

**Efecto De Los Compuestos Nitrogenados
Característicos Del Diesel En La Velocidad
De Hidrodesulfuración Del Dibenzotiofeno.**

Doctorado en Ciencias

Georgina C. Laredo Sánchez

Febrero de 2001

Asesor del Tema:

Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



Casa abierta al tiempo

**EFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS
CARACTERÍSTICOS DEL DIESEL EN
LA VELOCIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DEL
DIBENZOTIOFENO**

TESIS QUE PRESENTA:

GEORGINA CECILIA LAREDO SÁNCHEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

FEBRERO DEL 2001

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**EFFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS
CARACTERÍSTICOS DEL DIESEL EN
LA VELOCIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DEL
DIBENZOTIOFENO**

TESIS QUE PRESENTA:

GEORGINA CECILIA LAREDO SÁNCHEZ

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

FEBRERO DEL 2001

**ASESOR DEL TEMA: DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES H.
ASESOR INTERNO: ING. JOSE LUIS CANO D.**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

“Giving up is the ultimate tragedy”
Robert J. Donovan

Para Ricky

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo, (Dirección General, Subdirección de Transformación Industrial, Coordinación del Crudo Maya) la beca de tiempo completo para la escritura de esta tesis. Especialmente al Ing. Julián Castellanos Fernández, al Dr. Francisco Guzmán López Figueroa y al Lic. Gerardo De Alba Mora.

Al área de Química del Petróleo de la Gerencia de Procesos del IMP: Jesús Castillo Munguía, Carlos Martín Cortés Romero, Sara del Carmen Leyva Trias, María Teresa Mares Gallardo, Regina Álvarez Ramírez, Yolanda Figueroa Gómez, María del Carmen Martínez Guerrero y Ricardo Saint Martin Castañón. Especialmente a Jesús quien cuidó celosamente de todos los detalles durante la parte experimental de esta tesis.

A mis asesores, el Dr. José Antonio de los Reyes de la UAM y el Ing. José Luis Cano Domínguez del IMP, por la dirección durante el desarrollo de este trabajo y por la confianza en mí. Al Ing. Cano en particular porque me sostuvo moralmente durante este largo trayecto y no me dejó darme por vencida. Agradezco también al Dr. Michel Vrinat del Institut de Recherches sur la Catalyse la colaboración durante la elaboración del manuscrito enviado a publicación, el interés personal que puso en mi trabajo y su invaluable amistad.

A los profesores del jurado, Dr. Francisco Hernández Beltrán, Dra. Gloria Del Ángel Montes, Dr. Guillermo González Alatorre y Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine por sus valiosos comentarios y sugerencias. Quisiera agradecer especialmente a la Dra. Gretchen Lapidus el añadir a estos comentarios, su favorable opinión sobre mi tesis ya que sus palabras fueron un gran aliciente en momentos difíciles.

Finalmente quiero agradecer el apoyo siempre cariñoso de mi esposo Ricardo y de mi hijo Ricky, de mis padres, Elsa y Fernando, de mis hermanos Fernando, Carolina, Emma y Martín y de mi suegra Hilda Saint Martin de Castanedo. Todos ellos decidieron que este Doctorado era un objetivo familiar y pusieron todo el esfuerzo y sacrificios personales para que pudiera ser una realidad.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
GLOSARIO	xv
ABSTRACT	xix
RESUMEN	xxi

INTRODUCCIÓN

I. Generalidades.	3
I.1. Objetivo.	4
I.2. Alcance y Trascendencia.	4
II. Conceptos Básicos Sobre HDN y HDN.	
II.1. Hidrodesulfuración.	5
II.2. Hidrodesnitrogenación.	13
II.3. Efecto de los Compuestos Nitrogenados en las Reacciones de Hidrodesulfuración.	30

DESARROLLO DEL TEMA

III. Caracterización Física y Química de las Cargas a Hidrotratamiento.	
III.1. Antecedentes.	45
III.2. Parte Experimental.	50
III.3. Resultados.	53
III.4. Sumario.	69

IV. Procedimiento Para la Obtención de los Datos Cinéticos de las Reacciones de HDS, HDN y HDS-HDN.	
IV.1. Catalizador y Reactivos.	71
IV.2. Determinación De Condiciones De Reacción Para La Obtención De Régimen Cinético.	73
IV.3. Procedimientos Experimentales.	75
IV.4. Procesamiento De Los Datos Experimentales.	77
V. Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.	
V.1. Identificación de los Productos de Reacción de la HDS del DBT en Hexadecano.	79
V.2. Efecto de la Temperatura en la HDS del DBT.	87
V.3. Sumario.	89
VI. Compuestos Nitrogenados Intermedios en la HDN de la Quinolina, el Indol y el Carbazol.	
VI.1. Quinolina.	91
VI.2. Indol.	96
VI.3. Carbazol.	100
VI.4. Sumario.	104
VII. Efecto de los Compuestos Nitrogenados en las Reacciones de Hidrogenación e Hidrogenólisis en la HDS del DBT.	
VII.1. Datos Experimentales.	107
VII.2. Obtención de las Constantes de Velocidad.	112
VII.3. Sumario.	115
VIII. Efecto de la Concentración de los Compuestos Nitrogenados en la Cinética de HDS del DBT.	
VIII.1. Datos Experimentales.	119
VIII.2. Modelos Cinéticos.	125
VIII.3. Implicaciones Mecánicas del Modelo Cinético.	137
VIII.4. Sumario.	138

CONCLUSIONES

IX. Conclusiones.

IX.1. Compuestos Nitrogenados Presentes en el Gasóleo Ligeró Primario y en el Aceite Cíclico Ligeró.	141
IX.2. Inhibición de la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno por Compuestos Nitrogenados.	142
IX.3. Implicaciones en el Hidrotratamiento de Destilados Intermedios.	143

ANEXOS

A.1. Anexo 1	147
A.2. Anexo 2	148
A.3. Anexo 3	149
A.4. Anexo 4	155

BIBLIOGRAFÍA	161
--------------	-----

INDICE DE TABLAS

Tabla II.1	Compuestos Azufrados Típicos.
Tabla II.2	Constantes de Equilibrio Para la Reacción de HDS de Algunos Compuestos Organoazufrados.
Tabla II.3	Reactividades de Varios Compuestos de Azufre.
Tabla II.4	Condiciones Experimentales Para la Investigación del Mecanismo de HDS del DBT.
Tabla II.5	Ecuaciones de Velocidad Para la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.
Tabla II.6	Compuestos Nitrogenados de los Combustibles Fósiles.
Tabla II.7	Adición de $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a los Heterociclos Nitrogenados.
Tabla II.8	Energías de Resonancia Para Compuestos con dos Anillos.
Tabla II.9	Constantes de Equilibrio Para las Reacciones de Hidrogenación, Hidrogenólisis e Hidrodesnitrogenación Para Algunos Compuestos Organonitrogenados.
Tabla II.10	Reactividad a la HD de Diferentes Compuestos Nitrogenados
Tabla II.11	Condiciones Experimentales Utilizadas en la Investigación del Mecanismo de las Reacciones de HDN de la Quinolina, el Indol y el Carbazol.
Tabla II.12	Ecuaciones de Velocidad Para la HDN de la Quinolina Propuestas por Varios Investigadores.
Tabla II.13	Condiciones de Reacción Utilizadas en la Investigación de la Inhibición de la HDS por Compuestos Nitrogenados.
Tabla II.14	Parámetros de Adsorción de Compuestos Nitrogenados a 292 °C Determinados por Gutberlet y Bertolacini.
Tabla II.15	Parámetros de Adsorción a 360 °C de Compuestos Nitrogenados en las Ecuaciones de Velocidad de HDS de Tiofeno Determinados por LaVopa y Satterfield.
Tabla II.16	Parámetros de Adsorción a 260 °C de Compuestos Nitrogenados en la Ecuación de Velocidad de Hidrogenación del Dibenzotiofeno a Hexahidrodibenzotiofeno.
Tabla II.17	Constantes de Adsorción Relativas de Compuestos Nitrogenados en las Ecuaciones de Velocidad de Hidrogenación del Naftaleno y de HDS del Dibenzotiofeno.
Tabla II.18	Parámetros de Adsorción de Compuestos Nitrogenados en la Ecuación de Velocidad de Hidrogenación del DBT a Tetrahidrodibenzotiofeno.
Tabla III.1	Procedimientos Para la Caracterización de los Destilados Intermedios Usados en este Estudio.
Tabla III.2	Características del Gasóleo Ligero Primario y de sus Fracciones.
Tabla III.3	Características del Aceite Cíclico Ligero y de sus Fracciones.
Tabla III.4	Propiedades Químicas del GLP y del ACL.
Tabla III.5	Relaciones Entre Contenidos de Compuestos en el GLP y el ACL.
Tabla IV.1	Características del Catalizador Co-Mo IMP-DSD-11
Tabla V.1	Valores de las Constantes de Velocidad Durante la HDS del DBT.
Tabla V.2	Efecto de la Temperatura en la Velocidad de HDS del DBT.

Tabla VI.1	Velocidad Inicial y Constantes de Velocidad Para las Reacciones de HIN y HDN de la Quinolina.
Tabla VI.2	Velocidad Inicial y Constantes de Velocidad Para las Reacciones de HIN y HDN del Indol.
Tabla VI.3	Velocidad Inicial y Constantes de Velocidad Para las Reacciones de HIN y HDN del Carbazol.
Tabla VI.4	Valores de Velocidad Inicial y Constantes de Velocidad Para la Conversión del Dibenzotiofeno, la Quinolina, el Indol y el Carbazol en Hexadecano a 320 °C y 56 kg/cm ² .
Tabla VI.5	Valores de Velocidad Inicial y Constantes de Velocidad Para la HDN de la Quinolina, el Indol y el Carbazol y la HDS del DBT en Hexadecano a 320 °C y 56 kg/cm ² .
Tabla VII.1	Relación Conversión Contra Rendimiento de Productos Durante la HDS del DBT a 320 °C y 56 kg/cm ² de Presión de Hidrógeno.
Tabla VII.2	Constantes de Velocidad Para la Reacción de HDS del DBT en Presencia de Compuestos Nitrogenados.
Tabla VII.3	Relaciones Entre Constantes de Velocidad Parciales en la Reacción de HDS del DBT en Presencia de Compuestos Nitrogenados.
Tabla VII.4	Factores de Inhibición de las Reacciones Involucradas en la HDS del DBT en Presencia de Compuestos Nitrogenados.
Tabla VIII.1	Constantes de Velocidad y Factores de Inhibición Para la HDS del DBT en Presencia de Compuestos Nitrogenados.
Tabla VIII.2	Relación k_{DBT} / k'_{DBT} Contra C_N^m Para los Compuestos Nitrogenados.
Tabla VIII.3	Valores De Las Constantes De Equilibrio de Adsorción De Los Compuestos Nitrogenados.
Tabla VIII.4	Constantes de Velocidad Experimentales Vs. Calculadas Para la HDS del DBT en Presencia de Compuestos Nitrogenados.
Tabla VIII.5	Calculo de la Constante de Velocidad de HDS del DBT (k'_{DBT}) Para la Reacción en Presencia de Mezcla Q:1:C Usando la Ecuación VIII.7.
Tabla VIII.6	Valores Óptimos de las Constantes de Equilibrio de Adsorción de los Compuestos Nitrogenados.
Tabla VIII.7	Constantes de Velocidad Experimentales Vs. Calculadas Utilizando los Valores Óptimos de las Constantes de Adsorción.

INDICE DE FIGURAS

- Figura II.1 Mecanismo de Reacción Para la Conversión del Dibenzotiofeno Propuesto por Houalla Et Al.
- Figura II.2 Mecanismo de Reacción de la HDN de la Quinolina.
- Figura II.3 Mecanismo de Reacción de la HDN del Indol Propuesto por Olivé Et Al.
- Figura II.4 Mecanismo de Reacción de la HDN del Indol Propuesto por Bunch Et Al.
- Figura II.5 Mecanismo de Reacción de la HDN del Indol Propuesto por Zhang y Ozkan.
- Figura II.6 Mecanismo de Reacción de la HDN del Tetrahidrocarbazol.
-
- Figura III.1 Esquema de Separación de Compuestos Nitrogenados Básicos.
- Figura III.2 Esquema de Separación de Compuestos Nitrogenados No Básicos.
- Figura III.3 Densidad API Vs. Temperatura de Ebullición en el GLP y ACL.
- Figura III.4 Índice de Cetano Vs. Temperatura de Ebullición en el GLP y ACL.
- Figura III.5 Temperaturas de Inflamación, Escurrimiento y Anilina Vs. Temperatura de Ebullición en el GLP y ACL.
- Figura III.6 Distribución de Contenido de Azufre en las Fracciones de la Destilación del GLP.
- Figura III.7 Distribución de Contenido de Azufre en las Fracciones de la Destilación del ACL.
- Figura III.8 Distribución de Contenido de Nitrógeno Básico y No Básico en las Fracciones de la Destilación del GLP.
- Figura III.9 Distribución de Contenido de Nitrógeno Básico y No Básico en las Fracciones de la Destilación del ACL.
- Figura III.10 Distribución de Compuestos en las Fracciones de la Destilación del GLP.
- Figura III.11 Distribución de Compuestos en las Fracciones de la Destilación del ACL
- Figura III.12 Compuestos Nitrogenados Básicos y No Básicos del Gasóleo Ligeró Primario (Fracción Metanólica).
- Figura III.13 Compuestos Nitrogenados No Básicos del Aceite Cíclico Ligeró (Fracción Metanólica).
- Figura III.14 Compuestos Nitrogenados Básicos Del Aceite Cíclico Ligeró (TIE-200 °C, Fracción Metanólica)
- Figura III.15 Compuestos Nitrogenados No Básicos del Gasóleo Ligeró Primario.
- Figura III.16 Compuestos Nitrogenados No Básicos del Aceite Cíclico Ligeró.
-
- Figura IV.1 Clasificación de los Reactores Catalíticos de Laboratorio,
- Figura IV.2 Pasos en una Reacción Catalítica Heterogénea.
-
- Figura V.1 Distribución de Reactivos y Productos en la Cinética de HDS del DBT.
- Figura V.2 Relación Entre la Conversión de Dibenzotiofeno y el Rendimiento de Bifenilo y Ciclohexilbenceno.
- Figura V.3 Mecanismo de Reacción Simplificado Para la Conversión del Dibenzotiofeno Propuesto Por Ho Y Sobel.
- Figura V.4 Comportamiento de Primer Orden Para la HDS del DBT a 320 °C y 56 kg/cm² de Hidrógeno.
- Figura V.5 Obtención del Valor de Velocidad Inicial Para la Conversión del DBT a 320 °C y 56 kg/cm².

- Figura V.6 Datos Experimentales Contra Valores Calculados por Integración de la Ecuación V.12 de Concentraciones de Reactivo y Productos Durante la HDS del DBT:
- Figura V.7 Gráfica Para Obtener la Constante de Velocidad. Tiempo Vs. $-\ln [C_{DBT}/(C_{DBT})_0]$.
- Figura V.8 Obtención del Valor de la Energía de Activación Aparente Mediante la Ecuación de Arrhenius.
- Figura V.9 Valores de las Constantes de Velocidad de Acuerdo al Mecanismo de Reacción Simplificado Para la Conversión del Dibenzotiofeno.
- Figura VI.1 Distribución de Compuestos Durante la HDN de la Quinolina a 320 °C y 56 kg/cm².
- Figura VI.2 Distribución por Tipo de Compuestos Durante la HDN de la Quinolina.
- Figura VI.3 Obtención del Valor de Velocidad Inicial Para la Conversión de la Quinolina a 320 °C y 56 kg/cm².
- Figura VI.4 Comportamiento de Orden Cero Para la HDN de la Quinolina a 320 °C y 56 kg/cm².
- Figura VI.5 Mecanismo de Reacción de la HDN de la Quinolina.
- Figura VI.6 Distribución de Compuestos Durante la HDN del Indol a 320 °C y 56 kg/cm².
- Figura VI.7 Distribución por Tipo de Compuestos Durante la HDN del Indol.
- Figura VI.8 Gráfica de $\ln[C_1/(C_1)_0]$ Contra el Tiempo Para la Conversión del Indol a 320 °C y 56 kg/cm².
- Figura VI.9 Mecanismo de Reacción de la HDN del Indol.
- Figura VI.10 Distribución de Compuestos Durante la HDN del Carbazol a 320 °C y 56 kg/cm².
- Figura VI.11 Distribución por Tipo de Compuestos Durante la HDN del Carbazol.
- Figura VI.12 Gráfica de $-\ln[(C_c/C_c)]/(C_c/C_c)$ Contra $t/(C_c/C_c)$ Para la Conversión del Carbazol a 320 °C y 56 kg/cm².
- Figura VI.13 Mecanismo de Reacción de la HDN del Carbazol.
- Figura VI.14 Cinética de Conversión del Dibenzotiofeno, la Quinolina, el Indol y el Carbazol.
- Figura VI.15 Cinética de HDS del DBT y HDN de la Quinolina, el Indol y el Carbazol.
- Figura VII.1 Distribución de Reactivo y Productos en la HDS del DBT a 56 kg/cm² y 320 °C en Presencia de Quinolina (87 ppm).
- Figura VII.2 Distribución de Reactivo y Productos en la HDS del DBT a 56 kg/cm² y 320 °C en Presencia de Indol (87 ppm).
- Figura VII.3 Distribución de Reactivo y Productos en la HDS del DBT a 56 kg/cm² y 320 °C en Presencia de Carbazol (87 ppm).
- Figura VII.4 Distribución de Reactivo y Productos en la HDS del DBT a 56 kg/cm² y 320 °C en Presencia de la Mezcla Quinolina:Indol:Carbazol (1:2:2) (87 ppm).
- Figura VII.5 Distribución de Reactivo y Productos Durante la HDS del DBT en Presencia de Quinolina: Datos Experimentales Contra Calculados.
- Figura VII.6 Distribución de Reactivo y Productos Durante la HDS del DBT en Presencia de Indol: Datos Experimentales Contra Calculados.
- Figura VII.7 Distribución de Reactivo y Productos Durante la HDS del DBT en Presencia de Carbazol: Datos Experimentales Contra Calculados.
- Figura VII.8 Distribución de Reactivo y Productos Durante la HDS del DBT en Presencia de Mezcla Quinolina:Indol:Carbazol (1:2:2): Datos Experimentales Contra Calculados.
- Figura VII.9 Factores de Inhibición de las Reacciones Involucradas en la HDS del DBT en Presencia de Compuestos Nitrogenados.

- Figura VIII.1 Efecto de la Presencia de Quinolina en la Velocidad de HDS del DBT a 320 °C, 56 kg/cm² de Presión de H₂.
- Figura VIII.2 Efecto de la Presencia de Indol en la Velocidad de HDS del DBT a 320 °C, 56 kg/cm² de Presión de H₂.
- Figura VIII.3 Efecto de la Presencia de Carbazol en la Velocidad de HDS del DBT a 320 °C, 56 kg/cm² de Presión de H₂.
- Figura VIII.4 Efecto de la Presencia de la Mezcla Q:I:C (1:2:2) en la Velocidad de HDS del DBT a 320 °C, 56 kg/cm² de Presión de H₂.
- Figura VIII.5 Factor de Inhibición (Φ) Contra Concentración de Compuesto Nitrogenado.
- Figura VIII.6 Efecto del Exponente n en el Término de Adsorción Sobre la Representación de la Inhibición de la Reacción de HDS del DBT por la Quinolina.
- Figura VIII.7 Relación k_{DBT} / k'_{DBT} Contra C_n^n Para la HDS del DBT Inhibida por Compuestos Nitrogenados.
- Figura VIII.8 Comparación Entre los Valores Experimentales de la Constante de Velocidad de HDS del DBT con los Calculados de Acuerdo a la Ecuación VIII.5.
- Figura VIII.9 Comparación Entre los Valores Experimentales de k'_{DBT} en Presencia de la Mezcla Q:I:C y los Calculados con la Extensión del Modelo Propuesto.
- Figura VIII.10 Comparación Entre los Valores Experimentales de la Constante de Velocidad de HDS del DBT con los Calculados Utilizando los Valores Óptimos de las Constantes De Adsorción.

ABSTRACT

This work is divided in two sections:

The first section deals with the analysis of the basic and non-basic nitrogen compounds distribution along the distillation curves of the middle distillates: atmospheric gas oil (AGO) and light cycle oil (LCO), used as a feedstocks for diesel fuel production. For achieving this goal, AGO and LCO were distilled into 20 and 25 °C boiling range fractions respectively, and the total and basic nitrogen content of these fractions were determined. The chemical compounds identification was accomplished by a chromatographic separation followed by a GC/MS technique. The quinoline, indole and carbazole derivatives ratios were found to be approximately 1:0.75:2.5 in the AGO sample. The LCO presents aniline, indole and carbazole derivatives ratios of 1:2.3:12.2. A complete physical and chemical characterization of both samples is also presented.

In the second part of this work we experimentally determined the inhibiting effect of basic and non-basic nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, at conditions commonly used in the hydrotreatment of diesel feedstocks. Nitrogen compounds studied herein are quinoline, indole, carbazole and a quinoline:indole:carbazole mixture in a proportion similar to that encountered in typical diesel feedstocks. The inhibiting effect of the non-basic compounds, indole and carbazole, was found to be comparable to that of the basic compound, quinoline. The inhibition behavior of these compounds is highly non-linear, showing strong inhibition at concentrations as low as 5 ppm (as nitrogen). The quinoline:indole:carbazole mixture has a stronger inhibiting effect than any one of the individual components at equivalent concentrations.

The nitrogen compounds inhibition effect involves all the reactions in the dibenzothiophene hydrodesulfurization network, but the cyclohexylbenzene/biphenyl ratio in the product is lowered, indicating that the hydrogenation step is more strongly affected than the hydrogenolysis step.

The experimental data for dibenzothiophene hydrodesulfurization in the presence of quinoline, indole and carbazole was quantitatively represented by a modified Langmuir-Hinshelwood type rate equation and the data for the mixture by an extension of this model, using the same adsorption constants to represent the inhibition results for both the individual compounds and the mixture.

RESUMEN

Este trabajo se encuentra dividido en dos secciones:

En la primera parte se presenta la distribución de los compuestos nitrogenados de tipo básico y no básico que se encuentran presentes a lo largo de la curva de destilación del gasóleo ligero primario (GLP) y del aceite cíclico ligero (ACL), destilados medios usados comúnmente como cargas para la producción de diesel. Para lograr este objetivo, el GLP y el ACL fueron destilados en fracciones de 20 y 25 °C respectivamente y los cortes obtenidos fueron analizados en cuanto a su contenido de nitrógeno total y básico. La identificación de los compuestos nitrogenados se llevó a cabo mediante separación cromatográfica seguida del análisis por CG-EM. En el GLP, la relación de los derivados de la quinolina, indol y carbazol fue de 1:0.75:2.5 aproximadamente. En el caso del ACL la proporción de derivados de la anilina, indol y carbazol fue de 1:2.3:12.2. Se presenta asimismo en este trabajo la caracterización física y química completa de ambos destilados.

En la segunda parte se determinó experimentalmente el efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados de tipo básico y no básico en la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a condiciones normalmente empleadas durante la hidrodesulfuración profunda de diesel. Los compuestos nitrogenados empleados como modelos en este estudio fueron la quinolina, el indol y el carbazol y una mezcla de quinolina, indol y carbazol en proporción similar a la encontrada en las cargas típicas a diesel. Se encontró que los compuestos nitrogenados de tipo no básico, indol y carbazol, presentaban un efecto inhibitor similar al observado para el compuesto básico, quinolina. Este efecto inhibitor es altamente no lineal, observándose una fuerte inhibición aún a concentraciones tan bajas como 5 ppm (como nitrógeno). La mezcla quinolina:indol:carbazol mostró un poder inhibitorio mayor que cualquiera de los componentes puros a concentraciones equivalentes.

Se observó que todas las reacciones involucradas en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno fueron afectadas por el efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados. El decremento observado en la relación ciclohexilbenceno/bifenilo en el producto de la reacción indica que el paso de la hidrogenación es afectado más fuertemente que el paso de la hidrogenólisis.

Los datos experimentales de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina, indol o carbazol obtenidos en este estudio fueron representados mediante una ecuación tipo Langmuir-Hinshelwood. El efecto inhibitor de la mezcla se modeló exitosamente mediante una extensión de este modelo, usando las mismas constantes de adsorción para representar los resultados de inhibición tanto de los compuestos nitrogenados puros como de la mezcla.

INTRODUCCIÓN

I. GENERALIDADES

Una de las operaciones a gran escala más importantes en una refinería es el proceso de hidrotratamiento, el cual es utilizado principalmente para eliminar compuestos indeseables en diferentes fracciones del petróleo antes de un proceso de conversión y para mejorar la calidad de los productos refinados[1]. La aplicación de este proceso tiende a aumentar en importancia debido a diversos factores, como son el procesamiento de crudos cada vez más pesados, la producción de lubricantes de alta calidad y la utilización de combustibles de mayor calidad ecológica. Adicionalmente, a futuro se plantea el uso de otros tipos de cargas para la obtención de combustibles, como son los alquitranes, el carbón mineral y el aceite de pizarra, lo que dará lugar a nuevas aplicaciones del proceso de hidrotratamiento.

Durante este proceso ocurren simultáneamente diferentes tipos de reacciones: hidrogenación, hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO), y cada una de ellas debe ser analizada en forma independiente para obtener una visión global del comportamiento de una carga real [1]. Adicionalmente se tienen que considerar las interacciones entre los compuestos presentes en un sistema tan complejo como una fracción del petróleo, ya que las reacciones pueden ser inhibidas por algunos de estos compuestos, afectando marcadamente sus velocidades de reacción.

Muchos de los trabajos más recientes sobre el proceso de hidrotratamiento han estado orientados a la caracterización de los catalizadores, a la evaluación de nuevos catalizadores de CoMo, NiMo o NiW en diferentes soportes y al estudio de la cinética de la reacción de hidrodesulfuración de compuestos modelo simples y altamente reactivos, como el tiofeno.

Existe una necesidad creciente de estudiar sistemas de reacción con moléculas más complejas o con compuestos de diferentes tipos que pueden estar en competencia, tal y como ocurre en los procesos de hidrotratamiento de cargas reales, con el propósito de comprender mejor los fenómenos que se llevan a cabo en el proceso de hidrodesulfuración profunda y de apoyar el desarrollo de catalizadores y de esquemas de reacción más eficientes que permitan cumplir con las nuevas regulaciones ambientales. Por ejemplo, entre las especificaciones que la Unión Europea acordó en 1998 concernientes a la calidad del diesel, se encuentra la reducción del contenido de azufre a 350 ppm para el año 2000 y a 50 ppm para el año 2005. En el Reino Unido se prevé un incremento en el uso de diesel de bajo contenido de azufre, soportado por un incentivo en impuestos. Similares tendencias están siguiendo países como Alemania y Dinamarca. Se prevé que en un futuro no muy lejano se fijarán límites aún más estrictos en cuanto al contenido de azufre. La EPA en Estados Unidos está proponiendo reducir el límite del contenido de azufre de 500 ppm a 15 ppm [2]. Lograr tan bajos niveles de contenido de azufre no es fácil debido a que los compuestos que permanecen en el diesel producto después del proceso de hidrotratamiento son altamente refractarios, como resultado de diversos factores relacionados principalmente con su estructura y propiedades químicas. El desarrollo de una nueva generación de catalizadores y una mayor comprensión de la cinética de las reacciones para la obtención de más bajos niveles de azufre en este producto a partir de diferentes cargas son retos interesantes para los investigadores tanto de la industria como de la academia.

I.1 OBJETIVOS:

Los principales objetivos de este trabajo son los siguientes:

- 1) El obtener información cuantitativa acerca del efecto inhibitor en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno de los compuestos nitrogenados indol y carbazol y de una mezcla de compuestos nitrogenados formada por quinolina, indol y carbazol. Estos componentes de naturaleza diferente (básicos y no básicos) son representativos de los compuestos nitrogenados encontrados en cargas reales para la producción industrial de combustible diesel. La investigación es llevada a cabo a presiones y temperaturas utilizadas comúnmente en este proceso y a concentraciones de compuestos de azufre y de nitrógeno características del proceso de producción de diesel con bajo contenido de azufre.
- 2) El desarrollo de un modelo que represente cuantitativamente la cinética de la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno inhibida por diferentes concentraciones de los compuestos nitrogenados puros y de la mezcla.

I.2. ALCANCE Y TRASCENDENCIA:

El trabajo involucra la determinación de la cinética de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a las condiciones seleccionadas, como referencia para las pruebas de inhibición; la evaluación del grado de avance y la identificación de los productos de la hidrodesnitrógenación de la quinolina (compuesto básico cuyo efecto inhibitorio ha sido reportado en la literatura), el indol y el carbazol a estas mismas condiciones; y la evaluación del comportamiento de la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno inhibida por diferentes concentraciones de los compuestos nitrogenados puros y de la mezcla. Para la definición de la mezcla representativa de los compuestos nitrogenados presentes en cargas reales, se lleva a cabo un estudio de caracterización detallada de los compuestos nitrogenados en muestras de gasóleo ligero primario y de aceite cíclico ligero. Finalmente, se desarrolla en el trabajo un modelo que representa cuantitativamente los resultados experimentales de inhibición de esta reacción por los compuestos nitrogenados puros y por la mezcla.

El estudio del efecto inhibitorio de compuestos nitrogenados característicos del gasóleo ligero primario y del aceite cíclico ligero, puros y en mezcla, a las condiciones del proceso industrial de hidrotreamiento, permitirá comprender mejor los fenómenos de inhibición de las reacciones que se llevan a cabo a las condiciones de hidrodesulfuración profunda del diesel y apoyar el desarrollo de catalizadores y de esquemas de reacción más eficientes que permitan cumplir con las especificaciones previstas para este producto a mediano plazo.

II. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE HIDRODESULFURACIÓN E HIDRODESINITROGENACIÓN.

II. 1. HIDRODESULFURACIÓN.

II.1.1. OBJETIVO.

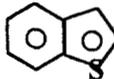
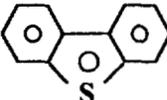
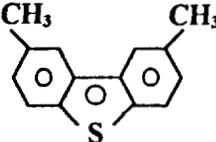
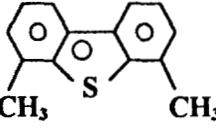
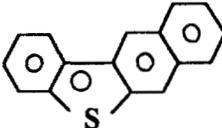
Entre los propósitos más importantes del proceso de hidrodesulfuración están: remover el azufre de las cargas de naftas que van hacia el proceso de reformación para evitar el envenenamiento del catalizador, reducir el contenido de azufre del gasóleo ligero primario y del aceite cíclico ligero para la obtención de un combustible diesel más limpio; y reducir el contenido de azufre de las fracciones más pesadas para minimizar la emisión de óxidos de azufre de las refinerías y de las plantas termoeléctricas. A futuro, se espera que aumente el interés en el hidroprocesamiento de las fracciones del petróleo de alto punto de ebullición (ej. residuos) debido a la implantación de regulaciones sobre la calidad del aire cada vez más estrictas, las que demandaran la eliminación de la mayor parte de los compuestos azufrados presentes en los combustibles fósiles [3].

II.1.2. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE EN LAS CORRIENTES A DIESEL.

La mayoría de las especies azufradas presentes en las fracciones que corresponden al diesel son compuestos de tipo aromático, predominantemente del tipo de los benzotiofenos, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos, estos últimos principalmente en las fracciones con alto punto de ebullición, además de algunos compuestos de tipo mercaptánico [3-6].

La distribución de los compuestos de azufre en función de la temperatura de ebullición en los destilados intermedios, como son el gasóleo ligero primario y el aceite cíclico ligero ha sido estudiada por numerosos autores, entre ellos Gates [3], Shih [4], Amorelli [5] y Kabe [6]. Se ha encontrado que estos destilados intermedios contienen casi exclusivamente compuestos de tipo benzotiofénico y dibenzotiofénico. Los compuestos de tipo benzotiofénico se encuentran principalmente en la fracción más ligera, entre los 200 y los 320 °C, presentándose los compuestos de tipo dibenzotiofénico en la fracción más pesada, entre los 320 y los 400 °C. En la Tabla II.1 se pueden observar las estructuras de algunos de estos compuestos.

TABLA II.1
COMPUESTOS AZUFRADOS TÍPICOS [7]

Compuesto	Estructura	Velocidad relativa de Hidrodesulfuración ^a
Tiofeno		23
Benzotiofeno		13
Dibenzotiofeno		1.0
2,8-Dimetildibenzotiofeno		1.0
4,6-Dimetildibenzotiofeno		0.1
Benzonaftotiofeno		3.0

^a Condiciones de reacción: Reactor por lotes usando n-hexadecano como disolvente (concentración del reactivo, 0.25 % mol) 300 °C, 71 atm, catalizador CoMo/Al₂O₃. Se evaluó la velocidad de hidrodesulfuración de cada compuesto por separado para ser comparada posteriormente.

II.1.3. TERMODINÁMICA.

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) de los compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente irreversible bajo las condiciones de reacción empleadas industrialmente (340-425 °C, 55-170 atm) [3,8,9]. En la Tabla II.2 se muestran algunos valores representativos del logaritmo de las constantes de equilibrio (log K) para varios compuestos organoazufrados, con sus correspondientes entalpías estándares de reacción [9]. Se observa que los valores de las constantes de equilibrio decrecen conforme se incrementa la temperatura, lo que coincide con la exotermicidad de la reacción.

TABLA II.2
CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LA REACCIÓN DE HDS DE ALGUNOS
COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS [9]

	log K		$\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ kcal/mol
	227 °C	427 °C	
2-propanotiol + H ₂ → propano + H ₂ S	6.05	4.45	-13
tiociclohexano + 2H ₂ → n-pentano + H ₂ S	9.22	5.92	-27
tiofeno + 4H ₂ → n-butano + H ₂ S	12.07	3.85	-68

Es difícil encontrar datos termodinámicos para compuestos organoazufrados de mayor peso molecular presentes en las fracciones de más alto punto de ebullición de los destilados del petróleo. El dato de $\Delta H_r^\circ = -11$ kcal/mol, aportado por Vrinat [8] para la conversión del dibenzotiofeno a bifenilo a condiciones representativas del proceso industrial, muestra que esta reacción también es exotérmica.

II.1.4. QUÍMICA Y REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE.

El proceso convencional de hidrotratamiento del gasóleo ligero primario y del aceite cíclico ligero se lleva a cabo empleando catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo) y níquel-molibdeno (NiMo) sobre alúmina, bajo condiciones de operación de entre 20 y 50 bar de presión de hidrógeno y entre 300 y 400 °C [3]. En la Tabla II.1 se muestran los datos publicados por Schipper [7] sobre las velocidades relativas de hidrodesulfuración de los diferentes tipos de compuestos de azufre presentes en estas fracciones a las siguientes condiciones de reacción: reactor por lotes usando n-hexadecano como disolvente (concentración del reactivo, 0.25 % mol) 300 °C, 71 atm, catalizador CoMo/Al₂O₃. La velocidad de hidrodesulfuración de cada compuesto se evaluó por separado y fueron comparadas posteriormente.

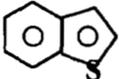
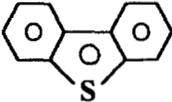
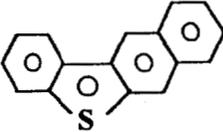
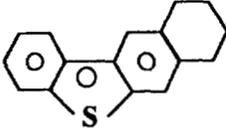
En la Tabla II.3 se presenta la reactividad reportadas por Nag [10] de varios compuestos organoazufrados comúnmente encontrados en los destilados del petróleo, como constantes de pseudo-primer orden para la hidrodesulfuración del compuesto azufrado, a 300 °C y 71 atm. Los experimentos se llevaron a cabo individualmente, en un reactor por lotes, con catalizador CoMo/Al₂O₃ y los reactivos disueltos en hexadecano.

Estos patrones de reactividad dependen fuertemente de las condiciones de reacción. Las velocidades de hidrodesulfuración dependen de distintas variables, las que incluyen concentraciones de los reactivos y productos orgánicos, del hidrógeno y del ácido sulfhídrico. Por lo tanto, las comparaciones de reactividad de los compuestos organoazufrados deben hacerse cuando la inhibición por otros productos es débil y las concentraciones de hidrógeno y de ácido sulfhídrico

son similares. Como consecuencia de todos estos factores la cinética de la hidrodesulfuración es muy compleja, particularmente a altas conversiones [3,8,12].

De acuerdo con los resultados encontrados por Nag [10] (Tabla II.3) el dibenzotiofeno es uno de los compuestos organoazufrados menos reactivos en las fracciones de alto punto de ebullición de los combustibles fósiles. Adicionalmente, Tanaka [11] demostró que el dibenzotiofeno es un compuesto adecuado para modelar la reactividad de la carga real. De acuerdo con esto y siendo fácil de conseguir comercialmente, el dibenzotiofeno resulta un buen compuesto modelo para caracterizar la química del proceso de hidrodesulfuración para los heterociclos de azufre.

TABLA II.3
REACTIVIDADES DE VARIOS COMPUESTOS DE AZUFRE [10]

Compuesto	Estructura	Constante de velocidad de reacción de pseudo-primer orden, $l/(g \text{ catal. } s)^a$
Tiofeno		1.38×10^{-3}
Benzotiofeno		8.11×10^{-4}
Dibenzotiofeno		6.11×10^{-5}
Benzob[Inafto-[2,3-d]-tiofeno		1.61×10^{-4}
7,8,9,10-Tetrahidrobenzo[Inafto [2,3-d]-tiofeno		7.78×10^{-4}

^a Condiciones de reacción: Reactor por lotes usando n-hexadecano como disolvente (concentración del reactivo, 0.25 % mol) 300 °C, 71 atm, catalizador CoMo/Al₂O₃. Se evaluó la velocidad de hidrodesulfuración de cada compuesto por separado.

II.1.5. MECANISMOS DE REACCIÓN Y CINÉTICA.

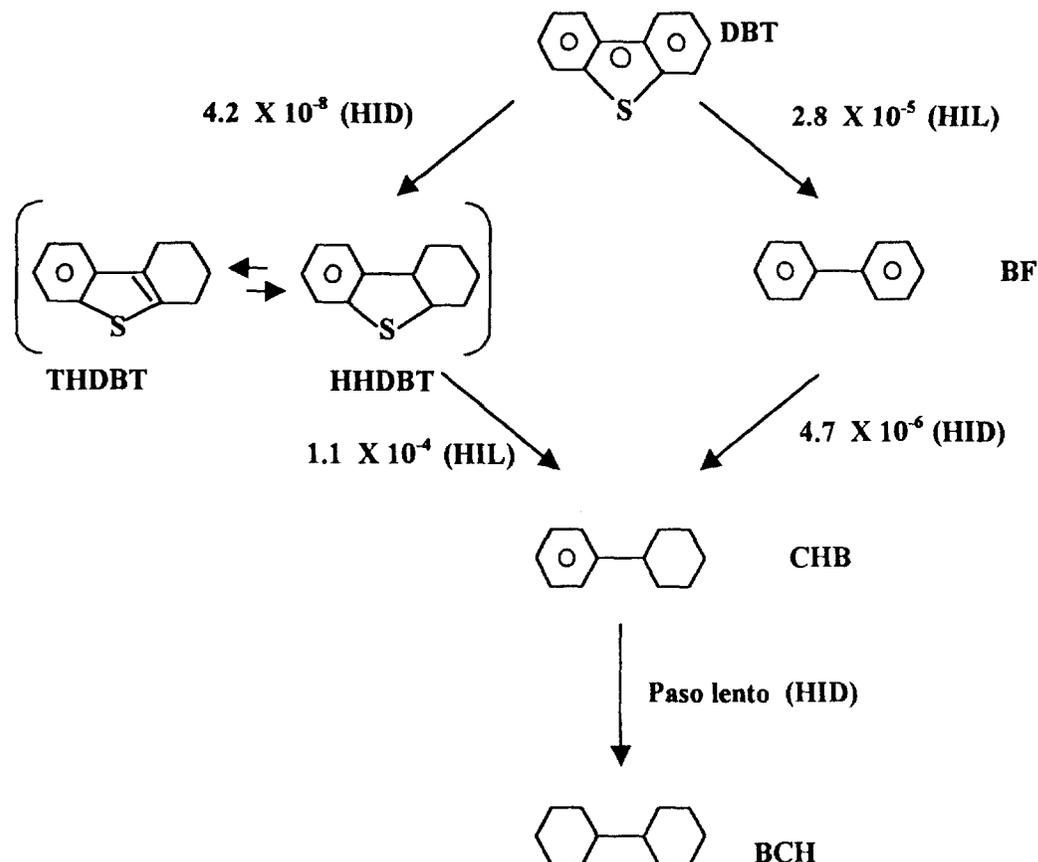
Para los objetivos de este trabajo únicamente se revisó el mecanismo de reacción y la cinética del dibenzotiofeno, compuesto azufrado modelo que se empleó para los estudios de inhibición por compuestos de nitrógeno. En la Tabla II.4 se presentan las condiciones de reacción de algunos de los estudios sobre la HDS del dibenzotiofeno.

TABLA II.4
CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA INVESTIGACIÓN DEL
MECANISMO DE HDS DEL DBT

Condiciones	Ref.
Reactor de flujo con catalizador finamente dividido, 200-240 °C, 5-50 atm, catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ .	8
Sistema de dos reactores con catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	13
a) Reactor de flujo, 300 °C, 102 atm, n-hexadecano como solvente (reactivo al 0.15 % mol),	
b) Reactor por lotes, 300 °C, 71 atm, n-hexadecano como solvente (reactivo al 0.37 % mol).	
Reactor de flujo, 275-325 °C, 177 atm, n-hexadecano como solvente, (reactivo al 0.2-4 % mol), catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ .	14
Reactor por lotes, 350 °C, 35 atm, n-hexadecano como solvente, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃ .	15
Reactor de flujo, 285-350 °C, 7-26 atm, tetralina como solvente, catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ .	16

Houalla et al [13] propuso un mecanismo de reacción detallado para la HDS del dibenzotiofeno con base en datos obtenidos en un sistema de dos reactores de laboratorio (Figura II.1). Los experimentos se llevaron a cabo con el dibenzotiofeno y con sus derivados parcialmente hidrogenados como reactivos, incluyendo el 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el 1,2,3,4,5,6-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) y el bifenilo (BF). Cada uno de los dibenzotiofenos hidrogenados se convierte rápidamente al otro. La Figura II.1 muestra que la conversión del dibenzotiofeno sigue selectivamente la ruta de hidrogenólisis (HIL), que es la de menor consumo de hidrógeno, y que la hidrogenación (HID) del bifenilo y del ciclohexilbenceno (CHB) es comparativamente más lenta. Sin embargo, este mecanismo de reacción está basado en datos obtenidos en un reactor de flujo en el cual la concentración del ácido sulfhídrico es muy baja. La selectividad hacia la ruta de los hidrodibenzotiofenos (THDBT y HHDBT) es mayor a mayor concentración de ácido sulfhídrico. Esto último también depende de la composición del catalizador. De hecho Houalla y colaboradores [13] encontraron que el rendimiento del ciclohexilbenceno a una conversión dada fue cerca de 3 veces mayor usando catalizador NiMo/Al₂O₃ en lugar de catalizador CoMo/Al₂O₃.

FIGURA II.1
MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA CONVERSIÓN DEL DIBENZOTIOFENO
PROPUESTO POR HOUALLA ET AL [13]



Los números mostrados corresponden a las constantes de velocidad de pseudo primer orden en l/(g de catalizador seg.) a 300 °C.

Un mecanismo similar para la hidrogenólisis e hidrogenación del dibenzotiofeno fue reportado por Bhide en 1979 [15] usando catalizador NiMo/Al₂O₃. La hidrogenólisis del dibenzotiofeno para dar lugar al bifenilo fue sólo 2.5 veces más rápida que su hidrogenación. La menor selectividad hacia la hidrogenólisis (y por lo tanto el aumento de la hidrogenación hacia la formación de THDBT y HHDBT) en este mecanismo con respecto al mostrado en la Figura II.1 fue atribuida a la mayor actividad de hidrogenación del catalizador de NiMo/Al₂O₃ comparado con el CoMo/Al₂O₃. Bhide llevó a cabo su experimentación a concentraciones de hidrógeno mayores (aproximadamente 50 % más que el usado por Houalla et al) y ya que a mayores concentraciones de hidrógeno, la formación de los hidrodibenzotiofenos (THDBT y HHDBT) se favorece, esta hipótesis no puede descartarse. El aumento de la velocidad de la hidrogenación del DBT hacia la formación de THDBT y HHDBT sugiere que la contribución de esta vía es mayor a mayores concentraciones de hidrógeno, lo que da como resultado mayores consumos de hidrógeno para la HDS a altas presiones.

La cinética de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno ha sido investigada por varios autores, entre ellos Broderick y Gates [14], Singhal [16] y Vrinat [8] (Tablas II.4 y II.5). Vrinat [8] llevó a cabo su experimentación en un reactor de flujo a 200-240 °C y 5-50 atm, utilizando un catalizador industrial de CoMo/Al₂O₃. La ley de velocidad obtenida es consistente con un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood sin adsorción competitiva entre el dibenzotiofeno y el hidrógeno e inhibición debida a la presencia de ácido sulfhídrico (ecuación II.1) Estos resultados concuerdan con los encontrados por Singhal [16] quien reporta la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (285-350 °C, 7-26 atm, tetralina como solvente, catalizador CoMo/Al₂O₃) con la expresión II.2 (Tabla II.5). La diferencia entre ambas ecuaciones radica en que de acuerdo con Singhal, la inhibición de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, es causada por la adsorción competitiva de mas de un producto.

Como muestra la Figura II.1, la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno involucra en forma paralela procesos de hidrogenación e hidrogenólisis por esta razón Broderick y Gates [14] justifican el empleo de ecuaciones de velocidad para cada uno de los pasos del mecanismo de reacción (Ecuaciones II.3 y II.4 de la Tabla II.5). Los experimentos se llevaron a cabo a conversiones diferenciales con los reactivos en fase líquida en un reactor de flujo a 275-325 °C. Las velocidades de hidrogenación e hidrogenólisis fueron obtenidas a partir de las respectivas velocidades de formación de bifenilo y del conglomerado de concentraciones formado por el ciclohexilbenceno, el tetrahidrodibenzotiofeno y el hexahidrodibenzotiofeno. En este modelo se consideran dos ecuaciones diferentes para calcular las velocidades de hidrogenólisis y de hidrogenación del dibenzotiofeno, lo que es consistente con la posibilidad de que los dos tipos de reacciones se llevan a cabo en sitios catalíticos diferentes. La presencia de dibenzotiofeno y de ácido sulfhídrico inhibe la hidrogenólisis, este último en mayor proporción [17,18].

En el trabajo de Meille et al [19], quienes llevaron a cabo un estudio sobre la reacción de HDS de alquildibenzotiofenos, se llegó a la conclusión de la existencia de un solo tipo de sitio activo. Estos autores proponen que un solo tipo de sitios activos se encuentra presente sobre la superficie del catalizador, y que las moléculas del compuesto en cuestión (dibenzotiofeno, por ejemplo) se adsorben en forma plana vía los electrones π del anillo aromático. Las diferentes velocidades para las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis observadas experimentalmente, son el resultado de otros factores, tales como la estructura química del compuesto.

Aunque se ha discutido mucho la existencia de dos tipos de sitios activos, la mayor objeción a la ecuación propuesta por Broderick y Gates [14] no es ésta, sino la consideración del valor dos para el exponente del término de adsorción del dibenzotiofeno y del ácido sulfhídrico en el denominador de la ecuación II.3, que no está justificado en el mecanismo de la reacción.

En ambas ecuaciones el efecto del hidrógeno en la ecuación de Langmuir-Hinshelwood está asociado a un mecanismo que involucra adsorción molecular y por lo tanto no disociativa.

Para los propósitos de este trabajo, se empleó el dibenzotiofeno como molécula de azufre modelo [12] y la fórmula II.1 (Tabla II.5) desarrollada por Vrinat [8], como base para el estudio de la cinética. En esta ecuación r_{HDS} es la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, k_{HDS} es la constante de velocidad, K_{DBT} , K_{H_2S} y K_H son las constantes de equilibrio de adsorción para el dibenzotiofeno, ácido sulfhídrico e hidrógeno y C_{DBT} , C_{H_2S} y C_{H_2} son sus concentraciones respectivamente.

TABLA II.5
ECUACIONES DE VELOCIDAD PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DEL
DIBENZOTIOFENO

1.-Vrinat [8]*Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno:*

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}K_{DBT}C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})} \left(\frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \right) \quad (II.1)$$

3.-Shingal [16]*Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno:*

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}K_{DBT}C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_P C_P)} \left(\frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \right) \quad (II.2)$$

2.-Broderick y Gates [14]*A) Hidrogenólisis del dibenzotiofeno:*

$$r_{HIL} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2} \left(\frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \right) \quad (II.3)$$

B) Hidrogenación del dibenzotiofeno:

$$r_{HID} = \frac{k'K'_{DBT}K'_{H_2}C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K'_{DBT}C_{DBT}} \quad (II.4)$$

En todas las ecuaciones los subíndices DBT, H₂S, P y H₂ denotan dibenzotiofeno, ácido sulfhídrico, producto e hidrógeno, respectivamente; k son las constantes de velocidad, K las constantes de equilibrio de adsorción, k' son las constantes de velocidad, K' las constantes de equilibrio de adsorción aparentes y C las concentraciones correspondientes.

