. La primera fue a 34 bar que fue el punto en donde se observa el cambio de actividad y selectividad en los diferentes experimentos que se llevaron a cabo. La segunda determinación se realizó a 24 bar , en donde absorción de gas puede ser la etapa que controla el proceso.

La [Figura 20](#) muestra los resultados del análisis de transferencia de masa del hidrógeno hacia el disolvente líquido a 34 bar de presión total. En primera instancia puede observarse que el ajuste de los puntos experimentales a una línea recta es aceptable, [Fogler \(2002\)](#). De esta figura puede observarse que el intercepto al origen, que corresponde a la resistencia a la absorción de gas, es de $618\text{ m}^3\text{s mol}^{-1}$. Este valor equivaldría a una resistencia a la absorción de gas del 20% cuando se emplean 0.2 g de catalizador. Este porcentaje de

resistencia podría parecer importante, pero al no observarse diferencias (a presiones mayores a ésta) del comportamiento de la actividad y selectividad catalítica, puede decirse que este porcentaje representa una resistencia a la absorción de hidrógeno mínima.

De estos resultados puede concluirse que en presiones mayores o igual a 34 bar la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo en régimen cinético, considerando que el tamaño de partícula y la velocidad de agitación empleadas en los experimentos disminuyen los problemas de transferencia de masa externa e interna de acuerdo a lo expuesto en la sección IV.2.

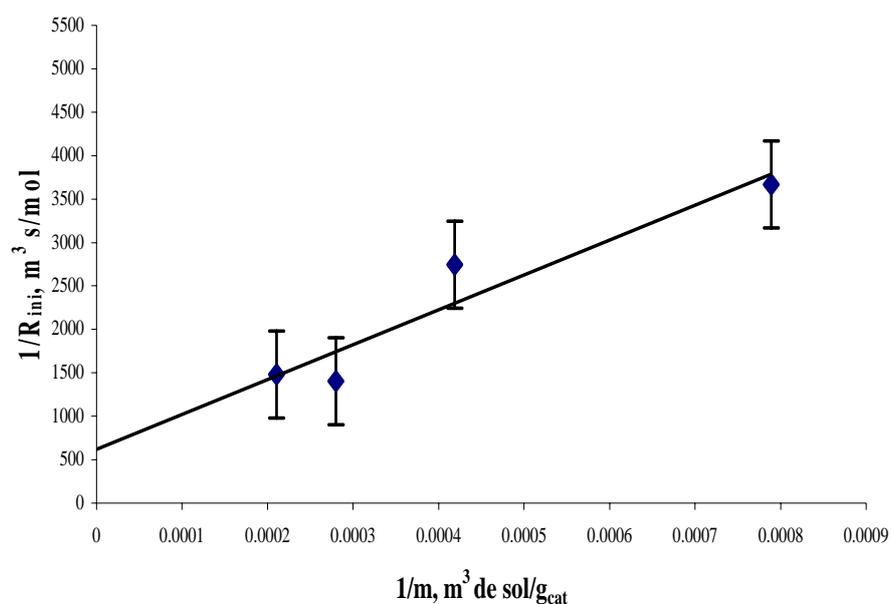


Figura 20. Resistencia a la absorción de hidrógeno en la fase líquida @ 34 bar de presión, 593 K empleando decalina como disolvente.

Por otra parte, la [Figura 21](#) se muestra los resultados del análisis de transferencia de masa a una presión de 24 bar. De la figura se obtiene que el intercepto al origen vale $1,288 m^3 s mol^{-1}$, el cual representa un porcentaje de alrededor del 40% de la resistencia total cuando se emplean 0.2 g de catalizador. Esto indica que bajo estas condiciones de reacción

la HDS de 4,6-DMDBT está siendo controlada por efectos de transferencia de masa, especialmente por la absorción de hidrógeno hacia la fase líquida. Por lo que puede concluirse que en estas condiciones de reacción, la resistencia a la absorción de gas es importante y representa la etapa más lenta. Este tipo de comportamiento es esperado ya que, cuando la presión disminuye la concentración de hidrógeno en la fase líquida también disminuye, por lo que el hidrógeno se transfiere con mayor dificultad.

De estas figuras puede notarse que la pendiente de las líneas de tendencia es del mismo orden de magnitud en ambas figuras ($4 \times 10^6 \text{ s } g_{cat} \text{ mol}^{-1}$ a $P=34 \text{ bar}$ y $6 \times 10^6 \text{ s } g_{cat} \text{ mol}^{-1}$) por lo que este hecho, puede tomarse como un indicativo de que la resistencia a la transferencia de masa externa e interna no es importante. De ambas figuras, es claro que lo único que se ve modificado es el valor del intercepto al origen (absorción de hidrógeno). Esto indica que la absorción de gas se vuelve más importante conforme la presión total disminuye. Este comportamiento es el observado cuando se tienen problemas con la absorción de gas en donde la pendiente de la línea recta se mantiene constante, Fogler (2002).

Hasta aquí se han analizado los efectos que las condiciones de reacción ejercen sobre la HDS de 4,6-DMDBT y en donde se observan cambios de actividad y selectividad. De los diferentes fenómenos que ocurren durante la reacción se ha demostrado que la adsorción competitiva no es el único fenómeno que tiene lugar, sino que aspectos como la solubilidad de los reactivos en la fase líquida son responsables de este comportamiento. Así como también los resultados obtenidos en el intervalo de 18 a 34 bar muestran que los experimentos realizados están influenciados en gran medida por fenómenos de transferencia de masa del hidrógeno hacia la superficie catalítica, especialmente en la

absorción de hidrógeno a la fase líquida. Los datos numéricos empleados en este estudio están reportados en el apéndice G.

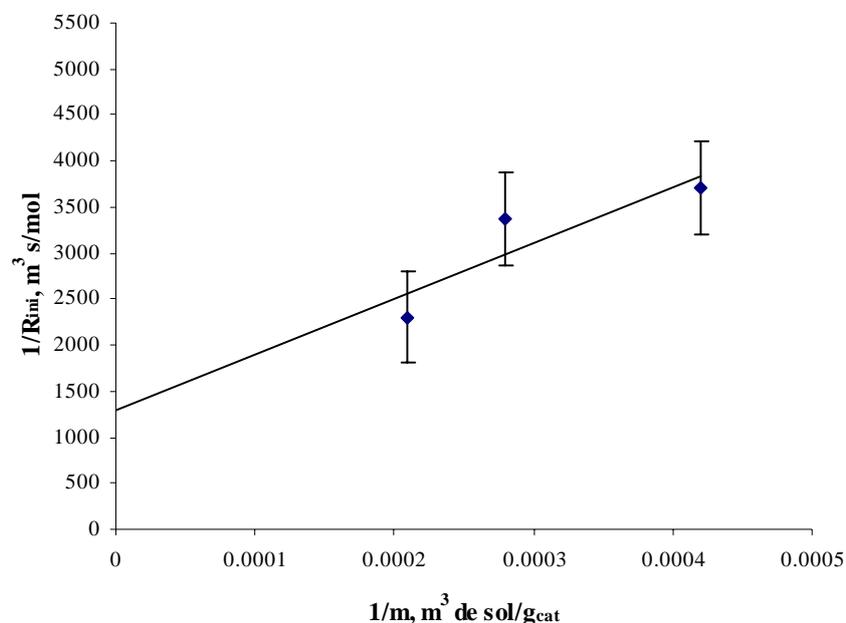


Figura 21. Resistencia a la absorción de hidrógeno en la fase líquida @ 24 bar de presión, 593 K empleando decalina como disolvente.

