



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“Modelado cinético de la hidrosulfuración
de 4,6 dimetildibenzotiofeno con inhibidores
nitrogenados en catalizadores
NiWS/TiO₂-ZrO₂”**

Tesis que presenta:

I.Q. Cindy García Mendoza

Para obtener el grado académico de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESORES:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza

México, D.F., abril de 2013

INDICE

RESUMEN	4
CAPÍTULO I.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
CAPÍTULO II	10
2. GENERALIDADES	11
2.1 Hidrodesulfuración	11
2.1.1 El 4,6 –DMDBT como molécula modelo.....	12
2.2 Hidrodesnitrogenación.....	14
2.2.1 Indol.....	15
2.2.2 Carbazol.....	16
2.2.3 Quinolina	17
2.3 Catalizadores	19
2.4 Soportes.....	20
2.4.1 Al ₂ O ₃	20
2.4.2 ZrO ₂	20
2.4.3 TiO ₂	20
2.4.4 ZrO ₂ -TiO ₂	21
2.5 Inhibición por compuestos nitrogenados	22
CAPÍTULO III.....	24
3. ANTECEDENTES.....	25
3.1 Cinética de reacción de HDS y HDN	25
3.1.1 Estudios cinéticos en HDS	25
3.1.2 Estudios cinéticos en HDN.....	25
CAPÍTULO IV	28
4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	29
4.1 Hipótesis	29
4.2 Objetivos.....	29
4.1.1 Objetivo general.....	29
4.1.2 Objetivos particulares.....	29
CAPÍTULO V.....	30

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
5.1 Síntesis de soportes.....	31
5.2 Síntesis de catalizadores.....	32
5.3 Evaluación catalítica.....	32
5.4 Fisisorción de N ₂	34
C A P Í T U L O VI	35
6. MODELO CINÉTICO	36
6.1 Modelo cinético en ausencia de inhibidores nitrogenados	36
C A P Í T U L O VII.....	39
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS	40
7.1 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.....	40
7.2 HDN de indol, carbazol y quinolina.....	42
7.2.1 Resultados de la HDN de quinolina	42
7.2.2 Resultados de la HDN de indol	43
7.2.3 Resultados de la HDN de carbazol.....	44
7.3 Efectos de la inhibición de compuestos nitrogenados en la reacción de HDS	46
7.3.1 HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina	46
7.3.2 HDS del 4,6-DMDBT en presencia de indol.....	48
7.3.3 HDN del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol	51
7.4 Factor de inhibición	55
7.5 Modelo cinético para la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de inhibidores nitrogenados.....	56
7.6 Modelos cinéticos para los compuestos nitrogenados.....	59
C A P Í T U L O VIII	63
8. CONCLUSIONES	64
REFERENCIAS.....	66

RESUMEN

En este trabajo se realizó un análisis cinético de la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetil-dibenzo-tiofeno con y sin inhibición de indol, carbazol y quinolina, utilizando un catalizador de NiW soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Se estudiaron dos catalizadores, el NiW/TZ46 con 40% en peso de TiO_2 y 60% en peso de ZrO_2 , y el NiW/TZ64 con 60% en peso de TiO_2 y 40% en peso de ZrO_2 . En cuanto a los metales se trabajó con una relación Ni/(Ni+W) igual a 0.3 y un porcentaje molar de tungsteno del 25%. El NiW/TZ64 fue el que presentó mayor actividad catalítica para las reacciones de hidrodesulfuración realizadas.

Para la síntesis de los soportes se usó el método Sol-Gel con post-tratamiento solvotérmico. La impregnación de las sales precursoras de Ni y W se realizó por el método de llenado incipiente de poro de forma secuencial. Los sólidos obtenidos se caracterizaron por fisisorción de N_2 para conocer sus propiedades texturales, como área superficial, volumen y diámetro de poro.

Se llevaron a cabo reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN) para cada uno de los compuestos nitrogenados en ausencia de 4,6-DMDBT, con el fin de conocer sus productos de reacción y la actividad en ausencia de compuestos azufrados.

Las reacciones en competencia de HDS y HDN se realizaron a 300 ppm de azufre; en el caso de los compuestos nitrogenados se usaron concentraciones de 250 ppm, 150 ppm, 50 ppm y 25 ppm de nitrógeno. En todos los experimentos se utilizó una masa de catalizador de 0.3 gramos y condiciones de operación industriales.

Tanto en las reacciones de HDN y HDS-HDN se observó un fenómeno de desactivación, el cual fue atribuido a la presencia de productos intermedios fuertemente adsorbidos en la superficie del catalizador.

Con base en los resultados experimentales se propusieron modelos cinéticos que permitieron describir el comportamiento de los compuestos involucrados en las reacciones de HDS y HDN, dando una posible explicación de lo que ocurre en la superficie del catalizador NiW/TZ64.

Los compuestos nitrogenados probados en este trabajo inhibieron la HDS incluso a bajas concentraciones (25 ppm de N), siguiendo el orden $\text{Q} > \text{I} > \text{C}$, afectando tanto la ruta de HID como la ruta de DDS del 4,6-DMDBT.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El incremento en el consumo de productos derivados del petróleo, principalmente en el ámbito de los combustibles, ha ocasionado el aumento en la emisión de sustancias nocivas a la atmósfera, provocando grandes daños al medio ambiente y a la salud. Este problema se agrava en las zonas con mayor densidad demográfica y en zonas industrializadas.

Los petrolíferos con mayor demanda son los destilados intermedios y las gasolinas. Según el reporte realizado por la Secretaria de Energía (Sener) [1], en los últimos 10 años la demanda de destilados intermedios presentó una tasa de crecimiento promedio de 1.5% anual, como consecuencia del incremento en la demanda de diésel en el sector autotransporte. En los países europeos el uso de este combustible se ha generalizado manteniendo un crecimiento casi constante hasta 2008; sin embargo, esto se vio afectado por la recesión económica del 2009.

En México se estima que durante el período 2009-2025 la elaboración de petrolíferos crecerá a un ritmo anual de 1.7% al pasar de 1,138.5 mbdpce en 2009 a 1,498.3 mbdpce. El mayor incremento se verá en la producción de gasolinas y diésel, rebasando los 500 mbdpce. La producción de turbosina tendrá un crecimiento promedio anual de 1.8% con respecto a lo producido en 2009, mientras que el combustóleo disminuirá su producción en un 47.8% [1]. Esta comparación se puede observar en la Figura 1.

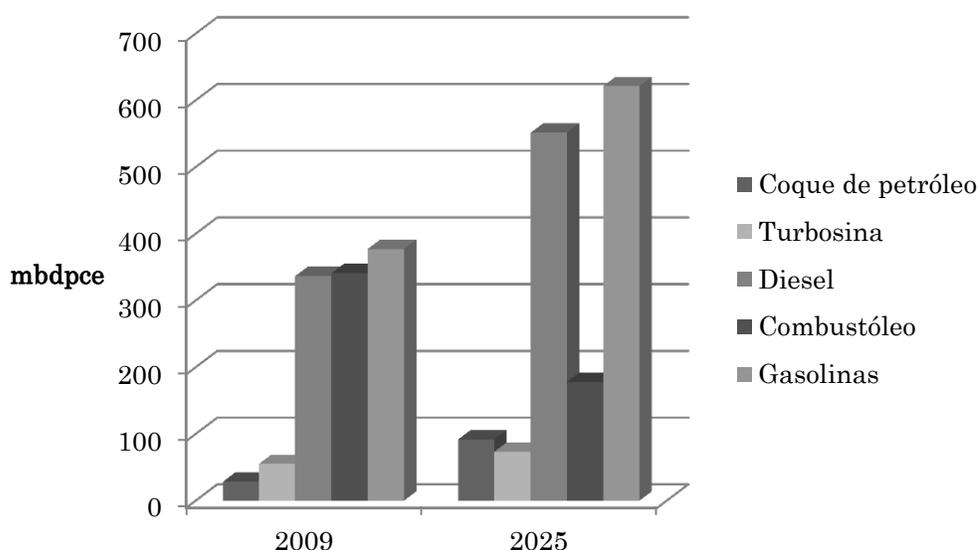


Figura 1. Producción nacional de petrolíferos en el SNR, 2009 y 2025 mbdpce (miles de barriles diarios de petróleo crudo equivalente)

El petróleo crudo, del cual se derivan los combustibles antes mencionados, tiene ciertas propiedades de acuerdo a su lugar de origen. En México se tienen tres tipos de crudos: el Olmeca, que es una mezcla de crudos súper ligeros producido en la región mesozoica de Chiapas y Tabasco; el Maya, es un petróleo pesado que se produce principalmente en el mar; y el crudo Istmo que es un crudo ligero. La diferencia entre unos y otros radica en las distintas proporciones de fracciones de hidrocarburos y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales, ver Tabla 1.

Tabla 1. Características de crudos mexicanos

Propiedades	Crudo Istmo	Crudo Maya	Crudo Olmeca
Peso específico (20/4°C)	0.858	0.92	0.825
Grados API	33.6	22.0	39.3
Viscosidad, SSU a 15.6°C	60	1288	43.6
% de azufre	1.3	3.3	0.77
Metales, vanadio	39.5	343	2.5
Gasolina (%Vol)	26.0	17.0	38.0
Destilados intermedios (%Vol)	32.0	28.0	33.7
Gasóleos (%Vol)	18.0	16.0	20.5
Residuo (%Vol)	23.0	38.0	5.4

La presencia de cantidades significativas de compuestos nitrogenados, aromáticos y azufrados en los combustibles fósiles, como el diésel, no sólo afecta la calidad de estos por el envenenamiento de los catalizadores, sino sobre todo porque al momento de realizarse la combustión dentro de los motores, se ocasionan graves problemas ecológicos al emitirse gran cantidad de sustancias nocivas [1,2]. Los principales contaminantes asociados a la combustión son partículas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de carbono (CO₂ y CO) e hidrocarburos [3].

Uno de los problemas ocasionados por este tipo de emisiones es la llamada “lluvia ácida”. Este fenómeno es provocado por el azufre contenido en los combustibles, que al ser quemado se transforma en bióxido de azufre (SO₂) que en presencia del ozono, los rayos ultravioleta y la humedad de la atmósfera, se convierte en ácido sulfúrico que se precipita con las lluvias [2].

Todo esto conlleva a la implementación de normas ambientales que permitan regular el contenido de azufre en los combustibles fósiles, para así disminuir la emisión de partículas nocivas a la atmósfera. En países como Estados Unidos, Canadá, la Unión Europea y Japón la concentración máxima de azufre permitida es de 15 ppm, sin embargo en países que se encuentran en vías de desarrollo aún se tienen concentraciones altas, esto puede deberse a que no se cuenta con los medios para adquirir la tecnología necesaria que permita el control de dichas emisiones. Las especificaciones de contenido de azufre para algunos países se muestran en la Tabla 2.

*Tabla 2. Especificaciones de contenido de azufre para el año 2012
(Medium Term Oil Report 2007, IEA)*

País	Concentración de azufre (ppm)
EUA, Canadá, Unión Europea, Japón y Australia	0 – 15
México, Argelia y Marruecos	15 – 50
América del Sur, Asia, Sudáfrica	50 – 500

En México, se cuenta con la norma **NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (NOM-086)**. Las especificaciones citadas en dicha norma, tienen como objetivo disminuir significativamente las emisiones a la atmósfera de acuerdo con las características de los equipos y sistemas de combustión que utilizan combustibles fósiles en fuentes fijas y en transporte.

Los combustibles considerados en la NOM-086 son el gas natural, gasolinas, turbosina, combustóleo, gasóleo, gas LP y diésel. Para este último, a partir de enero de 2007, se establece un contenido máximo de azufre de 15 ppm

en la Zona Fronteriza Norte. Sin embargo, es hasta el año 2009 que se implanta dicha restricción en las Zonas Metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey, donde antes de éste año se tenía como estipulado una concentración máxima de azufre de 300 ppm [1], ver Figura 2.

En los próximos años Pemex refinación realizará importantes inversiones para producir combustibles de ultra bajo azufre (UBA). El proyecto de calidad de gasolinas y diésel, permitirá dar cumplimiento a la NOM-086 garantizando la oferta de éstos a nivel nacional.

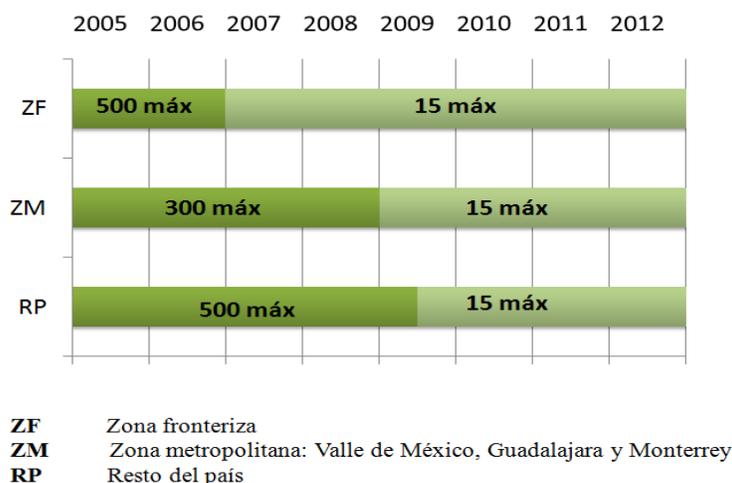


Figura 2. Contenido de azufre en Diésel, NOM-086 (Partes por millón)

Alcanzar niveles tan bajos en la concentración de azufre es una tarea complicada, debido al tipo de moléculas refractarias que se encuentran en el diésel. Por ello, es de suma importancia diseñar catalizadores que permitan la conversión de los compuestos no deseados y enfatizar en el estudio de la cinética de reacción de dichos compuestos.

Éste trabajo está enfocado al estudio del comportamiento cinético de catalizadores NiWS/TiO₂-ZrO₂ en reacciones de HDS y HDS-HDN. En el capítulo II se da un contexto general sobre los procesos de hidrotreatmento que conllevan a la eliminación de heteroátomos de nitrógeno y azufre en moléculas modelo, así como los efectos de la inhibición por compuestos nitrogenados en las reacciones de hidrodeshidrosulfuración.

El capítulo III de esta tesis se enfoca a los antecedentes de estudios cinéticos para reacciones de hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración. En los capítulos IV y V se plantean la hipótesis, objetivos y la metodología experimental empleada en este trabajo. El modelo cinético propuesto y los resultados experimentales se discuten en los últimos capítulos.

CAPÍTULO II

2. GENERALIDADES

Actualmente la tecnología empleada en las refinerías para eliminar los compuestos contaminantes de los petrolíferos, tales como azufrados, nitrogenados y compuestos clorados, entre otros, es el hidrotreatmento (HDT). Este proceso consiste en tratar catalíticamente con hidrógeno las fracciones de petróleo permitiendo la obtención de combustibles más limpios.

Los procesos de HDT más comunes son:

- Hidrodesulfuración (HDS)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodecloración (HDCI)

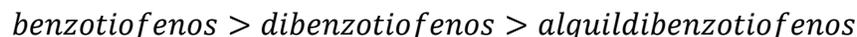
Éste trabajo se enfoca únicamente al estudio de los dos primeros.

2.1 Hidrodesulfuración

El proceso de hidrodesulfuración (HDS), permite reducir el contenido de azufre en diésel eliminando los heteroátomos de este compuesto mediante el rompimiento de enlaces C-S e hidrogenación, dando como productos compuestos desulfurados (hidrocarburos) y H₂S, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga. Esto se lleva a cabo en presencia de un catalizador, el cual permite que los productos se obtengan de manera selectiva.

Entre las familias de moléculas azufradas que se hallan en el diésel, se encuentran las del tipo benzotiofenos, dibenzotiofenos, alquildibenzotiofenos y dialquildibenzotiofenos. Las reactividades de los alquil-sustituidos son mucho más bajas que otros compuestos azufrados [4].

En la Figura 3 se presenta la relación existente entre el tipo y tamaño de moléculas azufradas predominantes en la carga de diésel y sus reactividades relativas [5]. La reactividad de los compuestos azufrados que contienen en su estructura de 1 a 3 anillos, disminuye en el siguiente orden:



Siendo las moléculas del 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) las de menor reactividad. Es por ello que su estudio cinético puede representar al resto de las moléculas azufradas [6], ya que se considera que al ser éstas eliminadas, el resto por tener una velocidad de reacción mayor se transformarán de igual manera.