Nota: En la Tabla II.4 se muestran las condiciones a las que se llevaron a cabo los experimentos.

II.2. HIDRODESINITROGENACIÓN.

II.2.1. OBJETIVO.

La hidrodeshnitrogenación (HDN) catalítica es un proceso en el cual los compuestos organonitrogenados se eliminan de las corrientes de hidrocarburos para producir aceites lubricantes y combustibles líquidos estables y aceptables para el medio ambiente. Este proceso se acopla con el de hidrodeshsulfuración (HDS) durante el proceso de hidrotratamiento.

Aunque se ha reconocido desde hace mucho tiempo que la HDN es más difícil que la HDS, las refinerías le han concedido poca importancia debido a las cantidades comparativamente pequeñas de compuestos nitrogenados presentes en las fuentes convencionales de petróleo y al desconocimiento de los efectos negativos de estos compuestos sobre la estabilidad de los productos. Esta situación, sin embargo, está cambiando debido principalmente a la necesidad de procesar crudos pesados o de baja calidad, los cuales son ricos en compuestos nitrogenados.

Actualmente la tecnología convencional para HDS ha sido adaptada para llevar a cabo la HDN [3, 20-24], a pesar del hecho de que frecuentemente no es la más adecuada para llevar a cabo la remoción del nitrógeno [24].

II.2.2. ESTRUCTURA QUÍMICA.

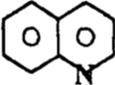
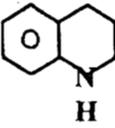
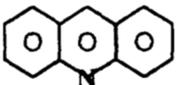
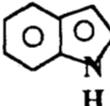
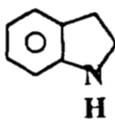
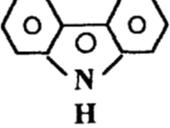
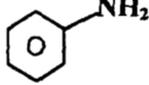
Los compuestos nitrogenados que se encuentran en los derivados del petróleo (combustibles o aceites lubricantes) se clasifican en dos tipos: heterocíclicos y no heterocíclicos. Los últimos abarcan las anilinas y las aminas alifáticas. Los compuestos nitrogenados heterocíclicos se dividen usualmente en dos grupos: aquellos que tienen anillos piridínicos de seis miembros y aquellos que tienen anillos pirrólicos de cinco miembros [25]. Estos dos grupos de compuestos nitrogenados heterocíclicos, de los cuales se pueden ver unos ejemplos en la Tabla II.6, tienen diferentes configuraciones electrónicas y por lo tanto interactúan con la superficie del catalizador en diferente forma. En los anillos heteroaromáticos de nitrógeno de cinco miembros, el par de electrones extra del nitrógeno, que usualmente confiere la basicidad a los compuestos nitrogenados, está involucrado en la nube electrónica del anillo y por lo tanto no está disponible para interactuar con ácidos. Dado que el nitrógeno en el anillo aromático del pirrol actúa como fuente de electrones, un anillo pirrólico es relativamente rico en electrones (π -excesivo) comparado con un anillo de benceno. Se puede esperar que el contacto inicial de estos heterociclos nitrogenados con la superficie del catalizador esté asociada principalmente con la alta densidad electrónica del anillo en lugar de con el nitrógeno.

En contraste, debido a que el par de electrones del nitrógeno de los anillos heteroaromáticos de seis miembros no está involucrado en la nube electrónica π , está por lo tanto disponible para ser compartido con ácidos. Estos compuestos son bases fuertes. Debido a la tendencia atractora de electrones del átomo del nitrógeno en el anillo piridínico, los anillos heteroaromáticos de seis miembros son relativamente deficientes en electrones (π -deficientes) comparados con su contraparte bencenoide. Es probable que los compuestos de este tipo utilicen preferentemente el nitrógeno para llevar a cabo el contacto inicial con la superficie del catalizador, si este heteroátomo no se encuentra impedido estéricamente.

La basicidad de estos compuestos nitrogenados permite que interactúen con los sitios activos ácidos que se encuentran sobre la superficie del catalizador en una de las dos siguientes formas: pueden aceptar protones de la superficie (acidez Brønsted) o pueden donar pares de electrones despareados

a sitios deficientes en electrones sobre la misma superficie (acidez Lewis). En la Tabla II.6 se muestran algunos valores de pKa (logaritmo del recíproco de la concentración de iones ácidos) de los compuestos nitrogenados típicos provenientes de las fracciones ligeras de petróleo [25]. A mayor valor de pKa, mayor basicidad del compuesto.

TABLA II.6
COMPUESTOS NITROGENADOS DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES [25]

Compuesto	Estructura	pKa
<i>Heterocíclicos</i>		
<u>Anillos de seis miembros:</u>		
Piridina		5.2
Quinolina		4.9
Tetrahydroquinolina		5.0
Acridina		5.6
<u>Anillos de cinco miembros</u>		
Pirrol		0.4
Indol		-3.6
Indolina		5.0
Carbazol		6.0
<i>No Heterocíclicos</i>		
Anilina		5.0

Como se puede ver en la Tabla II.6, el nitrógeno saturado de un heterociclo puede conducir a un mayor pKa que el correspondiente nitrógeno insaturado. Es importante señalar que en términos de pKa, la indolina y la tetrahydroquinolina se comportan como anilinas substituidas.

Choi y Dines [26] caracterizaron la afinidad hacia ácidos de Lewis de algunos de los compuestos nitrogenados; la Tabla II.7 resume la capacidad relativa de estos compuestos nitrogenados para ceder electrones a través de interacciones de tipo σ -donadoras, empleando para ello $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Como es de esperar, el impedimento estérico juega un importante papel en este caso.

TABLA II.7
ADICIÓN DE $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ A LOS HETEROCICLOS NITROGENADOS [26]

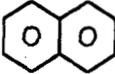
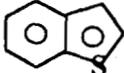
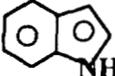
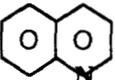
Compuesto	Capacidad Relativa ^a
Piridina	1.9
Quinolina	1.1
2-Metilquinolina	0.28
N-Metilpirrol	0.0
Indol	0.18
2-Metilindol	0.32
Piperidina	0.56
Trietilamina	0.88

^a En moles de compuesto nitrogenado extraído/mol de $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en presencia de un exceso de compuesto nitrogenado.

Las energías de resonancia de los compuestos heterocíclicos de nitrógeno, en general, no son mayores que las de sus contrapartes, los heterociclos de azufre. La Tabla II.8 muestra la energía de resonancia para compuestos de dos anillos homocíclicos y heterocíclicos [25]. Desde el punto de vista de la energía de resonancia, parece que no existen razones *a priori* para suponer que los heterociclos de nitrógeno sean más difíciles de hidrogenar que los heterociclos de azufre.

Debido a que los compuestos heterocíclicos nitrogenados deben ser hidrogenados hasta saturación antes de que el nitrógeno sea removido, se presentan numerosos productos intermedios que contienen nitrógeno; en consecuencia es necesario distinguir entre el grado de conversión de un compuesto nitrogenado y el grado de hidrodensnitrógenación, que implica la conversión total o conversión final a hidrocarburos y amoniaco.

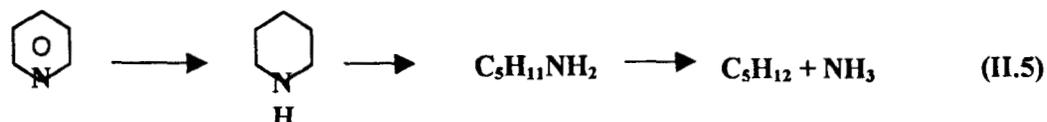
TABLA II.8
ENERGÍAS DE RESONANCIA PARA COMPUESTOS CON DOS ANILLOS [25]

Compuesto	Estructura	Energía de Resonancia, kcal/mol
Naftaleno		61
Benzotiofeno		56
Indol		43
Quinolina		47

II.2.3. TERMODINÁMICA.

Como resultado del fuerte enlace carbono-nitrógeno en los sistemas aromáticos, la remoción del nitrógeno de los compuestos heterocíclicos nitrogenados sobre catalizadores de hidrotratamiento convencionales procede a través de la hidrogenación completa del anillo heterocíclico, seguida de la ruptura irreversible del enlace C-N (hidrogenólisis), al menos con los catalizadores que se usan actualmente, NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃. Esto se debe a que la energía del doble enlace carbono nitrógeno que se encuentra en el anillo heterocíclico, es de 147 kcal/mol, mientras que la energía del enlace carbono nitrógeno sencillo es de 73 kcal/mol [27].

Esto se ejemplifica con la siguiente secuencia de reacciones para el caso de hidrogenación de la piridina en la siguiente reacción:



El equilibrio de las reacciones de hidrogenación de los anillos heterocíclicos y bencénicos es desfavorable a altas temperaturas, pero este efecto puede ser compensado incrementando la presión parcial de hidrógeno en la reacción. Por otra parte el equilibrio de las reacciones de hidrogenólisis es favorable aún a temperaturas de 500 °C de manera que la hidrogenólisis es virtualmente irreversible a las condiciones normales de hidroprocesamiento a escala industrial.

En la Tabla II.9 se presentan las constantes de equilibrio para las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis de algunos compuestos organonitrogenados presentes como intermediarios en los procesos de HDN de la quinolina y el indol [28, 29].

TABLA II.9
CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN,
HIDROGENÓLISIS E HIDRODESINITROGENACIÓN PARA ALGUNOS COMPUESTOS
ORGANONITROGENADOS [28, 29]

	log K a		ΔH° reacción, kcal/mol
	300 °C	400 °C	
quinolina + 2H ₂ → 1,2,3,4-tetrahydroquinolina	-1.4	-3.2	-32
quinolina + 2H ₂ → 5,6,7,8-tetrahydroquinolina	-0.7	-3.0	-41
quinolina + 4H ₂ → propilbenceno + NH ₃	7.0	3.3	-65
indol + H ₂ → indolina	-2.7	-3.3	-11
indolina + H ₂ → o-etilanilina	4.7	3.3	-25
indol + 3H ₂ → etilbenceno + NH ₃	7.8	2.0	-49

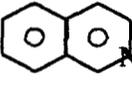
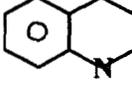
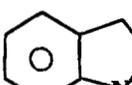
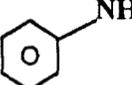
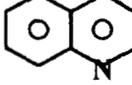
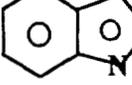
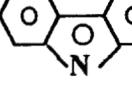
Debe remarcarse que las condiciones de reacción usadas en los reactores de hidrot ratamiento comerciales son tales que generalmente la remoción del nitrógeno no está controlada por la termodinámica, sino por la cinética. La remoción profunda del nitrógeno de los derivados del petróleo generalmente puede ser alcanzada mediante un tiempo de reacción suficientemente largo. Por supuesto, en el procesamiento de crudos pesados existe suficiente incentivo para incrementar la investigación que sirva como base para el mejoramiento de los procesos ya existentes o el desarrollo de alguno nuevo.

II.2.4. REACTIVIDAD.

La reactividad de los compuestos nitrogenados en el hidrot ratamiento, definida como la facilidad de conversión a hidrocarburos y amoníaco, disminuye cuando el nitrógeno es parte de un anillo heterocíclico y se reduce significativamente cuando el nitrógeno de este anillo se encuentra en posición alfa respecto a otro anillo aromático. La reactividad de algunos compuestos nitrogenados se muestra en la Tabla II.10 [30].

Sin embargo es importante recalcar que estas reactividades solamente son estrictamente válidas en el caso de hidrot desnitrogenación de compuestos puros, ya que en la hidrot desnitrogenación de mezclas se presentan fenómenos de inhibición de la conversión de algunos de estos compuestos por los otros.

TABLA II.10
REACTIVIDAD A LA HDN DE DIFERENTES COMPUESTOS NITROGENADOS [30]

Compuestos Representativos			Reacciones Involucradas	
REACTIVIDAD ↑	 H Piperidina	 H Pirrolina	$R-CH_2-NH_2$ Aminas alifáticas Rompimiento de enlace C-N	
	 Piridina	 Pirrol	 Isoquinolina	Hidrogenación de anillo heterocíclico. Rompimiento de enlace C-N
	 H 1,2,3,4-Tetrahidroquinolina	 NH 2,3-Dihidroindol	 NH₂ Anilina	Hidrogenación de anillo bencénico Rompimiento de enlace C-N
	 Quinolina	 H Indol	 H Carbazol	Hidrogenación de anillo heterocíclico Hidrogenación de anillo bencénico Rompimiento de enlace C-N

Sobre reactividades de la quinolina, el indol y el carbazol se encontraron varios estudios. Bindhe [15] calculó los valores de las constantes de pseudo-primer orden para la reacción de HDN de la quinolina y el indol (330 °C, 34 atm, catalizador NiMo/Al₂O₃, disolvente hexano) obteniendo valores de 4.19×10^{-5} y de 3.81×10^{-5} l/(gcat s) respectivamente.

Stern [31] calculó los valores de las constantes de primer orden para la conversión del pirrol, el indol y el carbazol, utilizando un reactor de banco operado a 350 °C y 68 atm, con hexadecano como disolvente. Los valores relativos de velocidad, obtenidos para un catalizador NiMo/Al₂O₃ fueron 3.30, 1.16 y 0.12 respectivamente. Estos valores implican la conversión del compuesto nitrogenado a un intermediario parcialmente hidrogenado y no necesariamente la remoción de nitrógeno.

Shin et al [32] obtuvieron el orden de reactividad de hidrogenación de los compuestos presentes en el ACL y GLP, directamente del hidrotreamiento de las muestras de estas fracciones a 340 °C y 5.4 MPa de presión parcial de hidrógeno. El orden que encontraron fue: indol > metil-anilinas > metil-indoles > quinolina > benzoquinolina > metil-benzoquinolinas > carbazol > metil-carbazoles.

II.2.5. MECANISMO DE REACCIÓN Y CINÉTICA.

Para el conocimiento cuantitativo de la cinética de la HDN, una aproximación común es la de llevar a cabo estudios con compuestos modelo representativos.

Muchos de los estudios cinéticos publicados se han basado en la presunción de que la quimisorción de los compuestos de nitrógeno es mucho más rápida que las reacciones de superficie. La quimisorción sería un proceso fácil debido a la estructura electrónica de los compuestos nitrogenados, mientras que las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis involucran rearrreglos de los enlaces químicos.

En la Tabla II.11 se presentan las condiciones de reacción utilizadas en los estudios sobre los mecanismos de HDN de la quinolina, el indol y el carbazol, que son los compuestos modelo que se proponen en este estudio.

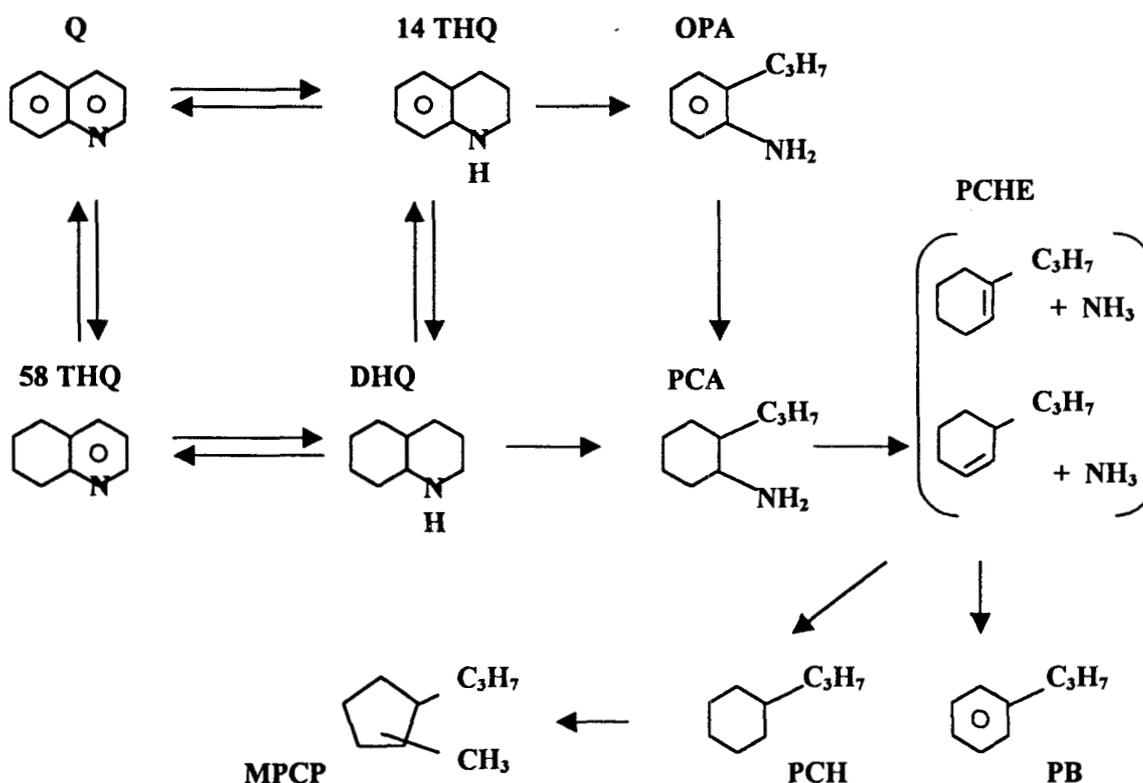
TABLA II.11
CONDICIONES EXPERIMENTALES UTILIZADAS EN LA INVESTIGACIÓN DEL
MECANISMO DE LAS REACCIONES DE HDN DE LA QUINOLINA, EL INDOL Y EL
CARBAZOL

Reactivo	Condiciones	Ref.
Quinolina, 0.1-1 %p en aceite parafinico blanco	Reactor por lotes, 300-375 °C, 21-136 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	15, 33
Quinolina	Reactivos en fase vapor, 330-420 °C, 35 y 69 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	34, 35
Quinolina, 1-5 %p en aceite parafinico blanco	Reactor trickle-bed, 350-390 °C, 69 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	36, 37
Quinolina, 2-13 %p en aceite parafinico blanco	Reactor trickle-bed, 330 y 375 °C, 69 atm, catalizadores CoMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/USY-Al ₂ O ₃	38
Quinolina, 0.47-0.57 %p en hexadecano	Reactor por lotes, 350 °C, 10-150 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	39
Indol, 0.5 %p en hexadecano	Reactor por lotes, 350 °C, 34 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	15
Indol	Reactor por lotes, 250-350 °C, 34-70 atm, hexadecano o n-dodecano como solvente, catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ , CoMo/Al ₂ O ₃ y NiW/Al ₂ O ₃	40
Indol, 0.001-0.0075 mol/l	Reactor trickle-bed, 250 y 350 °C, 69 atm, catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	41
Indol	Reactor de flujo tapón, 200 y 400 °C, 7, 34 y 68 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	42
Carbazol, 0.5 % p en hexadecano	Reactor por lotes, 367 °C, 136 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	43

A. HDN DE QUINOLINA.

La Figura II.2 muestra el mecanismo de reacción propuesto por Satterfield y Cocchetto [34] y Satterfield y Yang [36] para la HDN de la quinolina sobre catalizador sulfurado NiMo/Al₂O₃ bajo las condiciones especificadas en la Tabla II.11:

FIGURA II.2
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DE LA QUINOLINA [34, 36]



Las observaciones clave, basadas en estudios de la reacción en fase vapor y en fase líquida, se pueden resumir cualitativamente:

1. La remoción del nitrógeno es precedida por la hidrogenación de la quinolina (Q). La hidrogenación a 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (14 THQ) es mucho más rápida que la hidrogenación a 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (58 THQ). Esto concuerda con la observación de que la hidrogenación de la piridina es mucho más rápida que la hidrogenación del benceno. Similarmente la hidrogenación de la 58 THQ es mucho más rápida que la de la 14 THQ.

2. La hidrogenación de la **Q** a **14 THQ**, es mucho más rápida que la subsecuente hidrogenólisis de la **14 THQ** a *o*-propilánilina (**OPA**) o la hidrogenación de **14 THQ** a decahidroquinolina (**DHQ**). Como resultado, la saturación del heteroanillo de nitrógeno de la quinolina rápidamente alcanza un pseudoequilibrio.
3. La hidrogenación de la **Q** a **14 THQ** es mucho más rápida que la de la **58 THQ** a **DHQ**. Aquí puede hacerse una analogía con la hidrogenación del naftaleno que es mucho más rápida que la hidrogenación de la tetralina.
4. La remoción del nitrógeno de la **OPA** generalmente requiere de la hidrogenación del anillo aromático. Por si misma, la **OPA** es mucho más reactiva que cualquiera de los compuestos heterocíclicos en el mecanismo de reacción, pero se vuelve la menos reactiva cuando está en mezcla, debido principalmente a la adsorción preferencial de este compuesto.
5. La hidrogenólisis del enlace C-N de la **14 THQ** es más lenta que la hidrogenación a **DHQ**. Por lo tanto, la remoción del nitrógeno ocurre preferentemente vía la **DHQ**.

La cinética de este sistema ha sido modelada con expresiones de tipo Langmuir-Hinshelwood por diversos investigadores [33-39].

TABLA II.12
ECUACIONES DE VELOCIDAD PARA LA HDN DE LA QUINOLINA PROPUESTAS
POR VARIOS INVESTIGADORES *

Satterfield y Yang [36], Yang y Satterfield [37]

$$r_{ij} = \frac{k_{ij} K_i C_i}{K_{AA} C_{AA} + K_{SA} C_{SA} + K_A C_A} \quad (II.6)$$

Los subíndices A, SA y AA significan amoniaco, decahidroquinolina y aminas aromáticas respectivamente. Se consideran aminas aromáticas a la quinolina, la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, la 5,6,7,8-tetrahidroquinolina y la o-propilanilina y se supone que todos estos compuestos tienen el mismo parámetro de adsorción K_{AA} ; C_{AA} es la suma de las concentraciones de las aminas aromáticas. Se considera que los parámetros de adsorción son independientes de la temperatura. Los subíndices ij denotan al componente i en la reacción j.

2. Shih et al [33]

A) Hidrogenación.

$$r_{ij} = k'_{ij} C_i = \frac{k_{ij} P_{H_2}^2 C_i}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_N C_{N_0})^2} \quad (II.7)$$

Los subíndices N y H_2 denotan compuesto nitrogenado e hidrógeno respectivamente. C_{N_0} es la concentración inicial. Los subíndices ij denotan al componente i en la reacción j.

Los parámetros de adsorción a 343 °C son los siguientes:

$$K_{H_2} = 0.05 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_N = 6.4 \times 10^8 \text{ g de solución/mol}$$

B) Hidrogenólisis

$$r_{ij} = k'_{ij} C_i = \frac{k_{ij} P_{H_2}^n C_i}{(1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_N C_{N_0})^2} \quad (II.8)$$

Los subíndices N y H_2 denotan compuesto nitrogenado e hidrógeno respectivamente. C_{N_0} es la concentración inicial. Los subíndices ij denotan al componente i en la reacción j.

Los parámetros de adsorción a 343 °C son los siguientes:

$$K_{H_2} = 0.05 \text{ atm}^{-1}$$

$$K_N = 6.4 \times 10^6 \text{ g de solución/mol}$$

TABLA II.12 (Continuación)

3. Gioia y Lee [39]

$$r_{ij} = \frac{k_{ij} C_i}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (\text{II.9})$$

Donde los subíndices 1 y 2 son quinolina y 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, respectivamente. Los subíndices ij denotan al componente i en la reacción j .

Los parámetros de adsorción a 350 °C son los siguientes:

$$K_1 = K_2 = 10^5 \text{ g de solución/mol}$$

Las variaciones de la constante de velocidad a causa de la presión parcial están dadas por la siguiente ecuación:

$$k_{ij} = \frac{k'_{ij} P_{H_2}^m}{1 + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (\text{II.10})$$

Donde $m = 0$ para las reacciones de deshidrogenación y $m = n =$ coeficiente estequiométrico del hidrógeno para las reacciones de hidrogenación.

4. Miller y Hineman [38]

$$r_{HDN} = \frac{k C_N}{1 + K_N C_N} \quad (\text{II.11})$$

Donde el subíndice N corresponde al compuesto nitrogenado.

Los parámetros de adsorción a 330 y 375 °C respectivamente, son los siguientes:

$$k_N = (7.9-9.6) \times 10^4 \text{ g de solución/mol}$$

$$K_N = (1.7-2.3) \times 10^4 \text{ g de solución/mol}$$

^a En todas las ecuaciones k son las constantes de velocidad, K las constantes de equilibrio de adsorción, k' son las constantes de velocidad aparentes y C las concentraciones correspondientes.

Satterfield y Yang [36] cuantificaron la inhibición debida a cada uno de los intermediarios organonitrogenados utilizando una sola ecuación tipo Langmuir-Hinshelwood para las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Se considera que existe una alta cobertura de los sitios activos del catalizador por todos los compuestos nitrogenados bajo las condiciones de reacción. Debido a las restricciones del modelo, solo pudieron obtenerse constantes de adsorción relativas, lo que hace imposible el análisis del caso de mezclas. Como resultado de la experimentación del efecto de diferentes concentraciones de ácido sulfhídrico sobre las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, estos autores llegaron a la conclusión de la existencia de dos tipos diferentes de sitios activos, aunque esta condición no se refleja en el modelo cinético.

Para modelar sus ecuaciones tipo Langmuir-Hinshelwood, Shih [33] propuso que las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis se llevan a cabo en dos tipos diferentes de sitios activos. En este modelo se supuso que todas las especies nitrogenadas, incluyendo el amoníaco, tienen el mismo parámetro de adsorción.

Gioia y Lee [39], después de probar con la mayoría de los intermediarios nitrogenados incluidos en la Figura II.2, llegaron a la conclusión de que con la inclusión de los parámetros de adsorción de la quinolina y de la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina se podía lograr un buen ajuste del modelo. Adicionalmente, estos autores presentaron un estudio detallado del efecto de la concentración de hidrógeno.

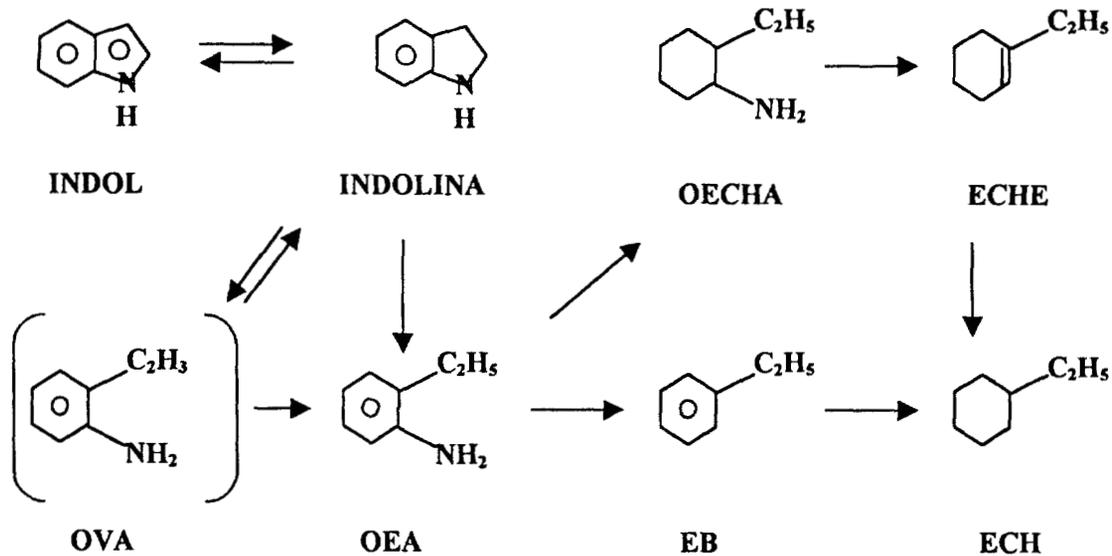
La ecuación propuesta por Miller y Hineman [38] aplica para la reacción global de HDN de la quinolina. En este modelo se supuso que la quinolina, la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina y la decahidroquinolina se podían manejar con un mismo parámetro de adsorción. La adsorción del amoníaco fue despreciada.

B. HDN DE INDOL.

Como en el caso de la HDN de los compuestos heterocíclicos de seis miembros, la HDN de los compuestos heterocíclicos de cinco miembros inevitablemente involucra una secuencia de pasos hidrogenación-hidrogenólisis acoplados. Olivé y colaboradores [40] han propuesto un posible mecanismo de reacción de la HDN del indol basado en sus estudios sobre catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados a 250-350 °C y 3.4-7.0 kg/cm². Como se muestra en la Figura II.3, este esquema es notable por el intermediario o-vinilnilina (OVA), resultado de una reacción tipo Hofmann.

Olivé et al [40] propuso que la formación del etilciclohexano (ECH) ocurre vía el intermediario o-etil-ciclohexilamina (OECHA). Un punto importante en este esquema es que propone que la formación de etilbenceno (EB) ocurre por ruptura directa del enlace C-N arílico en la o-etilnilina (OEA) a temperaturas razonablemente bajas, sin la necesidad de hidrogenar el anillo aromático, y que la hidrogenación del EB ocurre en forma relativamente lenta. Por lo tanto, teóricamente se podría lograr un significativo ahorro de hidrógeno si se encontrara un catalizador selectivo a la ruptura del enlace C-N.

FIGURA II.3
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DEL INDOL PROPUESTO
POR OLIVÉ ET AL [40]

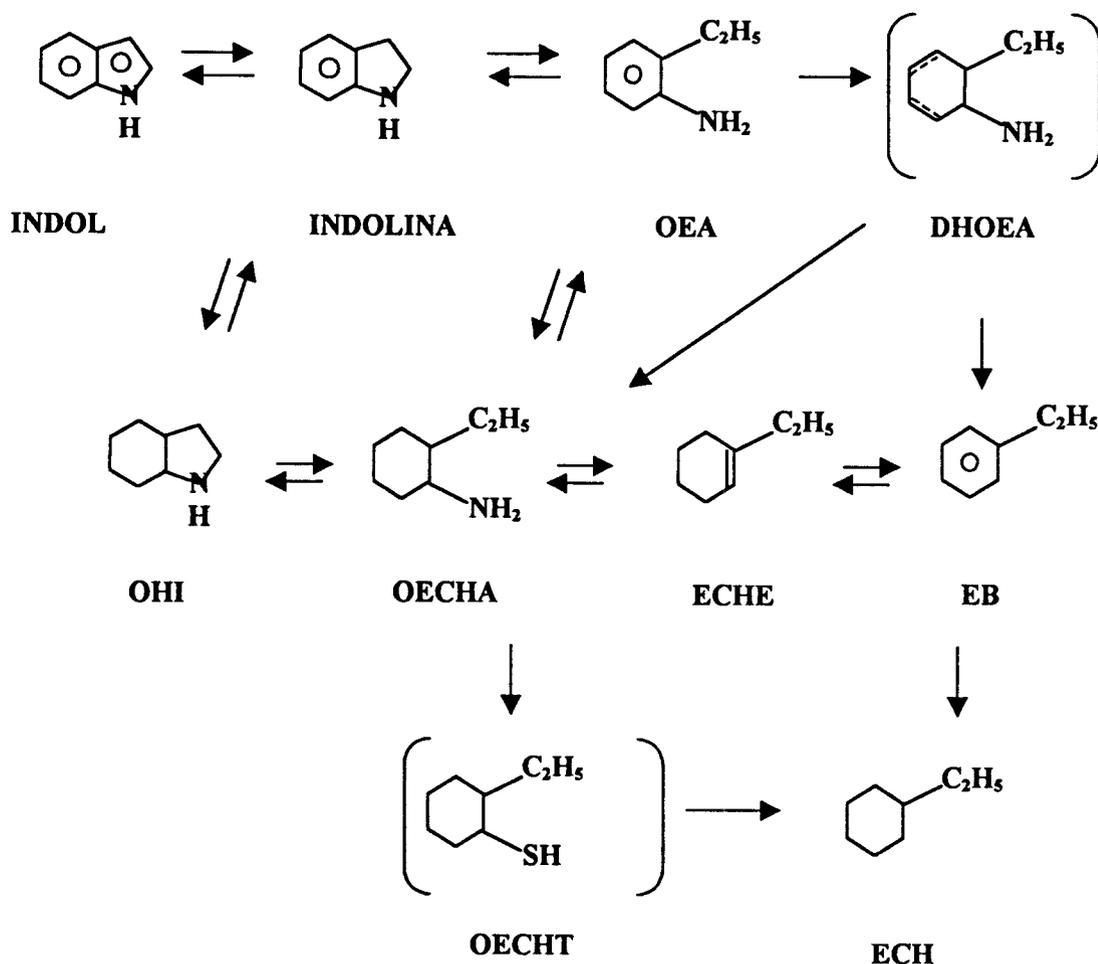


Para el tratamiento cinético de la hidrogenación del indol, Bhide [15] propuso un comportamiento de pseudo primer orden para cada reacción de la red y para la reacción global. Este modelo considera que la hidrogenación de indol a indolina es muy rápida y alcanza el equilibrio, de manera que en el análisis cinético estos dos compuestos fueron manejados como uno. A las condiciones de reacción utilizadas, Bhide no detectó compuestos heterocíclicos con el anillo bencénico completamente saturado, lo que implica la hidrogenación preferencial del anillo que contiene al nitrógeno. A pesar de que no se detectaron ciclo-olefinas, se consideró su formación con base en datos obtenidos en investigaciones relacionadas. En este modelo se propuso la existencia de una ruta alternativa, donde el ECH es formado a partir del indol/indolina a través del perhidroindol, el cual no fue detectado. El rendimiento de productos fue inferior al teórico por lo que se considera probable la formación de compuestos poliméricos que pudieron haberse depositado sobre la superficie del catalizador.

El mecanismo de reacción propuesto por Stern [31] es muy similar al de Olivé et al [40]. En sus experimentos Stern demostró que la OECHA era convertida rápidamente a ECHE, EB y ECH y que el equilibrio indol/indolina era alcanzado inmediatamente, aun en ausencia de catalizador. Esto último fue observado también por Odeunmi y Ollis [41].

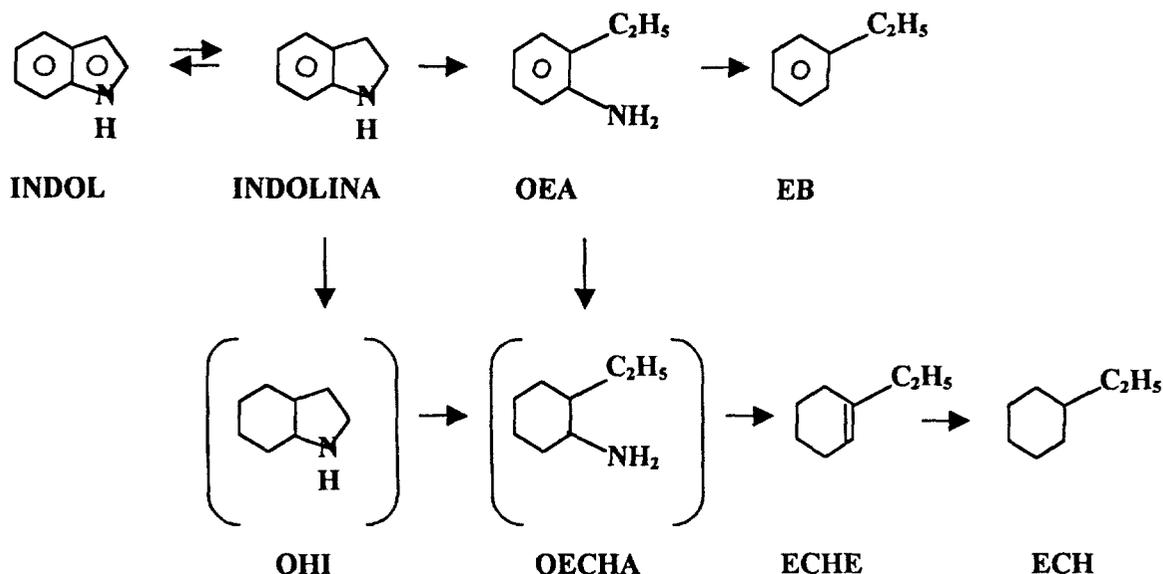
Bunch y colaboradores [42] proponen un mecanismo de reacción con dos rutas primarias para la formación de los dos productos principales: ECH y EB (Figura II.4). La primera involucra la hidrogenación de la indolina a OEA y la segunda la hidrogenación de la indolina hacia el octahidroindol (OHI). Incluida en esta propuesta se encuentra la ruta secundaria de hidrogenación de la OECHA a ECH mediante una sustitución nucleofílica a través del intermediario o-etilciclohexiltiol (OECHT) y la formación de la dihidro-o-etilnilina (DHOEA) como posible intermediario en la formación del EB.

FIGURA II.4
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DEL INDOL PROPUESTO
POR BUNCH ET AL [42]



En un trabajo reciente, Kim y Massoth [43] determinaron la cinética de hidrogenación del indol con catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con base en el mecanismo propuesto por Zhang y Ozkan [44] (Figura II.5), que implica la hidrogenación del indol a indolina seguida por dos rutas paralelas: (i) la hidrogenación del anillo aromático de la indolina para formar OHI, el cual procede inmediatamente a formar el intermediario OECHA; (ii) la ruptura del enlace C-N para dar lugar a la OEA, la cual produce EB por desnitrógenación directa y OECHA por hidrogenación del anillo aromático. Esta última es muy reactiva y da lugar a ECHE y ECH. Kim y Massoth [43] comprobaron que el ECHE no es muy proclive a formar EB por deshidrogenación. Cuando se usa un catalizador tipo $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el paso limitante de la reacción es la formación de OECHA a partir de OEA. Asimismo encontraron que el indol actúa como inhibidor en todas las reacciones involucradas en este mecanismo.

FIGURA II.5
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DEL INDOL PROPUESTO
POR ZHANG Y OZKAN [44]

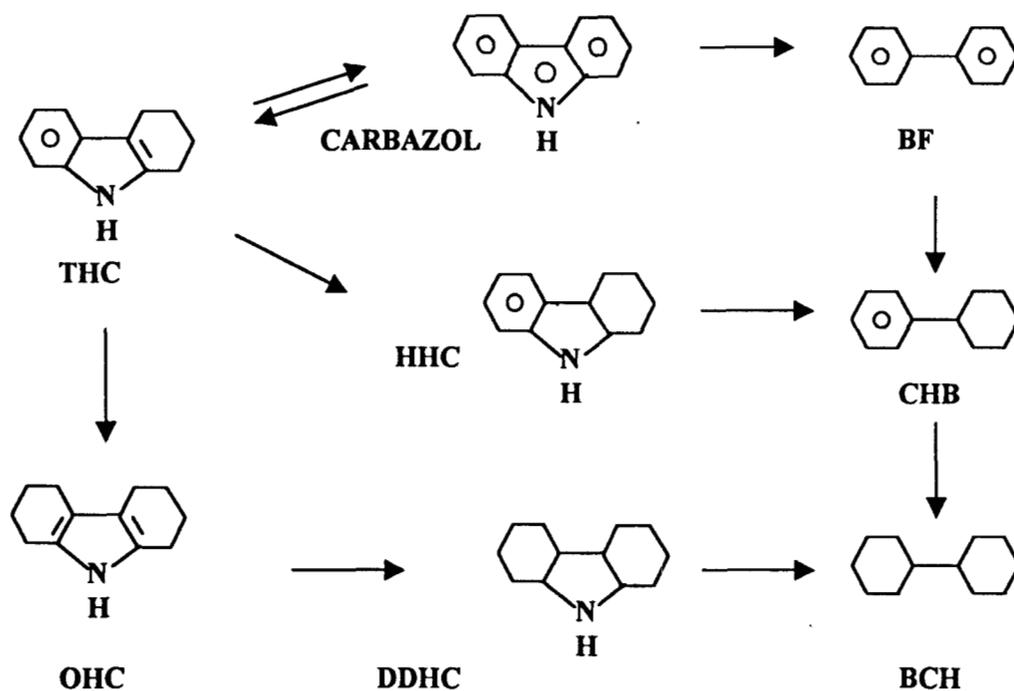


C. HDN DE CARBAZOL.

Existe poca información cuantitativa sobre el mecanismo de reacción y la cinética de hidrogenación de compuestos nitrogenados de cinco miembros de mayor peso molecular que el indol. Sarbak [45] presenta resultados de la hidrogenación catalítica del carbazol, el tetrahydrocarbazol (THC) y el hexahydrocarbazol (HHC) que indican que las constantes de velocidad de conversión de pseudo primer orden para estos compuestos siguen el orden: hexahydrocarbazol > tetrahydrocarbazol > carbazol.

Sarbak [45] no presenta una propuesta del mecanismo de reacción para el carbazol, pero el propuesto para el tetrahydrocarbazol puede utilizarse como patrón de comparación (Figura II.6). En esta figura se observa que Sarbak considera que existe una relación de equilibrio entre el carbazol y el tetrahydrocarbazol (THC). Otros compuestos identificados en los productos de reacción y que se consideran en el mecanismo son el hexahydrocarbazol (HHC), el octahydrocarbazol (OHC), el dodecahydrocarbazol (DDHC), el bifenilo (BF), el ciclohexilbenceno (CHB) y el biciclohexano (BCH).

FIGURA II.6
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DEL TETRAHIDROCARBAZOL [45]



Ho [46] reporta que durante la HDN del 3-etilcarbazol a 360 °C, 60 atm y un espacio velocidad de 1.4 empleando catalizador Ni-Mo, el 3-etiltetrahydrocarbazol fue el principal compuesto nitrogenado identificado. La acumulación de este compuesto sugiere que su hidrogenación es el paso limitante de la reacción. No se encontraron ni aminas ni anilinas en rendimientos apreciables, lo que implica que la reacción de hidrogenólisis de éstas es muy rápida.

II.3. EFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN.

El proceso de HDS incluye tanto reacciones de hidrogenación (HID) como de hidrogenólisis (HIL) [14,47,48] (ver Fig. II.1). El efecto de otros tipos de compuestos sobre esta red ha sido estudiado para los dos tipos de reacciones, y en general se interpreta en términos de adsorciones competitivas sobre los posibles sitios catalíticos.

La similitud estructural (aromaticidad) entre los heterociclos de azufre y los compuestos de nitrógeno, oxígeno y aromáticos presentes en una carga a hidrotreatmento, sugiere que todos estos compuestos pueden interactuar con los sitios activos en más o menos la misma forma. Por consecuencia, existe una fuerte competencia entre las diferentes reacciones de hidrogenólisis y la de hidrogenación de los anillos aromáticos. Seguramente estos efectos competitivos juegan un importante papel durante el hidrotreatmento de las diferentes cargas para la producción de combustibles.

Las interacciones entre la HDS y otras reacciones competitivas pueden resumirse de la siguiente manera: los compuestos nitrogenados, debido a su alta adsorividad [49], ejercen un fuerte efecto inhibitorio sobre las otras hidro-reacciones, mientras que los compuestos azufrados y oxigenados sólo inhiben moderadamente a la HDN y en algunas circunstancias pueden inclusive promoverla. La presencia de ácido sulfhídrico inhibe simultáneamente las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis de los heterociclos de azufre [3]. En el caso de los compuestos nitrogenados, el ácido sulfhídrico inhibe moderadamente la reacción de hidrogenación pero incrementa significativamente la velocidad de la reacción de hidrogenólisis al incrementar la velocidad de ruptura del enlace C-N, lo que da como resultado un aumento en la velocidad de reacción global de HDN [15,35].

En la Tabla II.13 se presenta un resumen de los estudios sobre la interacción que los compuestos nitrogenados tienen con la reacción de HDS.

TABLA II.13
CONDICIONES DE REACCIÓN UTILIZADAS EN LA INVESTIGACIÓN DE LA INHIBICIÓN DE LA HDS POR COMPUESTOS NITROGENADOS

Reactivo	Compuesto nitrogenado	Condiciones	Ref.
Dibenzotiofeno, 0.7 % p	Quinolina, 0-2 % p	Reactor por lotes, 350 °C, 35 atm, en hexadecano, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	15,50
Tiofeno, 0.03-0.2 atm	Piridina, 0-0.1 atm	Reactor de flujo tapón en fase gas, 200-500 °C, catalizadores de CoMo/Al ₂ O ₃ , NiMo/Al ₂ O ₃ , NiW/Al ₂ O ₃	51

Tabla II.13 (Continuación)

Tiofeno, 0.12 atm	Piridina, 0.12 atm	Reactor de flujo tapón en fase vapor, 200-400 °C, 11-69 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	52
Dibenzotiofeno, 5 %p	Acridina, carbazol, fenotiazina, diciclohexilamina, 0-2 % p	Reactor de flujo tapón en fase vapor, 300 °C, en xileno, catalizador Mo/Al ₂ O ₃	53
Compuestos de azufre en nafta	Tabla II.14	Reactor de flujo tapón en fase vapor, 292 °C, 11 atm, catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	54
Tiofeno, 0.24 atm	Tabla II.15, 0-0.24 atm	Reactor de flujo tapón en fase vapor, 360 °C, 69 atm, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	55
Tiofeno	Quinolina, piridina, anilina, piperidina, derivados metil sustituídos	Reactor de flujo tapón en fase vapor, 350 °C, 1 atm, catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	56
Dibenzotiofeno, 5 % p	Tabla II.16, 0-0.5 %p	Microreactor (balanza), 300 °C, 100 atm, en xileno, catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	57
Compuestos de azufre en gasóleo ligero primario (GLP), 2000 ppm	Compuestos nitrogenados presentes en GLP, 0-30 ppm como N básico	Reactor trickle flow, 340-380 °C, 20-40 atm, en xileno, catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ y CoMo/Al ₂ O ₃	58
Dibenzotiofeno, 3 %p	Tabla II.17, 600 ppm como N	Reactor de flujo descendente, 320-350 °C, 30-50 atm, catalizadores NiMoP/Al ₂ O ₃ y CoMo/Al ₂ O ₃	59
Compuestos de azufre en mezcla GLP/ACL, 1.5 % como S, 10 ppm N	1, 4-Dimetilcarbazol, 3- metil-indol, acridina, mezcla, 300 ppm como N	Reactor de flujo descendente, 328 °C, 30 atm, catalizadores NiMoP/Al ₂ O ₃ y CoMo/Al ₂ O ₃	59
Compuestos de azufre en mezcla GLP/ACL, 1.68 % como S	Compuestos nitrogenados presentes en GLP/ACL, 7-327 ppm como N	Reactor de flujo descendente, 340 °C, 30 atm, catalizador NiMoP/Al ₂ O ₃	60
Compuestos de azufre en mezcla GLP/ACL, 1.5 % como S, 5 ppm N	Compuestos nitrogenados aislados de mezcla GLP/ACL, principalmente metil y dimetil-carbazoles, 5-270 ppm como N	Reactor de flujo descendente, 340 °C, 30 atm, catalizador NiMoP/Al ₂ O ₃	60

II.3.1. EFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS SOBRE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN E HIDROGENÓLISIS DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE.

Satterfield et al [51,52] examinaron las interacciones entre las reacciones de HDN y HDS con catalizadores sulfurados de NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ utilizando piridina y tiofeno como compuestos modelo. Mientras que la reacción de HDS es severamente inhibida por la presencia de compuestos nitrogenados en un amplio intervalo de condiciones de reacción (1.0-7.0 kg/cm², 200-425 °C), el tiofeno exhibe un efecto dual sobre la HDN de la piridina. La hidrogenación de la piridina es inhibida moderadamente a temperaturas bajas, debido a efectos de adsorción competitiva. A temperaturas altas, el ácido sulfhídrico formado en la reacción de HDS incrementa la velocidad de ruptura del enlace C-N, lo que da como resultado un incremento en la velocidad de reacción global de HDN. Estudios posteriores sobre HDN de quinolina [15,35,61] y de acridina [15,35] mostraron que el H₂S inhibe moderadamente la reacción de hidrogenación pero incrementa significativamente la velocidad de la reacción de hidrogenólisis.

Bhinde [15] realizó un análisis sobre el efecto inhibitorio de la quinolina en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y encontró que la quinolina inhibe fuertemente todo el sistema reaccionante. Este análisis se llevó a cabo correlacionando los resultados obtenidos, en forma de constantes de pseudo-primer orden para cada etapa del mecanismo, con la cantidad de quinolina añadida a la carga. Bindhe encontró que se inhibe en mayor proporción la reacción de hidrogenación que la de hidrogenólisis y consideró este resultado como una evidencia de la existencia de dos tipos de sitios activos del catalizador para hidrogenación e hidrogenólisis.