Para disminuir la resistencia que esta etapa presenta a baja presión, se pueden diseñar dispositivos para lograr un mejor contacto entre la fase líquida y la fase gas, lo que aumentará en gran medida la absorción de hidrógeno. Atendiendo a esto, con los resultados obtenidos en este trabajo, se observa claramente que optimizar el contacto líquido-gas en una columna de destilación sería imprescindible para lograr una buena operación a baja presión.

V.4. Evaluación catalítica de NiMo/MCM-41.

En el sentido de realizar modificaciones en la formulación de los catalizadores empleados en los procesos de hidrotratamiento, se han desarrollado nuevas formulaciones de estos, con

el objetivo de que en las unidades de operación existentes pueda realizarse la eliminación del compuesto azufrado y cumplir con la legislación ambiental, así como obtener formulaciones de catalizadores que puedan ser empleados en columnas de destilación reactiva.

En cuanto a mejoras de catalizadores para realizar la HDS profunda de diesel, las distintas formulaciones están encaminadas a: mejorar la hidrogenación del anillo aromático de los compuestos refractarios que están presentes en el combustible diesel, especialmente el 4,6-DMDBT; incorporar características ácidas en el catalizador para inducir la isomerización de los grupos metilo a lugares alejados de las posiciones 4- y 6- de ésta molécula; remover los compuestos que inhiben las reacciones de este tipo y modificar las condiciones de operación para funciones catalíticas específicas. Una de las características importantes que puede plantearse para ser modificada es el cambio del soporte a emplear para la síntesis del catalizador. Este soporte tendrá que presentar buenas características superficiales y mecánicas para un buen desempeño en los procesos de HDT. Entre las características más importantes se encuentran; alta área superficial, tamaño de poro adecuado para facilitar la difusión de los reactivos y productos de reacción, resistencia térmica y mecánica que le permitan soportar las condiciones de reacción que se emplean en los procesos de HDT.

En este sentido, en 1992 los investigadores de Mobil desarrollaron materiales mesoporosos del tipo MCM-41, Song*, (2003), los cuales han sido estudiados como soporte para sintetizar catalizadores del tipo CoMo/MCM-41 para los procesos de hidrotratamiento, los cuales han sido mejorados con la incorporación de aluminio dentro de su estructura para preparar catalizadores que puedan ser empleados en la HDS profunda y para la HDS de residuos de petróleo (Song** et al., 1999; Ramírez et al., 2000; Wang et al., 2002; Turaga et al., 2003; Turaga et al., 2003).

El diseño de estos materiales permitió obtener materiales con alta área superficial, lo cual se traduce en obtener mayor actividad por unidad de masa de catalizador; con alta uniformidad de poros y con un tamaño de poros adecuado para facilitar la difusión de moléculas de gran tamaño; y con mediana acidez de los soportes MCM-41 que contienen aluminio en su estructura, esto con el objetivo de facilitar la dispersión de la fase activa sobre la superficie del mismo. Este tipo de catalizadores presentan mayor actividad en reacciones de HDS, por el hecho de poder incorporar en ellos una mayor cantidad de metal que en el catalizador de alúmina (Song*, 2003). Estos catalizadores presentan una actividad mayor en la HDS de dibenzotiofeno y sus alquilsustituídos que los catalizadores del tipo CoMo/Al₂O₃ a nivel laboratorio.

Atendiendo a esto, en este trabajo se preparó un catalizador constituido con base en níquel y molibdeno soportados sobre un tamiz mesoporoso del tipo MCM-41. En la siguiente sección se muestran el comportamiento de este catalizador en la HDS de 4,6-DMDBT y su comparación con el catalizador comercial del tipo NiMoP/Al₂O₃.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos con el catalizador preparado mediante la descripción mostrada en la sección V.2. La caracterización fisicoquímica por fisisorción de nitrógeno permitió obtener las siguientes propiedades físicas del catalizador de NiMo/MCM-41, **Tabla 7**. Así mismo se muestra la carga nominal de metales sobre el soporte.

Es bien conocido que los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 presentan una alta área superficial y una distribución de tamaño de poros uniforme, Song* (2003). Estas propiedades permiten aumentar la carga de metales que pueden depositarse sobre la superficie de este tipo de materiales, por lo que el catalizador propuesto de NiMo/MCM-41 presenta una alta carga de metales. En la **Tabla 5** puede observarse que el catalizador

sintetizado contiene una carga de Mo y Ni 3.5 veces más que el catalizador comercial NiMoP/Al₂O₃.

Tabla 7
Especificaciones de los catalizadores NiMo/MCM-41 y NiMoP/Al₂O₃.

<i>Propiedades físicas</i>	<i>Especificaciones, NiMo/MCM-41</i>	<i>Especificaciones, NiMoP/Al₂O₃.</i>
Área superficial, m ² /g	378	150
Volumen de poro, cm ³ /g	0.89	0.45
<i>Contenido</i>	<i>Carga nominal, % peso de metal</i>	<i>Carga nominal, % peso de metal</i>
Molibdeno	33.2	9.5
Níquel	8.7	2.3
Fósforo	-	1.0 a 2.0
Sólidos	-	0.06

En la [Figura 22](#) se muestra el comportamiento de la actividad catalítica del catalizador NiMo/MCM-41 en la HDS de 4,6-DMDBT comparado con la actividad catalítica del catalizador comercial NiMoP/Al₂O₃ con la variación de la presión total cuando se emplea decalina como disolvente.

En esta gráfica puede observarse que, la actividad del catalizador NiMo/MCM-41, presenta una actividad de entre 3 y $7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a una presión total de 34 y 54 bar, respectivamente. En la figura se muestra que la actividad catalítica del NiMo/MCM-41 es muy parecida a la actividad catalítica del NiMo/Al₂O₃ en todo el intervalo de presión estudiado.

Puede observarse que la actividad se mantiene prácticamente constante en todo el intervalo de presión estudiado cuando se empleó el catalizador NiMoP/Al₂O₃ mientras que cuando se empleó el catalizador de NiMo/MCM-41, la actividad catalítica se mantiene en el mismo

orden de magnitud que en el catalizador comercial y se puede observar una tendencia de disminución en presiones menores a 34 bar, por lo que posiblemente a presiones menores a ésta, la actividad catalítica de este catalizador disminuya.