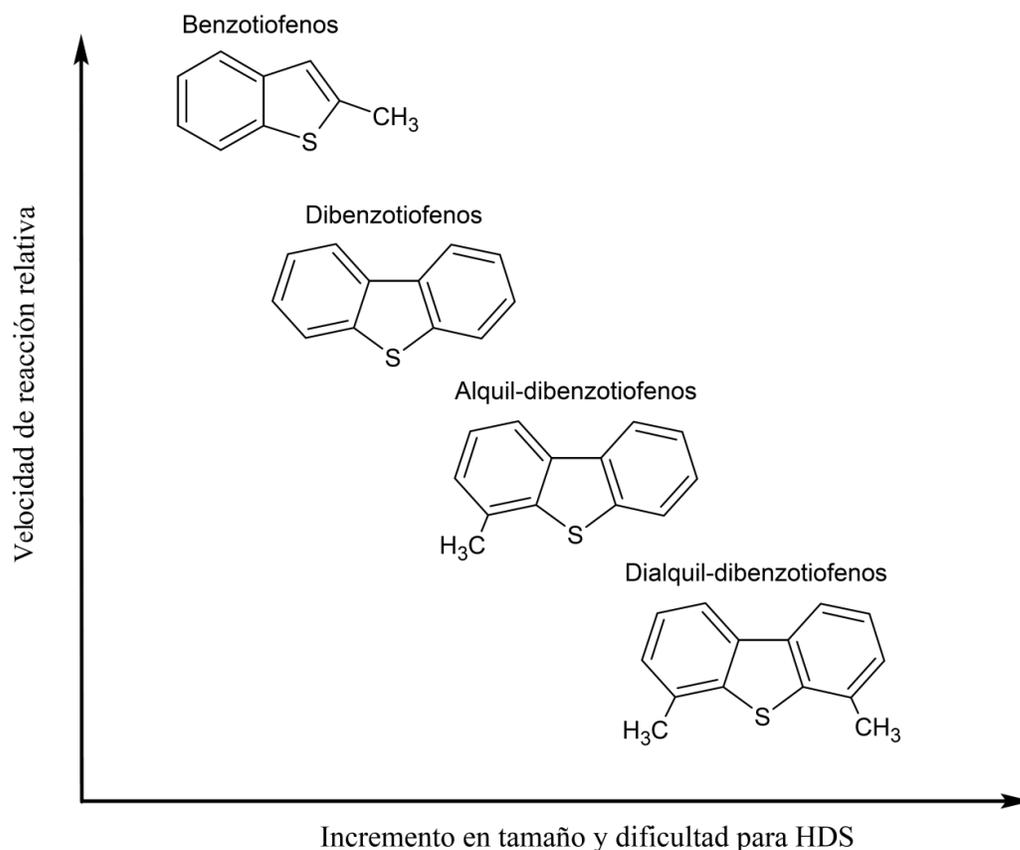


Figura 3. Relación entre tamaño y velocidad de reacción relativa de moléculas azufradas en el diésel.

2.1.1 El 4,6 –DMDBT como molécula modelo

Como ya se mencionó, las moléculas azufradas más difíciles para eliminar por tratamiento con hidrógeno pertenecen a la familia de los alquidibenzotiofenos. La molécula representativa de estos compuestos refractarios es el 4,6-DMDBT debido a que es la más abundante y una de las menos reactivas.

El proceso de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT se lleva a cabo por dos posibles rutas de reacción, la hidrodesulfuración directa o hidrogenólisis (DDS) y la hidrogenación (HID), ver Figura 4.

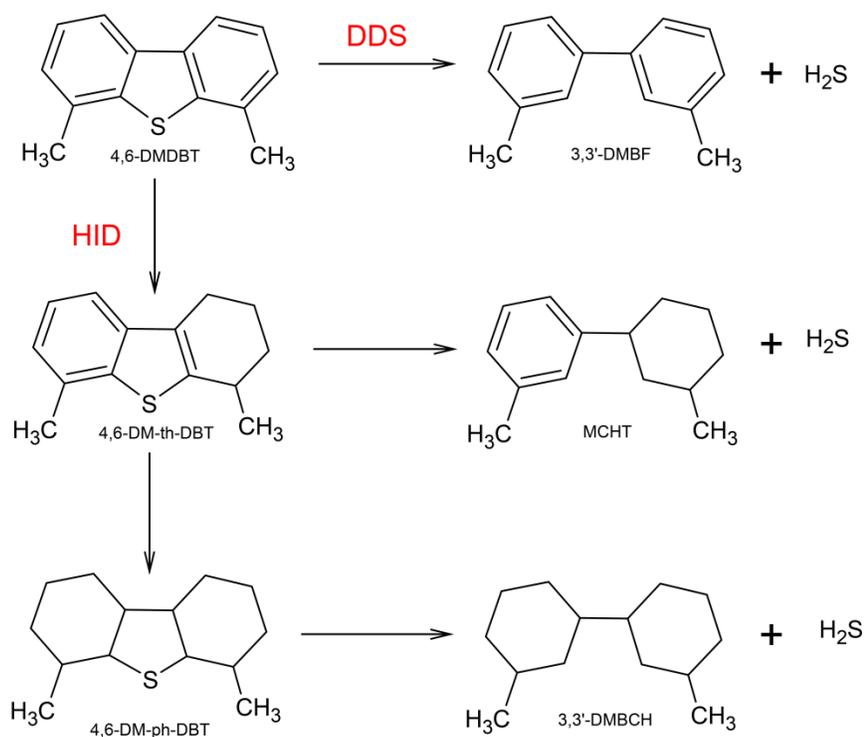


Figura 4. Esquema de reacción del 4,6-DMDBT

En la ruta de hidrogenólisis ó DDS se efectúa el rompimiento del enlace C-S de la molécula 4,6-DMDBT, dando como productos el 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF) y H₂S.

En la HID uno de los anillos aromáticos del 4,6-DMDBT se hidrogena conservando el átomo de azufre, dando como producto el 4,6-dimetil-tetrahidrodibenzotiofeno (4,6-DM-th-DBT), este último rompe sus enlaces C-S para producir metilciclohexiltolueno (MCHT) y H₂S, y al hidrogenarse da como producto el 4,6-dimetil-perihidro-dibenzotiofeno (4,6-DM-ph-DBT). Posteriormente el átomo de azufre del 4,6-DM-ph-DBT se elimina para formar el 3,3'-dimetilbiciclohexil (3,3'-DMBCH) y H₂S. En exceso de hidrógeno el MCHT también reacciona para formar el 3,3'-dimetilbiciclohexano (3,3'-DMBCH).

Algunos autores han demostrado que el origen de las propiedades refractarias del 4,6-DMDBT está relacionado con el impedimento estérico en la reacción de eliminación que involucra la ruptura del enlace C-S. La presencia de los sustitutos en las posiciones 4 y 6 dificultan el paso de β-eliminación

requerido para la desulfuración impidiendo las interacciones entre el átomo de azufre y los sitios activos del catalizador [4,7].

2.2 Hidrodesnitrogenación

El proceso de hidrodesnitrogenación (HDN) ocurre de manera similar al de HDS, es decir, se hacen reaccionar con hidrógeno las moléculas nitrogenadas en presencia de un catalizador. De esta forma se elimina el heteroátomo de nitrógeno a partir de hidrogenólisis, donde se lleva a cabo el rompimiento del enlace C-N e hidrogenación. Los productos que se obtienen de estas reacciones son compuestos desnitrogenados (hidrocarburos) y NH_3 .

Los compuestos nitrogenados que se encuentran en el gasóleo se clasifican en dos tipos: heterocíclicos y no heterocíclicos, en estos últimos se encuentran las anilinas y las aminas alifáticas. Los compuestos nitrogenados heterocíclicos se dividen en dos grupos: los que tienen anillos piridínicos de seis miembros y aquéllos que tienen anillos pirrólicos de cinco miembros. Estos dos grupos de compuestos nitrogenados heterocíclicos tienen diferentes configuraciones electrónicas y por lo tanto interactúan con la superficie del catalizador de distinta forma. En los anillos heterocíclicos de cinco miembros, el par de electrones extra del nitrógeno, que usualmente da 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 ellos (π -excesivo) comparado con un anillo de benceno. Se puede suponer que el contacto de estos heteroátomos nitrogenados con la superficie del catalizador está asociado principalmente con la alta densidad electrónica del anillo y no con el nitrógeno [8].

En cambio, en los compuestos heterocíclicos de seis miembros el par de electrones del nitrógeno no está involucrado en la nube electrónica π , por lo tanto está disponible para ser compartido con ácidos. Este tipo de compuestos son bases fuertes, debido a que el átomo de nitrógeno localizado en el anillo piridínico tiende a atraer electrones y es probable que utilicen preferentemente el nitrógeno para llevar a cabo el contacto inicial con la superficie del catalizador, ya que no se encuentra impedido estéricamente.

La basicidad de los compuestos nitrogenados permite que interactúen con los sitios activos ácidos que se encuentran sobre la superficie del catalizador, ya sea aceptando protones de la superficie (acidez Brønsted) o donando pares de electrones desapareados a sitios deficientes de éstos sobre la misma superficie (acidez Lewis) [8,9].

Se han propuesto varios mecanismos en cuanto a la forma en la que las moléculas nitrogenadas llevan a cabo la adsorción. La idea más aceptada supone que la molécula se adsorbe de manera perpendicular al sitio activo por medio del par de electrones del átomo de nitrógeno, originando el rompimiento del enlace C-N. No obstante, algunos autores proponen que se adsorben de manera plana a través de los electrones π , lo cual permite que se hidrogene el anillo aromático [36].

2.2.1 Indol

El esquema de reacción para la HDN del indol, propuesto por L. Zhang y col. [10], se muestra en la Figura 5. En primera instancia se hidrogena el anillo que contiene al átomo de nitrógeno para obtener como producto indolina, la cual reacciona posteriormente transformándose en ortoetilánilina (OEA) por hidrogenólisis o en octahidroindol (OHIN) al hidrogenarse el anillo bencénico. La OEA en presencia de H_2 da como productos etilbenceno (EB) y NH_3 . Por otra parte, el OHIN reacciona produciendo ortoetil-ciclohexil-amina (OECHA), esta última rompe su enlace C-N para obtener etilciclohexeno (ECHE) y NH_3 . Por último el anillo del ECHE se hidrogena teniendo como producto etilciclohexano (ECH).

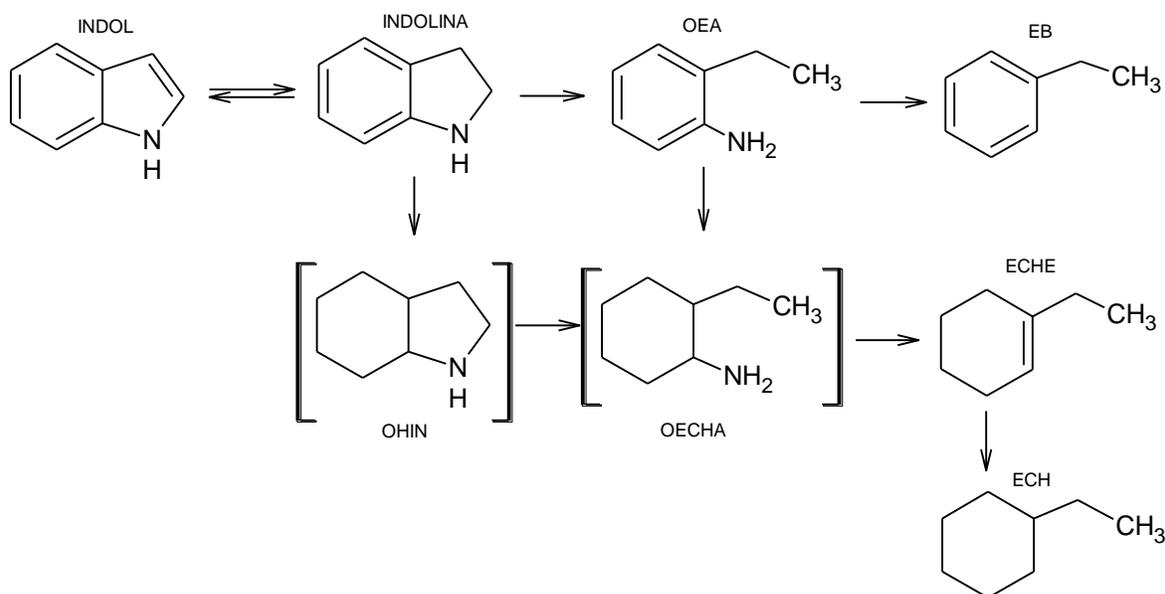


Figura 5. Esquema de reacción del indol.

Bunch y col. [11] observaron que la hidrogenación del indol daba como productos principales, etilciclohexano (ECH), etilbenceno (EB) y etilciclohexeno (ECHE) con velocidades de reacción similares. Al realizar pruebas con una temperatura de reacción de $320^{\circ}C$ estos autores observaron la formación de

varios hidrocarburos debido al incremento significativo de la velocidad de hidrogenólisis. Las reacciones que se llevan a cabo por esta vía tienen energías de activación más altas que aquellas que se llevan a cabo vía hidrogenación, y las velocidades de reacción son más sensibles al cambio de temperatura. Por ejemplo la hidrogenólisis de OHIN para dar OECHA y la de OECHA para obtener ECHE.

La presencia de H_2S en la reacción de HDN del indol inhibe las reacciones de hidrogenación, específicamente la hidrogenación de indolina a OHIN y promueve las reacciones de hidrogenólisis, en especial la que ocurre al convertir la indolina a ortoetilánilina (OEA) [11].

2.2.2 Carbazol

El esquema de reacción de la HDN del carbazol propuesto por Nagai et al [12], ver Figura 6, muestra que al hidrogenarse uno de los anillos bencénicos del carbazol se tiene como primer producto al tetrahidrocarbazol (THCZ), éste rompe los dobles enlaces de ambos anillos bencénicos para producir decahidrocarbazol (DHCZ). Los productos de hidrogenación del DHCZ son el hexahidrocarbazol (HHCZ) al reaccionar con 2 átomos de H_2 y el perhidrocarbazol (PHCZ) por hidrogenación del anillo pirrólico. Posteriormente el HHCZ, DHCZ y el PHCZ rompen su enlace C-N vía hidrogenólisis obteniendo como productos ciclohexilbenceno (CHB), ciclohexilciclohexano (CHH) y biciclohexil (BCH) respectivamente.

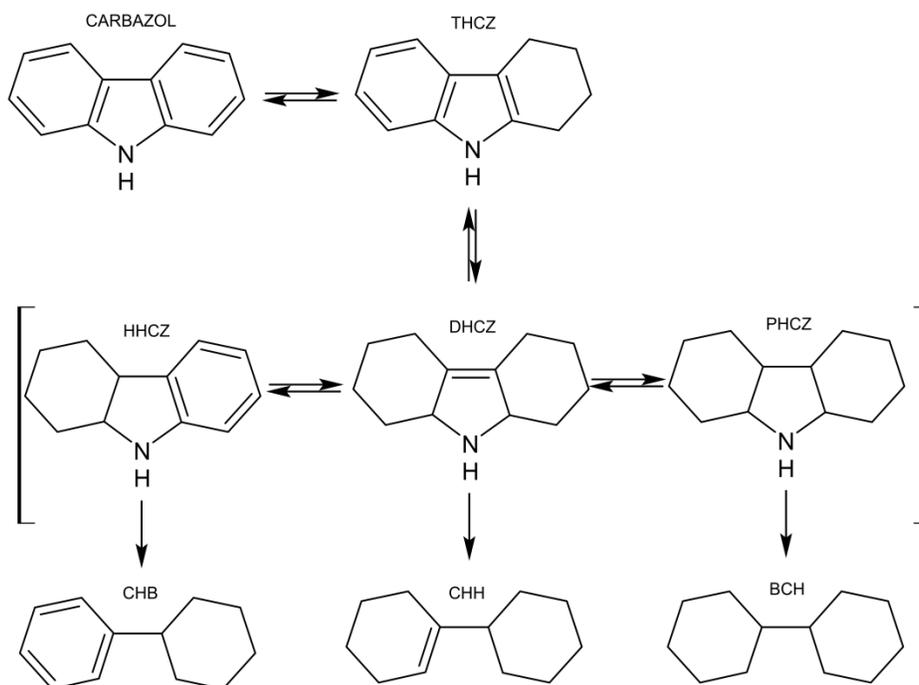


Figura 6. Esquema de reacción del carbazol.

2.2.3 Quinolina

En la Figura 7 se muestra el esquema de HDN de la quinolina siguiendo dos rutas de reacción: hidrogenación e hidrogenólisis (rompimiento del enlace C-N). Siguiendo la ruta de hidrogenólisis, el anillo pirridínico de la quinolina se hidrogena produciendo 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1,4-THQ), la cual al romper uno de sus enlaces C-N da como producto la ortopropilamina (OPA), ésta última produce propilbenceno (PB) y NH_3 vía hidrogenólisis y propilciclohexilamina (PCHA) vía hidrogenación del anillo bencénico. El PCHA rompe su enlace C-N para dar propilciclohexeno (PCHE) que reacciona para producir propilciclohexano (PCH) y NH_3 . En contraste, la quinolina puede hidrogenarse vía el anillo bencénico dando como producto 5,6,7,8 tetrahydroquinolina (5,8-THQ), donde al hidrogenarse el anillo que contiene al átomo de nitrógeno se produce decahydroquinolina (DHQ) que también es producto del rompimiento de los enlaces en el anillo bencénico de la 1,4-THQ. Finalmente la DHQ rompe uno de sus enlaces C-N para producir (PCHA).