Lo [50] desarrolló un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood para cada reacción del mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno utilizando los datos obtenidos por Bhinde [15]. Este autor llegó a la conclusión de que el modelo con un solo tipo de sitios activos no permite correlacionar adecuadamente los datos teóricos con los experimentales y que un modelo de dos tipos de sitios activos y dos ecuaciones con más parámetros, proporcionaba un mejor resultado, coincidiendo en esto con la teoría propuesta por Desikan y Amberg [47]. Las ecuaciones propuestas son las siguientes:

$$r_{ij, total} = r_{ijI} + r_{ijII} \quad (II.12)$$

$$r_{ijI} = \frac{k_{ijI}C_i}{1 + K_{HC}C_{HC} + K_S C_S + K_{QBN,I}C_{QBN} + K_{A,I}C_A} \quad (II.13)$$

$$r_{ijII} = \frac{k_{ijII}C_i}{1 + K_{HC}C_{HC} + K_S C_S + K_{QBN,II}C_{QBN} + K_{A,II}C_A} \quad (II.14)$$

Donde los subíndices HC, S, QBN y A se refieren a hidrocarburos, azufre, quinolina y amoniaco respectivamente. Los subíndices ij denotan al componente i en la reacción j. En las ecuaciones k son las constantes de velocidad, K las constantes de equilibrio de adsorción y C son las concentraciones respectivas.

El primer término del lado derecho de la ecuación II.12 corresponde a la velocidad de reacción en el sitio de hidrogenólisis, que es más activo y por lo tanto más susceptible de envenenamiento, y el segundo término corresponde al sitio de hidrogenación, menos activo y por lo tanto más resistente al envenenamiento. Los valores para los parámetros de adsorción en el sitio menos activo ($K_{QBN,II} = K_{A,II} = 20 \text{ l/mol}$) son menores en más de un orden de magnitud menores que los del sitio más activo. Para reducir el número de parámetros a estimar se consideró que los parámetros de inhibición de los hidrocarburos y los compuestos de azufre son los mismos para ambos tipos de sitios activos (nótese que los parámetros de adsorción para los hidrocarburos y los compuestos de azufre están representados por K_{HC} y K_S respectivamente, para ambos tipos).

La teoría de la existencia de dos tipos de sitios activos ha sido muy discutida. Estudios llevados a cabo por Satterfield y colaboradores [51,52] acerca de la inhibición de la reacción de HDS del tiofeno por la piridina, así como de otros investigadores citados en la Tabla II.13, sugieren que la hipótesis de dos tipos de sitios activos es bastante operativa, aunque las evidencias que presentan aún no son suficientes como para la elaboración de un modelo completo. Furimsky y Massoth [49] proponen la existencia de diferentes tipos de estructuras vacantes, las cuales cuentan con diferentes propiedades configuracionales y/o energéticas que pudieran ser más adecuadas para el enlace de un reactivo en particular sobre un determinado sitio activo, siendo la consecuencia final de esto que algunas reacciones sean más afectadas que otras por la desactivación catalítica.

II.3.2. RELACIÓN ENTRE EL FACTOR DE INHIBICIÓN Y EL IMPEDIMENTO ESTÉRICO.

Gutberlet y Bertolacini [54] estudiaron el grado de inhibición de la HDS de los compuestos azufrados de la nafta de petróleo por compuestos nitrogenados como función del impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno, utilizando piridinas metil y etil-substituidas. En su trabajo no fue posible distinguir entre remoción de azufre vía hidrogenólisis directa de las especies organoazufradas o vía previa hidrogenación. A las condiciones empleadas, los compuestos organonitrogenados adicionados a la nafta sufrieron poca HDN. Los datos de la HDS de la nafta se ajustaron a la siguiente ecuación:

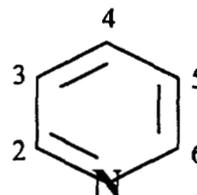
$$r = \frac{kP_S}{(1 + K_{H_2S}P_{H_2S})(1 + K_A P_A^{0.5} + K_B P_B^{0.5} + K_C P_C^{0.5})} \quad (II.15)$$

Donde S, A, B y C denotan compuestos azufrados de la nafta, amoniaco, compuestos nitrogenados de la nafta y compuestos nitrogenados adicionados a la nafta, respectivamente. En esta ecuación k es la constantes de velocidad, K las constantes de equilibrio de adsorción y P son las presiones parciales respectivas.

Los exponentes fraccionarios fueron obtenidos con base en obtener un mejor ajuste de los datos, sin implicar un determinado significado físico. Los datos de la Tabla II.14 [54] muestran que los parámetros de inhibición correlacionan bien con el grado de impedimento estérico cercano al átomo de nitrógeno. Los compuestos con este impedimento estérico se caracterizaron por valores bajos del parámetro de inhibición.

TABLA II.14
PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS A 292 °C
DETERMINADOS POR GUTBERLET Y BERTOLACINI [54]

COMPUESTO	K, atm ⁻¹
4-Etilpiridina	0.23
3,5-Dimetilpiridina	0.16
2,4-Dimetilpiridina	0.012
2,6-Dimetilpiridina	0
4-Metilanilina	0.012
Amoniaco (producido a partir de bencilamina)	0.099



Este efecto fue comprobado también por Nagai y Kabe [53]. La débil inhibición observada para la 4-metilanilina (poco impedida) fue atribuida a la deslocalización parcial del par de electrones libres asociada a interacciones de resonancia. La inhibición de la reacción de HDS por amoniaco (resultado de la rápida HDN de la bencilamina) fue similar a la que caracteriza a los heterociclos no impedidos, en concordancia con los resultados encontrados por Lo [50].

La débil inhibición de la HDS del tiofeno debida a especies nitrogenadas impedidas estéricamente ha sido reportada también por LaVopa y Satterfield [55] (Tabla II.15). Como en el trabajo de Gutberlet y Bertolacini [54], no es claro si el proceso de HDS involucra la hidrogenólisis directa del tiofeno o la desulfuración del tiofeno previamente hidrogenado. La constante de velocidad k' de pseudo primer orden para la desaparición del tiofeno en presencia de varios inhibidores fue correlacionada con la siguiente ecuación:

$$k' = \frac{k}{1 + K_{IH}P_{IH}} \quad (\text{II.16})$$

Donde el subíndice IH denota a un inhibidor. En esta ecuación k es la constante de velocidad en ausencia de inhibidores, k' es la constante de velocidad aparente en presencia de inhibidores, K las constantes de equilibrio de adsorción y P es la presión.

A 360 °C los valores de K_{IH} para piridina, 1-metilpiridina y 2,6-dimetilpiridina fueron de 430, 263 y 110 atm⁻¹ respectivamente, en total concordancia cualitativa con los datos de Gutberlet y Bertolacini [54]. Sin embargo, no hay concordancia cuantitativa entre las dos series de valores de parámetros de adsorción.

Miciukiewicz [56] reportó que existe inhibición de las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis por compuestos organonitrogenados impedidos estéricamente en experimentos llevados a cabo a baja presión. La adsorción de los compuestos nitrogenados sobre el catalizador en el estado estacionario fue determinada con cargas que contenían el compuesto nitrogenado y tiofeno o 1-hexeno. La inhibición fue expresada en términos de relaciones de las constantes de velocidad de pseudo primer orden para la desaparición del tiofeno (o del 1-hexeno) con y sin compuesto nitrogenado. Los compuestos nitrogenados impedidos estéricamente se adsorbieron más débilmente que los no impedidos (por medición gravimétrica) e inhibieron en menor grado el proceso de HDS del tiofeno. Sorpresivamente, los compuestos organonitrogenados impedidos estéricamente inhibieron la hidrogenación del 1-hexeno más que la HDS del tiofeno.

En experimentación realizada con cargas reales (mezclas de gasóleo ligero primario y aceite cíclico ligero) casi libres de compuestos nitrogenados (7-10 ppm como N), Whitehurst y colaboradores [59,60] observaron que al añadir compuestos nitrogenados derivados del metil y dimetil-carbazol, la inhibición de la hidrodeshulfuración no fue tan fuerte como al añadir compuestos básicos no impedidos estéricamente, como la acridina. Esta observación se consideró importante ya que, en el caso particular de la carga a hidrotreamiento empleada, se identificó a los alquilcarbazoles como los compuestos nitrogenados predominantes.

La correlación entre el grado de impedimento estérico y el parámetro de inhibición de la hidrodeshulfuración, identificado como la constante de equilibrio de adsorción del inhibidor, sugiere que los compuestos nitrogenados inhiben la reacción por adsorción a través del par de electrones sp^2 del átomo de nitrógeno. A primera vista, esta propuesta parece contradecir la hipótesis de Mathur et al [62,63], de que los compuestos nitrogenados heterocíclicos son adsorbidos en forma plana sobre la superficie del catalizador a través de los electrones π . Sin embargo, en los experimentos de inhibición descritos en esta sección casi no se observa hidrogenación de los compuestos nitrogenados, por lo que la adsorción que da lugar a la inhibición bien puede ser diferente de la que da lugar a la hidrogenación catalítica de estos compuestos. Aún más, tal y como Kwart [64] ha señalado, la 2,6-dimetilpiridina se hidrogena a mayores temperaturas y presiones que aquellas a las que se llevan a cabo los experimentos de inhibición; la fuerte inhibición del proceso de HDS a causa del par de electrones sp^3 libres de la 2,6-dimetilpiperidina formada es el resultado de la naturaleza flexible del anillo de este heterociclo.

II.3.3. RELACIÓN ENTRE EL FACTOR DE INHIBICIÓN Y LA BASICIDAD DEL COMPUESTO NITROGENADO NO IMPEDIDO ESTERICAMENTE.

Los estudios que se revisan en esta sección sugieren relaciones entre la basicidad del compuesto organonitrogenado no impedido estéricamente y su fuerza de inhibición de la reacción de HDS. Estas relaciones fueron estudiadas por LaVopa y Satterfield [55] para la HDS del tiofeno y por Nagai et al [57] para la hidrogenación del dibenzotiofeno a hexahidrodibenzotiofeno. LaVopa y Satterfield representaron esta inhibición mediante la ecuación II.17, cuyos parámetros se listan en la Tabla II.15.

TABLA II.15
PARÁMETROS DE ADSORCIÓN A 360 °C DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN
LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD DE HDS DE TIOFENO DETERMINADOS POR
LAVOPA Y SATTERFIELD [55]

Compuesto	K, atm^{-1}
Amoniaco	65
Anilina	95
2-Etilanilina	100
2,6-Dimetilpiridina	110
1-Metilpiridina	260
Piridina	430
1,2,3,4-Tetrahydroquinolina	465
Carbazol	510
Piperidina	590
4-Metilpiridina	690
Quinolina	990
5,6,7,8-Tetrahydroquinolina	2000
Decahidroquinolina	2000
1,8-bis(N,N-dimetilamino)naftaleno (esponja protónica)	3000

Nagai et al [57] observaron que los compuestos de nitrógeno inhiben la hidrogenación pero no la hidrogenólisis del dibenzotiofeno en experimentos llevados a cabo a 260 °C. La inhibición de la formación del hexahidrodibenzotiofeno sigue una expresión de velocidad descrita por una ecuación similar a la II.17 (el tetrahidrodibenzotiofeno permaneció virtualmente en equilibrio con el dibenzotiofeno a esta temperatura):

$$r = \frac{kP_{\text{dibenzotiofeno}}}{1 + K_N P_N} \quad (\text{II.17})$$

Donde el subíndice N denota al compuesto nitrogenado. En esta ecuación k es la constante de velocidad en ausencia de inhibidores, K es la constante de equilibrio de adsorción y P es la presión parcial del compuesto correspondiente.

Los valores de los parámetros de adsorción K_N se muestran en la Tabla II.16.

TABLA II.16
PARÁMETROS DE ADSORCIÓN A 260 °C DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN LA
ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE HIDROGENACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO A
HEXAHIDRODIBENZOTIOFENO [57]

Compuesto	K, atm^{-1}
Acridina	1.98
Quinolina	1.31
Piridina	1.07
Piperidina	0.85
Ciclohexilamina	0.77
γ -Picolina	0.63
Diciclohexilamina	0.45
Anilina	0.19

En ambos estudios, los parámetros de adsorción correlacionan pobremente con las basicidades de los compuestos nitrogenados en solución acuosa (p. ej. valores de pKa). Los parámetros de adsorción correlacionan bastante bien con las afinidades protónicas en fase gaseosa, lo cual evidentemente representa mejor las interacciones entre las bases orgánicas y la superficie del sitio catalítico a las condiciones de reacción, por lo que se ha especulado que los sitios activos de hidrogenación que son envenenados por los compuestos de nitrógeno son sitios ácidos de tipo Brønsted. Como es de esperar, los datos para las especies estéricamente impedidas no siguen este patrón.

Adicionalmente, LaVopa y Satterfield [55] coinciden con Nagai et al [57] en que la ecuación II.17 da una buena representación de la inhibición de la reacción de HDS por compuestos nitrogenados cuando el átomo de nitrógeno no se encuentra impedido estéricamente.

Utilizando la ecuación II.18, Whitehurst et al [59] calcularon constantes de adsorción relativas para la hidrogenación del naftaleno y la hidrodeshidrosulfuración del dibenzotiofeno, graficando los valores de la constante de velocidad observada contra los factores de inhibición, asignando un valor de 0 para este factor en la reacción completamente inhibida y de 1 en la no inhibida. Los factores de inhibición (Φ) de los compuestos estudiados fueron obtenidos de la recta resultante. Para obtener las constantes de adsorción relativas se le asignó a la del naftaleno en su reacción de hidrogenación el valor de 10 y a la del dibenzotiofeno en su reacción de HDS el valor de 5.

$$k_{obs} = k_{true} * \Phi, \text{ donde } \Phi = \frac{K_A C_A}{(1 + K_A C_A + K_{IH} C_{IH} + etc.)} \quad (II.18)$$

Donde los subíndices *A* e *IH* denotan al dibenzotiofeno y al compuesto inhibidor. En esta ecuación, Φ es un factor de inhibición, k_{true} es la constante de velocidad en ausencia de inhibidores, K son las constantes de equilibrio de adsorción y C las concentraciones correspondientes.

Los resultados se presentan en la Tabla II.17.

TABLA II.17
CONSTANTES DE ADSORCIÓN RELATIVAS DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN
LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD DE HIDROGENACIÓN DEL NAFTALENO Y DE
HDS DEL DIBENZOTIOFENO [59]

Compuesto	K_{HID}	K_{HDS}
Acridina	375	34
Quinolina	175	8
Tetrahydrocarbazol	113	25
1,4-Dimetilcarbazol	75	19
Indol ^a	40	8
7,8-Benzoquinolina	35	5
Pireno	33	9
o-Etilanilina	13	4
Piridina	13	0
Naftaleno ^a	10 ^b	0.1 ^c
Anilina	9	2
Fenol	6	3
Dibenzotiofeno ^a	5	5 ^b
Difenilamina	3	1

^a Compuestos utilizados en la elaboración de la recta k_{obs} vs Θ .

^b Valor de referencia asignado arbitrariamente.

^c Valor estimado de acuerdo a lo reportado en la literatura.

II.3.4. INHIBICIÓN DE LA REACCIÓN DE HDS POR COMPUESTOS NITROGENADOS NO BÁSICOS.

Los efectos inhibidores de los compuestos no básicos, indol y carbazol, no han sido tan estudiados como los de los compuestos básicos del tipo de la quinolina y la acridina, pero de la información publicada se concluye que pueden ser tan fuertes como los de éstos. En las Tablas II.15, II.17 y II.18 se observa que los parámetros de adsorción del indol y del carbazol son comparables a aquellos característicos de especies mucho más básicas, como la quinolina, la piperidina y la acridina. En la Tabla II.18 se presentan los datos obtenidos por Nagai y Kabe [53] en la inhibición de la hidrogenación del dibenzotiofeno a tetrahidrodibenzotiofeno representada por una ecuación de velocidad del tipo Langmuir-Hinshelwood de la forma de la ecuación II.17.

TABLA II.18
PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN
LA ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE HIDROGENACIÓN DEL DBT A
TETRAHIDRODIBENZOTIOFENO [53]

Compuesto	K, atm^{-1}
Acridina	690
Carbazol	650
Fenotiazina	62
Diciclohexilamina	41

Nagai y Kabe [53] atribuyen el alto valor de inhibición de la reacción de HDS del dibenzotiofeno ocasionado por la presencia de carbazol a la rápida reacción de hidrogenación de este compuesto a un derivado nitrogenado de tipo básico, aunque la identidad de este último y su cinética de formación no fue determinada. Esta hipótesis parece razonable en vista del comportamiento de este tipo de compuestos nitrogenados durante el hidrotatamiento [45].

Furimsky y Massoth [49] reportaron la inhibición de las reacciones de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno e hidrogenación del naftaleno por el indol. Estos autores encontraron que el efecto inhibidor permanecía días después de que el indol fuera removido de la carga. No se sabe a ciencia cierta cual es la causa del efecto inhibidor del indol, que puede ser atribuido a la rápida formación de indolina [31,40-44], que es un compuesto básico, o a reacciones de polimerización sobre la superficie del catalizador [65-68], que de esta manera impiden el contacto físico del compuesto azufrado con los sitios activos.

En un trabajo reciente, Whitehurst [59,60] reporta que no encontró efectos inhibitorios apreciables en la reacción de hidrodesulfuración de los compuestos de azufre presentes en mezclas GLP/ACL por parte del 3-metilindol y de los metil- y dimetil-carbazoles, principalmente 1-metilcarbazol y 1,4-dimetilcarbazol y sus mezclas. Este resultado no contradice la hipótesis anterior, puesto que se trata de compuestos nitrogenados altamente impedidos estéricamente y con pocas posibilidades de interaccionar con la superficie del catalizador, ya sea por hidrogenación o polimerización.

Finalmente, el efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados de cualquier tipo puede no estar relacionado con las propiedades básicas o no básicas específicas del compuesto de partida, ya que es lógico que a las condiciones de hidrotreamiento estos puedan reaccionar en alguna forma y dar lugar a otro tipo de compuestos potencialmente inhibidores [58].

II.3.5. INHIBICIÓN DE LA REACCIÓN DE HDS POR MEZCLAS DE COMPUESTOS NITROGENADOS.

De la poca información publicada acerca del efecto inhibitorio de mezclas de compuestos nitrogenados sobre la reacción de hidrosulfuración [54,58-60,69], la mayor parte se llevo a cabo a cargas reales [54,58-60].

Gutberlet y Bertolacini [54] plantean una ecuación interesante para la reacción de hidrosulfuración de los compuestos azufrados totales presentes en la nafta y el efecto de la adición de anilinas impedidas estéricamente.

Utilizando compuestos modelo, Ramírez de Agudelo et al [69] presentaron un estudio sobre inhibición competitiva durante las principales reacciones de hidrotreamiento (HDA, HDS y HDN), y aunque el estudio es solo con propósitos comparativos y los resultados son presentados en forma confusa, una de las conclusiones a las que llegan es que los compuestos nitrogenados no básicos inhiben más fuertemente los sitios de hidrogenación que los compuestos nitrogenados básicos, posiblemente a consecuencia de su menor velocidad de hidrogenación.

En estudios llevados a cabo sobre gasóleo ligero primario, Van Looij [58] explora el efecto de la presencia de cantidades mínimas (0-30 ppm) de la mezcla de compuestos nitrogenados presentes en esta carga. Aunque no lleva a cabo una identificación de estos compuestos y por lo tanto no le es posible desarrollar un modelo, cuantifica el efecto inhibitor de estos compuestos determinándoles un orden de reacción de 0.15 en la hidrosulfuración de los compuestos de azufre presentes y concluye que el efecto inhibitor a estas concentraciones es similar al efecto reportado en literatura para concentraciones mucho mayores.

Whitehurst [59] estudia el efecto de una mezcla de 3-metilindol, 1,4-dimetilcarbazol y acridina (300 ppm como nitrógeno) sobre la reacción de hidrosulfuración de los compuestos azufrados presentes en una carga GLP/ACL. Los resultados obtenidos solo tienen propósitos de comparación y el efecto inhibitorio que tiene esta mezcla sobre la reacción presenta un valor intermedio con relación a los de los compuestos nitrogenados puros. El autor no correlaciona sus datos con ninguna ecuación.

En un experimento similar Whitehurst [60] añade a una carga de GLP/ACL diferentes cantidades de mezclas de metil- y dimetil-carbazoles, aisladas previamente de la misma mezcla de destilados intermedios, y la somete a hidrotreamiento, encontrando que este tipo de compuestos no tiene un efecto inhibitor tan fuerte como el que presentan los compuestos básicos presentes en este mismo tipo de carga. En este trabajo tampoco se presenta ninguna correlación o modelo.

II.3.6. SUMARIO.

El estudio fundamental del efecto de los compuestos nitrogenados sobre la reacción de hidrodesulfuración que se reporta en la literatura, ha sido enfocado a los compuestos de tipo básico [48-58], y los estudios dedicados al efecto de los compuestos nitrogenados no básicos son en general bastante limitados [46,49,53,59,60]. La causa principal de esta tendencia es la creencia de que los compuestos básicos, por tener el par de electrones del nitrógeno libres, son inhibidores más fuertes. Sin embargo, Nagai y Kabe [53], Whitehurst [59] y Furismky et al [49] han encontrado que las especies no básicas incluidas en sus estudios, tienen propiedades inhibitorias comparables a las de especies fuertemente básicas. La razón de esta inusual fuerza inhibitoria de los compuestos nitrogenados no básicos puede ser la formación de especies básicas a las condiciones de reacción [31,40-45] o a reacciones de polimerización de estos compuestos sobre la superficie del catalizador [65-68]. De acuerdo con Van Looij [58], la fuerza inhibitoria de un compuesto nitrogenado puede no estar relacionada con las propiedades de basicidad del compuesto de partida, ya que a las condiciones de reacción pueden generarse otras especies potencialmente inhibitorias.

El efecto inhibitorio de los compuestos nitrogenados ha sido descrito en muchos de estos estudios utilizando ecuaciones de tipo L-H; sin embargo, el contenido de nitrógeno y azufre de las cargas utilizadas en estos estudios tiene poco parecido con el de las cargas a las unidades industriales de hidrotreatmento de diesel. LaVopa y Satterfield [55] hacen la observación de que un modelo simple L-H no representa bien el comportamiento inhibitorio de los compuestos nitrogenados a bajas concentraciones (debajo de 200 ppm como nitrógeno a 7 MPa). El intervalo de concentraciones de nitrógeno no cubierto por este modelo (0-200 ppm) representa la mayor parte de las concentraciones de interés industrial en el hidrotreatmento de diesel. Aceptando este argumento, Van Looij [58] determina un orden de la reacción de hidrodesulfuración de 0.15 con respecto a la concentración de nitrógeno básico (0-30 ppm como nitrógeno).

La información disponible sobre el efecto de mezclas de compuestos nitrogenados en el hidrotreatmento de diesel es muy limitada [54,58-60,69] y la mayor parte corresponde a estudios llevados a cabo sobre cargas reales [54,58-60] en los que no se desarrollaron modelos de inhibición debido a la imposibilidad de identificar y cuantificar todos los compuestos involucrados y de obtener una carga completamente libre de compuestos nitrogenados que sirva como referencia. Por ejemplo, Whitehurst [59,60] logró bajar el contenido de compuestos nitrogenados en la muestra de referencia hasta 7-10 ppm, pero de acuerdo con Van Looij [58] estas cantidades son suficientes para dar lugar a efectos inhibitorios. En consecuencia, se considera que este estudio debe llevarse a cabo utilizando compuestos de azufre y de nitrógeno puros a fin de obtener los parámetros cinéticos necesarios para el desarrollo de un modelo. El dibenzotiofeno, por su baja reactividad [11], resulta un compuesto azufrado adecuado para ser usado como modelo en este tipo de experimentos.

DESARROLLO DEL TEMA

III. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LAS CARGAS A HIDROTRATAMIENTO DE DIESEL.

III.1. ANTECEDENTES.

Como en cualquier proceso industrial, durante la fabricación de combustibles es necesario realizar un análisis físico y químico. Este análisis es útil principalmente porque: 1) permite conocer la composición de la carga y de esta forma poder pronosticar su comportamiento durante el proceso y 2) sirve como comparación para saber si el producto resultante cumple las especificaciones de calidad. En el siguiente capítulo se presenta la caracterización de las cargas comúnmente empleadas en la producción del diesel, gasóleo ligero primario (GLP) y aceite cíclico ligero (ACL), así como el comportamiento de estos parámetros a lo largo de la curva de destilación.

A continuación se presenta un breve resumen de las pruebas que se llevan a cabo.

III.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y COMPOSICIÓN DEL GLP Y ACL Y DE SUS FRACCIONES.

A. PROPIEDADES FÍSICAS.

La determinación de las propiedades físicas de las cargas a hidrotratamiento es un procedimiento de rutina durante el control de calidad y se lleva a cabo siguiendo las normas ASTM disponibles para este propósito. Entre las propiedades físicas se encuentran la densidad relativa, la densidad API, el índice de cetano y las temperaturas de inflamación, escurrimiento y anilina.

A.1. DENSIDAD RELATIVA Y API.

Ambas propiedades son utilizadas para medir la densidad de la muestra. La relación entre ambas escalas se define por la siguiente ecuación:

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{\text{Dens. Rel. (15.6/15.6 } ^\circ\text{C)}} - 131.5 \quad (\text{III.1})$$

A.2. ÍNDICE DE CETANO.

El índice de cetano es el equivalente al número de octano usado en los motores a gasolina y es la medida de la tendencia a la ignición en el motor a diesel. Esta escala está basada en las características de ignición de dos hidrocarburos, el cetano y el heptametilnonano. El cetano

presenta un período corto para la ignición y se le asigna un número arbitrario de 100, mientras el heptametilnonano tiene un período largo y se le asigna un número de 15. El índice de cetano esta relacionado con la composición química del combustible y en general a mayor contenido de compuestos de tipo parafínico, mayor índice de cetano y por lo tanto mejor calidad como combustible diesel [1]. Un valor superior a 48 en este índice es necesario para cumplir con las normas nacionales (y la mayor parte de las internacionales) para este combustible [2].

A.3. TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN, ESCURRIMIENTO Y ANILINA.

La temperatura de inflamación es aquella a la cual el producto debe ser calentado bajo condiciones específicas del método ASTM, para dar lugar a la formación de suficiente vapor que al ser mezclado con aire pueda encenderse momentáneamente por efecto de una flama [1].

La temperatura de escurrimiento de un combustible, es la menor temperatura a la cual un producto escurre o fluye bajo condiciones específicas de la norma cuando es sometida a un enfriamiento paulatino [1]. Esta propiedad es importante en regiones o países en donde el clima es muy frío.

La temperatura de anilina es aquella a la cual, dos partes exactas de dos líquidos (anilina y producto petrolífero) son completamente miscibles. Aunque es un índice arbitrario es de valor considerable en la caracterización de productos del petróleo y generalmente, a menor temperatura de anilina, mayor contenido de compuestos monoaromáticos [1].

B. PROPIEDADES QUÍMICAS.

Para propósitos de control de calidad, generalmente el conocimiento del contenido total de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos es suficiente y se obtienen empleando las normas correspondientes. Sin embargo, cuando se trata de llevar a cabo una investigación mas a fondo, se hace necesario conocer la composición exacta del tipo de compuestos presentes.

B.1. AZUFRE.

La distribución del contenido de azufre a lo largo de la curva de destilación del GLP y del ACL (180 - 400 °C aproximadamente) esta ampliamente documentada [3-6]. En el trabajo presentado por Shih [4] se presentan las distribuciones típicas que se observan en ambas cargas.

B.2. NITRÓGENO.

La distribución de contenido de nitrógeno en el GLP a lo largo de su curva de destilación, similar a la reportada por Shih [4] para el azufre, no se encuentra documentada hasta el momento. Existen algunos estudios publicados sobre la distribución de compuestos nitrogenados en el ACL [32,72,83].

C. COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Para conocer la composición química del GLP y el ACL se empleó una modificación del método IP-391/90. Nero y colaboradores [70] obtuvieron la composición química del diesel utilizando un método similar.

III.1.2 IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS PRESENTES EN EL GLP Y EN EL ACL.

A diferencia de los compuestos de azufre, cuya identificación y distribución a lo largo de la curva de ebullición del GLP y del ACL está ampliamente reportada [3-6], no se ha reportado en la literatura un estudio de identificación equivalente para los compuestos nitrogenados en el GLP. En el caso del azufre, se sabe que debajo de aproximadamente 320 °C se encuentran los compuestos de tipo benzotiofénico, mientras que los compuestos de tipo dibenzotiofénico se encuentran arriba de este punto. Se sabe también que los dimetilderivados del dibenzotiofeno son los compuestos más difíciles de remover durante el proceso de hidrotratamiento y que estos se encuentran principalmente en el intervalo entre los 325-350 °C [3-6]. Este tipo de información resulta de gran utilidad, sobre todo cuando es necesario procesar mezclas de estas cargas para obtener combustible diesel de alta calidad. No se dispone de una información similar para los compuestos nitrogenados. A continuación se presenta la información bibliográfica que se ha publicado al respecto.

Existe una gran cantidad de trabajos sobre la identificación de compuestos nitrogenados en diferentes tipos de combustibles fósiles [32,60,71-83]. Entre los estudios revisados se encontró la caracterización de los compuestos nitrogenados presentes en destilados del petróleo [70,74-76], nafta de aceite de pizarra [73], gasóleos de coquizadora [77,78], aceite cíclico ligero [32,72], gasóleo ligero primario [32], nafta sintética [81] y cargas de gasolina y diesel (mezclas GLP/ACL) a hidrotratamiento [60,82,83].

Con excepción del método desarrollado por Chawla [83], quien analiza la muestra directamente, todas las técnicas para la identificación de compuestos nitrogenados en diesel emplean métodos de separación cromatográfica que aprovechan las propiedades ácido-básicas de los diferentes compuestos involucrados para obtener fracciones concentradas en compuestos nitrogenados [32,60,71-82]. La identificación se lleva a cabo generalmente utilizando cromatografía de gases con detectores selectivos para nitrógeno, cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM), infrarrojo (IR) o resonancia magnética nuclear (RMN).

Este trabajo está enfocado principalmente a la caracterización de los compuestos nitrogenados presentes en las fracciones generalmente usadas para la producción de diesel, que son el gasóleo ligero primario y el aceite cíclico ligero, por lo que se discutirá únicamente la información relacionada con ellos.

Snyder [71], después de una laboriosa etapa de separación cromatográfica, deduce por medio de IR, RMN y EM que en la fracción correspondiente al diesel (300-370 °C) se encuentran compuestos derivados del indol, la quinolina, el carbazol y la benzoquinolina, sin especificar de cual tipo.

Los compuestos nitrogenados básicos y no básicos fueron extraídos selectivamente a partir de diferentes muestras de ACL por Dorbon y Bernasconi [72] y fueron identificados mediante cromatografía de gases con detector selectivo de nitrógeno (CG-DNP) y CG-EM. Los compuestos básicos identificados fueron anilina y sus C₁- a C₄- alquil derivados. Los compuestos no básicos presentes son indol, C₁- a C₄- alquilindoles, carbazol y C₁- a C₃- alquilcarbazoles. La distribución de los compuestos nitrogenados en las cuatro muestras que fueron analizadas fue muy similar.

Mediante un método de extracción ácida y separación en columna cromatográfica empleando alúmina, Mao et al [82] analiza diesel por medio de cromatografía líquida-espectrometría de masas (CL-EM), identificando en la fracción básica C₁- a C₄- alquil-benzoquinolinas principalmente y en la fracción neutra C₁- a C₃-alquilcarbazoles. Por alguna razón, relacionada tal vez con el método de separación o de identificación, no se identificaron los derivados del indol y de la quinolina que

supuestamente deberían de encontrarse en esa fracción. Es posible también que debido a las características del crudo del que proviene el diesel, este tipo de compuestos se encontrase en tan baja proporción que pasó inadvertido.

Utilizando un mínimo de preparación previa y un detector específico para nitrógeno (detector de quimiluminiscencia, DNC), Chawla [83] proporciona los parámetros para la caracterización cuantitativa (tiempo de retención, factor de respuesta) de los compuestos nitrogenados presentes en la gasolina y en el diesel, ilustrando su método con la caracterización de una muestra de nafta y una de ACL. No se presenta la distribución de los compuestos nitrogenados en el GLP.

Utilizando disolventes de menor a mayor polaridad, Whitehurst [60] separó en fracciones los compuestos nitrogenados retenidos en una columna cromatográfica de sílica gel, previamente saturada mediante la repetida percolación de mezclas de GLP/ACL (75 %/25 % vol). La identificación de las fracciones se llevó a cabo mediante cromatografía de gases de alta eficiencia con detector de emisión atómica (SPE-GC/DEA). Básicamente se identificaron isómeros del metil-carbazol (1- y 4-metilcarbazol) y del dimetil-carbazol (1,4-, 2,4-, 3,4-, 4,6-, 4,7-, 4,8- y 4,9-dimetilcarbazol), los cuales se clasificaron en carbazoles impedidos y no impedidos estéricamente.

En un trabajo reciente, Shin y colaboradores [32] identifican los compuestos nitrogenados presentes en diferentes muestras de ACL y GLP mediante cromatografía de gases con detector de emisión atómica (GC/DEA) y espectrometría de masas (EM). Para evitar que los compuestos nitrogenados básicos se superpongan sobre los compuestos nitrogenados no básicos y se dificulte el análisis, se lleva a cabo una extracción previa de los primeros mediante una solución de ácido sulfúrico. Estos autores hacen patente la importancia del intervalo de destilación para la presencia de ciertas familias de compuestos nitrogenados. En la fracción 108-343°C de los aceites cíclicos estudiados encontraron anilina, C₁- a C₂-alquilanilinas, quinolina en muy baja proporción, indol y C₁- a C₃-alquilindoles. En un ACL de mayor intervalo de ebullición (no especificado) identificaron carbazol y C₁- a C₃-alquilcarbazoles. En el estudio de un GLP identificaron una proporción mucho mayor de compuestos básicos (C₃- a C₅-alquilquinolinas y C₁- a C₂-benzoquinolinas), pero no reportaron la presencia de compuestos no básicos, del tipo de los alquil-indoles y alquil-carbazoles.

A diferencia del ACL, para el cual la distribución de los compuestos nitrogenados se presenta en los trabajos de Dorbon y Bernasconi [72] y Shin [32], para el GLP la información es limitada e incompleta. Aunque la evidencia muestra que entre los compuestos nitrogenados presentes en este destilado (dado su contenido de nitrógeno total y básico) deben encontrarse los derivados de las quinolinas, indoles, benzoquinolinas, carbazoles y acridinas, ni Mao [82] ni Shin [32] reportan la presencia de algunos de estos compuestos y sus cromatogramas frecuentemente son incompletos. Y aunque Chawla [83] hace referencia a la identificación de los compuestos nitrogenados de las cargas a diesel, no hace mención en el cuerpo del artículo de este destilado y los cromatogramas que presenta se refieren a la nafta y al ACL. Es obvio que debido a la dificultad que conlleva identificar estos compuestos en una fracción cuyo contenido de compuestos nitrogenados es frecuentemente más bajo que el del ACL y cuya distribución es mucho más compleja, el GLP ha sido eludido sistemáticamente por todos estos autores.

III.1.3. OBJETIVO.

El objetivo principal de esta parte del trabajo fue el de emplear una modificación a la técnica de separación desarrollada por Dorbon y Bernasconi [72] para aislar los compuestos nitrogenados básicos y no básicos a partir de muestras de gasóleo ligero primario y de aceite cíclico ligero provenientes del Sistema de Refinerías de PEMEX e identificarlos mediante cromatografía de gases- espectrometría de masas (CG-EM). Adicionalmente, se obtuvo la caracterización completa de los cortes obtenidos del fraccionamiento del GLP (amplitud 20 °C) y del ACL (amplitud 25 °C), incluyendo su contenido de nitrógeno total y básico, respectivamente. Los resultados obtenidos permiten identificar y determinar el contenido de compuestos nitrogenados en función de la temperatura de ebullición en estos destilados, así como la proporción relativa de compuestos básicos y no básicos. Esta información es necesaria para la selección de los compuestos modelo a emplear en los estudios cinéticos y para el estudio del efecto inhibitorio de las mezclas de compuestos nitrogenados en la hidrosulfuración del diesel. Dado que la distribución de compuestos de azufre y aromáticos en el GLP y en el ACL esta documentada [3-6,70], en este trabajo se presenta esta distribución como referencia así como la composición química de ambos destilados a lo largo de su curva de destilación.

III.2. PARTE EXPERIMENTAL.

III.2.1. CARACTERIZACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DE LOS DESTILADOS INTERMEDIOS.

Las propiedades del gasóleo ligero primario (GLP) y del aceite cíclico ligero (ACL) provenientes de la Refinería de Tula, Hgo. del Sistema de Refinerías de PEMEX se obtuvieron empleando las técnicas ASTM que se indican en la Tabla III. 1.

TABLA III.1
PROCEDIMIENTOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS DESTILADOS INTERMEDIOS USADOS EN ESTE ESTUDIO

	PROCEDIMIENTO
A. PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad, g/ml	ASTM D-1298
Densidad, ° API	ASTM D-287
Índice de Cetano	ASTM D-976
Temperatura de inflamación, °C	ASTM D-92
Temperatura de escurrimiento, °C	ASTM D-97
Temperatura de anilina, °C	ASTM D-611
B. PROPIEDADES QUÍMICAS	
Azufre total, % peso	ASTM D-4294
Nitrógeno total, ppm	ASTM D-4629
Nitrógeno básico, ppm	UOP-313
C. COMPOSICIÓN QUÍMICA	
Composición química por HPLC, % peso	IP-391/90

El fraccionamiento del GLP y del ACL se hizo en un equipo Older Shaw siguiendo la técnica ASTM-2892.

III.2.2. TÉCNICA DE EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS.

Para la separación de los compuestos básicos se empleó una modificación del método descrito por Dorbon y Bernasconi [72]. En la elección de este método en particular se consideraron entre otros detalles las dificultades técnicas de la separación cromatográfica, sin embargo la decisión final fue tomada con base en la disponibilidad de equipo en ese momento. En las Figuras III.1 y III.2 se presentan los esquemas de separación de los compuestos nitrogenados básicos y no básicos. Una vez logrado su aislamiento se procede a su identificación mediante cromatografía de gases con detector de flama alcalina (CG/DFA) y cromatografía de gases – espectrometría de masas (CG/EM).

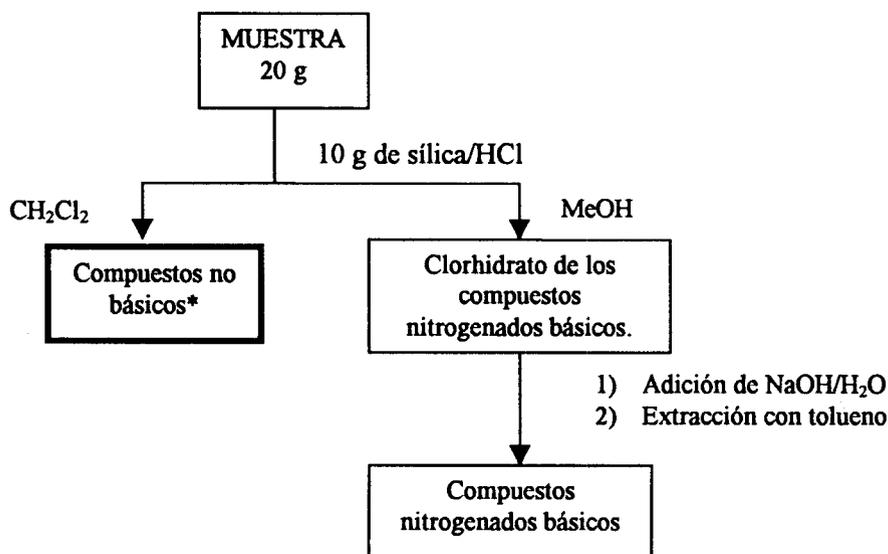
Como se puede ver en la Figura III.1 la separación de los compuestos nitrogenados básicos de las muestras a estudiar se logra por medio de la retención de estos compuestos mediante la formación de la sal cuaternaria de amonio por reacción con el soporte ácido (sílica gel modificada con ácido clorhídrico).

La fracción no básica obtenida se sometió al proceso de separación descrito en la Figura III. 2. El principio de la separación se basa en la diferencia de afinidad con la alúmina de los compuestos nitrogenados no básicos y los compuestos aromáticos no nitrogenados presentes en la mezcla.

Para caracterizar las muestras se utilizó un cromatógrafo de gases Tremetrics modelo 9000 acoplado a un detector de flama alcalina (DFA) y a un detector de ionización de flama (DIF). El sistema de columnas empleado fue el siguiente: una columna capilar de 25 m x 0.205 x 0.33 μm recubierta con una fase no polar de metilsilicona (DB-5, J & W), conectada a una pre-columna de 30 m x 0.25 mm x 0.25 μm recubierta con una fase no polar de metilsilicona (DB-1, J & W).

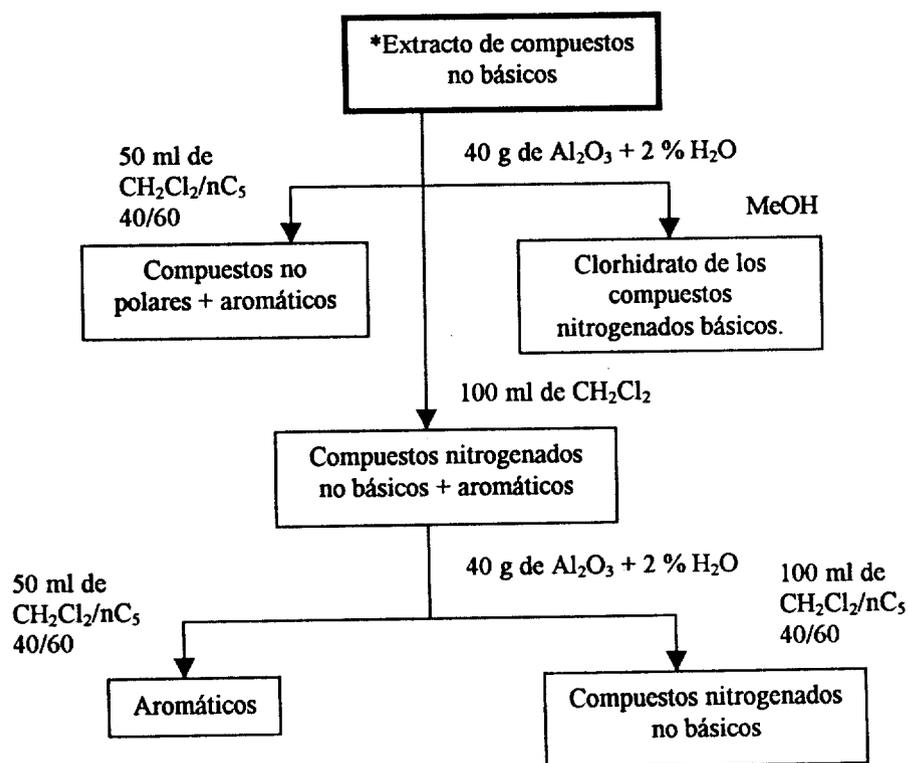
La identificación de los compuestos nitrogenados básicos y no básicos se llevó a cabo mediante un equipo CG-EM utilizando un sistema de columnas similar al descrito en el párrafo anterior. El cromatógrafo de gases se acopló a un espectrómetro de masas JEOL-JMS-AX-505 WA. Los espectros de masas se obtuvieron siguiendo la técnica de impacto electrónico a 70 eV, temperatura de ionización de la fuente de 240 $^{\circ}\text{C}$, voltaje de aceleración 3kV y corriente de ionización de 100 μA . Los compuestos nitrogenados fueron identificados mediante comparación con estándares y con espectros de la NIST Library of Mass Spectral Data.

FIGURA III. 1.
ESQUEMA DE SEPARACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS BÁSICOS



* Fracción empleada en el siguiente esquema.

FIGURA III. 2.
ESQUEMA DE SEPARACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS NO BÁSICOS



* Fracción proveniente del esquema anterior.

III.3. RESULTADOS.

III.3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y COMPOSICIÓN DEL GLP Y ACL Y DE SUS FRACCIONES.

La caracterización física y química del gasóleo ligero primario, del aceite cíclico ligero y de las fracciones resultado de la destilación se presentan en las Tablas III.2 y III.3.

A. PROPIEDADES FÍSICAS.

Entre las propiedades físicas se encuentran la densidad, la densidad API, el índice de cetano y las temperaturas de inflamación, escurrimiento y anilina. En algunos casos, con el propósito de comparar las propiedades físicas de las fracciones de destilación del GLP y del ACL, se graficaron estas contra la temperatura de ebullición promedio de la fracción.

Las muestras de ACL y sus fracciones, por contener una alta proporción de compuestos de tipo aromático y polar, muchas veces no pudieron ser analizadas por encontrarse fuera de los estándares de la norma. En esos casos se pretende efectuar las comparaciones con los datos disponibles.

A.1. DENSIDAD.

Como puede verse de las Tablas III.2 y III.3, el ACL es más denso que el GLP.

Para las fracciones de la destilación de ambas cargas se encontró que en general, la densidad se incrementa conforme se incrementa la temperatura de ebullición, mientras que la densidad API (Figura III. 3) se reduce en el mismo sentido.

FIGURA III.3
DENSIDAD API VS. TEMPERATURA DE EBULLICIÓN EN EL GLP Y ACL

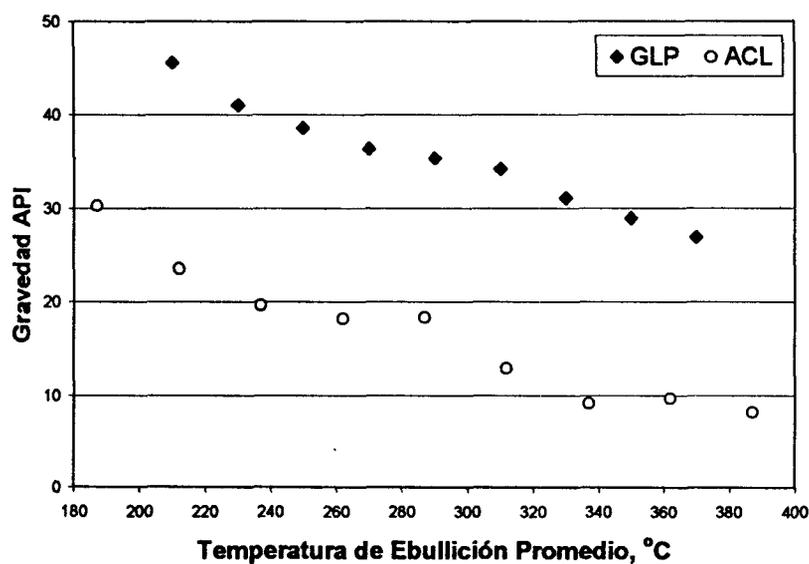


TABLA III.2
CARACTERÍSTICAS DEL GASÓLEO LIGERO PRIMARIO Y DE SUS FRACCIONES

PROPIEDAD	INTERVALO DE TEMPERATURA DE EBULLICIÓN, °C										
	CARGA	TIE-220	221-240	241-260	261-280	281-300	301-320	321-340	341-360	361-TFE	
Fracción, % vol.	100	5	6	12	17	16	14	10	10	10	
Densidad, g/ml	0.8510	0.7962	0.8173	0.8290	0.8400	0.8451	0.8511	0.8672	0.8792	0.8903	
Densidad, ° API	34.21	45.53	40.99	38.57	36.35	35.36	34.19	31.12	28.91	26.92	
Índice de cetano	50	42	47	48	49	51	52	49	47	N.D.	
T. inflamación, °C	111	55	93	115	128	147	152	163	172	N.D.	
T. escurrimiento, °C	-6	<-42	-36	-21	-18	-9	0	6	12	N.D.	
T. anilina, °C	70.4	55.8	62.8	63.6	65.8	69.6	75	74	75.6	N.D.	
Azufre total, %p	1.18	0.2472	0.4048	0.7093	1.0511	1.0875	1.1121	1.4517	1.7374	1.6524	
Nitrógeno total, ppm	380	10	12	21	60	167	399	527	1035	1142	
Nitrógeno básico, ppm	89	2	3	10	40	75	85	102	153	285	
Composición química,											
%p											
Saturados	66.86	77.07	75.40	69.74	67.61	68.65	70.00	65.90	61.19	57.68	
Monoaromáticos	16.08	21.49	18.42	17.29	17.39	17.02	15.97	15.79	15.60	16.10	
Diaromáticos	9.71	1.44	6.18	12.97	14.90	13.36	10.78	10.11	9.74	8.41	
Poliaromáticos	4.88	0	0	0	0.10	0.63	2.91	6.17	8.48	9.73	
Aromáticos totales	30.67	22.93	24.6	30.26	32.39	31.01	29.66	32.07	33.82	34.24	
Polares	2.47	0	0	0	0	0.34	0.34	2.03	4.99	8.08	

N.D. No determinado por estar fuera de los estándares de la norma.