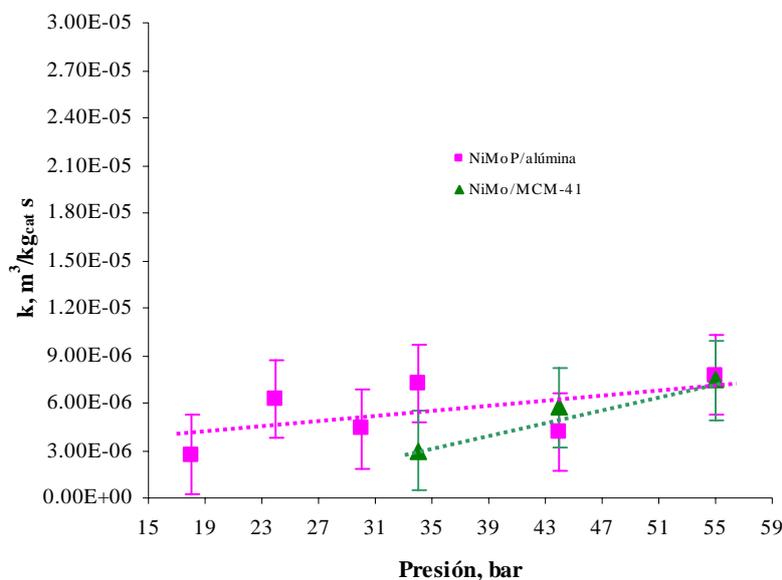


Figura 22. Actividad catalítica de los catalizadores NiMo/MCM-41 y comercial en la HDS de 4,6-DMDBT empleando decalina como disolvente a T = 593 K y 0.2 g de cada catalizador.

De la misma forma que en el catalizador comercial, el cambio en la presión total no sólo modifica la actividad catalítica, sino que también se presentan cambios en la selectividad. Estos cambios se muestran en la [Figura 23](#) en donde se observa el comportamiento del rendimiento de los productos de reacción con la conversión.

Puede observarse que, cuando se emplea el catalizador de NiMo/MCM-41, [Figura 23a](#), el principal producto de reacción es el DMTHDBT, produciéndose en menor medida compuestos como el MCHT y el DMBPh, siendo los dos primeros productos de la ruta de hidrogenación.

Por otra parte, cuando se emplea el catalizador de NiMoP/Al₂O₃, [Figura 23b](#), los principales productos de reacción son el DMTHDBT, el MCHT y el DMBPh. Los dos

primeros son productos de la ruta de hidrogenación y el tercer producto es de la ruta de desulfuración directa. Puede observarse que, en el intervalo de baja conversión (<20%), la producción de los tres compuestos es importante y no existe una diferencia muy pronunciada entre productos de hidrogenación y producto de desulfuración directa. En esta figura se nota claramente que la ruta de hidrogenación se favorece más en el catalizador de NiMo/MCM-41 que en catalizador de NiMoP/Al₂O₃ comercial, lo cual concuerda de buena manera con los resultados reportados por Wang et al., (2002) para la HDS de DBT, en donde se observa que incrementado la relación Ni/Mo en el catalizador, la velocidad de hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula azufrada se incrementa.

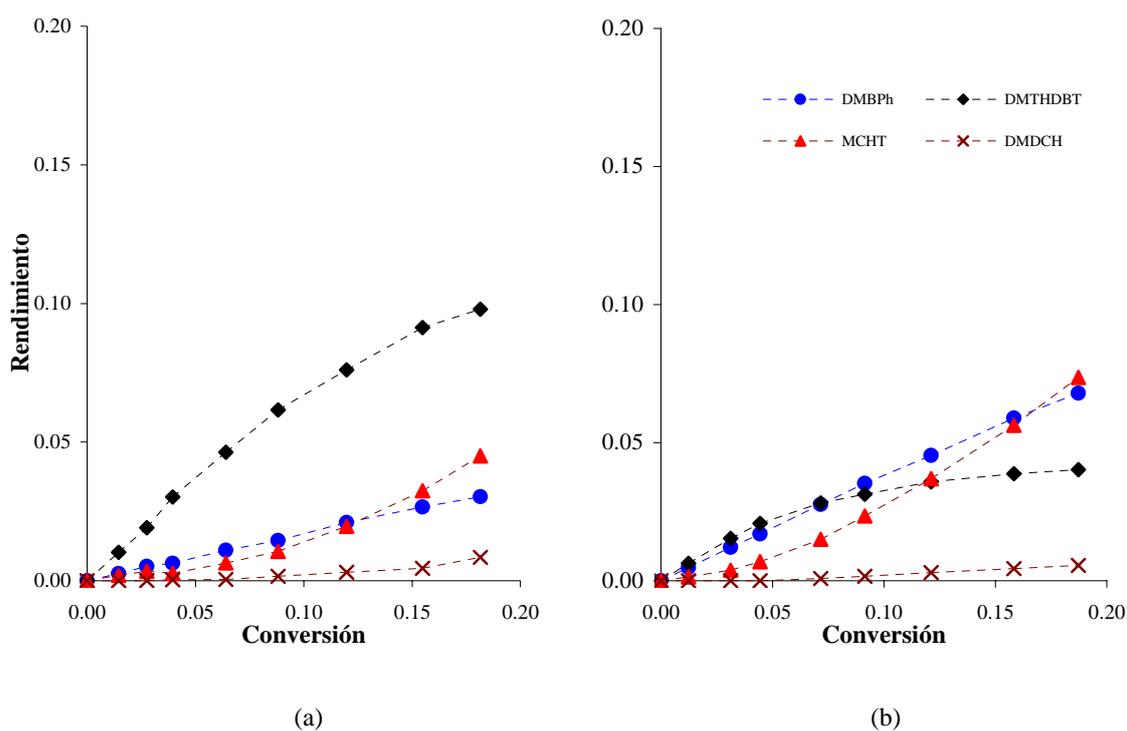


Figura 23. Distribución de productos en la HDS de 4,6-DMDBT sobre (a) NiMo/MCM-41 y sobre (b) NiMoP/Al₂O₃ a P=54 bar, T=593 K y decalina como disolvente.

Otro comportamiento observado en el catalizador de NiMo/MCM-41, es que la producción de DMTHDBT siempre se mantiene en un nivel importante por lo que en primera instancia

este comportamiento sugiere que a bajas conversiones el consumo de este producto para producir MCHT es más lento que cuando se emplea el catalizador comercial de NiMoP/Al₂O₃. Esto se observa debido a que el rendimiento del DMTHDBT se mantiene en un nivel alto en el intervalo de baja conversión cuando se emplea el catalizador sintetizado, no siendo así cuando se emplea el catalizador comercial.

Para ilustrar la evolución de la selectividad de los productos de reacción con el cambio en la presión total, en la [Figura 24](#) se muestra el comportamiento de la selectividad hacia productos de hidrogenación y a productos de desulfuración directa en la HDS de 4,6-DMDBT sobre NiMo/MCM-41 y sobre NiMoP/Al₂O₃.

En esta figura se observa que en este intervalo de presión (34-54 bar), cuando la reacción se lleva a cabo sobre el catalizador comercial la selectividad se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, cuando se emplea el catalizador de NiMo/MCM-41, se observa un aumento del rendimiento del producto de DDS conforme la presión total disminuye. Pero bajo todas las condiciones de reacción, puede observarse que este catalizador reacciona preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación, produciendo DMDTHDBT como producto principal. En el apéndice H, se muestran los valores numéricos de la constante de velocidad de reacción y los rendimientos, como una función de la presión.