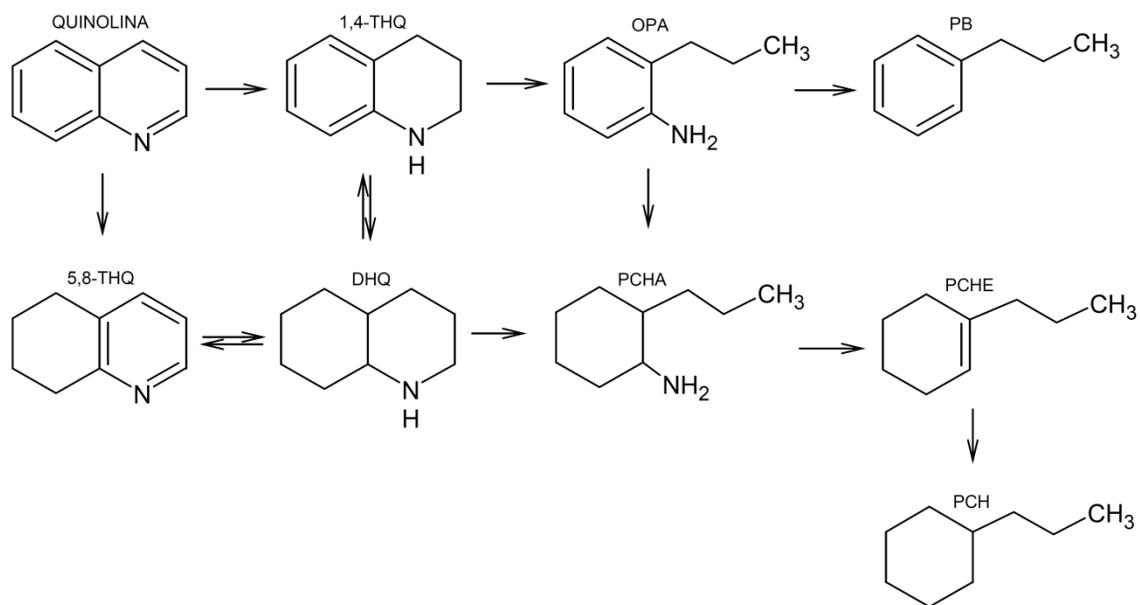


Figura 7. Esquema de reacción de la quinolina. (Propuesto en el trabajo de M. Jlan and R. Prins, Journal of catalysis 179, 18-27 (1998))

En reacciones de HDN con un catalizador comercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Laredo [9] observó que la quinolina se hidrogena rápidamente para dar como productos principales la 1,4-THQ y 5,8-THQ, los cuales una vez formados reaccionan para producir DHQ, OPA e hidrocarburos.

2.3 Catalizadores

Los catalizadores más estudiados para HDS son los que contienen metales como Ni, Co, Mo y W soportados en alúmina, zeolitas, carbón, óxidos simples u óxidos mixtos. Básicamente los catalizadores empleados para hidrotratamiento a nivel industrial están conformados por Molibdeno sulfurado promovido por Cobalto o Níquel y soportados en Al_2O_3 : $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. También se pueden modificar usando aditivos tales como boro, fósforo, sílica, con el uso de más promotores ($\text{Ni-Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) o mejorando los métodos de preparación [13].

Actualmente se buscan catalizadores con mejores propiedades hidrogenantes que favorezcan la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT, la cual no está inhibida por la presencia de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 [7]. La mejora en las propiedades ácidas puede favorecer la migración de los grupos alquilo en posiciones donde no haya impedimento estérico para el enlace C-S.

Se ha observado que las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S son las responsables de la actividad catalítica en los catalizadores MoS_2 promovidos por Ni o Co. Sin embargo, no se sabe si la actividad proviene del Mo promovido por Co o viceversa [13]. Byskov et al [13] mostraron que la adición de Co a la estructura MoS_2 provoca la disminución de la energía de unión del azufre en los bordes y proporcionando más sitios activos.

Por otra parte Daage and Chianelli [14] reportaron que la tapa y el fondo (borde rim) de los apilamientos (slabs) de MoS_2 sin soporte tienen mucha más actividad que la superficie de las capas intermedias (bordes edge) para la hidrogenación de DBT, mientras la hidrogenólisis de los enlaces C-S se lleva a cabo correctamente en todas las capas MoS_2 .

Generalmente se reporta que los catalizadores de Ni-Mo tienen una habilidad hidrogenante mayor que aquellos que contienen Co-Mo y a condiciones de reacción, tales como alta presión de H_2 y bajas temperaturas, se ven favorecidas las reacciones de hidrogenación facilitando la HDS vía HID [14].

Por adsorción de piridina y 2,6-dimetilpiriridina seguida por espectroscopia infrarroja, Breyse et al [15] observaron que la adición de promotores como Co o Ni en catalizadores de MoS_2 resultó en incremento de la fuerza de sitios Lewis y en la cantidad de sitios protónicos.

Mohan y col. [16] proponen dos tipos distintos de sitios para la HDS con un catalizador CoMoS. El primer tipo es una vacancia de azufre que se forma debido a una insaturación sobre el catalizador; este sitio es responsable de la

hidrogenólisis y la hidrogenación. El segundo tipo de sitio es un sitio saturado de azufre, el cual es responsable de la hidrogenación y después actúa como acelerador para la formación de sitios activos.

2.4 Soportes

El tipo de soporte utilizado tiene una importante influencia sobre las propiedades catalíticas tales como envejecimiento, desactivación y regeneración, así como recubrimiento de coque en catalizadores agotados.

2.4.1 Al_2O_3

Se ha demostrado que la alúmina ejerce fuertes interacciones con las fases activas en comparación con catalizadores soportados en SiO_2 , TiO_2 o carbón. Estas interacciones son las responsables de la alta dispersión y estabilidad de partículas MoS_2 en el soporte.

2.4.2 ZrO_2

El óxido de circonio puede existir como tres polimorfos diferentes dependiendo de la temperatura; la monoclinica, que se encuentra de temperatura ambiente hasta los 1170°C , la tetragonal a 2370°C y la ortorrómbica a 2680°C .

El ZrO_2 se caracteriza por tener buenas propiedades mecánicas, alta estabilidad térmica y propiedades ácidas y básicas. En estudios previos ha presentado una actividad dos veces mayor comparada con Al_2O_3 . Su área superficial oscila entre 40 y $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Una de las desventajas del óxido de circonio es su inestabilidad tanto textural como estructural a temperaturas altas [17].

2.4.3 TiO_2

El óxido de titanio presenta tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. Su alta resistencia mecánica permite tener un catalizador resistente a elevadas presiones y temperaturas. El área superficial del TiO_2 es baja, ya que se encuentra entre 40 y $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Se sabe que los catalizadores soportados en TiO_2 llegan a tener hasta cinco veces más actividad que los soportados en Al_2O_3 .

2.4.4 ZrO_2 - TiO_2

Estudios realizados por Breysse et al [7] mostraron que la combinación de TiO_2 y ZrO_2 proporciona áreas específicas grandes comparadas con soportes de TiO_2 o ZrO_2 solos, lo cual mejora las funciones de hidrotratamiento.

La incorporación de Titania en los materiales proporciona estabilidad térmica y un incremento en la acidez del soporte, mejorando la actividad y la selectividad. Pruebas de laboratorio han demostrado que la proporción másica óptima para estos óxidos mixtos es 60% de Ti y 40% de Zr. [18,19]

El uso de óxidos mixtos de Titania y Circonia ha demostrado tener efectos importantes sobre la actividad hidrogenante de los catalizadores [17]. No obstante, la desactivación en catalizadores soportados en TiO_2 - ZrO_2 podría deberse a la formación de coque causada por el incremento en la acidez superficial de dichos soportes. El tamaño de poros reducido también puede contribuir a ello.

Weissman y col. [20] consideran que la resistencia al sinterizado de los sistemas mixtos TiO_2 - ZrO_2 se relaciona a la presencia de heteroenlaces Zr-O-Ti formados durante la condensación de precursores alcóxidos parcialmente hidrolizados.

2.5 Inhibición por compuestos nitrogenados

Como se mencionó en un principio, en la corriente de diésel también se encuentran compuestos nitrogenados y aromáticos, que junto con el H₂S producido en las reacciones de hidrodesulfuración, compiten por los sitios activos del catalizador inhibiendo la reacción.

Algunos autores han encontrado que los poliaromáticos compiten con los compuestos azufrados sobre la superficie catalítica, afectando la quimisorción e influenciando la hidrogenación y posterior HDS. Por otra parte, el H₂S compete con los compuestos azufrados, afectando la ruta de hidrogenólisis de los enlaces C-S [4].

Entre los compuestos nitrogenados más estudiados podemos encontrar básicos, como la quinolina (Q) y no básicos como el indol (I) y carbazol (C). Laredo et al [38] encontró que para la HDS del DBT el indol presentaba el mayor grado de inhibición, seguido por la quinolina y el carbazol inclusive a concentraciones tan bajas como 5 ppm de N. Se ha observado que los nitrogenados básicos son los inhibidores más fuertes en este tipo de reacciones, y que el carbazol tiene una baja reactividad para la hidrogenólisis [21,22].

En pruebas realizadas con DBT y un catalizador NiMo/Al₂O₃ Koltai et al [21] observaron que el carbazol presenta un fuerte efecto de inhibición en la velocidad de HDS incluso a bajas concentraciones de este compuesto. Algunas variaciones de las velocidades de reacción sugieren que compuestos parcialmente hidrogenados están profundamente adsorbidos en la superficie catalítica y por lo tanto son fuertes inhibidores. La inhibición de moléculas del tipo fluoreno, carbazol y acridina parece estar relacionada con este tipo de compuestos.

Los compuestos nitrogenados básicos presentan una fuerte inhibición de la función de hidrogenación de los catalizadores en comparación con los compuestos azufrados o el H₂S [16].

Aunque el diésel sulfurado profundamente contiene en su mayoría carbazol y sus alquil derivados, se encontró que estos compuestos no tienen mayor efecto en la velocidad de reacción de HDS [23]. En contraste, los nitrogenados que más inhiben dichas reacciones son acridinas, anilinas, quinoles y benzoquinoles, éstos últimos mostraron sólo un moderado efecto inhibidor [24].

V.Rabarihoela-Rakotavao et al [25] encontraron que la presencia de pequeñas cantidades de compuestos nitrogenados (20 ppm), inhibieron la

transformación del 4,6-DMDBT. El efecto de la acridina (molécula básica) fue el más pronunciado con una disminución del 80% en la actividad de HDS de ambas rutas (DDS y HID). Sin embargo la acridina como tal no es realmente el inhibidor, sino uno de sus productos de hidrogenación, la octahidroacridina (OHA1).

Por otra parte varios autores [26, 27, 28, 29] indican que los compuestos nitrogenados no básicos pueden transformarse rápidamente en compuestos hidrogenados básicos lo cual inhibe la reacción de HDS más fuertemente que los compuestos nitrogenados originales. Tal es el caso del indol, cuyos productos OEA e indolina son compuestos básicos y Altamirano et al [39] encontraron que el efecto de inhibición se debe a que se adsorben fuertemente sobre la superficie del catalizador y tienen una baja cinética de desorción.

CAPÍTULO III

3. ANTECEDENTES

3.1 Cinética de reacción de HDS y HDN

Muchos autores se han dedicado a estudiar los efectos de las moléculas inhibitoras en las reacciones de HDS y se han propuesto modelos cinéticos tratando de describirlos. Sin embargo, aún quedan muchas incertidumbres al respecto. Por ejemplo:

Guevara, Bacaud y Vrinat [30] Sugieren que las dos rutas (DDS y HID) de reacción se llevan a cabo en un solo tipo de sitio. Bataille, Lemberton y Egorova [31,32] consideran que las rutas tienen lugar en sitios catalíticos de distinta naturaleza.

3.1.1 Estudios cinéticos en HDS

Para alimentaciones convencionales está documentado que la reacción de HDS presenta un comportamiento aparente de segundo orden. Dicho comportamiento se debe a la composición de la materia prima que contiene compuestos azufrados, incluyendo tiofeno, benzotiofeno y DBT sustituido.

Las reacciones de pseudo segundo orden observadas corresponden a la suma de varias reacciones de primer orden relacionadas con la reactividad de cada familia de compuestos azufrados. Después de una relativa desulfuración profunda puede esperarse que la reacción sea de primer orden, si sólo queda la familia de alquilDBT's en la alimentación.

En estudios realizados por Breyse et al [7] se observa que el orden de reacción incrementa conforme el contenido de azufre decrece. Esto puede indicar la importancia del rol de los inhibidores.

3.1.2 Estudios cinéticos en HDN

En su trabajo Koltai y col. [21] propusieron un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood, donde consideran que todos los compuestos se adsorben competitivamente en un solo tipo de sitio.

V. Rabarihoela-Rakotovo et al [25] propusieron un modelo cinético para describir la inhibición de 4,6-DMDBT usando acridina y 1,4-dimetilcarbazol (1,4-DMCARB), tomando las siguientes consideraciones:

- Los compuestos involucrados están en fase gaseosa
- Modelo tipo Langmuir-Hinshelwood
- Se tomó una cinética de primer orden para la transformación del 4,6-DMDBT y para el hidrógeno.

- El H₂S tiene mayor interacción con los sitios que el 4,6-DMDBT.
- El hidrógeno se encuentra en exceso.
- Las presiones parciales de H₂S y 4,6-DMDBT son constantes.
- Se tienen dos tipos distintos de sitios, en uno se lleva a cabo la adsorción del 4,6-DMDBT y en el otro se adsorbe el H₂.

$$\frac{k_{HDS}}{k'_{HDS}} = \frac{r_{HDS}}{r'_{HDS}} = 1 + K_I^n P_I^n$$

Donde:

K_I = constante de adsorción aparente de compuestos nitrogenados
 I = compuesto nitrogenado

Para describir el efecto que tenían la quinolina, el indol y el carbazol en las reacciones de HDS del DBT, Laredo [9] propuso una expresión cinética tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{HDS} = \frac{k_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_N^n C_N^n} = k'_{DBT} C_{DBT}$$

Donde:

k_{DBT} = constante de velocidad de HDS en ausencia de N
 k'_{DBT} = constante de velocidad de HDS en presencia de N
 K_N = constante de equilibrio de adsorción de nitrogenados
 C_N = concentración inicial de compuestos nitrogenados
 n = exponente

La constante de adsorción K_N engloba el efecto de todos los productos de HDN involucrados.

Machida y col. [37] trabajaron en la HDN de anilina y piridina con un catalizador comercial Ni-Mo-P/Al₂O₃. Propusieron un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood para predecir las constantes cinéticas de las reacciones de HDN.

$$-\frac{dP_{ANI}}{dt} = \frac{K_{ANI,0}P_{ANI}}{1 + K_{H_2S}P_{H_2S} + K_{ANI,0}P_{ANI} + K_{PYR,0}P_{PYR} + K_{AM,0}P_{AM}} P_{H_2} k_{ANI,0}$$

$$-\frac{dP_{PYR}}{dt} = \frac{K_{PYR,0}P_{PYR}}{1 + K_{H_2S}P_{H_2S} + K_{ANI,0}P_{ANI} + K_{PYR,0}P_{PYR} + K_{AM,0}P_{AM}} P_{H_2} k_{PYR,0}$$

Donde:

t= espacio tiempo (peso de catalizador/velocidad de flujo molar del solvente),
 P_i=presiones parciales de anilina, piridina, amoniaco, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno.

K_i= constantes de adsorción al equilibrio, k_i= contantes cinéticas.

Se tomaron las siguientes consideraciones:

- Los compuestos nitrogenados y con hidrógeno se adsorben en sitios catalíticos diferentes.
- El hidrógeno se adsorbe débilmente en la superficie del catalizador.
- La reacción de disociación del hidrógeno y la adsorción del nitrógeno en la superficie del catalizador son pasos decisivos en la velocidad de reacción de la HDN.
- La hidrogenación de los anillos de benceno y el rompimiento del enlace C-N ocurre en el mismo sitio catalítico.

Las presiones parciales de H₂S e H₂ son constantes.

Dividiendo entre 1+K_{H₂S}P_{H₂S} y acomodando, las expresiones quedan:

$$-\frac{dP_{ANI}}{dt} = \frac{K_{ANI}P_{ANI}}{1 + K_{ANI}P_{ANI} + K_{PYR}P_{PYR} + K_{AM}P_{AM}} k_{ANI}$$

$$-\frac{dP_{PYR}}{dt} = \frac{K_{PYR}P_{PYR}}{1 + K_{ANI}P_{ANI} + K_{PYR}P_{PYR} + K_{AM}P_{AM}} k_{PYR}$$

CAPÍTULO IV

4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1 Hipótesis

Es posible describir y comprender el efecto inhibitorio que ejercen los compuestos nitrogenados, indol, carbazol y quinolina sobre la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT, a partir de un estudio cinético que considere los fenómenos de adsorción, reacción y desorción en la superficie del catalizador NiWS/TiO₂-ZrO₂ de las especies involucradas en dicha reacción.

4.2 Objetivos

4.1.1 Objetivo general

Realizar un estudio cinético para la hidrodesulfuración del 4,6 DMDBT con y sin inhibición de moléculas nitrogenadas, en un catalizador de NiWS/TiO₂-ZrO₂.

4.1.2 Objetivos particulares

- Proponer una estrategia experimental que permita analizar la cinética de la reacción de HDS en presencia de compuestos nitrogenados.
- Evaluar experimentalmente los efectos de inhibición de las moléculas nitrogenadas modelo sobre la HDS del 4,6 DMDBT.
- Desarrollar modelos cinéticos que describan las reacciones de HDS y de HDS-HDN.
- Interpretar los datos cinéticos obtenidos por medio de la estimación de parámetros.