TABLA III.3
CARACTERÍSTICAS DEL ACEITE CICLICO LIGERO Y DE SUS FRACCIONES

PROPIEDAD	INTERVALO DE TEMPERATURA DE EBULLICIÓN, °C														
	CARGA	TIE-200	201-225	226-250	251-275	276-300	301-325	326-350	351-375	376-400	401-TFE				
Fracción, % vol.	100	2.5	5.5	13	16	15	14	12	9	7	6				
Densidad, g/ml	0.8510	0.7962	0.8173	0.8290	0.8400	0.8451	0.8511	0.8672	0.8792	0.8903	N.D.				
Densidad, ° API	N.D.	30.25	23.53	19.58	18.14	18.27	12.90	9.10	9.63	8.17	N.D.				
Índice de cetano	N.D.	N.D.	23	24	27	30	25.1	24	N.D.	N.D.	N.D.				
T. inflamación, °C	N.D.	N.D.	103	129	130	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.				
T. escurrimiento, °C	N.D.	<-42	<-42	-30	-24	-15	+3	+12	+21	+24	N.D.				
T. anilina, °C	N.D.	10	17	12	13	29.5	34.7	32.3	49.4	N.D.	N.D.				
Azufre total, %p	3.10	1.01	1.25	3.66	3.59	2.49	3.10	4.54	2.5	2.40	2.30				
Nitrógeno total, ppm	774	50	85	127	250	261	264	1106	2317	2387	2390				
Nitrógeno básico, ppm	55	20	51	33	29	25	27	31	48	72	300				
Composición Química,															
% p															
Saturados	32.28	24.06	23.65	22.2	23.5	25.74	31.71	38.27	41.39	42.97	39				
Monoaromáticos	17.59	72.28	55.83	34.74	23.97	16.10	12.39	9.02	6.11	5.12	3.0				
Diaromáticos	33.28	2.85	19.56	41.87	50.46	53.23	47.15	31.20	19.00	8.41	5.0				
Poliaromáticos	6.84	0	0	0	0	2.60	4.68	10.76	12.46	12.66	13.0				
Aromáticos totales	57.71	75.13	75.39	76.61	74.43	71.93	64.22	50.98	37.57	26.19	21.0				
Polares	10.01	0.81	0.96	1.19	2.07	2.33	4.07	10.75	21.04	30.84	40.0				
N.D. No determinado por estar fuera de los estándares de la norma.															

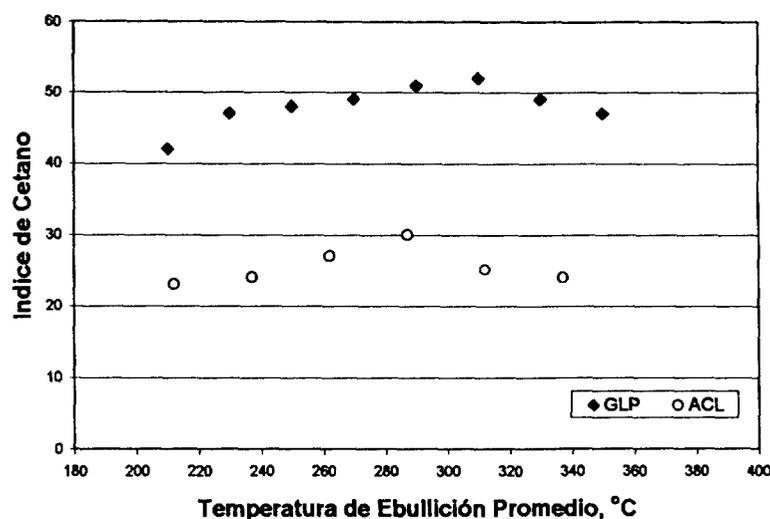
EFFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS CARACTERÍSTICOS DEL DIESEL EN LA VELOCIDAD DE HDS DEL DBT.

A.2. ÍNDICE DE CETANO.

De las cargas (Tablas III.2 y III.3) cabe destacar un valor de 50 en el índice de cetano para el GLP. En el caso del ACL estas característica no pudo medirse ya que se encontraba fuera de los estándares de la norma.

En el índice de cetano se observa un incremento conforme aumenta la temperatura de ebullición (Figura III.4), con un máximo en la fracción 301-320 °C para el GLP y en 276-300 °C para el ACL, aunque en este caso el valor de 30 aún es un valor muy bajo. Algunas de las fracciones no pudieron analizarse debido a que no cumplían los estándares de esta norma.

FIGURA III.4
ÍNDICE DE CETANO VS TEMPERATURA DE EBULLICIÓN EN EL GLP Y ACL



A.3. TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN, ESCURRIMIENTO Y ANILINA.

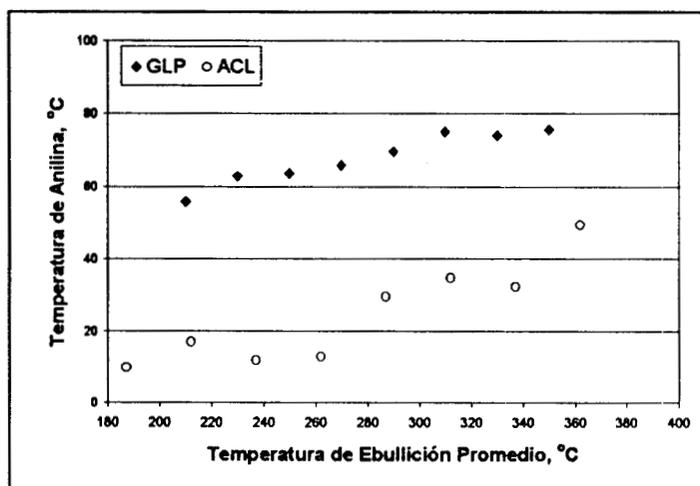
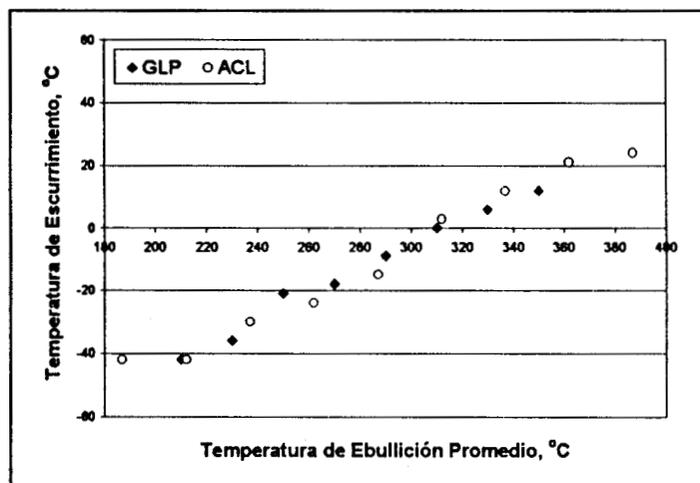
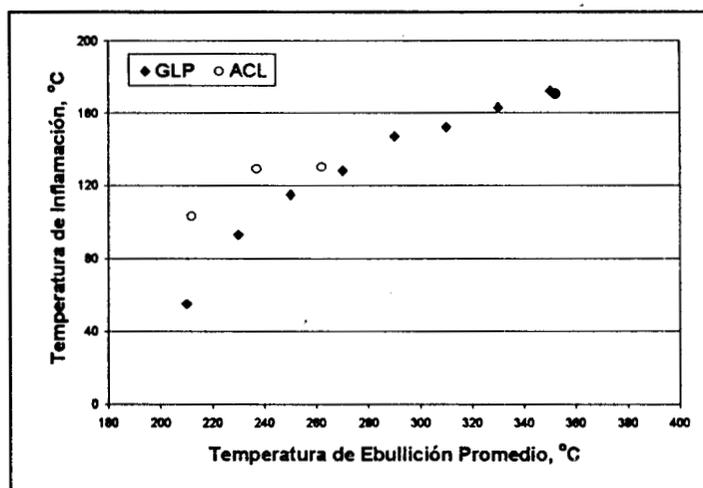
Las temperaturas de inflamación, escurrimiento y anilina no pudieron ser analizadas para la carga completa de ACL por encontrarse fuera de los estándares de la norma, por lo que las comparaciones deberán hacerse sobre las fracciones (Figura III.5).

De las fracciones destiladas del GLP y del ACL que pudieron ser analizadas se puede observar que la temperatura de inflamación se incrementa conforme aumenta la temperatura de ebullición y que esta es ligeramente más alta en las fracciones del ACL que en las del GLP.

Las temperaturas de escurrimiento se incrementan conforme aumenta la temperatura de ebullición y son similares para ambas cargas a temperaturas de ebullición equivalentes.

De las fracciones destiladas del GLP y del ACL se puede observar que la temperatura de anilina se incrementa conforme aumenta la temperatura de ebullición lo que indica que el contenido de compuestos de tipo monoaromático disminuye en ambos destilados conforme se incrementa la temperatura de ebullición.

FIGURA III.5
TEMPERATURAS DE INFLAMACIÓN, ESCURRIMIENTO Y ANILINA VS.
TEMPERATURA DE EBULLICIÓN EN EL GLP Y ACL



B. PROPIEDADES QUÍMICAS.

Como se puede observar en las Tablas III.2 y III.3, el aceite cíclico ligero, por ser un producto resultado del craqueo catalítico de fracciones pesadas del petróleo, tiene un contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos más alto que el gasóleo ligero primario. A continuación se discuten los puntos más relevantes de estos análisis.

B.1. CONTENIDO DE AZUFRE.

De acuerdo con estos resultados, el contenido de azufre del ACL es mucho mayor que el del GLP (3.10 contra 1.18 % peso, Tablas III.2 y III.3). El contenido de azufre de las fracciones de la destilación del GLP y del ACL se presenta en las Figuras III.6 y III.7 y puede observarse que muestra las distribuciones típicas que ya han sido descritas en la literatura [3-6]. En el caso del GLP el contenido de azufre se va incrementando paulatinamente hasta presentar un máximo en la fracción 341-360 °C. El ACL presentó el característico comportamiento bimodal con puntos de concentración máxima en las fracciones 226 a 275 °C y 326-350 °C.

Si se considera que los compuestos de tipo benzotiofénico aparecen antes de los 320 °C y los compuestos de tipo dibenzotiofénico después de este punto, ambas cargas presentan una composición aproximada de 60 % de compuestos de tipo benzotiofénico contra 40 % de compuestos de tipo dibenzotiofénico [3-6].

FIGURA III.6
DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS FRACCIONES DE LA DESTILACION DEL GLP

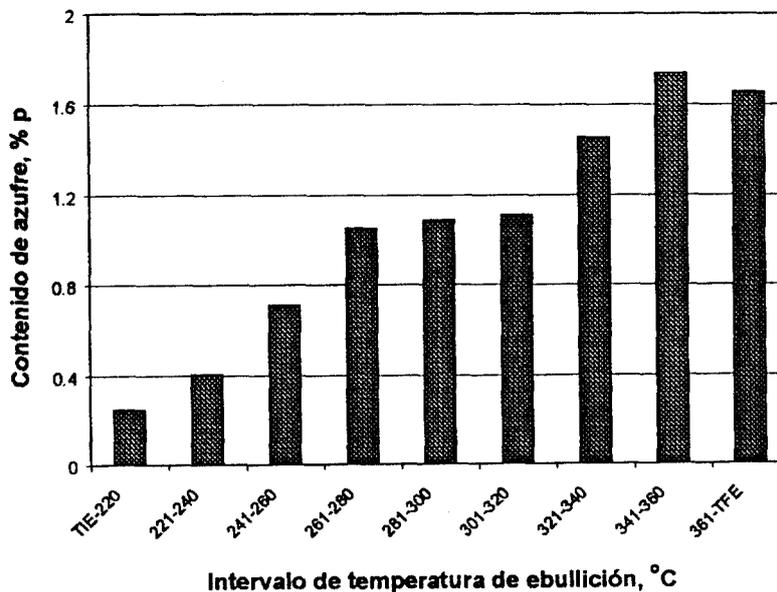
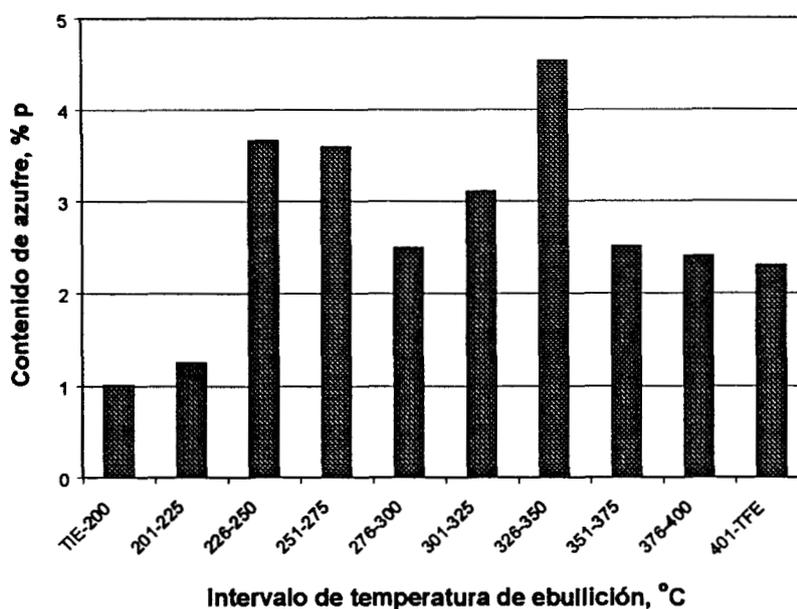


FIGURA III.7
DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE AZUFRE EN LAS FRACCIONES DE LA DESTILACION DEL ACL



B.2. NITRÓGENO.

El contenido de nitrógeno total es mucho más alto en el ACL que en el GLP (774 contra 380 ppmp); sin embargo, el contenido de nitrógeno básico es menor (55 contra 89 ppmp) (Tablas III.2 y III.3). Esto quiere decir que el ACL contribuye con nitrógeno de tipo no básico en mayor proporción que el GLP.

En las Figuras III.8 y III.9 se muestran las distribuciones del contenido de nitrógeno total, nitrógeno básico y nitrógeno no básico en función de la temperatura de ebullición para el GLP y para el ACL, respectivamente. En la primera figura se aprecia que los compuestos nitrogenados de tipo básico forman parte importante del contenido de nitrógeno total en el GLP. No obstante, para el ACL, la participación del nitrógeno básico es muy baja, como se observa en la segunda figura. En el caso del GLP el contenido total de nitrógeno se va incrementando paulatinamente a lo largo de la curva de destilación en forma similar al comportamiento de los compuestos azufrados para esta misma carga. En el ACL por otro lado, el contenido de nitrógeno antes de la fracción 300-325 °C es muy bajo (250 ppmp) en comparación con el que se presenta después de esta fracción, en donde las concentraciones encontradas son superiores a las 1000 ppmp. En una analogía con los compuestos de azufre [3-6] y con lo reportado por Snyder [71], es posible considerar que en las regiones de bajo punto de ebullición (<320 °C) se encuentran los compuestos nitrogenados de bajo peso molecular como son los derivados del indol y de la quinolina, y en las regiones de alto punto de ebullición los derivados del carbazol.

FIGURA III.8
DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE NITRÓGENO BÁSICO Y NO BÁSICO
EN LAS FRACCIONES DE LA DESTILACION DEL GLP

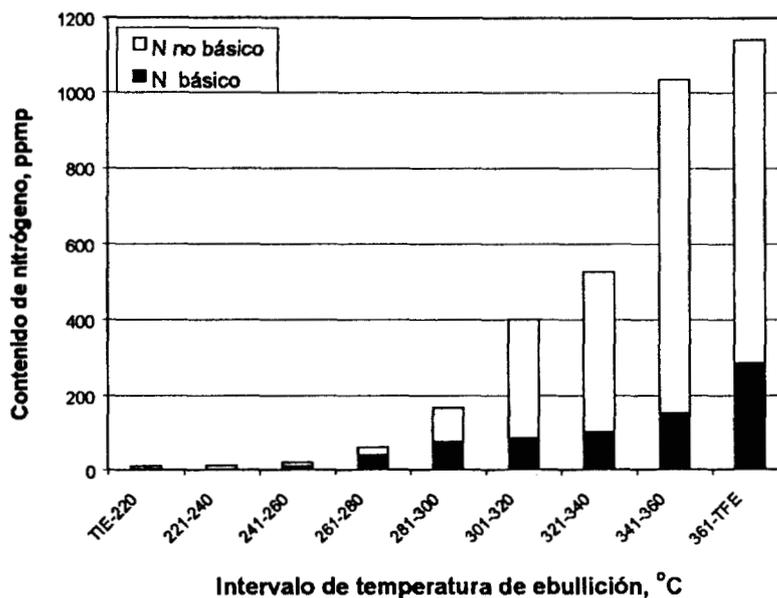
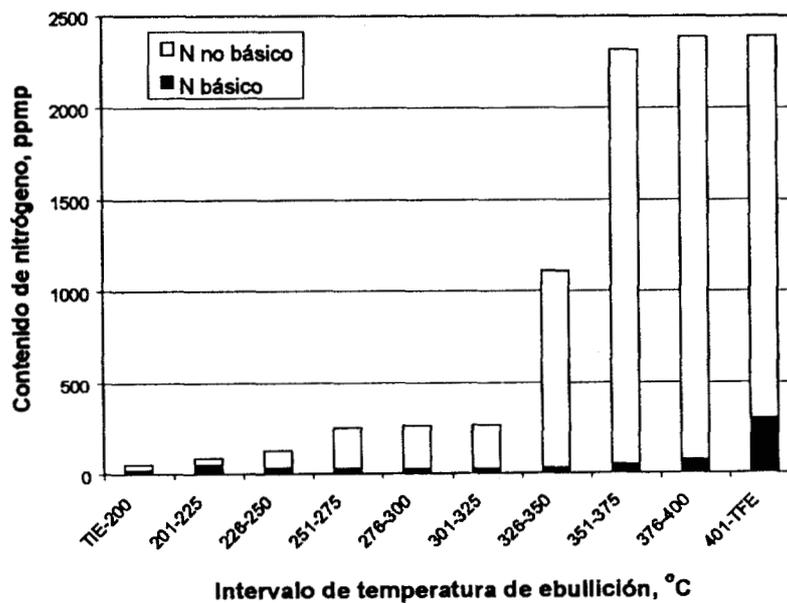


FIGURA III.9
DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO DE NITRÓGENO BÁSICO Y NO BÁSICO
EN LAS FRACCIONES DE LA DESTILACION DEL ACL



C. COMPOSICIÓN QUÍMICA.

El contenido de aromáticos totales es mucho más alto en el ACL que en el GLP (67.72 contra 33.14 % p). El orden de contenido de tipos de compuestos que presenta el GLP, de mayor a menor proporción, es de saturados >> monoaromáticos > diaromáticos > poliaromáticos > polares, distribución que coincide con la reportada por Nero et al [70]. Para el ACL el orden es el siguiente: saturados = diaromáticos > monoaromáticos > polares > poliaromáticos.

En las Figuras III.10 y III.11 se muestra la distribución por tipo de compuestos en las diferentes fracciones de la destilación del GLP y del ACL. Como se puede apreciar en estas figuras, el GLP está constituido por compuestos saturados principalmente; sin embargo, conforme se incrementa la temperatura de ebullición, el contenido de aromáticos totales tiende a aumentar. El contenido de compuestos monoaromáticos se mantiene aproximadamente constante a lo largo de la curva de destilación. A partir de la fracción 300-320 °C la contribución de los compuestos poliaromáticos y polares empieza a ser más importante.

El ACL está constituido principalmente por compuestos de tipo aromático, aunque su contenido tiende a disminuir conforme se incrementa la temperatura de ebullición, como resultado del descenso en el contenido de monoaromáticos principalmente. Los compuestos de tipo diaromático alcanzan un máximo en la fracción 276-300 °C. Los compuestos poliaromáticos aparecen a partir de la misma fracción. Por ser el ACL un producto resultado del craqueo catalítico de fracciones muy pesadas, el contenido de compuestos polares es muy importante.

FIGURA III.10
DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS EN LAS FRACCIONES DE LA DESTILACIÓN DEL GLP

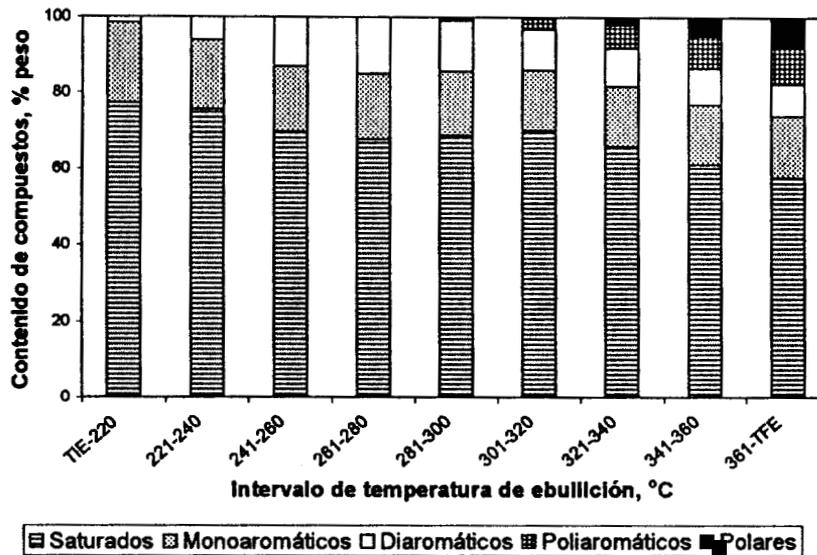
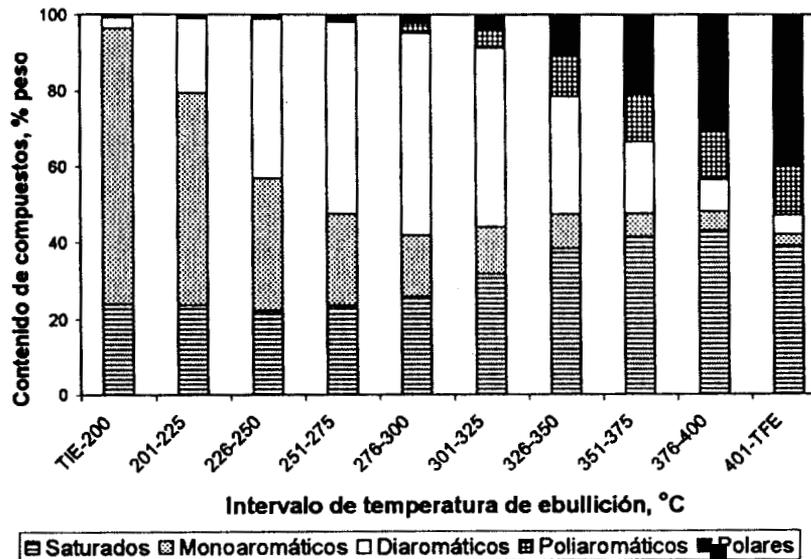


FIGURA III.11
DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS EN LAS FRACCIONES DE LA DESTILACIÓN DEL ACL



III.3.2. COMPUESTOS NITROGENADOS PRESENTES EN EL GLP Y EN EL ACL.

A. COMPUESTOS NITROGENADOS BÁSICOS.

El esquema de separación para la extracción de los compuestos nitrogenados básicos de las muestras a estudiar consiste en la retención de estos compuestos mediante la formación de la sal cuaternaria de amonio por reacción con el soporte ácido (silica gel modificada con ácido clorhídrico) (Figura III.1).

Todas las muestras del extracto básico resultaron contaminadas con compuestos nitrogenados no básicos, derivados del indol. Estos compuestos, considerados generalmente como no básicos (el pKa del indol es de -3.6), parecen tener una alta afinidad por el soporte ácido [65-68]. Para promover su elución fueron añadidas cantidades adicionales de cloruro de metileno sin buenos resultados. Sin embargo, en vista de que estas mezclas fueron analizadas sin problemas mediante CG/EM se decidió trabajar sin intentar otra separación.

En la Figura III.12 se presenta el cromatograma de iones totales del extracto básico para el GLP. Los compuestos nitrogenados básicos que se encuentran en el GLP son del tipo de las C₂- a C₅-alquil quinolinas. Asimismo se observa que algunos de los compuestos no básicos existentes en el GLP son del tipo de los C₁- a C₄-alquil indoles.

En el caso del ACL (Figura III.13) no se encuentran señales importantes para los compuestos nitrogenados básicos, del tipo de las quinolinas. Como ya se comentó en un párrafo anterior, los derivados del indol se adsorben muy fuertemente en la sílice, por lo que fueron identificados dentro de esta fracción, aun cuando se trata de compuestos nitrogenados de tipo no básico. Puede observarse en esta figura que los compuestos nitrogenados no básicos presentes en esta fracción del ACL son del mismo tipo que los encontrados en el GLP (C₁- a C₄-alquil indoles).

Una separación similar realizada sobre la fracción TIE-200 °C de la destilación TBP para el ACL permitió detectar derivados de la anilina (Figura III.14), tal y como reportan Dorbon y Bernasconi [72]. Los principales compuestos nitrogenados básicos que se detectaron en el ACL por lo tanto son C₂- a C₄-alquil anilinas, en muy bajas concentraciones.

B. COMPUESTOS NITROGENADOS NO BÁSICOS.

El principio de la separación se basa en la diferencia de afinidad con la alúmina de los compuestos nitrogenados no básicos y los compuestos aromáticos no nitrogenados presentes en la mezcla (Figura III.2).

La Figura III.15 muestra el cromatograma de iones totales para el extracto nitrogenado no básico de la muestra de GLP. En este cromatograma se identifican los C₁- a C₄-alquil carbazoles. En el cromatograma para el extracto nitrogenado no básico del ACL (Figura III.16), se encuentran carbazol, C₁- a C₄-alquil carbazoles y benzocarbazol en concentraciones altas.

FIGURA III. 12. COMPUESTOS NITROGENADOS BÁSICOS Y NO BÁSICOS DEL GASÓLEO LIGERO PRIMARIO (FRACCIÓN METANÓLICA)

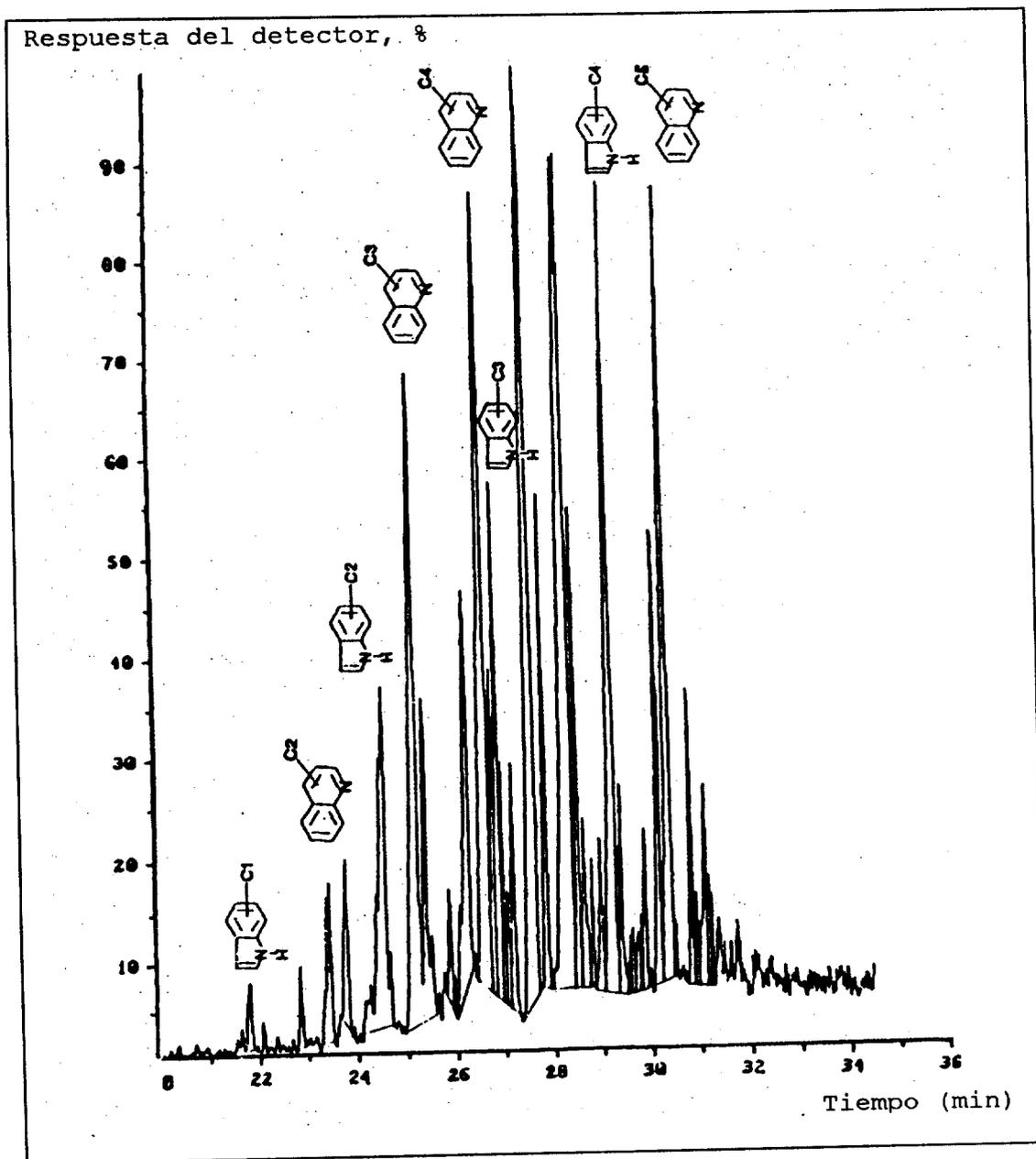


FIGURA III. 13. COMPUESTOS NITROGENADOS NO BÁSICOS DEL ACEITE
CÍCLICO LIGERO (FRACCIÓN METANÓLICA)

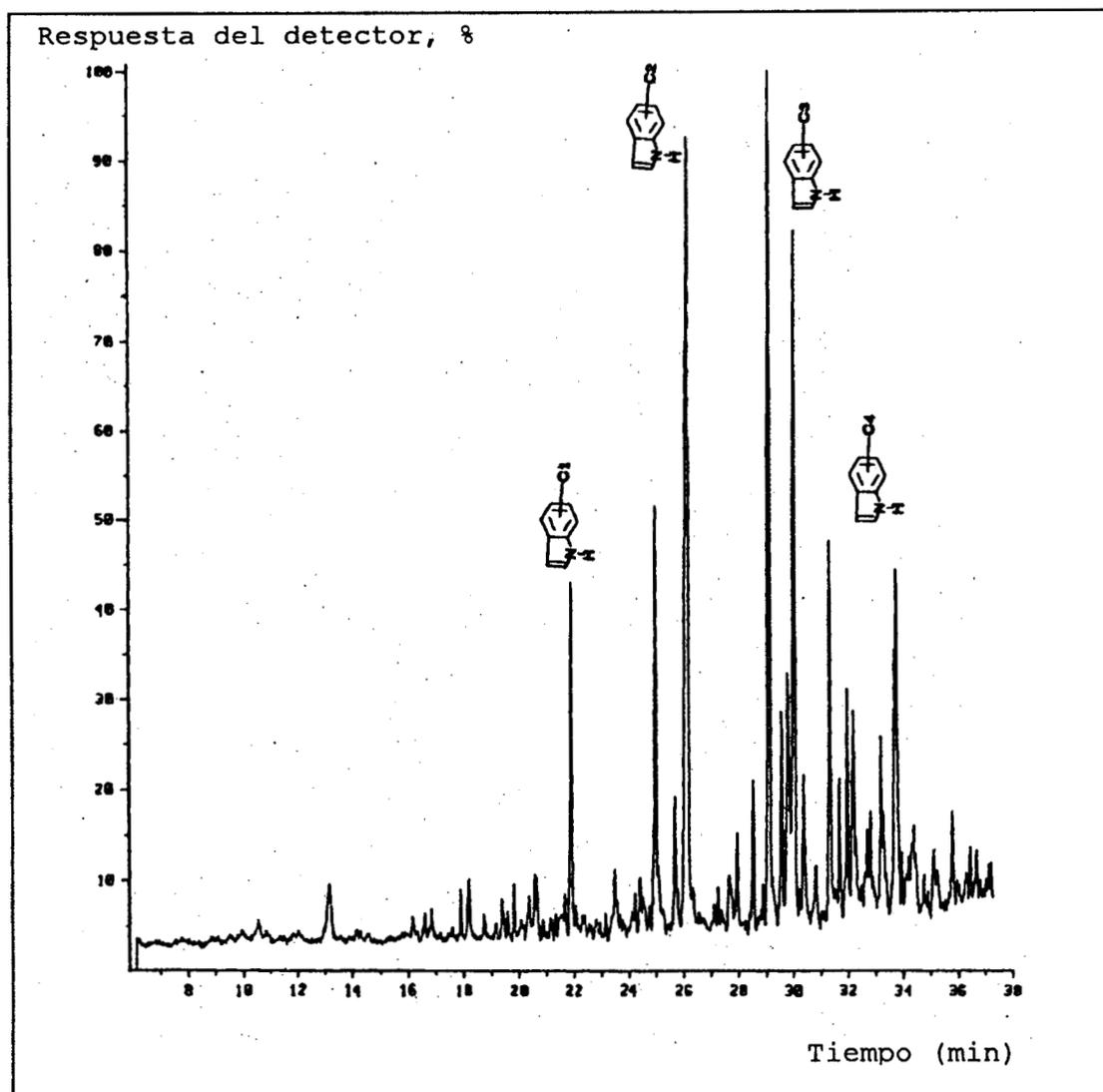


FIGURA III. 14. COMPUESTOS NITROGENADOS BÁSICOS DEL ACEITE CÍCLICO LIGERO (TIE-200 °C, FRACCIÓN METANÓLICA)

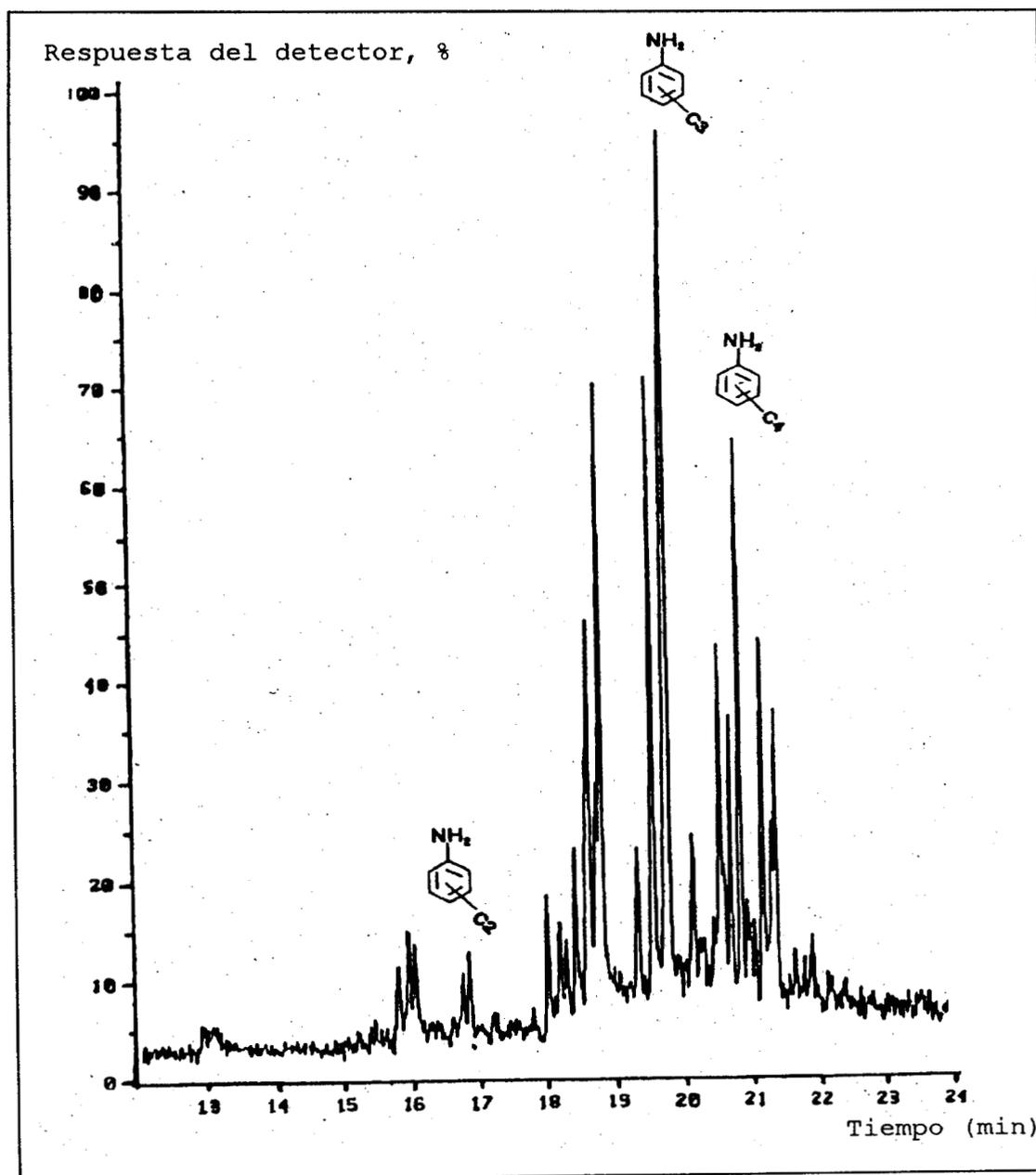


FIGURA III. 15. COMPUESTOS NITROGENADOS NO BÁSICOS DEL GASÓLEO LIGERO PRIMARIO

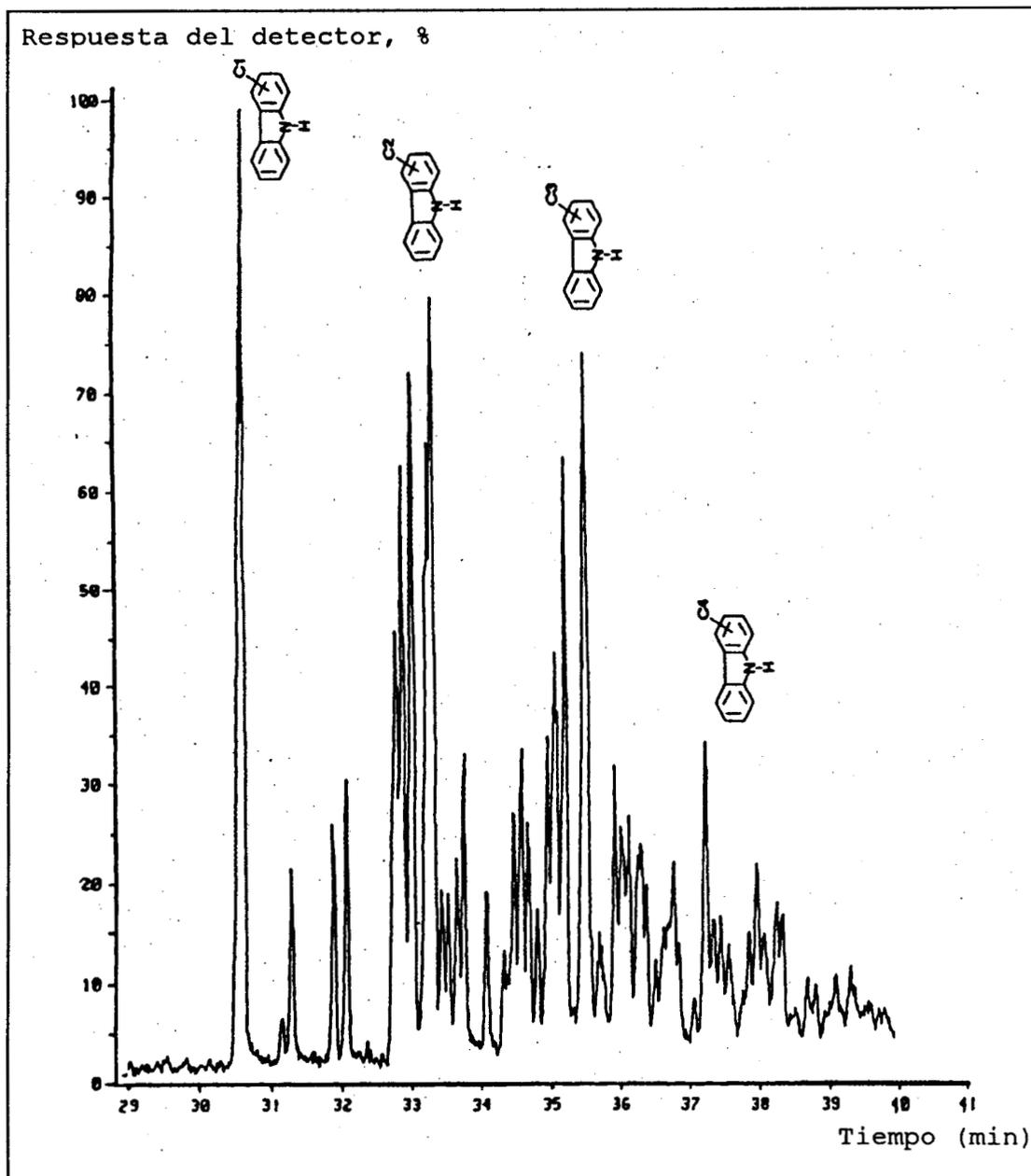
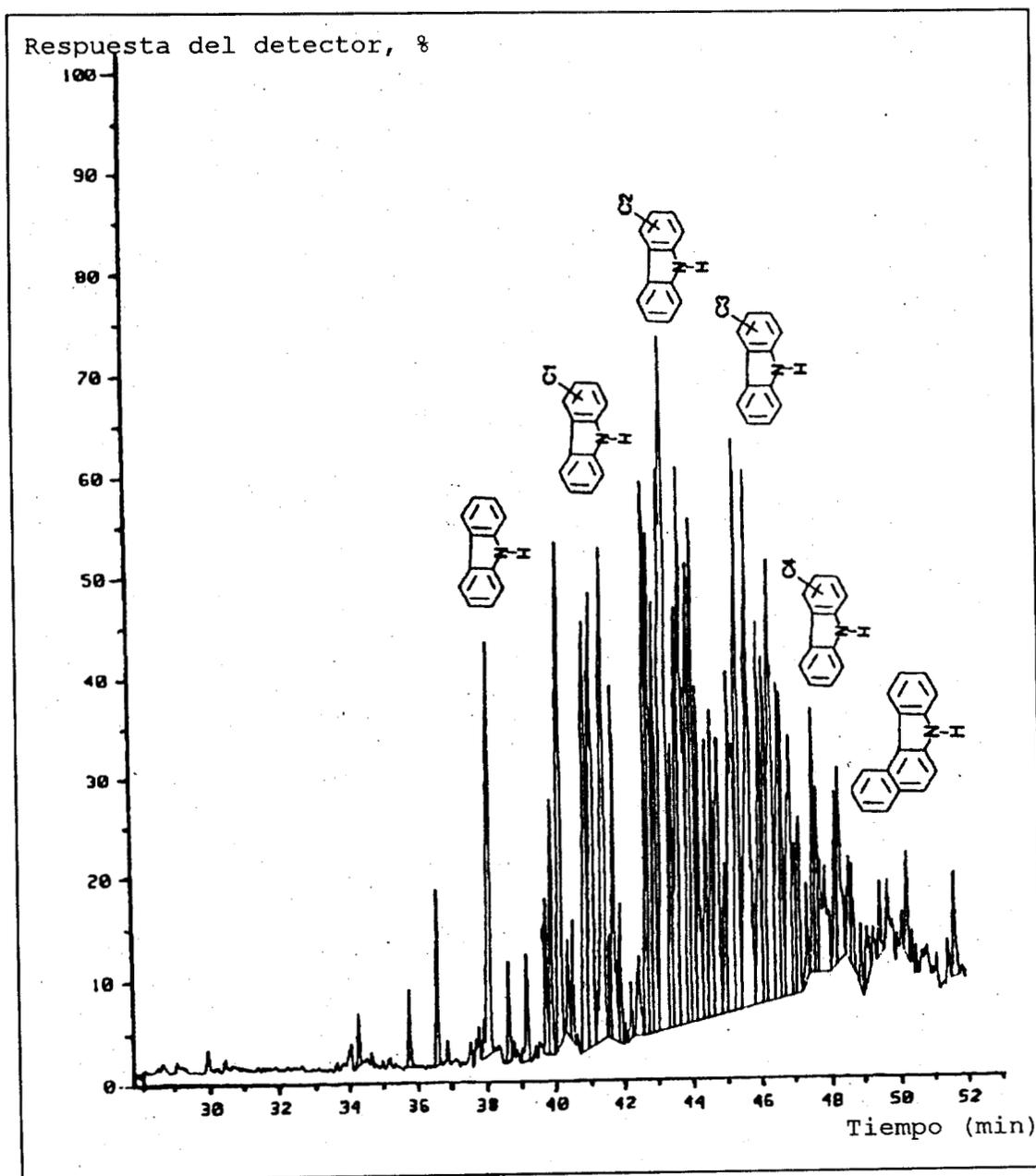


FIGURA III.16. COMPUESTOS NITROGENADOS NO BÁSICOS DEL ACEITE CÍCLICO LIGERO



III.4. SUMARIO.

De los resultados anteriores se obtienen las siguientes conclusiones:

- El ACL, por ser un producto resultado del craqueo catalítico de fracciones pesadas de la destilación del petróleo [1], tiene una densidad mayor que el GLP, un índice de cetano muy bajo (30 en su punto máximo) y contenidos de azufre, nitrógeno total y aromáticos mucho mayores que el GLP. Este contenido tan alto de compuestos aromáticos y polares es el que hace al ACL ser una carga poco apropiada para la elaboración de un combustible de calidad [1].
- Los contenidos de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos y polares encontrados para ambos productos son:

**TABLA III.4.
PROPIEDADES QUÍMICAS DEL GLP Y DEL ACL**

	GLP, %p	ACL, %p
Azufre	1.2	3.1
Nitrógeno total	0.038	0.077
Nitrógeno básico	0.009	0.006
Nitrógeno no básico	0.029	0.071
Composición Química		
Saturados	66.9	32.3
Aromáticos totales	30.7	57.7
Polares	2.5	10.0

En lo referente a las caracterizaciones de los compuestos nitrogenados contenidos en el GLP y en el ACL, se observa el siguiente resultado:

- En el GLP se detecta una presencia importante de los compuestos nitrogenados básicos C₂- a C₅- alquil-quinolinas y benzoquinolina y de los compuestos nitrogenados no básicos C₁- a C₄- alquil-indoles y C₁- a C₄- alquil-carbazoles. Esta identificación de compuestos es similar en términos generales a las presentadas en forma parcial por Shin [32] y Van Looij [58]. En el ACL se identifican casi exclusivamente los compuestos nitrogenados no básicos C₁- a C₄- alquil-indoles, carbazol, C₁- a C₄- alquil-carbazoles y benzocarbazol [60,72]. Un análisis más detallado reveló la presencia de pequeñas cantidades de C₂- a C₄- alquil-anilinas en la fracción más ligera. Una importante fracción de nitrógeno de tipo básico de alta temperatura de ebullición no fue identificada en este análisis.

- La proporción relativa de contenido de azufre, nitrógeno y compuestos saturados, aromáticos y polares, así como la proporción relativa de compuestos nitrogenados presentes (quinolinas, indoles y carbazoles) en el GLP y en el ACL, determinados en función de la identificación de estos compuestos, sus temperaturas de ebullición y el contenido de nitrógeno en las fracciones de la destilación se presenta en la Tabla III.5.

TABLA III.5.
RELACIONES ENTRE CONTENIDOS DE COMPUESTOS EN EL GLP Y EL ACL

	GLP	ACL
Relación Azufre/Nitrógeno	30:1	39:1
Relación Nitrógeno Básico/Nitrógeno No Básico	1:3.25	1:14.5
Relación Quinolinas/Indoles/Carbazoles	1:0.75:2.5	
Relación Anilinas/Indoles/Carbazoles		1:2.3:12.2
Relación Compuestos Saturados/Aromáticos/Polares	6.7:3:0.3	3:6:1

Estas relaciones son válidas para las muestras de GLP y ACL estudiadas en este trabajo y pueden ser consideradas como indicativas del comportamiento de cargas similares. Sin embargo, estas propiedades están sujetas a variaciones en función del intervalo de destilación de la fracción y del tipo de crudo del cual provienen los destilados.

- La principal diferencia entre ambas cargas para producción de diesel es que el ACL tiene un contenido mayor de nitrógeno total, pero está constituido casi totalmente por compuestos de tipo no básico, como son los derivados del indol y del carbazol, mientras que en el GLP se encontraron contenidos importantes de derivados de la quinolina. Tanto en el GLP como en el ACL la contribución más importante al contenido de nitrógeno total es la de los derivados del carbazol.
- Una aportación adicional en esta sección fue la observación de la alta afinidad de los compuestos derivados del indol con una superficie ácida. Este comportamiento podría estar relacionado con las propiedades inhibitorias de los indoles sobre la reacción de hidrodesulfuración.