De la [Figura 24](#) se observa que bajo las condiciones de reacción empleadas para llevar a cabo los experimentos de HDS, el catalizador NiMo/MCM-41 es más hidrogenante que el catalizador de NiMoP/Al₂O₃.

Este hecho puede observarse mejor en la [Figura 25](#), en donde se grafica la relación de rendimientos del producto de la ruta de desulfuración directa entre los rendimientos de los productos de la ruta de hidrogenación como una función de la presión total.

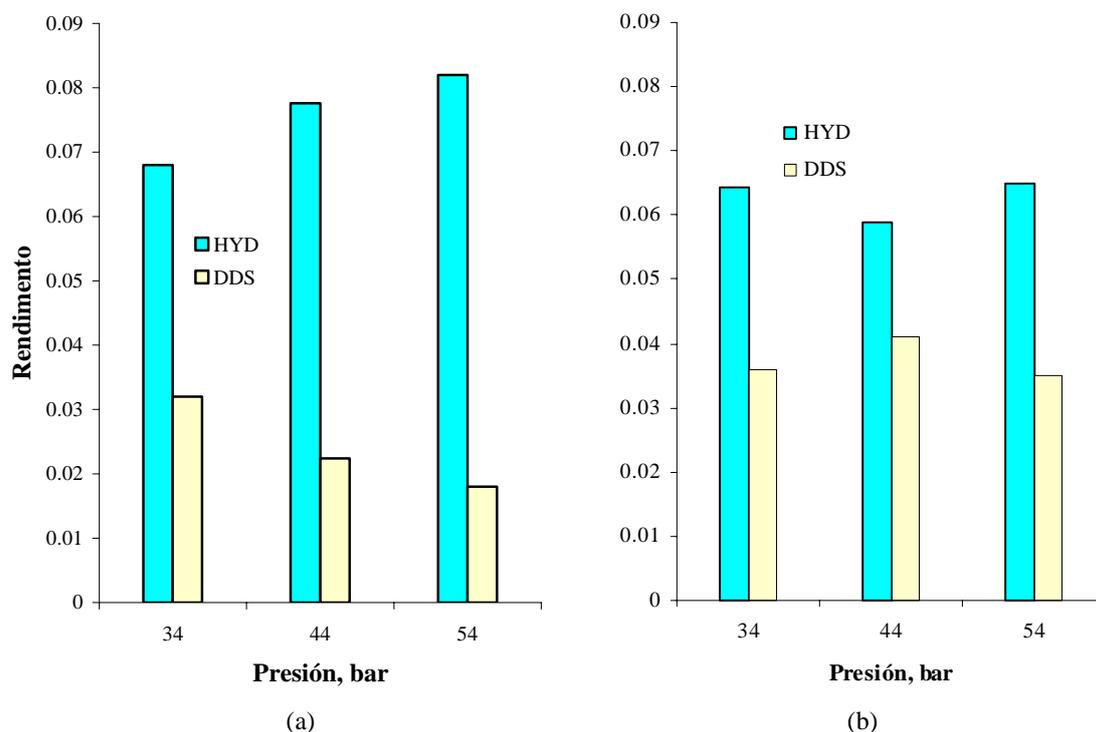


Figura 24. Selectividad hacia productos HYD y DDS en la HDS de 4,6-DMDBT sobre (a) NiMo/MCM-41 y (b) NiMoP/Al₂O₃ a X=10%.

En esta figura, se observa que cuando se emplea el catalizador comercial esta relación se mantiene prácticamente constante en el intervalo de presión estudiado. Sin embargo cuando se emplea el catalizador de NiMo/MCM-41 se observa que cuando la presión total es de 54 bar esta relación es muy pequeña, indicando que la ruta de desulfuración directa no se favorece de manera significativa. Pero conforme la presión total va disminuyendo esta relación se va incrementando hasta ser prácticamente la misma a la relación obtenida con el catalizador comercial a una presión total de 34 bar. También es importante notar que esta relación de selectividades siempre es menor en el catalizador NiMo/MCM-41 que en el catalizador NiMoP/Al₂O₃, lo cual indica que en él se favorece en mayor medida la ruta de hidrogenación.

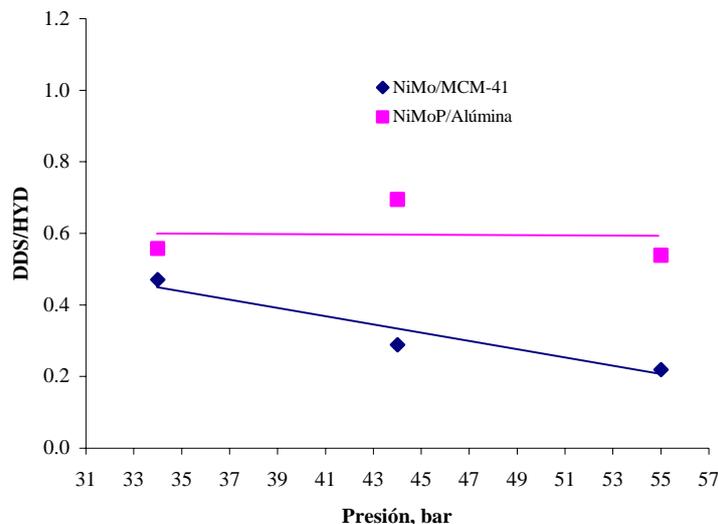


Figura 25. Relación de productos de DDS entre productos de HYD en diferente presión total empleando decalina como disolvente y empleando ambos catalizadores a T=593 K.

Como ya se ha mencionado en secciones anteriores, el 4,6-DMDBT reacciona preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación, por lo que el enfoque del desarrollo de nuevos catalizadores está encaminado en hacer más efectiva esta ruta. Entonces, de los resultados obtenidos de las pruebas del catalizador NiMo/MCM-41, puede concluirse que este catalizador en primera instancia es activo en la HDS de 4,6-DMDBT y permite que este compuesto reaccione preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación. Lo que indica que mediante su empleo, esta ruta de reacción puede ser mejorada. Como se ha visto, este catalizador está constituido en base a una alta carga de metales, por lo que muy posiblemente la gran reducción de área y la reducción del volumen de poro sean debido al taponamiento de poros por la alta carga de estos metales. Además de esto existe la posibilidad de tener parte de la fase activa en poros bloqueados e inaccesibles a la mezcla de reacción, lo que posiblemente hace que el efecto de la alta carga de metales no sea tan pronunciado como era de esperarse en un principio, por lo que es necesario investigar otros métodos de impregnación para lograr una mejor dispersión de la fase activa sobre el soporte

y por lo tanto, muy posiblemente, mejorar la actividad de este catalizador en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Sin embargo, en este trabajo solo se realizó una exploración de este tipo de catalizadores, por lo que es necesario realizar un estudio más profundo sobre los diversos fenómenos que se presentan durante el transcurso de la reacción y un estudio detallado del catalizador mediante el empleo de diferentes técnicas de caracterización y considerar una posible incorporación de algún aditivo para mejorar su desempeño en la HDS de compuestos azufrados del tipo DBT y sus alquil sustituidos. Así como también realizar un estudio sobre la existencia de algún tipo de desactivación.

V.5. Discusión.