CAPÍTULO V

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 Síntesis de soportes

Se sintetizaron dos soportes de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, con los porcentajes en peso que se muestran en la Tabla 3. Para ello se siguió la técnica descrita por Barrera [17] con el método Sol-Gel.

Tabla 3. Relación másica de soportes sintetizados

Soporte	% en peso de TiO_2	% en peso de ZrO_2
TZ64	60	40
TZ46	40	60

Dicha técnica consiste en diluir los alcóxidos de titania y circonia en isopropanol para inmediatamente adicionar gota a gota una solución de agua desionizada con HNO_3 , que actúa como agente hidrolizante, la mezcla se mantiene en constante agitación y a una temperatura de 4°C . Posterior a la hidrólisis los soportes se sometieron a post-tratamiento solvotérmico en una autoclave (Parr) a 80°C durante 24 hrs con el fin de incrementar su área superficial. Una vez transcurrido este tiempo, los soportes son secados a 60°C para evaporar el alcohol excedente. Por último, el material es calcinado a una temperatura de 500°C siguiendo la rampa de la Figura 8.

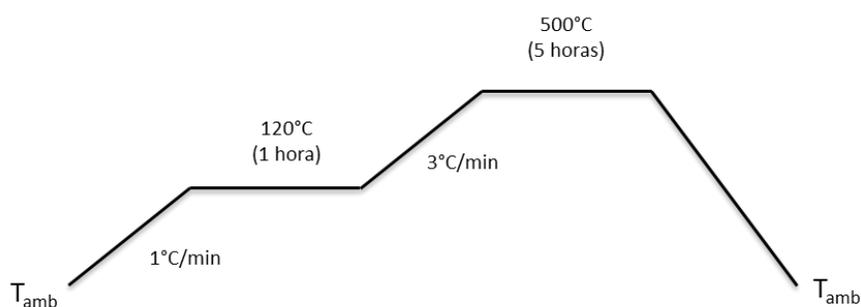


Figura 8. Rampa de calcinación utilizada para los soportes $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Los soportes se sintetizaron a partir de las siguientes relaciones molares:

$$a = \frac{\text{alcohol}}{\text{alcóxido}} = 65 ; \quad h = \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 20 ; \quad c = \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.05$$

5.2 Síntesis de catalizadores

Una vez calcinados los soportes se tamizaron para obtener un tamaño de partícula entre 152 y 178 micrómetros utilizando tamices de 80 y 100 mesh, esto permite que las resistencias al transporte de masa intrapartícula sean despreciables. Los polvos obtenidos se impregnaron de manera secuencial por el método de llenado incipiente de poro, es decir, primero se agregó la sal de tungsteno (metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) y posteriormente la de níquel (nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), permitiendo así una mejor dispersión de la primera. Después de agregar cada una de las sales precursoras se dejaron reposar los sólidos durante 24 horas en un recipiente sellado y se secaron a 120°C durante 2 horas. Los catalizadores obtenidos no se calcinaron debido a que esto no afecta su actividad catalítica [19].

Todos los catalizadores se sintetizaron con un porcentaje en peso de W de 25% y una relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ igual a 0.3.

5.3 Evaluación catalítica

Los catalizadores se sulfuraron en un reactor tubular de lecho fijo haciéndoles pasar un flujo de 60 mL/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a una temperatura de 400°C durante 4 horas, Figura 9. La masa de catalizador utilizada en las pruebas fue de 0.3 g.

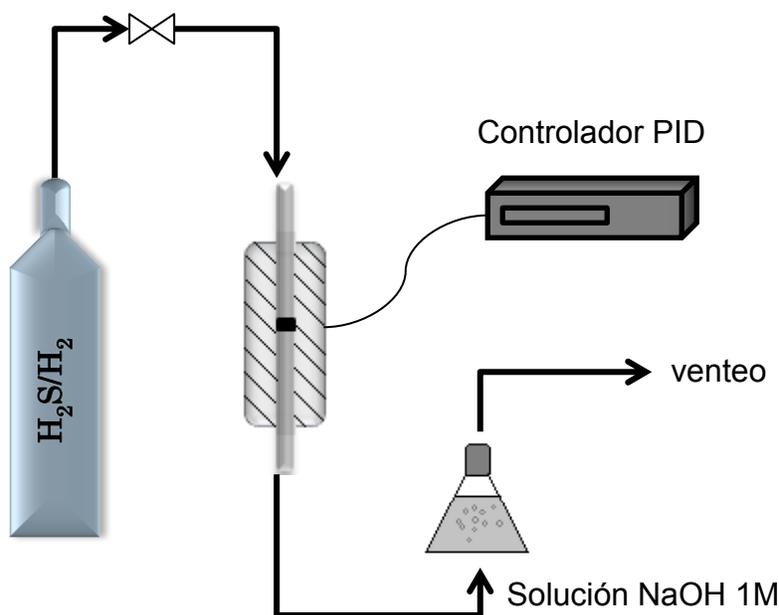


Figura 9. Sistema de sulfuración

Posteriormente el catalizador fue trasladado a un reactor batch (Parr) evitando el mínimo contacto con aire, donde previamente se vertieron 100 mL de dodecano y 0.15 g de 4,6-DMDBT. Para las pruebas en presencia de compuestos nitrogenados se agregaron las cantidades correspondientes de indol, carbazol o quinolina según la concentración de nitrógeno deseada.

Una vez sellado el reactor, éste se calentó a 320°C, temperatura que se mantuvo constante durante las horas que duró la reacción y con agitación de 1200 rpm. Al alcanzar dicha temperatura se introdujo H₂ a una presión de 800 lb/in² para comenzar la reacción. Se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora, cada 30 minutos durante la segunda hora y por último cada hora. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Varian 3800 equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Alltech Econocap EC-5 de 30 m x 0.25 mm.

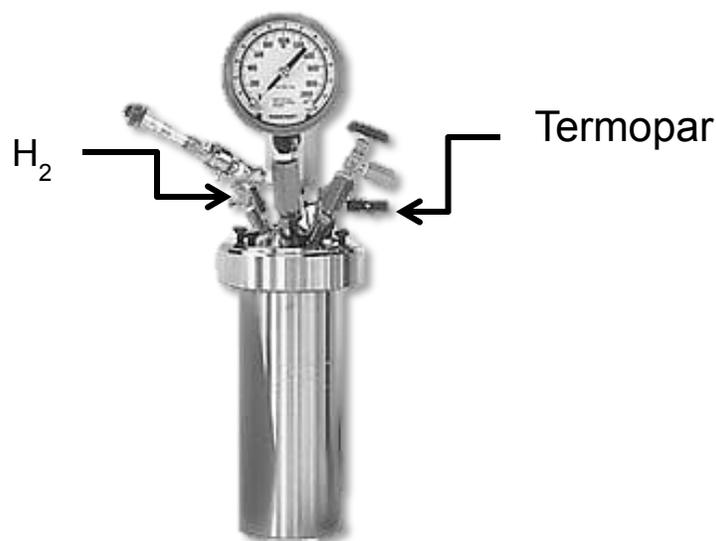


Figura 10. Reactor usado para las pruebas catalíticas.

Para las pruebas con compuestos nitrogenados, se emplearon distintas concentraciones de nitrógeno con el propósito de observar el grado de inhibición en las reacciones de HDS del 4,6-DMDBT, Tabla 4.

Tabla 4. Concentraciones de nitrogenados usadas en las pruebas catalíticas.

Compuesto	ppm de nitrógeno	Masa (mg)
Indol	25	15.6
	50	31.3
	150	94.0
	250	156.7
Carbazol	25	22.3
	50	44.7
	150	134.1
	250	223.8
Quinolina	25	17.3
	50	34.5
	150	103.6
	250	172.9

5.4 Fisisorción de N₂

Los soportes se caracterizaron por fisisorción de N₂ en un equipo autosorb IQ QUANTACHROME con el fin de conocer sus propiedades texturales, tales como área superficial S_g , volumen de poro V_p y diámetro de poro D_p , ver Tabla 5. Ambos materiales resultaron con propiedades similares y con valores que coinciden con lo reportado en la literatura y dentro del grupo de trabajo.

Tabla 5. Propiedades texturales de los óxidos mixtos TiO₂-ZrO₂

Soporte	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
TZ64	277	0.4	32
TZ46	258	0.4	33

CAPÍTULO VI

6. MODELO CINÉTICO

6.1 Modelo cinético en ausencia de inhibidores nitrogenados

En primera instancia se propuso un modelo cinético que permitiera describir la reacción de HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de compuestos nitrogenados para el catalizador NiWS/TZ64 con base en el esquema de reacción presentado en la Figura 4.

El desarrollo del modelo cinético es del tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando dos tipos distintos de sitios: en el sitio α se adsorben el 4,6-DMDBT y sus productos aromáticos de reacción, y en el sitio β se adsorbe el H_2 .

El mecanismo de reacción supone un estado de pseudo-equilibrio, donde la reacción superficial es el paso controlante.

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

		σ_1	σ_2	σ_3	σ_4
a	$H_2 + 2\beta \xrightleftharpoons[k_{H_1}]{k_{H_1}} (2H)\beta$	2	2	3	3
b	$4,6-DMDBT + \alpha \xrightleftharpoons[k_{4,6-DMDBT}]{k_{4,6-DMDBT}} (4,6-DMDBT)\alpha$	1	1	0	0
c	$4,6-DMthDBT + \alpha \xrightleftharpoons[k_{4,6-DMthDBT}]{k_{4,6-DMthDBT}} (4,6-DMthDBT)\alpha$	0	0	1	2
d	$MCHT + \alpha \xrightleftharpoons[k_{MCHT}]{k_{MCHT}} (MCHT)\alpha$	0	0	0	1
e	$(3,3-DMBF)\alpha \xrightleftharpoons[k_{3,3'-DMBF}]{k_{3,3'-DMBF}} 3,3-DMBF + \alpha$	1	0	0	0
f	$SH\alpha + H\alpha \xrightleftharpoons[k_{H_2S}]{k'_{H_2S}} H_2S\alpha + \alpha$	1	0	1	0
g	$H_2S + \alpha \xrightleftharpoons[k'_{H_2S}]{k_{H_2S}} (H_2S)\alpha$	1	0	1	0
1	$(4,6-DMDBT)\alpha + (4H)\beta \xrightleftharpoons[k'_1]{k_1} (3,3-DMBF)\alpha + 4\beta + H_2S$	1	0	0	0
2	$(4,6-DMDBT)\alpha + (4H)\beta \xrightleftharpoons[k'_2]{k_2} (4,6-DMthDBT)\alpha + 4\beta$	0	1	0	0
3	$(4,6-DMthDBT)\alpha + (6H)\beta \xrightleftharpoons[k'_3]{k_3} (MCHT)\alpha + 6\beta + H_2S$	0	0	1	0
4	$(MCHT)\alpha + (6H)\beta \xrightleftharpoons[k'_4]{k_4} (3,3'-DMBCH)\alpha + 6\beta$	0	0	0	1

Con base en el mecanismo y suponiendo que las reacciones superficiales son irreversibles se tienen las siguientes ecuaciones de velocidad de reacción

$$r_a = k_H N_s C_H \theta_\beta^2 - k'_H N_s \theta_{(H)\beta}^2$$

$$r_b = k_{4,6-DMDBT} N_s C_{4,6-DMDBT} \theta_\alpha - k'_{4,6-DMDBT} N_s \theta_{(4,6-DMDBT)\alpha}$$

$$r_c = k'_{4,6-DMhDBT} N_s C_{4,6-DMhDBT} \theta_\alpha - k_{4,6-DMhDBT} N_s \theta_{(4,6-DMhDBT)\alpha}$$

$$r_d = k'_{MCHT} N_s C_{MCHT} \theta_\alpha - k_{MCHT} N_s \theta_{(MCHT)\alpha}$$

$$r_e = k_{3,3'-DMBF} N_s \theta_{(3,3'-DMBF)\alpha} - k'_{3,3'-DMBF} N_s C_{3,3'-DMBF} \theta_\alpha$$

$$r_j = k_{3,3'-DMBCH} N_s \theta_{(3,3'-DMBCH)\alpha} - k'_{3,3'-DMBCH} N_s C_{3,3'-DMBCH} \theta_\alpha$$

$$r_g = k_{H_2S} N_s C_{H_2S} \theta_\alpha - k'_{H_2S} N_s \theta_{(H_2S)\alpha}$$

$$r_1 = k_1 N_s \theta_{(4,6-DMDBT)\alpha} \theta_{(H)\beta}^{n_1}$$

$$r_2 = k_2 N_s \theta_{(4,6-DMDBT)\alpha} \theta_{(H)\beta}^{n_2}$$

$$r_3 = k_3 N_s \theta_{(4,6-DMhDBT)\alpha} \theta_{(H)\beta}^{n_3}$$

$$r_4 = k_4 N_s \theta_{(MCHT)\alpha} \theta_{(H)\beta}^{n_4}$$

Donde r_1, r_2, r_3 y r_4 son los pasos controlantes, k_i y k' son las constantes de adsorción y desorción respectivamente, θ_i es la concentración de sitios ocupados por cada compuesto, N_s concentración de sitios vacíos.

El balance de sitios tomando en cuenta a todas las especies adsorbidas es el siguiente:

$$\theta_\alpha = \frac{1}{1 + K_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} + K_{H_2S} C_{H_2S} + K_{3,3'-DMBF} C_{3,3'-DMBF} + K_{4,6-DMhDBT} C_{4,6-DMhDBT} + K_{MCHT} C_{MCHT} + K_{3,3'-DMBCH} C_{3,3'-DMBCH}}$$

Considerando un estado de pseudo-equilibrio y tomando en cuenta que la concentración de hidrógeno en el reactor es constante y se encuentra en exceso, se tienen las siguientes expresiones cinéticas para un reactor batch:

$$\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = -\left(\hat{K}_1 C_{4,6-DMDBT} + \hat{K}_2 C_{4,6-DMDBT}\right) \theta_\alpha$$

$$\frac{dC_{3,3-DMDF}}{dt} = \left(\hat{K}_1 C_{4,6-DMDBT}\right) \theta_\alpha$$

$$\frac{dC_{4,6-DMhDBT}}{dt} = \left(\hat{K}_2 C_{4,6-DMDBT} - \hat{K}_3 C_{4,6-DMhDBT}\right) \theta_\alpha$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{dt} = \left(\hat{K}_3 C_{4,6-DMhDBT} - \hat{K}_4 C_{MCHT}\right) \theta_\alpha$$

$$\frac{dC_{3,3-DMBCH}}{dt} = \left(\hat{K}_4 C_{MCHT}\right) \theta_\alpha$$

CAPÍTULO VII

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT

Los resultados de las pruebas catalíticas realizadas con los dos catalizadores de NiW/TiO₂-ZrO₂ se muestran a continuación.

En la Figura 11 se presenta la gráfica de rendimiento de productos en función de la conversión del 4,6-DMDBT para el catalizador soportado en TZ64. Se puede observar que a bajas conversiones del reactivo (10%) el producto predominante es el 4,6-THDBT mientras el resto de los productos se mantienen abajo del 5% de rendimiento. Al alcanzar conversiones cercanas al 20% el MCHT es el producto principal alcanzando un rendimiento por arriba del 18%.

Para el caso del catalizador soportado en TZ46 (Figura 12) se observa el mismo comportamiento que en el caso anterior, siendo el MCHT el producto principal de reacción. Sin embargo, la conversión de 4,6-DMDBT alcanzada en el tiempo de reacción fue menor que para el catalizador TZ64.

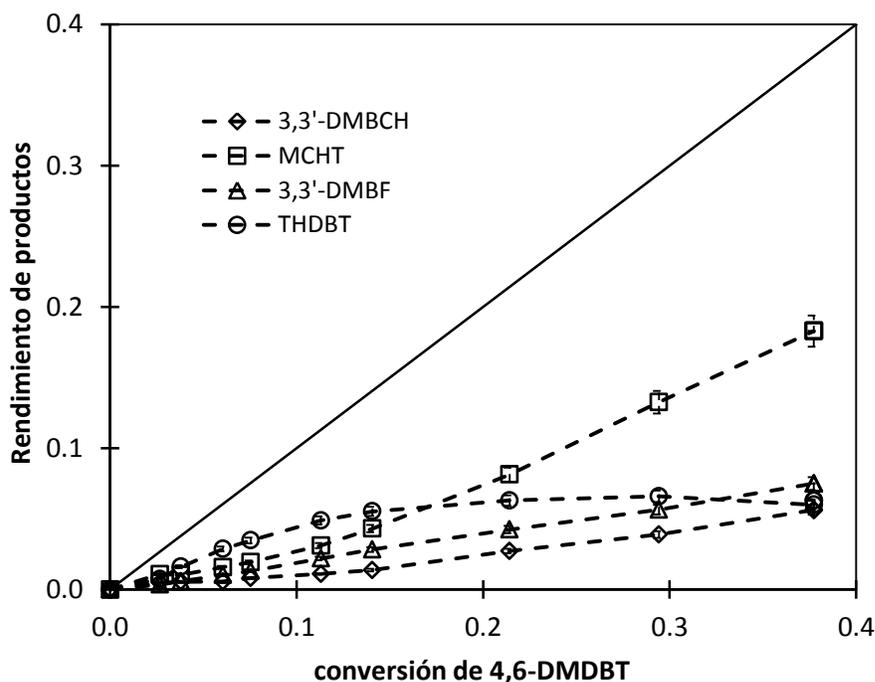


Figura 11. Rendimiento de productos de la HDS del 4,6-DMDBT en función de la conversión para el catalizador NiW/TZ64.