IV. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LOS DATOS CINÉTICOS DE LAS REACCIONES DE HDS, HDN Y HDS-HDN.

IV.1 CATALIZADOR Y REACTIVOS.

IV.1.1. CATALIZADOR.

Los experimentos se llevaron a cabo con catalizador comercial IMP-DSD-11 de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ con las especificaciones que se presentan en la Tabla IV.1

TABLA IV.1
CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR Co-Mo IMP-DSD-11

Prueba	Método	Valor
A. PROPIEDADES FÍSICAS		
Forma		Extruido trilobular
Longitud, mm	IMP-RP-QA-700	3.8-6.8
Diámetro, mm	IMP-RP-QA-700	2.2-2.8
Resistencia a la fractura, kg/part	ASTM-D-4179	1.5 mín.
Área superficial, m^2/g	ASTM-D-3663	150 mín.
Volumen de poro, cm^3/g	ASTM-D-4222	0.45 mín.
Pérdidas por atrición, % peso	ASTM-D-4058	2.8 máx.
Densidad compacto, g/cm^3	ASTM-D-4164	0.7-0.77
B. PROPIEDADES QUÍMICAS		
	Contenido metálico, % peso	
Molibdeno	IMP-RP-QA-201	10.0 mín.
Cobalto	IMP-RP-QA-206	2.3 mín.
Sodio	IMP-RP-QA-002	1.0-1.5
Fósforo	IMP-RP-QA-219	1.0-2.0
Actividad relativa	IMP-CRA-01	1.2 mín.

Este catalizador fue molido a un tamaño de partícula de 149-177 μm antes de ser sometido a un pre-tratamiento de sulfuración.

PRE-TRATAMIENTO DE SULFURACIÓN.

El pre-tratamiento de sulfuración del catalizador (10 g, tamaño de partícula 149-177 μm) se llevó a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, empleando una mezcla de gases constituida por 10 % de ácido sulfhídrico, 90 % de hidrógeno en volumen (flujo del gas de 45 ml/min) a presión atmosférica y 280 °C (velocidad de calentamiento de 8 °C/min) durante 5 horas.

IV.1.2. REACTIVOS, SOLVENTES Y GASES.

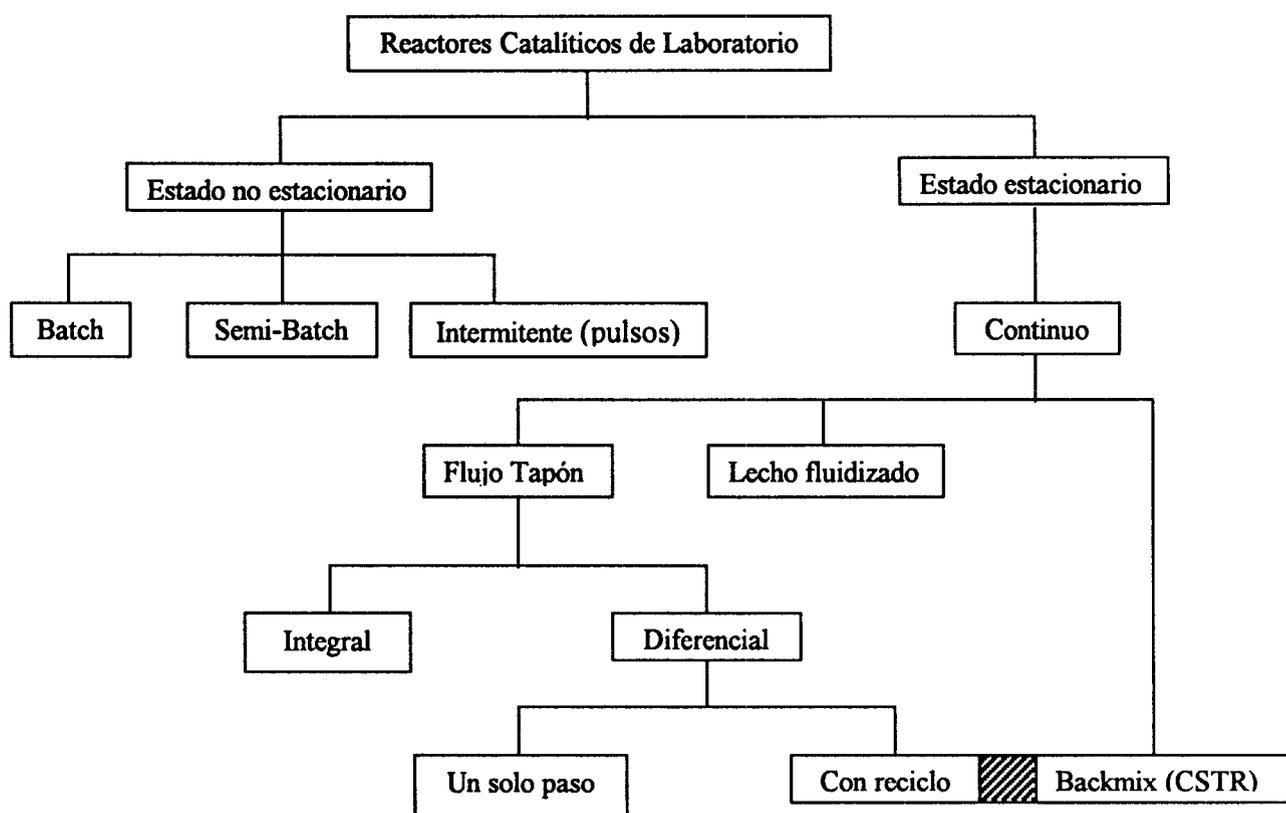
Los reactivos empleados fueron: dibenzotiofeno marca Fluka (98 %+), quinolina, indol y carbazol marca Merck (98 %+). Como solvente se utilizó hexadecano (pureza 99 %, Aldrich).

Todos los gases usados fueron marca Infra: hidrógeno (pureza 99.9 %) previamente pasado por malla molecular (tipo 13X), ácido sulfhídrico (pureza 99 %+), y nitrógeno (pureza 99.9 %).

IV. 2. DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE REGIMEN CINÉTICO.

La selección del procedimiento experimental apropiado y la elección del tipo de reactor y de las condiciones de operación son cruciales para la evaluación de la cinética en un proceso catalítico. En la Figura IV.1 se puede ver la clasificación de Anderson et al [84] de los diferentes reactores catalíticos de laboratorio. Esta clasificación está basada en la forma de operación respecto al tiempo (estado estacionario o no), en la conversión (integral contra diferencial) y en el tipo de flujo.

FIGURA IV. 1.
CLASIFICACIÓN DE LOS REACTORES CATALÍTICOS DE LABORATORIO [84]



CSTR Continuously stirred tank reactor

Tipo de reactor. El reactor se selecciona sobre la base de que el sistema reaccionante presenta tres fases, gas-líquido-sólido. De acuerdo con Perego [85], para estas condiciones los reactores que pueden ser empleados son el tipo por lotes (batch), el de flujo tapón y el de tanque agitado continuo. El uso de los dos últimos tipos resulta muy caro dado el costo de los reactivos a utilizar y el número de experimentos necesarios. Por lo tanto se decidió emplear un reactor por lotes (batch)

perfectamente agitado, que empleado a las condiciones adecuadas puede trabajar en un régimen cinético.

El balance de materia para este reactor es [86]:

$$r_j V = \frac{dN_j}{dt} \quad (\text{IV.1})$$

V = Volumen del reactor

N_j = Número de moles de j en el reactor.

t = Tiempo

Se calculó, de acuerdo con las características del disolvente y de los reactivos involucrados, las cantidades utilizadas y el volumen del reactor, el estado físico en el que se encuentra el sistema a las condiciones de temperatura y presión empleadas. En este trabajo se llevaron a cabo los cálculos con el simulador ASPEN, utilizando el método basado en la ecuación de estado de Peng-Robinson con los parámetros de interacción binaria iguales a cero. A las condiciones de la experimentación (320 °C, 56 kg/cm²) 96 % del hexadecano y del dibenzotiofeno y entre 88 y 98 % de los compuestos nitrogenados permanecen en la fase líquida, con variaciones mínimas en las concentraciones de los reactivos; cerca del 13 % del hidrógeno presente se disuelve en la fase líquida, obteniéndose concentraciones de hidrógeno suficientes para llevar a cabo la reacción (relación molar inicial H₂/DBT de 19 a 1 en esta fase). No se consideró necesario utilizar parámetros de interacción binaria para afinar estos resultados.

Una vez que se tiene clara la naturaleza del sistema reaccionante, se deben considerar las condiciones que el reactor de laboratorio debe cumplir para llevar a cabo experimentos cinéticos bajo condiciones a las cuales las resistencias a las transferencias de calor y masa sean despreciables y se pueda obtener la velocidad de reacción intrínseca. Las características consideradas cruciales para alcanzar el régimen cinético son la ausencia de gradientes de concentración y temperatura: inter- intrapartícula.

La existencia de esta condición requiere de un mezclado eficiente y de un tamaño de partícula adecuado y se demuestra por dos métodos:

- a) La prueba de la agitación, esto es, que la conversión sea independiente de la velocidad de agitación.
- b) La prueba del tamaño de partícula, esto es, que la conversión sea independiente del tamaño de partícula del catalizador.

En la experimentación, se probaron catalizadores con diferente tamaño promedio de partícula (149-177, 499-525, 839-865 μm) encontrándose que a un rango de tamaño de partícula 149-177 μm se aseguraba operar en régimen cinético.

Una prueba adicional para asegurar que se está trabajando en el régimen cinético adecuado está relacionada con la determinación de la energía aparente de activación (E_a) [87,88]. El valor obtenido en este trabajo para la hidrosulfuración del dibenzotiofeno entre 280 y 320 °C fue de 27 kcal/mol. Una energía aparente de activación (E_a) mayor a 10 kcal/mol es un indicativo de que se está trabajando en régimen cinético [85].

IV.3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.

IV.3.1. HIDRODESINITROGENACIÓN.

Procedimiento

La quinolina, el indol o el carbazol se disuelven en 250 ml de n-hexadecano a una concentración equivalente a 0.023 mol/l, en presencia de 6 mmoles de azufre como disulfuro de carbono para mantener el catalizador sulfurado durante toda la reacción. La mezcla es vertida dentro de la autoclave con agitación (reactor Parr de 1 litro, modelo 4842, equipado con un sistema de muestreo para la fase líquida durante el transcurso de la reacción sin interrupción de la agitación) y el catalizador sulfurado (3 g) se añade a la solución. Se purga con nitrógeno y se incrementa la temperatura hasta 320 °C. El hidrógeno es entonces introducido hasta alcanzar la presión deseada (56 kg/cm²). El tiempo empieza a contar en cuanto se inicia la agitación.

Análisis de las muestras

Las muestras (aproximadamente 1 ml) se reciben en forma líquida dentro de una pequeña ampulla (10 ml) de acero inoxidable resistente a la presión y se analizan en un cromatógrafo de gases Tremetrics 9001 siguiendo las técnicas descritas en el inciso III.2.2 del Capítulo anterior. La identificación de los intermediarios de reacción se lleva a cabo mediante la técnica CG-EM descrita en el mismo inciso.

IV.3.2. EFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN E HIDROGENÓLISIS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO.

Se efectuaron algunos experimentos para seguir la distribución de productos de la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno. El rendimiento de cada producto (bifenilo, BF y ciclohexilbenceno, CHB) se obtuvo dividiendo la concentración de cada uno de ellos a tiempo t , entre la concentración inicial (t_0) del dibenzotiofeno (DBT) en la carga.

Procedimiento

En 250 ml de n-hexadecano se disuelven 1.09 g (0.0058 moles) de dibenzotiofeno, lo que proporciona una concentración 0.0232 molar (equivalente a 980 ppm de azufre). Los compuestos nitrogenados (quinolina, indol, carbazol o una mezcla de quinolina-indol-carbazol en proporción molar 1:2:2) son adicionados a la mezcla a concentraciones de 100 ppm en peso (como nitrógeno), de tal forma que se mantenga una relación aproximada del 10 % con respecto al contenido total de azufre. A continuación se sigue esencialmente el mismo método descrito en el inciso IV.3.1.

Análisis de las muestras

Las muestra se analizan en un cromatógrafo de gases Tremetrics 9001 equipado con detector de ionización de flama, utilizando nitrógeno como gas acarreador. La columna empleada fue una DB-1 de silica fundida de 30 m x 0.53 μ m.

Adicionalmente, las muestras fueron analizadas mediante Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas CG-EM. La columna empleada fue una DB-1 de silica fundida de 30 m x 0.53 μ m utilizando una técnica similar a la descrita en el inciso III.2.2. del Capítulo anterior (temperatura de interfase 300 °C, temperatura de la cámara de ionización 200 °C, voltaje de ionización 70 eV, voltaje de aceleración 3kV y corriente del filamento 100 μ A).

IV.3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO.

Procedimiento

En 250 ml de hexadecano se disuelve 1.09 g (0.0058 moles) de dibenzotiofeno, lo que proporciona una concentración 0.0232 molar (equivalente a 980 ppm de azufre). Los compuestos nitrogenados (quinolina, indol, carbazol o mezcla quinolina-indol-carbazol 1:2:2) son adicionados a la mezcla a concentraciones que iban desde 5 hasta 194 ppm en peso (como nitrógeno), de tal forma que se mantengan relaciones aproximadas entre el 0.5 y el 20 %, con respecto al contenido total de azufre. A continuación se sigue esencialmente el mismo método descrito en el inciso IV.3.1

Análisis de las muestras

Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases Tometrics 9001 equipado con detector de ionización de flama, utilizando nitrógeno como gas acarreador. La columna empleada fue una DB-1 de silica fundida de 30 m x 0.53 μm .

IV.4 PROCESAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

El desarrollo de un modelo cinético para una reacción específica es de utilidad en Ingeniería Química para diseñar un reactor o justificar un mecanismo de reacción.

IV.4.1. ORDEN DE REACCIÓN, CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN APARENTE Y VELOCIDAD INICIAL.

Existen varias formas para obtener expresiones sencillas para la velocidad aparente de una reacción. Entre los métodos descritos en la literatura se encuentran:

- a) El método integral
- b) El método diferencial

En este trabajo, las constantes de velocidad fueron calculadas usando ambos métodos obteniendo resultados similares; sin embargo, sólo se presentan en forma gráfica los resultados del método integral (Ver Anexo 1).

Para el cálculo de las velocidades iniciales se utilizó el método desglosado en el Anexo 2.

IV.4.2. CALCULO DEL FACTOR DE INHIBICIÓN EMPIRICO.

En varias de las secciones de este trabajo se hace mención de un factor de inhibición (Φ) que es utilizado para comparar la velocidad de reacción obtenida en presencia de compuestos nitrogenados (k'_i) con la velocidad de reacción que se obtiene en ausencia de estos (k_i). Este valor se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\Phi = \frac{k_i - k'_i}{k_i} \quad (\text{IV.2})$$

El factor de inhibición presenta un valor de 1 para una velocidad de reacción igual a cero y de 0 para la reacción en ausencia de inhibidor.

IV.4.3. OBTENCIÓN DE MODELOS CINÉTICOS PARA REACCIONES CATALITICAS.

Para la obtención de los modelos cinéticos de las reacciones catalíticas se utilizó el modelo de Langmuir-Hinshelwood desglosado en el Anexo 3.

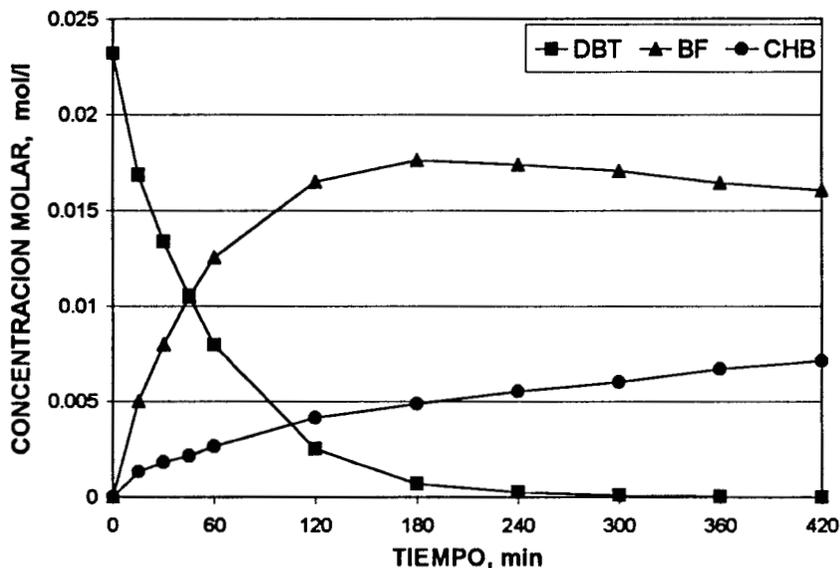
V. HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO.

Para analizar el comportamiento de la reacción en presencia de los diferentes compuestos nitrogenados, primero se llevó a cabo un estudio prototipo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 320 °C y 56 kg/cm² de presión en hexadecano cuyos resultados, aquí reportados, fueron considerados como los valores de referencia para los estudios que se describen en los capítulos VII y VIII.

V.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN DE LA HDS DEL DBT EN HEXADECANO.

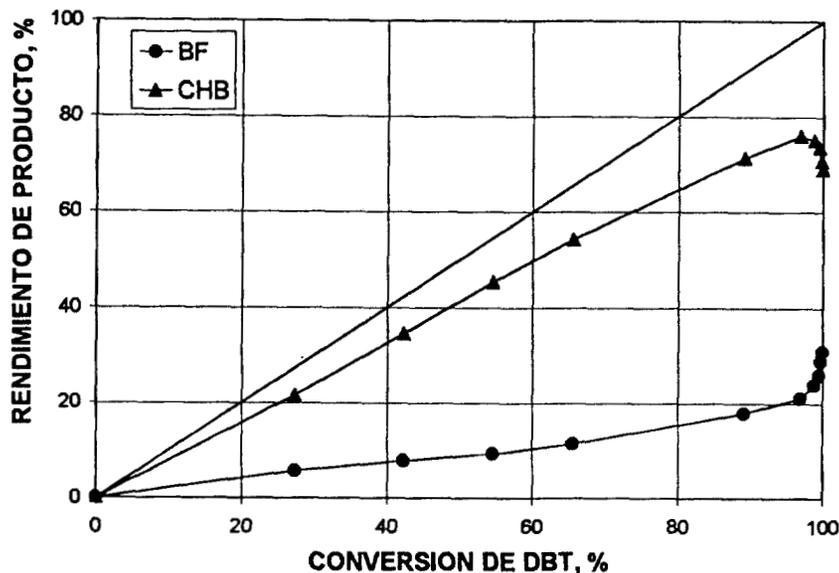
La distribución de los productos de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno empleando hexadecano como disolvente, a 56 kg/cm² de presión de hidrógeno y una temperatura de 320 °C, se presenta en la Figura V.1. En estos estudios, mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG/EM) se detectaron tres compuestos principalmente: dibenzotiofeno (DBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenceno (CHB). La presencia de biciclohexilo (BCH) es despreciable. Esta distribución coincide con la reportada por Aubert [90]. De acuerdo con estos resultados, la reacción sigue esencialmente la ruta del bifenilo (Figura II.1), que es la de menor consumo de hidrógeno [13].

FIGURA V.1
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS EN LA CINÉTICA DE HDS DEL DBT



En la Figura V.2 puede observarse la representación gráfica del rendimiento de cada uno de los productos principales de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (**BF** y **CHB**) contra la conversión del DBT.

FIGURA V.2
RELACIÓN ENTRE LA CONVERSIÓN DE DIBENZOTIOFENO Y EL RENDIMIENTO DE BIFENILO Y CICLOHEXILBENCENO

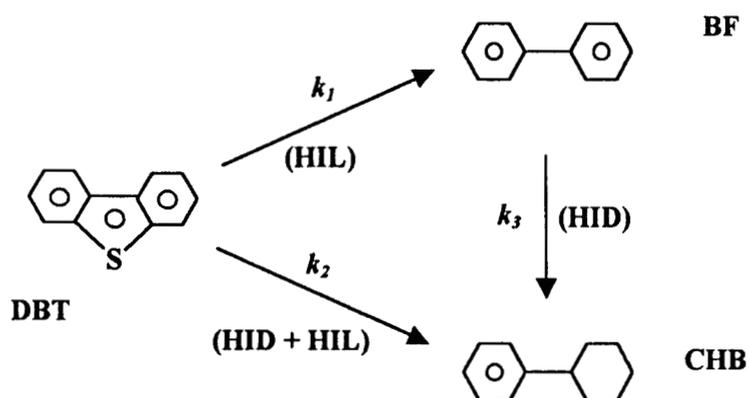


En esta figura se aprecia más claramente la distribución de productos obtenidos a las condiciones de trabajo y se pone en evidencia en la región de baja conversión que la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno sigue dos vías paralelas: 1) la hidrogenólisis del DBT para producir bifenilo (**BF**) y 2) la hidrogenación de un anillo bencénico seguida de la hidrogenólisis del enlace C-S para dar ciclohexilbenceno (**CHB**). En esta reacción se alcanza un rendimiento máximo de bifenilo de 76 % asociado a un rendimiento de ciclohexilbenceno del 21 % a 180 min. A altas conversiones se observa la formación del **CHB** a partir de la hidrogenación directa del **BF**. Estos resultados concuerdan con el mecanismo formal de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (Figura II.1), descrito anteriormente por Houalla [13] y Aubert [90] entre otros y confirmado recientemente por Meille [19].

V.1.1. OBTENCIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD GLOBAL (k_{DBT})

A las condiciones experimentales empleadas en este trabajo (0.023 mol/l de DBT, 320 °C, 56 kg/cm² de presión, sin adicionar ácido sulfhídrico) el esquema original de hidrodesulfuración desarrollado por Houalla [13] (Esquema II.1, pg. 21) puede ser substituido por el siguiente esquema aparente de reacción de tipo triangular para la obtención de las constantes aparentes de velocidad para cada etapa [91]:

FIGURA V.3
MECANISMO DE REACCIÓN SIMPLIFICADO PARA LA CONVERSIÓN DEL
DIBENZOTIOFENO PROPUESTO POR HO Y SOBEL [91]



Donde: $k_{DBT} = k_1 + k_2$ (V.1)

La relación de consumo del dibenzotiofeno sigue un comportamiento de primer orden:

$$-r_{DBT} = k_{DBT} C_{DBT} \quad (V.2)$$

Vrinat [8] y Ho [46] han propuesto una ecuación de tipo Langmuir-Hinshelwood (Ver Anexo 3) para definir la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (Ecuación II.1):

$$r_{HDS} = \frac{k K_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})} \left(\frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \right) \quad (II.1)$$

Los subíndices DBT , H_2S y H_2 denotan dibenzotiofeno, ácido sulfhídrico e hidrógeno, respectivamente; k es la constante de velocidad, K las constantes de equilibrio de adsorción y C las concentraciones correspondientes.

Kabe y colaboradores [92] comprobaron que cuando se trabaja a presiones de hidrógeno de más de 20 kg/cm², $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ y la ecuación II.1 queda:

$$r_{HDS} = \frac{k K_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_S C_S)} \quad (V.3)$$

La inhibición por ácido sulfhídrico y por dibenzotiofeno no es muy significativa debido a sus bajas concentraciones, por lo que $K_{DBT} C_{DBT} + K_S C_S \ll 1$ y la ecuación se simplifica a:

$$r_{HDS} = k K_{DBT} C_{DBT} = k_{DBT} C_{DBT} \quad (V.4)$$

Por lo que:

$$r_{HDS} = -r_{DBT} \quad (V.5)$$

Considerando que se trabajó en un reactor por lotes (batch) a volumen constante y que el balance de materia para este reactor es [86]:

$$r_{HDS} = \frac{dN_{DBT}}{Vdt} = \frac{dC_{DBT}}{dt} \quad (V.6)$$

N y C son el número de moles y la concentración del dibenzotiofeno en el reactor y t es el tiempo.

La ecuación de velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno queda:

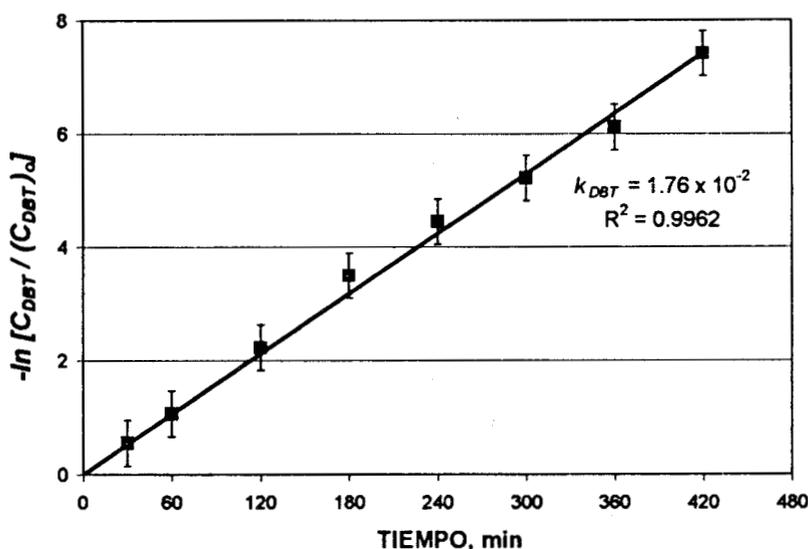
$$r_{HDS} = \frac{dC_{DBT}}{dt} = k_{DBT} C_{DBT} \quad (V.7)$$

Utilizando el método integral:

$$-\ln \frac{C_{DBT}}{(C_{DBT})_0} = k_{DBT}t \quad (V.8)$$

La pendiente de la recta obtenida al graficar $-\ln[C_{DBT}/(C_{DBT})_0]$ contra el tiempo, es igual a la constante de velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, k_{DBT} . El resultado se puede ver en la Figura V.4

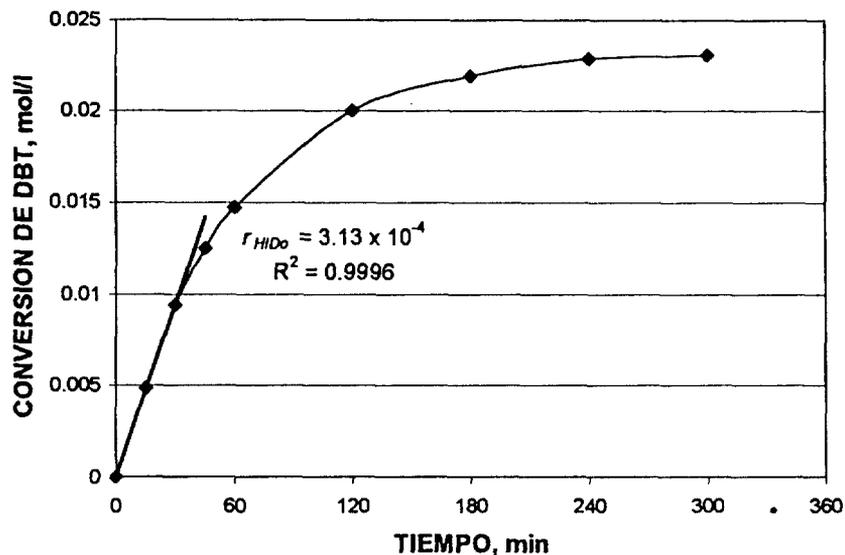
FIGURA V.4
COMPORTAMIENTO DE PRIMER ORDEN PARA LA HDS DEL DBT
A 320 °C y 56 Kg/cm² DE HIDRÓGENO



El valor de la constante de pseudo primer orden para la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno es de $1.76 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. La buena correlación que muestra esta figura ($R^2=0.9962$) demuestra que una ecuación simple de primer orden puede ser utilizada con buenos resultados para la descripción de esta reacción.

Para efectos de comparación, se calculó asimismo la velocidad inicial de conversión del dibenzotiofeno (r_{HDS}) [86]. Esta se obtiene a partir del valor de la pendiente que resulta de graficar la concentración de los productos de reacción (conversión del DBT) contra el tiempo, de acuerdo con el método descrito por Meille [19]. El resultado se puede ver en la Figura V.5. El valor que se obtuvo fue de $3.13 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{l min})$.

FIGURA V.5
OBTENCIÓN DEL VALOR DE VELOCIDAD INICIAL PARA LA
CONVERSIÓN DEL DBT A 56 Kg/cm² Y 320 °C.



V.1.2. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LA RED DE REACCIONES DE HDS DEL DBT.

De acuerdo con la Figura V.3, la interacción entre las reacciones de la red durante la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno está definida por el siguiente sistema de ecuaciones (Ver Anexo 4):

$$-r_{DBT} = k_{DBT}C_{DBT} = (k_1 + k_2)C_{DBT} \quad (V.9)$$

$$r_{BF} = k_1C_{DBT} - k_3C_{BF} \quad (V.10)$$

$$r_{CHB} = k_2C_{DBT} + k_3C_{BF} \quad (V.11)$$

El comportamiento de este sistema de reacciones puede ser descrito por la ecuación V.12, de acuerdo con De los Reyes y Vrinat, quienes estudiaron un sistema reaccionante similar para el caso de la hidrodeshulfuración del tiofeno [93]:

$$\frac{dX_{BF}}{dX_{DBT}} = p - r \frac{X_{BF}}{(1 - X_{DBT})} \quad (V.12)$$

Donde \mathcal{X} es la fracción molar. La integración de la ecuación V.12 resulta:

$$\mathcal{X}_{BF} = \frac{p}{r-1} (1-\mathcal{X}_{DBT}) \{1 - (1-\mathcal{X}_{DBT})^{r-1}\} \quad (\text{V.13})$$

En ambas ecuaciones se cumplen las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} p &= k_1/(k_1+k_2) & \mathcal{X}_{CHB} &= \mathcal{X}_{DBT} - \mathcal{X}_{BF} \\ q &= 1-p = k_2/(k_1+k_2) \\ r &= k_3/(k_1+k_2) \end{aligned}$$

Otra ecuación relacionada es la ecuación para la conversión máxima de bifenilo, que está definida por [88]:

$$\mathcal{X}_{BF, \max} = \frac{C_{BF, \max}}{C_{DBT_0}} = pr^{k_3/u} \quad (\text{V.14})$$

Correspondiente al tiempo t_{\max} , determinado mediante la siguiente ecuación:

$$t_{\max} = \frac{\ln(1/r)}{u} \quad (\text{V.15})$$

Donde u es igual a:

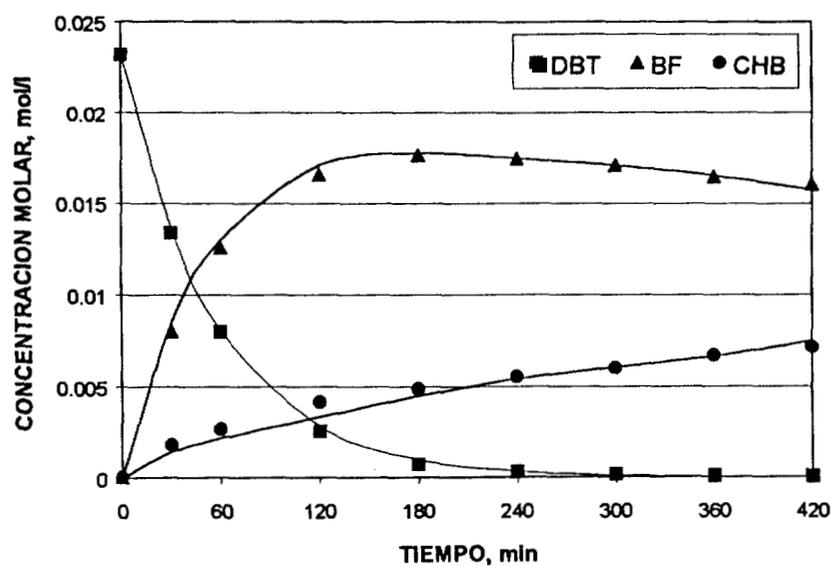
$$u = k_1 + k_2 - k_3$$

Los valores de las constantes fueron calculados substituyendo los valores de conversión máxima, tiempo a la máxima conversión y constante de velocidad (k_{DBT}) en las Ecuaciones V.13 y V.14. Los valores de las constantes (k_1 , k_2 y k_3) obtenidos mediante este método fueron comprobados mediante la ecuación V.12 (Figura V.6). Los resultados son los siguientes:

TABLA V.1
VALORES DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DURANTE LA HDS DEL DBT

Conversión máxima a tiempo t_{max}		$k \times 10^{-2}, (\text{min}^{-1})$		Relación entre k_1, k_2 y k_3	
$X_{BF, max}$	0.76	k_{DBT}	1.76		
t_{max}	180 min	k_1	1.56	$k_1/(k_1 + k_2)$	0.89
		k_2	0.201	$k_2/(k_1 + k_2)$	0.11
		k_3	0.0853	$k_3/(k_1 + k_2)$	0.05

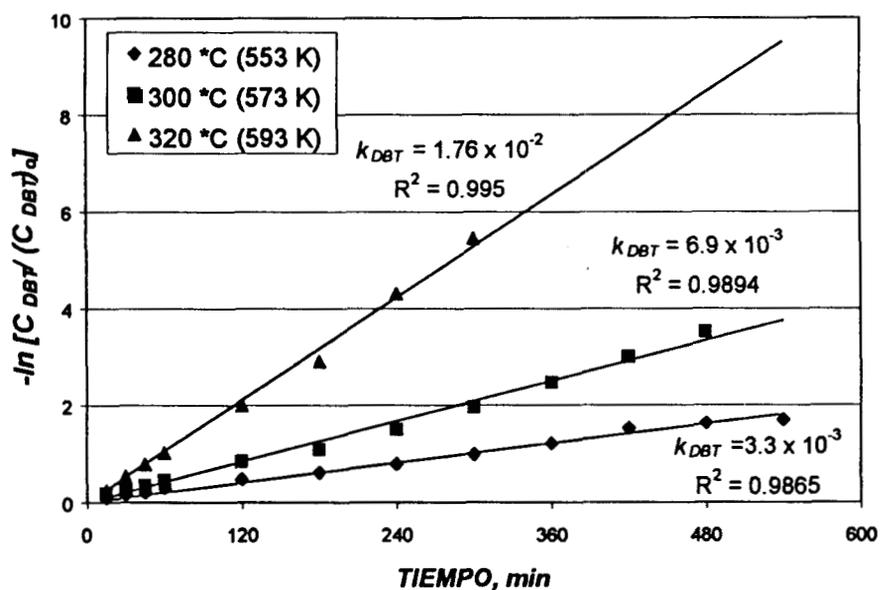
FIGURA V.6
DATOS EXPERIMENTALES CONTRA VALORES CALCULADOS POR INTEGRACIÓN
DE LA ECUACIÓN V.12 DE CONCENTRACIONES DE REACTIVO Y PRODUCTOS
DURANTE LA HDS DEL DBT



V.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA HDS DEL DBT.

De acuerdo con el método integral, la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno presenta un comportamiento de pseudo primer orden a las temperaturas de 280, 300 y 320 °C, a 56 kg/cm² de presión. El buen ajuste del modelo puede apreciarse en la Figura V.7.

FIGURA V.7
GRÁFICA PARA OBTENER LA CONSTANTE DE VELOCIDAD.
TIEMPO VS. $-\ln [C_{DBT} / (C_{DBT})_0]$



Los valores obtenidos son:

TABLA V.2
EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE HDS DEL DBT

Temperatura °C	K	$k \times 10^{-2}$, (min ⁻¹)
280	553	0.33
300	573	0.69
320	593	1.76

Con estos valores se obtuvo la energía aparente de activación de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [87,88]:

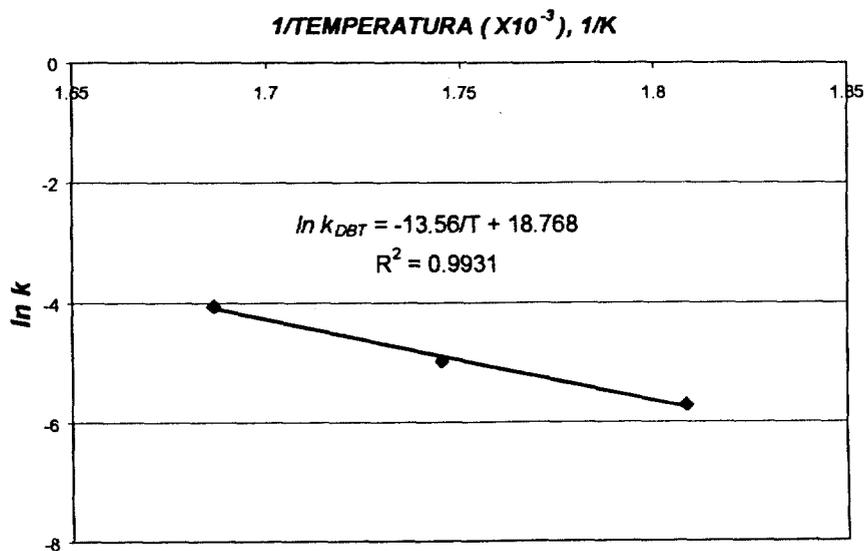
$$k_{DBT} = Ae^{-Ea/RgT} \quad (V.16)$$

Donde A es el factor de frecuencia (o pre-exponencial) y Ea es la energía de activación.

$$\ln k_{DBT} = -Ea/RgT + \ln A \quad (V.17)$$

La Figura V.8 presenta los valores de $\ln k$ contra $1/T$ para 280, 300 y 320 °C. Despejando la energía de activación del valor de la pendiente y empleando un valor de la constante R_g de 1.987 g-cal/g-mol-K se obtiene un valor de la energía de activación aparente para esta reacción de 27 kcal/mol. Un valor de energía de activación aparente mayor a 10 kcal/mol indica que se esta trabajando en un régimen cinético [85].

FIGURA V.8
OBTENCIÓN DEL VALOR DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN APARENTE
MEDIANTE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

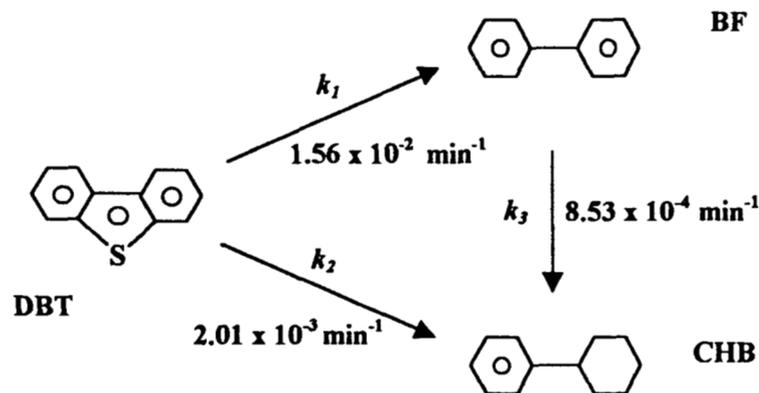


V.3. SUMARIO.

De acuerdo con los resultados de este Capítulo se llega a las siguientes conclusiones parciales:

- En la Figura V.9 se presenta un resumen de la red aparente de reacciones que se presenta durante la hidrosulfuración del dibenzotiofeno a 320 °C y 56 kg/cm² de presión de hidrógeno en hexadecano y los valores de las constantes de pseudo primer orden para cada una de ellas.

FIGURA V.9
VALORES DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE ACUERDO AL MECANISMO DE REACCIÓN SIMPLIFICADO PARA LA CONVERSIÓN DEL DIBENZOTIOFENO



Donde: $k_{DBT} = k_1 + k_2 = 1.76 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
 Y la velocidad de conversión inicial $r_{HDS} = 3.13 \times 10^{-4} \text{ mol/(l min)}$

Estos valores serán usados como referencia para evaluar el efecto de los compuestos nitrogenados en la velocidad de esta reacción, que se presenta en los capítulos VII y VIII.

- La excelente reproducción de los valores experimentales permite comprobar la validez del modelo cinético elegido.

VI. COMPUESTOS NITROGENADOS INTERMEDIOS EN LA HDN DE LA QUINOLINA, EL INDOL Y EL CARBAZOL.

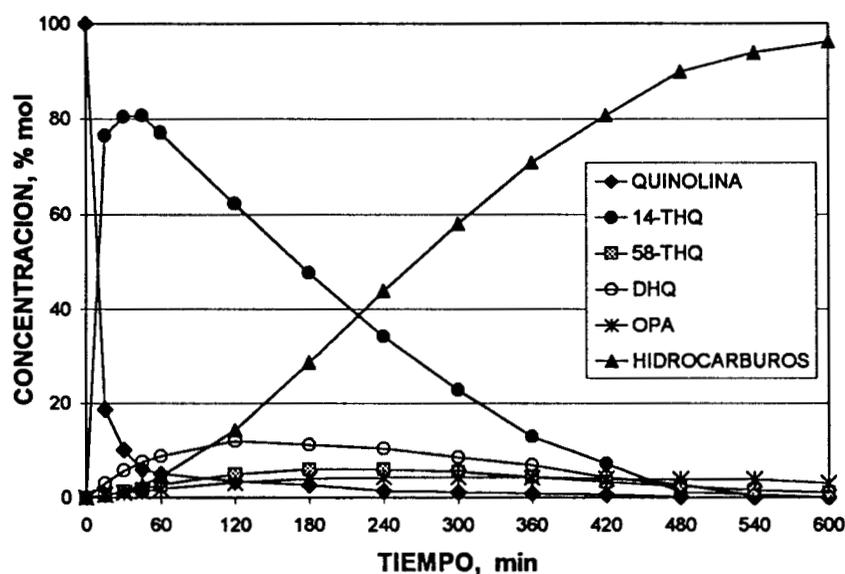
Como se revisó en el Capítulo II, se considera que los compuestos nitrogenados inhiben la reacción de hidrodesulfuración a causa de la fuerte adsorción que presentan en la superficie del catalizador, adsorción que puede estar relacionada con sus propiedades básicas. El objetivo principal de esta sección es determinar la distribución aparente de compuestos a lo largo de las reacciones de hidrodesnitrogenación de la quinolina, el indol y el carbazol, como apoyo en el estudio de los mecanismos de inhibición de la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno por estos compuestos nitrogenados.

VI.1. QUINOLINA.

VI.1.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE HDN.

La distribución de compuestos en la reacción de hidrodesnitrogenación de la quinolina a 320 °C y 56 kg/cm² a lo largo del tiempo se muestra en la Figura VI.1. Se presentan asimismo, los valores de pKa [94-96] de los compuestos nitrogenados para efectos de comparación.

FIGURA VI.1
DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS DURANTE LA HDN DE LA QUINOLINA
A 56 Kg/cm² Y 320 °C.

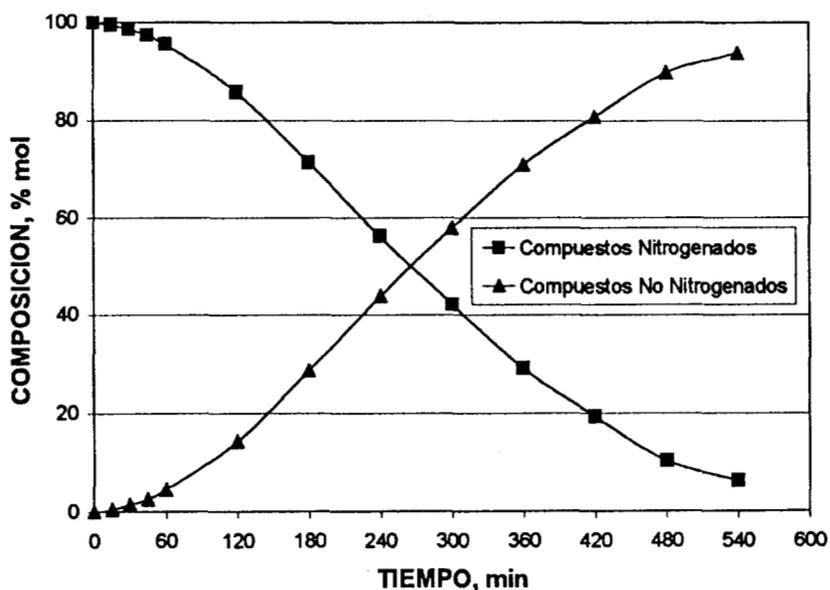


Abreviatura	Nombre	pKa	Conc. max, % mol	Tiempo a C _{max} , min
Quinolina	Quinolina	5.4	100	0
14-THQ	1,2,3,4-Tetrahydroquinolina	5.0	80.7	45
58-THQ	5,6,7,8-Tetrahydroquinolina	Aprox. 5.0	6.0	240
DHQ	Decahydroquinolina	4.5	12.0	120
OPA	o-Propilnilina	10.0	4.3	300

De acuerdo con esta distribución de compuestos, la quinolina se hidrogena rápidamente para dar lugar simultáneamente a 14-THQ y 58-THQ, aunque se obtiene la primera en mayor proporción. Los valores de pKa indican que todos los compuestos nitrogenados presentes (la quinolina, la 14-THQ, la 58-THQ, la DHQ y particularmente la OPA) son de tipo básico. La hidrogenación de la quinolina ha sido ampliamente estudiada y varios autores han reportado distribuciones similares [15,33-39].

La representación gráfica del contenido de compuestos nitrogenados (quinolina, 14-THQ, 58-THQ, DHQ y OPA) y no nitrogenados (PCH) agrupados en función del tiempo se presenta en la Figura VI.2.

FIGURA VI.2
DISTRIBUCIÓN POR TIPO DE COMPUESTOS DURANTE LA HDN DE LA QUINOLINA



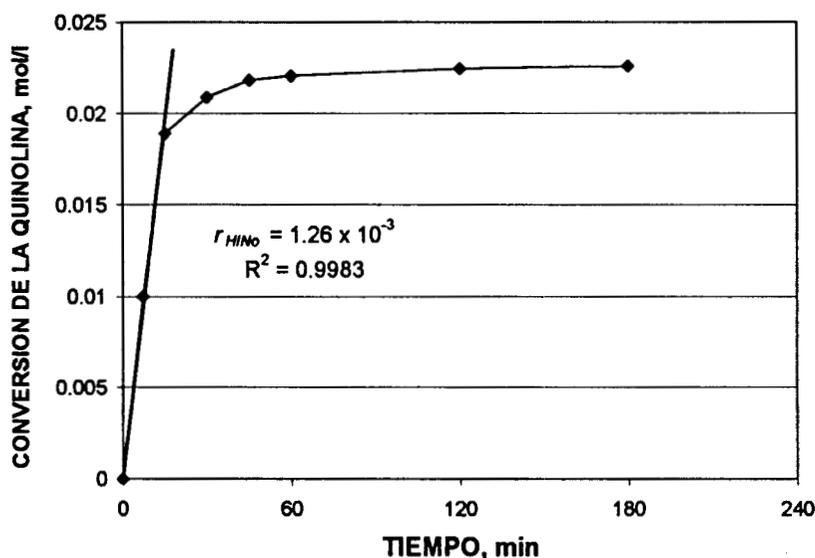
VI.1.2. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

A. VELOCIDAD DE CONVERSIÓN DE LA QUINOLINA (r_{HIN}).

Se reporta en la literatura que la quinolina se hidrogena rápidamente a 14-THQ y 58-THQ, siendo el primer producto el más favorecido cinéticamente. Estos compuestos, una vez formados, dan lugar a la DHQ, OPA e hidrocarburos [61]. A las condiciones a las que se trabajó, la conversión de la quinolina a otros compuestos fue muy rápida, por lo que no se determinó el valor de la constante de velocidad de reacción.

Con la finalidad de poder comparar la velocidad de conversión de la quinolina con las de las reacciones que se discuten a continuación, se calculó el valor de la velocidad inicial de reacción (r_{HIN_0}) [86]. Para lograr este objetivo se utilizó el método descrito en la sección V.I.I (pg. 86). La velocidad inicial se obtiene como el valor de la pendiente que resulta de graficar la conversión de la quinolina contra el tiempo, de acuerdo con el método descrito por Meille [19]. El resultado se presenta en la Tabla VI.1 y se puede ver gráficamente en la Figura VI.3.

FIGURA VI.3
OBTENCIÓN DEL VALOR DE VELOCIDAD INICIAL PARA LA CONVERSIÓN DE LA QUINOLINA A 56 Kg/cm² Y 320 °C.



B. VELOCIDAD DE HIDRODESINITROGENACIÓN DE LA QUINOLINA (r_{HDN}).

Como puede verse en la Figura VI.1, la hidrogenación de la quinolina no implica la hidrodensnitración del compuesto, ya que inicialmente ésta se convierte a otro tipo de compuestos nitrogenados potencialmente inhibidores. Miller y Hineman [38] observaron un comportamiento de primer orden para la reacción de hidrodensnitración de la quinolina a 330 °C y 69 atm con un catalizador tipo CoMo/Al₂O₃. En nuestro caso, como puede observarse de la Figura VI.2, donde los compuestos nitrogenados están agrupados, la cinética de

hidrodesnitrogenación parece más de orden cero (Tabla VI.1). Para una reacción de orden cero en un reactor por lotes perfectamente agitado:

$$r_N = \frac{dC_N}{dt} = k_{HDN} \quad (\text{VI.1})$$

Donde los subíndices *HDN* y *N* son hidrodesnitrogenación y compuestos nitrogenados agrupados, respectivamente.

Y ya que:

$$r_{HDN} = -r_N \quad (\text{VI.2})$$

Integrando la ecuación VI.1:

$$(C_N)_o - C_N = k_{HDN}t \quad (\text{VI.3})$$

El resultado se presenta en la Figura VI.4. Por tratarse de una reacción de orden cero, el valor de la velocidad inicial de hidrodesnitrogenación (r_{HDN_o}) debería ser similar al valor de la constante k_{HDN} , pero en este caso no es así. La reacción de hidrodesnitrogenación inicia lentamente para luego incrementar su velocidad. Los resultados se presentan en la Tabla VI.1.

FIGURA VI.4
COMPORTAMIENTO DE ORDEN CERO PARA LA HDN DE LA
QUINOLINA A 56 Kg/cm² Y 320 °C.

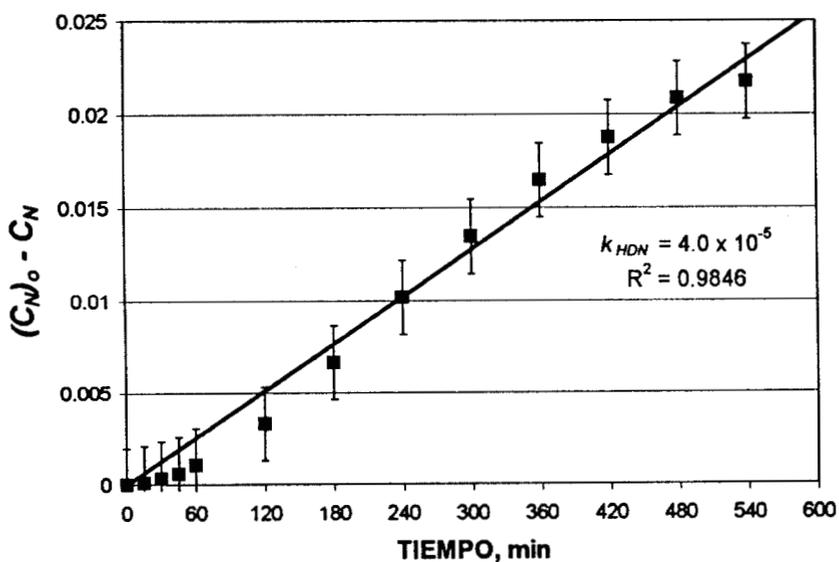


TABLA VI.1
VELOCIDAD INICIAL Y CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA LAS REACCIONES DE
HIN Y HDN DE LA QUINOLINA

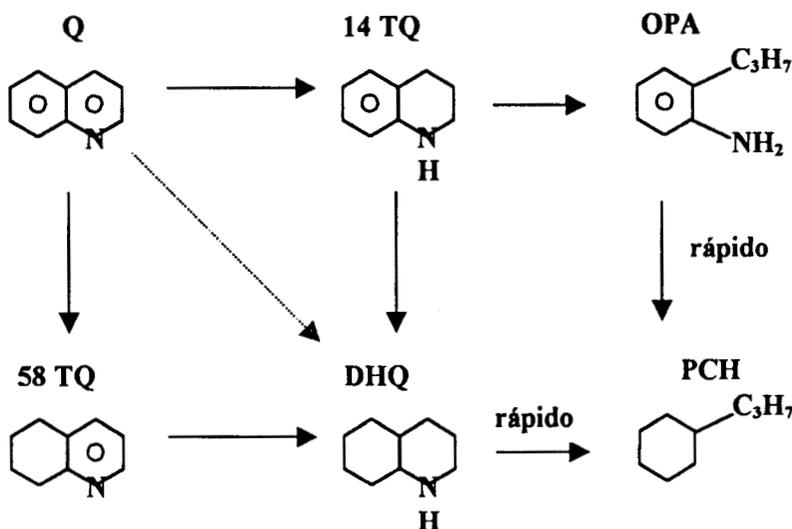
Reacción	Vel. Inicial, mol/(l min)	Orden de reacción	Constante de velocidad, <i>k</i>	Unidades	Factor de correlación, <i>R</i> ²
Conversión (HIN)	1.26×10^{-3}	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hidrodesnitrogenación (HDN)	1.15×10^{-5}	0	4.0×10^{-5}	Mol/(l min)	0.9846

N.D. No determinados

VI.1.3. MECANISMO DE LA REACCIÓN.

La distribución de compuestos encontrada es concordante con el mecanismo de reacción presentado por Miller y Hineman [38] y por Bhide et al [61] (Figura VI.5).

FIGURA VI.5
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DE LA QUINOLINA

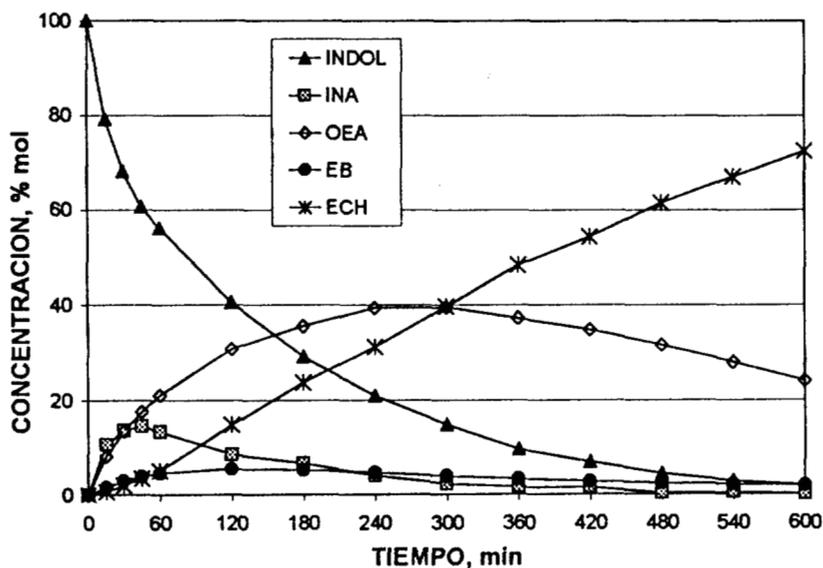


VI.2. INDOL.

VI.2.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE HDN.

La distribución de compuestos en la reacción de hidrodesnitrogenación del indol a 320 °C y 56 kg/cm² a lo largo del tiempo se presenta en la Figura VI.6. Los valores de pKa de los compuestos nitrogenados se muestran para efectos de comparación. El análisis por espectrometría de masas detectó la presencia de los siguientes compuestos: indol (I), indolina (INA), *orto*-etilnilina (OEA), etilbenceno (EB) y etilciclohexano (ECH). Estos resultados coinciden con los encontrados por varios autores [15,31,40-44]. En este caso, no se detectan compuestos nitrogenados en los cuales el anillo aromático esté completamente saturado, a diferencia del caso de la quinolina.

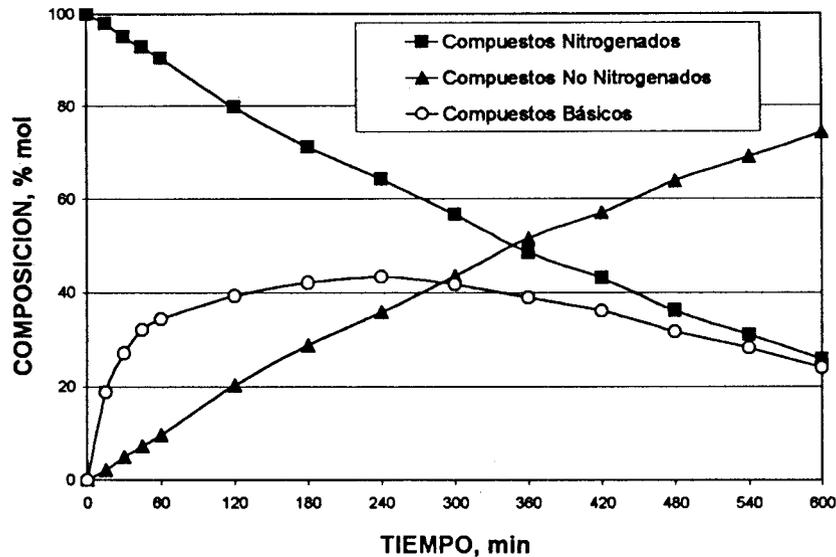
FIGURA VI.6
DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS DURANTE LA HDN DEL INDOL
A 56 Kg/cm² Y 320 °C.



Abreviatura	Nombre	pKa	Conc. max, % mol	Tiempo a C _{max} , min
Indol	Indol	-3.6	100	0
INA	Indolina	5.0	14.5	45
OEA	<i>o</i> -Etilnilina	4.4	39.5	300

De acuerdo con los valores de pKa, la indolina y la OEA son compuestos básicos, mientras que el indol es un compuesto no básico. La representación gráfica de la composición química de acuerdo al tipo de compuesto se presenta en la Figura VI.7. Ya que el indol es un compuesto no básico, se necesita que la reacción de hidrogenación empiece para que se dé lugar a la formación de compuestos nitrogenados de tipo básico, como son la indolina y la OEA.

FIGURA VI.7
DISTRIBUCIÓN POR TIPO DE COMPUESTOS DURANTE LA HDN DEL INDOL



VI.2.2. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

A. VELOCIDAD DE CONVERSIÓN DEL INDOL (r_{HIN}).

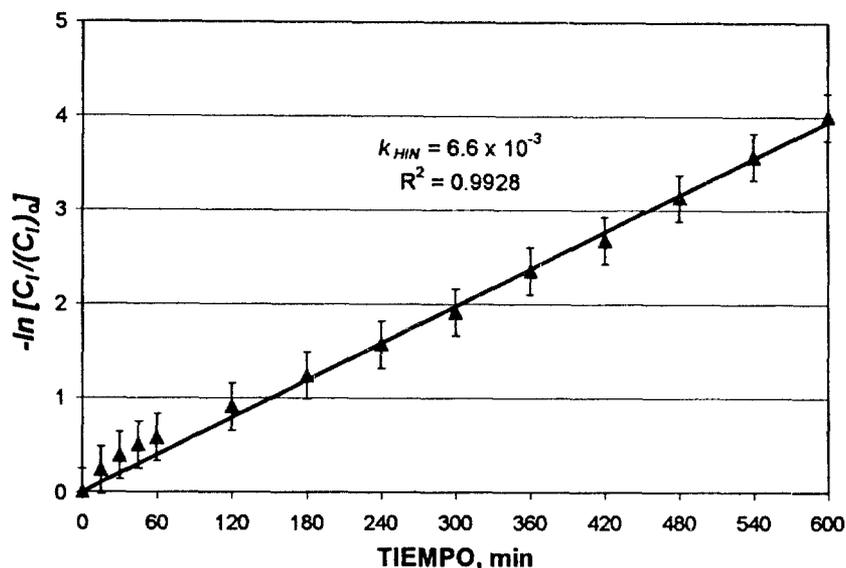
La velocidad de conversión (HIN) del indol a las condiciones de reacción empleadas sigue una cinética de pseudo primer orden [87,88] [Ecuación VI.4, Figura VI.8], resultado que coincide cualitativamente con los presentados por diversos autores en la literatura [15,31,40-44].

$$r_{HIN} = \frac{dC_I}{dt} = k_{HIN} C_I \quad (VI.4)$$

Los subíndices HIN e I corresponden a hidrogenación e indol, respectivamente. Integrando la ecuación VI.4 se obtiene:

$$- \ln \frac{C_I}{(C)_0} = k_{HIN} t \quad (VI.5)$$

FIGURA VI.8
 GRAFICA DE $\ln[C_1/(C_1)_0]$ CONTRA EL TIEMPO PARA LA CONVERSIÓN
 DEL INDOL A 56 Kg/cm² Y 320 °C.



Para efectos de comparación con las reacciones de conversión de otros compuestos nitrogenados, se obtuvo la velocidad inicial de reacción (r_{HIN_0}) de acuerdo a la técnica descrita en la sección VI.1.2. Los resultados se presentan en la Tabla VI.2.

B. VELOCIDAD DE HIDRODESINITROGENACIÓN DEL INDOL (r_{HDN}).

La hidrogenación del indol no implica la hidrogenación de este compuesto (Figura VI.6). En la Figura VI.7, donde los compuestos nitrogenados están agrupados, se observa que la cinética de hidrogenación es de orden cero. Para el cálculo de la constante de hidrogenación se siguió la técnica descrita en la sección VI.1.2 (Ecuaciones VI.1 a VI.3) utilizando una gráfica similar a la de la Figura VI.4.

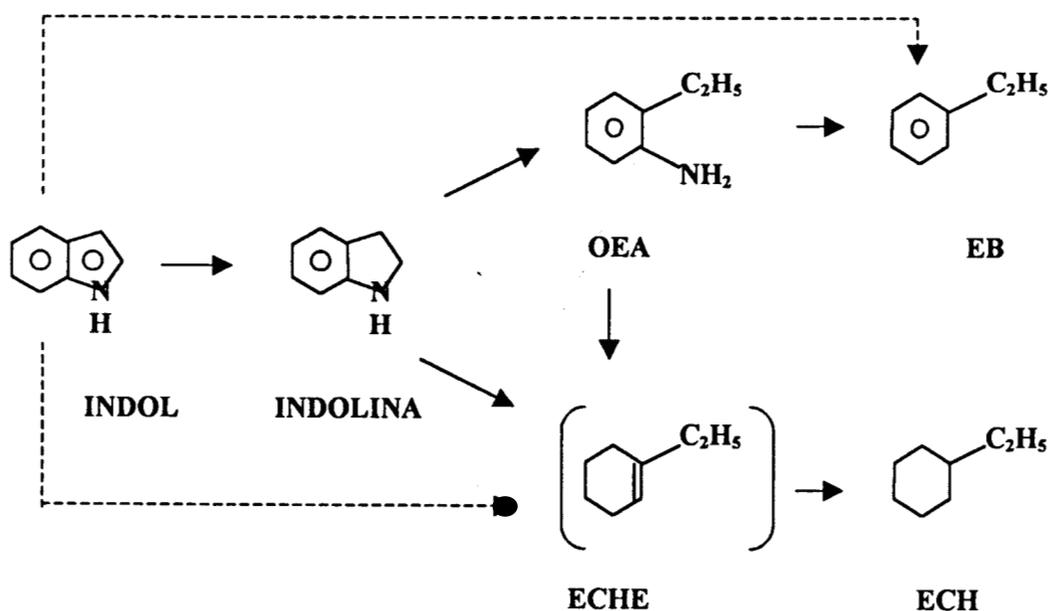
TABLA VI.2
 VELOCIDAD INICIAL Y CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA LAS REACCIONES DE
 HIN Y HDN DEL INDOL

Reacción	Vel. Inicial, mol/(l min)	Orden de reacción	Constante de velocidad, k	Unidades	Factor de correlación, R^2
Conversión (HIN)	3.23×10^{-4}	1	6.6×10^{-3}	min ⁻¹	0.9928
Hidrogenación (HDN)	3.7×10^{-5}	0	3.4×10^{-5}	Mol/(l min)	0.9860

VI.2.3. MECANISMO DE LA REACCIÓN

Como puede observarse en la Figura VI.6, el indol se convierte a mayor velocidad a INA y OEA, y más lentamente a EB y ECH. Sin embargo, todos los compuestos intermediarios aparecen desde el inicio de la reacción. La propuesta de secuencia de reacciones se presenta en la Figura VI.9. Esta secuencia es muy similar a la presentada por Kim y Massoth [43]. La presencia aparente de los compuestos hidrodensnitrógenados EB y ECH en el inicio de la reacción, indica que los intermediarios indol-indolina y OPA se adsorben fuertemente sobre la superficie del catalizador

FIGURA VI.9
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DEL INDOL

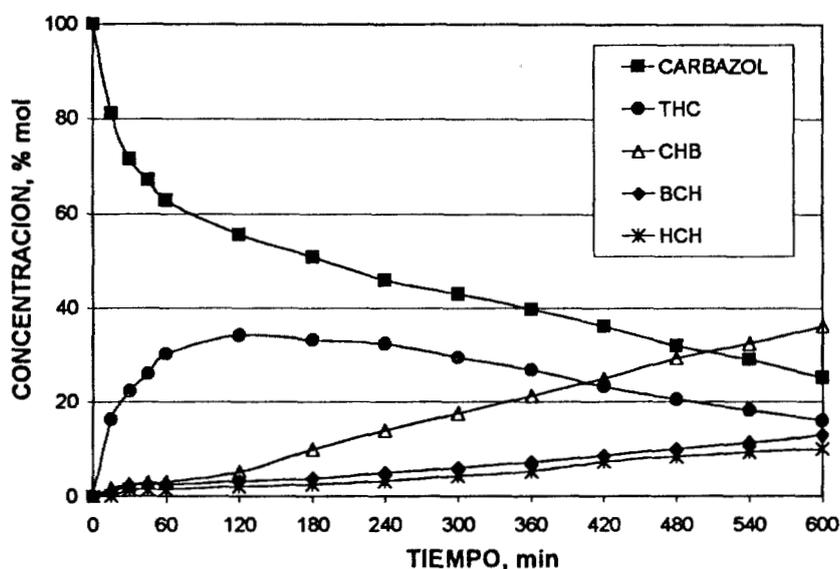


VI. 3. CARBAZOL.

VI.3.1. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE HDN.

La distribución de compuestos en la reacción de hidrogenación del carbazol a 320 °C y 56 kg/cm² a lo largo del tiempo se presenta en la Figura VI.10. Los productos identificados en la reacción fueron: 1,2,3,4-tetrahidrocarbazol (THC), biciclohexilo (BCH), ciclohexilbenceno (CHB) y hexilciclohexano (HCH). Es interesante notar que a las condiciones a las que se llevó a cabo esta reacción no se encontró al hexahidrocarbazol (HHC), al octahidrocarbazol (OHC) ni al dodecahidrocarbazol (DDCH), compuestos nitrogenados de tipo básico, reportados por Sarbak como productos de esta reacción presentes en muy bajas concentraciones [45]. La conversión del carbazol no fue completa, quedando éste siempre presente en la mezcla reaccionante. El producto principal que se detectó es el tetrahidrocarbazol, resultado que coincide con el reportado por Ho [46] para la hidrogenación del 3-etil-carbazol.

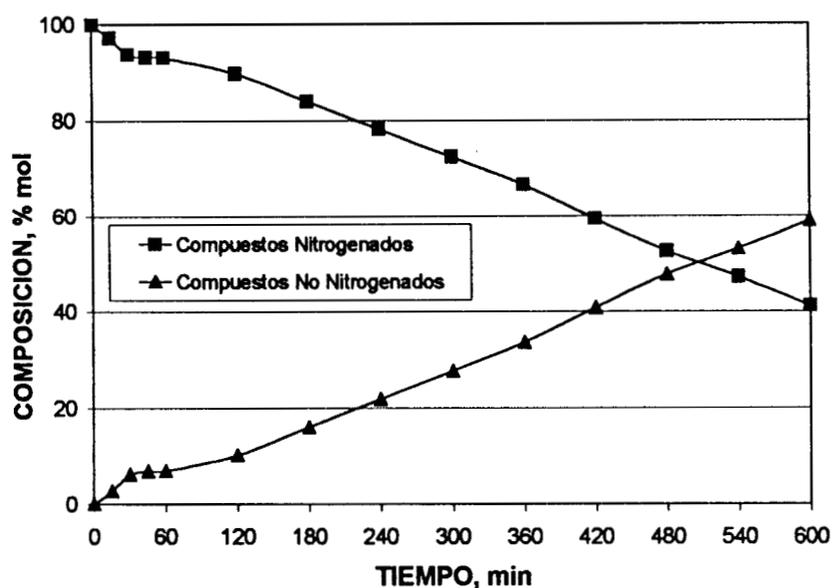
FIGURA VI.10
DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS DURANTE LA HDN DEL CARBAZOL
A 56 Kg/cm² Y 320 °C.



Abreviatura	Nombre	pKa	Conc. max, %	Tiempo a C _{max} , min
Carbazol	Carbazol	6.0	100	0
THC	1,2,3,4-Tetrahidrocarbazol	No pKa	34.2	120

El único compuesto nitrogenado identificado en nuestro análisis, además del carbazol, fue el tetrahidrocarbazol (THC) y ninguno de los dos es considerado básico. La distribución de compuestos nitrogenados y no nitrogenados se puede ver en la Figura VI.11.

FIGURA VI.11
DISTRIBUCIÓN POR TIPO DE COMPUESTO DURANTE LA HDN DEL CARBAZOL



VI.3.2. CINÉTICA DE LA REACCIÓN.

A. VELOCIDAD DE CONVERSIÓN DEL CARBAZOL (r_{HIN}).

En el caso de la velocidad de conversión (HIN) del carbazol, se observa un fuerte cambio en el orden de reacción (Figura VI.10), por lo que se presupone un comportamiento de tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{HIN} = \frac{dC_C}{dt} = \frac{k_1 C_C}{1 + k_2 C_C} \quad (VI.6)$$

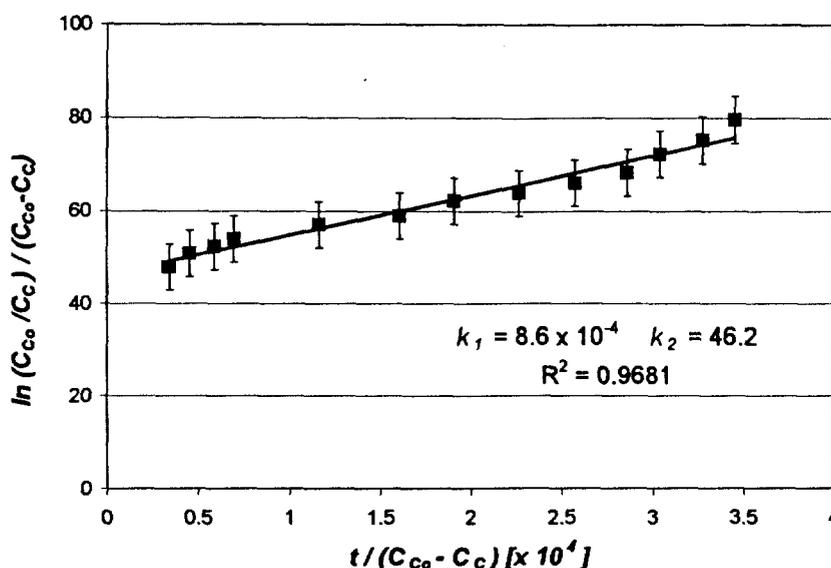
Donde los subíndices HIN y C corresponden a hidrogenación y carbazol respectivamente.

La reacción cambia de orden por un efecto de adsorción competitiva del carbazol sobre la superficie del catalizador [87,88] (Ecuación IV.7). En este caso los valores de las constantes de velocidad k_1 y k_2 se obtienen mediante la forma integrada de la ecuación VI.6:

$$\frac{\ln(C_{c0}/C_c)}{C_{c0}-C_c} = k_2 + \frac{k_1 t}{C_{c0}-C_c} \quad (\text{VI.7})$$

La pendiente de la recta obtenida al graficar $\ln[(C_{c0}/C_c)]/(C_{c0}-C_c)$ contra $t/(C_{c0}-C_c)$, es k_1 . La ordenada al origen es k_2 . El resultado se presenta en la Figura VI.12 y en la Tabla VI.3.

FIGURA VI.12
GRAFICA DE $-\ln[(C_{c0}/C_c)]/(C_{c0}-C_c)$ CONTRA $t/(C_{c0}-C_c)$ PARA LA CONVERSIÓN DEL CARBAZOL A 56 Kg/cm² Y 320 °C.



Para efectos de comparación con las reacciones de conversión de otros compuestos nitrogenados, se obtuvo la velocidad inicial de reacción utilizando la técnica descrita en la sección VI.1.2. Los resultados se presentan en la Tabla VI.3.

B. VELOCIDAD DE HIDRODESINITROGENACIÓN DEL CARBAZOL (r_{HDN}).

La hidrogenación del carbazol no implica la hidrodensnitrógenación de este compuesto (Figura VI.10). En la Figura VI.11, donde los compuestos nitrogenados están agrupados, se observa que la cinética de hidrodensnitrógenación es de orden cero (Ecuaciones VI.1 a VI.3), lo cual pudo comprobarse mediante una gráfica similar a la de la Figura VI.4. Los resultados se presentan en la Tabla VI.3. En este caso, a diferencia del de la quinolina, la velocidad de hidrodensnitrógenación inicial (r_{HDN0}) es más alta al principio y sigue después el comportamiento de orden cero.

TABLA VI.3
VELOCIDAD INICIAL Y CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA LAS REACCIONES DE
HIN Y HDN DEL CARBAZOL

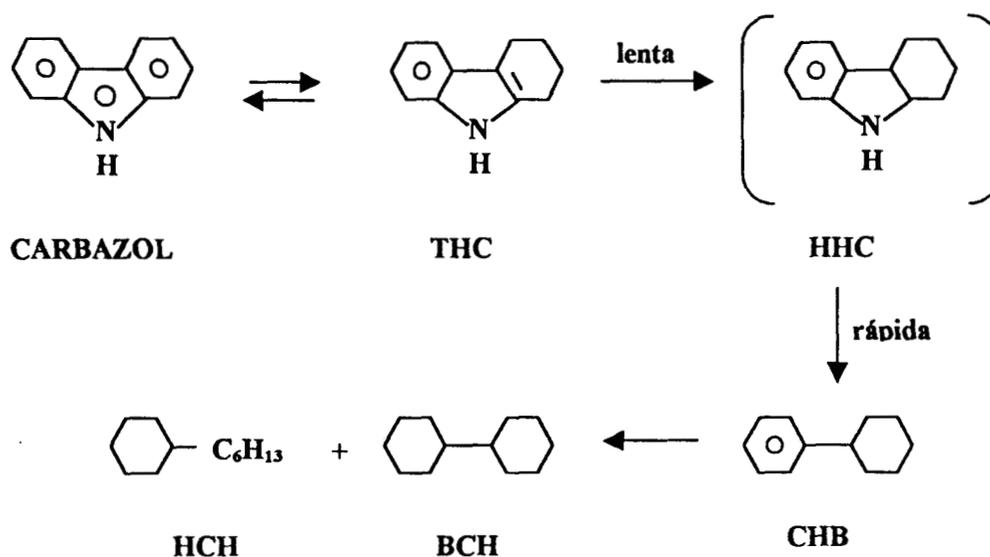
Reacción	Vel. Inicial, mol/(l min)	Orden de reacción	Constantes de velocidad, <i>k</i>	Unidades	Factor de correlación, <i>R</i> ²
Conversión (HIN)	2.92×10^{-4}	L-H	$k_1, 8.6 \times 10^{-4}$ $k_2, 46.2$	Min ⁻¹ l/mol	0.9681
Hidrodesnitrogenación (HDN)	4.84×10^{-5}	0	2.3×10^{-5}	Mol/(l min)	0.9937

VI.3.3. MECANISMO DE LA REACCIÓN.

La secuencia de reacciones propuesta se presenta en la Figura VI.13. Esta secuencia es muy similar a la propuesta por Ho y colaboradores [46]. La ausencia de bifenilo entre los productos de reacción muestra que la reacción de hidrogenólisis directa del carbazol, observada en el caso del dibenzotiofeno, no ocurre en este caso, o de ocurrir es sumamente lenta a las condiciones de reacción a las que se trabajó.

Los compuestos de desnitrogenación identificados posiblemente se formen a través de un intermediario del tipo del hexahidrocarbazol. La acumulación de tetrahydrocarbazol puede ser el resultado de que su subsecuente hidrogenación es el paso limitante de la reacción. El compuesto hexahidrogenado, entonces, se consume en cuanto se forma.

FIGURA VI.13
MECANISMO DE REACCIÓN DE LA HDN DEL CARBAZOL



VI. 4. SUMARIO.

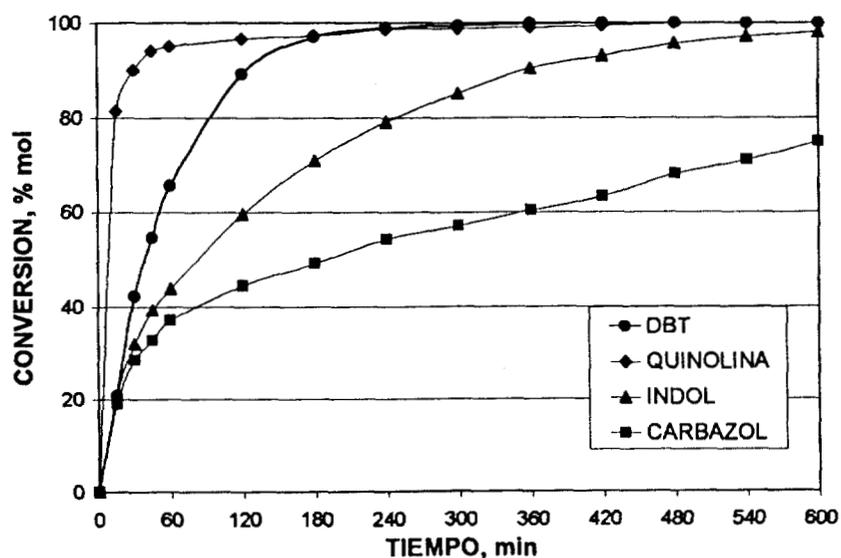
VI.4.1. CONVERSIÓN.

El resumen de las velocidades iniciales y las constantes de velocidad para la conversión (HIN) de los compuestos nitrogenados quinolina, indol y carbazol en hexadecano a 320 °C y 56 kg/cm² se muestra en forma resumida en la Tabla VI.4, junto con el valor de la constante de velocidad para la conversión (HIS) del dibenzotiofeno, incluida para efectos de comparación. El porcentaje de conversión molar para cada caso puede verse en la Figura VI.14.

TABLA VI.4
VALORES DE VELOCIDAD INICIAL Y CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA LA CONVERSIÓN DEL DIBENZOTIOFENO, LA QUINOLINA, EL INDOL Y EL CARBAZOL EN HEXADECANO A 56 Kg/cm² Y 320 °C.

Compuesto	Vel. Inicial, mol/(l min)	Orden de reacción	Constante de velocidad, <i>k</i>	Unidades
Dibenzotiofeno	3.13×10^{-4}	1	1.76×10^{-2}	Min ⁻¹
Quinolina	1.26×10^{-3}	N.D.	N.D.	N.D.
Indol	3.23×10^{-4}	1	6.6×10^{-3}	Min ⁻¹
Carbazol	2.92×10^{-4}	L-H	$k_1 8.6 \times 10^{-4}$ $k_2 46.7$	Min ⁻¹ l/mol

FIGURA VI.14
CINÉTICA DE CONVERSIÓN DEL DIBENZOTIOFENO, LA QUINOLINA, EL INDOL Y EL CARBAZOL



En la Figura VI.14 se puede ver el porcentaje de conversión del dibenzotiofeno, quinolina, indol y carbazol. De acuerdo con esta Figura se llega a las siguientes conclusiones parciales:

- La quinolina se convierte muy rápidamente, de tal forma que su concentración se reduce un 93 % a los quince minutos de iniciada la reacción para dar lugar principalmente a la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina. A las mismas condiciones de reacción, el indol es menos reactivo que la quinolina. El indol alcanza a los 60 minutos una conversión de aproximadamente el 44 %, con o-etilnilina como producto principal. El carbazol es el compuesto nitrogenado más refractario de los tres estudiados [94] y el principal producto de la reacción es el tetrahydrocarbazol. En este caso no se detectó ningún intermediario de tipo básico, sin embargo se presupone su formación dados los productos finales resultantes. El orden de reactividad entre estos compuestos es quinolina > indol > carbazol.
- La velocidad de conversión o de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, que en este caso es lo mismo, es menor que la de la quinolina, pero mayor que la del indol o del carbazol. Ya que el indol y el carbazol son compuestos no básicos, y si el mecanismo para la inhibición de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno requiere que ocurra la hidrogenación de estos compuestos nitrogenados para dar lugar a productos básicos potencialmente inhibidores [55,57], únicamente la quinolina debería considerarse como un inhibidor potencial, puesto que las conversiones para el indol y el carbazol son más lentas que para el dibenzotiofeno mismo.

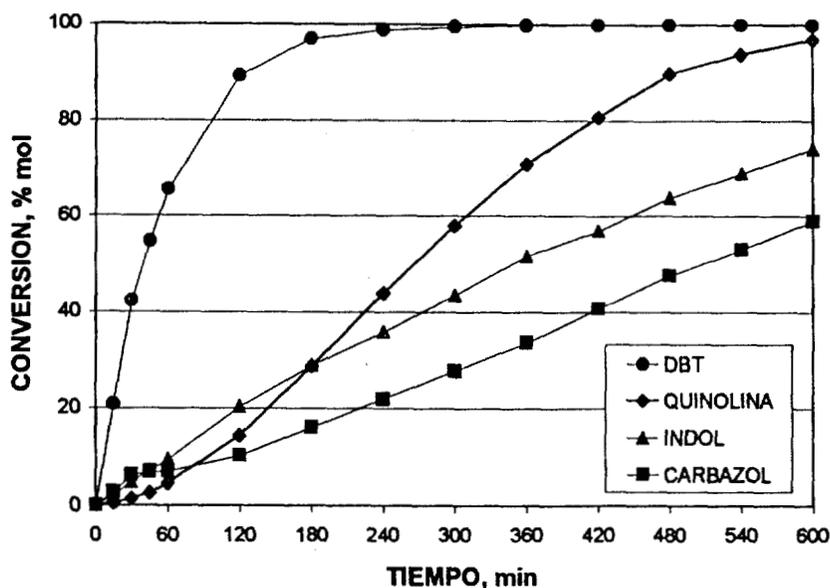
VI.4.2. HIDRODESINITROGENACIÓN.

El resumen de las velocidades iniciales y las constantes de velocidad para la hidrodesnitrogenación (HDN) de los compuestos nitrogenados quinolina, indol y carbazol en hexadecano a 320 °C y 56 kg/cm² se muestra en forma resumida en la Tabla VI.5, junto con el valor de la constante de velocidad para la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno, incluida para efectos de comparación. Los datos de porcentaje de hidrodesnitrogenación para cada uno de estos compuestos se presentan en la Figura VI.15.

TABLA VI.5
VALORES DE VELOCIDAD INICIAL Y CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA LA HDN DE LA QUINOLINA, EL INDOL Y EL CARBAZOL Y LA HDS DEL DBT EN HEXADECANO A 56 Kg/cm² Y 320 °C.

Compuesto	Vel. Inicial, mol/(l min)	Orden de reacción	Constante de velocidad, k	Unidades
Dibenzotiofeno	3.13×10^{-4}	1	1.76×10^{-2}	Min ⁻¹
Quinolina	1.15×10^{-5}	0	4.0×10^{-5}	l/(mol min)
Indol	3.70×10^{-5}	0	3.4×10^{-5}	l/(mol min)
Carbazol	4.84×10^{-5}	0	2.3×10^{-5}	l/(mol min)

FIGURA VI.15
CINÉTICA DE HDS DEL DBT Y HDN DE LA QUINOLINA,
EL INDOL Y EL CARBAZOL



De acuerdo con esta figura se obtienen las siguientes conclusiones parciales:

- La velocidad de hidrosulfuración del dibenzotiofeno es mayor que las velocidades de hidrodensnitración de la quinolina, el indol o el carbazol. El orden de susceptibilidad a la hidrodensnitración entre estos es quinolina > indol > carbazol.
- Si se considera la sola presencia de los compuestos nitrogenados como una de las razones principales para explicar el efecto inhibitorio de éstos hacia la reacción de hidrosulfuración, debido a su fuerte adsorptividad sobre la superficie del catalizador [49, 58], es importante conocer la velocidad a la que estas moléculas continúan reaccionando hasta producir compuestos sin actividad inhibitoria, esto es, cuando se convierten a compuestos desnitrogenados. En este caso, se puede observar que la velocidad de hidrodensnitración es mucho más lenta que la de hidrosulfuración del dibenzotiofeno. Esto quiere decir que una buena proporción del compuesto nitrogenado permanece como inhibidor potencial durante un tiempo relativamente largo. El orden de poder de inhibición, de acuerdo a este argumento, debería ser carbazol > indol > quinolina.

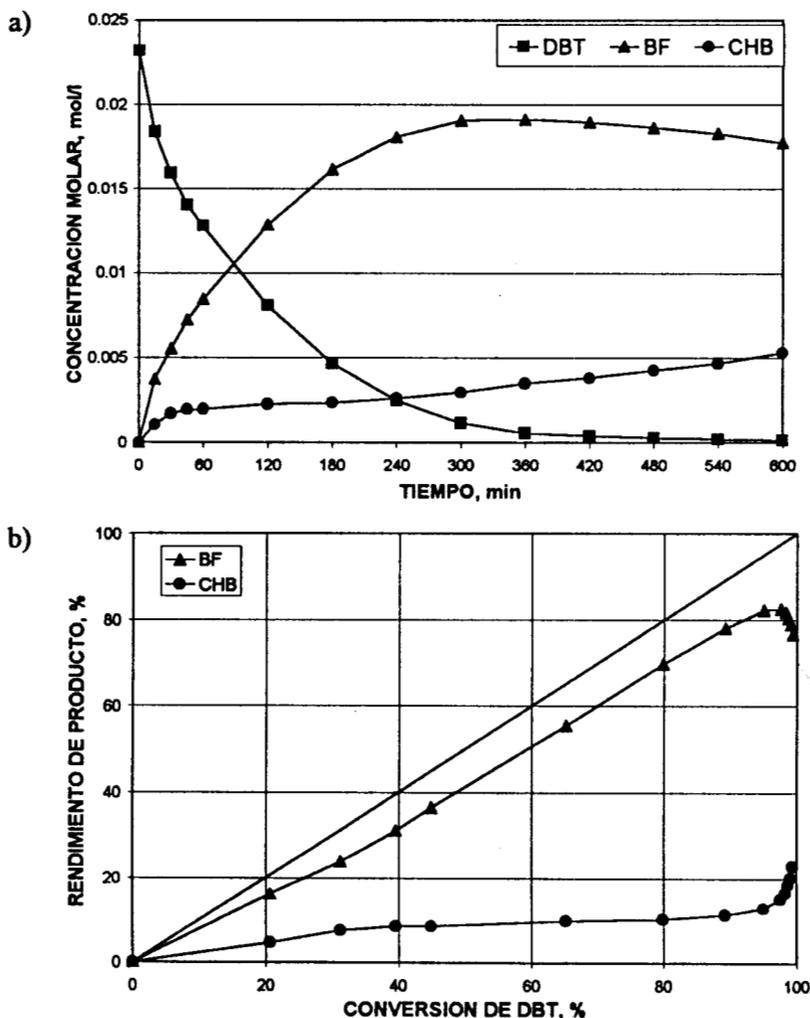
Como se verá más adelante, la cinética de inhibición de la hidrosulfuración del dibenzotiofeno es más compleja y no necesariamente sigue estas predicciones.

VII. EFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN E HIDROGENÓLISIS EN LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO.

VII.1. DATOS EXPERIMENTALES.

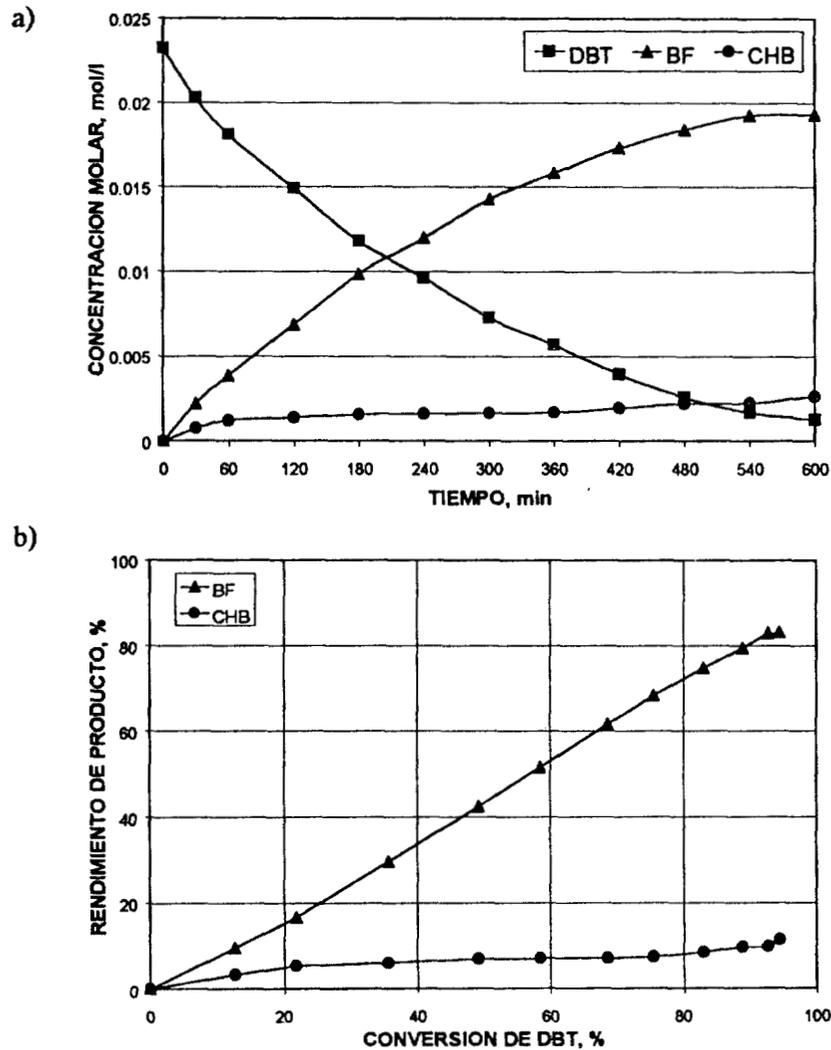
De las figuras VII. 1 a la VII.4 se presentan las distribuciones de reactivos y productos de las reacciones de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT) en hexadecano, a 56 kg/cm^2 y $320 \text{ }^\circ\text{C}$, en presencia de 87 ppm como nitrógeno de compuesto nitrogenado (quinolina, indol, carbazol y mezcla quinolina:indol:carbazol). Adicionalmente se muestran los rendimientos de los productos en función de la conversión del dibenzotiofeno.

FIGURA VII.1
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS EN LA HDS DEL DBT
A 56 Kg/cm^2 Y $320 \text{ }^\circ\text{C}$ EN PRESENCIA DE QUINOLINA (87 PPM)



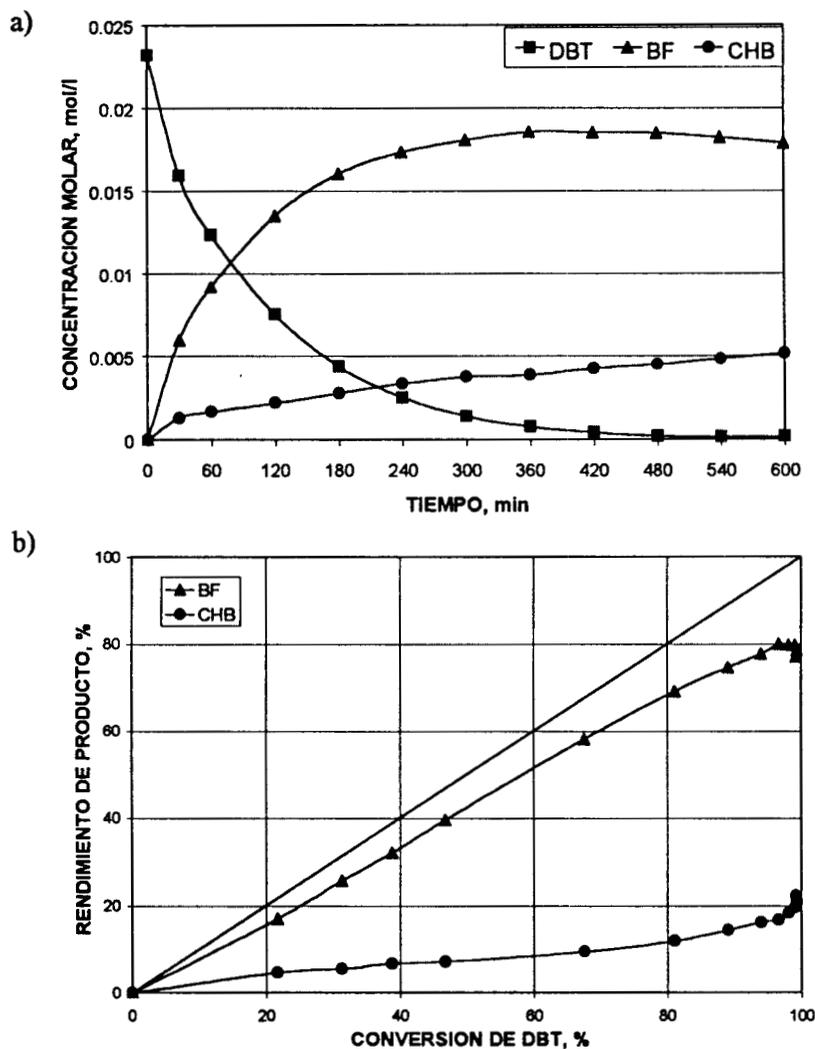
Comparando la figura VII.1b con la figura V.2 se observa que la presencia de la quinolina no modifica el mecanismo de la hidrosulfuración del DBT, pero si inhibe la formación del ciclohexilbenceno, obteniéndose un rendimiento máximo del bifenilo del 82.5 % (contra 76 % en la reacción en ausencia de compuestos nitrogenados), con un rendimiento del ciclohexilbenceno del 15 % a 360 minutos.

FIGURA VII.2
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS EN LA HDS DEL DBT
A 56 Kg/cm² Y 320 °C EN PRESENCIA DE INDOL (87 PPM)



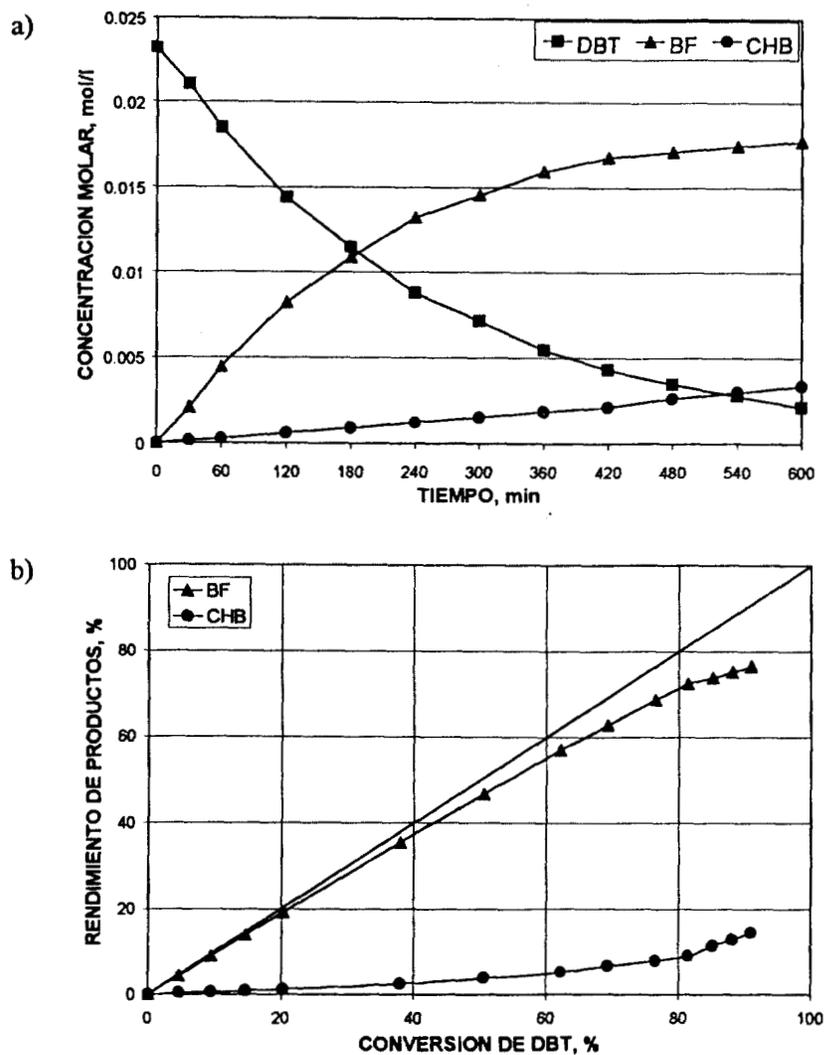
En la Figura VII.2b se muestra el rendimiento de los productos en función de la conversión del dibenzotiofeno. Comparando con las Figuras V.2 y VII.1b se observa que la presencia del indol no modifica el mecanismo de reacción y que inhibe la formación del ciclohexilbenceno aún más que la quinolina, obteniéndose un rendimiento máximo del bifenilo del 83 % con un rendimiento del ciclohexilbenceno del 11 % a 600 minutos.

FIGURA VII.3
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS EN LA HDS DEL DBT
A 56 Kg/cm² Y 320 °C EN PRESENCIA DE CARBAZOL (87 PPM)



En la Figura VII.3b se muestra el rendimiento de los productos en función de la conversión de dibenzotiofeno. Comparando con las Figuras V.2, VII.1b y VII.2b se observa que el carbazol no modifica el mecanismo de reacción y que inhibe la formación de ciclohexilbenceno menos que la quinolina o el indol, obteniéndose un rendimiento máximo del bifenilo de 80 % con un rendimiento del ciclohexilbenceno del 17 % a 360 minutos.

FIGURA VII.4
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS EN LA HDS DEL DBT
A 56 Kg/cm² Y 320 °C EN PRESENCIA DE LA MEZCLA
QUINOLINA:INDOL:CARBAZOL (1:2:2) (87 PPM)



En la Figura VII.4b se muestra el rendimiento de los productos en función de la conversión de dibenzotiofeno. Comparando con las Figuras V.2, VII.1b, VII.2b y VII.3b se observa que la mezcla Q:I:C prácticamente suprime la formación de ciclohexilbenceno en las etapas iniciales de la reacción. El máximo rendimiento del bifenilo alcanzado en esta prueba fue de 76.5 % con un rendimiento del ciclohexilbenceno del 14.5 % a 600 minutos.

En la Tabla VII.1 se presenta un resumen de estos resultados.

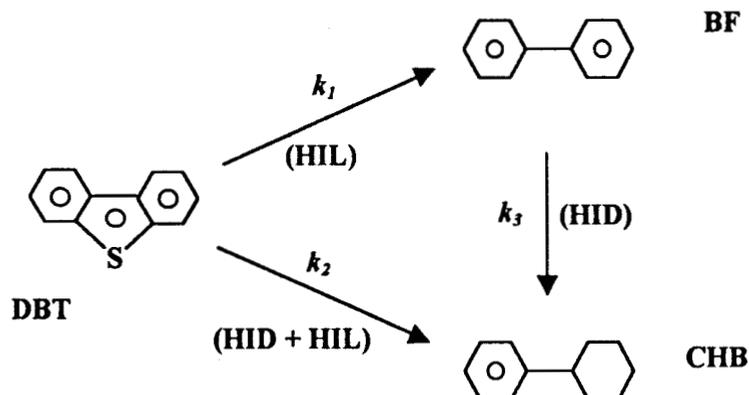
TABLA VII.1
RELACIÓN CONVERSIÓN CONTRA RENDIMIENTO DE PRODUCTOS DURANTE LA
HDS DEL DBT A 320 °C y 56 Kg/cm² DE PRESIÓN DE HIDRÓGENO

	Conversión, %	Rendimiento de Productos, %		Tiempo <i>t_{max}</i>
		<i>BF_{max}</i>	<i>CHB</i>	
Sin Inhibidor	97.0	76.0	21.0	180
Quinolina	97.5	82.5	15.0	360
Indol	94.0	83.0	11.0	600
Carbazol	97.0	80.0	17.0	360
Mezcla Q:I:C (1:2:2)	91.0	76.5	14.5	600

Como se puede observar de esta Tabla la mezcla Q:I:C es la que inhibe en mayor proporción la formación de ciclohexilbenceno, El orden para los compuestos nitrogenados individuales es: indol > quinolina > carbazol.

De acuerdo con el esquema de reacción simplificado propuesto por Ho y Sobel [91]:

FIGURA V.3
MECANISMO DE REACCIÓN SIMPLIFICADO PARA LA CONVERSIÓN DEL
DIBENZOTIOFENO PROPUESTO POR HO Y SOBEL [91]



Donde: $k_{DBT} = k_1 + k_2$ (V.1)

La vía de hidrogenación-hidrogenólisis (HID-HIL) es inhibida mas fuertemente que la vía de hidrogenólisis (HIL), por lo que el rendimiento del ciclohexilbenceno disminuye a expensas de la acumulación de bifenilo. Este comportamiento fue observado también por Nagai y Kabe [53].

VII.2. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD.

La obtención de las constantes de velocidad global y parciales durante la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en presencia de compuestos nitrogenados se hizo de acuerdo a los métodos desglosados en la sección V.1 (Ver Anexo 4).

Un resumen de los valores de fracción molar máxima de bifenilo a tiempo máximo, y de las constantes de velocidad k_{DBT} , y k_1 , k_2 y k_3 para cada una de las reacciones involucradas en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en presencia de diferentes compuestos nitrogenados se presenta en la Tabla VII.2. Los valores en ausencia de inhibidores que se emplean como referencia se obtuvieron de la Tabla V.1 del Capítulo V.

TABLA VII.2
CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT EN
PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS

	$X_{BF,max}$	t_{max}	$k_{DBT} \times 10^{-2}$	$k_1 \times 10^{-2}$	$k_2 \times 10^{-3}$	$k_3 \times 10^{-4}$
Sin Inhibidor	0.760	180	1.76	1.56	2.00	8.5
Quinolina	0.825	360	0.91	0.87	0.43	4.0
Indol	0.830	600	0.45	0.44	0.10	3.8
Carbazol	0.799	360	0.91	0.84	0.70	4.0
Mezcla Q:I:C	0.765	600	0.40	0.40	0	4.9

Se verificó la validez de estos resultados obteniéndose las curvas de concentración de dibenzotiofeno, bifenilo y ciclohexilbenceno contra tiempo empleando la formula V.13. La reproducción de los datos experimentales como puede comprobarse en las Figuras VII.5 a la VII.8, fue excelente, confirmando que los valores de las constantes eran correctos y el modelo cinético elegido, el adecuado.

$$X_{BF} = \frac{p}{r-1} (1 - X_{DBT}) \{1 - (1 - X_{DBT})^{r-1}\} \quad (V.13)$$

Donde:

$$p = k_1/(k_1+k_2)$$

$$X_{CHB} = X_{DBT} - X_{BF}$$

$$q = 1 - p = k_2/(k_1+k_2)$$

$$r = k_3/(k_1+k_2)$$

FIGURA VII.5
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS DURANTE LA HDS DEL DBT EN PRESENCIA DE QUINOLINA: DATOS EXPERIMENTALES CONTRA CALCULADOS

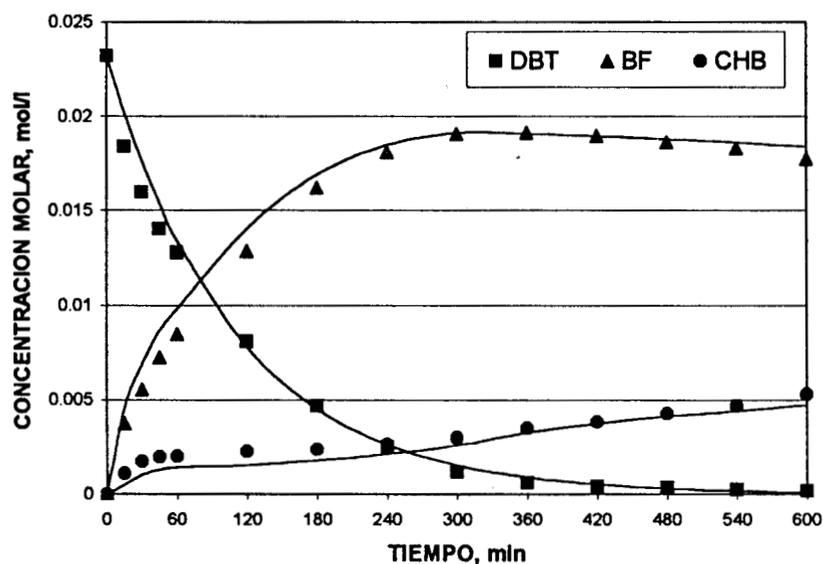


FIGURA VII.6
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS DURANTE LA HDS DEL DBT EN PRESENCIA DE INDOL: DATOS EXPERIMENTALES CONTRA CALCULADOS

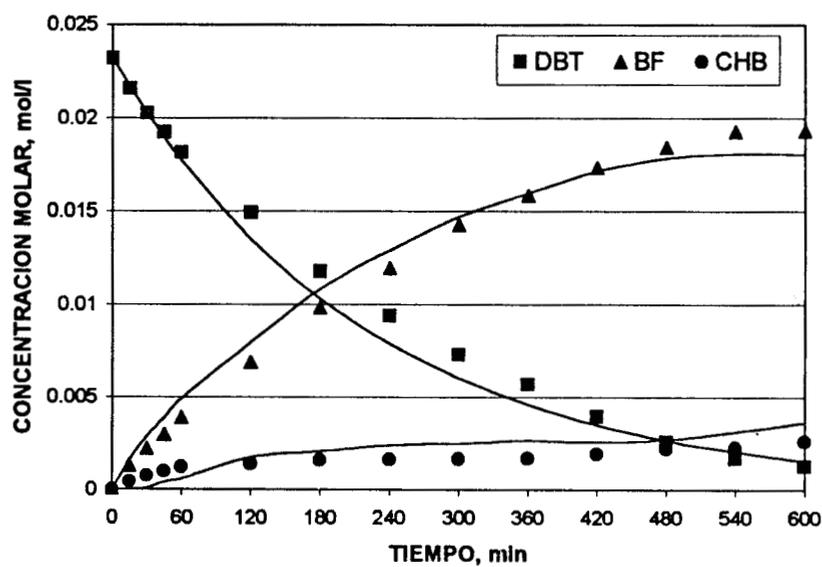


FIGURA VII.7
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS DURANTE LA HDS DEL DBT EN PRESENCIA DE CARBAZOL: DATOS EXPERIMENTALES CONTRA CALCULADOS

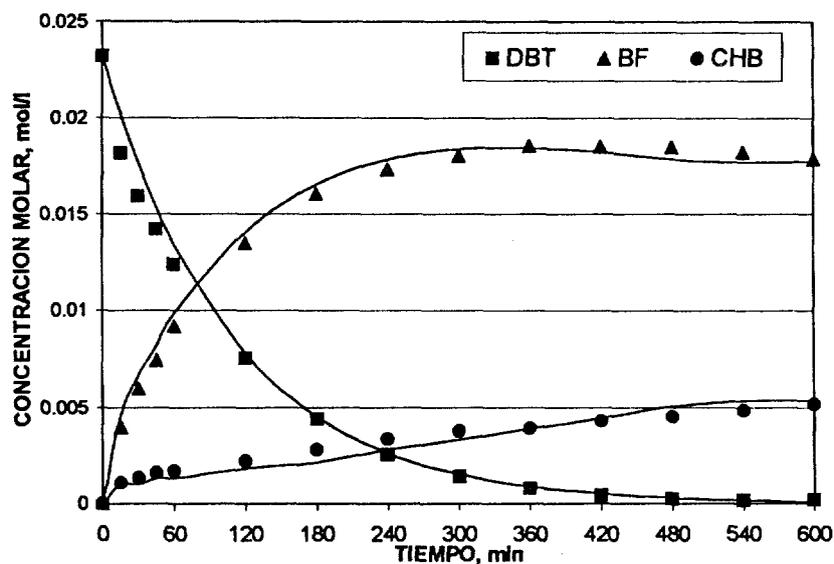
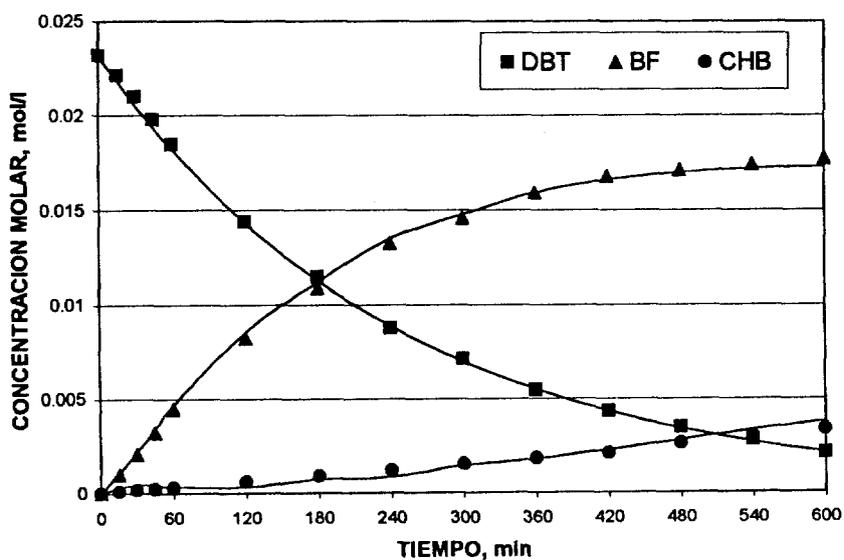


FIGURA VII.8
DISTRIBUCIÓN DE REACTIVO Y PRODUCTOS DURANTE LA HDS DEL DBT EN PRESENCIA DE MEZCLA QUINOLINA:INDOL:CARBAZOL (1:2:2): DATOS EXPERIMENTALES CONTRA CALCULADOS



VII.3. SUMARIO.

VII.3.1. RELACIONES ENTRE CONSTANTES DE VELOCIDAD.

Las relaciones entre constantes de velocidad parciales $k_1/(k_1 + k_2)$, $k_2/(k_1 + k_2)$ y $k_3/(k_1 + k_2)$ son las siguientes:

TABLA VII.3
RELACIONES ENTRE CONSTANTES DE VELOCIDAD PARCIALES EN LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS.

	$k_1/(k_1 + k_2)$	$k_2/(k_1 + k_2)$	$k_3/(k_1 + k_2)$
Sin Inhibidor	0.89	0.11	0.05
Quinolina	0.95	0.05	0.04
Indol	0.98	0.02	0.08
Carbazol	0.92	0.08	0.04
Mezcla Q:I:C	1.0	0.0	0.12

Como se observa de esta Tabla, la mezcla inhibe completamente la formación del ciclohexilbenceno vía la ruta de hidrogenación-hidrogenólisis (k_2).

VII.3.2. FACTORES DE INHIBICIÓN.

Asimismo se calculó el factor de inhibición para cada una de las constantes de velocidad de acuerdo a la técnica descrita en la sección IV.4.2 empleando la siguiente fórmula:

$$\Phi(k_i) = \frac{k_i - k'_i}{k_i} \quad (IV.9)$$

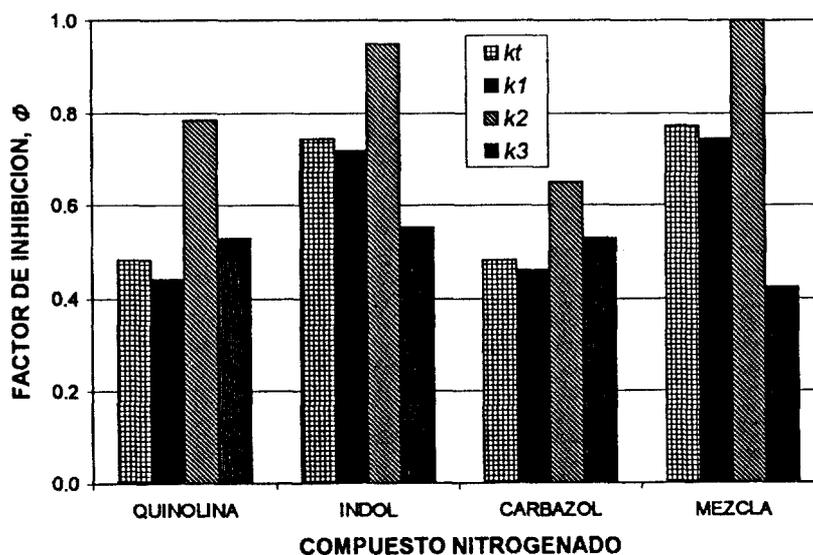
Donde el subíndice i corresponde a la constante i correspondiente, y k y k' son las constantes de velocidad para la reacción no inhibida e inhibida, respectivamente. Este factor de inhibición presenta un valor de 1 para la reacción completamente inhibida y de 0 en ausencia de inhibidores.

Los valores de inhibición obtenidos se presentan en la Tabla VII.4 y en forma gráfica en la Figura VII.9.

TABLA VII.4
FACTORES DE INHIBICIÓN DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA HDS
DEL DBT EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS

	$\Phi (k_{DBT})$	$\Phi (k_1)$	$\Phi (k_2)$	$\Phi (k_3)$
Quinolina	0.48	0.44	0.79	0.53
Indol	0.74	0.72	0.95	0.55
Carbazol	0.48	0.46	0.65	0.53
Mezcla Q:I:C	0.77	0.74	1.00	0.42

FIGURA VII.9
FACTORES DE INHIBICIÓN DE LAS REACCIONES INVOLUCRADAS EN LA HDS
DEL DBT EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS



VII.3.3. IMPLICACIONES DE ESTOS RESULTADOS.

- La inhibición de la reacción global de hidrosulfuración del dibenzotiofeno (k_{DBT}) muestra el siguiente orden de mayor a menor: Mezcla Q:I:C > Indol > Quinolina, Carbazol.
- La presencia de compuestos nitrogenados inhibe todas las reacciones involucradas en la hidrosulfuración del dibenzotiofeno, independientemente de que se trate de compuestos básicos o no básicos, lo que contradice la hipótesis del requerimiento de basicidad para el desarrollo de la inhibición [55,57].
- No se observa la relación entre la velocidad de hidrosulfuración y el factor de inhibición predicha en el capítulo anterior (carbazol > indol > quinolina) lo que indica que éste no es tampoco el factor determinante para la inhibición.
- La vía de hidrogenación-hidrogenólisis es inhibida mas fuertemente que la vía de hidrogenólisis, por lo que el rendimiento del ciclohexilbenceno disminuye a expensas de la acumulación de bifenilo. Este comportamiento fue observado también por Nagai y Kabe [53].
- La mezcla Q:I:C tiene una mayor fuerza inhibidora que la quinolina, el indol o el carbazol a la misma concentración y la vía hidrogenación-hidrogenólisis queda en este caso totalmente inhibida. Este comportamiento sugiere que la aportación de cada componente de la mezcla a la inhibición de las reacciones es mayor que la que correspondería en proporción a su concentración. Esto indica que la inhibición puede deberse a mas de un mecanismo.
- El excelente ajuste de los valores calculados con los resultados experimentales permite comprobar la validez del modelo cinético elegido.

VIII. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN LA CINÉTICA DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DBT.

VIII.1. DATOS EXPERIMENTALES.

VIII.1.1. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD (k'_{DBT}).

Los resultados obtenidos durante el proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en hexadecano (concentración inicial 0.023 mol/l, 980 ppm como azufre) a 320 °C y 56 kg/cm² de presión de hidrógeno con catalizador CoMo/Al₂O₃, utilizando diferentes concentraciones de compuesto nitrogenado (en ppm como nitrógeno) se muestran en las Figuras VIII.1 a la VIII.4.

Todas las reacciones presentaron un comportamiento de pseudo primer orden el cual fue comprobado por los factores de correlación (R^2) de las constantes (k'_{DBT}). Estas constantes de velocidad de hidrodesulfuración fueron calculadas utilizando la ecuación VIII.1 de acuerdo con un desglose matemático similar al de la sección V.1.1.

La velocidad de la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en presencia de compuestos nitrogenados puede ser representada con la siguiente ecuación:

$$r_{HDS} = \frac{dC_{DBT}}{dt} = k'_{DBT}C_{DBT} \quad (\text{VIII.1})$$

Donde el subíndice *DBT* se refiere al dibenzotiofeno, k' es la constante de velocidad en la reacción inhibida y C es la concentración.

La ecuación VIII.1 integrada es:

$$-\ln \frac{C_{DBT}}{(C_{DBT})_0} = k'_{DBT}t \quad (\text{VIII.2})$$

Por lo que, utilizando al método integral, la pendiente de la recta que se obtiene al graficar $-\ln[C_{DBT}/(C_{DBT})_0]$ contra el tiempo es la constante de velocidad de acuerdo al método integral.

En la Figuras VIII.1 a la VIII.4 se muestran los resultados de estos cálculos para cada uno de los compuestos nitrogenados estudiados (quinolina, indol y carbazol) y para una mezcla quinolina: indol:carbazol en proporción molar 1:2:2.

FIGURA VIII.1
EFFECTO DE LA PRESENCIA DE QUINOLINA EN LA VELOCIDAD DE HDS
DEL DBT A 320 °C, 56 Kg/cm² DE PRESIÓN DE H₂

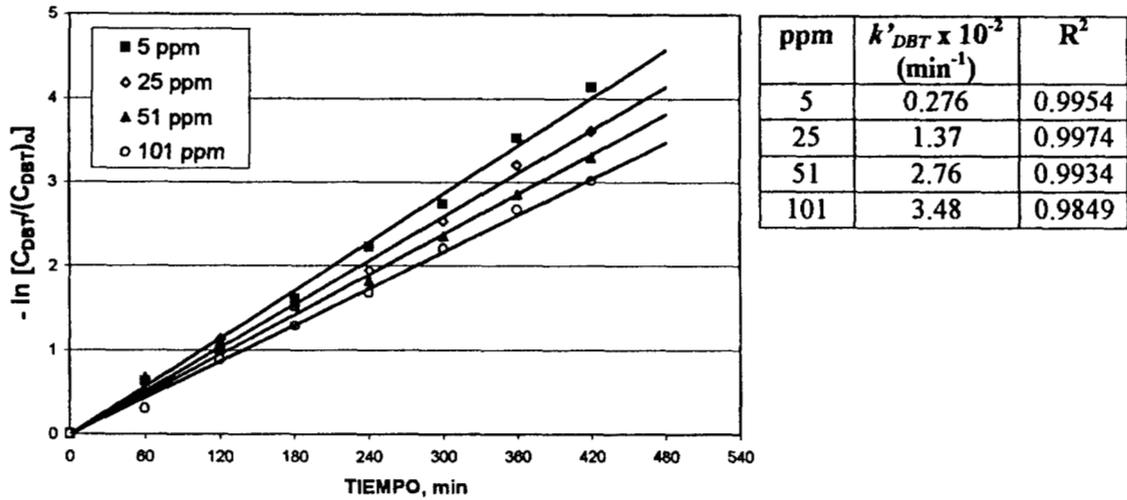


FIGURA VIII.2
EFFECTO DE LA PRESENCIA DE INDOL EN LA VELOCIDAD DE HDS
DEL DBT A 320 °C, 56 Kg/cm² DE PRESIÓN DE H₂

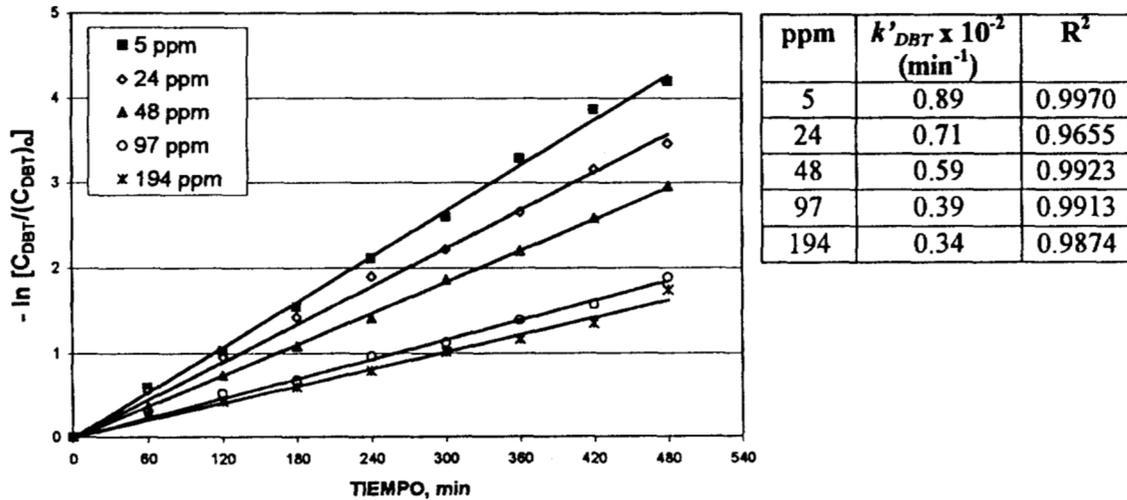


FIGURA VIII.3
EFFECTO DE LA PRESENCIA DE CARBAZOL EN LA VELOCIDAD DE HDS
DEL DBT A 320 °C, 56 Kg/cm² DE PRESIÓN DE H₂

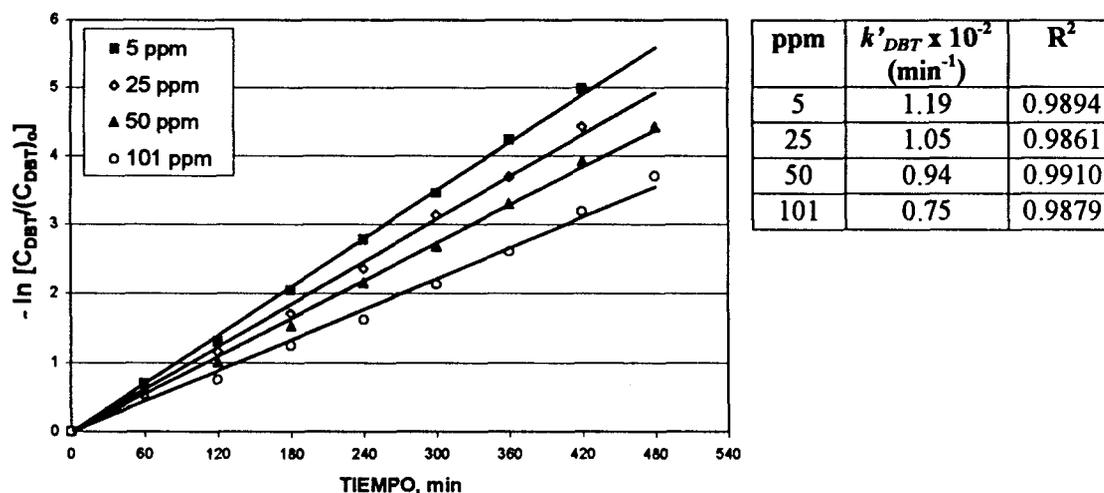
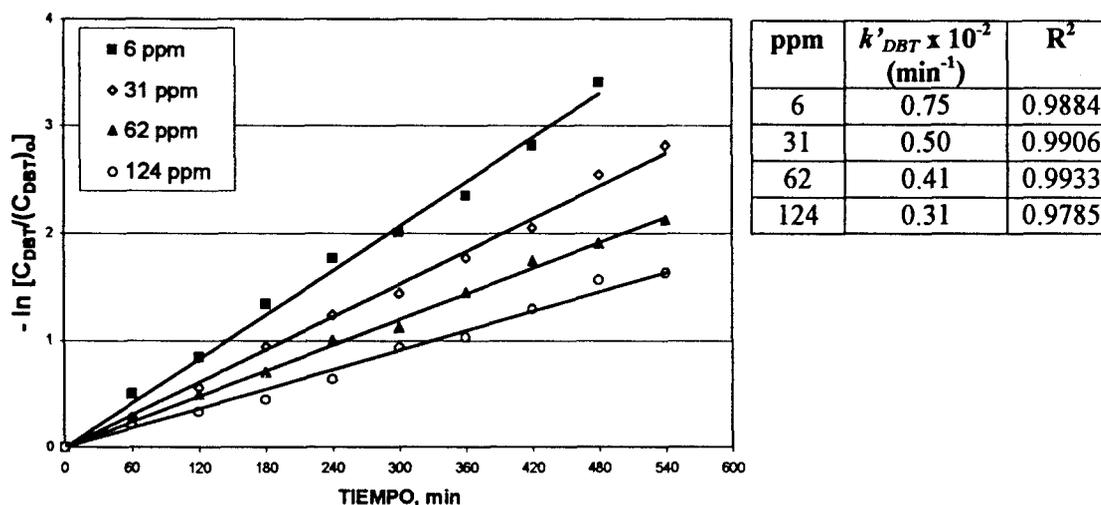


FIGURA VIII.4
EFFECTO DE LA PRESENCIA DE LA MEZCLA Q:I:C (1:2:2) EN LA VELOCIDAD
DE HDS DEL DBT A 320 °C, 56 Kg/cm² DE PRESIÓN DE H₂



El excelente ajuste de los resultados experimentales a una ecuación de pseudo primer orden implica que el efecto inhibitorio es aproximadamente constante a lo largo de cada corrida, lo que sugiere que este efecto no depende de la conversión del compuesto nitrogenado, de la formación o desaparición de compuestos nitrogenados básicos o del avance de la hidrogenación durante el experimento, y que la cobertura de sitios activos por compuestos nitrogenados se establece en las etapas iniciales de la reacción y varía poco durante el experimento, probablemente a causa de la baja velocidad de desorción de los compuestos nitrogenados, como reportan Furimsky y Massoth [49] para el indol.

VIII.1.2. OBTENCIÓN DE LOS FACTORES DE INHIBICIÓN.

Con los datos experimentales de la sección anterior se obtuvieron los factores de inhibición definidos en la sección IV.4.2. El factor de inhibición se calculó mediante la ecuación VIII.3:

$$\Phi = \frac{k_{DBT} - k'_{DBT}}{k_{DBT}} \quad \text{(VIII.3)}$$

Donde k_{DBT} corresponde a la constante de velocidad para la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno no inhibida (Capítulo V, Tablas V.1 y V.2 y Figura V.9) a las mismas condiciones de reacción y k'_{DBT} a la constante de velocidad para la reacción inhibida (Figuras VIII.1 a la VIII.4) respectivamente. Este factor de inhibición presenta un valor de 1 para la reacción completamente inhibida y de 0 para la reacción en ausencia de inhibidores y es idéntico a la fracción de sitios activos ocupados por el inhibidor en el modelo de Langmuir.

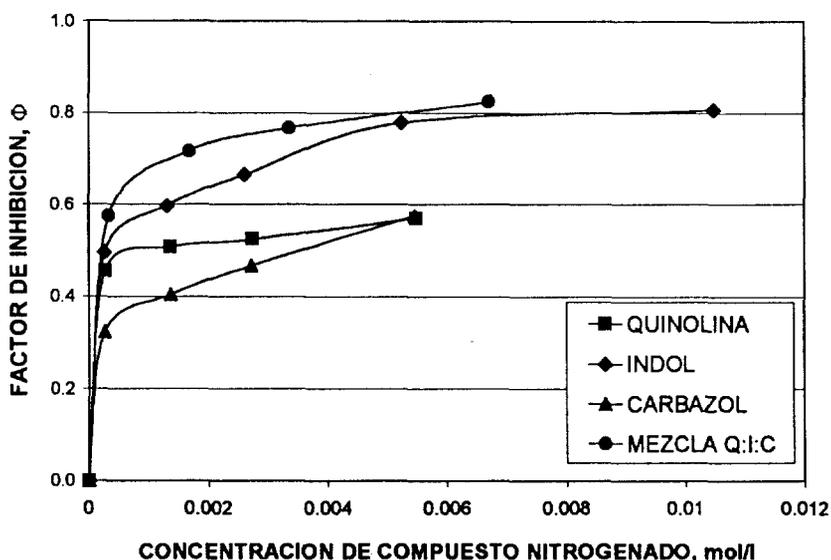
La representación gráfica del comportamiento del factor de inhibición contra la concentración de compuesto nitrogenado se presenta en la Figura VIII.5.

TABLA VIII.1
CONSTANTES DE VELOCIDAD Y FACTORES DE INHIBICIÓN PARA LA HDS DEL
DBT EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS¹

	Concentración de Compuesto Nitrogenado		Parámetros Cinéticos	
	ppm como N	mol/l x 10 ⁻³	$k'_{DBT} \times 10^{-2}, \text{min}^{-1}$	Φ
Sin Inhibidor	0	0	1.76	0
Quinolina	5	0.28	0.96	0.45
	25	1.37	0.87	0.51
	51	2.74	0.84	0.52
	101	5.48	0.76	0.57
Indol	5	0.27	0.89	0.49
	24	1.31	0.71	0.60
	48	2.61	0.59	0.66
	97	5.24	0.39	0.78
	194	10.48	0.34	0.81
Carbazol	5	0.27	1.19	0.32
	25	1.37	1.05	0.40
	50	2.72	0.94	0.47
	101	5.47	0.75	0.57
Mezcla Q:I:C	6	0.34	0.75	0.57
	31	1.67	0.50	0.72
	62	3.35	0.41	0.77
	124	6.71	0.31	0.82

¹ Las condiciones experimentales a las cuales estas reacciones fueron llevadas a cabo son: dibenzotiofeno en hexadecano a una concentración 0.0232 molar (980 ppm como azufre), 320 °C, 56 kg/cm² de presión de hidrógeno, catalizador CoMo/Al₂O₃, en un reactor por lotes (batch) perfectamente agitado.

FIGURA VIII.5
FACTOR DE INHIBICIÓN (ϕ) CONTRA CONCENTRACIÓN DE
COMPUESTO NITROGENADO



Se observa un efecto fuertemente inhibitor a concentraciones tan bajas como 5 ppm, el cual se incrementa a medida que aumenta la concentración del inhibidor, tendiendo a un valor asintótico a mayores concentraciones. Este fuerte efecto inhibitor como resultado de la presencia de trazas de compuestos nitrogenados ha sido ya observado por Van Looij [58] a concentraciones de 2 a 30 ppm de nitrógeno básico.

Utilizando el método de Gray et al reportado por Furimsky [97], se calculó que se requiere de 90 ppm de compuesto nitrogenado para formar una monocapa sobre la superficie de la cantidad de catalizador empleada en las pruebas experimentales (3g). Resultado que coincide aproximadamente con la concentración de indol necesaria para llegar a un valor casi constante del factor de inhibición.

En general el orden de inhibición que se observa es: Mezcla Q:I:C > Indol > Quinolina > Carbazol, resultado que no coincide con las predicciones hechas en el Capítulo V. Este comportamiento indica que el grado de inhibición no depende de la conversión del compuesto nitrogenado, de la formación o desaparición de compuestos nitrogenados básicos o del avance de la hidrogenación durante el experimento.

Algunos autores como Nagai y Kabe [53] y Odenbunmi y Ollis [41] han sugerido que el alto poder inhibitorio del carbazol y del indol puede atribuirse a reacciones de hidrogenación que puedan llevarse a cabo a las condiciones de hidrotreatmento y que den como resultado productos básicos. Sin embargo, este poder inhibitorio también puede deberse a fenómenos de adsorción de estos compuestos sobre la superficie del catalizador no dependientes de su carácter básico o a reacciones de polimerización [65-68].

La mezcla Q:I:C muestra un efecto inhibitorio mayor al observado con los compuestos nitrogenados puros a concentraciones equivalentes. Esto indica que la inhibición puede presentar más de un mecanismo.

VIII.2. MODELOS CINÉTICOS.

VIII.2.1. MODELO CINÉTICO PARA LA INHIBICIÓN POR QUINOLINA, INDOL, CARBAZOL Y LA MEZCLA QUINOLINA:INDOL:CARBAZOL.

De acuerdo a los resultados encontrados en la sección anterior se propone el modelo cinético para el efecto inhibitorio de los compuestos nitrogenados.

Algunos autores como Nagai et al [57] y LaVopa y Satterfield [55] han propuesto una ecuación tipo Langmuir-Hinshelwood para explicar el efecto de los compuestos nitrogenados en la velocidad de hidrodesulfuración de los compuestos de azufre:

$$r = \frac{kP_{\text{dibenzotiofeno}}}{1 + K_N P_N} \quad (\text{II.17})$$

Donde k es la constante de velocidad en ausencia de inhibidores, K_N es la constante de equilibrio de adsorción del inhibidor y P_N es su presión parcial. Sin embargo, estos autores reportan que esta ecuación cinética no describe adecuadamente el comportamiento de inhibición a presiones parciales bajas, subestimando la adsorción del inhibidor a estas condiciones. Después de verificar este comportamiento con los datos experimentales obtenidos en éste trabajo, se decidió usar un exponente fraccional para la concentración del compuesto nitrogenado en el modelo cinético propuesto, siguiendo la sugerencia de Gutberlet y Bertolacini [54]:

$$r_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} = k'_{DBT} C_{DBT} \quad (\text{VIII.4})$$

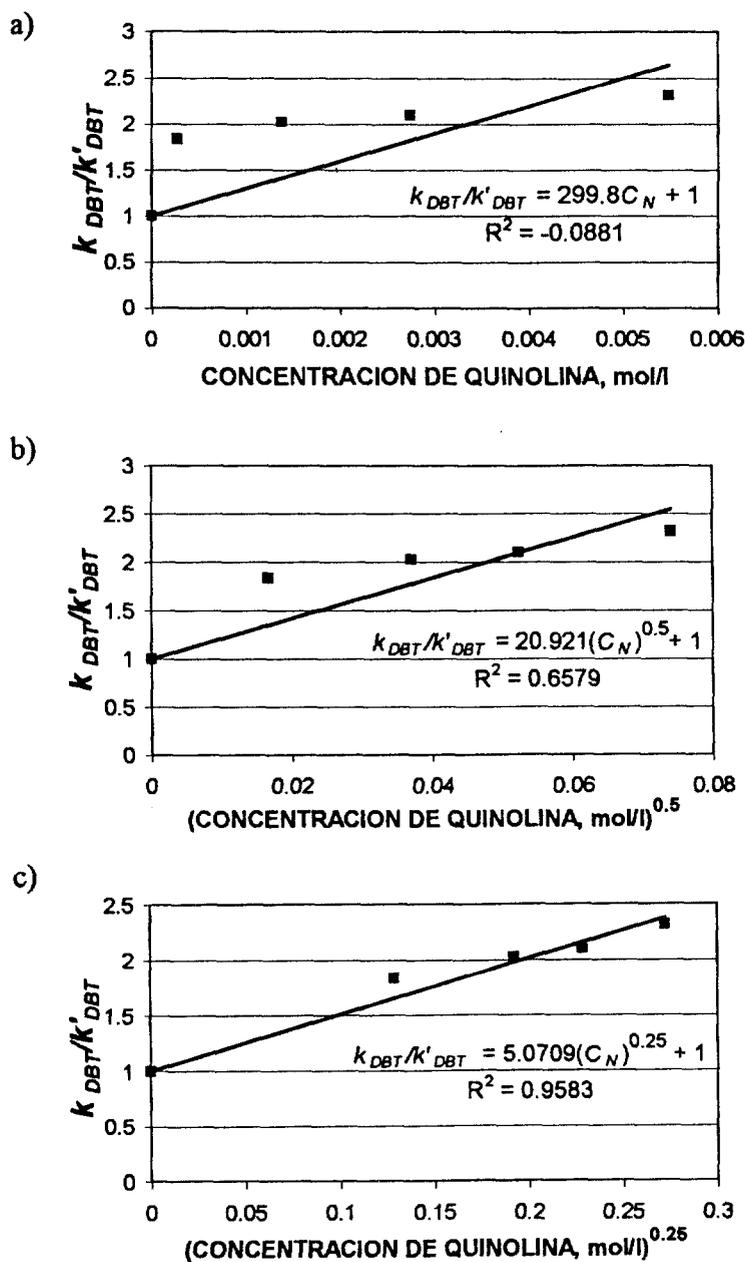
Donde k_{DBT} y k'_{DBT} son las constantes de velocidad de hidrodesulfuración en ausencia y en presencia de inhibidores (min^{-1}) respectivamente, K_N es la constante de equilibrio de adsorción del compuesto nitrogenado (l/mol), C_N es la concentración inicial de compuesto nitrogenado (mol/l) y n es el exponente cuyo valor se ajusta a los datos experimentales.

La relación entre las constantes de velocidad para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia y en ausencia de compuestos nitrogenados (k_{DBT} y k'_{DBT}) queda definida de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{k_{DBT}}{k'_{DBT}} = 1 + K_N^n C_N^n \quad (\text{VIII.5})$$

Las gráficas de k_{DBT}/k'_{DBT} contra la concentración de quinolina utilizando valores para el exponente de ajuste n de 1, 0.5 y 0.25 se muestran en la Figura VIII.6. Al observar la Figura VIII.6a se observa que el exponente 1 en la ecuación tipo Langmuir-Hinshelwood, no representa adecuadamente a los datos experimentales. Con $n=0.25$ se obtiene un mejor ajuste (Figura VIII.6c, coeficiente de correlación $R^2=0.9583$). No se utilizan exponentes menores porque la mejoría obtenida en el ajuste no es significativa.

FIGURA VIII.6
EFFECTO DEL EXPONENTE n EN EL TÉRMINO DE ADSORCIÓN SOBRE LA REPRESENTACIÓN DE LA INHIBICIÓN DE LA REACCIÓN DE HDS DEL DBT POR LA QUINOLINA



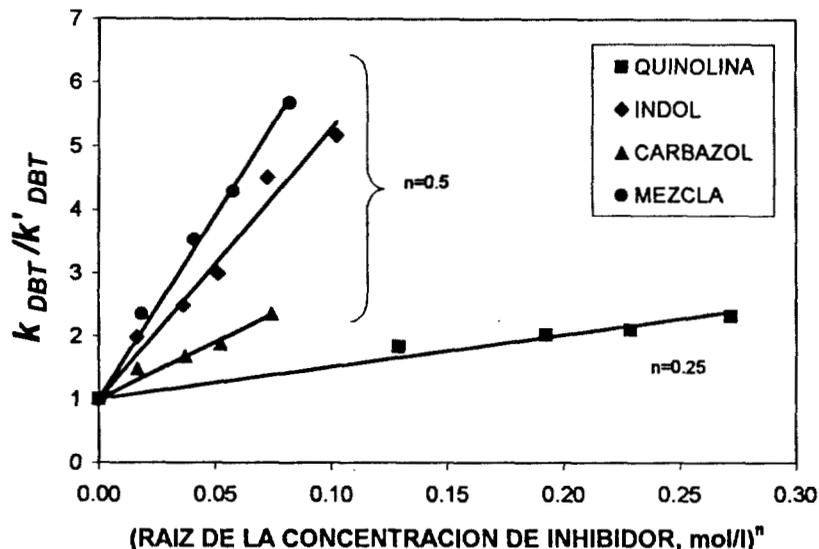
Se desarrollaron análisis similares para la inhibición de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno por indol, carbazol y mezcla de compuestos nitrogenados. Los valores de n que mejor ajustaron a los datos fueron de 0.5 en todos los casos como se puede observar en la Figura VIII.7.

En la Tabla VIII.2 se presentan los datos de k_{DBT}/k'_{DBT} y los valores de C_N^n calculados utilizando n igual a 0.25 para la quinolina y 0.5 para el indol, carbazol y mezcla quinolina:indol:carbazol (Q:I:C) 1:2:2. La representación gráfica se presenta en la Figura VIII.7.

TABLA VIII.2
RELACIÓN k_{DBT}/k'_{DBT} CONTRA C_N^n PARA LOS COMPUESTOS NITROGENADOS

Compuesto Nitrogenado	n	k_{DBT}/k'_{DBT}	Concentración (mol/l) ⁿ
Quinolina	0.25	1	0
		1.833	0.129
		2.023	0.192
		2.095	0.229
		2.316	0.272
Indol	0.5	1	0
		1.978	0.016
		2.479	0.036
		2.983	0.051
		4.513	0.072
Carbazol	0.5	1	0
		1.479	0.017
		1.676	0.037
		1.872	0.052
		2.347	0.074
Mezcla Q:I:C (1:2:2)	0.5	1	0
		2.347	0.018
		3.520	0.041
		4.293	0.058
		5.677	0.082

FIGURA VIII.7
RELACIÓN k_{DBT}/k'_{DBT} CONTRA C_N^n PARA LA HDS DEL DBT INHIBIDA POR
COMPUESTOS NITROGENADOS



La Tabla VIII.3 muestra las constantes de adsorción obtenidas:

TABLA VIII.3
VALORES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE
LOS COMPUESTOS NITROGENADOS

Compuesto nitrogenado	n	Constantes de equilibrio de adsorción		Coeficiente de correlación, R ²
		K_N^n , (l/mol) ⁿ	K_N , (l/mol)	
Quinolina	0.25	5.07	661.2	0.9583
Indol	0.5	42.84	1834.9	0.9726
Carbazol	0.5	18.12	328.2	0.9618
Mezcla Q:I:C	0.5	58.12	3377.7	0.9913

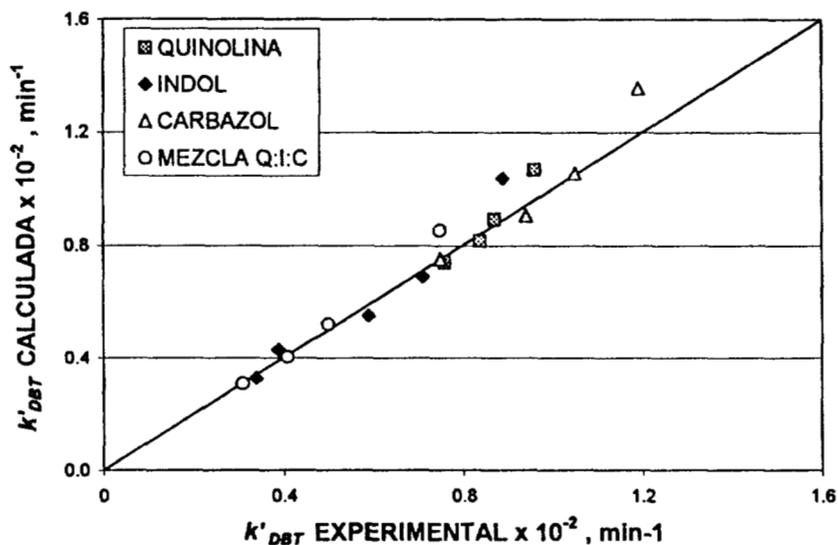
Utilizando la ecuación VIII.5 se obtienen los valores de k'_{DBT} calculados (Tabla VIII.4). La comparación de estos valores contra los experimentales se presenta en la Figura VIII.8.

TABLA VIII.4
CONSTANTES DE VELOCIDAD EXPERIMENTALES VS CALCULADAS PARA LA HDS
DEL DBT EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS

	Concentración de Compuesto Nitrogenado		$k'_{DBT} \times 10^{-2}, \text{min}^{-1}$		% Error
	ppm como N	mol/l $\times 10^{-3}$	Experimental	Calculada	
Quinolina	5	0.28	0.96	1.06	-10.88
	25	1.37	0.87	0.89	-2.40
	51	2.74	0.84	0.81	3.01
	101	5.48	0.76	0.74	2.69
Indol	5	0.27	0.89	1.04	-16.39
	24	1.31	0.71	0.69	2.80
	48	2.61	0.59	0.55	6.41
	97	5.24	0.39	0.43	-10.05
	194	10.48	0.34	0.33	3.87
Carbazol	5	0.27	1.19	1.35	-13.84
	25	1.37	1.05	1.05	-0.39
	50	2.72	0.94	0.91	3.70
	101	5.47	0.75	0.75	-0.31
Mezcla Q:I:C	6	0.34	0.75	0.85	-13.69
	31	1.67	0.50	0.52	-4.19
	62	3.35	0.41	0.40	1.65
	124	6.71	0.31	0.31	1.44

Los valores en donde se presenta el mayor error en el ajuste, son en los correspondientes a las concentraciones más bajas de compuesto nitrogenado.

FIGURA VIII.8
COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE HDS DEL DBT CON LOS CALCULADOS DE ACUERDO A LA ECUACIÓN VIII.5



Como puede observarse en esta figura, los valores de k'_{DBT} obtenidos de la ecuación VIII.2 presentan una excelente correlación con los datos experimentales. De acuerdo con estos resultados se hacen las siguientes observaciones:

- El comportamiento del fenómeno de inhibición de la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno puede ser representado cuantitativamente mediante una ecuación tipo Langmuir-Hinshelwood modificada.
- Para el ajuste de la ecuación cinética se obtienen buenos resultados utilizando la concentración inicial del compuesto nitrogenado, lo cual indica que el efecto inhibitorio es aproximadamente constante a lo largo del experimento. Este resultado sugiere que la cobertura de sitios activos por compuestos nitrogenados se establece en las etapas iniciales de la reacción.
- Como consecuencia de esto, la constante de adsorción (K_N) aparente obtenida engloba el efecto de todos los compuestos nitrogenados involucrados en el efecto inhibitorio.

VIII.2.2. EXTENSIÓN DEL MODELO PROPUESTO PARA LA CINÉTICA DE HDS DEL DBT INHIBIDA POR COMPUESTOS NITROGENADOS PARA EL CASO DE MEZCLAS.

El efecto de inhibición de la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno por la mezcla Q:I:C fue mayor que el de los compuestos nitrogenados individuales. Una posible explicación de este resultado puede sugerirse a partir del análisis de la Figura VIII.6a. Los compuestos nitrogenados puros ejercen un fuerte efecto inhibitor a bajas concentraciones, con incrementos progresivamente menores a mayores concentraciones. En el caso de la mezcla, la contribución de cada componente al efecto inhibitor será mayor de la que se esperaría en caso de que este efecto fuera proporcional a la concentración. Este comportamiento no lineal da como resultado un efecto inhibitor de la mezcla mayor que la combinación lineal de las fuerzas inhibitoras de los componentes individuales.