De los resultados obtenidos es claro que, para presiones en el intervalo de 34 y 54 bar, tanto la decalina como el *n*-dodecano presentan una relación constante entre el rendimiento del producto de ruta de desulfuración directa y los rendimientos de los productos de la ruta de hidrogenación. También es evidente que esta relación se ve modificada a presiones de hidrógeno de entre 18 y 34 bar. Esto significa que en este intervalo de presión total, la ruta de desulfuración directa se ve favorecida y la ruta de hidrogenación se desfavorece. El empleo de decalina como disolvente provoca un incremento en esta relación cuando se compara con el *n*-dodecano en todo el intervalo de presión que fue estudiado. Como puede observarse en la [Figura 17](#), este comportamiento puede deberse a que la solubilidad de hidrógeno en decalina es siempre mas baja que en *n*-dodecano, por lo tanto la ruta de desulfuración directa debe ser favorecida cuando se emplea decalina como disolvente, debido a que existe poco hidrógeno disuelto en la fase

líquida. Cuando [Ishihara et al. \(1993\)](#) estudiaron la HDS de DBT, encontraron que la ruta de desulfuración directa fue la única alterada con la modificación del disolvente y la selectividad hacia los productos de hidrogenación se mantuvo constante sin importar el disolvente que fue empleado para llevar a cabo las pruebas de reacción. Como puede observarse en la [Figura 11](#) la selectividad hacia los productos de hidrogenación se ve disminuida en presiones por debajo de 34 bar cuando se emplean cualquiera de los dos disolventes, este efecto puede ser solo debido a la disponibilidad de hidrógeno en el medio de reacción, ya que los efectos de adsorción competitiva determinados por [Ishihara et al. \(1993\)](#) fueron sólo observados sobre la ruta de desulfuración directa.

En lo que respecta a la actividad catalítica, se sabe que el 4,6-DMDBT se desulfuriza preferencialmente a través de la ruta de hidrogenación, debido a que esta molécula presenta un impedimento estérico generado por los grupos metilo que se encuentran adyacentes al átomo de azufre, lo cual genera que la reacción no proceda con facilidad a través de la ruta de desulfuración directa. Puesto que el empleo de decalina como disolvente reduce la cantidad de hidrógeno en fase líquida, y por lo tanto, favorece la ruta de desulfuración directa, es de esperarse que la actividad catalítica sea más baja en este disolvente que en *n*-dodecano, tal como se observa en la [Figura 7](#).

Por otro lado, cuando se emplea *n*-dodecano como disolvente y cuando la presión total es baja (18-34 bar), la actividad de la ruta de hidrogenación disminuye, haciendo que también la actividad global disminuya. Cabe mencionar que en este mismo intervalo de presión, la actividad catalítica se aproxima a la actividad cuando se emplea decalina como disolvente. También cuando se emplea *n*-dodecano la solubilidad de hidrógeno aumenta en presiones de hidrógeno altas (34-54 bar), lo que permite que exista una mayor cantidad de hidrógeno

disponible en la fase líquida por lo que esto conlleva a que la ruta de hidrogenación proceda con mayor facilidad bajo estas condiciones.

De los resultados obtenidos con la modificación de la temperatura, puede concluirse que bajo condiciones típicas de HDS no existen problemas de transferencia de masa externa, lo cual aunado al análisis de transferencia de masa a una presión total de 34 bar permite concluir que en presiones mayores (34-54) los problemas de transferencia de masa son despreciables con respecto a la resistencia que la reacción química presenta.

El comportamiento de la selectividad con la variación de la temperatura indica que cuando la temperatura es de 553 K, los productos de la ruta de hidrogenación son preferencialmente formados y con el aumento de ésta, hasta el orden de 593 K, ambos a 54 bar de presión total (condiciones típicas de HDS) la ruta favorecida sigue siendo la ruta de hidrogenación, pero la formación del producto de la ruta de desulfuración directa se ve incrementada. Este comportamiento es esperado, debido a que la ruta de hidrogenación se favorece termodinámicamente a temperaturas menores a 533 K y llega a ser totalmente desfavorecida a temperaturas mayores a 653 K [Farag et al., \(1999\)](#) por lo que es de esperarse que a temperaturas del orden de 553 K los productos de la ruta de hidrogenación sean preferencialmente formados.

Como [Vasudevan y Fierro \(1996\)](#) indican en su trabajo, el efecto que el disolvente ejerce sobre este tipo de reacciones no puede relacionarse únicamente con la adsorción competitiva entre los reactivos y el disolvente sobre los sitios activos del catalizador. En este estudio se demuestra que aspectos como la solubilidad de hidrógeno puede ser la principal causa en las modificaciones de la actividad y selectividad catalítica debido al cambio de disolvente cuando la presión total es baja. El hidrógeno disponible en fase líquida está limitado por la capacidad del disolvente para absorberlo por lo que es de

esperarse que cuando la presión total es baja (18-34 bar) los efectos de transferencia de masa pueden estar influenciando los experimentos de HDS. En este trabajo el análisis de transferencia de masa está enfocado sobre la resistencia que presenta la absorción de hidrógeno en la fase líquida debido a que el tamaño de partícula y la velocidad de agitación empleados permiten minimizar los efectos de transferencia de masa interna y externa respectivamente. Este hecho está claramente demostrado en dos diferentes condiciones de reacción, la primera en el valor de presión en donde se observan los cambios de selectividad en ambos disolventes y el cambio de actividad cuando el *n*-dodecano es empleado como disolvente (34 bar) y la segunda cuando la presión total es de 24 bar.

De estos resultados puede observarse que, cuando la presión total es de 34 bar, el proceso de HDS está siendo controlado por la reacción química y cuando la presión total es menor a este valor, el proceso está influenciado fuertemente por la absorción de hidrógeno. Este hecho es debido a que la presión tiene una gran influencia sobre la solubilidad de hidrógeno en la fase líquida, como puede observarse en la [Figura 15](#). A baja presión la cantidad de hidrógeno disponible en la fase líquida disminuye por lo que es de esperarse que a esta presión el hidrógeno presente mayores dificultades para pasar de la fase gas a la fase líquida.

La modificación de la selectividad puede ser la principal causa que modifica la actividad catalítica, ya que la concentración de hidrógeno en fase líquida influye directamente la ruta más efectiva de reacción del 4,6-DMDBT. Sin embargo, se requieren realizar más estudios en el intervalo de baja presión para poder determinar cuál es la principal causa de los cambios en la selectividad y para obtener una cinética más detallada de la HDS de 4,6-DMDBT.

Es claro que para la aplicación de la tecnología de destilación reactiva, la elección de ciertos sistemas de prueba (disolvente, presión, molécula modelo y catalizador) puede tener implicaciones en el nivel de desulfurización que pueda alcanzarse. En un nivel industrial, la mezcla de hidrocarburos es muy compleja y la composición puede tener un efecto directo sobre la concentración de hidrógeno. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora indican que a presiones mayores a 34 bar de presión total en los disolventes estudiados no modifican la selectividad del catalizador. Por lo tanto, es de esperarse que la ruta de hidrogenación no se vea impedida en presiones mayores en disolventes con más alta solubilidad de hidrógeno que la decalina, tales como tetradecano o hexadecano.