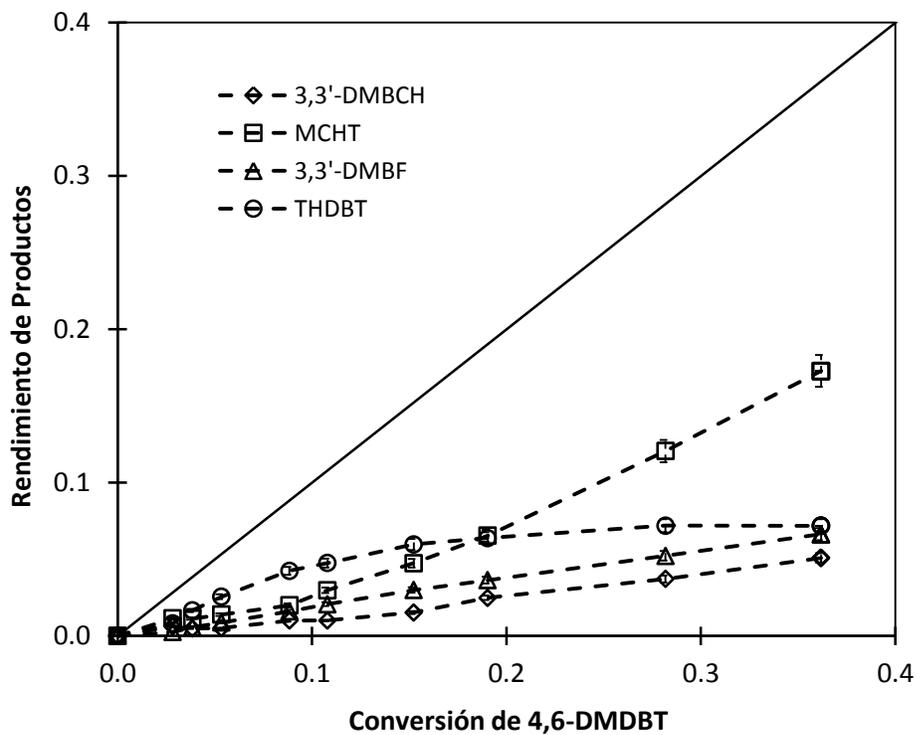


Figura 12. Rendimiento de productos de la HDS del 4,6-DMDBT en función de la conversión para el catalizador NiW/TZ46.

7.2 HDN de indol, carbazol y quinolina

Antes de realizar las reacciones de HDS y HDN en conjunto, se realizaron las reacciones de hidrogenación de los tres compuestos nitrogenados modelo, a saber indol, carbazol y quinolina a una concentración de 250 ppm usando el catalizador NiW/TZ64. Estas pruebas se realizaron con el fin de identificar los productos de HDN para las posteriores reacciones en competencia con el 4,6-DMDBT.

7.2.1 Resultados de la HDN de quinolina

La Figura 13.a muestra la distribución de productos de la HDN de quinolina y el consumo de ésta en función del tiempo de reacción. Es posible apreciar que a tiempos menores a las 2 horas de reacción la concentración de quinolina se mantiene constante. Este comportamiento indica que el catalizador se está desactivando posiblemente debido a la presencia de intermediarios de reacción tipo anilinas, que se quedan fuertemente adsorbidos en la superficie del catalizador, inhibiendo así el posterior paso de reacción [35].

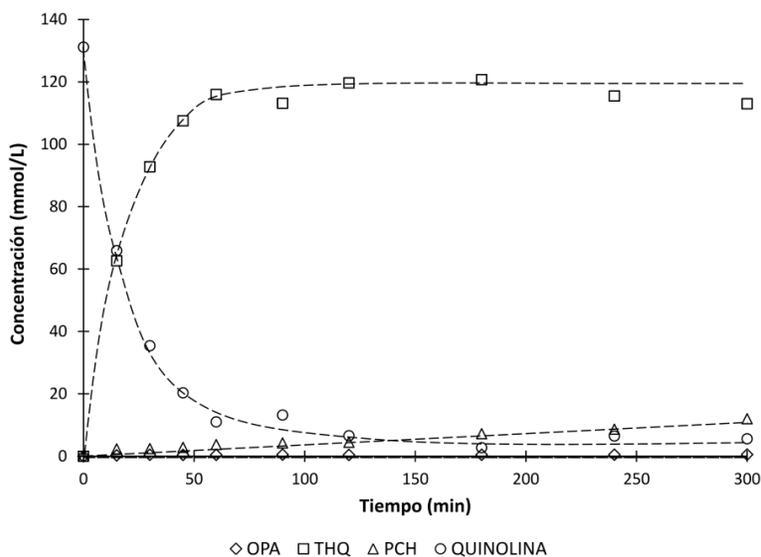


Figura 13.a. Distribución de productos de la HDN de quinolina (250 ppm)

El producto principal de reacción para la HDN de quinolina fue la 1,4-tetra-hidro-quinolina (THQ) alcanzando altas concentraciones desde los primeros minutos de reacción. Dos productos más pudieron observarse, la OPA y el PCH, ambos con muy bajo rendimiento durante todo el tiempo de reacción. En la Figura 13.b. Se observa que la quinolina alcanzó a convertirse casi

completamente, sin embargo, sólo fue posible observar tres de sus productos de reacción.

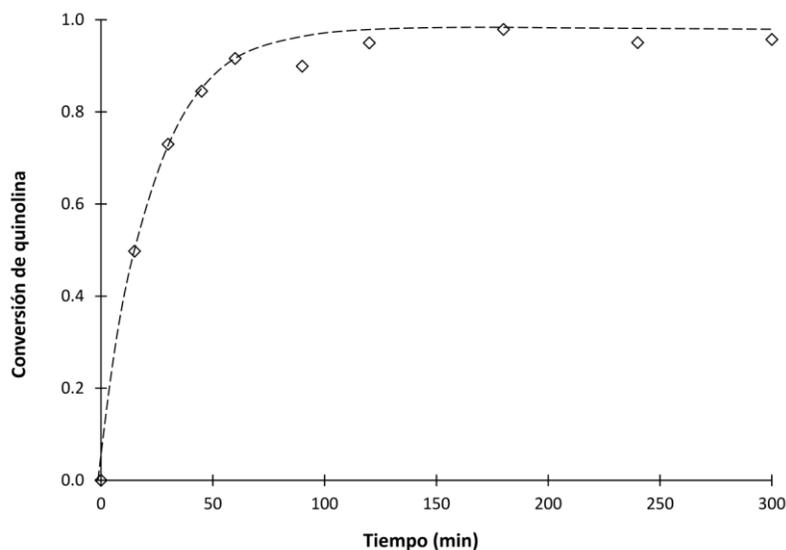


Figura 13.b. Cambio de la conversión de quinolina en función del tiempo.

7.2.2 Resultados de la HDN de indol

En la Figura 14.a se presenta la conversión del indol durante el tiempo de reacción. Se puede ver que el reactivo se consumió muy lentamente alcanzando apenas 40% de conversión. Sin embargo, se observa una tendencia a conversiones cercanas al 60% para tiempos mayores a las 5 horas de reacción.

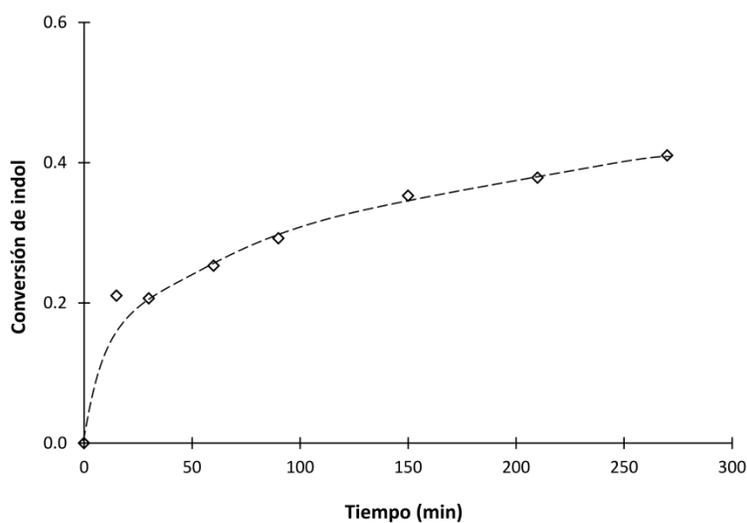


Figura 14.a. Cambio de la concentración de indol en función del tiempo.

Los productos de HDN del indol observados se presentan en la Figura 14.b, el ECHE, producto de la hidrogenolisis de OHIN, tuvo el mayor rendimiento comparado con el resto de los productos a conversiones de indol menores al 32%. Se observaron trazas de OEA y del intermediario OHIN manteniendo un rendimiento por debajo del 4% durante toda la reacción. En las primeras horas el rendimiento hacia INDOLINA se mantuvo abajo del 2%, pasando las dos horas y a conversiones mayores al 20% de indol, ésta llegó al 4% de rendimiento. En la última hora, antes de parar la reacción, se tuvo como producto primario al ECH seguido del EB e INDOLINA.

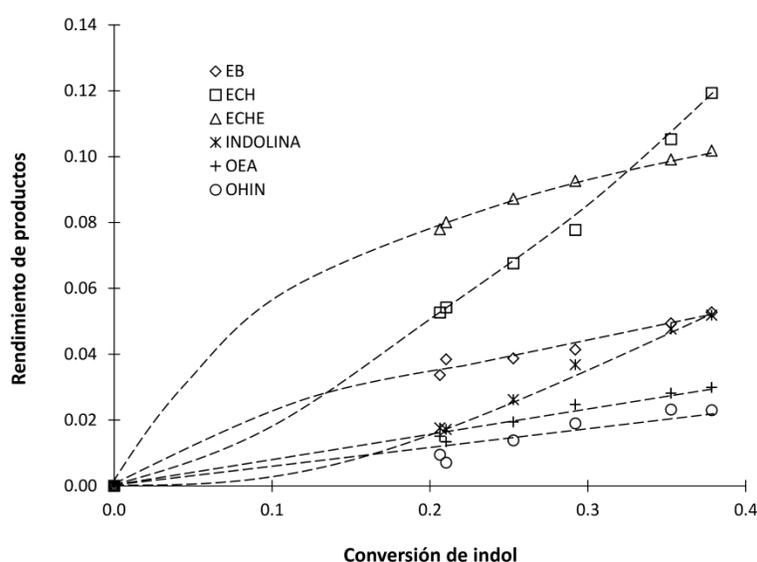


Figura 14.b. Distribución de productos de la HDN de indol (250 ppm)

7.2.3 Resultados de la HDN de carbazol

En contraste con el indol, las pruebas de HDN para el carbazol muestran que éste alcanza conversiones cercanas al 100% desde las primeras horas de reacción, Figura 15.a.

El análisis cromatográfico mostró cuatro productos de HDN cuya gráfica de rendimiento contra conversión de indol se observa en la Figura 15.b. Desde los primeros minutos de reacción el BCH fue el producto principal, seguido por el THCZ que alcanzó un rendimiento del 70% en la última hora disminuyendo paulatinamente a conversiones de indol mayores al 80%. También se observaron pequeñas cantidades de CHH y CHB que mantuvieron rendimientos por debajo del 10% durante toda la reacción.

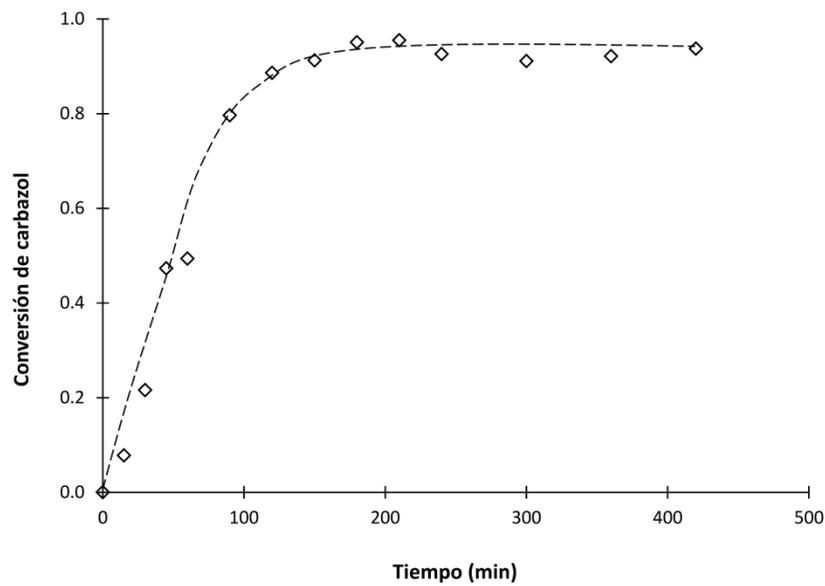


Figura 15.a. Cambio de la concentración de carbazol en función del tiempo.

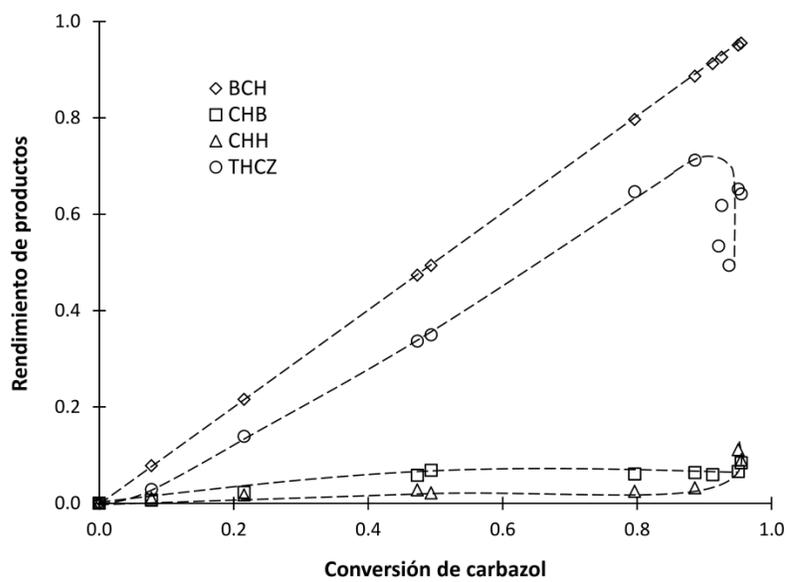


Figura 15.b. Distribución de productos de la HDN de carbazol (250 ppm)

7.3 Efectos de la inhibición de compuestos nitrogenados en la reacción de HDS

Las reacciones en presencia de compuestos nitrogenados se realizaron usando el catalizador más activo en las pruebas con HDS, en este caso fue el NiW/TZ64 y a cuatro concentraciones distintas de indol, carbazol y quinolina como se mencionó con anterioridad.

7.3.1 HDS del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina

En la Figura 16.a se muestra la conversión de quinolina en función del tiempo de reacción. Se puede observar que la reacción de HDN se lleva a cabo muy rápidamente en los primeros minutos de reacción y antes de los 100 minutos la conversión llega al 60% manteniéndose constante. La distribución de los subproductos de reacción (Figura 16.b) indica que a tiempos cortos (menores a 180 minutos) el producto predominante es la THQ, la cual decrece rápidamente hasta desaparecer casi por completo al parar la reacción. A tiempos mayores a los 250 minutos, se observa que el PCH es el producto principal y la OPA el de menor rendimiento, alcanzando apenas una concentración por debajo de los 2 mmol/L durante toda la reacción.

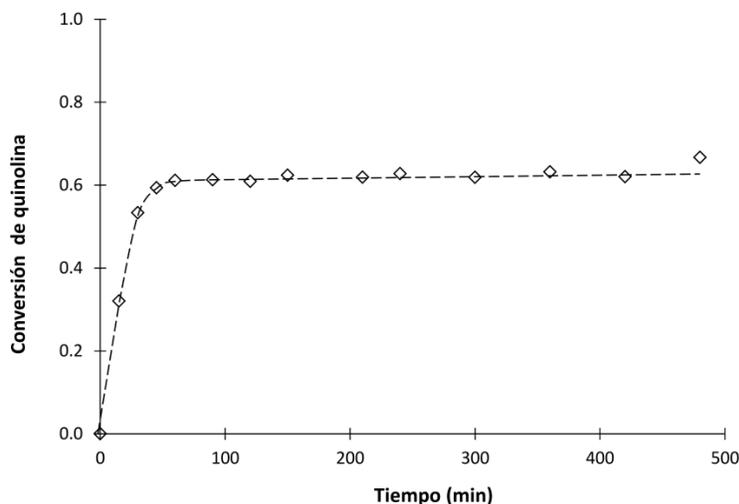


Figura 16.a. Conversión de quinolina (25 ppm de Nitrógeno) durante el tiempo de reacción en presencia de 4,6-DMDBT.