Dado que el modelo propuesto, con el exponente de ajuste n , permite representar satisfactoriamente el efecto no lineal de la concentración del compuesto nitrogenado, se planteó una extensión del modelo al caso de mezclas, por medio de la ecuación:

$$r_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + \sum (K_i C_i)^{n_i}} = k'_{DBT} C_{DBT} \quad (\text{VIII.6})$$

Donde K_i son las constantes de adsorción y n_i los exponentes determinados a partir de los datos experimentales de la inhibición de la reacción por los diferentes compuestos nitrogenados puros y C_i es la concentración inicial de cada uno de ellos.

La expresión de la ecuación VIII.6 para la mezcla Q:I:C es:

$$r_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + (K_Q C_Q)^{0.25} + (K_I C_I)^{0.5} + (K_C C_C)^{0.5}} = k'_{DBT} C_{DBT} \quad (\text{VIII.7})$$

Utilizando esta formula y los datos de las constantes de adsorción y exponentes de la Tabla VIII.3 se calcularon los valores de k'_{DBT} para las diferentes concentraciones de la mezcla. El valor de referencia para k_{DBT} fue de $1.76 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. El resultado se muestra en la Tabla VIII.5.

TABLA VIII.5
CALCULO DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE HDS DEL DBT (k'_{DBT}) PARA LA REACCIÓN EN PRESENCIA DE MEZCLA Q:I:C USANDO LA ECUACIÓN VIII.7

a) DBT (2.3×10^{-2} mol/l), mezcla Q:I:C (0.33×10^{-3} mol/l)

Compuesto	n	Concentración (mol/l) $\times 10^{-3}$	(Concentración) ⁿ (mol/l) ⁿ $\times 10^{-2}$	($K_N C_N$) ⁿ
Quinolina	0.25	0.07	9.07	0.46
Indol	0.5	0.14	1.18	0.51
Carbazol	0.5	0.13	1.13	0.20
Totales		0.33	11.38	1.17

b) DBT (2.3×10^{-2} mol/l), mezcla Q:I:C (1.67×10^{-3} mol/l)

Compuesto	n	Concentración (mol/l) $\times 10^{-3}$	(Concentración) ⁿ (mol/l) ⁿ $\times 10^{-2}$	($K_N C_N$) ⁿ
Quinolina	0.25	0.33	13.53	0.69
Indol	0.5	0.67	2.59	1.11
Carbazol	0.5	0.67	2.59	0.47
Totales		1.67	18.70	2.27

c) DBT (2.3×10^{-2} mol/l), mezcla Q:I:C (3.35×10^{-3} mol/l)

Compuesto	n	Concentración (mol/l) $\times 10^{-3}$	(Concentración) ⁿ (mol/l) ⁿ $\times 10^{-2}$	($K_N C_N$) ⁿ
Quinolina	0.25	0.68	16.13	0.82
Indol	0.5	1.39	3.73	1.60
Carbazol	0.5	1.28	3.58	0.65
Totales		3.35	23.44	3.07

d) DBT (2.3×10^{-2} mol/l), mezcla Q:I:C (6.70×10^{-3} mol/l)

Compuesto	n	Concentración (mol/l) $\times 10^{-3}$	(Concentración) ⁿ (mol/l) ⁿ $\times 10^{-2}$	($K_N C_N$) ⁿ
Quinolina	0.25	1.35	19.17	0.97
Indol	0.5	2.78	5.27	2.26
Carbazol	0.5	2.57	5.07	0.92
Totales		6.70	29.51	4.15

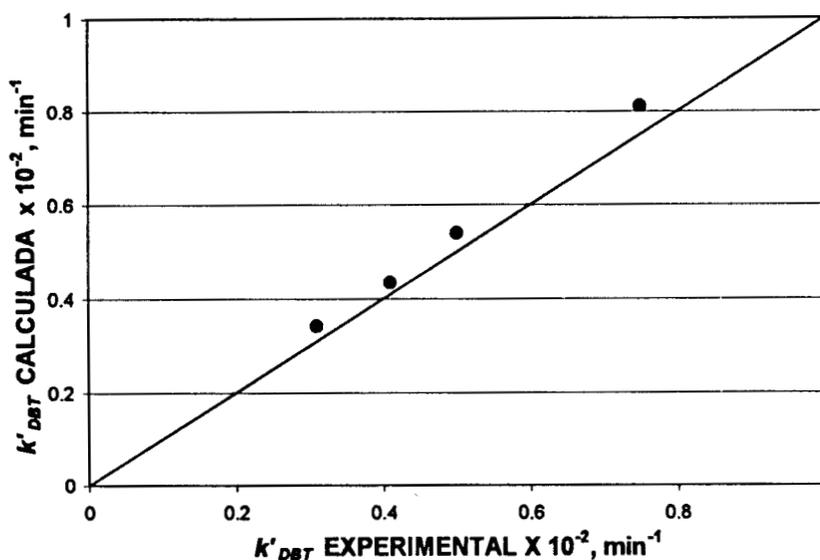
Los valores de k'_{DBT} calculados con la ecuación VIII.7 se presentan a continuación (pasar a la siguiente página):

Tabla VIII.5 (Continuación)

Concentración $\times 10^{-3}$ (mol/l)	$\Sigma(K_N C_N)^n$	$1 + \Sigma(K_N C_N)^n$	$k'_{DBT} \times 10^{-2}$ (min^{-1})	
			Experimental	Calculado
0.33	1.17	2.17	0.75	0.81
1.67	2.27	3.27	0.50	0.54
3.35	3.07	4.07	0.41	0.43
6.70	4.15	5.15	0.31	0.34

La comparación entre estos valores calculados contra los experimentales se presenta en la Figura VIII.9.

FIGURA VIII.9
COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES DE k'_{DBT} EN
PRESENCIA DE LA MEZCLA Q:I:C Y LOS CALCULADOS CON LA EXTENSIÓN
DEL MODELO PROPUESTO



En esta figura se puede observar que se obtiene una buena representación de la inhibición de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno por la mezcla Q:I:C al utilizar la ecuación VIII.7 propuesta. Cabe aclarar que la extensión a mezclas de una ecuación de tipo Langmuir-Hinshelwood como la II.17 siempre predice valores de inhibición para las mezclas en el área entre las curvas de inhibición de los componentes individuales. Este modelo representa el efecto inhibitor de la mezcla en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno como una combinación de los efectos de la quinolina, el indol y el carbazol.

VIII.2.3. OBTENCIÓN DE LOS VALORES ÓPTIMOS DE LAS CONSTANTES DE ADSORCIÓN PARA EL MODELO PROPUESTO.

Una vez que se comprobó que las ecuaciones VIII.6 y VIII.7 predicen adecuadamente el comportamiento del efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, se procedió a determinar los valores de los parámetros de adsorción que mejor ajusten a todos los datos experimentales, utilizando como ecuación general para la constante de velocidad k'_{DBT} la VIII.7.

Mediante un programa de regresión para ecuaciones no lineales (Polymath 5.0 [86]) se calcularon los valores de las constantes de adsorción para la quinolina, el indol y el carbazol que mejor representan a todos los datos experimentales. Los valores obtenidos con un coeficiente de correlación de 0.9720, son:

TABLA VIII.6
VALORES ÓPTIMOS DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE ADSORCION DE
LOS COMPUESTOS NITROGENADOS

Compuesto nitrogenado	n	Constantes de equilibrio de adsorción	
		K_N^n , (l/mol) ⁿ	K_N , (l/mol)
Quinolina	0.25	5.35	820.6 +/- 49.48
Indol	0.5	46.79	2189.7 +/- 67.32
Carbazol	0.5	19.38	375.5 +/- 12.20

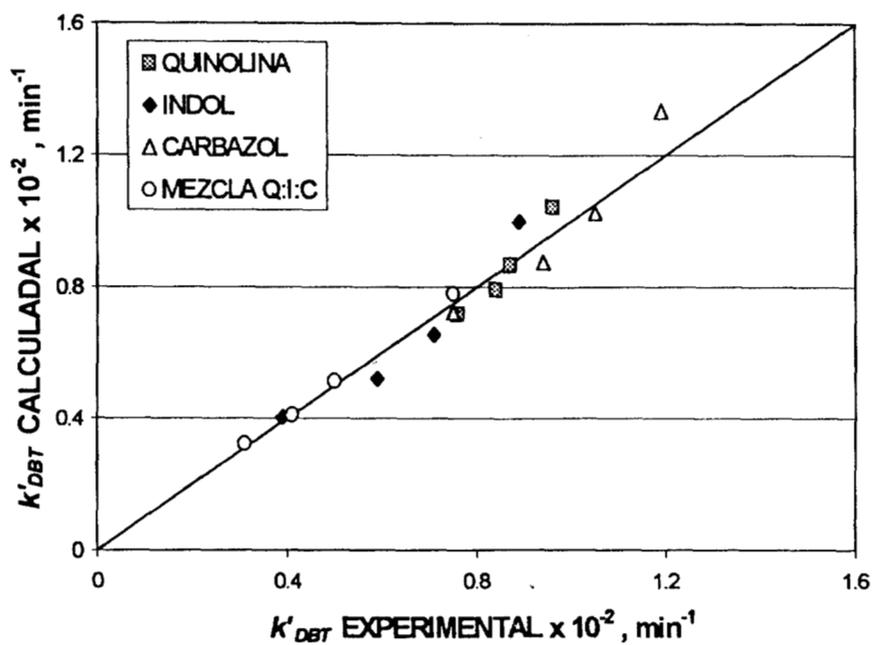
Los valores de las constantes de velocidad k'_{DBT} experimentales y calculados para cada una de las concentraciones estudiadas se presentan en la Tabla VIII.7.

TABLA VIII.7
CONSTANTES DE VELOCIDAD EXPERIMENTALES VS CALCULADAS UTILIZANDO
LOS VALORES ÓPTIMOS DE LAS CONSTANTES DE ADSORCIÓN

	Concentración de Compuesto Nitrogenado		$k'_{DBT} \times 10^{-2}, \text{min}^{-1}$		% Error
	ppm como N	mol/l $\times 10^{-3}$	Experimental	Calculada	
Quinolina	5	0.28	0.96	1.04	-8.33
	25	1.37	0.87	0.87	0.33
	51	2.74	0.84	0.79	5.81
	101	5.48	0.76	0.72	5.72
Indol	5	0.27	0.89	0.99	-11.79
	24	1.31	0.71	0.65	7.98
	48	2.61	0.59	0.52	12.03
	97	5.24	0.39	0.40	-2.85
	194	10.48	0.34	0.30	10.61
Carbazol	5	0.27	1.19	1.33	-12.18
	25	1.37	1.05	1.02	2.39
	50	2.72	0.94	0.88	6.88
	101	5.47	0.75	0.72	3.56
Mezcla Q:I:C	6	0.34	0.75	0.78	-4.00
	31	1.67	0.50	0.51	-2.42
	62	3.35	0.41	0.41	0
	124	6.71	0.31	0.32	-3.68

Como se puede apreciar en esta Tabla, los errores presentan una distribución adecuada. La representación gráfica de estos resultados puede observarse en la Figura VIII.10.

FIGURA VIII.10
COMPARACIÓN ENTRE LOS VALORES EXPERIMENTALES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE HDS DEL DBT CON LOS CALCULADOS UTILIZANDO LOS VALORES ÓPTIMOS DE LAS CONSTANTES DE ADSORCIÓN



Como se puede apreciar en esta figura, los valores correspondientes a la mezcla ajustan casi perfectamente, lo que comprueba que el modelo propuesto es adecuado.

VIII.3. IMPLICACIONES MECANISTICAS DEL MODELO CINÉTICO.

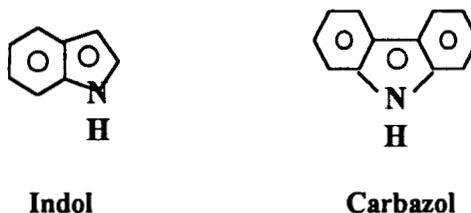
La ecuación tipo Langmuir Hinshelwood desarrollada en este trabajo:

$$r_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + \sum (K_i C_i)^{n_i}} \quad \text{(VIII.6)}$$

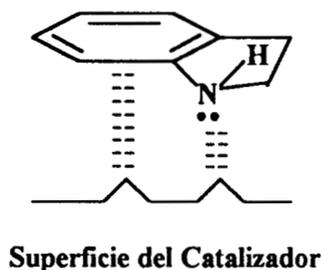
Presenta las siguientes implicaciones para el mecanismo de reacción:

- A) Dado que la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno disminuye al aumentar la concentración inicial de los compuestos nitrogenados puede postularse que el primer paso en la reacción es el establecimiento del equilibrio de adsorción de la mezcla reaccionante inicial con la superficie del catalizador. La inhibición se llevaría a cabo entonces por un mecanismo de adsorción competitiva en los sitios activos del catalizador.
- B) El valor exponencial de $n=0.5$ en el término de adsorción del modelo que se obtiene para algunos compuestos implica que para su adsorción se requiere de dos sitios activos adyacentes [86].

El requerimiento de los dos sitios activos para la adsorción de estos compuestos nitrogenados posiblemente este relacionado con su estructura química:



En la cual la presencia de un anillo aromático y de un heteroanillo requeriría de dos sitios para la adsorción, como se puede ver en el siguiente diagrama para el indol:



- C) Finalmente, el valor aproximadamente constante del factor de inhibición a lo largo de la reacción indica que la cobertura de sitios activos por los compuestos nitrogenados se mantiene aproximadamente constante, comportamiento congruente con una cinética lenta de desorción de estos compuestos.

VIII.4. SUMARIO.

- El efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno es aproximadamente constante a lo largo del tiempo y no depende de la conversión del compuesto nitrogenado, de la formación o desaparición de compuestos nitrogenados básicos o del avance de la hidrodesnitrogenación durante el experimento.
- Para la representación del comportamiento no lineal del efecto inhibitorio en el rango de concentraciones estudiado, es posible utilizar una modificación de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, que emplea un exponente fraccional para la concentración inicial del compuesto nitrogenado presente en el termino de adsorción.
- La mezcla quinolina:indol:carbazol tiene un poder inhibitor mayor que cualquiera de los componentes puros a concentraciones equivalentes y su comportamiento es representado adecuadamente por una extensión del modelo propuesto a mezclas, usando las mismas constantes de adsorción aparentes que representan el comportamiento de los compuestos nitrogenados individuales

CONCLUSIONES

IX. CONCLUSIONES

IX.1. COMPUESTOS NITROGENADOS PRESENTES EN EL GASOLEO LIGERO PRIMARIO Y EN EL ACEITE CICLICO LIGERO

En el Capítulo III de este trabajo se presenta la distribución de compuestos nitrogenados en muestras de gasóleo ligero primario (GLP) y de aceite cíclico ligero (ACL) obtenidas en el sistema de refinerías de PEMEX. Aunque este tipo de información se encuentra disponible en la literatura para el ACL, el estudio de la distribución de compuestos nitrogenados en el GLP no ha sido atacado por los autores que llevan a cabo este tipo de trabajos, presumiblemente debido a que esta fracción presenta un contenido de nitrógeno bastante más bajo y su distribución es mucho más compleja, lo cual hace más difícil la identificación de los compuestos presentes. En este trabajo se presenta también una caracterización química completa del GLP y del ACL, análisis que no ha sido llevado a cabo para estos destilados en México. Las conclusiones en esta parte del trabajo son las siguientes:

1. El ACL presenta un contenido de nitrógeno total mucho más alto (774 ppm) que el GLP (380 ppm), pero su contenido de nitrógeno básico es menor (55 contra 89 ppm). La relación nitrógeno no básico/nitrógeno básico es de 3 a 1 para el GLP contra 14 a 1 para el ACL.
2. En el análisis por fracciones encontramos que el contenido de nitrógeno básico en el GLP es mayor que en el ACL para temperaturas de ebullición arriba de 250 °C. Tanto el contenido de nitrógeno total como el de nitrógeno básico siguen un comportamiento bimodal, con puntos de inflexión característicos para cada destilado.
3. La presencia de compuestos nitrogenados básicos, del tipo de las quinolinas, es mucho más evidente en el GLP que en el ACL. En el GLP detectamos una presencia importante de los compuestos nitrogenados básicos C2- a C5- alquil-quinolinas y benzoquinolina y de los compuestos nitrogenados no básicos indol, C1- a C4- alquil-indoles, carbazol y C1- a C4- alquil-carbazoles, información similar a la presentada por Van Looij [58]. En el ACL encontramos casi exclusivamente los compuestos nitrogenados no básicos, C1- a C4- alquil-indoles, carbazol, C1- a C4- alquil-carbazoles y benzocarbazoles [32,71]. Un análisis más detallado reveló la presencia de pequeñas cantidades de C2- a C4- alquil-anilinas en las fracciones más ligeras. Una fracción pesada de compuestos nitrogenados de tipo básico del ACL no fue identificada en este análisis. A partir de estos resultados se calculó la proporción relativa de quinolinas/indoles/carbazoles en el GLP como 1:0.75:2.5 y la proporción de anilinas/indoles/carbazoles en el ACL como 1:2.3:12.2.
4. Es importante añadir que se observó una inusual adsorción de los derivados del indol en la superficie acidificada del soporte cromatográfico, la cual podría ser importante para dilucidar las razones de su comportamiento inhibitorio en la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

IX.2. INHIBICIÓN DE LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO POR COMPUESTOS NITROGENADOS

Se llevaron a cabo experimentos sobre el efecto que tienen los compuestos nitrogenados (quinolina, indol, carbazol y una mezcla quinolina/indol/carbazol en proporción 1:2:2) en las velocidades de hidrogenación e hidrogenólisis durante la hidrosulfuración del dibenzotiofeno, como compuesto azufrado modelo, obteniéndose las siguientes conclusiones:

1. La excelente representación de los resultados experimentales por una ecuación de pseudo primer orden implica que el efecto inhibitor es aproximadamente constante a lo largo de cada corrida, lo cual indica que este efecto no depende de la conversión del compuesto nitrogenado, de la formación o desaparición de compuestos nitrogenados básicos o del grado de hidrosulfuración. Este comportamiento del efecto inhibitor sugiere que la cobertura de sitios activos por compuestos nitrogenados se establece en las etapas iniciales de la reacción y varía poco durante el experimento, probablemente a causa de la baja velocidad de desorción de los compuestos nitrogenados, como reportan Furimsky y Massoth [49] para el indol.
2. Se encontró que cantidades muy pequeñas de los compuestos nitrogenados (5 ppm como nitrógeno) ejercen un efecto inhibitor muy fuerte y que este efecto inhibitor puede ser debido a la alta afinidad de estos compuestos con la superficie del catalizador. El fuerte efecto inhibitor de bajas concentraciones de compuestos nitrogenados ya había sido reportado por van Looij [58], a concentraciones de 2-30 ppm como nitrógeno básico.
3. La presencia de los compuestos nitrogenados estudiados afecta a todas las reacciones involucradas en el mecanismo de hidrosulfuración del dibenzotiofeno, pero mucho más fuertemente a la reacción de hidrogenación del dibenzotiofeno para dar lugar al ciclohexilbenceno, comportamiento observado previamente por Nagai y Kabe [53].
4. En la experimentación realizada en este trabajo se determinaron factores de inhibición hasta de 0.82, es decir, reducciones en la velocidad de hidrosulfuración del dibenzotiofeno de hasta 82 %. El efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados puros muestra el siguiente orden:

Indol > Quinolina > Carbazol

5. El indol presentó la constante de adsorción más alta, resultado relativamente sorprendente ya que se trata de un compuesto nitrogenado de tipo no básico. Este resultado indica que el comportamiento inhibitorio de los compuestos nitrogenados puede ser atribuido no solo a sus propiedades de basicidad, sino a ciertas características de la adsorción de estos compuestos sobre la superficie catalítica [46]. El indol presenta una alta afinidad hacia superficies ácidas, sin que sea necesaria la intervención de un catalizador y por lo tanto una etapa de hidrogenación. Esto podría atribuirse a la formación del ion indolato, fuertemente básico, o bien a la formación de un polímero [65-68]. Es posible visualizar que en un caso extremo la adsorción de los compuestos nitrogenados llegue a monopolizar la superficie del catalizador en una forma casi continua.

6. La ecuación de tipo Langmuir-Hinshelwood desarrollada en este trabajo para explicar el efecto de la concentración de los compuestos nitrogenados individuales sobre la cinética de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno es el primer modelo publicado que permite representar cuantitativamente el comportamiento de tipo no lineal de este efecto. La reproducción del comportamiento no lineal se obtiene por medio del exponente fraccionario de la concentración del compuesto inhibidor en el término de adsorción del modelo.
7. El efecto inhibidor de la mezcla Q:I:C es mayor que el de los compuestos puros a concentraciones equivalentes, resultado que puede ser explicado a partir del comportamiento no lineal del factor de inhibición contra la concentración para los componentes individuales.
8. El modelo propuesto para la inhibición de la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno por compuestos nitrogenados puros presenta una buena capacidad predictiva, ya que el efecto inhibidor de la mezcla Q:I:C fue representado adecuadamente por medio de una extensión de este modelo, usando las constantes de adsorción determinadas a partir de los resultados de inhibición de los compuestos nitrogenados individuales.
9. Se determinaron los valores óptimos de las constantes de adsorción mediante un ajuste multiparámetros a partir de los datos experimentales de inhibición de los compuestos nitrogenados puros y de la mezcla, obteniéndose una representación cuantitativa satisfactoria de todo el conjunto de datos.

IX.3 IMPLICACIONES EN EL HIDROTRATAMIENTO DE DESTILADOS INTERMEDIOS

A las condiciones de operación y concentraciones de compuestos de azufre y de nitrógeno utilizadas en este estudio y consideradas representativas de las que se tienen en operación industrial, los factores de inhibición para la mezcla de compuestos nitrogenados tuvieron valores entre 0.57 y 0.82 (correspondientes a reducciones en el valor de la constante de velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno de 57 y 82 %). La inhibición es significativa aún a bajas concentraciones de compuestos nitrogenados (5 ppm). Estos valores ilustran el impacto que la presencia de los compuestos nitrogenados en el GLP y en el ACL tiene en la práctica sobre la velocidad de hidrodesulfuración y por lo tanto sobre la eficiencia de utilización de los volúmenes de catalizador en los reactores industriales y nos permiten identificar una importante área de oportunidad en el hidrotratamiento de diesel. Es importante llevar a cabo estudios sobre los mecanismos de adsorción de estos compuestos y su efecto en las velocidades de las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de hidrotratamiento, a fin de apoyar el desarrollo de catalizadores con mayor tolerancia hacia estas impurezas, así como de alternativas de eliminación de los compuestos nitrogenados en el proceso antes del sistema de reacción.

ANEXOS

A.1. ANEXO 1. METODO INTEGRAL.

Ejemplo del método integral para la reacción:



Donde la velocidad de reacción de A esta dada por la siguiente ecuación algebraica:

$$-r_A = k_1 C_A \quad (\text{A.2})$$

k_1 = Constante de velocidad de reacción
 C_A = Concentración molar de A .

Del balance de materia para la especie A , en un reactor por lotes (batch) perfectamente agitado [86], se tiene:

$$r_A V = \frac{dN_A}{dt} \quad (\text{A.3})$$

V = Volumen del reactor
 N_A = Número de moles de A en el reactor.
 t = Tiempo

Si el volumen no varía con respecto al tiempo, consideración que se hizo en la totalidad de la experimentación de esta tesis:

$$r_A = \frac{dN_A}{V dt} = \frac{dC_A}{dt} \quad (\text{A.4})$$

E igualando con IV.2, se tiene que para este caso:

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (\text{A.5})$$

Integrando de 0 a t :

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 t \quad (\text{A.6})$$

Desarrollos similares se hicieron en todos los casos.

**A.2. ANEXO 2.
METODO DIFERENCIAL DE LAS VELOCIDADES INICIALES.**

Ejemplo del método diferencial de las velocidades iniciales para la reacción:



Donde:

$$-r_{A_0} = k_1 C_{A_0}^{\alpha} \quad (A.8)$$

El valor de la velocidad inicial se obtuvo de la pendiente de la recta que resulta de graficar la concentración del reactivo contra el tiempo durante los primeros minutos de la reacción, extrapolando a tiempo cero [86].

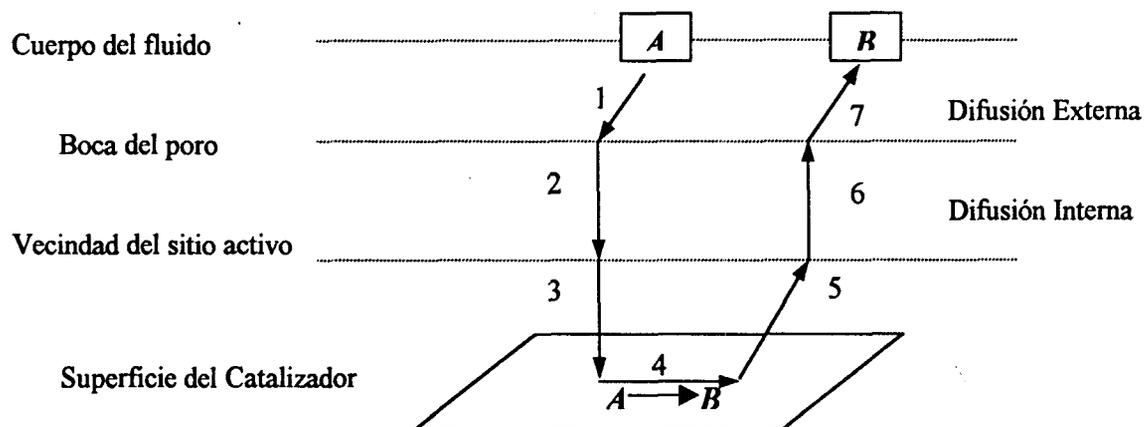
A.3. ANEXO 3. MODELOS CINÉTICOS PARA REACCIONES CATALÍTICAS.

Si se considera una reacción heterogénea que ocurre entre un fluido y un sólido poroso, los pasos secuenciales individuales para que esta reacción se lleve a cabo son los siguientes:

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos en el fluido a la superficie exterior de la partícula catalítica.
2. Difusión de los reactivos a través de los poros del catalizador hasta la vecindad de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción de los reactivos (ej. A) sobre la superficie catalítica (quimisorción).
4. Reacción sobre la superficie del catalizador (ej. $A \rightarrow B$).
5. Desorción de los productos (ej. B) de la superficie del catalizador.
6. Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro localizada en la superficie externa.
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al cuerpo del fluido.

La representación esquemática de estos pasos se presenta en la Figura IV.2.

FIGURA IV.2
PASOS EN UNA REACCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA



Estos pasos responden de manera diferente a variables experimentales como la presión, temperatura, velocidad del fluido y estructura física y química del catalizador. Uno o más de estos pasos puede ser el paso limitante de la reacción, entendiéndose por paso limitante aquel que consume la mayor proporción del potencial químico disponible para llevar a cabo el proceso. En muchos casos la velocidad de reacción de las especies quimisorbidas resulta ser el paso limitante. Adicionalmente, existen métodos para disminuir en lo posible los problemas de difusión de los reactivos y los productos del fluido a la superficie catalítica y viceversa, así como para calcular el efecto de los gradientes de concentración que acompañan a éstos. En términos generales se considera que con el adecuado manejo de las variables experimentales, los pasos de difusión 1, 2, 6 y 7 son muy rápidos, de tal manera que la velocidad de reacción no es afectada por la transferencia de masa. [86]. Por lo tanto el proceso catalítico se discute principalmente considerando los pasos de adsorción, reacción y desorción. (3, 4 y 5). El estudio de estos tres pasos puede simplificarse mediante el análisis del proceso de adsorción no reactivo.

A. Isotermas de adsorción.

La adsorción de A sobre el sitio catalítico S puede ser representada por:



La concentración total de sitios activos por unidad de masa de catalizador es igual al número de sitios activos por unidad de masa dividido por el número de Avogadro y es designada por C_t (mol/g cat). La concentración molar de sitios vacíos C_v , es el número de sitios vacíos por unidad de masa de catalizador dividido por el número de Avogadro. En ausencia de desactivación del catalizador se asume que la concentración total de sitios activos permanece constante. Algunas otras definiciones son [86]:

P_i	Presión parcial de la especie i en la fase gas, atm
C_{i-s}	Concentración de sitios en la superficie ocupados por la especie i , g mol i /g cat
S_a	Área superficial por unidad de masa de catalizador, m ² /g cat
C'_{i-s}	Concentración de sitios en la superficie ocupados por la especie i basado en el área superficial, g mol i /m ²

Esta última definición significa que

$$C'_{i-s} = \frac{C_{i-s}}{S_a} \quad (\text{A.10})$$

Considerando que las especies A y B son adsorbidas en dos sitios activos, la concentración total de sitios activos es igual a:

$$C_t = C_v + C_{A-S} + C_{B-S} \quad (\text{A.11})$$

Entre los modelos desarrollados para tratar de describir el proceso de adsorción se encuentra el de Langmuir, el cual presenta las siguientes generalizaciones [89]:

1. Las especies adsorbidas se mantienen en puntos definidos sobre la superficie. Esto implica que la máxima adsorción posible corresponde a la formación de una monocapa. Cada sitio puede acomodar solo una especie adsorbida.
2. La energía de adsorción diferencial es independiente del recubrimiento de la superficie. Esto implica que la superficie de adsorción es uniforme y que existe la misma probabilidad de adsorción en todos los sitios. Las fuerzas de atracción-repulsión entre las moléculas adsorbidas adyacentes son despreciables, por lo que la energía de una especie adsorbida o la probabilidad de adsorción en un sitio vacío es independiente de que el sitio adyacente esté o no ocupado.
3. Se asume que el equilibrio de la reacción está establecido todo el tiempo; la velocidad de reacción se considera mucho menor que la velocidad de adsorción-desorción. Las concentraciones de las especies adsorbidas son por lo tanto determinadas por el equilibrio de adsorción dado por la isoterma de Langmuir. Si dos o más especies están presentes, compiten entre ellas por la adsorción sobre un número fijo de sitios activos.

Para ejemplificar se presenta la adsorción de la molécula *B* [86]:



La velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones sobre la superficie del catalizador y por lo tanto a la presión parcial de *B*, P_B , y es también directamente proporcional al número de sitios vacíos:

$$\text{Velocidad de adsorción} = k_A P_B C_v \quad (\text{A.13})$$

La velocidad de desorción de las moléculas de la superficie del catalizador puede ser considerada de primer orden y es directamente proporcional a la concentración de sitios ocupados:

$$\text{Velocidad de desorción} = k_{-A} C_{B-S} \quad (\text{A.14})$$

La velocidad del proceso global es por lo tanto igual a:

$$r_{AD} = k_A P_B C_v - k_{-A} C_{B-S} \quad (\text{A.15})$$

Si se considera que $K = k_A/k_{-A}$ entonces:

$$r_{AD} = k_A \left(P_B C_v - \frac{C_{B-S}}{K_A} \right) \quad (\text{A.16})$$

Dado que B es la única molécula adsorbida sobre la superficie, el balance de sitios activos es:

$$C_t = C_v + C_{B-S} \quad (\text{A.17})$$

En el equilibrio la velocidad de adsorción neta (r_{AD}) es igual a 0, y resolviendo para la concentración de B se tiene que:

$$C_{B-S} = K_A P_B C_v \quad (\text{A.18})$$

Usando la ecuación IV.18:

$$C_{B-S} = K_A P_B C_v = K_A P_B (C_t - C_{B-S}) \quad (\text{A.19})$$

Y reorganizando se obtiene:

$$C_{B-S} = \frac{K_A P_B C_t}{1 + K_A P_B} \quad (\text{A.20})$$

Similares consideraciones se hacen para otros casos, como cuando hay disociación durante la adsorción, como es el caso del hidrógeno adsorbido en su forma atómica:



En este caso después de un tratamiento similar la ecuación final queda [86]:

$$C_{H-S} = \frac{(K_A P_{H_2})^{0.5} C_t}{1 + (K_A P_{H_2})^{0.5}} \quad (\text{A.22})$$

Cuando más de una sustancia está presente, las ecuaciones de las isotermas de adsorción son más complejas, aunque los principios son los mismos. Por ejemplo, la isoterma de adsorción de *A* en presencia de *B* está dada por [86]:

$$C_{A-S} = \frac{K_A P_A C_t}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (\text{A.23})$$

B. Reacción en la superficie del catalizador.

La velocidad de adsorción de la molécula *A* sobre la superficie del catalizador está dada por la siguiente ecuación:

$$r_{AD} = k_A \left(P_A C_v - \frac{C_{A-S}}{K_A} \right) \quad (\text{A.24})$$

Una vez que el reactivo ha sido adsorbido sobre la superficie del catalizador es capaz de reaccionar en varias formas para dar lugar al producto. Entre estas formas se encuentran las siguientes:

1. Mecanismo de un solo sitio en el cual sólo el sitio donde el reactivo está adsorbido se encuentra involucrado en la reacción (p. ej. isomerización o descomposición):



2. Mecanismo de sitio dual, en el cual el reactivo adsorbido interactúa con otro sitio (ocupado o vacío) para formar el producto.



O bien la reacción se lleva a cabo entre dos especies adsorbidas:



Un tercer ejemplo de mecanismo de sitio dual es cuando la reacción ocurre entre dos especies adsorbidas en diferentes tipos de sitios activos:



3. Un tercer mecanismo es cuando la reacción ocurre entre la molécula adsorbida y una molécula en la fase gas:



Los mecanismos 1 y 2 siguen una cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood, mientras que el mecanismo 3 es conocido como de tipo Eley-Rideal.

C. Desorción.

En todos los casos mencionados anteriormente, los productos resultado de la reacción en la superficie catalítica son subsecuentemente desorbidos al seno del fluido, de acuerdo con las ecuaciones IV.14 y IV.15, modificadas para considerar que la velocidad de desorción de la especie B tiene signo opuesto al de la velocidad de adsorción.

D. Paso Limitante de la Reacción.

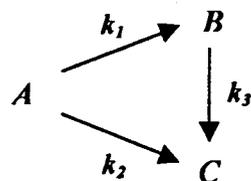
Cuando se lleva a cabo una reacción heterogénea en el estado estacionario, las velocidades de cada uno de los pasos de ésta (adsorción, reacción, desorción) son iguales entre sí:

$$-r'_A = r_{AD} = r_S = r_D \quad (\text{A.30})$$

Sin embargo, usualmente uno de estos pasos en particular es el paso limitante de la reacción. Para determinar cuál de estos pasos es limitante, se usa la aproximación de Langmuir-Hinshelwood que consiste en suponer una serie de pasos para la reacción y escoger el mecanismo que aplica (adsorción molecular o atómica, mecanismo de un solo sitio o dual) y posteriormente escribir ecuaciones de velocidad para cada uno de los pasos, como se mostró en la sección anterior, suponiendo que todos los pasos son reversibles. Finalmente, se postula un paso limitante de la reacción y aquellos pasos que no son limitantes son empleados para eliminar todos los términos dependientes.

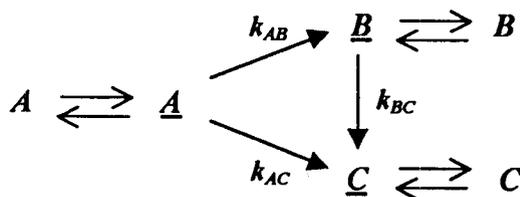
A.4. ANEXO 4. RED TRIANGULAR.

La red triangular empleada en esta tesis esta definida mediante el siguiente diagrama:



Donde k_i son las pseudo-constantes de velocidad de reacción y A, B y C son las concentraciones de A, B y C en fase líquida o gaseosa.

Considerando:



Asumiendo que se alcanzan los equilibrios de adsorción:

$$v_{AB} = k_{AB} [A] \quad [A] = K_A [A][S] \quad (\text{A.31})$$

$$v_{AC} = k_{AC} [A] \quad [B] = K_B [B][S] \quad (\text{A.32})$$

$$v_{BC} = k_{BC} [B] \quad [C] = K_C [C][S] \quad (\text{A.33})$$

Donde $[A]$, $[B]$ y $[C]$ son iguales a las concentraciones de las especies A, B y C adsorbidas, $[S]$ es la concentración de sitios activos vacíos y K_i son las constantes de equilibrio de adsorción. De acuerdo a lo anterior, la concentración de sitios activos totales $[S_o]$ es igual a:

$$[A] + [B] + [C] + [S] = [S_o] \quad (\text{A.34})$$

Despejando $[S]$ queda:

$$[S] = [S_o] \frac{1}{1 + \sum K_i [I]} \quad (\text{A.35})$$

I es igual a A, B, C

Se introducen las siguientes pseudo-constantes:

$$v_{AB} = k_1 [A] \qquad k_1 = k_{AB}K_A[S] \qquad (\text{A.36})$$

$$v_{AC} = k_2 [A] \qquad k_2 = k_{AC}K_A[S] \qquad (\text{A.37})$$

$$v_{BC} = k_3 [B] \qquad k_3 = k_{BC}K_B[S] \qquad (\text{A.38})$$

La velocidad de desaparición del reactivo A es igual a:

$$v_A = v_{AB} + v_{AC} = (k_1 + k_2)[A] \qquad (\text{A.39})$$

Y de formación de B y C :

$$v_B = v_{AB} - v_{BC} = k_1[A] - k_3[B] \qquad (\text{A.40})$$

$$v_C = v_{AC} + v_{BC} = k_2[A] + k_3[B] \qquad (\text{A.41})$$

Se introducen las siguientes igualdades:

$$p = k_1/(k_1+k_2) \qquad (\text{A.42})$$

$$q = 1 - p = k_2/(k_1+k_2) \qquad (\text{A.43})$$

$$r = k_3/(k_1+k_2) \qquad (\text{A.44})$$

Substituyendo estos valores en las ecuaciones A.39 a la A.41 y dividiendo A.40 y A.41 entre la ecuación A.39 quedan:

$$\frac{v_B}{v_A} = - \frac{d[B]}{d[A]} = p - r \frac{[B]}{[A]} \qquad (\text{A.45})$$

Y

$$\frac{v_C}{v_A} = - \frac{d[C]}{d[A]} = q + r \frac{[B]}{[A]} \qquad (\text{A.46})$$

La ecuación A.45 se interpreta en función de la fracción mol, \mathcal{X}_i , quedando:

$$\frac{d\mathcal{X}_B}{d\mathcal{X}_A} = p - r \frac{\mathcal{X}_B}{(1-\mathcal{X}_A)} \qquad (\text{A.47})$$

E integrando:

$$X_B = \frac{P}{r-1} (1-X_A) \{1 - (1-X_A)^{r-1}\} \quad (\text{A.48})$$

La fracción mol de X_C es igual a:

$$X_C = X_A - X_B \quad (\text{A.49})$$

En este sistema de reacciones la conversión máxima de B , está definida por [88]:

$$X_{B, \max} = \frac{C_{B, \max}}{C_{A_0}} = pr^{k_3/u} \quad (\text{A.50})$$

Correspondiente al tiempo t_{\max} , determinado mediante la siguiente ecuación:

$$t_{\max} = \frac{\ln(1/r)}{u} \quad (\text{A.51})$$

Donde u es igual a:

$$u = k_1 + k_2 - k_3 \quad (\text{A.52})$$

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

1. J.G. Speight. "The Chemistry and Technology of Petroleum". Marcel Dekker, Inc. New York (1991)
2. K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A: General* **189** (1999) 205.
3. B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Shuit, "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw Hill, New York (1979).
4. S.S. Shih, S. Mizrahi, L.A. Green, M.S. Sarli, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31** (1992) 1232.
5. A. Amorelli, Y.D. Amos, C.P. Halsing, J.J. Kosman, R.J. Jonker, N. de Wind, J. Vrieling, *Hydrocarbon Processing.* **93** (1992).
6. T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31** (1992) 1577.
7. P.H. Schipper, A.V. Sapre, Q.N. Le, "Chemical aspects of clean fuels production", NATO-ASI. Conference on Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products, Ontario, Canada. (Aug. 1991).
8. M.L.Vrinat, *Appl. Catal.* **6** (1983) 137.
9. J.G. Speight, "The Hydrodesulfurization of Heavy Oils and Residua", Marcel Dekker, New York (1981).
10. N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *J. Catal.* **57** (1979) 509.
11. H. Tanaka, M. Boulinguez, M. Vrinat, *Catal. Today* **29** (1996) 209.
12. H. Schulz, D. Do, *Bull. Soc. Chem. Belg.* **93** (8-9) (1984) 645.
13. M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE J.* **24** (1978) 1015.
14. D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE J.* **27** (1981) 663.
15. M.V. Bhide, Ph. D. Thesis, University of Delaware, Newark, DE (1979).
16. G. P. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, G.A. Huff, *J. Catal.* **67** (1981) 457.
17. I.A. Van Parijs, G.M. Froment, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **25** (1986) 431.
18. I.A. Van Parijs, L.H. Hosten, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **25** (1986) 437.
19. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* **170** (1997) 29.
20. T. Ohtsuka, *Cat. Rev.- Sci. Eng.* **16** (1977) 291.
21. P. Grange, *Cat. Rev.- Sci. Eng.* **21** (1980) 135.
22. H. Topsøe, B.S. Clausen, *Cat. Rev.- Sci. Eng.* **26** (1984) 395.
23. F.E. Massoth, G. Muralidhar in "Proc. Of Climax Fourth International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum". (H. F. Barry y P. C. Mitchell Eds.) Climax Molybdenum Co. , Ann Arbor, MI (1982) 343.
24. J.R. Katzer, R. Sivasubramanian, *Cat. Rev.- Sci. Eng.* **20** (1979) 155.
25. A.R. Katritzky, "Handbook of Heterocyclic Chemistry", Pergamon Press, 1985.
26. H.W. Choi, M.B. Dines, *Fuel* **64** (1985) 4.
27. A. Streitwieser, C.H. Heathcock, "Introduction to Organic Chemistry", MacMillan, New York (1976).
28. J.F. Cocchetto, C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **15** (1976) 272.
29. J.F. Cocchetto, C.N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **20** (1981) 49.
30. G. Perot, *Catalysis Today*, **10** (1991) 447.
31. E.W. Stern, *J. Catal.* **57** (1979) 390.
32. S. Shin, K. Sakanishi, I. Mochida, *Energy & Fuels* **14** (2000) 539.
33. S.S. Shih, K.N. Mathur, J.R. Katzer, H. Kwuart, A.B. Stiles, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* **22** (1977) 919.
34. C.N. Satterfield, J.F. Cocchetto, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **20** (1981) 53.
35. C.N. Satterfield, S. Gültekin, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **20** (1981) 62.

36. C.N. Satterfield, S.H. Yang, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **23** (1984) 11.
37. S.H. Yang, C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **23** (1984) 20.
38. J.T. Miller, M.F. Hineman, *J. Catal.* **85** (1984) 117.
39. F. Gioia, V. Lee, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **25** (1986) 918.
40. J.L. Olivé, S. Biyoko, C. Moulinas, P. Geneste, *Appl. Catal.* **19** (1985) 165.
41. E.O. Odeunmi, D.F. Ollis, *J. Catal.* **80** (1983) 76.
42. A. Bunch, L. Zhang, G. Karakas, U.S. Ozkan, *Appl. Catal. A: General* **190** (2000) 51.
43. C.S. Kim, F.E. Massoth, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 1705.
44. L. Zhang, U.S. Ozkan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101** (1996) 1223.
45. Z. Sarbak, *React. Kinet. Catal. Lett.* **32** (1986) 449.
46. T.C. Ho, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **30** (1988) 117.
47. P. Desikan, C. H. Amberg, *Can J. Chem.* **42** (1964) 843.
48. C.N. Satterfield, G.W. Roberts, *AIChE J.* **14** (1968) 159.
49. E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catal. Today*, **52** (1999) 381.
50. H.S. Lo, Ph. D. Thesis, University of Delaware, Newark, DE (1981).
51. C.N. Satterfield, M. Modell, J.F. Mayer, *AIChE J.* **21** (1975) 1100.
52. C.N. Satterfield, M. Modell, J. A. Wilkens, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19** (1980) 154.
53. M. Nagai, T. Kabe. *J. Catal.* **81** (1983) 440.
54. L.C. Gutberlet, R.J. Bertolacini, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **22** (1983) 246.
55. V. LaVopa, C.N. Satterfield, *J. Catal.* **110** (1988) 375.
56. J. Miciukiewicz, W. Zmierczak, F.E. Massoth, *Eighth International Congress on Catalysis Proceedings*, Verlag Chemie, Berlin, Vol. II (1984) 671.
57. M. Nagai, T. Sato, A. Aiba, *J. Catal.* **97** (1986) 52.
58. F. Van Looij, P. Van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo, J. Swain. *Appl. Catal. A: General* **170** (1998) 1.
59. D.D. Whitehurst, K.G. Knudsen, I.V. Nielsen, P. Wiwel, P. Zeuthen, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* **45** (2000) 692.
60. D.D. Whitehurst, K.G. Knudsen, P. Wiwel, P. Zeuthen, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* **45** (2000) 367.
61. M.V. Bhide, S. Shih, R. Zawadski, J.R. Katzer, H. Kwart, *Proc. Int. Conf. Chem. Uses Molybdenum.* (1979) 184.
62. K.N. Mathur, Z. Sarbak, N. Islam, H. Kwart, J.R. Katzer, *Tenth and Eleventh Quarterly Reports for the Period August 16, 1981 to February 15, 1982*. Prepared for the Office of Fossil Energy, Department of Energy, Washington, DC (1982).
63. K.N. Mathur, N. Schrenk, H. Kwart, J.R. Katzer. *Final report for the period September 15 1978 to September 1981*. Prepared for the Office of Fossil Energy, Department of Energy, Washington, DC (1982).
64. H. Kwart, J. R. Katzer, J. Horgan, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 2641.
65. D. Dong, S. Jeong, F.E. Massoth, *Catal. Today*, **37** (1997) 267.
66. B. Muegge, F.E. Massoth, in: C.H. Bartholomew, J.B. Butt (Eds.). *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam (1991) 297.
67. E. Furimsky, *Erdol und Kohle* **35** (1982) 455.
68. F.E. Massoth, D.C. Kim, *Catal. Lett.* **37** (1999) 129.
69. M.M. Ramirez de Agudelo, C. Galarraga, M. Pimentel. *Proceedings of the Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reactions, Div. Of Petroleum Chemistry, 206th ACS National Meeting* **38** (1993) 700.
70. V.P. Nero, C.S. MacMahon, E.J. Poplel, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* **36** (1991).
71. L.R. Snyder, *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem.* **15** (1970) C44.
72. M. Dorbon, C. Bernasconi, *Fuel* **68** (1989) 1068.
73. D. Brown, D.G. Earnshaw, F.R. McDonald, H.B. Jensen, *Anal. Chem.* **42** (1970) 146.

74. J. Mc Kay, J.H. Weber, D.R. Latham, *Anal. Chem.* **48** (6) (1976) 891.
75. M. Dorbon, J.M. Schmitter, P. Arpino, G. Guiochon, *J. Chrom.* **246** (1982) 255.
76. J.M. Schmitter, I. Ignatiadis, P. Arpino, G. Guiochon, *Anal. Chem.* **55** (1983) 1685.
77. J.M. Schmitter, I. Ignatiadis, M. Dorbon, P. Arpino, G. Guiochon, H. Toulhoat, A. Huc, *Fuel* **63** (1984) 557.
78. M. Dorbon, I. Ignatiadis, J.M. Schmitter, P. Arpino, G. Guiochon, H. Toulhoat, A. Huc, *Fuel* **63** (1984) 565.
79. C.E. Östman, A. L. Colmsjö, *Fuel* **67** (1988) 396.
80. S. Dzidic, M.D. Ballckl, I. A.L. Rhodes, H.V. Hart, *J. Chrom. Sci.* **26** (1988) 236.
81. T. Yoshida, P.D. Chantal, H. Sawatzky, *Energy & Fuels* **5** (1991) 299.
82. J. Mao, C.R. Pacheco, D.D. Traficante, W. Rosen, *Fuel* **74** (1995) 880.
83. B. Chawla, *J. Chrom. Sci.* **35** (1997) 97.
84. J.R. Anderson, K.C.L. Pratt, "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts" Academic Press, New York (1985).
85. C. Perego, D. Peratello, *Catalysis Today* **52** (1999) 133.
86. H.S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering". 2nd Edition. Prentice Hall PTR (1992).
87. J.M. Smith, "Ingeniería de la Cinética Química", Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México (1995).
88. Levenspiel, O. "Ingeniería de las Reacciones Químicas", Reverté Ediciones S.A. de C.V. México (1997).
89. Satterfield C.N. "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice". 2nd Edition. McGraw Hill Inc. (1991).
90. C. Aubert, R. Durand, P. Geneste, C. Moreau, *J. Catal.* **97** (1986) 169.
91. T.C. Ho, J.E. Sobel, *J. Catal.* **128** (1991) 581.
92. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A:General* **97** (1993) L1.
93. J.A. De los Reyes, M. Vrinat, *Appl. Catal. A:General* **103** (1993) 79.
94. R. M. Acheson "An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds". 3^a Edition. John Wiley & Sons (1976).
95. The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals (2000).
96. Catálogo Manual de Productos Químicos Finos Aldrich (1998-1999).
97. E. Furimsky, *Catalysis Today* **46** (1998) 3.