Los resultados obtenidos como primera exploración con el catalizador de NiMo/MCM-41, indican que este catalizador puede mejorar la actividad de la ruta de hidrogenación, debido a que bajo las diferentes condiciones de reacción empleadas en los experimentos de HDS siempre produce una mayor cantidad de productos de esta ruta. Aunque en este sentido, se requiere un estudio más profundo de su comportamiento mediante diferentes técnicas de caracterización, así como también estudiar posibles incorporaciones de aditivos para mejorar su desempeño en reacciones de este tipo. Este estudio y su optimización pueden plantearse como trabajo a futuro.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudio el efecto de la presión total, de la temperatura y de dos disolventes con diferentes propiedades termodinámicas en la HDS de 4,6-DMDBT, así como también se empleó un nuevo catalizador para llevar a cabo esta reacción.

En los resultados obtenidos es claro que el comportamiento cinético de la HDS está fuertemente influenciado por las condiciones de reacción y por el disolvente que sea empleado para llevarlas a cabo. La temperatura, a la que se realizaron los experimentos, no presenta un efecto de gran trascendencia para la realización de los experimentos como lo presentan la presión y el disolvente. Esto, debido a que los cambios de actividad y selectividad son modificaciones que son esperados debido al efecto natural de la temperatura sobre la actividad y a que las reacciones de hidrogenación de este tipo de compuestos se favorecen cuando la temperatura es menor a 533 K, [Frag et al., \(1999\)](#). Entonces como primera conclusión se plantea que la presión y el disolvente tienen un mayor efecto en la HDS de 4,6-DMDBT que la temperatura.

En primera instancia, puede observarse que la presión total modifica la distribución de productos cuando la presión es menor a 34 bar. A baja presión (18-34 bar) la ruta de desulfuración directa se ve favorecida, mientras que la formación de productos de la ruta de

hidrogenación disminuye. Desde el punto de vista cinético este comportamiento es esperado cuando la concentración de hidrógeno disminuye, ya que la ruta de hidrogenación tiene una mayor dependencia de la disponibilidad de hidrógeno que la ruta de desulfuración directa.

También es evidente que el disolvente con la mayor solubilidad de hidrógeno presenta una mayor selectividad hacia la formación de los productos de hidrogenación en todas las condiciones que fueron empleadas para llevar a cabo la HDS de 4,6-DMDBT. Este comportamiento se justifica por la fuerte dependencia cinética de la ruta de hidrogenación con la concentración de hidrógeno en fase líquida.

Cuando la presión total se encuentra en el intervalo de presión de entre 34 y 54 bar ambas selectividades se mantienen constantes. Por lo tanto, el efecto cinético de la solubilidad de hidrógeno es disminuido y la diferencia de actividad cuando se emplea uno u otro disolvente puede deberse a la adsorción competitiva entre reactivos y disolvente sobre la superficie del catalizador, como reportan en su trabajo Ishihara et al.

En lo referente al catalizador de NiMo/MCM-41, puede concluirse que presenta una actividad catalítica similar a la que presenta el catalizador industrial de NiMo/Al₂O₃ y que en primera instancia es un buen candidato para hacer efectiva la ruta de hidrogenación, lo que permitirá que puedan alcanzarse los niveles de azufre requeridos. Aunque para una posible aplicación de este catalizador aún se requiere de un estudio y una optimización rigurosos para entender su funcionamiento.

Finalmente, los diferentes efectos observados durante los experimentos de HDS, como modificaciones en actividad y selectividad catalítica, así como los efectos de transferencia de masa, están directamente relacionados con las condiciones de operación y con el

disolvente empleado. Por lo que una adecuada elección de esto, es clave para realizar con éxito la HDS de 4,6-DMDBT.

CONTRIBUCIÓN

En este trabajo se estudiaron efectos de variables de proceso en una reacción modelo de HDS, representativa de las cargas a diesel. Esta investigación fue realizada considerando un amplio dominio de condiciones de temperatura y presión. De este estudio se encontró que a presiones inferiores a 34 bar la influencia de la transferencia de masa del hidrógeno gaseoso a la fase líquida es significativa en la velocidad de reacción para una carga de catalizador de 0.2 g. Este efecto fue puesto en evidencia mediante experimentos y cálculos teóricos. Asimismo, se analizaron los cambios en la selectividad de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT y de este trabajo se plantea que la disponibilidad de hidrógeno cambia a diferentes presiones, originando que la ruta con menor consumo de hidrógeno se favorezca cuando la presión disminuye.

Adicionalmente, se realizaron experimentos empleando diferentes disolventes para llevar a cabo las pruebas de reacción. De este estudio, se mostró que la disponibilidad de hidrógeno en la fase líquida, depende también del disolvente que sea empleado para realizarlos. En este sentido, este estudio permite concluir que el efecto observado del disolvente en la HDS de 4,6-DMDBT no está relacionado solamente con una adsorción competitiva sobre la superficie del catalizador (como se menciona en la literatura), sino que la disponibilidad de hidrógeno y los efectos de transferencia de masa, son factores importantes en el comportamiento de los resultados obtenidos.

Por otro lado, de manera exploratoria se muestra que un catalizador del tipo NiMo/MCM-41 presenta una actividad catalítica aceptable cuando se compara con el catalizador comercial, aunque su optimización y desarrollo requiere de un mayor estudio.

Finalmente, debe mencionarse que los resultados obtenidos en este trabajo pueden servir como base experimental para un posible desarrollo de la tecnología de destilación reactiva, ya que el estudio realizado abarca el intervalo de baja presión, en donde resultados de simulación indican que la destilación reactiva tendría su mejor funcionamiento. Los efectos estudiados aquí, a nuestro conocimiento, no han sido publicados antes.

REFERENCIAS

Bataille, F., Lemberon, J. L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breysse, M., Kasztelan, S., "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism", *J Catal.*, Vol. 191, 409-422 (2000).

Breysse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M., "Overview of Support Effects in Hydrotreating Catalysts", *Catal. Today*, Vol. 83, 5-16 (2003).

Broderick, D. H., Gates, B. C., "Hydrogenolysis and Hydrogenation of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided $\text{CoO-MoO}_3/\text{-Al}_2\text{O}_3$: The Reaction Kinetics", *AIChE J.*, Vol. 27, No.4, 663-673 (1981).

Farag, H., Whitehurst, D.D., Sakanishi, K., Mochida, I., "Improving Kinetic Analysis of Sequential and Parallel Reactions of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes by Establishing Reasonable Boundaries for Reaction Rate Constants", *Catal. Today*, Vol. 50, 49-56 (1999).

Fogler, S., H., "Elements of Chemical Reaction Engineering", Third Edition, Prentice Hall PTR (2002).

Furimsky, E., "Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", *Appl. Catal. A:General*, Vol. 171, 177-206 (1998).

Girgis, M. J., Gates, B. C., "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 30, 2021-2058 (1991).

González, V. H. E. "Estudio Básico del Uso de la Tecnología de Destilación Reactiva en la Hidrodesulfuración Profunda del Diesel" Tesis de Maestría, (2004).

Granados, A. S., "Titulo Pendiente, Trabajo en Proceso", Tesis de Doctorado.