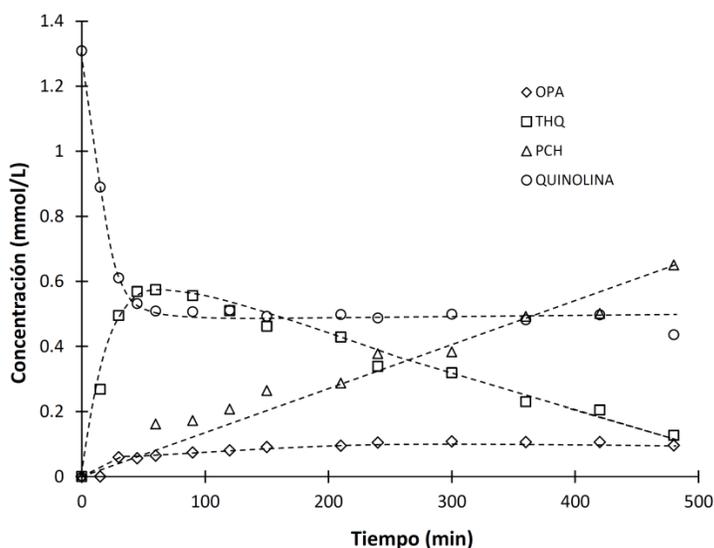


Figura 16.b. Distribución de productos de la HDN de quinolina (25 ppm de N) en presencia de 4,6-DMDBT.

En cuanto a la HDS del 4,6-DMDBT en competencia con la quinolina, se puede observar que se inhibió completamente por la presencia del compuesto nitrogenado. En la Figura 17.a se observa que el 4,6-DMDBT apenas alcanzó el 2.3% de conversión en las 8 horas de reacción. Los productos de HDS que pudieron observarse se muestran en la Figura 17.b, donde se tiene como producto principal al 4,6-DMthDBT, seguido del 3,3'-DMBF que es producto de desulfuración directa (DDS), mientras el producto de menor rendimiento fue el MCHT.

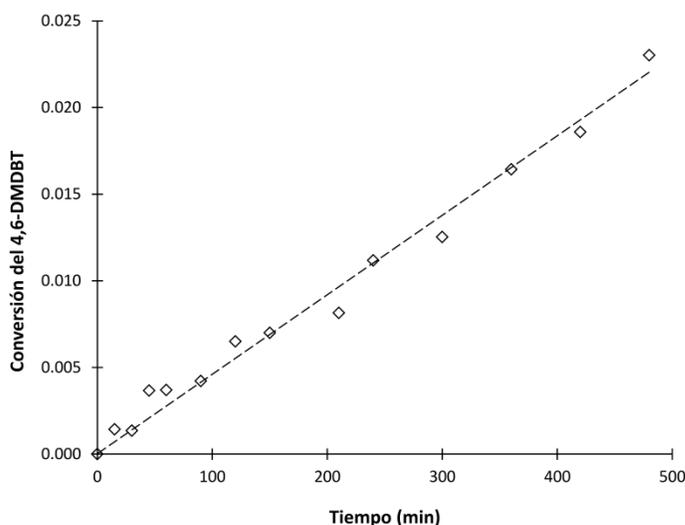


Figura 17.a. Conversión del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina.

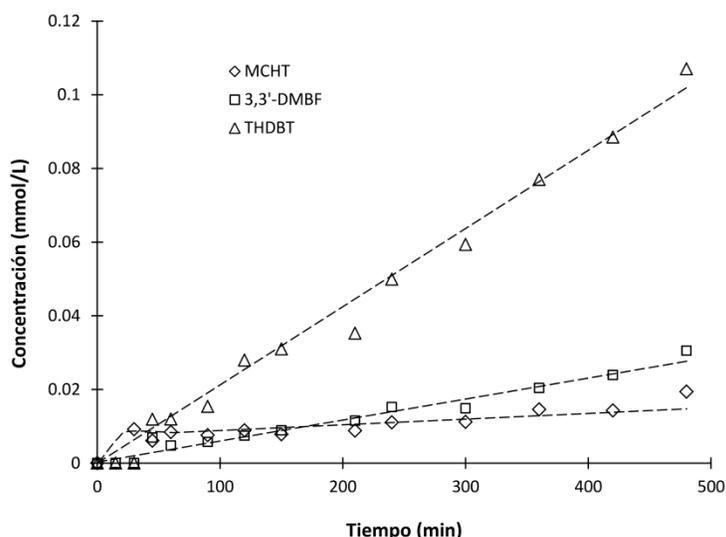


Figura 17.b. Distribución de productos del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina.

Es claro que la quinolina a una concentración de 25 ppm de nitrógeno, ejerce una fuerte inhibición en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Aunque se observan productos de ambas rutas de reacción (HID y DDS), el 4,6-DMDBT apenas alcanza a convertirse en un 2.3%. El comportamiento de la curva de conversión de quinolina indica que el catalizador comienza a desactivarse desde la primera hora de reacción. Esto puede deberse a la presencia de especies de anilinas, subproductos de la HDN, que se quedan adsorbidas en la superficie del catalizador [35].

7.3.2 HDS del 4,6-DMDBT en presencia de indol

Para el caso del indol se puede observar una tendencia similar a la curva de conversión de la quinolina, donde desde los primeros minutos de reacción se llega a una conversión del 90%, sin embargo se tiene el mismo efecto de desactivación del catalizador, Figura 18.a. Los productos principales para la HDN del indol en presencia del 4,6-DMDBT fueron ECH y ECHE, ambos productos desnitrogenados. También se obtuvieron EB e INDOLINA, esta última en concentraciones casi despreciables desde el inicio de la reacción. En todos los productos se observa el mismo fenómeno de desactivación antes del minuto 100, Figura 18.b.

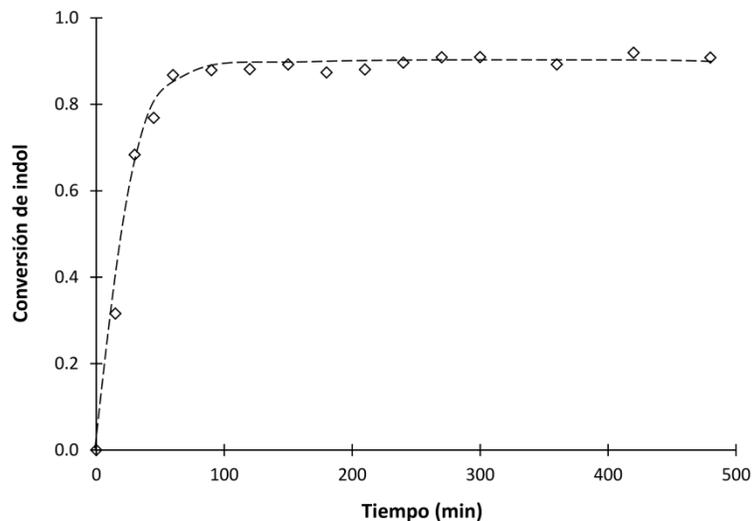


Figura 18.a. *Conversión de indol (25 ppm de Nitrógeno) durante el tiempo de reacción en presencia de 4,6-DMDBT.*

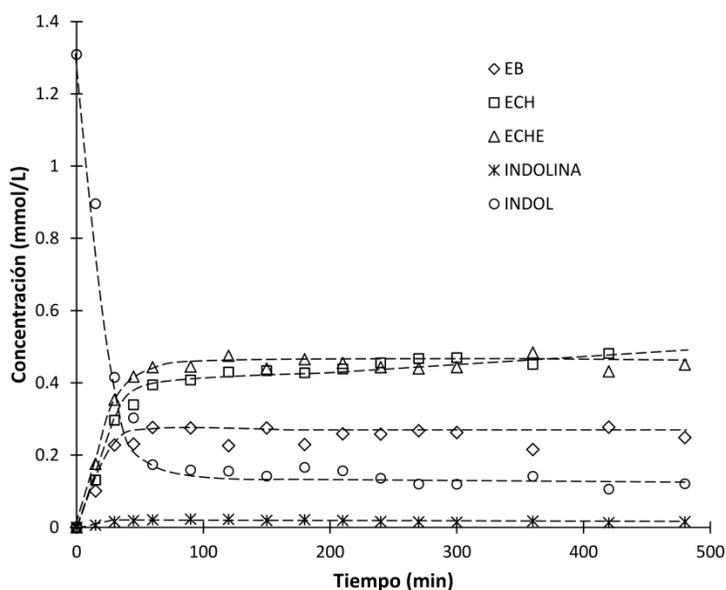


Figura 18.b. *Distribución de productos de la HDN de indol (25 ppm de N) en presencia de 4,6-DMDBT.*

En la reacción competitiva de HDS del 4,6-DMDBT con la HDN del indol, se tiene también un fuerte efecto de inhibición por parte de la molécula nitrogenada, el cual puede deberse, como se mencionó antes, a la presencia de productos básicos del indol [11,39] que son afines con el catalizador NiW/TZ64 de carácter ácido. En la Figura 19.a se muestra el cambio de la conversión de

4,6-DMDBT con respecto al tiempo, donde se observa menos del 10% de conversión.

Para este caso únicamente se observaron dos productos de HDS, el 4,6-DMthDBT como principal y el 3,3'-DMBF, el primero se obtiene vía la ruta de HID mientras que el segundo es producto de la ruta de la DDS, Figura 19.b.

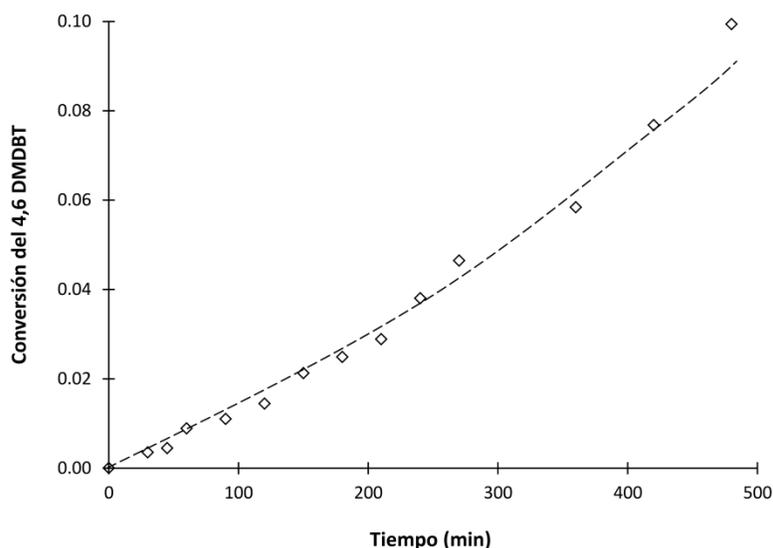


Figura 19.a. Conversión del 4,6-DMDBT en presencia de indol.

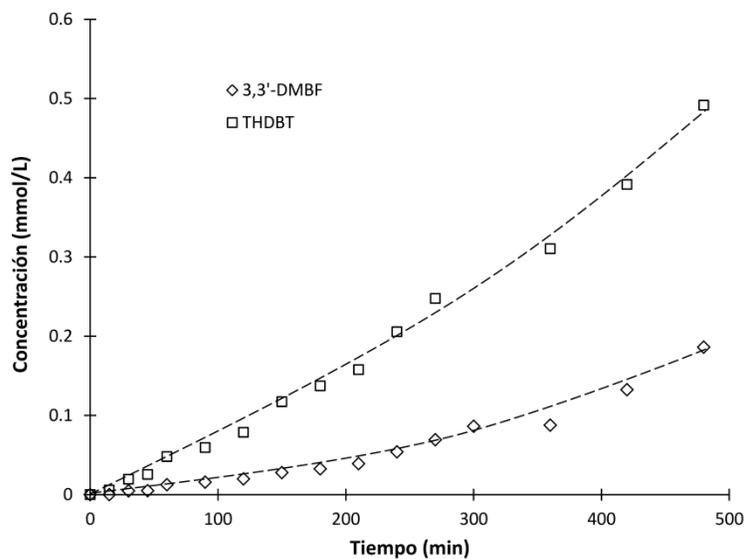


Figura 19.b. Distribución de productos del 4,6-DMDBT en presencia de quinolina.

Aunque el efecto inhibitor del indol con respecto a la quinolina fue relativamente menor, puede observarse claramente el mismo fenómeno de desactivación del catalizador, debido probablemente también a la presencia de

productos intermediarios adsorbidos en su superficie [35]. En este caso el 4,6-DMDBT tuvo una conversión cercana al 10%. Sin embargo, durante las 8 horas de reacción solamente se observaron dos productos de HDS a muy bajas concentraciones.

7.3.3 HDN del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol

La Figura 20.a muestra la conversión del carbazol durante el tiempo de reacción (8 horas). En las primeras dos horas de reacción (120 min) se tiene una conversión del 50%, en los siguientes 120 minutos se consume cerca del 80% del reactivo y al finalizar el tiempo de reacción el carbazol alcanza a convertirse un 98%.

La distribución de productos de la reacción de HDN del carbazol se muestra en la Figura 20.b. Desde los primeros minutos de reacción se tiene al BCH como el producto principal de reacción, antes del minuto 100 se tiene como producto secundario al THCZ, el cual se consume posteriormente hasta desaparecer al final de la reacción. Al pasar los 200 minutos, se observa que el CHH tiene mayor rendimiento que el THCZ sin embargo mantiene una concentración constante a partir de las 5 horas de reacción. También se observó CHB a muy bajas conversiones comparado con el resto de los productos de HDN. Un comportamiento similar en la distribución de productos del carbazol fue observado por Montesinos [34] quien utilizó un catalizador NiMoP/Al₂O₃.

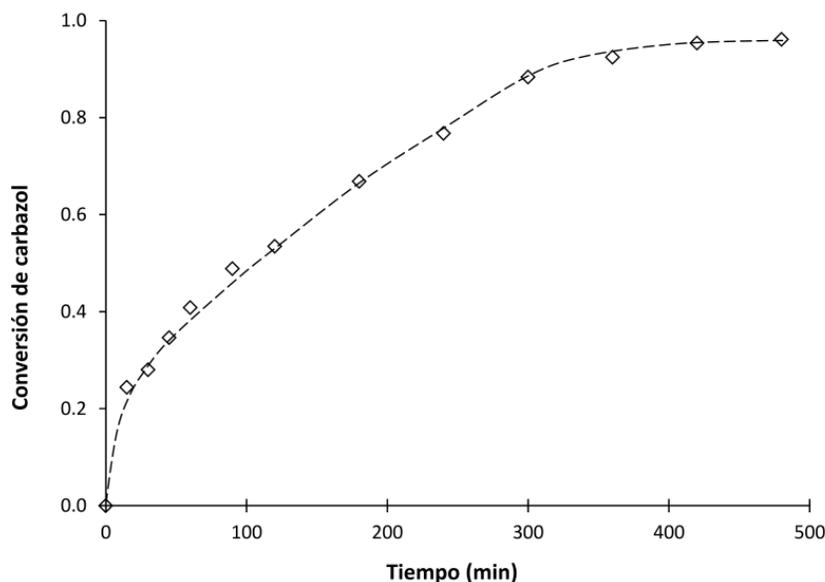


Figura 20.a. Conversión de carbazol (25 ppm de Nitrógeno) durante el tiempo de reacción en presencia de 4,6-DMDBT.

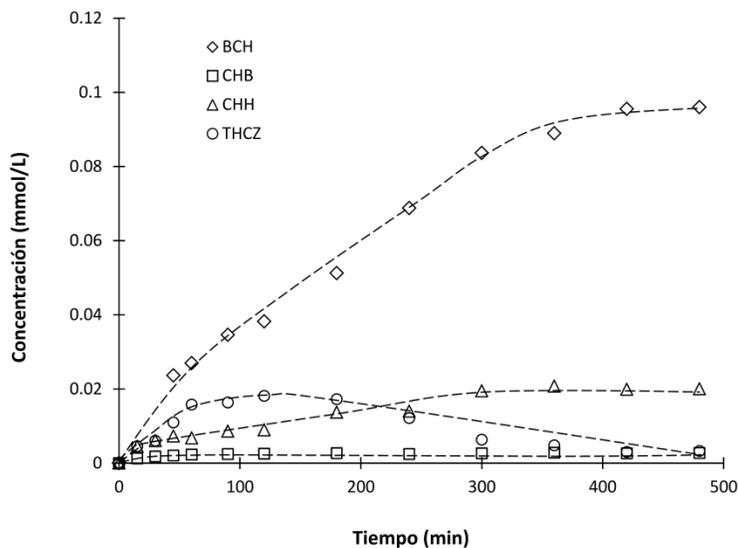


Figura 20.b. *Distribución de productos de la HDN de carbazol (25 ppm de N) en presencia de 4,6-DMDBT.*

En la Figura 21.a se observa la conversión con respecto al tiempo del 4,6-DMDBT; en este caso se obtuvo una mayor conversión, cercana al 25%, comparada con la resultante en la presencia de quinolina e indol. En cuanto a la distribución de productos de la reacción de HDS fue posible observar los cuatro productos de la reacción sin inhibidor, Figura 21.b. A tiempos menores a los 410 minutos se tiene al 4,6-DMthDBT como principal producto, seguido del MCHT que tiene rendimientos mayores que el 4,6-DMthDBT en la última hora de reacción. También a concentraciones menores se observan el 3,3'-DMBF producto de la DDS y el 3,3'-DMBCH producto de la hidrogenación del anillo bencénico del MCHT.

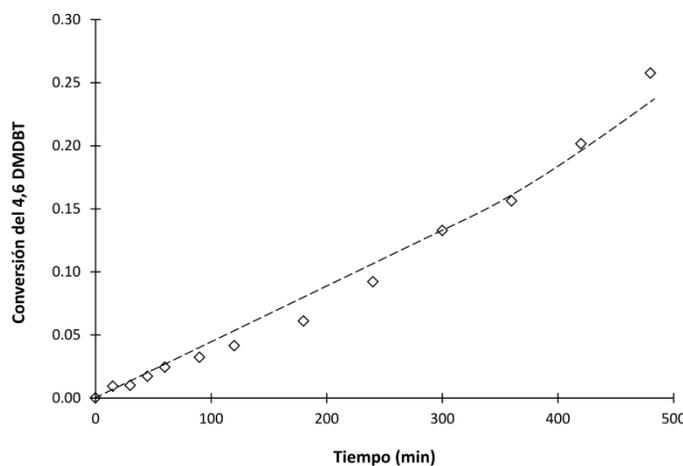


Figura 21.a. *Conversión del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.*

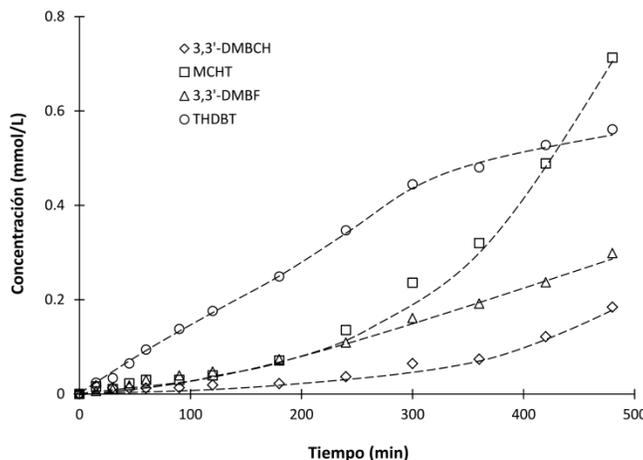


Figura 21.b. Distribución de productos del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos en las reacciones competitivas de HDS del 4,6-DMDBT y HDN de quinolina, indol y carbazol con una concentración de 25 ppm de nitrógeno. El compuesto que presentó mayor efecto inhibitorio para la HDS fue la quinolina, con la que apenas se alcanzó un 2.3% de conversión. Como se mencionó anteriormente, los compuestos nitrogenados básicos como es el caso de la quinolina tienden a inhibir con mayor fuerza las reacciones de HDS [33,38,39] debido a la configuración electrónica del nitrógeno presente en el anillo piridínico, el cual le permite interactuar con la superficie ácida del catalizador NiW/TZ64.

Tanto el indol como la quinolina se consumen rápidamente en los primeros minutos de reacción llegando al equilibrio poco antes de las 2 horas de reacción sin consumirse por completo. En ambas reacciones de HDN se puede observar una pronta desactivación del catalizador, probablemente debido a la presencia de productos intermedios, que se están quedando adsorbidos sobre la superficie del catalizador, lo cual ocasiona la inhibición de la HDS para el 4,6-DMDBT y para la misma HDN [35].

En el caso del carbazol no se observó el fenómeno de desactivación del catalizador, esto se debe a que para este compuesto nitrogenado no se ha observado la presencia de anilinas como productos intermedios. El carbazol llega a consumirse casi al 100% al término de la reacción, sin embargo su efecto inhibitorio no es tan fuerte comparado con el presentado por el indol y la quinolina, ya que se tiene una conversión cercana al 26% para el 4,6-DMDBT y es posible observar los cuatro productos de HDS.

En las reacciones en competencia con los tres nitrogenados se pudieron observar tanto productos de la HID y el 3,3'-DMBF producto de la DDS, por lo tanto la suposición de los dos tipos distintos de sitios catalíticos es correcta.

De acuerdo a los resultados de las pruebas catalíticas presentadas en este capítulo el orden de inhibición de los compuestos nitrogenados fue en el siguiente orden:



En la Figura 22 se muestra el cambio de concentración con respecto al tiempo para el 4,6-DMDBT con y sin inhibidores.

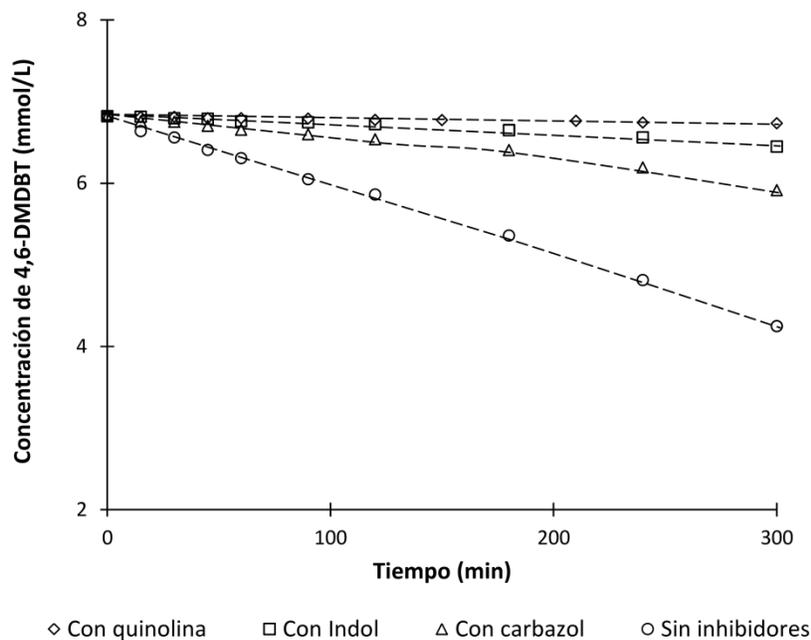


Figura 22. Comparación del consumo del 4,6-DMDBT con y sin inhibidores nitrogenados.

7.4 Factor de inhibición

Para tener una idea más precisa del grado de inhibición de los compuestos nitrogenados en la HDS del 4,6-DMDBT, se calculó el factor de inhibición (Φ) [9,34], que relaciona la velocidad de reacción inicial en presencia de compuestos nitrogenados y en ausencia de estos. La expresión para calcular dicho factor se presenta a continuación:

$$\Phi = \frac{R_{HDS} - R_I}{R_{HDS}}$$

Donde:

R_{HDS} = velocidad de reacción inicial sin inhibidores

R_I = velocidad de reacción inicial con inhibidores

El factor de inhibición tiene un valor de 1 cuando la reacción está completamente inhibida y es 0 cuando no existe inhibición. En la Tabla 7 se presentan los factores de inhibición a distintas concentraciones de compuestos nitrogenados.

Tabla 7. Factor de inhibición de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Compuesto	Ppm de nitrógeno	Factor de inhibición
Indol	25	0.79
	50	0.97
	150	0.98
Quinolina	25	0.97
	50	0.98
	150	0.98
Carbazol	25	0.76
	50	0.79

La quinolina es la que inhibe en mayor medida la reacción de HDS, dando un factor de inhibición casi del 100% a las tres concentraciones probadas. En el caso del indol a 50 y 150 ppm da un factor cercano a 1, sin embargo a 25 ppm se observa una inhibición del 79%. El factor de inhibición para el carbazol se mantuvo cercano al 80% para 50 ppm y de 76% para una concentración de 25 ppm.

7.5 Modelo cinético para la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de inhibidores nitrogenados

En el capítulo 6 se presentaron los modelos cinéticos tipo Langmuir-Hinshelwood propuestos para describir la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. Las ecuaciones diferenciales ordinarias que describen dichos modelos se resolvieron usando el método Runge-Kutta-Fehlberg y la estimación de los parámetros cinéticos se realizó con el método Levenberg Marquardt con un intervalo de confiabilidad del 95%.

En las Figuras 23.a. y 23.b se presentan las gráficas de cambio de concentración en función del tiempo para el 4,6-DMDBT y sus productos de reacción respectivamente. Se puede observar que los datos predichos a partir de los modelos propuestos dan un buen ajuste a los datos observados experimentalmente para el catalizador NiW/TZ64.

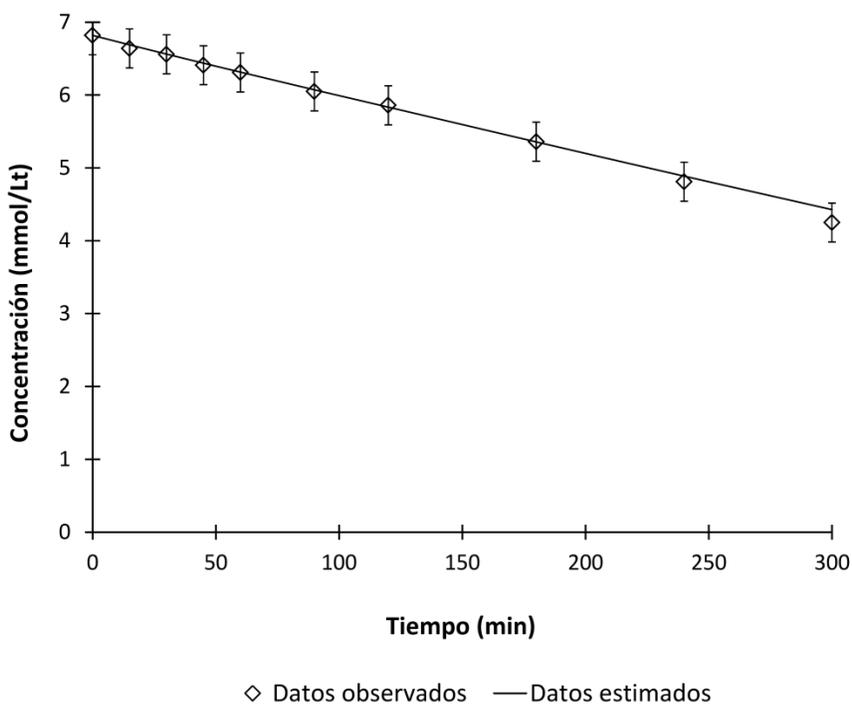


Figura 23.a. Comparación entre los datos estimados y los observados para la concentración de 4,6-DMDBT en función del tiempo.

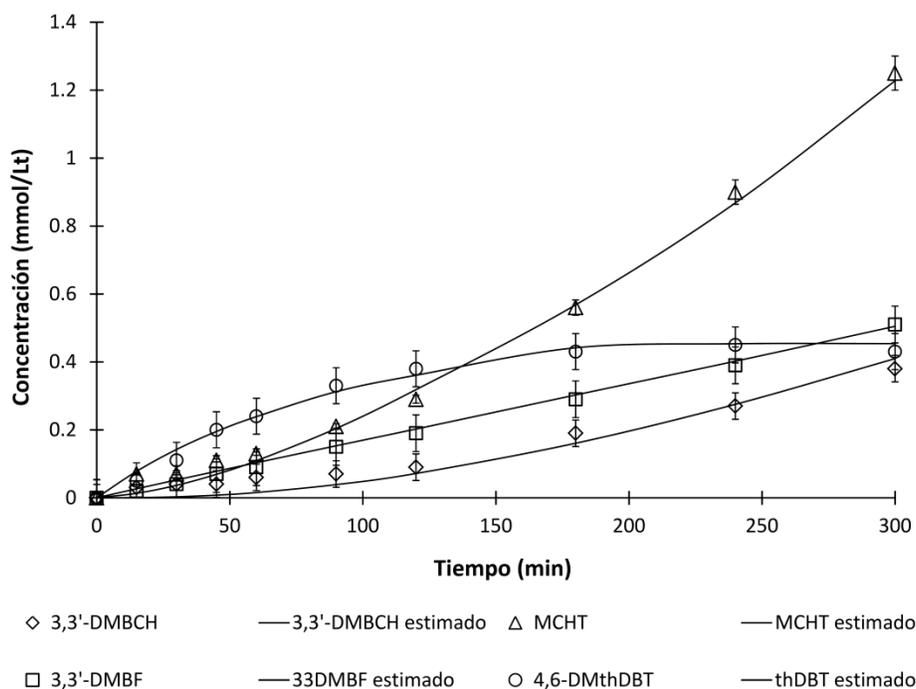


Figura 23.b. Comparación entre los datos estimados y los observados para la distribución de productos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT

Los parámetros cinéticos estimados se presentan en la Tabla 8. Los resultados muestran que la relación $k_{2(HID)}/k_{1(DDS)}$ es 2.9, lo cual sugiere que la ruta de hidrogenación (HID) se ve más favorecida que la ruta de hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS), esto coincide con estimaciones de otros autores (33). Por otra parte, las constantes de adsorción indican que el 4,6-DMthDBT y el 4,6-DMDBT fueron las moléculas que se adsorbieron con mayor fuerza sobre la superficie del catalizador NiW/TZ64 a las condiciones de reacción, mientras la molécula del 3,3'-DMBF tuvo la adsorción más débil.

Tabla 8. Parámetros cinéticos de la HDS del 4,6-DMDBT.

Parámetro	Valor estimado
$k_{1,HDS}$ (min^{-1})	3.61E-03
$k_{2,HDS}$ (min^{-1})	1.05E-02
$k_{3,HDS}$ (min^{-1})	3.34E-02
$k_{4,HDS}$ (min^{-1})	6.93E-03
$K_{4,6-DMDBT}$ (Lt mmol^{-1})	2.95E-01
$K_{3,3'-DMBCH}$ (Lt mmol^{-1})	1.94E-03
K_{MCHT} (Lt mmol^{-1})	2.00E-03
$K_{3,3'-DMBF}$ (Lt mmol^{-1})	4.84E-03
$K_{4,6-DMthDBT}$ (Lt mmol^{-1})	5.74E-01

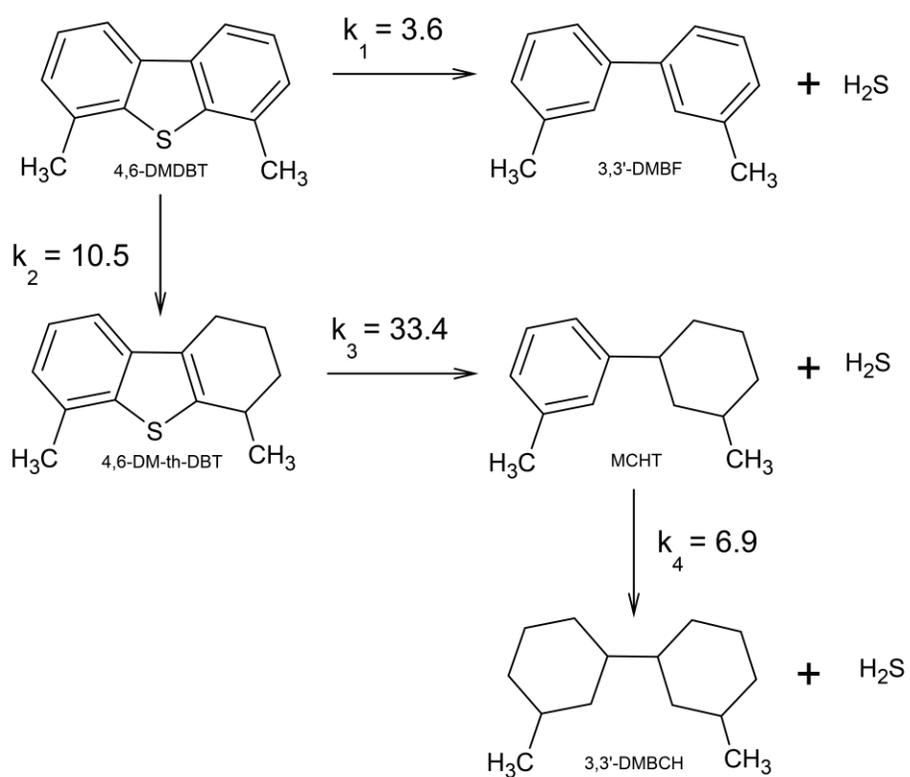


Figura 24. Esquema de reacción del 4,6-DMDBT con constantes cinéticas estimadas a partir de los modelos cinéticos propuestos. (Todas las constantes están en $\text{min}^{-1} \times 10^3$)

7.6 Modelos cinéticos para los compuestos nitrogenados

Para el caso de las reacciones de HDS en competencia con las de HDN, se propuso un modelo cinético que tomara en cuenta la desactivación del catalizador, fenómeno que se presenta en las reacciones de quinolina e indol.

Debido a que se es probable que se tenga la presencia de moléculas del tipo anilina adsorbidas en la superficie del catalizador, como ya se explicó anteriormente, es necesario dar una primera aproximación para explicar el fenómeno de inhibición empleando un modelo alternativo.

Los parámetros cinéticos de las reacciones de HDN de los tres compuestos nitrogenados se estimaron a partir de las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales sugieren una cinética de primer orden:

$$\frac{dC_N}{dt} = -k_N a C_N$$

$$\frac{da}{dt} = -k_D (a - a_r) C_P$$

Donde:

C_N = concentración de nitrogenado

k_N = constante cinética de reacción

a = actividad

a_r = actividad residual (que para este caso es 0)

k_D = constante cinética de desactivación

C_P = concentración de los productos

La comparación entre los datos estimados y los observados para quinolina, indol y carbazol se muestran en las Figuras 25.a, 25.b y 25.c respectivamente. En los tres casos se puede apreciar que el modelo cinético predice satisfactoriamente las observaciones.