Groten, W.A. and Loescher, M.E., "Process for the Production of an Ultra Low Sulfur", US Pat. No. 6,416,659 B1, (2002).

Guevara, A., Bacaud, R., Vrinat, M., "Solvent Effect in Gas-Liquid Hydrotreatment Reactions", Appl. Catal. A: General, Vol. 253, 515-526 (2003).

Harrison, R. H., Scheppele, S.E., Sturm, Jr G.P., Grizzle, P.L., "Solubility of Hydrogen in Well-Defined Coal Liquids", J. Chem. Eng. Data, Vol. 30, 183-189 (1985).

Hearn, D., Putman, H.M., "Hydrodesulfurization process utilizing a Distillation Column Reactor", US Pat. No. 5,779,883, (1998).

Hernández, M. A. J., Yang, F. H. Qi, G., Yang, R. T., "Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites". Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 56, 111-126 (2005).

Houalla, M., Broderick, D. H., Sapre, A. V., Nag, N. K., De Beer, V. H. J., Gates, B. C., Kwart, H., "Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes Catalyzed by Sulfided Co-Mo/ γ -Al₂O₃", J. Catal., Vol. 61, 523-527 (1980).

Houalla, M., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., Gates, B.C., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃ -Al₂O₃: The Reaction Network", AIChE J., Vol. 24, No.6, 1015-1021 (1978).

Ishihara, A., Itoh, T., Hino, T., Nombra, M., Qi, P., Kabe, T., "Effects of Solvents on Deep Hydrodesulfurization of Benzothiophene and Dibenzothiophene", J. Catal., Vol. 140, 184-189 (1993).

Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W., "Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation" Kodansha Tokyo, (1999).

Kilanowski, D. R., Teeuwen, H., De Beer, V. H. J., Gates, B. C., Schuit, G. C. A., Kwart, H., "Hydrodesulfurization of Thiophene, Benzothiophene, Dibenzothiophene, and Related Compounds Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/Al₂O₃: Low-Pressure Reactivity Studies" J. Catal. Vol. 55, 129-137 (1978).

Knudsen, K.G., Cooper, B.H., Topsøe, H., "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel", App. Catal. A:General., Vol. 189, 205-215 (1999).

Laredo, G., Montesinos, A., De los Reyes, J.A., "Inhibition Effects Observed Between Dibenzothiophene and Carbazole During the Hydrotreating Process", *App. Catal. A: General*, Vol. 265, 171-183 (2004).

Ma, X., Sprague, M., Song, C., "Deep Desulfurization of Gasoline by Selective Adsorption over Nickel-Based Adsorbent for Fuel Cell Applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, 5768-5775 (2005)*.

Ma, X., Velu, S., Kim, J.H., Song, C., "Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuels cell applications", *Appl. Catal. B: Environmental.*, Vol. 56, 137-147 (2005)**.

Marroquín, G., Ancheyta, J., Esteban, C., "A Batch Reactor to Determine Effectiveness Factors of Commercial HDS Catalyst", *Catal. Today*, Vol. 104, 70-75 (2005).

Moysan, J. M., Huron, M. J., Paradowski, H., Vidal, J., "Prediction of the Solubility of Hydrogen in Hydrocarbon Solvents Through Cubic Equations of State" *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 38, No.7, 1085-1092 (1983).

Noreña, L., Hernandez, I., Aguilar, J., Maubert, A., "Selective Hydroxylation of Phenol Employing Cu-MCM-41 Catalyst", *Catal. Today*, Vol. 75, 189-195 (2002).

Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M., Kobayashi, K., Kubota, T., "Effects of Support on the Activity of Co-Mo Sulfide Model Catalysts", *App. Catal. A:General*, Vol. 226, 115-127 (2002).

Pitault, I., Fongarland, P., Mitrovic, M., Ronze, D., Forissier M., "Choice of Laboratory Scale Reactors for HDT Kinetic Studies or Catalyst Tests", *Catal. Today*, Vol. 98, 31-42 (2004).

Plöcker, U., Knapp, H., Prausnitz, J., „Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium from a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymmetric Mixtures“, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 17, No. 3, 324-332 (1978).

Ramírez, J., Contreras, R., Castillo, P., Klimova, T., Zárate, R., Luna, R., "Characterization and Catalytic Activity of CoMo HDS Catalysts Supported on Alumina-MCM-41" *App. Catal. A: General*, Vol. 197, 69-78 (2000).

Sandler, S. I., "Chemical and Engineering Thermodynamics" Third Edition, John Wiley & Sons Inc., (1998).

Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice" Second Edition, McGraw-Hill, Inc., (1991).

Sebastian, H.M., Lin, H.M., Chao, K.C., "Correlation of Solubility of Hydrogen in Hydrocarbon Solvents" AIChE J. Vol. 27, No. 1, 138-148 (1981).

Simnick, J.J., Lawson, C.C., Lin, H.M., Chao, K.C., "Vapor-Liquid Equilibrium of Hydrogen/Tetralin System at Elevated Temperatures and Pressures", AIChE J., Vol. 23, No. 4, 469-475(1977).

Song, C., "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", Catal. Today, Vol. 86, No.1-4, 211-263 (2003)*.

Song, C., Ma, X., "New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization", Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 41, 207-238 (2003)***.

Song, C., Madhusudan, K., "Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Supported Co-Mo Catalyst for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene in Distillate Fuels", App. Catal. A:General, Vol. 176, 1-10 (1999)**.

Taylor, R., Krishna, R., "Modelling Reactive Distillation", Chem. Eng. Sci., Vol. 55, 5183-5229 (2000).

Turaga, U. T., Ma, X., Song, C., "Influence of Nitrogen Compounds on Deep Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM-41-Supported Co-Mo Sulfide Catalysts", Catal. Today, Vol. 86, 265-275 (2003).

Turaga, U.T., Song, C., "MCM-41-Supported Co-Mo Catalysts for Deep Hydrodesulfurization of Light Cycle Oil", Catal. Today, Vol. 86, 129-140 (2003).

Van Hasselt, B.W., Lebens, P.J.M., Calis, H.P.A., Kapteijn, F., Sie, S.T., Moulijn, J.A., Van den Bleek, C.M., "A numerical Comparison of Alternative Three-phase Reactors with a Conventional Trickle-bed Reactor. The Advantages of Countercurrent Flow for Hydrodesulfurization", Chem. Eng. Sci., Vol. 54, 4791-4799 (1999).

Vanrysselberghe, V., Le Gall, R., Froment, G. F., "Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, 1235-1242 (1998).

Vasudevan, P. T., Fierro, J. L. G., "A Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis", Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol. 38, No.2, 161-188 (1996).

Viveros, T., Ochoa, J. A., Lobo, R., De los Reyes, J. A., Pérez, E. S., "Conceptual design of a reactive distillation process for ultra-low sulfur diesel production", Chem. Eng. J., Vol. 106, 119-131 (2005).

Wang, A., Wang, Y., Kabe, T., Chen, Y., Ishihara, A., Qian, W., Yao, P., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts", J. Catal. Vol. 210, 319-327 (2002).

Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., "Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds", Adv. Catal., Vol. 42, 345-471 (1998).

APÉNDICES

APÉNDICES

- **Apéndice A: Propiedades empleadas en el cálculo de la solubilidad de hidrógeno mediante el cálculo de evaporación instantánea.**

Compuesto	T _c , K	P _c , bar	Omega	T _b , K	T _f , K	Peso Molecular	Fórmula
Hidrógeno	32.98	12.93	-0.217	20.27	13.83	2.016	H ₂
<i>n</i> -dodecano	658.00	18.20	0.576	489.48	263.57	170.338	C ₁₂ H ₂₆
<i>Cis</i> -decalina	703.60	32.00	0.276	468.92	230.14	138.253	C ₁₀ H ₁₈
<i>Trans</i> -decalina	687.00	32.00	0.303	460.42	242.75	138.253	C ₁₀ H ₁₈
4,6-DMDBT*	907.91	34.58	0.584	907.91	601.91-	212.320	C ₁₄ H ₁₂ S

* Viveros et al., (2005)

- **Apéndice B: Efecto de la presión total en la HDS de 4,6-DMDBT sobre NiMoP/Al₂O₃.**

Constante de velocidad de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT sobre el catalizador comercial NiMoP/Al₂O₃ en *n*-dodecano y decalina, como una función de la presión total (en bar).

Disolvente	kX10 ⁻⁶ , m ³ /kg _{cat} s					
	18	24	30	34	44	54
<i>n</i> -dodecano	8.05	43.10	12.50	15.30	12.30	16.03
decalina	2.73	6.25	4.36	7.23	4.16	7.74

Aquí el termino decalina se refiere a la mezcla de *cis* y *trans*-decalina.

Rendimientos hacia productos de la ruta de hidrogenación y hacia el producto de desulfuración directa, como una función de la presión total (en bar) a una conversión del 10%.

Disolvente	Rutas de reacción	Rendimiento					
		18	24	30	34	44	54
<i>n</i> -dodecano	DDS	0.064	0.056	0.045	0.030	0.025	0.030
	HYD	0.036	0.044	0.055	0.070	0.075	0.070
Decalina	DDS	0.070	0.066	0.050	0.035	0.041	0.035
	HYD	0.030	0.034	0.050	0.065	0.059	0.065

- **Apéndice C: Efecto de la temperatura en la HDS de 4,6-DMDBT sobre NiMoP/Al₂O₃.**

Datos de Arrhenius para la obtención de la energía de activación en el intervalo de temperatura de 553-593 K.

kX10 ⁻⁶ , m ³ /kg _{cat} s	6.41	12.90	20.90
Temperatura, K	553	573	593
1/TX10 ⁻³ , K ⁻¹	1.81	1.75	1.69
-ln k	11.95	11.25	10.77

Rendimientos hacia productos de la ruta de hidrogenación y hacia el producto de desulfuración directa, como una función de la temperatura (en K) a una conversión del 10%.

Disolvente	Rutas de Rxn	Rendimiento		
		553	573	593
Decalina	DDS	0.010	0.021	0.023
	HYD	0.090	0.079	0.077

- **Apéndice D: Efecto de la presión sobre la solubilidad de hidrógeno.**

Resultados obtenidos directamente de Aspen Plus

Presión, bar	Fración mol de hidrógeno en dodecano en fase líquida	Fración mol de hidrógeno en decalina en fase líquida
13.6	0.019	0.006
15.9	0.026	0.009
18.3	0.033	0.013
20.7	0.039	0.017
23.1	0.046	0.020
25.5	0.052	0.024
27.8	0.059	0.027
30.2	0.065	0.030
32.6	0.071	0.034
35.0	0.077	0.037
37.4	0.083	0.040
39.8	0.089	0.044
42.1	0.095	0.047
44.5	0.101	0.050
46.9	0.107	0.053
49.3	0.112	0.056
51.7	0.118	0.059
54.0	0.123	0.063
56.4	0.128	0.066
58.8	0.134	0.069
61.2	0.139	0.072

- **Apéndice E: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de hidrógeno.**

Comparación entre la composición de hidrógeno en la fase líquida en tetralina obtenida de: Aspen Plus y la reportada en la literatura.

Presión, bar	X_{H_2}				
	Aspen Plus	Siminck et al., (1977)	Harrison et al., (1985)	$\Delta_{Aspen - Siminck}$	$\Delta_{Aspen - Harrison}$
50	0.0502	0.0452	0.0470	0.0050	0.0032
100	0.1036	0.0925	0.0975	0.0111	0.0061
150	0.1488	0.1390	0.1504	0.0098	-0.0016
200	0.1875	0.1884	0.2389	-0.0009	-0.0514

- **Apéndice F: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de hidrógeno.**

Resultados obtenidos directamente de Aspen Plus.

Temperatura, K	Fracción mol de hidrógeno en dodecano en fase líquida	Fracción mol de hidrógeno en decalina en fase líquida
533.1	0.091	0.051
535.9	0.092	0.051
538.7	0.093	0.052
541.4	0.094	0.052
544.2	0.096	0.053
547.0	0.097	0.053
549.8	0.098	0.054
552.5	0.100	0.054
555.3	0.101	0.055
558.1	0.102	0.055
560.9	0.104	0.056
563.7	0.105	0.057
566.4	0.107	0.057
569.2	0.108	0.058
572.0	0.110	0.058
574.8	0.112	0.059
577.5	0.113	0.059
580.3	0.115	0.060
583.1	0.117	0.061
585.9	0.119	0.061
588.7	0.121	0.062
591.4	0.123	0.063
594.2	0.125	0.063
597.0	0.127	0.064
599.8	0.129	0.065
602.5	0.131	0.065
605.3	0.134	0.066
608.1	0.136	0.067
610.9	0.139	0.067
613.7	0.141	0.068
616.4	0.144	0.069

- **Apéndice G: Datos empleados en el análisis de transferencia de masa.**

P=34 bar				
Cantidad de catalizador, g	0.1	0.2	0.3	0.4
Vel. De rxn inicialX10 ⁻⁴ , mol/kg _{cat} s	2.15	1.52	1.99	1.42
P=24 bar				
Vel. de rxn inicialX10 ⁻⁵ , mol/kg _{cat} s	-	11.32	8.30	9.09

- **Apéndice H: HDS de 4,6-DMDBT sobre NiMo/MCM-41.**

Constante de velocidad de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT sobre los catalizadores NiMoP/Al₂O₃ y NiMo/MCM-41 en decalina, como una función de la presión total (en bar).

Catalizador	kX10 ⁻⁶ , m ³ /kg _{cat} s		
	34	44	54
NiMoP/Al ₂ O ₃	7.23	4.16	7.74
NiMo/MCM-41	2.95	5.73	7.44

Rendimientos hacia productos de la ruta de hidrogenación y hacia el producto de desulfuración directa, como una función de la presión total (en bar) a una conversión del 10% en ambos catalizadores.

Catalizador	Rutas de reacción	Rendimiento		
		34	44	54
NiMoP/Al ₂ O ₃	DDS	0.035	0.041	0.035
	HYD	0.065	0.059	0.065
NiMo/MCM-41	DDS	0.032	0.022	0.018
	HYD	0.068	0.078	0.081