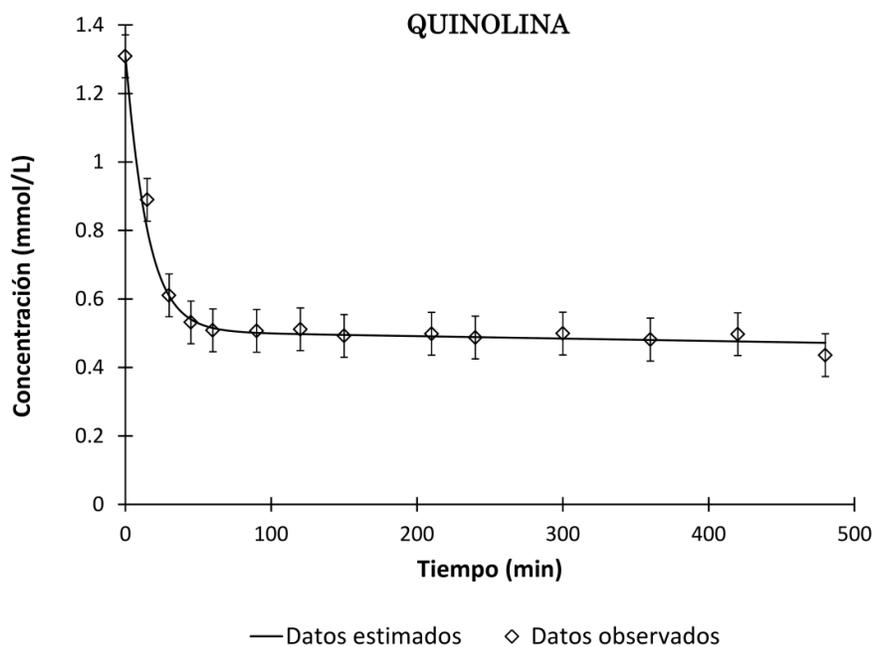


Figura 25.a. Comparación entre los datos estimados y los observados para la concentración de quinolina en función del tiempo.

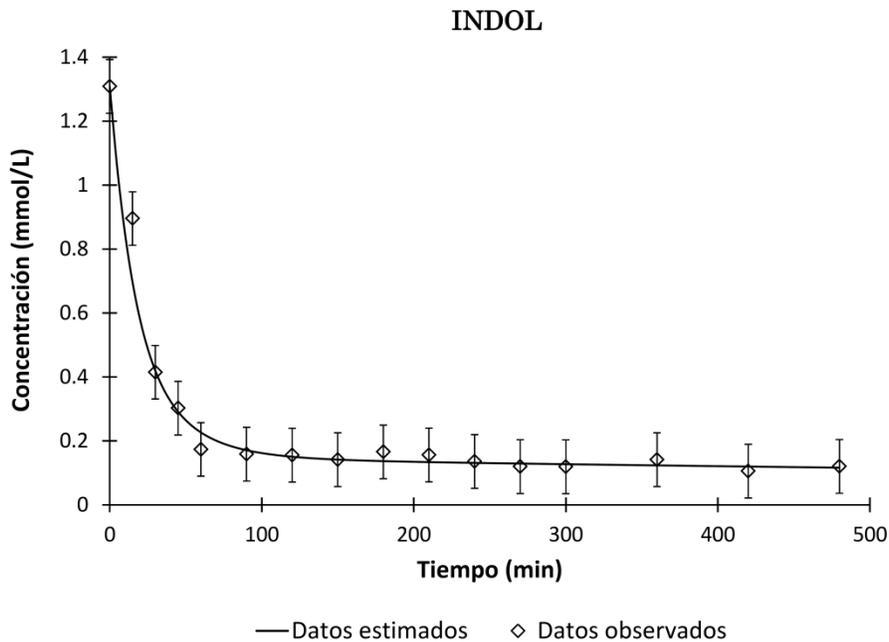


Figura 25.b. Comparación entre los datos estimados y los observados para la concentración de indol en función del tiempo.

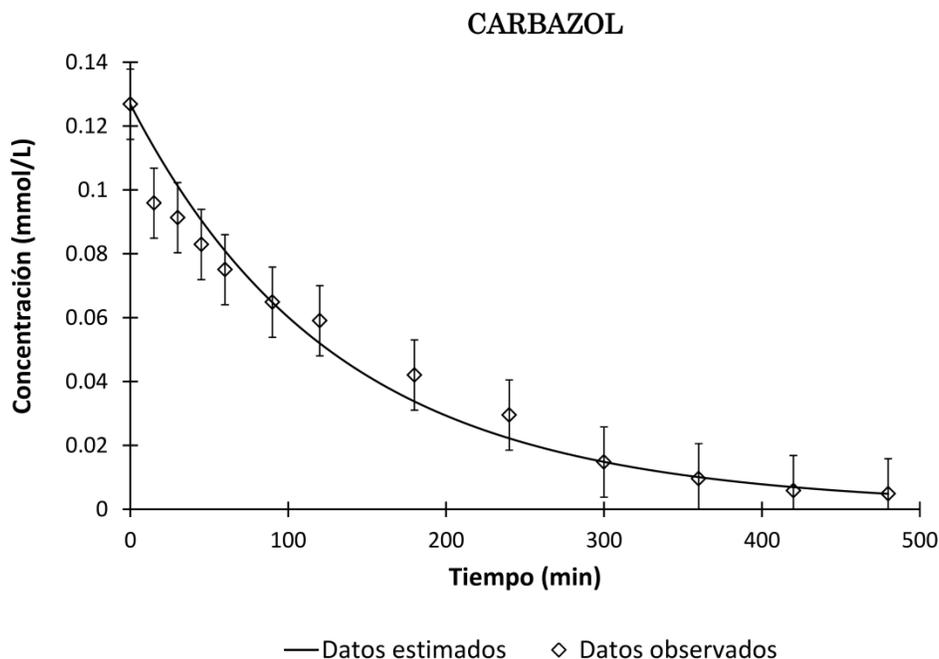


Figura 25.c. Comparación entre los datos estimados y los observados para la concentración de carbazol en función del tiempo.

Los parámetros cinéticos obtenidos para cada compuesto nitrogenado se presentan en la Tabla 9. Para el caso de la quinolina la relación $k_{1(DDS)}/k_Q$ es igual a 0.098 y $k_{2(HID)}/k_Q$ es 0.28 lo cual indica que la reacción de HDN de la quinolina tiene preferencia sobre ambas rutas de reacción de HDS. Las relaciones entre las constantes cinéticas de ambas rutas de reacción del 4,6-DMBT y el indol, $k_{1(DDS)}/k_I = 0.082$ y $k_{2(HID)}/k_I = 0.24$, también muestran una significativa preferencia hacia la reacción de hidrodesnitrogenación en ambas rutas.

Para el carbazol $k_{1(DDS)}/k_C$ tiene un valor de 0.48 y $k_{2(HID)}/k_C$ es 1.4, lo cual significa que la ruta de DDS se ve inhibida por la HDN del carbazol mientras la ruta de HID tiene preferencia sobre la reacción del carbazol. Estos resultados coinciden con el comportamiento observado anteriormente donde los principales inhibidores de las reacciones de HDS del 4,6-DMDBT fueron la quinolina y el indol para el catalizador NiW/TZ64 a las condiciones de operación estudiadas en este trabajo.

En cuanto a la desactivación del catalizador, los valores de las constantes estimadas sugieren que la quinolina es la que tiene una velocidad de desactivación mayor, seguida del indol y por último el carbazol. Esto también coincide con observaciones anteriores.

Tabla 9. Constantes cinéticas de reacción y de desactivación de los compuestos nitrogenados en competencia con la HDS del 4,6-DMDBT para el catalizador NiW/TZ64

Compuesto	k_N (min ⁻¹)	k_D (min ⁻¹)
Quinolina	3.7E-02	8.3E-02
Indol	4.4E-02	2.5E-02
Carbazol	7.5E-03	5.9E-03

CAPÍTULO VIII

8. CONCLUSIONES

A partir de las pruebas experimentales realizadas se pudo observar que existe un claro efecto de inhibición de los compuestos nitrogenados (Indol, carbazol y quinolina) en la actividad catalítica del 4,6-DMDT, aún a bajas concentraciones de dichos compuestos (25 ppm).

El compuesto que inhibió en mayor grado la HDS fue la quinolina, ya que sólo se observó un 2.3% de conversión del 4,6-DMDBT, mientras que para el indol fue de casi el 10% y para el carbazol, que presentó menor grado de inhibición, se tuvo una conversión cercana al 26%.

Como producto principal de la reacción de HDS se obtuvo el 4,6-DMthDBT para el caso de quinolina e indol, y el MCHT para la reacción en presencia de carbazol. En los tres casos se observaron tanto productos de la ruta HID como de la DDS, lo que indica que ambas rutas están siendo inhibidas por igual. Esto sugiere que se tiene un solo tipo de sitio presente en el catalizador NiW/TZ64.

En las reacciones competitivas de HDS y HDN de quinolina e indol se observa un fenómeno de desactivación del catalizador desde las primeras horas de reacción, donde la concentración de ambos compuestos nitrogenados se mantiene constante sin llegar al 100% de conversión.

Lo anterior es atribuido a la presencia de productos intermediarios que están fuertemente adsorbidos en la superficie catalítica, donde reaccionan en varias etapas hasta llegar al producto(s) final. Esto inhibe la quimisorción en los sitios activos del catalizador NiW/TZ64 para el resto de las especies involucradas en las reacciones de HDN y HDS.

El modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood propuesto para describir la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia de nitrogenados ajusta satisfactoriamente las observaciones experimentales. A partir de los parámetros cinéticos estimados se puede decir que la ruta de HID tiene preferencia sobre la ruta de DDS y que el paso de conversión del MCHT a 3,3'-DMBCH es el más lento.

De acuerdo a los valores estimados de las constantes de adsorción, el 4,6-DMthDBT es el que presenta mayor afinidad a quimisorberse en la superficie del catalizador NiW/TZ64, seguido del 4,6-DMDBT, el 3,3'-DMBF y los que presentan los valores más bajos de la constante de adsorción fueron el MCHT y el 3,3'-DMBCH. Esto coincide con el análisis realizado en las gráficas de distribución de productos de la reacción de HDS y con lo observado por otros autores [33].

El modelo cinético que considera la desactivación del catalizador propuesto para estimar los parámetros de las reacciones de HDN de los tres compuestos nitrogenados, también mostró una buena predicción de los datos experimentales. En este caso, de igual manera, la HDN de quinolina e indol presentó preferencia sobre las reacciones de HDS para ambas rutas de reacción. Esto se dedujo ya que las constantes cinéticas de ambos nitrogenados fueron mayores a las de la HDS del 4,6-DMDBT. Mientras tanto para el carbazol sólo la ruta de HID presentó preferencia sobre la reacción HDN de dicho compuesto.

Los valores estimados de las constantes cinéticas para los compuestos nitrogenados, confirman que la molécula de quinolina, de carácter básico, es la que presenta mayor afinidad con la superficie catalítica, teniendo una constante de mayor valor numérico que la del indol y el carbazol; este último presenta la constante de menor valor.

Por lo tanto el orden de inhibición de los compuestos nitrogenados en la HDS del 4,6-DMDBT para el catalizador NiW/TZ64 a las condiciones de reacción consideradas en este trabajo, queda de la siguiente manera:



Estos resultados coinciden con lo reportado en trabajos de otros autores. Confirmando que las especies básicas, tales como la quinolina, indol y sus subproductos de reacción, son los principales inhibidores de las reacciones de HDS. Y su afinidad por la superficie acida del catalizador NiW/TZ64 potencia el grado de inhibición, afectando incluso a las mismas reacciones de HDN.

REFERENCIAS

1. Secretaria de Energía, prospectivas de petrolíferos 2010-2025
2. Susana Chow Pangtay, *Petroquímica y sociedad*, La ciencia desde México, Fondo de Cultura Económica.
3. SEMARNAT
4. C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263
5. C. Song, Keynote: *new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline and diesel fuels: an overview*, Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem, Prepr. 47 (2002) 438
6. B. C. Gates, H. Topsoe. *Reactivities in deep catalytic hydrodesulfuration: challenges, opportunities, and the importance of 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno*, *Polyhedron* 16 (1997) 3213
7. M. Breyse, G. Djega-Mariadausseu, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire, *Catalysis Today* 84 (2003) 129-138
8. A.R. Kutritzky, “*Handbook of heterocyclic chemistry*”, Pergamon Press, 1985.
9. Tesis doctoral de Georgina Cecilia Laredo Sánchez, “*Efecto de los compuesto nitrogenados característicos del diésel en la velocidad de hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno*”, UAM-Iztapalapa, 2001
10. L. Zang, U.S. Ozkan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996)
11. A. Bunch, L. Zhang, G. Karakas, U.S. Ozkan, *Applied Catalysis A: General* 190 (2000) 51-60
12. Nagai M., Goto Y., Irisawa A., Omi S. *Journal of catalysis* 191 (2000) 128-137
13. L.S. Byskov, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe, *Edge termination of MoS₂ and Co-Mo-S catalyst particles*, *Catal. Lett* 64 (2000) 95
14. M. Daage, R.R. Chianelli, *Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the rim-edge model*. *J.Catal.* 194 (1994) 414.
15. Breyse M., Berhault G., Kasztelan S., Lacroix M., Maugé F. y Perot G., *Catalysis Today* 66 (2001) 15.
16. Mohan S. Rana, Rufino Navarro, Jacques Leglise, *Catalysis Today* 98 (2004) 67-74
17. Tesis doctoral de María Concepción Barrera Domínguez, “*Síntesis y caracterización de soportes TiO₂-ZrO₂ para catalizadores de hidrodeshulfuración*”, UAM-Iztapalapa, 2006
18. C.Das, H.K. Mishra, A.K. Dalai, K.M. Parida, *Appl. Catal. A.* 243 (2003) 271-284

19. Tesis de maestría de Luis Gerardo Woolfolk Frías, “*Evaluación catalítica en hidrodesulfuración profunda de materiales Ni-W-S soportados en óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂*”, UAM-Iztapalapa, 2011
20. Weissman, J.G.; Ko. E. I.; Kaytal, S. App. Catal. 1993, 94, 45-59
21. T.Koltai, M. Macaud, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemire, R. Bacaud, M. Vrinat. Applied catalysis A: General 231 (2002) 253-261
22. U.T. Turaga et al. / Catalysis Today 86 (2003) 265–275
23. Cooper BH, Knudsen KG (2001) Prepr. Pap Am ChemSocDiv Petrol Chem 46: 338
24. Nagai N, Sato T, AibaA (1996) J Catal 97: 52
25. V. Rabarihoela-Rakotovao, F. Diehl, S. Brunet, Catal Lett (2009) 129: 50-60
26. Whitehurst DD, Knudsen KG, Nielsen IV, Wiwel P, Zeuthen P (2000) Prep Pap Am ChemSocDiv Petrol Chem 45:692
27. Nagai M, Masunaga T (1988) Fuel 67:771
28. Ho TC (1988) Catal Rev SciEng 30:117
29. Ho TC (2003) J Catal 219:442
30. Guevara, A., Bacaud, R. &Vrinat, M., Applied Catalysis A: General 253 (2003) 515.
31. Bataille F., Lemberon J., Michaud P., Perot G., Vrinat M, Lemaire M., Schulz E., Breyse M. &Kastelan S. J. Catal. 191, (2000), 409-422.
32. Egorova, M. &Prins, R., Journal of Catalysis, 224 (2004) 278.
33. J.C. García-Martínez, C.O. Castillo-Araiza, J.A. De los Reyes Heredia, E. Trejo, A. Montesinos, Chemical Engineering Journal 210 (2012) 53-62
34. Tesis de maestria de Alejandro Montesinos Castellanos, “*Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en un catalizador de NiMoP/Al₂O₃ y catalizadores soportados con base en platino*” UAM Iztapalapa, 2002.
35. Rob.J. Berger, E. Hugh Stitt, Guy B. Marin, Freek Kapteijn, Jacob A. Moulijn, Chemical reaction kinetics in practice, Eurokin, Volume 5, No.1, 2001
36. Moreau C. Geneste P. In: Moffat JB (ed) Teorical of heterogeneous catalysis. Van Nostrand Reinhold catalysis series, p.236
37. Machida, Y. Sakao, S. Ono, Applied Catalysis A: General 201 (2000) 115-120
38. Georgina C. Laredo S., J. Antonio de los Reyes H., J. Luis Cano D., J. Jesús Castillo M. Applied Catalysis A: General 207 (2001) 103-112
39. Georgina C. Laredo., Efrain Altamirano, J. Antonio de los Reyes., Applied Catalysis: General 243 (2003) 207-214



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 0085

Matrícula: 210383101

MODELADO CINÉTICO DE LA
HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6
DIMETILDIBENZOTIOFENO CON
INHIBIDORES NITROGENADOS EN
CATALIZADORES NiWS/TiO₂-ZrO₂

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 10 del mes de abril del año 2013 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ
DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: CINDY GARCIA MENDOZA



CINDY GARCIA MENDOZA
ALUMNA

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

A P R O B A R

REVISÓ
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAL

DR. EDGAR RAMIREZ JIMENEZ

SECRETARIA

DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO