UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA
IZTAPALAPA

Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en un catalizador de NiMoP/Al_2O_3 y catalizadores soportados con base en platino.

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)
PRESENTA:

I.Q. ALEJANDRO MONTESINOS CASTELLANOS.

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA;
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E
HIDRAULICA; AREA DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEXICO DF Marzo de 2002

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por la beca-crédito otorgada con No. de registro 141737

Al CONACyT por la beca de proyecto otorgada con número de referencia 400200-5-31201-U, denominado “Caracterización y evaluación catalítica en hidrogenación en presencia de compuestos azufrados de metales presiosos soportados en alúmina modificada por Zr y Ti”

Al proyecto FIES-IMP No. 98-117-II por el complemento de beca otorgado

Al Dr. José Antonio de los Reyes Heredia, al MC. Jose Guadalupe Pacheco Sosa y al MC José Antonio Colín Luna por todos los conocimientos aportados en la elaboración de esta tesis.

A mis padres, a mis hermanas y a mi compañera Verónica por su inapreciable paciencia y por ser fuente de inspiración en el desarrollo de todo mi trabajo profesional

CONTENIDO

I. Nomenclatura ____ **III**

1. Introducción ____ **1**

1.1 Objetivo ____ **7**
1.1.1 Objetivo General ____ 7

1.1.2 Objetivos particulares ____ 7

2 Generalidades ____ **8**

2.1 Hidrodesulfuración (HDS) ____ **8**

2.2 Hidrodesnitrogenación (HDN) ____ **10**

3 Antecedentes Bibliográficos ____ **13**

3.1 HDS de DBT. ____ **13**

3.2 HDN de Carbazol (CZ) ____ **27**

3.3 Efectos de competencia de compuestos nitrogenados en la HDS. ____ **37**

3.4 Desarrollo de Nuevos Catalizadores ____ **46**
3.4.1 Soportes ____ 52

4 Metodología Experimental ____ **58**

4.1 Síntesis de catalizadores soportados ____ **58**
4.1.1 Síntesis de Soporte ____ 58

4.1.2 Preparación del Catalizador ____ 62

4.1.3 Catalizador Comercial NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP) ____ 63

4.1.4 Activación del Catalizador ____ 64

4.2 Evaluación de propiedades cinéticas ____ **65**
4.2.1 Reactor ____ 65

4.2.2 Prueba en reacción ____ 67

4.2.3 Análisis Cromatográfico. ____ 69

4.3 Análisis de resultados. ____ **72**
4.3.1 Balance de masa Global y los fenómenos involucrados ____ 72

4.3.2 Coeficiente de inhibición ____ 77

4.3.3 Modelo para inhibición. ____ 78

4.3.4 Análisis cinético. ____ 79

5 HDS de DBT en NiMoP/Al_2O_3 en Presencia de CZ. 83

5.1 Determinación del Solvente. 83

5.2 Pruebas de Actividad para el Catalizador de NiMoP/Al_2O_3 87

5.2.1 HDS de DBT 87
5.2.2 HID de Tetralina (3100 ppm) 90
5.2.3 HDN de CZ 92
5.2.4 HDS de DBT + HDN de CZ (5 ppm de nitrógeno) 96
5.2.5 HDS de DBT + HDN de CZ (50 ppm de nitrógeno) 99
5.2.6 HDS de DBT + HDN de CZ (100 ppm de nitrógeno). 102
5.2.7 HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) 104
5.2.8 HDS de DBT + HDN de CZ (220 ppm de nitrógeno) 107
5.2.9 Análisis cinético de la inhibición por CZ en la HDS de DBT 109
5.2.10 Discusión 118

6 Actividad de catalizadores de Pt soportados en SiZr y SiAl 133

6.1 Sistema Pt/SiZr 133

6.1.1 HDS de DBT en Pt/SiZr 133
6.1.2 HID de tetralina (3100 ppm) en Pt/SiZr(b) 137
6.1.3 HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) en Pt/SiZr(b) 139

6.2 Sistema Pt/SiAl 142

6.2.1 HDS de DBT en Pt/SiAl 142
6.2.2 HID de tetralina (3100 ppm) en Pt/SiAl(b) 144
6.2.3 HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) en Pt/SiAl(b) 146
6.2.4 Análisis cinético de las reacciones en los catalizadores de Pt. 148
6.2.5 Discusión 153

7 Conclusiones 156

8 Referencias 158

I. Nomenclatura

ΔG	=	Cambio de energía libre de Gibbs
γ-Al_2O_3	=	gamma-alúmina
14THQ	=	1,2,3,4-tetrahidroquinolina
28DMDBT	=	2,8-dimetildibenzotiofeno
46DMDBT	=	4,6-dimetildibenzotiofeno
4MDBT	=	4-metildibenzotiofeno
58THQ	=	5,6,7,8-tetrahidroquinolina
ADBT's	=	Alquildibenzotiofenos
ASA	=	Sílica alúmina amorfa
B/L	=	Relación entre cantidad de acidez de tipo Brönsted y Lewis
BCH	=	Biciclohexil
BF	=	Bifenil
C=C	=	enlace doble carbono carbono
C-N	=	Enlace carbono nitrógeno
C-S	=	Enlace carbono azufre
CZ	=	Carbazol
CHB	=	Ciclohexilbenceno
CHH	=	Ciclohexilciclohexeno
DBT	=	Dibenzotiofeno
DHCZ	=	Decahidrocarbazol
DHDBT	=	Dihidrodibenzotiofeno
DHDBT's	=	Decahidrodibenzotiofenos alquilsustituidos
DSD	=	Desulfuración directa
FSM-16	=	Silicatomesoporoso
HC	=	Hidrocarburo
HDO	=	Hidrodeoxigenación
HDS	=	Hidrodesulfuración
HDT	=	Hidrotratamiento
HHCZ	=	Hexahidrocarbazol
HHDBT	=	Hexahidrodibenzotiofeno
HHDBT's	=	Hexahidrodibenzotiofenos alquilsustituidos

HID	=	Hidrogenación
K_N	=	Basicidad en fase gas
K_x	=	Constante de equilibrio de adsorción-desorción para el compuesto *x*
L-H	=	Langmuir-Hinshelwood
M*	=	Metal
MeO_x	=	Oxido de Me
Mo-O-Al	=	Enlace molibdeno oxigeno aluminio
NiMo		Níquel molibdeno
NiMoP	=	Níquel molibdeno Fósforo
NiW		Níquel wolframio
P_A	=	Afinidad Protónica
PHCZ	=	Perhidrocarbazol
P_{KA}	=	Basicidad en solución acuosa
PtPd	=	Platino paladio
R-	=	Radical
SiAl	=	Sílica-alúmina
SiZr	=	Sílica-zirconia
THCZ	=	Tetrahidrocarbazol
THDBT	=	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDBT's	=	Tetrahidrodibenzotiofenos alquilsustituidos

1. Introducción

La economía de un país en vías de desarrollo como México depende en gran medida de la explotación y aprovechamiento de sus recursos naturales. El petróleo representan unos de los pilares más fuertes sobre los que se soporta la estructura económica de México y en general de los países poseedores de petróleo; es por eso que las actividades relacionadas con su explotación son de interés y objeto de investigación.

Después de extraer el petróleo crudo, este se somete a diversos procesos de separación y refinación con el objeto de adaptar el producto a las condiciones de utilidad. Procesos como la desintegración (cracking) y la reformación tienen altos niveles de aplicación; pero a partir de su introducción en 1930's el Hidrotratamiento (HDT) ha alcanzado niveles de aplicación comparables a los procesos mencionados y, principalmente, durante los últimos 40 años.

El HDT consiste en procesar catalíticamente con hidrógeno cortes del petróleo con la finalidad de saturar algunos compuestos y al mismo tiempo eliminar S, N, O, V entre otros. Estos heteroátomos son indeseables por al menos dos importantes causas: una por que es posible que envenenen a los catalizadores utilizados en un tratamiento posterior y otra por la contaminación generada y de ahí que las restricciones en materia de legislación ambiental sean más rigurosas. En la tabla 1.1 se presentan algunas de las características generales de las fracciones del petróleo, así como también, la razón de aplicar HDT a cada una.

El HDT puede clasificarse en dos tipos: Hidroconversión donde se realizan conversiones de fracciones pesadas modificando en gran medida su peso molecular promedio e Hidropurificación o hidrorrefinación donde no se altera el peso molecular promedio de la carga. Dentro de los procesos de Hidrorrefinación acontecen reacciones de diversos tipos como son:

1. Hidrogenación o hidrodesaromatización (HID), saturando a los hidrocarburos aromáticos y oleofínicos
2. Hidrodesulfuración (HDS), eliminando heteroátomos de azufre,
3. Hidrodesnitrogenación (HDN), eliminando heteroátomos de nitrógeno

4. Hidrodesoxigenación (HDO), eliminando heteroátomos de oxígeno

La mayor parte de los compuestos derivados del petróleo se utilizan como combustibles y sólo un pequeño porcentaje (menos del 10%) se utiliza para producir otros compuestos. Cuando estos combustibles se queman se produce esencialmente calor, CO_2 y H_2O, aunque también se produce CO, así como determinadas cantidades de óxidos de azufre y nitrógeno (SO_x y NO_x). Las cantidades producidas de estos últimos óxidos depende de la cantidad de heteroátomos contenidos en los combustibles que les dieron origen. Los óxidos de azufre y nitrógeno son los principales responsables de la contaminación y envenenamiento del ambiente a nivel mundial.

Tabla 1.1 Características de cortes petroleros

Corte	P. Ebullición (ºC)	S % peso	N % peso	Ni/V HID	Propósito de Hidrotratamiento
Ligeros					
Gasolina ligera	<40	0.01-0.05	0.001		Eliminar el mal olor, pretratamiento a la reformación
Nafta	40-180	0.01-0.05	0.001		Eliminar el mal olor, pretratamiento a la reformación
Querosina	180-230	0.1-0.3	0.01		Reducción de aromáticos y azufre
Gasóleo ligero	230-360	0.5-1.5	0.01-0.05		Reducción de aromáticos y azufre en diesel
Pesados					
Residuales (atm)	343+	2.5-5	0.2-0.5	20-100/ 5-200	Reducción de S , asfaltenos y metales en combustibles pesados
Gasóleo (vacío)	343-500/550	1.5-3	0.05-0.3		Pretratamiento para FCC, (HDN, HDS)
Residuales (vacío)	500+	3-6	0.3-0.6	20-1500/ 10-400	Pretratamiento para procesos de conversión.

Altas concentraciones de óxidos de azufre son peligrosas para la supervivencia humana de ahí la obligación de la legislación ambiental a restringir el contenido de azufre en los combustibles de uso automotriz e industrial; por ejemplo para el diesel la restricción se encuentra limitada a niveles inferiores del 0.05 % de S en peso (500 ppm) y en países como el nuestro se espera que en los próximos años la concentración se limite a menos del 0.035 % de S en peso (350 ppm) y se piensa que puede llegar hasta concentraciones de 0.005 % (50 ppm) o como en el continente europeo cuya restricción establece concentraciones de 0.01 % de S en peso (100 ppm) (fuente: SEMARNAT)

La distribución de heteroátomos en los crudos puede variar según su origen y como se puede ver en la tabla 1.2 las diferencias entre ellos puede ser muy importantes. De esta tabla destaca el crudo AttaKa cuyos contenidos de azufre y de nitrógeno son relativamente bajos y sus condiciones de HDT serán mucho menos severas que las utilizadas para los crudos Boscan o Tar Sand.

Tabla 1.2 Características de algunos crudos en el mundo [5]

Concepto	Arabe Ligero	Arabe pesado	AttaKa	Boscan	Tar Sand
Gravedad específica(g/cm^3)	0.86	0.89	0.81	0.998	
Azufre (% peso)	1.80	2.90	0.07	5.20	5.00
Nitrógeno (% peso)	0.10	0.20	<0.10	0.70	0.50
Oxígeno (% peso)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10	0.50
V (ppm)	18.00	50.00	<1.00	1200.0	150.00
Ni (ppm)	4.00	16.00	<1.00	150.00	75.00
% peso destilado a 360 °C	54.00	47.00	91.00	20.00	
Relación H/C		1.50			1.4
Carbón Conradson (% peso)	3	7		15	20

Para el caso de crudos mexicanos los contenidos de S, N, V, etc también varían de manera importante. En la tabla 1.3 se presenta las propiedades más importantes de algunos crudos mexicanos. Cabe mencionar que estimaciones referentes a las reservas de petróleo en México aseguran que se forman principalmente o en su mayor parte por el denominado crudo Maya.

Tabla 1.3 Características de crudos mexicanos

Propiedades	Crudo Maya	Crudo Istmo	Crudo Olmeca
Peso específico 20/4 °C	0.9212	0.8550	0.8288
Gravedad API	21.6	38.4	38.6
Azufre (% peso)	3.6	1.6	1.0
Nitrógeno (% peso)	0.33	0.145	0.078
Vis. cinemática a 21.1 °C (cst)	280	13.3	6.0
Cenizas (% peso)	0.0510	0.025	0.017
Temp. de escurrimiento (°C)	-27	-33	42
Carbón rams (% peso)	11.5	4.3	2.4
Metales Ni/V, (ppm)	52/290	11/49	1/7

Fuente: PEMEX refinación

Como se puede observar en la tabla 1.3 el crudo Maya contiene altas concentraciones de compuestos azufrados y nitrogenados que para concordar con las limitaciones de la legislación ambiental requiere de HDT con conversiones superiores al 95%. Para alcanzar conversiones tan altas se hace necesario un mayor conocimiento

del comportamiento en reacción de los compuestos antes mencionados, y en particular del comportamiento competitivo que existe entre moléculas nitrogenadas y sulfuradas por que dicha competencia impide obtener altos niveles de conversión en procesos de HDS.

En el pasado, la principal atención estaba en las reacciones de HDS, debido a la altas cantidades de azufre comparadas con las relativamente bajas cantidades de compuestos nitrogenados (N-comps) presentes en cortes petroleros. Sin embargo la importancia de remover nitrógeno se ha incrementado recientemente debido a la evolución de las operaciones de refinación, tales como la implementación de procesos de conversión catalítica y térmica. Adicional a lo anterior, está la evolución de los cortes a ser tratados, los cortes pesados de crudo contienen altas concentraciones de nitrógeno.

La HDS y HDN son ahora reacciones muy utilizadas en HDT de cortes petroleros (tabla 1.1) lográndose con esto eliminación de malos olores, evitando la deposición en catalizadores usados en desintegración y principalmente evitando la contaminación ambiental. De todo lo anterior se puede apreciar la importancia de entender y controlar el comportamiento de las reacciones antes mencionadas, que varía en relación con las condiciones de reacción, al catalizador utilizado (generalmente NiMo o CoMo/alúmina) y a la concentración de heteroátomos en las corrientes tratadas.

A pesar del gran desarrollo que se tiene en materia de HDS y HDN, no todo esta claro acerca de los efectos de competencia de ambas reacciones cuando suceden simultáneamente, a pesar de que la HDN requiere de condiciones más severas. Lo obtenido hasta ahora no se puede aplicar de manera general debido principalmente a que las rutas de reacción y la reactividad de compuestos nitrogenados y sulfurados en las reacciones de HDN y HDS dependen en gran medida de las condiciones de reacción y de las características del catalizador. Es por eso que se hace necesario un estudio sobre el comportamiento de la HDS y la HDN en competencia que permitan vislumbrar parámetros claves, además de encontrar características de los catalizadores utilizados. La utilidad de los conocimientos generados estará determinada por su aplicación como herramienta en el desarrollo de un modelo cinético, nuevos soportes y catalizadores.

En la presente tesis se plantea el estudio de la reacción de HDS utilizando como molécula representativa de compuestos sulfurados al dibenzotiofeno (DBT); en competencia con reacciones de HDN usando como molécula representativa de compuestos nitrogenados al carbazol(CZ), que es una molécula no básica. El catalizador utilizado en estos experimentos es un catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$. Las moléculas utilizadas sirven de modelo representativo de compuestos comúnmente presentes en cortes petroleros que se utilizan en la producción de diesel y otros combustibles. El uso de moléculas modelo permite visualizar más claramente la vías de reacción seguidas, los efectos competitivos producidos por la presencia de otra molécula con comportamiento cinético diferentes además de que permite hacer una serie de observaciones para entender algunas de las propiedades de los catalizadores utilizados.

En el capítulo 2 de generalidades se habla acerca de los conceptos básicos y necesarios para el entendimiento de parte del lenguaje técnico utilizado en la presente tesis. Trata de los conceptos de HDS y HDN, los catalizadores comúnmente utilizados en dichos procesos y permite conocer algunas de las moléculas que contienen heteroátomos de azufre y nitrógeno comúnmente encontradas en cortes petroleros.

El capítulo 3 presenta algunos de los avances logrados hasta el momento en materia de HDS de DBT, HDN de CZ y del desarrollo de nuevos catalizadores. En este capítulo se explica la red reaccional más aceptada para la HDS de DBT, su cinética y algunos de los mecanismos propuestos para tal reacción; además de que se presentan algunas ecuaciones de velocidad de reacción establecidas en la literatura. La HDN se trata de manera más general, debido a que el material disponible es más limitado, aunque ya se cuenta con el establecimiento de la red de reacción que sigue este proceso, además de algunas consideraciones importantes. Los efectos de competencia reportados en la literatura también se estudian en este capítulo, donde se destacan trabajos realizados con diferentes moléculas nitrogenadas de Nagai, Gutberlet, y La vopa. El desarrollo de nuevos catalizadores soportados también se tratan en el capítulo 3, aunque el material es muy abundante, se presenta información de manera simplificada y limitada a temas de mayor interés para este trabajo. Como parte final del mencionado capítulo se estudian los avances logrados en materia de composición

estructural de los catalizadores, cuya explicación y entendimiento se basa en el establecimiento de diversos modelos.

La metodología experimental utilizada se presenta en el capítulo 4, donde se establecen las características de reactor utilizado, las condiciones de reacción, la cantidades y tipo de reactivos utilizados además de las características de los catalizadores empleados. En otro apartado se hace un análisis de las ecuaciones utilizadas para la interpretación de los datos que permiten el análisis cinético y de mecánica de reacción. También en este capítulo se establecen las condiciones de análisis cromatográfico.

En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos de las reacciones realizadas con la ayuda de gráficas de conversión vs. rendimiento y de conversión vs. tiempo. El análisis comienza por los resultados obtenidos en las reacciones de HDS de DBT, HID de tetralina y HDN de CZ llevadas a cabo de manera individual. Los tópicos siguientes son los resultados obtenidos en la reacciones de HDS de DBT en presencia de diferentes concentraciones de CZ. Después de presentar los resultados de todas las reacciones realizadas en el catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$ se hace un análisis cinético de la reacción de HDS de DBT sola y en competencia. Para finalizar el capítulo 5 se presenta la discusión e interpretación de los experimentos antes mencionados.

El capítulo 6 trata acerca de exploración de la propiedades catalíticas de los catalizadores de Pt soportados en SiO_2-ZrO_2 y SiO_2-Al_2O_3. Se presentan gráficas de conversión vs. rendimiento para reacciones de HDS de DBT sola, HID de tatralina e HDS de DBT en presencia de CZ (180 ppm de nitrógeno). Además se presenta un tópico donde se hace un análisis cinético simple de la reacciones de HDS de DBT para cada catalizador de Pt, similar al realizado en el capítulo anterior. Para finalizar este capítulo se presenta una discusión acerca de los resultados obtenidos en catalizadores de Pt.

El Capítulo 7 presenta las conclusiones establecidas en el presente estudio y por último, el capítulo 8 presenta la literatura utilizada para la realización de esta investigación, que sirve de base para la misma.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo General

Establecer bases experimentales que permitan desarrollar un modelo cinético para reacciones de hidrodesulfuración catalítica a partir de reacciones modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de carbazol.

1.1.2 Objetivos particulares

1. Determinar los efectos de competencia existentes entre hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación utilizando dibenzotiofeno y carbazol, en un catalizador comercial de NiMoP soportado por Al_2O_3
2. Establecer una hipótesis acerca del mecanismo de reacción de HDN de CZ en el catalizador de NiMoP/ Al_2O_3
3. Establecer hipótesis que permitan explicar y entender la inhibición de CZ en la reacción de HDS de DBT, en el catalizador de NiMoP/ Al_2O_3
4. Determinar constantes cinéticas para las reacciones de HDS de DBT solo y en presencia de CZ.
5. Determinar la relación entre constantes de equilibrio de adsorción del DBT y CZ a través de un modelo cinético existente.
6. Determinar algunas propiedades catalíticas de catalizadores de platino soportados en SiO_2-ZrO_2 y SiO_2-Al_2O_3, mediante reacciones de HDS de DBT, HID de tetralina e HDS de DBT en presencia de CZ.

2 Generalidades

2.1 Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es la reacción catalítica de moléculas azufradas con hidrógeno cuyo objeto es el de saturarlas y al mismo tiempo remover el heteroátomo de azufre, mediante el rompimiento del enlaces C-S e hidrogenación, dando como productos compuestos desulfurados (hidrocarburos) y H_2S, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga.

La reacción de HDS se puede expresar de manera general como sigue:

$$\text{Compuestos azufrados} + H_2 \xrightarrow{\text{Catalizador}} \text{compuestos desulfurados} + H_2S$$

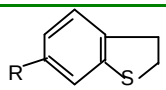
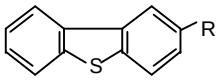
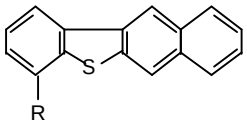
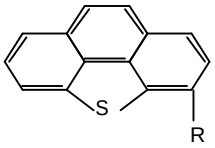
Los compuestos que contienen azufre y que frecuentemente se encuentran en cortes petroleros se muestran en la tabla 2.1 ordenados de acuerdo a su reactividad [1,2]. Se puede ver claramente que los compuestos alifáticos que contienen azufre tienen mayor actividad y no son de gran interés en la investigación científica. Por otro lado, los compuestos heterocíclicos con pesos moleculares altos y aquellos donde el heteroátomo de azufre se encuentra bloqueado estéricamente impiden obtener altas conversiones, de ahí que algunos de los compuestos más estudiados son el tiofeno, el benzotiofeno , el dibenzotiofeno, el 4, 6 dimetildibenzotiofeno y moléculas similares.

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

- ⊕ Hidrogenólisis del enlace C-S y en presencia de compuestos nitrogenados también hidrogenólisis del enlace C-N.
- ⊕ Desmetalización
- ⊕ Desintegración térmica y catalítica.
- ⊕ Reacciones que producen coque (indeseables), común en las reacciones con hidrocarburos

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

Tabla 2.1 Compuestos sulfurados presentes en cortes del petróleo [1,2,15]

Clase de compuesto	Ejemplo
Tioles	R-SH
Disulfuros	R-SS-R'
Sulfuros	R-S-R'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	
Benzonaftatiofenos	
Benzo[def]dibenzotiofenos	

Termodinámica: Las reacciones de HDS son termodinámicamente exotérmicas (10 a 20 Kcal por átomo de H_2 consumido) e irreversibles, como se demuestra en diversos experimentos donde el valor de su constante de equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura de reacción [1,38]. Las redes de reacción comunes en los compuestos azufrados incluyen una vía de hidrogenación (la hidrogenación es reversible) la cual se puede ver afectada por la termodinámica, ya que a condiciones normales de HDS el equilibrio en la hidrogenación tiene valores relativamente bajos. Luego entonces, en reacciones de remoción de azufre vía hidrogenación, la presión y las altas temperaturas pueden inhibir la producción de intermediarios hidrogenados, y en consecuencia la velocidad global de HDS.

Condiciones: La HDS comercial se llevan a cabo a alrededor de 55 a 170 atmósferas de presión y de 300 a 425 ºC de temperatura. Los valores exactos de presión y temperatura dependen de las características de las corrientes de alimentación y del nivel de remoción de heteroátomos deseado. Los reactores más

utilizados en este proceso son los de lecho percolador (TBR por sus siglas en inglés) y los de lecho ebullente; utilizados primordialmente para cortes pesados y para aceites residuales respectivamente, en donde las corrientes de alimentación son líquidas. El funcionamiento del TBR es simple: se alimentan los reactivos por la parte superior del reactor, se ponen en contacto con una corriente de H_2 y se hace descender a través del catalizador. El diseño de este tipo de reactores es bien conocido aún cuando su hidrodinámica es complicada.

Catalizadores: Los catalizadores más utilizados en la HDS son óxidos de Co y Mo soportados en alúmina (γ-Al_2O_3), que previo a su uso son tratados con corrientes de H_2S o CS_2 con el objeto de incrementar su actividad catalítica. Los contenidos totales de Co y Mo varían alrededor de 4 y 12 % en peso respectivamente para dar un total de entre 10 y 20 % en peso. Otra opción en el mercado es usar catalizadores que contienen Ni en vez de Co y W en vez de Mo, pero el alto costo del W impide su popularidad. Metales como Co o Ni son conocidos como promotores estructurales del catalizador, ya que se ha demostrado que al agregar dichos metales a catalizadores que solo contienen Mo o W su actividad se ve incrementada sinergéticamente.

Las partículas catalíticas que se utilizan miden de 1.5 a 5 mm, volumen de poro alrededor de 0.45 cm^3/g, su forma puede ser cilíndrica, trilobular, etc, además cada tipo de catalizador comercial concordando con su formulación puede tener otros aditivos que le permiten adaptarse a las necesidades específicas permitiendo mayor capacidad catalítica.

2.2 Hidrodesnitrogenación (HDN)

Concepto: La hidrodesnitrogenación es la reacción catalítica de moléculas nitrogenadas con hidrógeno cuyo objeto es el de saturarlas y al mismo tiempo remover el heteroátomo de nitrógeno, mediante hidrogenólisis (rompimiento del enlace C-N) e hidrogenación, para dar compuestos desnitrogenados (hidrocarburos) y NH_3.

La reacción de HDN se puede expresar de manera general como sigue:

$$\text{Compuestos Nitrogenados} + H_2 \xrightarrow{\text{Catalizador}} \text{Compuestos Desnitrogenados} + NH_3$$

La importancia de las reacciones de HDN ha aumentado desde que aumentó el interés por recuperar aceites residuales para convertirlos en combustibles. Los compuestos nitrogenados que se encuentran frecuentemente en las fracciones del petróleo se ejemplifican en la tabla 2.2 y se pueden clasificar como sigue [3]:

1. Alifáticos, aromáticos y aminas
2. Compuestos Heterocíclicos básicos del tipo de piridina y quinolina
3. Compuestos Heterocíclicos no-básicos del tipo de pirrol, indol y carbazol

Los compuestos que no contienen heterociclos se encuentran sólo en pequeñas cantidades y su reactividad es alta comparada con los compuestos con heterociclo, de ahí que estos compuestos, frecuentemente con pesos moleculares altos y con bloqueo estérico sean de mayor interés para la investigación de la química de la HDN. En los compuestos heterocíclicos nitrogenados no-básicos el heteroátomo de nitrógeno tiene un par de electrones no compartido, pero estos electrones se encuentran deslocalizados en torno al heterociclo que conserva su aromaticidad; por lo tanto este par electrónico no está disponible para ser donado a un ácido (según Lewis), en los compuestos básicos la donación es posible.

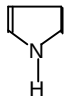
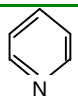
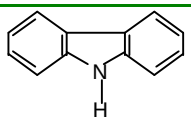
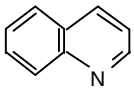
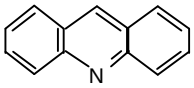
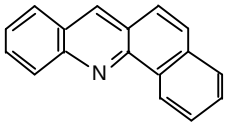
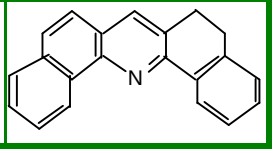
Termodinámica: En la literatura se reconoce que para romper el enlace C-N de un compuesto heterocíclico en reacciones de HDN, primero se tiene que hidrogenar dicho heterociclo y en algunos compuestos hasta se hace necesario hidrogenar los anillos aromáticos circundantes. Esta hidrogenación se cree que produce una disminución en la energía del enlace C-N y así facilita su ruptura; este mismo fenómeno puede explicar por que la HDN es más sensible a la presión que la HDS. La energía de enlace de C-N doble y simple se ha calculado en 147 y 73 Kcal/mol respectivamente, lo que hace suponer que la HDN es una reacción que demanda más energía que la HDS de ahí que a las condiciones normalmente utilizadas se alcancen conversiones más altas de HDS que de HDN. El equilibrio en la reacción de HID que precede a la ruptura del enlace C-N afecta directamente a la velocidad de remoción del mencionado heteroátomo, luego entonces, un equilibrio desfavorable en la HID produce bajas velocidades de HDN.

Las reacciones de HDN también son exotérmicas e irreversibles pero a pesar de la gran importancia de la HDN, su estudio no está tan desarrollado como el de la HDS, y es debido a que la HDN no es un objetivo primario en la hidrorrefinación.

Condiciones: Se realiza a 320-380 ° C de temperatura y presiones de 60 a 180 atmósferas . En general las condiciones son muy parecidas a las de HDS.

Catalizadores: La HDN requiere de catalizadores con mayor capacidad de HID., Por eso típicamente se prefieren catalizadores de Ni-Mo o de Ni-W/Al_2O_3, y sus características físicas son similares a las de aquellos utilizados en HDS.

Tabla 2.2 Compuestos nitrogenados [3]

Compuesto	Ejemplo
Aminas	R- NH_2
Pirrol	
Piridina	
Carbazol	
Quinolina	
Acridina	
Benzo(c)acridina	
Dibenzo[c,h]acridina	

3 Antecedentes Bibliográficos

En los últimos años, la mayor parte de los estudios realizados en materia de HDT están enfocados al uso de nuevos catalizadores, la comprensión de su estructura, y el desarrollo de modelos cinéticos que permitan describir las reacciones involucradas en el HDT. No obstante, la mayoría de los artículos publicados se refieren a experimentos realizados con los catalizadores tradicionales de CoMo/γAl_2O_3 y de NiMo/γAl_2O_3 empleando diferentes compuestos en reacciones modelo de HDS, HID, HDN y HDO. Pocas investigaciones se han realizado con mezclas de 2 o más compuestos y la mayor parte de éstas se basan en el monitoreo de sólo uno de los compuestos. La inhibición encontrada en diversos experimentos, que se ha relacionado a la presencia de algunos reactantes, afecta marcadamente la velocidad de la reacción y en la mayoría de los casos, la selectividad de la misma. Las teorías propuestas con base en los resultados obtenidos en materia de inhibición permiten visualizar y entender parcialmente algunos de los efectos competitivos de compuestos de naturaleza química diferente que reaccionan de manera simultanea. Sin embargo, existen todavía algunos vacíos en la comprensión total del fenómeno, por lo que se crea la necesidad de explorar en el tema y establecer algunas hipótesis de partida. Este capítulo trata algunos de los avances logrados en cada uno de los tópicos antes mencionados.

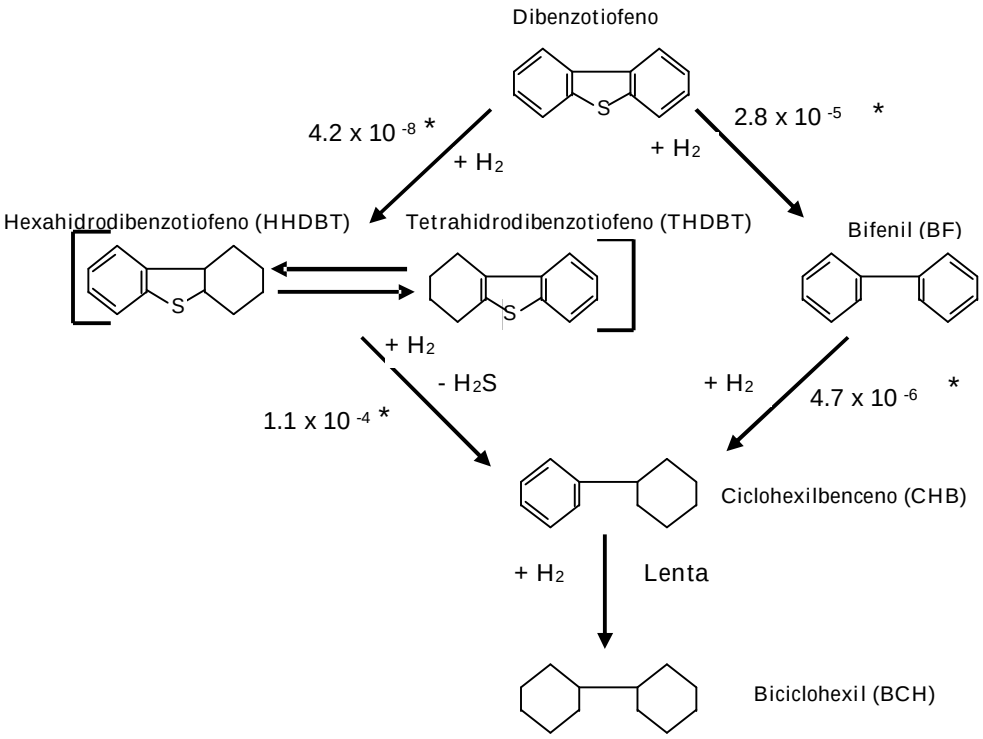
3.1 HDS de DBT.

El DBT es una de las moléculas más estudiadas en reacciones de HDS y se dispone de amplia información acerca de la cinética y mecanismo reaccional de esta transformación.

Red reaccional. Las vías de reacción en la HDS de DBT son más o menos conocidas. Desde 1980, Houalla y col [17] propusieron la red de reacción generalmente aceptada para HDS de DBT (esquema 3.1).

La red propuesta presenta dos vías paralelas de reacción. Una que involucra la ruptura de los enlaces C-S conservando la aromaticidad de los anillos y produciendo bifenil (BF). En catalizadores de CoMo esta vía aporta un 80 % de la velocidad global

de HDS [39], además en el esquema 3.1 se puede observar que la vía de DSD es más rápida que la vía de hidrogenación hasta en tres órdenes de magnitud. Una vez producido el BF procede una relativamente lenta hidrogenación de uno de los anillos aromáticos para producir ciclohexilbenceno (CHB). Por otro lado la segunda vía es la de hidrogenación (HID) donde el heteroátomo se conserva pero uno de los anillos aromáticos se hidrogena para producir tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Se ha observado en diversos estudios que estos dos compuestos se encuentran en equilibrio a las condiciones usuales de HDT, además de que son inestables y reaccionan rápidamente, vía ruptura de enlaces C-S y una segunda HID, para producir CHB que es el producto donde convergen las dos vías ya mencionadas.



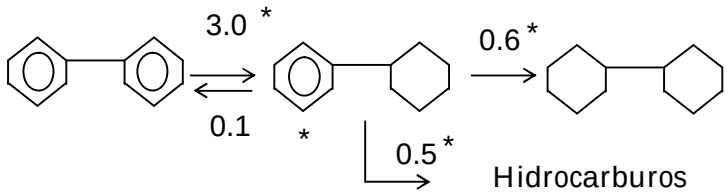
Esquema 3.1 HDS de DBT en CoMo/alúmina a 300 °C , reactor continuo y por lotes (71 y 177 atm. respectivamente) solvente hexadecano. * Constantes de velocidad de reacción están en L/(g de cat s) [17]

Al final de la red propuesta se puede observar una reacción posterior del CHB para producir biciclohexil (BCH) por medio de una hidrogenación, aunque se ha observado que esta reacción es prácticamente lenta en comparación con las demás.

Houalla y col [17] también encontraron que la producción de THDBT y HHDBT varía con las características del catalizador (o sea con su capacidad hidrogenante) y con la concentración de H_2S.

Bhinde [18] también propuso una red de reacción similar a la del esquema 3.1, y encontró que la vía de producción de BF era solo 2.5 veces más rápida que la velocidad de producción de los compuestos hidrogenados, debido seguramente a que él utilizó un catalizador con mayor capacidad hidrogenante que el usado por Houalla [17].

Algunos autores afirman que la reacción de BF para producir CHB casi no ocurre, pero esto quedó fuera de duda cuando Sapre y col [23] realizaron reacciones de HID de BF obteniendo una red de reacción (esquema 3.2) que está de acuerdo con lo expresado por Houalla [17] en el esquema 3.1.



Esquema 3.2 Red reaccional de HID de BF obtenida por Sabre y col. [23]. * constantes de velocidad de reacción relativas.

Se han propuesto otras redes reaccionales para HDS de DBT como las presentadas por Farag y col [19], o la presentada por Quian y col [10]; sin embargo todas las redes propuestas posteriormente a la de Houalla [17] son simplificaciones de la misma cuya utilidad radica en la interpretación de datos cinéticos. La red propuesta por Houalla [17] es la más aceptada por la comunidad especialista, además de que ha servido como base de numerosos estudios sobre mecanismos y cinética de reacción

Cinética y reactividad. Se han realizado diversos estudios sobre la cinética de la HDS de DBT y la mayoría han encontrado que la velocidad se puede expresar bien por medio de ecuaciones siguiendo las suposiciones de Langmuir–Hinshelwood.

O'Brien y col [42] desarrollaron una ecuación de velocidad de reacción en fase gas con base en tres suposiciones (ecuación 3.1): primera, la HDS de DBT se realiza sobre un solo tipo de sitios; segunda, los equilibrios de adsorción-desorción se cumplen efectivamente y, tercera , se considera que el H_2S actúa como un inhibidor de la reacción.

$$r = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}P_{DBT}P_{H_2}}{\left(1+K_{DBT}P_{DBT}+K_{H_2S}P_{H_2S}+K_{H_2}P_{H_2}\right)^2}$$

Ecuación 3.1 Expresión cinética para HDS de DBT en CoMo/Al2O3 propuesta por O'brien y col [42]

Broderick y Gates [25] también realizaron estudios sobre HDS de DBT y proponen ecuaciones de velocidad de reacción en fase líquida de tipo Langmuir–Hinshelwood (Ecs. 3.2 y 3.3). Estas ecuaciones suponen la existencia de dos tipos de sitios de adsorción, uno para hidrogenación y otro para la vía de DSD y que el H_2S actúa como inhibidor de la reacción, pero, sólo inhibe la vía de DSD.

$$r = \frac{kK_{DT}K_{H_2}C_{DT}C_{H_2}}{\left(1+K_{DT}C_{DT}+K_{H_2S}C_{H_2S}\right)^2\left(1+K_{H_2}C_{H_2}\right)}$$

Ecuación 3.2 Expresión cinética para la vía de DSD de DBT o Hidrogenólisis [25]

$$r = \frac{k'K'_{DT}K'_{H_2}C_{DT}C_{H_2}}{\left(1+K'_{DT}C_{DT}\right)}$$

Ecuación 3.3 Expresión cinética para la vía de Hidrogenación de DBT [25].

La ecuación 3.2 representa la velocidad de producción de BF mientras que la ecuación 3.3 representa la producción del conjunto formado por CHB, THDBT y HHDBT. Estas ecuaciones también consideran que la adsorción del hidrógeno se realiza en un tipo de sitios y la adsorción del DBT en otro.

Las tres ecuaciones anteriores consideran que la etapa limitante en la velocidad de reacción es la reacción superficial.

De las ecuaciones antes propuestas, la de Broderick y Gates [25] reproducen mejor los datos experimentales que la de O'Brien y col [42]. Sin embargo, estudios recientes apoyan más el modelo de un solo tipo de sitio [21,40], además de que muchos autores consideran que los resultados obtenidos hasta el momento no son suficientes para justificar la existencia de dos tipos de sitios.

Adicionalmente, investigaciones recientes sobre caracterización de catalizadores no han manifestado la existencia de más de un tipo de sitio. En la tres ecuaciones propuestas antes, los productos de reacción no se consideran como competidores o inhibidores de la reacción. Esta propuesta se puede reforzar con trabajos como los de Farag y col [19] que encontraron que el BF no inhibe la HDS de DBT.

Para comparar más fácilmente la reactividad de diversos compuestos azufrados se ha observado que la velocidad de reacción puede modelarse de manera adecuada con una ecuación de pseudoprimer orden dependiente de la concentración del compuesto azufrado. Ya se han calculado velocidades de reacción de diferentes compuestos sulfurados incluyendo alquildibenzotiofenos (ADBTs). Algunos de estos resultados se presentan en la tabla 3.1. En esta tabla se pueden observar dos puntos importantes; por un lado la velocidad de reacción está en función inversa del peso molecular; aunque esto no representa una regla en sí, ya que al tratarse de la ruptura del enlace C–S puede depender más de la estructura de la molécula. Por otro lado , se ve que los ADBTs sustituidos en la posiciones 4 y 6 presentan mucho menor actividad que sus similares sustituidos en otras posiciones y que el DBT, debido a sus impedimentos estéricos; este fenómeno se explicará en el siguiente apartado que trata algunos aspectos sobre el mecanismo de reacción. Las condiciones utilizadas para obtener estos resultados son representativas de las condiciones industriales normales. Como se puede ver también en la tabla 3.1 el DBT es uno de los compuestos azufrados menos reactivos y por lo tanto, puede ser un compuesto representativo adecuado. El 4–metildibenzotiofeno (4MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (46DMDBT) pueden ser

también compuestos modelos, más si se trata de HDS profunda, pero al tener otros fenómenos asociados (impedimento estérico) pueden ocultar información.

Algunos estudios realizados sobre la reactividad del DBT con respecto a otros compuestos azufrados [15], han arrojado como resultado que la reactividad disminuye de acuerdo a:

Tiofeno > Benzotiofeno>Dibenzotiofeno

Tabla 3.1Constantes de velocidad de reacción de diversos compuestos azufrados [17,15]

Compuesto	Const. de pseudo primer orden [L/(g cat s)]
Tiofeno	138.00×10^{-5}
Benzotiofeno	81.10×10^{-5}
Benzonaftatiofeno	16.1×10^{-5}
2,8 dimetildibenzotiofeno	6.72×10^{-5}
Dibenzotiofeno	6.11×10^{-5}
3,7 dimetildibenzotiofeno	3.53×10^{-5}
4 metildibenzotiofeno	0.664×10^{-5}
4,6 dimetildibenzotiofeno	0.492×10^{-5}

Meille y col [21,40] realizaron estudios de HDS de DBT, de 4MDBT , de 46DMDBT y de 2,8 dimetildibenzotiofeno (28DMDBT) encontrando que la reactividad disminuye según el orden:

28 DMDBT > DBT>4 MDBT>46DMDBT

No obstante que lo anterior ha sido confirmado por distintos autores, todavía existen algunas dudas acerca de las velocidades de adsorción de esos compuestos; ya que si se desarrollara una expresión para dichas velocidades se podría obtener una expresión similar a la presentada para la reactividad de los compuestos; es decir, algunos autores atribuyen la baja reactividad de los alquildibenzotiofenos (ADBT´s) a su baja velocidad de adsorción en el sitio catalítico debido a impedimentos estéricos [17,41].

Mecanismo de reacción. El mecanismo de la reacción de HDS de tiofeno ha sido el más estudiado. Se han propuesto diferentes mecanismos como el de Lipsch y Schuit [45] en el que se supone que la adsorción se realiza de manera perpendicular al sitio y es por intermedio del átomo de azufre. Kwart [22] propone que la adsorción se realiza por medio de varios puntos de la molécula y luego el enlace C=C interactúa con

una vacante aniónica y el átomo de azufre con la superficie S-ión; sin embargo en este mecanismo no explica adecuadamente los fenómenos estéricos. Se han propuesto algunos otros mecanismos, pero las tendencias más recientes aceptan la formación de intermediarios dihidrogenados.

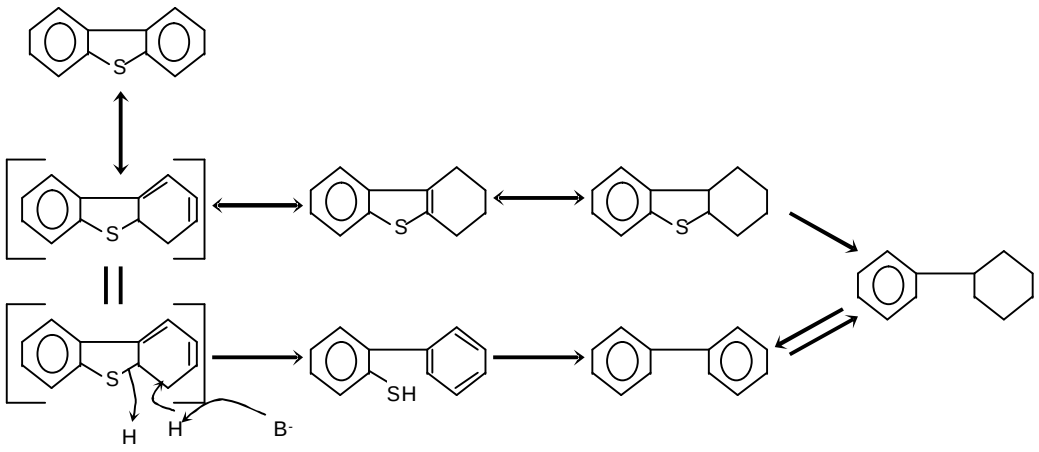
El mecanismo de reacción de HDS de DBT no ha sido tan ampliamente estudiado como el del tiofeno pero con base en conocimientos adquiridos con este último se pude plantear un mecanismo adecuado; aunque no existe un consenso en lo que a dos puntos principales se refiere: a) La forma de adsorción de la molécula de DBT y b) el tipo y cantidad de sitios de reacción involucrados en las reacciones de la red de HDS de DBT. Existen varias teorías que intentan explicar el mecanismo pero sólo algunas tienen un sustento claro, así que aquí sólo se consideran las de mayor importancia.

Con experimentos realizados con 46DMDBT donde es notorio el impedimento estérico para atacar el enlace C–S surge la idea tradicional de que la adsorción de la molécula se realizaba por intermedio del heteroátomo de azufre y perpendicular al sitio de absorción con el subsiguiente paso que es la ruptura de los enlaces C-S. Esta contribución es uno de los primeros intentos por explicar el mecanismo de reacción aunque en la actualidad ya ha sido muy cuestionada.

Kwart y col [22] creen que la adsorción de la molécula se da de manera plana o paralela a los sitios de reacción, además, piensan que en el mecanismo intervienen más de un tipo de sitios. Estos autores argumenta que si la adsorción se realizara por intermedio del átomo de azufre se formarían compuestos tales como la bencina, hecho que no se tiene registrado. La existencia de más de un tipo de sitios es también sustentada por Nagai y Kabe [35], Nagai y Sato [44], García y col [47] y otros autores; basados principalmente en resultados obtenidos en reacciones de HDS de DBT en presencia de compuestos nitrogenados. Ellos encontraron que los compuestos nitrogenados inhiben la reacción de HDS pero sólo inhiben la vía de HID y esto lo asociaron con la existencia de dos tipos de sitios, uno para HID y otro para DSD, aunque el intervalo de concentración de nitrogenado es muy bajo en todos los casos y por lo tanto no puede considerarse como suficiente evidencia para la hipótesis de dos tipos de sitios. Dhanpani y col [45] realizaron experimentos de HID de cumeno en

presencia de tiofeno y encontraron que este último inhibe totalmente la HID de cumeno tras un periodo de inducción; concluyendo que los sitios de reacción se sulfuran y cambian sus propiedades. Por lo tanto los sitios de HID son diferentes a los sitios de DSD, según estos autores.

Meille y col [21] en 1997 basados en reacciones de HDS de DBT y de ADBT's encontraron que la velocidad de adsorción de todos estos compuestos es similar a las condiciones utilizadas, luego entonces, los grupos metilo sustituidos en el DBT no implican baja adsorción sino más bien están asociados a una baja reactividad. La suposición de que la adsorción es vía el heteroátomo de azufre no explica los resultados anteriores y además es poco probable, por lo tanto Meille y col [21] suponen que la adsorción se da por intermedio de los electrones π de anillo aromático y la molécula se coloca de manera horizontal o plana al único sitio de reacción. El mecanismo propuesto se puede observar en el esquema 3.3.



Esquema 3.3 Mecanismo para HDS de DBT realizado en un catalizador de $NiMo/Al_2O_3$ propuesta por Meille y col [21]

La reacción procede primero por una hidrogenación de uno de los anillos bencénicos de la molécula adsorbida produciendo dihidrodibenzotiofeno (DHDBT), compuesto común a las dos vías de reacción; después, permaneciendo adsorbido en el mismo sitio, el intermediario común puede ser alternativamente hidrogenado o desulfurado. El intermediario parcialmente hidrogenado es muy inestable y reacciona fácilmente para dar BF vía DSD o THDBT y HHDBT vía HID. En este mecanismo el

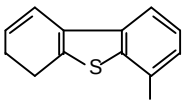
H_2 y el H_2S se disocian y se adsorben en el sitio coordinativamente insaturado de Mo y sobre iones de S^{-2} respectivamente según el esquema 3.4, este supuesto puede explicar la inhibición del H_2S en las reacciones de HDS ya que el sitio coordinado e insaturado de Mo es necesario para proceder por la vía de DSD, además de que provoca disminución de la cantidad de azufre S^{-2}.

$$M^* + H_2 + \bullet S^{-2} \longrightarrow MH^- + \bullet SH^-$$
$$M^* + H_2S + \bullet S^{-2} \longrightarrow MSH^- + \bullet SH^-$$

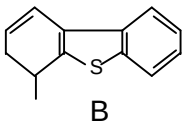
Esquema 3.4 Disociación de H_2 y H_2S

Según el mecanismo de Meille y col [21] la HID de DBT es una adición de H^- o H^+ mientras que la DSD de DBT es un ataque básico por S^{-2}. La reactividad de los compuestos estudiados desciende según el orden: 28DMDBT > DBT>4MDBT>46DMDBT. La mayor reactividad del 28DMDBT se pude deber a que el intermediario hidrogenado se forma más fácilmente; sustentable al comparar la mayor capacidad de hidrogenación del tolueno con la del benceno. La baja velocidad de HDS del 4MDBT y del 46DMDBT tendría su origen en el bloqueo estérico del heteroátomo de azufre al ataque básico además de que el hidrógeno β cambia su acidez.

En otro trabajo Meille y col [40] experimentaron con ADBT's encontrando que la forma más probable de los DHDBT's se podría expresar como en el esquema 3.5.



A



B

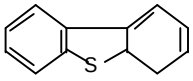
Esquema 3.5. A.-Dihidro_6_metilDBT (DH6MDBT). B.-Dihidro_4_metilDBT (DH4MDBT).

Con esta hipótesis se tratan de explicar las redes reaccionales de los diferentes ADBT's además de la diferencia en la reactividad del DBT con el 4MDBT y el 46DMDBT. Aunque el mecanismo es muy útil para explicar algunos resultados encontrados en ADBT's, no explica adecuadamente la preferencia del DBT a reaccionar más rápidamente por la vía de DSD. Si se supone que el DBT reacciona para dar compuestos dihidrogenados entonces el siguiente paso, que puede ser DSD o

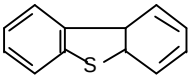
HID, sólo estaría condicionado a la termodinámica del sistema y no a los impedimentos estéricos que se presentan en los ADBT's (principalmente en las posisiones 4 y 6). De esto se desprende que si sólo se considera un tipo de sitio y bajo las condiciones utilizadas se esperaría que ambas vías fueran de igual manera utilizadas, hecho que no se da. Así que este mecanismo no aclara totalmente la necesidad del sitio básico para la DSD, mismo que no se hace necesario en la HID de uno de los anillos.

Bataille y col [39] desarrollaron otro mecanismo para HDS de DBT, suponiendo que el primer paso de reacción es la hidrogenación del enlace doble en la vecindad de heteroátomo de azufre para obtener un dihidrogenado. Después, el segundo paso puede ser por un lado, la ruptura del enlace C-S por proceso de eliminación (E_2), que involucra el ataque de un átomo de hidrógeno por un anión sulfurado actuando como sitio básico (al mismo tiempo que se renueva la aromaticidad para producir BF); o por otro lado una segunda hidrogenación del anillo parcialmente hidrogenado para un posterior rompimiento del enlace C-S por E_2 para producir CHB. Este mecanismo está representado en el esquema 3.7, en el que se puede estar dando mayor importancia al tipo y cantidad de acidez en un catalizador.

El mecanismo de Bataille considera que se pueden formar al menos 9 isómeros de los intermediarios dihidrogenados; seis en los que los enlaces se encuentran conjugados y otros tres en los que no y por lo tanto son menos estables. Pero de todos estos isómeros los únicos dos que puede coincidir con el mecanismo propuesto son los presentados en el esquema 3.6



A



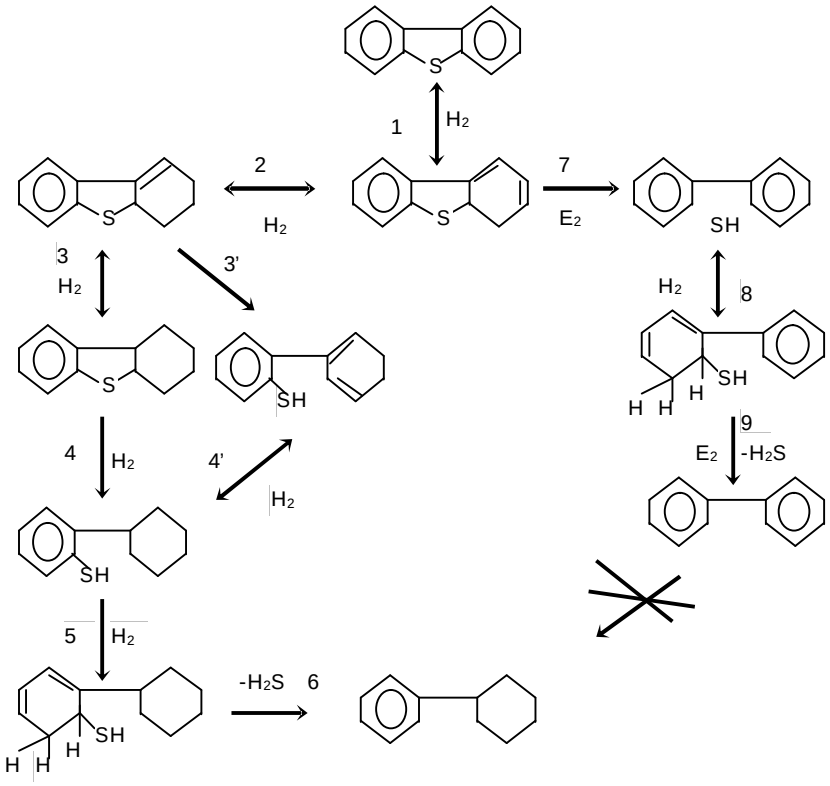
B

Esquema 3.6. Derivados hidrogenados en la HDS de DBT. A.y B son los dos isómeros dihidrogenados más estables de los 9 probables [39].

Este mecanismo es útil para explicar la HDS de los ADBT's y se reconocen tres efectos debido a los grupos metilos (en posiciones 4 y 6) : 1.- La adsorción del

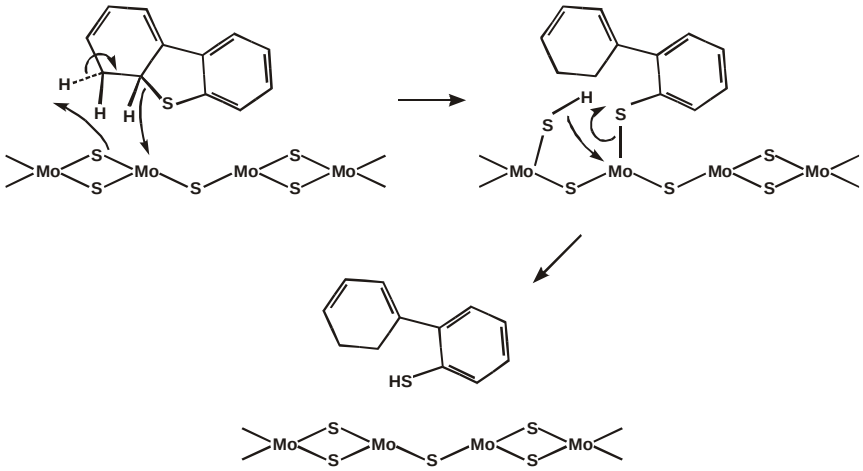
reactivo o de los intermediarios, 2.- HID de los ADBT's para producir THDBT's o HHDBT's y 3.- Bloqueo del enlace C-S impidiendo la reacción por E_2.

Bataille y col [39] consideran que la adsorción no es un factor determinante en las diferentes cinéticas encontradas entre la HDS de DBT y la HDS de ADBT's. Además ellos encontraron que los grupos metilo sustituidos en la posiciones 4 y 6 sólo inhiben la reacción de DSD y no la de HID y que la reacción de HDS de DBT en competencia con 46DMDBT presenta efectos recíprocos, de ahí que basados en el trabajo de Meille y col [21,40] se puede considerar que los equilibrios de adsorción son prácticamente los mismos.



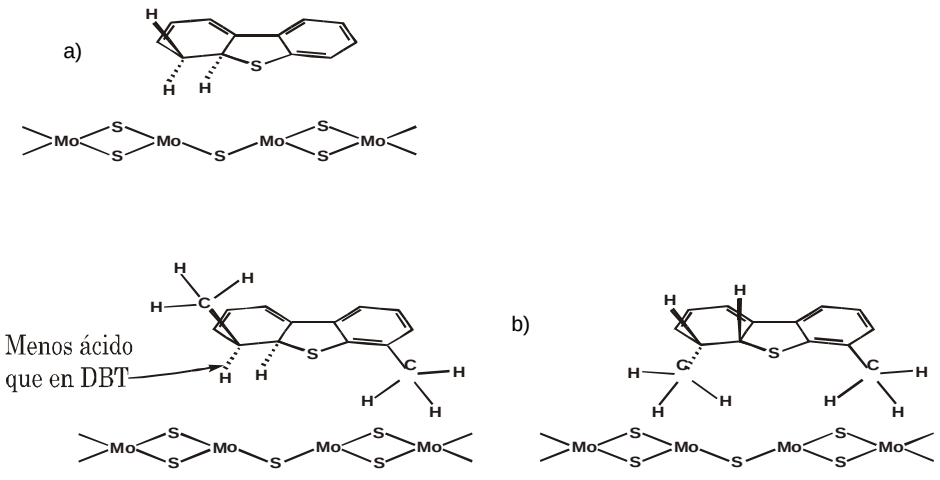
Esquema 3.7 Mecanismo de HDS de DBT propuesto por Bataille y col [39]

Como ya se explicó antes, en este mecanismo de reacción los DHDBT's reaccionan por medio de E_2 para dar BF. Para garantizar la ruptura de los enlaces C-S es necesario que exista un hidrógeno disponible en la posición β además de que el azufre debe estar interactuando con el catalizador según el esquema 3.8.



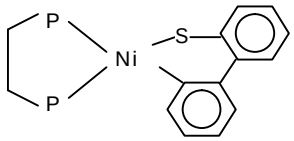
Esquema 3.8 Mecanismo de ruptura del enlace C-S en la vía de DSD [39]

La velocidad de reacción de HDS de 46DMDBT tiene su principal contribución en la vía de HID y no en la vía de DSD como es el caso de la HDS de DBT, este hecho se puede explicar con el mecanismo del esquema 3.8. Es bien conocido que la hidrogenación de un doble enlace produce una configuración cis de los dos hidrógenos adicionados, entonces, el hidrógeno β y el átomo de azufre podrían estar en una configuración trans; que sería de utilidad para el proceso de antieliminación, a pesar del hecho de que con esta configuración es muy difícil obtener al hidrógeno β y al átomo de azufre interactuando con el catalizador. Si se considera que la adsorción se da de manera plana, entonces el grupo metilo puede estar evitando el ataque básico al átomo de hidrógeno (esquema 3.9), además del hecho de que el hidrógeno β en la molécula de 46DMDBT tienen menor acidez que el mismo en el DBT.



Esquema 3.9 Aproximación del DBT a) y del 46 DMDBT al sitio de reacción b).

El mecanismo propuesto por Bataille y col [39] es de mucha utilidad para explicar muchos otros resultados obtenidos en las reacciones de HDS de ADBT's como por ejemplo su selectividad. Sin embargo no considera el hecho de que un ataque nucleofílico por el metal del catalizador al átomo de azufre es probable y común en otras reacciones de naturaleza similar, además una reacción de desplazamiento también es probable como la propuesta de Vicic y Jones [51] (esquema 3.10). Además, Isagulyants y col [48], Kabe y col [49] y Kogan y col [50] encontraron mediante marcado de radioisótopos (S^{35}), que el azufre del catalizador es sustituido por el azufre proveniente del tiofeno o del DBT y entonces el H_2S que se detecta no se forma directamente del azufre que se desprende de dichos compuestos como se podría suponer del mecanismos antes explicado.



Esquema 3.10 Ataque del metal del catalizador al enlace C-S.

La investigación existente en torno a la HDS de DBT ha permitido entender algunos fenómenos asociados a la HDS en general. La red reaccional propuesta por

Houalla y col [17] es aún las más generalmente aceptada y no existen discrepancias en cuanto a su validez y aplicación. La alternativa de la reacción al elegir preferentemente una de las dos vías paralelas (HID o DSD) depende en gran medida al tipo y características del catalizador, aunque no existen leyes aplicables al respecto. La cinética de la reacción ha sido modelada principalmente con ecuaciones bajo las suposiciones de Langmuir–Hinshelwood y aunque dichas ecuaciones logran una buena correlación en los datos experimentales todavía existen algunas dudas a ser aclaradas. La sola idea de separar entre tipo y cantidad de sitios ha hecho que los modelos cinéticos existentes tengan todavía carencias en cuanto a su estructura y que los investigadores pongan su empeño en aclarar la situación. Primero se planteó que existía un solo tipo de sitios luego se dijo que para esta reacción eran necesarios dos tipos diferentes de sitios de reacción. Sin embargo, no se tiene evidencia suficiente para descartar o soportar ninguna de las dos teorías, aunque algunos autores defienden abiertamente alguna de ellas. La reactividad del DBT y de compuestos similares ha sido determinada de manera relativa, y no es tan difícil encontrar algunas tendencias debidas al peso molecular y principalmente a la estructura de la molécula, aunque según algunos autores la diferencia en reactividad ha sido confundida algunas veces con la velocidad de adsorción. Por último, el mecanismo de reacción del DBT ya ha sido discutido un sin número de ocasiones, pero existen algunas discrepancias al respecto, principalmente en torno a la forma de adsorción de la molécula y la forma de rompimiento del enlace C–S. Una teoría que se ha presentado en artículos recientes [39,40] defiende que la adsorción se da por medio de los átomos adyacentes al heteroátomo de azufre con la subsiguiente formación de intermediarios dihidrogenados adsorbidos. Aunque esta teoría tiene una base fuerte no considera otras posibilidades como la de un ataque nucleófilo, ni tampoco clarifica el papel de la acidez del catalizador; además este mecanismo no explica de manera adecuada algunos experimentos de inhibición de compuestos nitrogenados en la HDS de DBT. Sin duda casi todos los mecanismos existentes para HDS de DBT tienen cierto dominio de aplicación pero no se puede hablar de un mecanismo general ya que éste se encuentra limitado a la previa solución de otros problemas como el de la cantidad y tipo de sitios de reacción. La experimentación alternativa como la de reacciones en competencia puede aportar información valiosa que ayude a clarificar

algunos puntos importantes en el mecanismo de reacción del DBT y en general de otros compuestos modelo similares.

3.2 HDN de Carbazol (CZ)

El gran interés por procesar cortes pesados del petróleo ha incrementado las publicaciones en materia de HDN. Se ha observado que las reacciones de HDN se ven favorecidas en catalizadores con mejores propiedades hidrogenantes (por ejemplo los que contienen Ni en vez de Co). Se han publicado varios trabajos en materia de HDN y, generalmente utilizan compuestos básicos, a pesar de que las reactividades entre estos y los no básicos son del mismo orden de magnitud. Algunos de estos trabajos consideran los efectos de la concentración de H_2S con la finalidad de simular las condiciones industriales de HDT que contempla también reacciones de HDS que producen dicho compuesto.

En una publicación donde se sintetiza su experiencia en el tema, Perot [53] considera que en el hidrotrotamiento de compuestos nitrogenados pueden suceder al menos una de las siguientes reacciones:

a) HID de heterociclo que contiene el nitrógeno
b) Hidrogenación del anillo bencénico
c) Hidrogenólisis del enlace C-N.

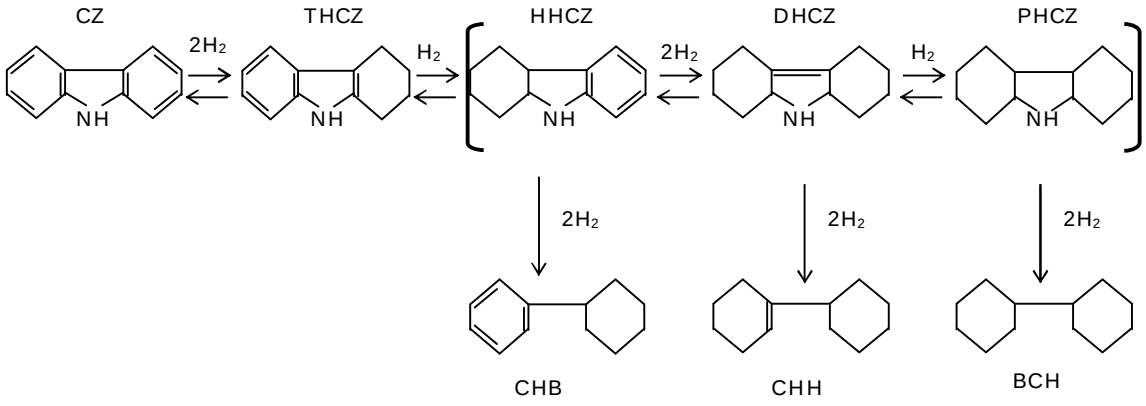
En el caso del carbazol las reacciones que suceden son las del tipo b) y c).

Al contrario de la HDS, la HDN prefiere la vía de mayor consumo de hidrógeno, es decir, la HID parece ser un requisito anterior al rompimiento del enlace C-N [2] de esto se desprende que los equilibrios de hidrogenación son muy importantes en la HDN. Esto hace pensar que la energía del enlace C-N disminuye al hidrogenar el heterociclo. Además es de esperar que la energía del enlace C-N es mayor que la de los enlaces carbono-carbono doble y simple que son de 147 y 73 Kcal respectivamente [56].

La investigación realizada en torno a la HDN de carbazol se encuentra todavía muy limitada y el material disponible carece de profundidad, ya que generalmente ha sido utilizado como prueba de actividad para caracterizar catalizadores y no como un fin. No obstante, los vacíos encontrados en la HDN de CZ,

se pueden cubrir con resultados obtenidos en otras moléculas similares, teniendo en mente las reservas que cada caso implica.

Red reaccional. Nagai y col [25] proponen un red reaccional para la HDN de CZ que se representa en el esquema 3.11.



Esquema 3.11 Red reaccional para HDN de CZ en Mo/Al_2O_3 [25].

En la red propuesta se puede observar que el CZ reacciona primero de manera reversible por la vía de hidrogenación de uno de los anillos bencénicos para producir tetrahidrocarbazol (THCZ), éste a su vez produce reversiblemente y de manera rápida otros compuestos hidrogenados como son el hexahidrocarbazol (HHCZ), decahidrocarbazol (DHCZ) y perhidrocarbazol (PHCZ). El paso posterior a la hidrogenación es la hidrogenólisis de los compuestos hidrogenados para producir CHB, BCH, ciclohexilciclohexeno (CHH) respectivamente. La transformación química que sucede primero es la hidrogenación y no la hidrogenólisis como sucede en la HDS de DBT. El BF es una molécula insaturada aromática que, como era de esperarse, no se produce en la HDN de CZ debido a que es producto de una hidrogenólisis directa, hecho que no se he reportado.

Nagai y col [26] mediante otro trabajo de HDN de CZ encontraron que la presencia de los compuestos hidrogenados intermedios depende en gran medida de las condiciones de reacción, ya que en sus experimentos sólo encontraron al THCZ como producto hidrogenado y al BCH y CHB como productos desnitrogenados.

Reactividad y cinética. El CZ es una molécula no-básica y según algunos autores no presenta problemas de reactividad, con respecto a moléculas nitrogenadas básicas. No obstante, se ha reportado en diferentes trabajos que estas moléculas no básicas poseen reactividades equivalentes a las de los básicos, incluyendo trabajo de nuestro laboratorio y se piensa que las moléculas no básicas se transforman relativamente rápido en especies básicas, éstas con menores reactividades [2, 37, 18, 55, 75].

Existe un consenso en la literatura que asegura que la eliminación del nitrógeno de la piperidina es más difícil que la eliminación del azufre en el tiofeno, de ahí que la HDN requiera de mayores temperaturas y presiones parciales de hidrógeno. La velocidad de hidrogenación en compuestos nitrogenados es un factor muy importante en la HDN. Schulz y col [58] encontraron que la reactividad para hidrogenación de algunos compuestos nitrogenados desciende según el orden:

quinolina>piridina>indol>pirrol

Además estos autores encontraron que la hidrogenación de los heteroanillos es más rápida que la hidrogenación de sus contrapartes aromáticos.

Aunque no existen estudios formales sobre la cinética del CZ algunas ideas se pueden considerar con base en resultados obtenidos para moléculas tales como la quinolina y el indol.

Ho [55] encontró en la de HDN de quinolina que esta reacción procede por dos vías directas: una en la que se hidrogena el heterociclo para producir 1,2,3,4 tetrahidroquinolina (14THQ) y otra en la que se hidrogena el anillo bencénico para producir 5,6,7,8 tetrahidroquinolina (58THQ). La velocidad de reacción de producción de 14THQ es más rápida que la de 58THQ. Este resultado es esperado ya que la piridina se hidrogena más rápido que el benceno. Aunque la hidrogenación del anillo bencénico en la quinolina presenta ventajas termodinámicas, la HID del heteroanillo se da más fácilmente por situaciones puramente cinéticas. Las hidrogenólisis del enlace C-N en la quinolina requiere de la hidrogenación del anillo bencénico y del heteroanillo. Satterfield y Yang [59] desarrollaron una expresión de tipo Langmuir-Hinshelwood (ecuación 3.4) para HDN de quinolina, considerando que la reacción se realizaba en un solo sitio. Ellos encontraron que la velocidad de hidrogenación es

mucho más rápida que la hidrogenólisis. En HDN de acridina la velocidad de HID y de hidrogenólisis son de valor similar [60].

$$r_{ij} = \frac{k_{ij} K_i C_i}{K_{AA} C_{AA} + K_{SA} C_{SA} + K_A C_A}$$

Ecuación 3.4. Velocidad de reacción de HDN de quinolina [59]
AA= amonia, SA= decahidroquinolina y A= aminas aromáticas.

Algunas otras expresiones que consideran dos tipos de sitios se han desarrollado para representar la velocidad de reacción de HDN de quinolina [60,61,62].

Como se discutió antes, el equilibrio de la HID es muy importante en la HDN así que la presión parcial del hidrógeno es una parámetro importante; Ho [55] encontró que al incrementar la presión de hidrógeno se incrementa la velocidad global de HDN de Quinolina. Particularmente, la HID se ve directamente incrementada y la hidrogenólisis parece ser independiente de la presión de hidrógeno. Ho [60] en otro trabajo encontró que un incremento en la presión de hidrógeno no afecta la velocidad global de la HDN de la 2,4-dimetilpiridina y la causa puede ser que el paso limitante en esta reacción sea la hidrogenólisis y no la hidrogenación. Los grupos metilo sustituidos en la quinolina parecen no cambiar en gran medida la cinética, como lo demostró Bhinde [18] en reacciones de HDN de quinolinas alquil-sustituidas, cuyos resultados se presentan en la tabla 3.2.

Por otro lado Ramachandran y Massoth [63] encontraron que los grupos alquilo sustituidos en la quinolina si afectan su reactividad. Estos autores expresan que los grupos metilos sustituidos en la vecindad del átomo de nitrógeno diminuyen la velocidad de HDN. También Cox y Berg [64] encontraron efectos similares a los antes mencionados; ellos consideran que los grupos metilo sustituidos en la posiciones 2 y 6 en la piridina diminuyen su reactividad, mientras que en otras posiciones incrementan dicha propiedad. A pesar de estos resultados existen algunas contradicciones entre diferentes autores, es por eso que el efecto de los radicales alquilo sustituidos no es claro.

Tabla 3.2. Velocidad de reacción global de HDN de alquil-quinolinas. [19]

Compuesto	Const. de pseudo primer orden en [L/(g cat s)]
Quinolina	3.81×10^{-5}
2,6-dimetilquinolina	3.00×10^{-5}
2,8-dimetilquinolina	3.00×10^{-5}
2,7-dimetilquinolina	2.00×10^{-5}

El efecto del H_2S ha sido estudiado por Ho [55] encontrando que al aumentar la concentración de H_2S en la corriente se incrementa la velocidad de hidrogenólisis y entonces el paso limitante es la HID. Además observó que el efecto se interrumpe una vez que se detiene la alimentación de H_2S a la corriente, es decir, el efecto es reversible.

El indol es el compuesto no básico mas estudiado, Olive y col [65] definieron un red reaccional para la de HDN de indol. Los productos nitrogenados del indol son la indolina y la ortoetilanilina; los productos desnitrogenados son el etilbenceno, etilciclohexano y etilciclohexeno. La velocidad de hidrogenólisis mayor se da hasta que el anillo aromático y el heterociclo están totalmente hidrogenados. Sin embargo, con base en el trabajo de Olive y col [65] se sabe que a temperaturas mayores de 300 °C existe una rápida aparición de indolina luego de ortoetilanilina y al final de etilbenceno y etilciclohexano, es decir la primera ruptura del enlace C-N hacia el heteroanillo es más rápida que la hidrogenación del anillo bencénico. Los efectos de la presión de H_2 y la concentración de H_2S en la HDN de indol son similares al efecto obtenido en la quinolina, es decir, el primero incrementa la producción de hidrogenados y el segundo aumenta la producción de compuestos desnitrogenados [67]. Odebunmi y Ollis [66] han determinado que el paso limitante en esta reacción es la hidrogenolisis y no la HID aunque otros autores piensan que el paso limitante es la hidrogenacíon por el que se produce ortoetilanilina. Se ha encontrado que la velocidad de reacción global para la HDN de Indol se puede modelar con una ecuación de pseudoprimer orden [2].

Como no existe una expresión cinética sobre la HDN de CZ es importante hacer mención de las relaciones encontradas entre CZ y otros compuestos nitrogenados.

En 1979 Stern [68] calculó velocidades de reacción de HDN de pirrol, indol y carbazol y concluyó que las velocidades descienden según el orden :

pirrol > indol> carbazol

La anterior relación sólo incluye hidrogenación de los productos y no su desnitrogenación.

Mathur y col [69] encontaron valores para la constantes de velocidad de reacción de pseudoprimer orden y se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Constantes de velocidad de reacción para reacciones de HDN de varios compuestos[69]

Compuesto	Const. de pseudo primer orden [L/(g cat s)]
Quinolina	9.39×10^{-4}
Acridina	6.56×10^{-4}
Benzo(c)acridina	4.03×10^{-4}
Dibenzo[c,h]acridina	1.41×10^{-3}

Ho [55] en su trabajo también concluye que la velocidad de reacción en compuestos tales como los carbazoles puede depender en gran medida de la HID, ya que estos necesitan hidrogenar sus dos anillos aromáticos para proceder a la hidrogenólisis. Con estas conclusiones sugieren que el paso limitante en la reacción de CZ debe ser la hidrogenación y no la hidrogenólisis.

Frost y Jensen [70] realizaron análisis de reacciones de HDN de compuestos básicos en competencia con no-básicos y sugieren que la HID es más importante en la HDN de compuestos no-básicos. En general, las velocidades de reacción de compuestos básicos y no básicos es comparable ya que se cree que los compuestos no-básicos reaccionan rápidamente para formar compuestos básicos, como se mencionó antes.

Estudios experimentales con compuestos nitrogenados con heterociclos de cinco miembros tales como el indol o el carbazol se ven limitados debido a la baja solubilidad de los mismos [35,40]. El problema fue observado primeramente por Nagai y Kabe [35], encontrando que sus resultados tenían cierta validez pero que no se consideró el efecto de la baja disolución. La baja disolución puede afectar primordialmente en dos aspectos: a) si el compuestos no es totalmente soluble en el

solvente a las condiciones de reacción entonces las velocidades observadas son en realidad una combinación de los fenómenos de transporte de masa y de las velocidades de reacción; b) si el compuesto es soluble en el solvente a las condiciones de reacción, pero insoluble a las condiciones de muestreo, entonces las concentraciones determinadas en la muestra no son las que en realidad se tienen en la reacción y por lo tanto la interpretación de los resultados puede ser incorrecta.

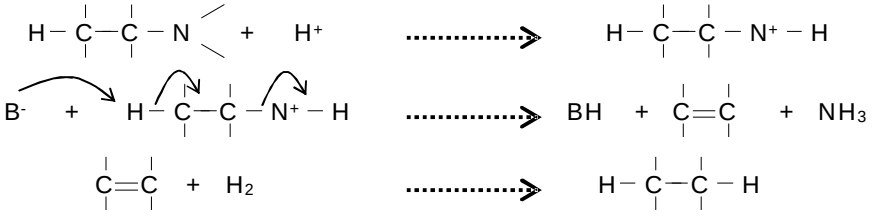
Otros autores cambiaron al solvente en la reacción de tal manera que se resolvieran los problemas antes mencionados [25,26], pero en este caso no se tomó en cuenta el efecto del solvente que al igual que el caso anterior impide observar de manera adecuada la cinética y reactividad del compuesto estudiado.

Mecanismo de reacción. La forma en que el átomo de nitrógeno interactúa con el sitio catalítico es importante en el mecanismo en reacción. La idea clásica supone que la adsorción del compuesto es perpendicular al sitio de adsorción por intermedio del par de electrones del átomo de nitrógeno. No obstante, otros autores ya han propuesto otra forma de adsorción, de tal forma que Moreau y Geneste [72] sugieren que la hidrogenación del anillo aromático se realiza vía adsorción plana a través de los electrones π, y que el rompimiento del enlace C-N se produce a través de la adsorción perpendicular a través del átomo de nitrógeno. El mecanismo de hidrogenación de los anillos se puede explicar también mediante una analogía al mecanismo propuesto por Kwart [22] para la HDS de tiofeno. La adsorción se supone que se realiza por medio de electrones π y formación de complejos. El primer paso de la reacción es deslocalizar parte de los electrones del anillo, que se puede ver como una reacción de sustitución electrofílica aromática con el sitio catalítico tratado como un electrófilo. La adición de hidrógeno desde los grupos SH circundantes vía la formación de complejos intermediarios σ completan la hidrogenación [55]. El paso final de la HDN es la ruptura del enlace C-N. Bhinde [18] también cree que la adsorción de la molécula nitrogenada es a través de los electrones π de anillo aromático; basado en experimentos realizados con dimetilquinolina (tabla 3.2) concluye que la adsorción por medio del átomo de nitrógeno es improbable. A pesar de que la hipótesis de que la adsorción de los compuestos nitrogenados es a través de los electrones de la nube

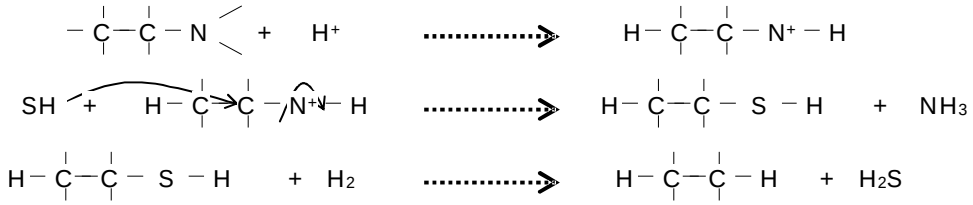
aromática tiene una fuerte base, no considera de manera adecuada el hecho de que la mayoría de los compuestos nitrogenados necesitan hidrogenar totalmente los anillos aromáticos, para luego romper sus enlaces C-N; así que, cuando el rompimiento sucede, ya no se tiene la nube electrónica necesaria para el tipo de adsorción mencionado.

La forma en que el enlace C-N es roto es importante para el entendimiento del mecanismos de la HDN. Perot [53] considera que el rompimiento del enlace C-N se puede realizar por medio de dos tipos de reacciones :

1. Eliminación de Hofmann (E_2)



2. Sustitución nucleofílica o desplazamiento (S_N)

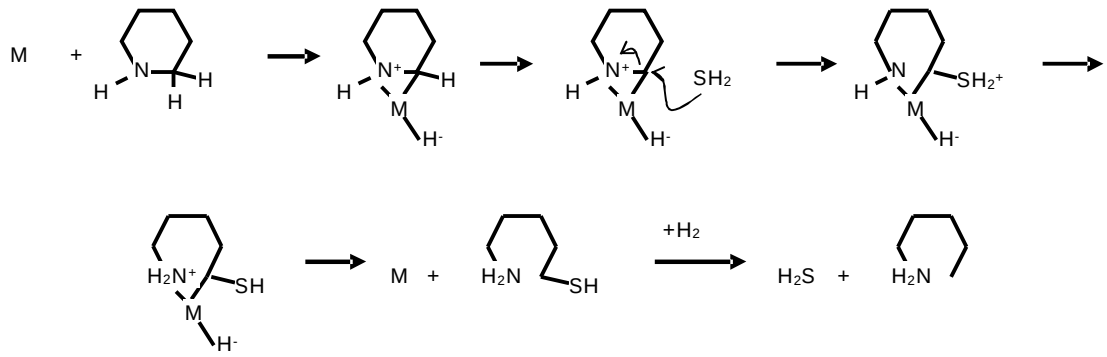


La principal diferencia entre los dos mecanismos es que el S_N requiere que el átomo de carbono α con respecto al átomo de nitrógeno se encuentre en hibridación sp^3, mientras que en el mecanismo E_2 se requiere que los carbonos α y β se encuentre en dicha hibridación. Sin embargo ninguna de estas reacciones considera la probabilidad del ataque del metal (molibdeno por ejemplo) al enlace doble C–C, además este tipo de reacciones involucran la necesidad de una base, es decir, que las propiedades ácido-base del catalizador deben jugar un papel muy importante; aunque todavía no existen evidencias experimentales que ayuden a entender claramente este efecto.

Para el caso de la HDN de quinolina no se podría hacer diferenciación entre los dos mecanismos propuestos (E_2 o S_{N2}), por que en ambos casos se requiere que se

hidrogene el anillo bencénico, o sea el propilciclohexano sería un producto de ambos mecanismos. Sin embargo, en HDN de isoquinolina la distribución de productos sería diferente partiendo de cada mecanismo. El principal producto de la HDN de isoquinolina es etiltolueno lo que puede interpretarse como que la reacción de rompimiento del enlace C–N se da preferentemente por el mecanismos de S_{N2} en vez de E_2 [53]. Sin embargo, la existencia de un carbono α unido a un grupo alquilo o fenilo puede traer como resultado que cualquiera de los dos mecanismos sean posibles. Portefaix y col [54] encontraron que el incremento en el número de hidrógenos en el carbono α, con respecto al átomo de nitrógeno, en moléculas tales como las pentilaminas o piperidinas incrementa la velocidad de formación de hidrocarbonos. La conclusión simple de esto es que el mecanismo de ruptura del enlace C-N es por β-eliminación.

La posibilidad de un ataque metálico ha sido considerado por Laine [71] quien propone un mecanismo de reacción para la ruptura del enlace C–N en la HDN de piperidina, como se puede observar en el esquema 3.12.



Esquema 3.12. Mecanismo de rompimiento del enlace C-N adaptado de [71]

Este mecanismo requiere de sitios metálicos en vez de ácidos y requiere de la formación de un metal alquilado. Este intermediario resulta de la extracción, por parte del sitio catalítico, de un hidrógeno del carbono α con respecto al átomo de nitrógeno. Después un ataque nucleofílico por parte del H_2S a este carbón abre el heteroanillo del complejo metálico por rompimiento del enlace C–N creando un carbón nueclófílo que se ve compensado por la presencia de hidrógeno.

El mecanismo antes descrito ayuda a entender algunos de los resultados obtenidos; pero no explica la formación de moléculas insaturadas, además el mecanismo requiere que le metal se encuentre en un estado de oxidación bajo, lo que nunca se ha observado hasta ahora.

El mecanismo de reacción de CZ se puede explicar basándose en los mecanismos antes descritos. Es importante considerar que la mayoría de los trabajos que tratan de explicar estos mecanismos emplean compuestos básicos, y que los compuestos como el CZ pueden requerir de un paso previo (de HID) que aquí no es considerado. Por otro lado el CZ presenta el comportamiento típico de los compuestos nitrogenados: requieren de hidrogenar primero los anillos aromáticos antes de romper el enlace C-N.

La red de reacción que se tiene para la HDN de CZ representa una base fuerte para la interpretación de los datos experimentales obtenidos hasta el momento. La expresiones cinéticas existentes para los diferentes compuestos nitrogenados no abarcan al CZ pero mediante las consideraciones pertinentes de cada caso se puede obtener información importante de dicho compuesto. En este caso, a diferencia de la HDS de DBT no se tienen discrepancias en torno a la cantidad de sitios de reacción, además aunque no se tiene un modelo del tipo de sitio necesario para reacción, si se tiene un conjunto de características necesarias para la misma de acuerdo a la química del compuesto; en este punto sí se le da énfasis a las características acido-base necesarias del sitio de reacción. La necesidad de proponer un mecanismo que puede aplicarse a más compuestos (básico y no-básicos) se hace más importante en este momento, además de que una conciliación entre los diferentes mecanismos propuestos podría traer la luz que permita despejar la incertidumbre del tema. El conocimiento del mecanismo de HDN puede aportar parámetros clave en el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan alcanzar las conversiones necesarias en la actualidad. Sin embargo la información disponible es de mucha ayuda para comprender el fenómeno que se describe adelante, que es el de la inhibición.

3.3 Efectos de competencia de compuestos nitrogenados en la HDS.

Actualmente se han hecho algunos estudios sobre el efecto que tiene la presencia de compuestos nitrogenados en reacciones de HDS, y se ha encontrado que, en general, dichos compuestos son fuertes inhibidores de la HDS y por lo tanto sus efectos son importantes.

Bhinde [18] en 1979 estudió los efectos inhibitorios de la quinolina en la HDS de DBT usando un catalizador de NiMo/γ-Al_2O_3, variando la concentración de quinolina (Q) de 0 a 2 % en peso. Los resultados que este autor obtuvo le permitieron proponer un mecanismo de reacción; donde divide la velocidad de reacción total en dos fases: temprana y avanzada (la avanzada se considera cuando sólo quedan compuestos nitrogenados tales como la o-propilanilina y el amoníaco), y estimó una constante de velocidad de reacción de pseudoprimer orden para cada fase de la reacción. Además encontró que la hidrogenación se inhibe más que la hidrogenólisis [2,35,43,44]. Aunque el modelo de Bhinde [18] fue una de las primeras aproximaciones al modelamiento cinético de la inhibición no considera la ahora conocida inhibición debida a la concentración de H_2S que se hace mayor a medida que se avanza en la desulfuración; en este caso las fases temprana y avanzada pueden estar determinadas también por la concentración de H_2S que aumenta.

$$r_{ij,total} = r_{ij,I} + r_{ij,II}$$

Ecuación 3.5 Velocidad de reacción global para HDS de DBT [18]

Lo [28] en 1981 usó los datos obtenidos por Bhinde [18] y propuso una ecuación cinética del tipo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para cada fase, considerando la existencia de dos tipos de sitios:

$$r_{ij,I} = \frac{r_{ij,I} C_i}{1 + K_{HC} C_{HC} + K_S C_S + K_{Q,I} C_Q + K_{A,I} C_A}$$

Ecuación 3.6 Velocidad de reacción en el sitio I mas activo en Hidrogenólisis y más fácil de envenenar [28]

$$r_{ij,I} = \frac{r_{ij,I} C_i}{1 + K_{HC} C_{HC} + K_S C_S + K_{Q,I} C_Q + K_{A,I} C_A}$$

Ecuación 3.7 Velocidad de reacción en el sitio II menos activo en Hidrogenólisis y más dificil de envenenar [28]

Para simplificar este modelo se propuso que los parámetros de inhibición de los hidrocarburos (HC) y del H_2S (S) fueran equivalentes en ambos tipos de sitios, lo cual reduce el número de parámetros a ser estimados. Además, la suposición de dos tipos de sitios fue justificada con la buena aproximación a los datos experimentales. En este caso la idea de dos tipos de sitios logra aproximar los datos experimentales pero no considera la aproximación con un modelo de un tipo de sitio, además el eliminar el efecto del H_2S puede ser aventurado, ya que su concentración puede inhibir más una vía de reacción que otra, como se ha reportado hasta ahora. Así que lo observado por Lo [28] no es necesariamente una condición de la existencia de dos tipos de sitios.

Nagai y Kabe [35] en 1983 realizaron experimentos de HDS de DBT en presencia de acridina, CZ, fenotiacina, diciclohexilamina y fenantreno en un catalizador de 12.5 % en peso de Mo/Al_2O_3. Ellos encontraron que la adición de compuestos nitrogenados a la HDS de DBT inhibe la producción de CHB pero por el contrario incrementa la producción de BF, es decir, se inhibe la vía de HID y se aumenta la vía de DSD, además la inhibición de la vía de HID no se puede relacionar con la HID de BF. Aunque la producción de BF se ve incrementada no existe una evidencia real de que se deba a una promoción del compuesto nitrogenado hacia la DSD. Estos autores desarrollan una expresión cinética de tipo L-H considerando dos tipos de sitios: uno para la vía de HID y otro para la vía de DSD, como se puede observar en las ecuaciones 3.8 y 3.9.

$$r_{BF} = \frac{k K_{DBT} K_H P_{DBT} P_H}{\left(1 + K_{HHDBT} P_{HHDBT} + K_{DBT} P_{DBT} + K_H P_H\right)^2}$$

Ecución 3.8 Velocidad de producción de BF en el sitio de DSD [35]

$$r_{CHB} = \frac{k K_{HHDBT} K_H P_{HHDBT} P_H}{\left(1 + K_{HHDBT} P_{HHDBT} + K_{DBT} P_{DBT} + K_H P_H\right)^2}$$

Ecución 3.9 Velocidad de producción de BF en el sitio de DSD [35]

Nagai y Kabe [35] consideran que los compuestos nitrogenados se adsorben principalmente en los sitios de HID y por eso no afectan la DSD. Una expresión similar a la ecuación 3.8 puede desarrollarse para la velocidad de producción de THDBT, además si se considera que el compuesto inhibidor se adsorbe más fuertemente que el resto de los compuestos que compiten con el THDBT. La ecuación dicha se puede represertar en la ecuación 3.10.

$$r_{BF} = \frac{kK_{DBT}K_H P_{DBT} P_H}{1 + K_{A_i} P_{A_i}}$$

Ecuación 3.10 Velocidad de producción de THDBT con A_i como inhibidor [35]

Mediante el uso de la ecuación 3.10 calculó K_{Ai} para acridina, carbazol, fenotiacina, diciclohexilamina, y fenantreno reportándose valores de 690, 650, 62, 41 y 10 respectivamente. Nagai y Kabe [35] no encontraron correlación entre los parámetros de adsorción y la basicidad (Pk_A) en solución acuosa, tal vez por que el valor de Pk_A no expresa la basicidad intrínseca del compuesto, o por que la propiedad medida en este caso no es la que tiene influencia directa en el momento de la reacción (los compuestos nitrogenados cambian de basicidad en la reacción). Por otro lado, el modelo de Nagai y Kabe [35] no considera la existencia de compuestos intermedios adsorbidos, los cuales ya se han considerado en la actualidad en otros modelos.

Gutberlet y Bertolacini [30] usando $CoMo/Al_2O_3$ en HDS de nafta, en presencia de diferentes piridinas alquilsustituidas, encontraron que la inhibición se puede representar con una ecuación de velocidad de tipo Langmuir–Hinshelwood considerando que todos los nitrocompuestos reaccionan de la misma manera. La forma en que inhiben los diversos nitrocompuestos sugiere que la adsorción se realiza por medio del átomo de nitrógeno (aquí no se hace distinción entre sitio de HID y de DSD). Los grupos metilo sustuidos en la posición α bloquean la molécula y por lo tanto disminuyen la inhibición; se piensa que el bloqueo impide la coordinación con un ácido de Lewis pero no la reacción con ácidos de Brönsted. Sin embargo, también encontraron que el 2,5 dimetilpirrol (bloqueado) también inhibe considerablemente; esto se puede explicar si se considera que por un lado el heteroanillo no conserva la

aromaticidad, o sea, la distribución de electrones es diferente; y por otro, la muy posible polimerización del compuesto elimina el bloqueo. Gutberlet y Bertolacini [30] concluyen que la inhibición depende del tipo y estructura de los compuestos nitrogenados. La suposición de que todos los compuestos nitrogenados reaccionan de la misma manera es un tanto aventurada ya que en otros trabajos se ha encontrado que éstos inhiben de manera diferente de acuerdo a las características de los intermediarios formados.

Nagai y Aiba [44] encuentran que la intensidad de la inhibición de nitrocompuestos a la HDS de DBT disminuye de la siguiente manera:

Acridina(200)*>quinolina(131)*>piridina(107)*>piperidina(85)*>ciclohexilamina(77)*>
γ-picolina(63)*>diciclohexilamina(45)*>anilina(19)*

*Es el valor de la basicidad en fase gas (K_N)para cada compuesto.

Al igual que en su trabajo anterior [35], Estos autores suponen la existencia de dos tipos de sitios y creen que la adsorción de compuesto nitrogenado es solamente en el sitio de HID. También consideran que el valor de Pk_A no correlaciona bien la inhibición. Por otro lado, K_N es una propiedad que sí puede correlacionar adecuadamente los resultados obtenidos. En la tabla 3.4 se pueden observar algunos valores para compuestos nitrogenados en términos de energía libre para transferencia protónica desde el ión NH_4^+

Tabla 3.4 ΔG para transferencia de H^+ en NB + $NH_4^+ \rightarrow$ NBH + NH_3 [55]

Compuesto	ΔG[kcal/mol]
Pirrol	4.6
Pirrolidina	15.0
Piridina	15.8
Piperidina	16.0
Quinolina	21.4
Acridina	26.8
Anilina	6.5
n-butilamina	13.7
n-pentilamina	14.0

En esta tabla se puede observar que los compuestos que presentan mayor inhibición tienen valores altos de ΔG, además los compuestos saturados presentan valores mayores que sus contrapartes insaturados. Para concluir su trabajo Nagai y

Aiba [44] manifiestan que si K_N se calcula mediante el equilibrio para transferencia de protones luego entonces la adsorción de los compuestos nitrogenados se realiza en sitios de acidez Brönsted (OH o SH adyacente a la vacante aniónica), además la inhibición puede estar relacionada con acidez en la superficie del soporte. En caso de estos autores la medición de una propiedad (K_N) para cada compuesto nitrogenado dio una predicción más o menos adecuada para sus resultados en las reacciones de inhibición. No obstante, esta propiedad sólo manifiesta una característica muy propia del compuesto, pero en reacción se deben tomar en cuenta también las propiedades del catalizador utilizado, ya que éste puede determinar en gran medida tanto la selectividad como la actividad de la reacción. En este caso si se observa solamente la inhibición de la vía de HID se puede estar pensando en la existencia de dos tipos de sitios, pero esto no es evidencia suficiente.

La Vopa y Satterfield [31] en 1988 presentaron los resultados de sus experimentos de HDS de tiofeno en presencia de diferentes piridinas substituidas con un catalizador de Ni-Mo/ Al_2O_3. Estos autores encontraron que la intensidad de adsorción de los nitrocompuestos disminuye según:

quinolina>piridina>anilina>amoniaco

Además piensan que la inhibición depende de la basicidad (afinidad protónica) y del bloqueo estérico del compuesto. La afinidad protónica (P_A) se puede correlacionar fácilmente con K_N en escala logarítmica, además la entalpía de adsorción es proporcional a P_A. La Vopa y Satterfield [31] encuentran que la inhibición de HDS de tiofeno y de HDO de dibenzofurano por amoniaco tienen características similares y se obtienen constantes de adsorción también similares. Lo anterior hace pensar que la inhibición por compuestos nitrogenados en HDO y HDS es del mismo tipo (en el mismo tipo de sitios, tal vez sitios de HID) así que algunas de las constantes de adsorción calculadas pueden aplicarse más generalmente, sólo se debe considerar que la reacción es de cinética simple y que se da en un solo tipo de sitio. Estos autores creen que si existe relación entre las constantes de adsorción y P_A entonces la reacción se debe realizar en sitios de acidez Brönsted, aunque la reacción con sitios de acidez Lewis no se descarta. La inhibición de HDS de tiofeno puede representarse con una expresión de tipo Langmuir–Hinshelwood considerando un solo tipo de sitio ya que no se puede

hacer distinción entre sitios de HID y de DSD. La idea de dos tipos de sitios en casos como éste tomó mayor valor, pero sigue siendo poca evidencia de la existencia de dos tipos de sitios, la acidez de catalizador puede estar jugando un papel más importante del que se le había dado en este momento. La Vopa y Satterfield [31] también calcularon algunas constantes de adsorción para varios nitrocompuestos; sus resultados se presentan en la tabla 3.7

Tabla 3.7. Parámetros de adsorción a 350 °C de diveroso nitrocompuestos [31]

Compuesto	K_{ads} [atm^{-1}]
Amoniaco	65
Anilina	95
2 etilanilina	100
2,6 dimetilpiridina	110
1 metilpiridina	260
Piridina	430
1,2,3,4 tetrahidroquinolina	465
Carbazol	510
Piperidina	590
4 metilpiridina	690
Quinolina	990
5,6,7,8 tetrahidroquinolina	2000
Decahidroquinolina	2000

Como uno de sus objetivos era demostrar las diferencias entre tipos de sitios Dhanpani y col [45] realizaron reacciones de HID de cumeno en presencia de tiofeno en un catalizador de Mo_2C . Estos autores encontraron que el tiofeno puede desactivar la reacción de HID de cumeno y supusieron que el sitio de reacción se modifica hacia un carbosulfuro. Esto los hizo pensar que los sitios de HID y de desulfuración son diferentes y que el sitio sulfurado no interviene en la HID.

Miciukiewicz [34] reportó que la inhibición por compuestos con obstaculización estérica es débil para la HDS de tiofeno a baja presión (1 atmósfera), si la obstaculización estérica se relaciona con sus efectos inhibitorios se puede pensar que la adsorción se realiza por medio de los electrones sp^2 del átomo de nitrógeno; supuesto que viene en contra de la propuesta de Mathur [32], quien proponía que la

adsorción se daba a través de los electrones π. Sin embargo, Kwart y col [33] encuentran que 2,6 dimetilpiridina se hidrogena fácilmente a altas temperaturas, así que bajo estas condiciones la 2,6 dimetilpiridina representa un fuerte inhibidor de la HDS porque los electrones Sp^3 no apareados no están bloqueados y es por donde se adsorbe la molécula.

Shin y col [73] encontraron en sus experimentos con aceites cíclicos medios que la mayoría de los compuestos nitrogenados presentes son indoles y carbazoles. La reactividad e los carbazoles disminuye según el orden:

Carbazol>1 metilcarbazol>1,8 dimetilcarbazol

Además estos autores encontraron que la inhibición de los compuestos nitrogenados puede deberse también a una desactivación del catalizador, o sea, que el sitio de hidrogenación puede ser irreversiblemente desactivado. Los anterior se puede deber que algunos nitrocompuestos básicos son irreversiblemente adsorbidos en dichos sitios como ya se ha encontrado antes.

Zeuthen y col [74] encontraron que la inhibición por los intermediarios (tales como la indolina o la ortoetilanilina, en la HDN de indol) de compuestos nitrogenados puede ser más importante que la de los compuestos mismos (aunque este no fue el caso de las anilinas). Además, encontraron que los carbazoles inhiben sólo ligeramente la HDS de la alimentación, y en menor medida aún, carbazoles alquilsustituidos en los carbonos adyacentes al átomo de nitrógeno. Los carbazoles alquilsustituidos en la posiciones 1 y 8 son compuestos con muy baja reactividad, talvez por el bloqueo y por lo tanto son los que menos inhiben. No obstante, este resultado no puede predecirse con la literatura existente ya que en el caso de los DBT's la posición 8 no representa un bloqueo estérico. En conclusión, estos autores encuentran que la inhibición de la HDS se da principalmente por compuestos básicos (generados por los indoles) y que los carbazoles prácticamente no inhiben la reacción y más aún cuando se encuentran de manera individual.

Altamirano [37] en sus experimentos de HDS de DBT en presencia de indol, encontró que la mayor inhibición es debida a los productos de HDN, es decir, que la inhibición en este caso disminuye según el orden:

ortoetilanilina > indolina > Indol.

De esta manera se puede observar que a pesar de que el indol es un compuesto no-básico presenta una inhibición tan alta como un básico; luego entonces, los compuestos no-básicos como el indol reaccionan para dar compuestos alta mente básicos como la ortoetilanilina que inhiben fuertemente la HDS. El autor distingue entre sitios de hidrogenación y sitios de hidrogenólisis, proponiendo que el indol se absorbe sobre los sitios de hidrogenación principalmente y la ortoetilanilina sobre un sitio de hidrogenólisis (considerado un sitio de acidez Lewis). El autor tambien encuentra que al modificar la concentración inicial en la HDN de indol la distribución de productos se modifica, los que puede interpretarse como que la adsorción de compuestos nitrogenados no llega al equilibrio así que pueden existir intermediario adsorbidos irreversiblemente y ser estos los que muy probablemente estén provocando la inhibición. Sin embargo, al tratarse la red de la HDN de indol se puede observar que se trata de un red con reacciones sucesivas y paralelas, luego entonces la diferente distribución de productos puede explicarse si consideramos que la velocidad de reacción de los compuestos intermediarios también se ve modificada por la concentración de los mismos, además se pueden tener problemas de transferencia de masa de los intermediarios, principalmente a bajas concentraciones.

Laredo [75] realizó diversos experimentos de HDS de DBT en presencia de quinolina, indol , carbazol y una mezcla de los tres compuestos. La autora encontró que la fuerza de la inhibición desciende según el orden:

Mezcla > indol>quinolina>carbazol

También encontró que la inhibición se puede representar con una ecuación de tipo Langmuir–Hinshelwood:

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

Ecuación 3.11.Modelo de inhibición de compuestos nitrogenados en HDS de DBT [75]

Donde: K_N^n = constante de adsorción de compuesto nitrogenado inhibidor elevado a la n potencia

C_N^n = Concentración de compuesto nitrogenado inhibidor elevado a la n potencia

Además, Laredo [75] considera que la inhibición se relaciona con las características básicas del compuesto nitrogenado y con la fuerza con que se adsorben sobre la superficie que es de tal intensidad que monopolizan su uso. De los compuestos individuales, el indol es el que presenta la mayor inhibición, se piensa que es debida a la formación del ión indolato, compuesto básico que se adsorbe fuertemente en los sitios ácidos.

Koltai y col [85] estudiaron la inhibición de diferentes compuestos aromáticos (incluyendo compuestos nitrogenados) en la reacción de HDS de 46DMDBT. Estos autores encontraron que la intensidad de la inhibición se comporta seg´n la relación:

Acridina>carbazol>floureno>fenantreno

Koltai y col [85] modelaron la inhibición mediante una ecuación de tipo Langmir-Hinshelwood mediante la que se obtienen las relaciones de K_B/K_A, donde K_B representa la constante de adsorción del compuesto inhibidor y K_A representa la constante de adsorción del 46DMDBT. Esta relación, para el caso donde el CZ actúa como inhibidor, tienen un valor de 10.01. La ecuación que utilizaron será presentada más adelante, ya que ésta ecuación es aplicada en los datos obtenidos en este estudio.

La diversidad en relación a los experimentos reportados sobre la inhibición de compuestos nitrogenados en HDS es amplia. Todavía no se tienen conclusiones concretas en el tema, pero en el material disponible se puede destacar principalmente que los compuestos nitrogenados inhiben de manera más importante las reacciones de hidrogenación aún a bajas concentraciones. El modelamiento en casi todos los casos se ha hecho satisfactoriamente mediante las consideraciones de Langmuir–Hinshelwood , auque todavía puede ser área de investigación, más aún cuando se tiene la sospecha de que los inhibidores son compuestos intermediarios adsorbidos, que implica que los equilibrios de adsorción–desorción no se cumplen. La existencia de dos tipos de sitios, uno para HID y otro para desulfuración (o desnitrogenación), parece ser la explicación más simple a los resultados encontrados en inhibición, pero todavía no se tienen un reporte contundente que permita llegar a una conclusión clara al respecto. Para el caso específico de la inhibición por CZ los resultados parecer ser claros, pero como lo mencionan los mismos autores, los resultados se ven todavía afectados por la

solubilidad del mismo o por algún efecto asociado al solvente, además, no podemos perder de vista que de todos los compuestos nitrogenados, el CZ es de los que menos inhiben la HDS.

Los resultados experimentales de reacciones con mezcla de compuestos modelo (compuestos sulfurados y compuestos nitrogenados) puede ayudar a eliminar la incertidumbre que se tienen en torno a la cantidad y tipo de sitios de reacción y además, puede definir un mecanismo de reacción más general en reacciones de HDS estos aportes se encontrarán limitados en la medida que entendamos la inhibición de los compuestos nitrogenados.

3.4 Desarrollo de Nuevos Catalizadores

Debido a que uno de los objetivos de este trabajo es explorar las propiedades catalíticas en la reacción de HDS de DBT se revisó la bibliografía más destacada respecto a las investigaciones sobre nuevos catalizadores en esa reacción. Las publicaciones disponibles después de treinta años de investigación sobre catalizadores alternos a los comerciales de CoMo y NiMo depositado en γ-Al_2O_3, es muy vasta y abarca aspectos que van desde los estudios de soportes diversos (óxidos mixtos, zeolitas, carbón y otros materiales mesoporosos) y sus métodos de síntesis, hasta la búsqueda de fases activas mono, bi, y multimetálicas tales como los sulfuros de metales preciosos y nitruros o carburos de metales de transición. De tal suerte que aquí se presenta un análisis sucinto que permitirá ubicar los resultados obtenidos en este trabajo.

Sugioka y col [9] realizaron experimentos en catalizadores de metales nobles soportados en silicatos mesoporosos (FSM-16) en la HDS de tiofeno. Encontraron que catalizadores de Pt/FSM-16, Pd/FSM-16 y Rh/FSM-16 (5 % en peso de metal) tienen mayor actividad que el catalizador de $CoMo/Al_2O_3$ pero los dos últimos tienen una desactivación muy rápida (<1 h), El catalizador de Pt/FSM-16. presenta una ligera disminución en su actividad cuando se presulfura, por eso se utiliza sin dicho tratamiento, y se observa una gran capacidad de hidrogenación y baja en hidrocracking. En este estudio se determina que a temperaturas > 320 ºC la conversión lograda por el catalizador Pt/FSM-16 es superior a la conversión lograda

por el catalizador comercial, además se hicieron pruebas sobre la sensibilidad del catalizador al envenenamiento por azufre y por amonio, encontraron que tiene una gran resistencia a ambos compuestos, contrario a lo que encontraron otros autores [11]. Estos autores encontraron que el Pt se dispersa con partículas relativamente grandes y con menor dispersión que los catalizadores de Rh/FSM-16 y Pd/FSM-16 pero con mayor actividad. Según Sugioka y col [9] el sitio ácido del soporte actúa como sitio de activación de tiofeno y que las partículas de Pt logran que el hidrógeno se active y así reaccionen, Además llegaron a la conclusión de que el hidrógeno se encuentra vertido (efecto spillover) sobre toda la superficie del catalizador debido a que es activado por medio del Pt. En este caso los autores hacen poco caso del acidez aportada por los silicatos que utilizaron, la resistencia al azufre y al amonio puede deberse también a las propiedades de soporte y no del metal, además el efecto spillover se sustenta si tener evidencia contundente. Por otro lado la molécula modelo utilizada (tiofeno) no tienen los mismos problemas de actividad que presenta el DBT por ejemplo.

Quian y col [10] investigaron catalizadores de Pt y Pd (2 a 13 % en peso de metal)soportados en alúmina en la HDS de DBT. Ellos encontraron que catalizadores de PtPd/alúmina presentan mayor actividad que el comercial CoMo. En general para la HDS de DBT la actividad sigue la siguiente relación CoMo≈Pt-Pd≥Pt>Pd [9,11]. Para HID la actividad sigue esta relación Pt-Pd≥ Pd > Pt> CoMo y no se observaron efectos sinergéticos entre el Pt y el Pd. Se encontró que la cantidad de azufre lábil no depende de la temperatura pero si del soporte, además se demostró que el azufre lábil no participa en la desulfuración ni en la hidrogenación, contrario a lo que pasa en los catalizadores de Mo [48,50], lo que sugiere que las reacciones mencionadas se dan de manera diferente en un catalizador y otro. En el desarrollo de estos catalizadores, no se esta considerando el efecto del soporte, que aunque en este caso es el mismo, no se está tomando en cuenta la interacciones entre metal y soporte asociadas al Pt o al Mo, por ejemplo, además las características ácidas del soporte si se pueden estar modificando de un catalizador a otro.

Un avance muy importante lograron Fujikawa y col [6,7], al desarrollar un catalizador de una actividad superior al catalizador comercial. Ellos encontraron que el fósforo (P) promueve la HDS y que las zeolitas podrían eliminar el bloqueo estérico

en moléculas como el 46DMDBT, dado que su contenido ácido promueve la isomerización, pero sin olvidar que el exceso de acidez también promueven el cracking que resultan en deposición de coque y por lo tanto desactivación. Con base en estos conocimientos Fujikawa y col [6,7] buscaron la combinación más adecuada de la distintas cualidades hasta obtener el catalizador CoMoP/ Al_2O_3-Zeolita HY (C-603A). Estos autores explican los efectos del P como un aumento en la dispersión del CoMo. Es bien conocido que para realizar una HDS profunda se deben desulfurar compuestos tales como el 46DMDBT o 4MDBT que son difíciles de desulfurar por los efectos de bloqueo estérico pero si la zeolita provoca la migración de los grupos alquilo entonces los efectos estéricos disminuyen y la HDS aumenta, como lo demostraron Fujikawa y col [6,7]. Por lo tanto concluyen que el catalizador C-603A es un catalizador de mayor actividad que el comercial debido a los efectos combinados del P y de la zeolita que fueron agregados al catalizador comercial. El catalizador descubierto sin duda es mejor que el comercial, pero la idea de que el P solo este provocando mejor dispersión en el soporte no parece ser el único efecto provocado por este elemento. El P bien podría estar modificando las características de las fases sulfuradas de los metales y no solo su dispersión. Por otro lado si se tiene acidez para producir isomerización, lo más probable es que también se tenga deposición de coque.

Estudios sobre zeolitas también fueron realizados por Takema Wada y col [13] en reacciones de hidrodesintegración. Takema Wada y col [13] encontraron que un catalizador de PdNi/zeolita tipo Y tiene buena actividad en el hidrodesintegración , además de propiedades hidrogenantes, que se traducen por un lado en alta deposición de coque en el catalizador y por otro en un catalizador objeto de estudio para la HDS, como lo demostró mediante la HDS del DBT, obteniendo como productos compuestos desulfurados e hidrocarburos dos, tres y cuatro carbonos.

Navarro y col [12] utilizaron al platino (0.95 % en peso de metal) y al iridio (1 % en peso de metal) como catalizadores soportados en zeolita HY o en sílica-alúmina amorfa (ASA), preparados por el método de impregnación incipiente, para la HDS de DBT y de diesel. Estos autores encontraron que la actividad de los catalizadores decrece según la siguiente relación Pt/HY >> Pt/ASA >> Ir/HY > Ir/ASA para la HDS

de DBT y Pt/HY >> Pt/ASA > Ir/HY > Ir/ASA para la HDS de diesel. En el trabajo de Navarro y col [12] se observa que el Pt y el Ir presentan propiedades cristalográficas similares, pero en actividad se encuentra que el catalizador con Pt es mejor que el catalizador con Ir lo que sugiere la presencia de efectos geométricos al acomodarse en el soporte. Los catalizadores soportados en HY presentan una velocidad de desactivación superior a la de los catalizadores soportados en ASA, y es debida a la gran acidez de la zeolita que aumenta la hidrogenación pero también la deposición de coque [13]. Por otro lado, al comparar la selectividad hacia la hidrogenación del Pt/ASA y del Pt/HY, el primero hidrogena más, de ahí que se puede decir que no solo la acidez determina la selectividad, también al comparar la actividad relativa (HYD/HDS) de los catalizadores soportados en ASA y en HY se observa una diferencia considerable entre Pt/ASA y el Ir/ASA lo que sugiere una diferencia en la cantidad de sitios activos (supone que la HYD y la HDS se realizan en sitios diferentes). Navarro y col [12] concluyen que la HY debe modificar la estructura atómica y electrónica o participar directamente en la reacción, que es lo más probable debido a su acidez, como lo demuestra la prueba hecha con HY sola. La comparación que aquí se ha hecho no to ma en cuenta las propiedades ácidas de cada sistema, es claro que el usar zeolita o ASA implica el uso de dos grados de acidez diferentes. La zeolita por lo general presenta mayor grado de acidez que la ASA que generalmente es anfotérica.

En otro trabajo Navarro y col [4] experimentaron con mezclas de metales nobles con Mo soportados en ASA y encontraron que la actividad en HDS sigue la siguiente relación:

Pt/ASA comercial >> PtMo/ASA ≈ NiMo/ASA ≈ RuMo/ASA > PdMo/ASA ≈ Mo/ASA ≈ ASA

Como se observa en la anterior relación los catalizadores monometálicos presentan mayor actividad que los bimetálicos, los autores piensan que es debido a que en su metodología utilizaron 16% en peso de Mo lo que muy probablemente reduce la interacción entre el promotor y el metal o entre el metal y el soporte, además de que se reduce el área superficial. La relación de acidez B/L (acidez Brönsted / acidez Lewis), poco dice de la actividad de los catalizadores. El catalizador de PdMo tiene baja actividad, pero una selectividad por la hidrogenación superior a los demás. En el

catalizador de NiMo se encontró que los iones de Ni tienen tendencia a reaccionar con el soporte provocando que permanezca en la parte inferior de la capa formada el Mo con la alúmina por eso pocos átomos de Ni quedan disponibles. De este último trabajo se puede concluir que la sensibilidad al azufre es solo uno de los factores que determinan la actividad del catalizador, y que la distribución y estructura del metal juega un papel importante en la actividad de la HDS, aunque las cantidades de metal introducidas no permiten del todo aclarar algunas situaciones. además la desactivación puede estar determinada más bien por las características del soporte.

El Pt también ha sido muy utilizado en reacción de hidrogenación. Fujikawa y col [85] encontraron que con un catalizador de Pt(0.5 %en peso) Pd(1% en peso) soportado en SiO_2-Al_2O_3 se producen resultados satisfactorios en la hidrogenación de un aceite cíclico ligero. Además, el catalizador también presentaba propiedades desulfurantes y buena estabilidad en el tiempo. Sin embargo, encontraron que este catalizador presenta sensibilidad a la concentración de H_2S, es decir, se envenena reversiblemente ante un aumento en la concentración de H_2S.

Un problema comúnmente encontrado en los catalizadores de Pt, como ya se ha mencionado antes, es su sensibilidad al envenenamiento por H_2S y a compuestos nitrogenados, aunque se le ha dado más énfasis al H_2S. Navarro y col [87] encontraron que un catalizador bimetálico es más resistente al envenenamiento (reversible según este autor) que un catalizador monometálico, específicamente el catalizador de PtPd es menos envenenado que s contra parte de solo Pt. La resistencia al envenenamiento del catalizador de PtPd se interpretó en términos de la deficiencia electrónica de las especies de Pt en las partíclas resltantes de PtPd.

Otra manera de solucionar la sensibilidad del platino ha sido el uso de soportes ácidos. Miller y col [88] encontraron que el uso de zeolita ácida aporta mayor resistencia al H_2S para el catalizador de PtPd. Estos atores piensan qe el envenenamiento se debe a la formación de enlaces Pt–S, simultáneamente se decrece la longitud del enlace Pt–Pd y existe pérdida de hidrógeno interfacial y un ligero cambio en la morfología de las partículas, en síntesis el envenenamiento del

catalizador se debe a la pérdida de sitios activos por bloqueo físico. Miller y col [88] consideran que la mayor resistencia del catalizador soportado en una zeolita ácida se debe a que la superficie cubierta por el azufre es menor que en un soporte básico. Sin embargo la gran acidez de una zeolita puede producir reacciones de craqueo y por consiguiente deposición de coque, además la solo formación de sulfuros de Pt no pede ser responsable total de su envenenamiento ya que en algunas reacciones se utiliza el Pt en estado sulfurado [9].

Una manera más para aportar resistencia a los catalizadores de Pt ha sido el aportar acidez al sistema mediante el uso diversos precursores de Pt. Reyes y col [89] encontraron que el utilizar ácido hexacloroplatínico como precursor de Pt aporta mayor acidez al catalizador que si se usara acetilacetonato de Pt. Se atribuye mayor acidez debido a la presencia de cloruros retenidos soporte. Sin embargo, el catalizador sintetizado por la vía orgánica tienen mayor resistencia al envenenamiento por H_2S.

Con los diferentes trabajos presentados sobre el envenenamiento de catalizadores de Pt, se puede observar que la solución al problema del envenenamiento de Pt se ha tratado de resolver aportando acidez al sistema catalítico. Sin embargo, el aportar una acidez desmedida al sistema puede causar problemas de coque o simplemente desactivación por compuestos básicos (como los nitrogenados). Por otro lado la propuesta alterna que se ha seguido es la de proporcionar acidez moderada al sistema que permita incrementar su resistencia al H_2S y no aumente la reacciones indeseables en el HDT

Como ya se ha visto en todos los trabajos presentados hasta aquí, el Pt es el metal que más ha sido usado en el desarrollo de nuevos catalizadores. El Pt en bajas concentraciones presenta alta actividad desulfurante similar al comercial pero tiene una mayor capacidad hidrogenante. Esta propiedad es la de interés en este trabajo, porque, como ya se dijo antes, el catalizador necesario para tener altas actividades en reacciones de HDN, necesita propiedades hidrogenantes importantes, necesarios para lograr el rompimiento posterior del enlace C–N. La idea de un metal con estas propiedades no garantiza el éxito de las pruebas, pero si aporta una propiedad importante. Por otro lado, en el mecanismo de reacción asociado a reacciones de HDN se destaca la importancia de las propiedades ácidas del sitio de reacción, luego

entonces, para la evaluación de catalizadores de Pt es necesario cierto grado de acidez, que en este caso será aportado por el soporte como se verá en el tópico siguiente.

3.4.1 Soportes

Un gran número de resultados se han acumulado en los últimos años con respecto a nuevos soportes de catalizadores para HDT tales como: γ-Al_2O_3, SiO_2, carbono, TiO_2, MeO_x (Me = Zr, Ce, Mn, Mg, Zn), Y_2O_3, V_2O_5, arcillas, bauxita, sepiolita, actapulgita, zeolitas y óxidos mixtos (sílica–alúmina, sílica-circonia, etc.). De todos ellos solo unos pocos representan oportunidad en el desarrollo de nuevos catalizadores.

a) Soportes diversos

Carbón. Este compuesto destaca como soporte debido a que permite una dispersión muy alta de los sulfuros y hace que el sulfuro de cobalto adopte la misma estructura atribuida a éste en la fase CoMoS [5,24,53]. Otra ventaja del carbono es que facilita el reciclaje de los metales activos: basta quemar completamente los catalizadores usados para obtener óxidos de molibdeno, cobalto y níquel, los cuales se pueden transformar fácilmente en sales puras de calidad comercial. En diferentes reportes se ha encontrado que el catalizador de NiMo o el de CoMo soportados en carbón es mejor que sus contrapartes soportados en Al_2O_3. Esta incremento de la actividad puede ser explicado con el modelo de la fase CoMoS. Existen dos tipos de fase CoMoS, la primera los enlace Mo-O-Al se conservan, mientras que en la segunda la fase se encuentra totalmente sulfurada. Las pruebas con espectroscopia de Mössbauer permitieron descubrir que el catalizador soportado en carbón que la estructura CoMoS del segundo tipo es la que principalmente se forma. Una desventaja en el uso del carbón es que presenta microporosidad, lo que hace que sea de poco uso en reacciones donde se requiere tratar moléculas grandes. El carbón con mesoporosidad puede ser más útil pero no presenta resistencia al impacto y tiene baja área superficial. Una solución a este problema se realizó cubriendo alúmina con una capa de carbón previa a la incorporación de los metales; con este método se favorecen las propiedades superficiales de carbón combinándose con las propiedades texturales de la alúmina, además se mantiene la actividad superior en HDS al compararse con la alúmina sola [5,78].

Oxidos. a pesar de que la alúmina es el soporte mas utilizado en hidrotratamiento otros óxidos han sido muy estudiados.

En general, en la literatura se ha demostrado que la sílice tiene menos actividad que la alúmina en reacciones diversas, pero el uso de la sílice se justifica en el hecho de que la interacción con los estados sulfurados es pobre, lo que facilita su caracterización. Además se ha encontrado que la sílice es mucho más resistente a ambientes ácidos que la alúmina pero tienen la misma sensibilidad que la segunda a ambientes básicos [79]. Por otro lado la sílice presenta propiedades ácidas que pueden llegar a ser interesantes para las pruebas de este trabajo además de tener área superficial grande (desde 300 a 800 m^2/g)

Los óxidos de titanio y de circonio son otros materiales no convencionales que han sido estudiados en reacciones de tratamiento de aceites pesados, hidrocraking de aceites bituminosos y otras más donde se encontraron algunos efectos del soporte en la actividad de hidrogenación de hidrocraking para un catalizador de sulfuro de molibdeno. La fuerza de las interacciones entre el soporte de TiO_2 y el Mo no son del todo claros ya que algunos autores creen que son muy fuertes, mientras que otros apoyan los contrario. En otros estudios [donde se compara al catalizador de Mo/ Al_2O_3 con el de Mo/TiO_2, ambos en estado sulfurado, se encontró que al caracterizarlos por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X la energía de enlace del Mo no presentaba cambios importantes entre los dos catalizadores y al mismo tiempo no se encontraron cambios con respecto al MoS_2 no soportado; lo que sugiere que no existen efectos electrónicos reales asociados al soporte. Más recientemente las diferencias en actividad encontradas entre los catalizadores soportados en Al_2O_3 y en TiO_2 se han explicado en términos de variaciones en la morfología de las partículas sulfurada, es decir, en términos geométricos.

Estudios realizadoes sobre ZrO_2 han arrojado con frecuencia resultados contradictorios. Sin embargo, buena actividad en reacciones de hidrogenación se ha encontrado en un catalizadores de Mo/ ZrO_2. Esta actividad hidrogenate ha sido probada en hidrogenación de piridina y HDN de piperidina. Su actividad ha sido justificada por un incremento en el número de sitios activos. Una desventaja encontrada en tanto en la titania como en la zirconia es su poca estabilidad textural y

estructural cuando se somete ha reacciones de hidrotratamiento en altas temperaturas, además de su baja área superficial (100 a 125 m^2/g).

Otros. Otros soportes también han sido probados en reacción. Las zeolitas presentan alta area superficial, selectividad en cuanto a forma, habilidad para producir alta dispersión de metales y un amplio rango de propiedades ácido–base; sin embargo relativamente pocos estudios se han realizado en torno a sus ventajas para reacciones de hidrotratamiento. Los resultados publicados hasta ahora no son muy prometedores, por ejemplo Vrinat y col [79] probaron catalizadores de CoMo soportada en zeolita HY y NaY en HDS de DBT, encontrando que la actividad resultante no es superior a la del catalizador tradicional soportado en Al_2O_3. otros autores consideran que la baja actividad del catalizadore soportado en zeolita se debe a que no se logra una interacción entre el Co y el Mo, es decir, se encuentran distribuidos separadamente en la superficie de la zeolita.

En diversos estudios sobre zeolitas se ha encontrado que el método de preparación del catalizador es muy importante en la actividad resultante. Si se adiciona Co por intercambio iónico a la zeolita previo a la impregnación de Mo, resulta en una mejor actividad que impregnado simultáneamente. Algunos otros estudios sobre zeolitas han demostrado que la basicidad de la zeolita controla la interacción entre el metal y el soporte y su dispersión. Las zeolitas mas utilizadas son la Y, HY, KY y NaY. Más recientemente se han realizado diversos estudios sobre la influencia de la acidez en la actividad para distintas reacciones como HDS, HID y HDN.

Otro soporte objeto de estudio ha sido la arcilla. La bentonita es la que ha arrojado resultados mas prometedores para reacciones de HDS y de hidrocraking. La bentonita pilareada con agentes orgánicos reportada por distintos autores puede encontrar aplicación el hidrotratamiento de moléculas de alto peso molecular.

b) Óxidos mixtos

Las ventajas y desventajas encontradas en diversos óxidos como los de titanio y circonio han hecho que los investigadores busquen obtener mezclas de ellos donde se mantengan las propiedades ventajosas y desaparezcan las inconvenientes. Debido a

las prometedoras propiedades del TiO_2 y de la ZrO_2 en reacciones de hidrotratamiento se han realizado diferentes formulaciones en la búsqueda de un mejor catalizador que el comercial.

Algunos catalizadores de Mo soportados en TiO_2.–Al_2O_3 y TiO_2–ZrO_2 fueron probados en reacciones de hidrocraking de difenilmetano, encontrándose un efecto sinergético entre los componentes de ambos soportes. Estos mismos catalizadores presentaron mayor actividad en reacciones de HDN que los soportados en óxidos simples.

Las propiedades de la titania y zirconia han sido utilizadas también para mezclas ternarias tales como un catalizador de CoMo/ TiO_2–ZrO_2–V_2O_5 que demostró tener hasta dos veces mayor actividad que el catalizador CoMo/Al_2O_3 en HDS de diesel pesado y gasoleo a vacío.

La SiO_2–Al_2O_3 presenta buena actividad catalítica y esta en función de la cantidad de SiO_2 y del tipo de reacción, dígase HDS, HID, HDN e hidrocraking. En HDS e HID la actividad decrece cuando se incrementa la cantidad de SiO_2; el efecto contrario se observa en reacciones de hidrocraking.

En reacciones de HDN, como se explicó antes, se han propuesto mecanismos del tipo de eliminación de Hofmann o de desplazamiento nucleofílico. Consecuentemente, es de esperar que la acidez del soporte tenga influencia en este tipo de reacciones. Se ha encontrado que un catalizador de NiMo soportado en 15% SiO_2–Al_2O_3 presenta actividad superior en reacciones de HDN que la de los mismos metales soportados en Al_2O_3, aunque esta actividad superior se decrementa cuando se aumenta el contenido de SiO_2. Por otro lado una acidez excesiva al soporte de SiO_2–Al_2O_3 también esta relacionada con mayor formación de coque por el incremento en la velocidad en reacciones de polimerización y de alquilación [78]. La acidez asociada al sistema SiO_2–Al_2O_3 es importante en las reacciones de HDT ya que esta puede asociarse a cambios en la selectividad en la reacción (principalmente hacia HID) y por lo tanto representa un área de oportunidad en la investigación de este trabajo.

Flego y col [16] probaron catalizadores de CoMo soportados en óxidos mixtos de alúmina con óxidos de Zr, Ga, Si y B, a relación molecular de 10 %. Estos autores encontraron que la intensidad de la acidez en esto soportes desciende según el

siguiente orden: B_2O_3–Al_2O_3 > SiO_2–Al_2O_3 > Al_2O_3 > Ga_2O_3–Al_2O_3 > ZrO_2–Al_2O_3. Se probaron los diferentes catalizadores en reacciones de HDS de tiofeno, y uno de los catalizadores destacados fue el de SiO_2–Al_2O_3. Un punto importante a mencionar del trabajo de estos autores es que encontraron una relación entre la intensidad de sitios de acidez de los catalizadores y su actividad para desulfurar e hidrogenar. Ellos encontraron que la capacidad desulfurante se incrementa proporcionalmente a la intensidad de sitios ácidos alcanzando un máximo a 550 μmol/g para luego tener un comportamiento lineal por arriba de esta concentración. Para el caso de la hidrogenación no se observa una tendencia clara pero parece que la capacidad disminuye a partir de una concentración de sitios ácidos de 580 μmol/g. La información obtenida de este trabajo proporciona un idea de la importancia de la acidez en el soporte. Sin embargo, el autor no hace una diferenciación clara en cuanto al tipo de acidez asociada a cada catalizador y no especifica cual de las dos (Lewis o Brϕnsted) es la más importante para cada proceso (HID y HDS). La adición de otro óxido al sistema catalítico influye en las actividades para desulfurar o hidrogenar para la reacción de HDS de tiofeno. Estos resultados deben tomarse con precaución, en la medida que el tiofeno no refleja muchas veces lo que ocurre con otras moléculas como el DBT o los DBT´s alquilsustituidos, de gran importancia en la HDS profunda.

Fujikawa et al [90] encontraron que un catalizador de PtPd/SiO_2-Al_2O_3 tienen actividad superior al la de uno donde el soporte es simplemente Al_2O_3, estos autores consideran que la acidez aumenta la actividad hidrogenante.

Las propiedades ácidas del sistema ZrO_2–Al_2O_3 fueron estudiadas por Bosman y col [81]. En este trabajo se encontró que la intensidad de la acidez del sistema es superior a la de los óxidos individuales. Además se encontró que acidez presenta un máximo en el sistema ZrO_2–Al_2O_3 [25,75]. En este caso se determino que la concentración de sitios ácidos de tipo Brϕnsted es despreciable y entonces la mayoría de sitios ácidos son del tipo Lewis. Estos autores piensan que la acidez del catalizador es la encargada de la actividad catalítica, que en este caso es de tipo Lewis, aunque contradiga a lo dicho por otros autores como Navio y col [80].

Como hemos visto hasta ahora, existe un gran número de materiales disponibles para hacer soportes que aporten mejor actividad a los catalizadores de HDT ya existentes.

A partir de este tópico y del anterior se puede decir que la acidez del soporte es muy importante en su actividad y selectividad resultantes. Aportar acidez al catalizador de Pt mediante el uso de soportes ácidos a sido una manera de superar su alta sensibilidad al envenenamiento por H_2S. Sin embargo, el exceso de acidez también produce desactivación por deposición de coque o por reacciones ácido-base con compestos nitrogenados (por ejemplo).

Los sistemas formados por óxidos mixtos son los que presentan mayores oportunidades de desarrollo. En particular los sistemas de SiO_2–ZrO_2 y de SiO_2–Al_2O_3 presentan propiedades importantes que puede ser utilizadas en este estudio. La acidez asociada a este tipo de sistemas se ha podido relacionar a su actividad catalítica, pero en cuanto a su tipo (Lewis o brϕnsted) no existe un concenso que permita definir su rol real. La acidez, como ya se ha visto, aporta propiedades importantes como son la mayor HID, la isomerización y el indeseable craqueo (por las deposiciones) a las reacciones de HDT.

El probar el Pt soportado en los óxidos mixtos de SiO_2–ZrO_2 y de SiO_2–Al_2O_3 en reacciones de HID y HDS-HDN es una oportunidad de utilizar las propiedades hidrogenantes de Pt y la acidez de los soportes (que se ha asociado con la actividad) para contrarrestar el efecto inhibitorio de los compuesto nitrogenados, además de proporcionar alta actividad en las reacciones individuales, como se tratará de demostrar en este estudio.

4 Metodología Experimental

La Metodología experimental general puede expresarse en el siguiente diagrama de bloques:

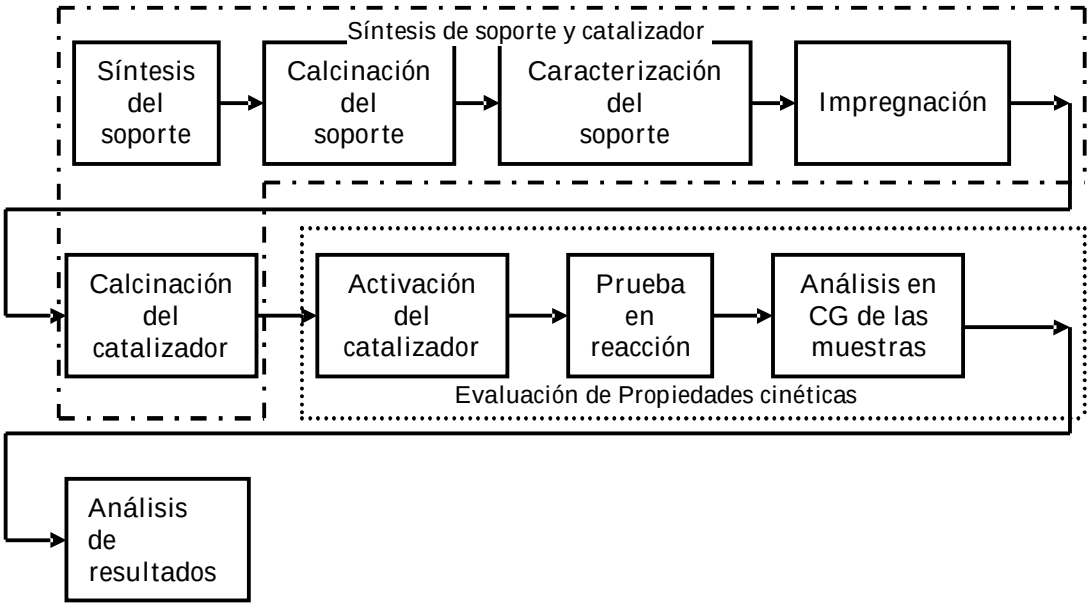


Diagrama 4.1 Metodología experimental de este estudio

4.1 Síntesis de catalizadores soportados

4.1.1 Síntesis de Soporte

Los soportes no comerciales utilizados en este estudio se sintetizaron en laboratorio por G. Rodríguez [83], en cuyo trabajo se presentan los parámetros de síntesis (tabla 4.1), la caracterización textural correspondiente y las características de los reactivos utilizados.

Estas síntesis consitieron en la preparación de dos series de óxidos de SiO_2–Al_2O_3 (SiAl) y SiO_2–ZrO_2 (SiZr) por el método sol–gel en un equipo de vidrio con control de temperatura, agitación magnética controlada, un sistema de goteo adaptado para controlar la adición de los reactivos, además de un sistema de refrigeración a la salida para evitar la pérdida de los solventes utilizados.

Los solventes utilizados para cada fuentes se especificaran más adelante para cada óxido mixto.

Tabla 4.1. Parámetro de síntesis sol–gel.

Sistema	Relación molar Alcohol/Alcóxido	Relación molar Agua/Alcóxido	Relación molar HNO_3/Alcóxido	Temperatura de síntesis ° C
SiO_2–Al_2O_3	40	8	0.2	85
SiO_2–ZrO_2	40	8	0.2	85

El procedimiento seguido se especifica a continuación:

a) Se coloca el solvente de la fuente de SiO_2 con la cantidad determinada de HNO_2 en el recipiente (para producir la hidrólisis por cambio de pH y se enciende la agitación vigorosa, además del sistema refrigerante (refrigerante de serpentín con circulación de agua a contracorriente). De inmediato se lleva a la temperatura de 85 °C.

b) Cuando se ha alcanzado la temperatura deseada, se adiciona gota a gota la fuente de SiO_2 a razón de 1 gota cada 5 segundos hasta terminar la solución.

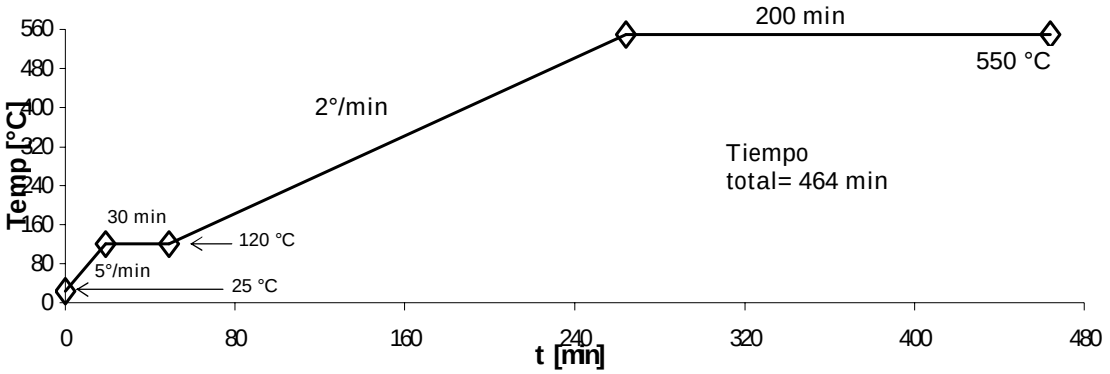
c) Depues de 30 min de que se ha terminado de agregar la fuente de SiO_2, se agrega gota a gota una solución con la fuente de Al_2O_3 o de ZrO_2, según sea el caso, a razón de una gota cada 5 segundos hasta que se acabe la solución.

d) Después de que se ha terminado el agregado de reactivos pasaron desde 1 hora hasta 6, para que pudiera observar la formación de gel, que una vez que se ha formado éste, se apaga la agitación y el sistema de calentamiento para dejar en reposo estático durante 24 horas.

e) Después que se ha dejado reposar se procedió a secar el producto mediante dos formas diferentes según el caso:

   1. Se toma el gel del instrumento de síntesis y se introduce en un autoclave a 150 °C durantes 24 horas.
   2. Se introduce el gel en una estufa a vacío y a temperatura ambiente por 48 horas.

f) Después del secado, todas las muestras fueron calcinadas en un microreactor de vidrio a presión ambiente y con corriente de aire a razón de 1.1 ml/seg y con temperatura como se expresa en la rampa 4.1



Rampa 4.1 Calcinación del soporte

Después de obtenida cada muestra se realizó un análisis de fisisorción de nitrógeno a 75 K en un equipo autosorb 1 de Cuanta crome. Previo a la fisisorción de nitrógeno se realizó una desgasificación a la muestra a la temperatura de 300 °C por 12 horas con vacío de 10^{-4} mmHg. Con este análisis de determino área BET, diámetro promedio de poro y volumen de poro. Los resultados de este análisis se presentan más adelante.

Para el sistema SiZr se utilizaron diversas fuentes de ZrO_2 y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de SiO_2. También se varió el uso de solventes para cada fuente. Además en el método de síntesis se alternó el método de secado entre los dos probables como se ha descrito antes. La tabla 4.2 contiene los detalles de la síntesis para cada muestra.

Tabla 4.2 Fuentes de los óxidos del sistema SiZr

Soporte	Fuente de SiO_2	Solvente	Fuente de ZrO_2	solvente	Autoclave
SiZr (a)	TEOS	H_2O	$ZrO(NO_3)_2$	H_2O	No
SiZr (b)	TEOS	H_2O	$ZrO(NO_3)_2$	H_2O	Si
SiZr (c)	TEOS	n-propanol	$ZrO(NO_3)_2$	H_2O	Si

En la tabla anterior se especifican los soportes que se utilizaron en los catalizadores de platino. Aunque las fuentes son las mismas en todos los casos la variaciones se dan en torno al uso de solvente o de autoclave para el secado. La características y variables importantes a considerar en el caso de la síntesis del

soporte escapa a los objetivos de la presente tesis, así que esta información se encuentra manifestada por mera clasificación. El interés en estos soportes se encuentra en sus cualidades ácidas que se puede traducir en buena actividad en HDS y HDN.

Los resultados de la caracterización textural de los distintos soportes se encuentran expresados en la tabla 4.3. En ella se puede observar que entre el soporte SiZr(c) y el SiZr(a) no existe una diferencia sustancial, excepto en el área superficial donde el área de SiZr(c) es 12 % mayor al área de SiZr(c). Sin embargo en SiZr(b) la diferencia principal se encuentra en el área superficial que es mucho menor(¿en cuanto?) a la de los dos soporte que se mencionaron antes. El efecto inverso se observa en el diámetro de poro (∅). Todas las diferencias anteriores pueden deberse a las diferencias entre los reactivos y solventes de síntesis, pero la caracterización que se hizo a estos soportes no permite determinar de manera profunda la causa de las diferencias.

Tabla 4.3 Características texturales de los soportes de SiZr

Soporte	% peso Zr	Area [m^2/g]	Volumen [m^3/g]	∅ de poro [A°]
SiZr(a)	10	722	0.41	22.8
SiZr(b)	10	229	0.34	64.8
SiZr(c)	10	811	0.46	22.9

Para el sistema SiAl se utilizaron diversas fuentes de Al_2O_3 y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de SiO_2. También se varió el uso de solventes para cada fuente. Además en el método de síntesis se alternó el método de secado entre los dos probables como se ha descrito antes. La tabla 4.4 contiene los detalles de la síntesis para cada muestra.

Tabla 4.4 Fuentes de los óxidos del sistema SiAl

Soporte	Fuente de SiO_2	Solvente	Fuente de Al_2O_3	solvente	Autoclave
SiAl (a)	TEOS	n-butanol	$Al(NO_3)_2$	H_2O	Si
SiAl (b)	TEOS	H_2O	$Al(NO_3)_2$	H_2O	No
SiAl (c)	TEOS	n-propanol	$Al(NO_3)_2$	H_2O	No
SiAl (d)	TEOS	n-butanol	$Al(NO_3)_2$	H_2O	No

Los resultados de la caracterización textural de los distintos soportes se encuentran expresados en la tabla 4.5. En ella se puede observar que la concentración de alúmina puede estar incrementando el área superficial hasta un máximo y luego desciende a concentraciones mayores de Al.

Tabla 4.5 Características texturales de los soportes de SiAl

Soporte	% peso Al	Area [m^2/g]	Volumen [m^3/g]	∅ de poro [A°]
SiAl(a)	5	114	0.67	235.3
SiAl(b)	10	614	0.45	29.3
SiAl(c)	30	728	0.46	25.38
SiAl(d)	50	394	0.22	123.6

En cuanto al volumen de poro solo el soporte de SiAl(d) presenta un valor bajo. Por el lado del diámetro de poro se observa un particular incremento principalmente en los extremos (SiAl(a) y (d)). Las diferencias encontradas principalmente en el área superficial no se pueden relacionar con las diferentes composiciones del soporte. Además, las diferencias en la síntesis de cada soporte hace imposible explicar las diferencias encontradas en las propiedades texturales, ya que podrían deberse simplemente al cambio del solvente en la fuente del óxido por decir un ejemplo.

4.1.2 Preparación del Catalizador

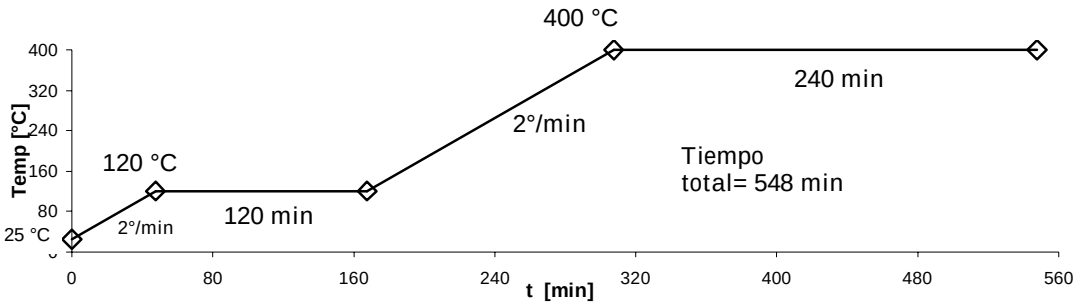
Todos los soportes fueron cargados con 1 % en peso de Pt de acuerdo al método de impregnación incipiente utilizando un volumen de agua desionizada igual al volumen de poro y utilizando como fuente de Pt al ácido hexacloroplatínico hexaidratado (H_2PtCl_6 $6H_2O$) proporcionado por Sigma Chemical Company. La cantidad de Pt utilizada se determino mediante la fómula:

% en peso de Pt = (peso de Pt)/(peso de Pt + peso de soporte) x 100

La cantidad determinada para lograr 1 % en peso es de 0.0101 gramos de Pt por cada gramo de soporte. Lo anterior se traduce en que por cada gramo de soporte se utilizó 0.0268 gramos de H_2PtCl_6 $6H_2O$.

El procedimiento para impregnar el soporte es el siguiente:

1. Se mide el volumen de agua desionizada deseada mediante un dispensador automático de alta precisión y se deposita en una cápsula de porcelana.
2. La cápsula con el agua se deposita en una balanza analítica digital y se tara. Se agrega la cantidad de H_2PtCl_6 $6H_2O$ deseada. El H_2PtCl_6 $6H_2O$ se disuelve inmediatamente de agregado al agua. Es importante mencionar que en todo momento se procura tener una atmósfera inerte mediante el uso de argón.
3. Se vuelve a tarar la cápsula y esta vez se agrega el soporte en la cantidad deseada.
4. Una vez que se han adicionado todos los componentes, se retira la cápsula de la balanza y se procede a incorporar perfectamente el soporte con la solución de H_2PtCl_6 $6H_2O$ con ayuda de una microespátula de teflón.
5. Una vez incorporado el material se sobrepone papel parafínico y se deja en reposo estático por 24 horas para luego ser calcinada con una rampa de temperatura como se muestra a continuación:



Rampa 4.2 Calcinación de los catalizadores de Pt soportado

4.1.3 Catalizador Comercial $NiMoP/Al_2O_3$ (DSD 3+ IMP)

El catalizador DSD 3+ es un catalizador de NiMoP soportado en Al_2O_3 que fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Se trata de un catalizador resultado de la investigación de este instituto que se encuentra optimizado para su uso industrial y con las características que se muestra en la tabla 4.6.

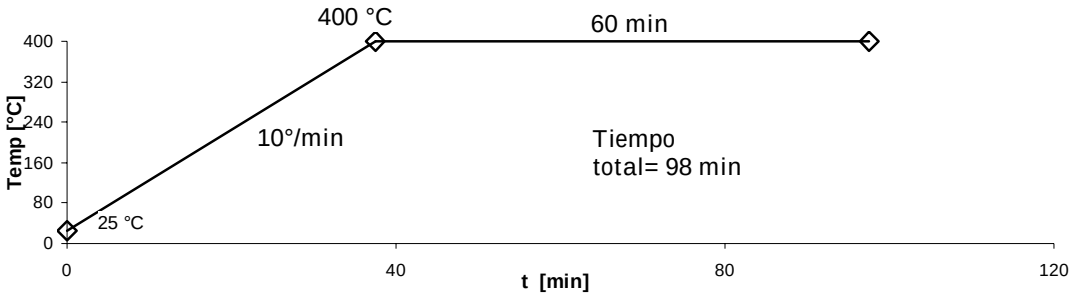
Tabla 4.6 Propiedades del catalizador DSD 3+ IMP

Propiedades físicas	Especificaciones
Forma	Extruido trilobular
Longitud, mm	3.8
Diámetro promedio, mm	2.2 a 2.8
Resistencia a la fractura Kg/partícula	1.5 min
Área superficial, m^2/g	150 min
Volumen de poro, cc/g	0.45 min
Densidad compacto, g/cc	0.54 a .71
Contenido	**% peso metal**
Molibdeno	9.5 min
Niquel	2.3 min
Fósforo	1.0 a 2.0
Sólidos	0.06 max

4.1.4 Activación del Catalizador

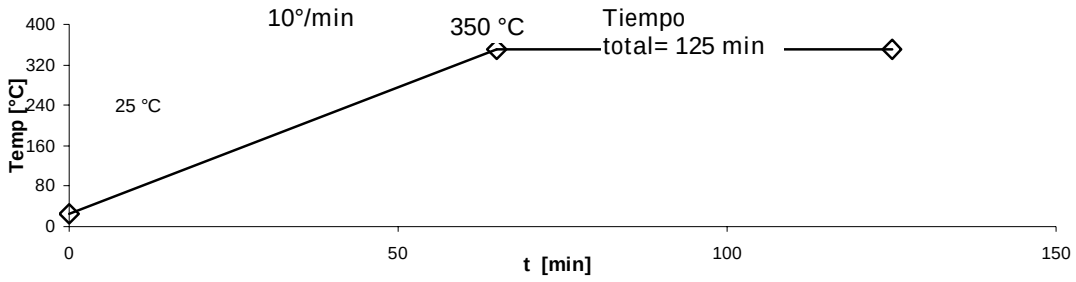
En este caso se debe hacer una distinción entre el catalizador DSD3+ del IMP y los catalizadores de Pt/SiAl y Pt/SiZr.

Para el caso del catalizador DSD 3+ del IMP no se realizó la parte de síntesis así que sólo se realizó la activación del mismo en un microreactor de vidrio a presión atmosférica en una corriente de 10 % de H_2S/H_2 a razón de 1.1 ml/s y con una rampa de temperatura como la descrita en la rampa 4.3.



Rampa 4.3 Sulfuración del catalizador DSD3+ IMP

Para el caso de los catalizadores de Pt soportado la activación (reducción) se realiza mediante un microreactor de vidrio a presión atmosférica en una corriente de hidrógeno a razón de 1 ml/s a 350 °C por una hora (rampa 4.4).



Rampa 4.4 Reducción de los catalizadores de Pt soportado

4.2 Evaluación de propiedades cinéticas

4.2.1 Reactor

El reactor utilizado es un reactor de Nitto Koatsu Co. de 450 ml de capacidad, presión máxima de 300 kg/cm^2 y temperatura máxima de 450 °C. El cual se representa en el diagrama 4.2.

Descripción del montaje experimental: El reactor consta de una válvula de desfogue general D2 que al abrirse en combinación con CD1 desfoga por medio de la parte superior del reactor, o, en combinación con la válvula D1 y CD3 y CD2 desfoga por medio del tubo buzo, Este procedimiento se realiza con todas las demás válvulas cerradas.

La carga de gases se realiza por medio de las válvulas C1 para nitrógeno o, C2 para hidrógeno, en combinación con D1 y CD1 para cargar por la parte superior o en combinación con CD2 y CD3 para cargar por el fondo.

El muestreo se realiza por medio de las válvulas CD2, CD3 y M1. Primero con CD3 y M1 cerradas se abre y se cierra rápiedamente CD2. La muestra se queda en la línea, así que se abre la válvula M1 para obtener el producto. Si una fracción de muestra se queda en la línea se abre la válvula CD3 con corriente de nitrógeno con la válvula M1 abierta de manera que se desaloja la muestra restante.

El reactor también cuenta con una línea de seguridad conectada al desfogue, cuya función es la de abrir su diafragma en caso de exceder la presión máxima de seguridad.

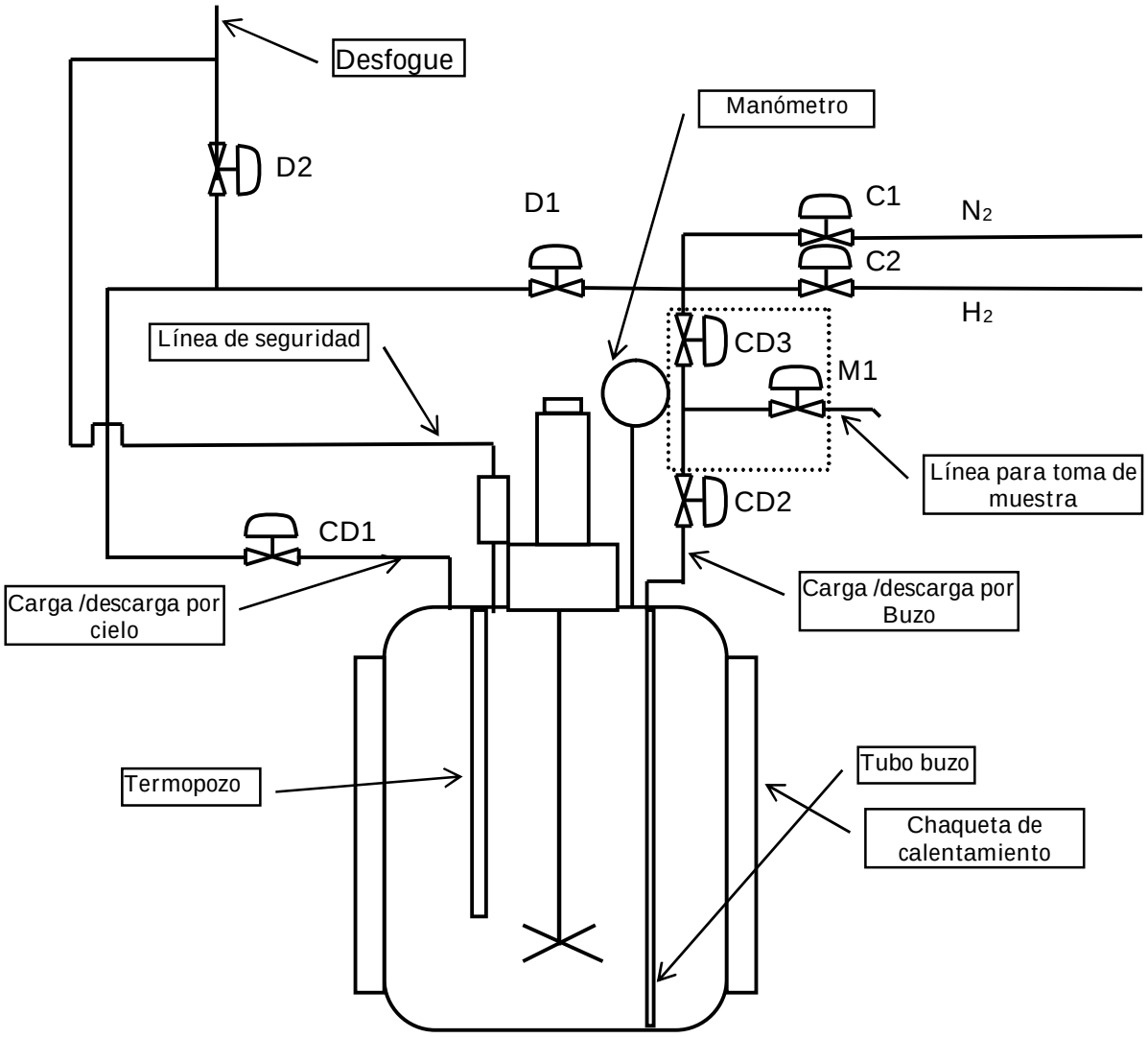


Diagrama 4.2 Reactor por lotes para prueba de actividad

El reactor está provisto de agitación mediante un motor que comunica el torque por banda y de una chaqueta de calentamiento con resistencia eléctrica la temperatura se mide con un termopar tipo K colocado dentro del termopozo especificado en el diagrama previo. La temperatura se controla con un controlador PID.

4.2.2 Prueba en reacción

En este caso las pruebas de reacción se realizaron exactamente en la mismas condiciones para todos los catalizadores. El único parámetro que se varió en este caso fue la concentración de carbazol en los experimentos de competencia. La cantidades de catalizador en todos los casos es la misma como se ha de describir más adelante. Todos los catalizadores fueron reducidos y tamizados en malla de 100 mesh para garantizar que el régimen cinético es el que domina en la velocidad observada [37,75].

Condiciones experimentales:

Presión de operación:	800 psi
Temperatura de operación:	320 °C
Solvente:	10 ml de xileno con 90 ml de hexadecano.
Reactivo:	Dibenzotiofeno, Carbazol, tetralina
Concentración:	700 ppm de azufre en DBT y 5, 50, 100, 180 y 220 ppm de nitrógeno en carbazol y 3100 ppm de Tetralina
Velocidad de mezclado:	2000 rpm
catalizador:	DSD3+ IMP, Pt/SiAl y Pt/SiZr
Masa de catalizador:	0.3 g

Para llevar a cabo las pruebas de actividad se realizaron reacciones de HDS de dibenzotiofeno, HDN de CZ, HID de tetralina y HDS + HDN de DBT + CZ, como se describe a continuación:

1. Se carga el DBT (CZ o tetralina o DBT+ CZ) en solución de 10 ml de xileno y 90 de hexadecano con el catalizador y en el caso de la HID de tetralina también se adicionan CS_2.
2. Se cierra la línea de la parte superior del reactor y se alimenta nitrógeno hasta elevar la presión hasta 800 psi para probar posibles fugas en la tubería o en el sello de la cabeza del reactor.
3. Se desfoga el nitrógeno hasta 400 psi, se enciende el mezclado (1500 RPM) y se procede al calentamiento hasta 320 ° C.

4. Se detiene el mezclado se toma la primera muestra y se desfoga el nitrógeno por el cielo hasta la presión de 360 psi (que es la presión de vapor del xileno a 320 °C) luego se carga el hidrógeno por el buzo hasta alcanzar la presión de 800 psi y de inmediato se enciende el mezclado.
5. Se toman las muestras a determinado tiempo según la tabla. 4.7. cada que se obtiene una muestra, se inyecta la misma en el cromatógrafo de gases
6. Después de obtener la última muestra, se detiene la agitación y se apaga el calentamiento, el tiempo regularmente es de ocho horas o más según la conversión alcanzada.

Tabla 4.7 Tiempos de muestreo para la prueba en reacción

muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
tiempo (min.)	0*	15	30	45	60	90	120	150	180	240	300	360	420	480

* La muestra a tiempo cero se considera que se hace antes de cargar el hidrógeno como se describe antes.

4.2.2.1 Reactivos:

Los reactivos y gases utilizados para realizar las pruebas en reacción se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Reactivos utilizados para cada reacción

Reactivo	Proveedor	Pureza	Cantidades utilizadas por prueba
DBT	Aldrich	98 %	0.3146 g (700 ppm de S)
CZ	Aldrich	96 %	0.0047, 0.0477, 0.0934, 0.1681 y 0.2062 g (5, 50, 100, 180, 220 ppm de nitrógeno respectivamente)
Tetralina	Aldrich	99 %	0.25 ml
Hexadecano	Aldrich	99 %	90 ml
Xileno	J.T.Baker	98.5 %	10 ml
CS_2	P. Q. de Monterrey SA de CV	99 %	0.025ml
H_2*	Praxair	Ultra alta pureza	
N_2*	Praxair	Grado 4.8	
Aire*	Praxair	Extra seco	

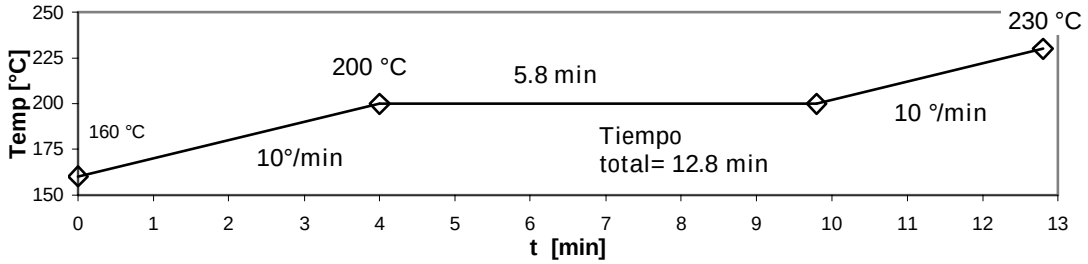
*Estos gases se utilizan en los análisis cromatográficos

4.2.3 Análisis Cromatográfico.

El análisis de las muestras se hace mediante un cromatógrafo Perkin Elmer autosystem XL GC, equipado con un detector de ionización de flama (FID) y columna capilar Alltech Econo-cap EC–5 (5 % fenilmetilsilicón y 95 % metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25mm x 0.25 μm.

Condiciones de análisis:

- Nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 33.3 ml/ min y presión de 12.1 psi
- Inyector a 290 °C
- Detector de FID a 290 °C. Flama de Hidrógeno (flujo de 45.5 ml/ min) y aire (flujo de 475.00 ml/min)
- Tiempo de corrida 12.8 min con la rampa de temperatura optimizada (rampa 4.5).



Rampa 4.5 Separación de los productos de reacción.

Determinación de coeficientes de corrección.

En el análisis cromatográfico generalmente el área bajo un pico es una función lineal del número de moles, no obstante, esta relación se ve afectada por el tipo de molécula, su peso molecular, su tamaño y la presencia de otros compuestos. Por eso es necesario calcular coeficientes de corrección que permitan determinar la concentración correcta de reactivos y productos a partir de soluciones patrón.

Para el cálculo de los coeficientes de corrección relativos al DBT se usa la siguiente fórmula:

$$Coef_B = (A_{DBT} / A_B)(Mol_B / Mol_{DBT}) \quad \text{.....Ec 4.1}$$

Donde: $Coef_B$ es el coeficiente de corrección para el producto B (o reactivo).

A_{DBT} es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el DBT (referencia) de la muestra patrón.

A_B es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el componente B de la muestra patrón

Mol_B es la concentración molar usadas para hacer la muestra patrón del componente B.

Mol_{DBT} es la concentración molar de DBT usadas para hacer la muestra patrón.

En la preparación de la muestra patrón se utilizaron concentraciones de reactivos y productos similares a las esperadas en la reacción, de donde se obtuvieron los siguientes coeficientes de corrección:

Tabla 4.8 Coeficientes de corrección para productos y reactivo

Componente	$Coef_B$
DBT	1.000
BCH	0.8599
CHF	0.9394
BF	0.9026
CZ	1.0116

Cuando ya se han obtenido los coeficientes de corrección se pueden obtener el número de moles contenidos en una muestra mediante la relación de la concentración en la muestra y el coeficiente de corrección de cada componente como sigue:

$$rel_{DBT} = Conc_{DBT} / (A_{DBT}/A_{HEX}) \quad \text{.....Ec 4.2}$$

$$Conc_B = A_B / A_{HEX} * coef_B * rel_{DBT} \quad \text{.....Ec 4.3}$$

Donde: A_{DBT} = área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el DBT de la muestra de reacción.

A_B = área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el componente B de la muestra de reacción.

A_{HEX} = área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el Hexadecano en la muestra de reacción. Este componente se considera como base por que en estas condiciones su concentración no varía a lo largo de la reacción. Por otro lado, el error introducido por dividir entre un área tan grande (A_{HEX}) relativa al área del DBT (Ec 4.2) se elimina al hacer un doble división con respecto a la misma área (Ec 4.3).

$Conc_A$ = concentración molar del componente A o B en la muestra de reacción

Para el cálculo de la conversión se sigue la siguiente expresión:

X_A = (Σmoles de productos)/ (Σ moles de productos + moles de reactivo)

Que traducido en área bajo la curva en un cromatograma es :

$$X_A = \frac{\sum A_B}{\left(\sum A_B + A_A\right)}$$

Donde: A_B = área bajo la curva del producto B de la reacción

A_A = área bajo la curva del reactivo de la reacción (DBT, CZ o tetralina)

Para el cálculo del rendimiento se usó la siguiente expresión:

R_B = (moles de producto B)/ (Σ moles de productos + moles totales)

Que traducido en área bajo la curva en un cromatograma es :

$$R_B = \frac{A_B}{\left(\sum A_B + A_A\right)}$$

4.3 Análisis de resultados.

En el análisis de resultados se requiere de expresiones matemáticas que representen el comportamiento de la reacción. Para tener este tipo de expresiones les es necesario hacer algunas consideraciones

4.3.1 Balance de masa Global y los fenómenos involucrados

La expresión general para un balance de materia del componente A en el sistema es como sigue:

Velocidad de entrada del componente A al sistema	-	Velocidad de salida del componente A al sistema	+	Velocidad de producción del componente A en el sistema	=	Velocidad de acumulación del componente A en el sistema

El reactor utilizado es un reactor por lotes e isotérmico. De la expresión anterior los dos primeros términos se pueden eliminar quedando entonces:

$$-r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} \quad \text{.....Ec 4.4}$$

Donde: r_A = Es la velocidad de reacción de componente A observada

V = es el volumen total del sistema reaccionante

C_A = es la concentración de A en el sistema

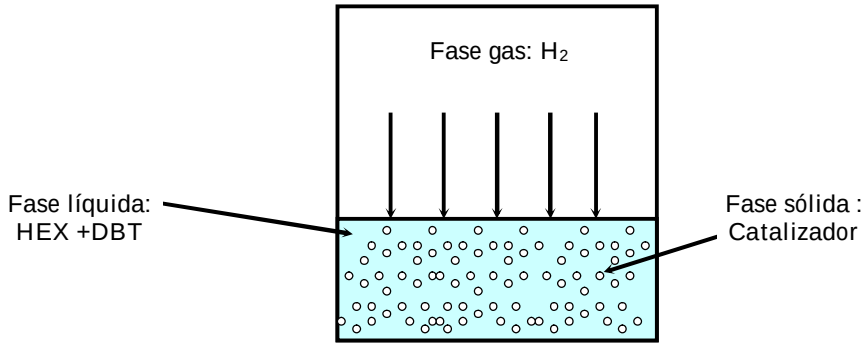
t = es el tiempo.

En el caso de la experimentación de este trabajo, las muestras tomadas representan un bajo porcentaje del volumen de líquido total, luego el volumen de líquido se puede considerar constante. El proceso es a presión constante y por lo tanto el volumen de hidrógeno es también constante. En síntesis el volumen del reactor puede considerarse para fines prácticos como constante y la Ec 4.4 queda:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad \text{.....Ec 4.5}$$

El reactor utilizado es un sistema de tres fases: la fase gas que es el hidrógeno, la fase líquida compuesta por el solvente y el (los) reactivo (s) y la fase

sólida que en este caso es el catalizador soportado. Una representación se expresa en el esquema 4.1.



Esquema 4.1 : Sistema de tres fases de reacción, reactor por lotes.

En este tipo de sistemas los fenómenos de trasporte suelen ser muy importantes y las velocidades observadas pueden estar determinadas por velocidades de transporte de materia. Por ejemplo, para el caso del hidrógeno los procesos de transferencia involucrados son:

a) Transporte del hidrógeno del seno del gas a la interfase gas-líquido
b) Transporte del hidrógeno de la interfase gas-líquido al seno del líquido (Ec. 4.7).
c) Mezclado en el seno del líquido
d) Transporte del hidrógeno del seno del líquido a la superficie del sólido (Ec. 4.8)
e) Transporte del hidrógeno de la interfase líquido-sólido al interior de los poros (Ec 4.9).

En este caso , los efectos asociados a los incisos a) y c) se pueden despreciar. El primero porque se trata de un gas puro y el segundo porque se asume un reactor de mezcla completa. Si se considera al DBT (CZ o tetralina) los procesos de transporte involucrados son los correspondientes a los incisos d) y e).

Una expresión para la velocidad de reacción heterogénea se puede representar por r_v que es función de la constante de velocidad de reacción, y de otro término que es función de la concentración de hidrógeno (considerando orden cero para el DBT sólo para hacer el análisis aquí planteado, más adelante

se considerará al DBT). La ecuación antes descrita sería:

$$r_v = kf(C_{Hsp})$$ .....Ec 4.6

Donde: r_v = Velocidad de reacción

k = constante de velocidad de reacción heterogénea

C_{Hsp} =Concentración de hidrógeno en el interior de los poros reaccionantes.

En los reactores de tres fases los fenómenos de transferencia de masa pueden determinar la velocidad de reacción observada. En condiciones de estado estable esta velocidad debe ser igual a los procesos de transferencia involucrados o sea:

$$r_v = k_l a_l (C_{Hil} - C_{Hl})$$ .....Ec 4.7

$$r_v = k_c a_c (C_{Hl} - C_{Hs})$$ .....Ec 4.8

$$r_v = \eta k f(C_{Hs})$$ .....Ec 4.9

$$C_{Hil} = H\, C_H$$ .....Ec 4.10

donde: k_l, k_c = coeficientes de transferencia de masa de la interfase gas-líquido hacia el seno del líquido y del seno del líquido hacia la superficie del sólido respectivamente.

C_{Hil}, C_{Hl}, C_{Hs} y C_H = Concentración de hidrógeno en la interfase gas-líquido, en el seno del líquido, en la superficie del sólido y en el seno del gas respectivamente.

a_c = superficie de contacto por unidad de masa de catalizador.

a_l = superficie de contacto por unidad de masa de gas

η = es el factor de efectividad que es función del número de Thiele (Φ) que a su vez, es función de la Difusividad efectiva y del diámetro de poro del catalizador. El factor de efectividad se encuentra determinado por la ecuación que reproduce el comportamiento de la reacción o sea $f(C_{Hs})$. La eficiencia (η) para una partícula esférica puede expresarse con la siguiente ecuación para reacción de primer orden:

$$\eta = 1/\Phi\{1/(\tanh 3\Phi) - 1/(3\Phi)\}$$ .....Ec. 4.11

H = constante de la ley de Henry

De las ecuaciones 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 se puede obtener una expresión simplificada:

$$r_v = k_0 f(C_H) \text{.....Ec 4.12}$$

y

$$\frac{1}{k_0} = \frac{H}{k_l a_l} + \frac{H}{k_c a_c} + \frac{H}{\eta k}, \text{ si } f(C_H) = C_H \text{...Ec. 4.13}$$

El primer término del lado derecho de la ecuación 4.13 depende principalmente de la agitación, de la geometría del reactor, y de la geometría del agitador. Con una agitación adecuada (en este caso 2000 rpm [37,75]) se pueden lograr valores altos de número de Reynolds, es decir, valores altos de k_l haciendo que el mencionado término sea despreciable al compararse con los demás. El valor de k_c en la ecuación 4.13 depende principalmente del tamaño de partícula catalítica (diámetro promedio entre 0.177 y 0.149 mm) y de la agitación. Los valores del factor del efectividad varían de 0 a 1, y se requieren valores cercanos a la unidad para lograr un régimen dominado por la reacción; el factor de efectividad se puede modificar cuando se modifica el tamaño de partícula catalítica. Con el efecto de la agitación vigorosa y partículas catalíticas reducidas a prácticamente polvo se logra que los efectos de transferencia de masa internos se vean tan disminuidos de tal manera que se pueda considerar que la velocidad reacción global se encuentra determinada sólo por la reacción misma y las ecuaciones 4.12 y 4.13 pueden expresarse como sigue:

$$r_v = k_0 H f(C_H) \text{.....Ec. 4.14}$$

y

$$1/(k_0 H) = 1/k \text{ ..... Ec. 4.15}$$

Donde la constante de velocidad observada es prácticamente la constante de velocidad de reacción.

Una expresión similar se puede obtener si se considera que la reacción se comporta de orden cero para el hidrógeno y que sólo es función de la concentración de DBT. Es conveniente mencionar que bajo las condiciones de reacción el hidrógeno se

encuentra en exceso por lo que el reactivo limitante es el DBT y es más conveniente expresar la velocidad de reacción en términos de concentración de DBT, o sea:

$$r_{DBT} = kf(C_{DBT})$$.....Ec 4.16

Donde: C_{DBT} = Concentración de DBT en la solución.

k = constante de velocidad de reacción

El modelo cinético para la HDS de DBT podría expresarse mediante una expresión del tipo de Langmuir–Hinshelwood como ya se ha hecho antes en literatura [35] .

$$r_{HDS} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S}} \bullet \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1 + K_{H_2}C_{H_2}}$$ .....Ec. 4.17

Donde:

K_{DBT} = Constante de equilibrio de absorción-desorción de DBT

C_{DBT} = Concentración de DBT

k = Constante de velocidad de reacción

K_{H2S} = Constante de equilibrio de absorción-desorción de H_2S

C_{H2S}= Concentración de H_2S

K_{H2} = Constante de equilibrio de absorción-desorción de H_2

C_{H2} = Concentración de H_2

La ecuación 4.17 se puede simplificar si la reacción modelada se realiza a altas presiones de hidrógeno ($K_{H2}C_{H2}$ >>1), si se considera despresiable la inhibición por ácido sulfhídrico y por último a bajas concentraciones bajas de DBT el producto $K_{DBT}C_{DBT}$ << 1. De acuerdo a lo anterior la ec. 4.17 se reduce a una ecuación de pseudoprimer orden que puede igualar a la velocidad de desaparición de DBT quedando:

$$r_{HDS} = kC_{DBT}$$.....Ec. 4.18

Esta ecuación combinada con el balance de materia del reactor (Ec. 4.5 y 4.16) queda:

$$kC_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt} \quad \text{.....Ec. 4.19}$$

integrando:

$$-\ln(1- X_{DBT}) = kt \quad \text{.....Ec. 4.20}$$

donde: X_{DBT} = conversión de DBT

k = constante de reacción de pseudoprimer orden expresada en $m^3/(Kg\ de\ cat\ s)$

Con la Ec. 4.20 y utilizando el método integral de análisis se puede determinar la constante de reacción k.

4.3.2 Coeficiente de inhibición

Se define el coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción global como:

$$Coef_g = \frac{k_{\sin\ inh} - k_{inh}}{k_{\sin\ inh}} \quad \text{.....Ec. 4.21}$$

Donde: $Coef_g$ = coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción global de HDS de DBT

$k_{sin\ inh}$ = constante de velocidad global en la reacción de HDS de DBT independiente.

k_{inh} = constante de velocidad global en la reacción de HDS de DBT en competencia con la reacción de HDS de CZ.

De la misma manera se define un coeficiente para cada ruta de reacción:

$$Coef_{\mathbf{R}} = \frac{k_{\mathbf{R}\sin\ inh} - k_{\mathbf{R}inh}}{k_{\mathbf{R}\sin\ inh}} \quad \text{.....Ec. 4.22}$$

Donde: $Coef_R$ = coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción de la vía R en la HDS de DBT. R es 1 si es la vía de DSD ó 2 si es la vía de HID según sea el caso

$k_{Rsin\ inh}$ = constante de velocidad de reacción de la vía R en la HDS de DBT independiente.

k_{Rinh} = constante de velocidad de reacción de la vía R en la HDS de DBT en competencia con la reacción de HDS de CZ.

Esto conceptos serán usados en lo posterior para analizar los resultados de este trabajo.

4.3.3 Modelo para inhibición.

Como ya se discutió en el capítulo 3 se han propuesto algunas expresiones cinéticas para interpretar la inhibición, una de las mencionadas fue la de Koltai et al [85] cuya expresión es:

$$r_{HDS} = k_A f(P_{H_2}) \frac{K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_B C_B} \quad \text{.....Ec. 4.23}$$

Donde: K_{DBT}, K_B = constantes de adsorción del DBT y del compuesto nitrogenado inhibidor respectivamente.

C_{DBT}, C_B = Concentración del DBT y del compuestos nitrogenado inhibidor respectivamente.

P_{H_2} = Presión parcial de hidrógeno.

k_A = Constante de velocidad de reacción.

En este modelo de tipo Langmuir–Hinshelwood se considera que existe un solo tipo de sitio y que ambos compuestos están en competencia por los sitios de adsorción

Si se considera que la adsorción del DBT y de B son tan fuertes que en la práctica $1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_B C_B = K_{DBT} C_{DBT} + K_B C_B$ y que $k_A f(P_{H_2}) = \alpha$, entonces la ecuación 4.23 queda:

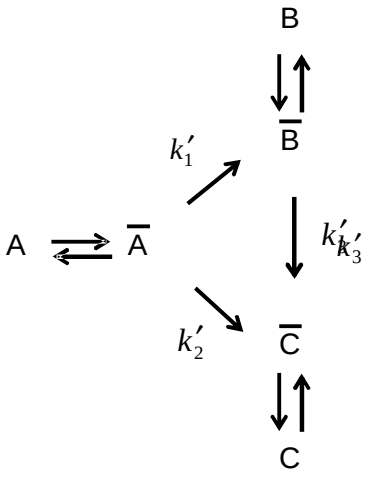
$$\frac{\mathbf{1}}{r_{HDS}} = \frac{1}{\alpha} + \left(\frac{K_B}{\alpha \cdot K_{DBT} C_{DBT}} \right) C_B \quad \text{.....Ec. 4.24}$$

:

La ecuación anterior tienen el formato de una ecuación de línea recta, donde la ordenada es $\frac{1}{r_{HDS}}$ y la abscisa es C_B, con pendiente $\frac{K_B}{\alpha \cdot K_{DBT} C_{DBT}}$, y con ordenada al origen $\frac{1}{\alpha}$. Se tienen valores de distintas concentraciones de compuesto nitrogenado, se tienen diversos valores de k y se puede calcular r_{HDS}, además, con el experimento donde C_B = 0 se pede obtener la ordenada al origen. Por lo tanto con todos los datos disponibles se puede calcular la relación entre constantes de equilibrio de adsorción. La pendiente mencionada se obtiene mediante el método de mínimos cuadrados. Es muy importante considerar que este modelo utiliza las concentraciones de DBT y B(CZ) iniciales, por lo tanto es necesario utilizar los valores de velocidad inicial (constantes de velocidad iniciales).

4.3.4 Análisis cinético.

De acuerdo al esquema 4.2 de triángulo se puede considerar que los compuestos reaccionan una vez que han sido adsorbidos para luego reaccionar o simplemente desorberse.



Esquema 4.2 Red de reacción triangular.

Aplicando un balance de materia para cada componente se obtiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1' C_{\bar{A}} + k_2' C_{\bar{A}} \text{ .....Ec. 4.25}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1' C_{\bar{A}} - k_3' C_{\bar{B}} \text{ .....Ec. 4.26}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2' C_{\bar{A}} + k_3' C_{\bar{B}} \text{ .....Ec. 4.27}$$

Donde : C_A, C_B y C_C = concentración de componente A, B y C

$C_{\bar{A}}$, $C_{\bar{B}}$ y $C_{\bar{C}}$ = concentración de componente A, B y C adsorbidos

k_1', k_2' y k_3' = Constantes de velocidad de reacción según el esquema 4.2

Si se considera que los equilibrios de adsorción-desorción se cumplen, la concentración de cada componente adsorbido puede expresarse como:

$$C_{\bar{I}} = K_I C_I \text{ .....Ec. 4.28}$$

Donde: K_I = constante de equilibrio adsorción-desorción del componente I

$C_{\bar{I}}$ = Concentración del componente I adsorbido

C_I = Concentración del componente I

Introduciendo la Ec. 2.28 en las ecuaciones 2.25 a 2.27 se obtiene:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A \text{ .....Ec. 4.29}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_3 C_B \text{ .....Ec. 4.30}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A + k_3 C_B \text{ .....Ec. 4.31}$$

Donde: $k_1 = k_1' K_A$

$k_2 = k_2' K_A$

$k_3 = k_3' K_B$

Para poder resolver esta ecuaciones y eliminar la dependencia con el tiempo se divide la ec 4.30 entre 4.29 y 4.31 entre 4.29 para dar:

$$-\frac{dC_B}{dC_A} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} - \frac{k_3}{k_1 + k_2}\frac{C_B}{C_A} \text{ .....Ec. 4.32}$$

$$-\frac{dC_C}{dC_A} = \frac{k_2}{k_1 + k_3} + \frac{k_3}{k_1 + k_3}\frac{C_B}{C_A} \quad \text{.....Ec. 4.33}$$

haciendo: $q = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$, $r = \frac{k_3}{k_1 + k_2}$, $p = 1 - q = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$

Se obtiene:

$$-\frac{dC_B}{dC_A} = q - r\frac{C_B}{C_A} \quad \text{.....Ec. 4.32'}$$

$$-\frac{dC_C}{dC_A} = p + r\frac{C_B}{C_A} \quad \text{.....Ec. 4.33'}$$

Si se resuelve la ecuación diferencial 4.32 y se integra desde $C_A = C_{A0}$ hasta $C_A = C_A$ y desde $C_B = 0$ hasta $C_B = C_B$ se obtiene:

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{q}{r-1}\left\{\frac{C_A}{C_{A0}} - \left[\frac{C_A}{C_{A0}}\right]^r\right\} \quad \text{.....Ec. 4.34}$$

La conversión y el rendimiento del componente i pueden definirse respectivamente como:

$$X_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad \text{.....Ec. 4.35}$$

$$R_i = \frac{C_i}{C_{A0}} \quad \text{.....Ec. 4.36}$$

Rearreglando la ecuación 4.34 e introduciendo las ecuaciones 4.35 y 4.36 se obtiene:

$$R_B = \frac{q}{r-1}(1 - X_A)\left\{1 - (1 - X_A)^{r-1}\right\} \quad \text{.....Ec. 4.37}$$

además:

$$R_C = X_A - R_B \quad \text{.....Ec. 4.38}$$

Mediante el gráfico de conversión contra rendimiento se puede obtener el valor de X_A al que $dX_B/dX_A = 0$, para luego y con ayuda de la derivada de la ecuación 4.37, se puedan obtener los valores de p, q, y r. Si se supone que el valor de k

(constante de velocidad de reacción) obtenida por el método integral establecido antes obedece:

$$k = k_1 + k_2 \quad \text{.....Ec. 4.39}$$

Entonces con la ayuda de los valores obtenidos para p, q, y r se pueden obtener los valores para k_1, k_2 y k_3 que permitirán hacer un análisis cinético simple.

5 HDS de DBT en $NiMoP/Al_2O_3$ en Presencia de CZ.

Los resultados presentados son producto de reacciones de HDS de DBT, HID de tetralina, HDN de CZ y HDS de DBT en presencia de CZ.

El primer problema presentado fue la selección del solvente, debido a que en diversos trabajos reportados previamente [6,7,8], se encontraron algunos problemas con la disolución de CZ; aunque en otros[25,26] el mismo problema no se toma cuenta. De ahí que la primera parte de esté capítulo este asignada a este objetivo.

Una vez que se ha determinado el solvente, los siguientes experimentos reportados en este apartado son los de HDS de DBT en un catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$ (DSD 3+, IMP), luego una reacción de HID de tetralina donde se observan las características hidrogenantes del mismo catalizador; seguido por una reacción de HDN de CZ. En consecuencia de estos experimentos previos se realizan reacciones de HDS de DBT en presencia de diferentes concentraciones de CZ.

Todos los experimentos se realizaron con las condiciones que garantizan que los fenómenos difusivos no son los que determinan la velocidad de reacción por lo tanto los datos obtenidos representan exclusivamente la velocidad de reacción, que es el proceso que domina, además de que todos los experimentos fueron reproducibles.

5.1 Determinación del Solvente.

El carbazol es una molécula poco soluble en varios solventes comúnmente empleados en la realización de pruebas catalíticas de reacciones modelo. Generalmente se emplean hidrocarburos alifáticos (como el dodecano o hexadecano) con el propósito de evitar interferencias con las moléculas a estudiar. La baja solubilidad del CZ no ha sido abordada en algunos trabajos a pesar de que otros artículos así lo señalan. En el caso de esta tesis se decidió seleccionar un solvente tal que permitiera la disolución del CZ sin interferir con la evaluación catalítica, tanto desde el punto de vista físico (equilibrio de fases) como desde el químico (relativamente inerte). En la literatura se encontró que el xileno (mezcla de los tres isómeros) es un

buen solvente para carbazol [25, 26]. Un efecto químico de los xilenos podría consistir en que el solvente participara en la reacción de manera directa (por desintegración) ocupando sitios de reacción que de otra manera estarían disponibles para la molécula modelo.

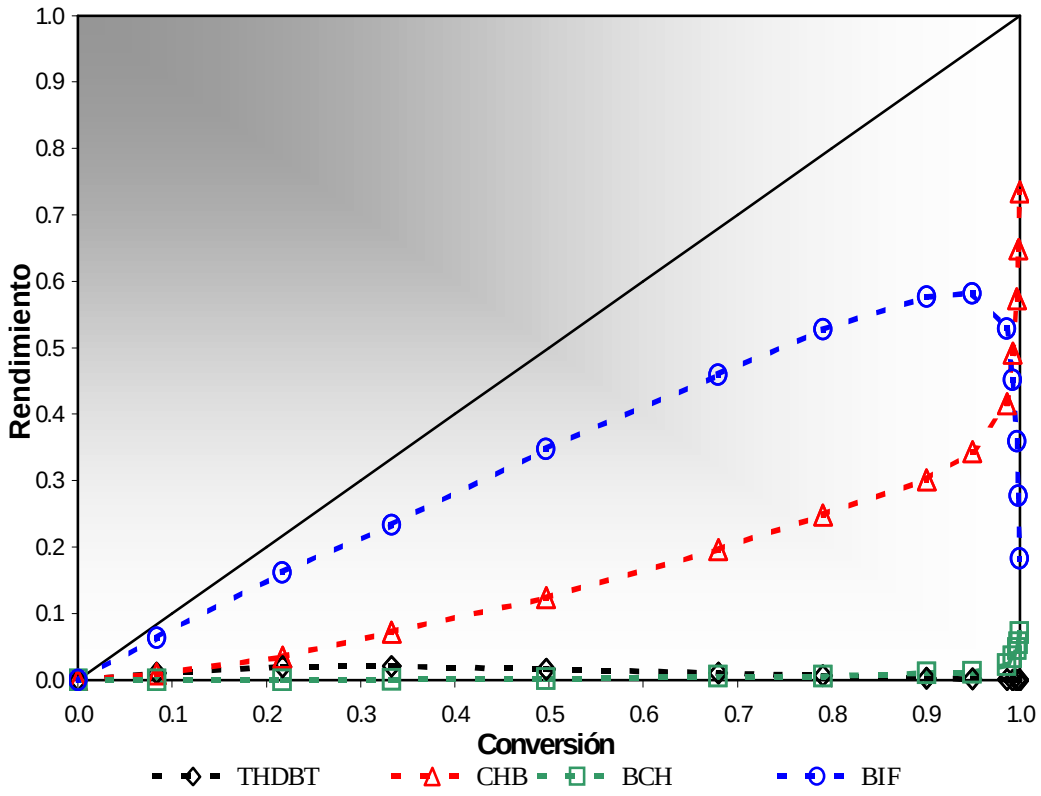
Al emplear solamente hexadecano como solvente se encontró que al tomar la muestra de reacción de HDN de CZ, la molécula modelo se sedimenta (al bajar la temperatura). Esta sedimentación impide que el análisis en el cromatógrafo de gases sea claro. Por lo anterior se realizaron dos experimentos, uno efectuando HDS de DBT usando hexadecano como solvente y otro de HDS de DBT usando xileno como solvente. El DBT no presenta el mismo problema de solubilidad que el CZ, así que estos experimentos son útiles para determinar algún efecto asociado al solvente.

Como se puede ver en la gráfica 5.1 la reacción de HDS de DBT da como principal producto desulfurado bifenil (BF) y como principal producto de hidrogenación directa al tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), aunque en mucho menor cantidad. Los productos que incluyen hidrogenación y desulfuración previa son el ciclohexilbenceno (CHB) y el biciclohexil (BCH), aunque este último, en mucho menor cantidad. La red de reacción resultante se encuentra en concordancia con la presentada en el esquema 3.1. y con otros trabajos relacionados [21,22,24].

En la reacción de HDS de DBT usando como solvente xileno la selectividad encontrada es comparable a la de la reacción realizada usando como solvente hexadecano. La principal diferencia encontrada entre estas dos reacciones fue la velocidad obtenida y por ende la constante cinética obtenida (pseudoprimer orden tabla 5.1). La constante de velocidad obtenida para la HDS de DBT cuando se usa sólo hexadecano como solvente coincide con los resultados obtenidos por otros integrantes de nuestro grupo de investigación.

Pensando en experimentos posteriores, se hizo una reacción de HDS de DBT en presencia de CZ (220 ppm de nitrógeno). Los resultados de esta reacción permiten observar que el efecto cinético de este experimento en competencia no es claro (tabla 5.1). Además, según la literatura, se esperaba un efecto inhibitorio más importante

[35,37,40]. Por otro lado, la selectividad en esta última reacción tampoco presenta cambios sustanciales, lo que nuevamente contradice a la literatura encontrada.



Gráfica 5.1 Rendimiento de productos de HDS de DBT en función de la conversión en NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP) usando como solvente hexadecano T = 320 °C.

El uso de xileno como solvente produjo una caída en la constante cinética de la reacción del 70 % si se compara con la reacción donde se usó hexadecano como solvente. La baja en la actividad se presenta de igual magnitud en un experimento de HDS de DBT en presencia de CZ, lo que podría significar que el solvente tiene un efecto que debe ser considerado. Sin embargo el cambio producido por el solvente puede estar enmascarando un eventual efecto inhibitorio del CZ. Por consiguiente, consideramos pertinente seguir averiguando los efectos del solvente en nuestra reacción modelo. Además, el análisis de la muestras indican la presencia de productos no identificados que muy probablemente surgen del craqueo del xileno.

Tabla 5.1 Constantes de velocidad de reacción de pseudoprimer orden con dos solventes diferentes, T = 320 °C

Reacción	Solvente	k x10^5 [m^3/(Kg de cat •s)]
HDS de DBT	Hexadecano	11.58
HDS de DBT	Xileno	3.28
HDS de DBT + CZ	Xileno	3.16

Las muestras de la reacción de HDS de DBT usando como solvente xileno no presentaron problemas de sedimentación del CZ y el análisis cromatográfico se realizó adecuadamente. Sin embargo, el uso de xileno solo como solvente afecta la cinética de la reacción, lo que significa buscar una nueva solución al problema, que permita utilizar las propiedades útiles del xileno y al mismo tiempo disminuya al máximo la eventual interferencia.

El siguiente paso fue utilizar una mezcla de solventes formada por xileno y hexadecano para hacer pruebas de solubilidad de CZ a temperatura ambiente, se comenzó por una mezcla equimolar de los dos solventes, encontrándose que ésta disolvía perfectamente la cantidad de carbazol máxima a utilizarse en los experimentos posteriores (220 ppm de nitrógeno en CZ). Como el objeto de estas pruebas era disminuir la cantidad de xileno en el solvente, y que se conservaran las propiedades diluyentes; se fue reduciendo la cantidad de xileno hasta encontrar un mínimo relación molar de 8.033 hexadecano-xileno.

Las reacciones subsiguientes fueron las de HDS de DBT y la de HDS de DBT en presencia de CZ en la mezcla de solventes. En la tabla 5.2 se pueden observar las constantes de velocidad de reacción.

Tabla 5.2 Constantes de velocidad de reacción de pseudoprimer orden de HDS de DBT en DSD3+ IMP usando mezcla de solventes, relación molar de 8.033 hexadecano-xileno T. = 320 °C

Reacción	Solvente	k x 10^5 [m^3/ (Kg de cat •s)]
HDS de DBT	Xileno – Hexadecano	9.26
HDS de DBT + CAR	Xileno – Hexadecano	5.67

La selectividad en la reacción de HDS de DBT usando la mezcla de solventes no cambió al compararse con la misma reacción pero usando hexadecano como

solvente, además, el cambio en la velocidad de reacción no fue importante (18%) como en el caso de la reacción donde se usó sólo xileno como solvente.

La prueba de reacción de HDS de DBT en competencia con HDN de CZ usando la mezcla de solventes presentó cambios importantes en cuanto a velocidad y selectividad se refiere, estos resultados serán presentados y discutidos más adelante.

El efecto del solvente ha disminuido considerablemente, así que, permite mayor certidumbre en las observaciones de la competencia de las dos reacciones involucradas.

El efecto cinético asociado al solvente no diluido, encontrado en estas reacciones, podría deberse a que el xileno reacciona con el catalizador ocupando sitios que de otra manera estarían disponibles para las reacción de HDS o de HDN (la cantidad molar de solvente es muy superior a la concentración de cualquiera de los reactivos o productos), así que si su velocidad de reacción o de adsorción es baja se ve compensada con su superior concentración. Las reacciones que muy probablemente sucedan con el solvente son principalmente de desintegración como se puede observar en el análisis cromatográfico.

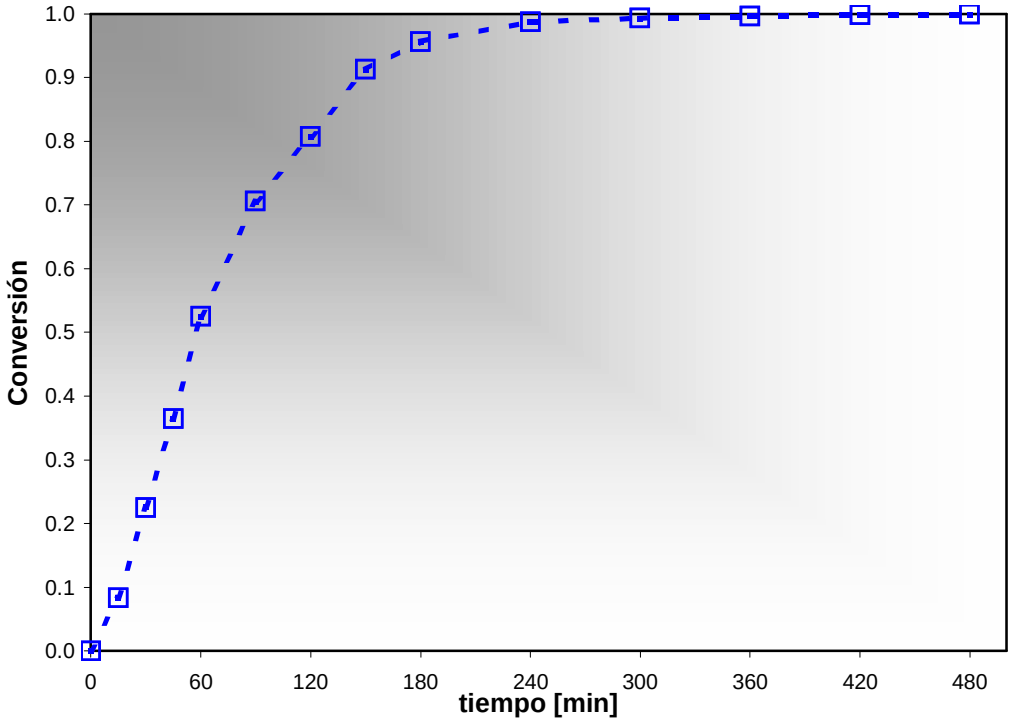
Es claro que el efecto del solvente aún existe pero no es de la misma magnitud al que se encontró cuando se usaba xileno solo como disolvente. Además el efecto de inhibición del carbazol ahora sí es apreciable. La razón de inhibición del carbazol es del 40 % y por lo tanto se puede decir que el nuevo solvente usado es útil para las pruebas de actividad necesarias para cumplir el objeto de la presente tesis; por lo tanto, a partir de aquí se deberá entender que el solvente utilizado es el determinado en este punto, a menos que se especifique lo contrario.

5.2 Pruebas de Actividad para el Catalizador de NiMoP/Al_2O_3

5.2.1 HDS de DBT

La primera reacción llevada acabo fue la de HDS de DBT utilizando un catalizador de NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP) denominado DSD 3+ elaborado en el Instituto Mexicano del Petróleo.

En los primeros 60 minutos de reacción se alcanzó una conversión de 55 %, en los segundos 60 minutos se logró una conversión del 82 %, a los 180 minutos, la conversión obtenida fue del 95% y al final del minuto 240 se tuvo una conversión del 99%. Sin embargo la reacción se dejó seguir hasta los 480 minutos (gráfica 5.2).



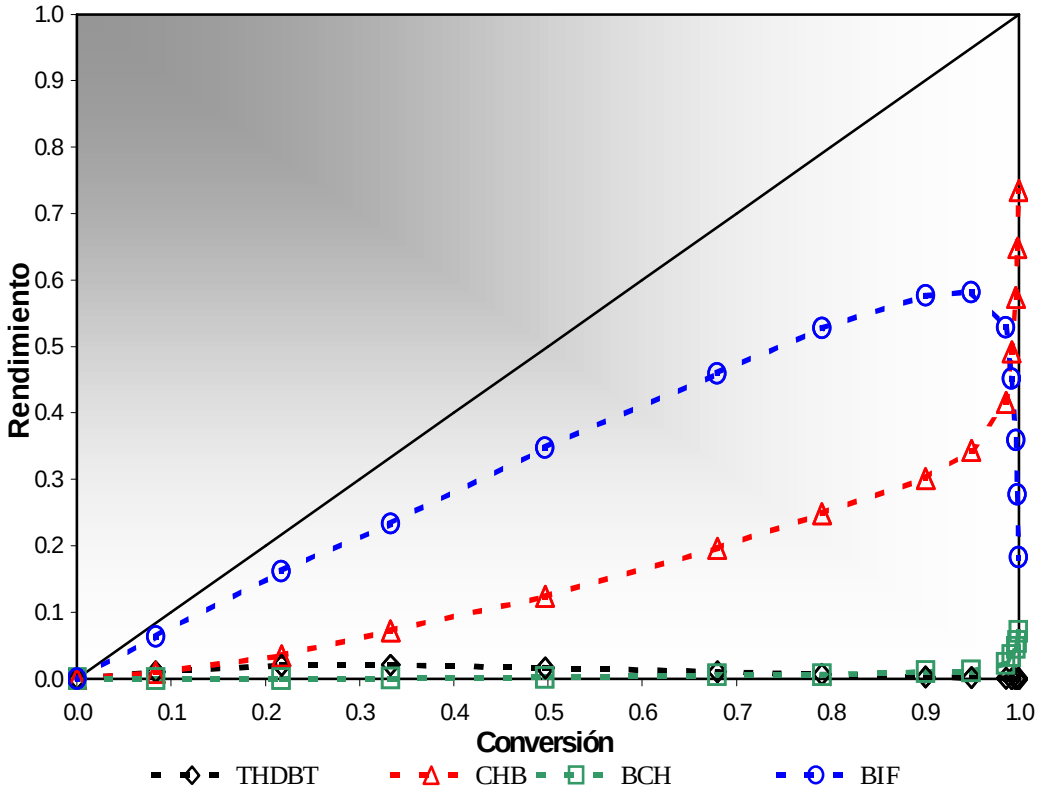
Gráfica 5.2. Evolución de la conversión del DBT en función del tiempo de reacción, sobre el catalizador comercial NiMoP/Al_2O_3 (DSD3+ IMP) T 320 °C

La constante de velocidad obtenida para esta reacción es de 9.26 x 10^{-5} m^3/(Kg de cat•s). Y los rendimientos se reportan en la gráfica 5.3.

Los productos que aparecen en mayor cantidad son el BF y el CHB; los productos que aparecen en menor medida son el THDBT y el BCH. El BF se sabe que proviene de hidrogenólisis de los dos enlaces C-S; el THDBT proviene de la hidrogenación parcial de uno del los anillos de la molécula de DBT; El CHB resulta de la hidrogenación de BF o de la desulfuración de THDBT o HHDBT. A pesar de que el HHDBT no aparece, puede existir y no se observa debido a su inestabilidad a las condiciones de análisis o su rendimiento muy bajo supera la sensibilidad del sistema de análisis. El último producto en aparecer en cantidad apreciable es el BCH que es el

probablemente un producto de la hidrogenación del CHB como ya se ha visto en el capítulo 3.

A bajas conversiones el producto más importante, en cantidad, es el BF; pero de THDBT y de CHB sólo aparecen trazas, lo que significa que la velocidad de desulfuración es superior a la velocidad de hidrogenación, como ya se esperaba con este tipo de catalizadores [16,19,9].



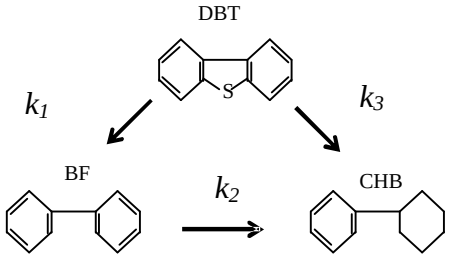
Grafica 5.3 Rendimiento de productos de HDS de DBT en función de la conversión en el catalizador NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP).

A conversiones de alrededor del 50 % los productos principales son ahora el BF y el CHB que implica que la velocidad de hidrogenación se hace más importante. El THDBT aparece sólo en trazas nuevamente. En la literatura se ha encontrado que la velocidad de producción del THDBT es menor que su propia velocidad de desulfuración por la que produce CHB, por lo tanto su rendimiento a lo largo de toda la reacción siempre es inferior a la del resto de los productos, además su rendimiento parece tener un máximo.

Cuando el DBT alcanza conversiones sueriores al 95 % el BF declina su rendimiento en favor del rendimiento de CHB. En esta parte de la reacción parece que

la velocidad de hidrogenación es la más importante pero es debido principalmente a que ya no hay más reactivos para desulfuración. El BCH aparece en baja cantidad pero se hace mayor a altas conversiones y como era de esperarse la velocidad de hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del DBT, cuando el otro anillo conserva su aromaticidad, es superior a la velocidad de hidrogenación de uno de los anillos cuando el otro ya esta completamente hidrogenado.

Para el análisis cinético de las reacciones de HDS de DBT el esquema propuesto no considera la producción de THDBT y de BCH. El primero por que su cantidad puede ser despreciable y el segundo porque sólo aparece al final de la reacción. El esquema simplificado propuesto queda:



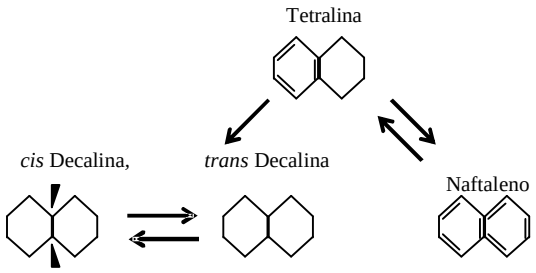
Esquema 5.1 HDS de DBT propuesta de esquema reaccional para fines de simplificar el análisis cinético

En este esquema se considera que el DBT se desulfura para producir BF, o que se hidrogena y desulfura simultáneamente para dar CHB, es decir, se consideran dos vías paralelas de reacción como ya se ha visto en algunos de los trabajos estudiados en el capítulo 3. El esquema 5.1 no considera la existencia del THDBT y del BCH lo que provocará que se pierda información acerca de la reacción, pero establecer un mecanismo o red de reacción para HDS de DBT no es objeto de la presente tesis. La información que proporciona este esquema es suficiente para cumplir uno de los objetivos de este trabajo. Los efectos cinéticos asociados a adicionar CZ a una reacción de HDS de DBT pueden determinarse con sólo considerar la red de reacción propuesta, como se verá más adelante.

5.2.2 HID de Tetralina (3100 ppm)

La capacidad hidrogenante de un catalizador es una condición considerada como necesaria para ser un catalizador importante en reacciones de HDN. Para este

estudio se realizó la reacción de HID de tetralina. El esquema reaccional encontrado en la literatura para esta reacción se describe en el esquema 5.2



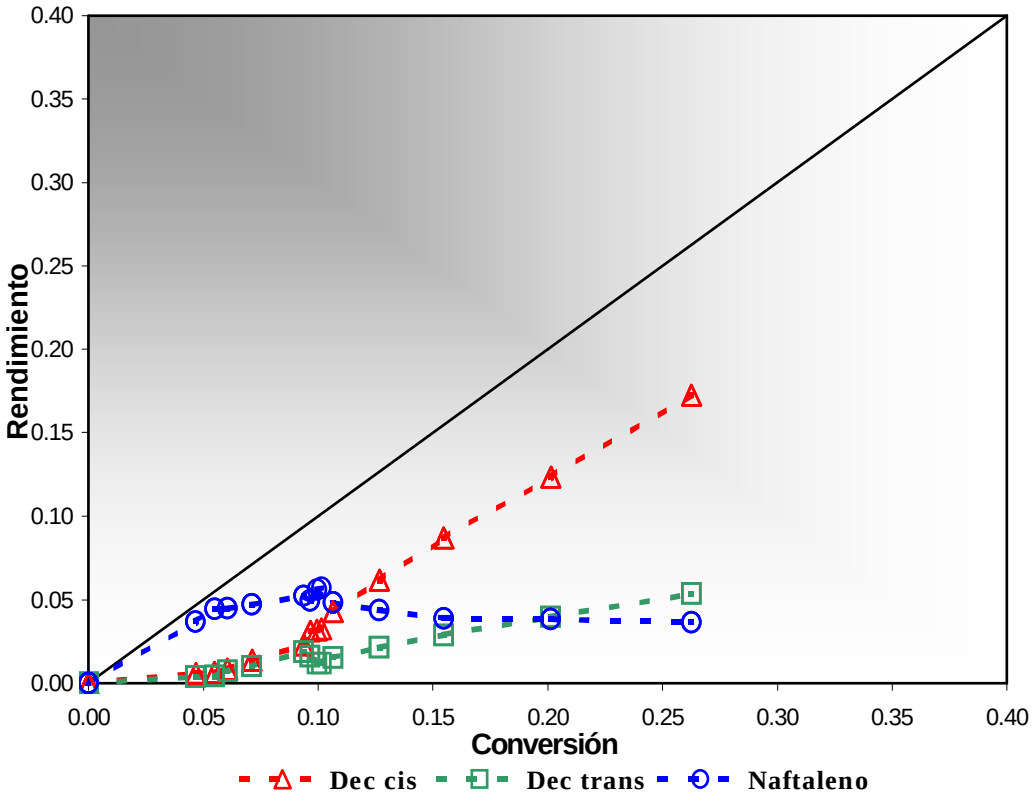
Esquema 5.2. Red de reacción encontrado para la hidrogenación de tetralina [84]

Algunos autores consideran que existen algunos productos de isomerización. Sin embargo, estos productos no se detectaron en los experimentos de este trabajo, por lo que sólo se presentan dos vías paralelas de reacción.

En los experimentos la HID de tetralina produce por la vía de hidrogenación a la cis y trans decalina, y como producto de deshidrogenación reversible al naftaleno, que concuerda con el esquema 5.2. La conversión máxima alcanzada es del 26% después de 480 minutos de reacción y aunque no es alta, permite observar las vías de reacción (esquema 5.4). A conversiones inferiores al 10 % se puede observar que el producto principal es el naftaleno, o sea que el equilibrio de la reacción de deshidrogenación se desplaza hacia este último. Por otro lado, a estas mismas conversiones ambos isómeros de la decalina aparecen en igual cantidad. A conversiones mayores al 12%, los productos principales son la cis y trans-decalina; el equilibrio de la reacción por la que se produce naftaleno parece desplazarse hacia la tetralina. A conversiones superiores al 20 % la cis-decalina es el producto más importante, parece que en este momento la velocidad de producción de cis-decalina supera a su contraparte productora de trans-decalina.

La velocidad de reacción no se puede correlacionar fácilmente con un modelo de potencias, por lo tanto se calcula directamente la velocidad de reacción por el método diferencial de análisis. La velocidad de reacción fue dividida en una dos fases,

una inicial(primeros 120 min) y otra avanzada (hasta 300 min). Se encontró que la velocidad inicial es de 11.63 10^{-5} mol/(Kg de cat•s) y la velocidad avanzada es de 6.28 10^{-5} mol/(Kg de cat•s) . El análisis cinético más profundo no es requerido en esta reacción ya que solo se utiliza como una herramienta más de análisis y no como un objetivo. A pesar de que la capacidad de hidrogenación no es tan alta como se esperaba por el contenido de Ni, el catalizador fue probado en la reacción de HDN de CZ para decidir con otras bases su capacidad desnitrogenante y su resistencia a la inhibición.



Gráfica 5.4 Rendimiento de productos de HID de tetralina en función de la conversión. Catalizador NiMoP/Al_2O_3.(Dec trans = trans-decalina, Dec cis = cis-decalina) T = 300 °C

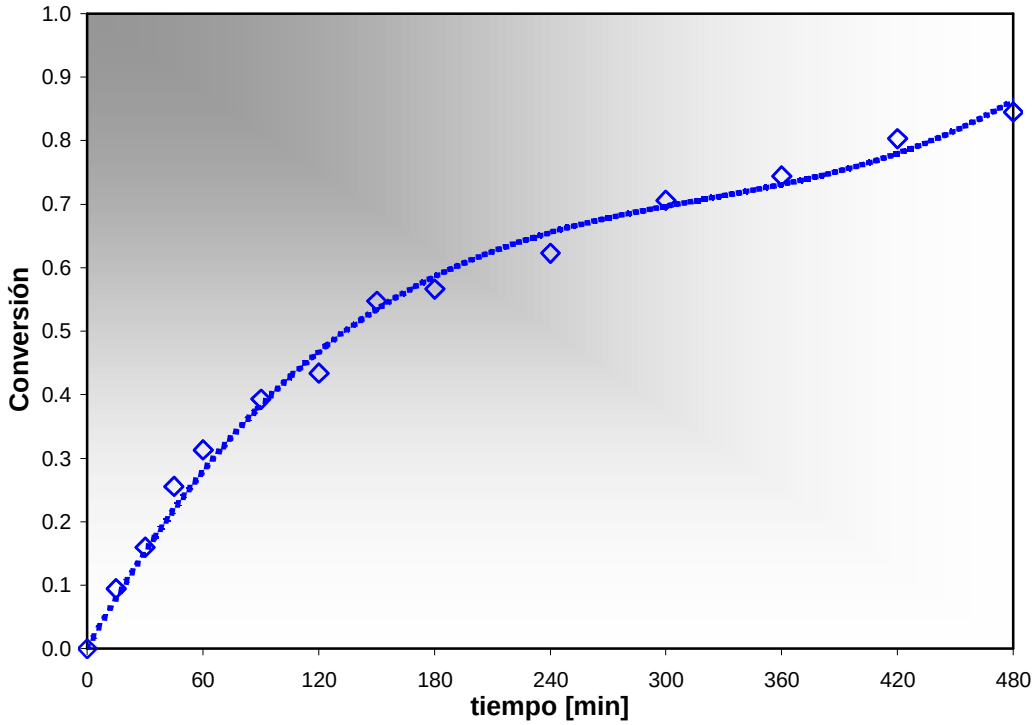
5.2.3 HDN de CZ

Para entender los efectos involucrados al adicionar CZ a la reacción de HDS de DBT se hace necesario conocer las características de una reacción de HDN de CZ independiente. El realizar una reacción de HDN de CZ dará una perspectiva más clara de la capacidad del catalizador de NiMoP/Al_2O_3 para esta reacción, ya que no se cuenta

con datos sobre este catalizador en particular para reacciones de HDN. Además, permitirá identificar los productos de esta reacción en los cromatogramas y de esta manera evitar confusiones en la interpretación de los resultados cuando se pongan ambos compuestos (CZ y DBT) en reacción, por que es sabido (capítulo 3) que ambos reactivos dan los mismos productos, específicamente CHB y BCH.

La reacción de HDN de CZ se realizó con una concentración de nitrógeno de 150 ppm contenidos en la molécula de CZ.

La conversión máxima después de 480 minutos fue de 84%, como se puede observar en la gráfica 5.5. El 50% del CZ alimentado se consumió en los primeros 120 minutos de reacción.



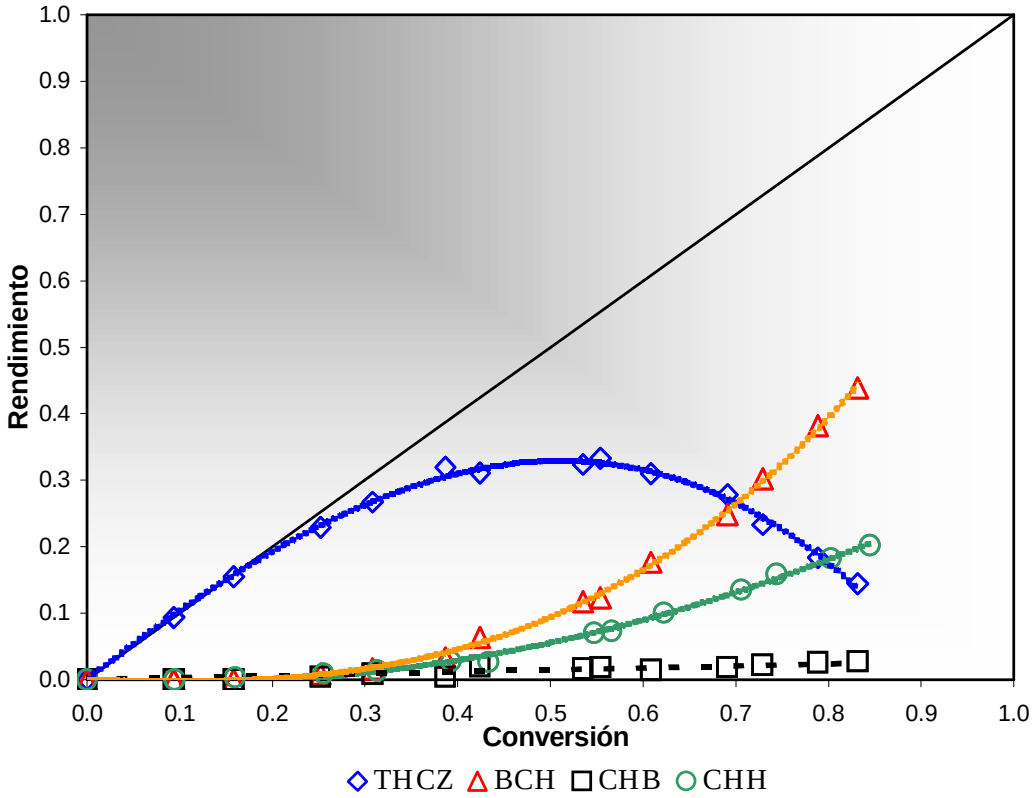
Gráfica 5.5 Evolución de la conversión de carbazol en función del tiempo, en su reacción de HDN a T = 320 °C, con el catalizador de NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP)

Al igual que en la dos reacciones mencionadas en apartados anteriores, la velocidad de reacción se pudo correlacionar con una ecuación de pseudoprimer orden; El valor de la constante de velocidad de reacción es de 1.92×10^{-5} m^3/[Kg de cat •s].

Los productos de reacción que aparecen en mayor cantidad fueron tetrahidrocarbazol THCZ, BCH y CHH, además del CHB que es un producto que aparece en menor medida (gráfica 5.6).

El producto de la hidrogenación de uno de los anillos del CZ es el tetrahidrocarbazol (THCZ) y es el único que se puede observar en cantidad importante a bajas conversiones (< 40%). El CHB es un producto que deriva de la hidrogenación completa de uno de los anillos de CZ y de la ruptura de sus dos enlaces C–N y según la literatura es el producto intermedio de esta reacción es el Hexahidrocarbazol (HHCZ); el rendimiento del CHB es muy bajo a lo largo de toda la reacción en comparación con los demás productos. El BCH es un producto de la hidrogenación de los dos anillos aromáticos de CZ y de la hidrogenólisis de los dos enlaces C–N; en el esquema 3.11 se puede observar que tiene como intermediario al perhidrocarbazol (PHCZ). Por último el CHH es producto de la hidrogenación total de uno de los anillos aromáticos e hidrogenación parcial en el otro; además de la ruptura de los dos enlaces C–N de la molécula de CZ y se piensa que el producto intermediario es el decahidrocarbazol (DHCZ). No se registró ningún otro producto

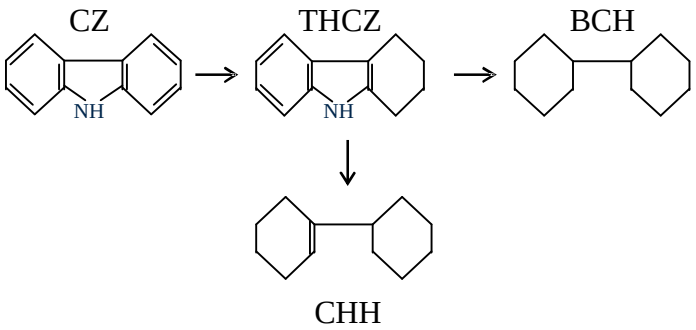
En la gráfica 5.6 se puede observar que a partir de conversiones del 55 % el principal producto hidrogenado (el THCZ) declina su conversión a favor del BCH y del CHH; ya alrededor del 70% de conversión el BCH y el CHH superan, en cantidad, al THCZ. Aunque al principio la producción de BCH y del CHH es igual, a conversiones superiores al 50% se observa que el rendimiento de BCH supera al mismo del CHH.



Gráfica 5.6 Rendimientos de la reacción de HDN de CZ en función de la conversión en el catalizador de NiMoP/Al_2O_3 a Temp.= 320 °C.

Aunque los compuestos hidrogenados no aparecen (como el HHCZ, el DHCZ o el PHCZ) se puede considerar que son la fuente de los productos tales como el CHB, el BCH y el CCH, es decir, existen productos que se transforman rápidamente o que simplemente no se desorben.

La red reaccional descrita en el capítulo 3 se puede utilizar para este experimento, pero se puede simplificar de tal manera que facilite el análisis posterior del fenómeno de competencia.



Esquema 5.3 Red de reacción simplificada propuesta en este trabajo para la reacción de HDN de CZ en el catalizadors de NiMoP/Al_2O_3 comercial (DSD 3+ IMP)

El esquema propuesto en este trabajo considera que las cantidades CHB son despreciables en comparación con las concentraciones de los otros productos, logrando de esta manera que en mediciones posteriores en reacciones de HDS de DBT en presencia de CZ este compuesto no sea fuente de confusión entre los productos de HDS y de HDN. El esquema 5.3 expresa la ruta reaccional propuesta para la HDN de CZ

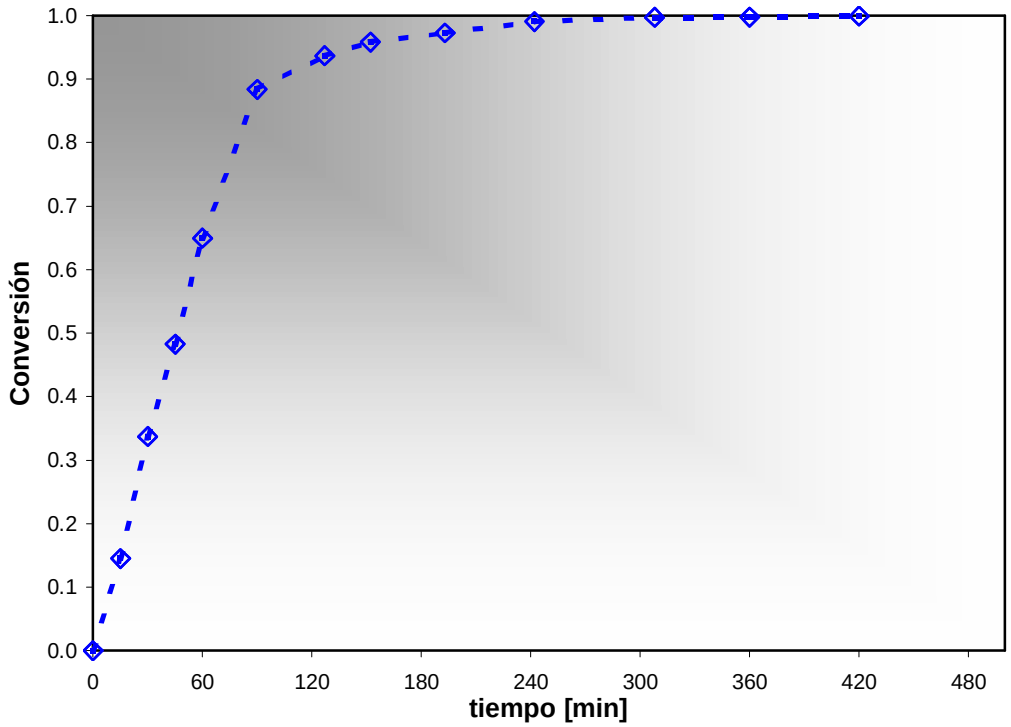
En el esquema 5.3 se considera que el CZ reacciona mediante hidrogenación de uno de los anillos aromáticos para producir THCZ, este último reacciona de manera paralela por dos vías; una por donde hidrogena totalmente sus anillos, además de que se desnitrogena para producir BCH; y otra, por donde hidrogena totalmente uno de sus anillos pero hidrogena parcialmente el otro y se desnitrogena para producir CHH.

5.2.4 HDS de DBT + HDN de CZ (5 ppm de nitrógeno)

Para observar los efectos competitivos entre la reacción de HDS de DBT y la de HDN de CZ es importante realizar reacciones de ambos compuestos de manera simultánea a diferentes concentraciones. En la literatura estudiada en el capítulo 3 se encontró que los efectos competitivos están en función de la concentración de nitrógeno aportada por los compuestos utilizados. Además, algunos dominios de concentración poseen relevancia en los procesos reales.

Por lo anterior, es importante conocer los efectos competitivos del CZ en la reacción de HDS de DBT a bajas concentraciones y la primera concentración utilizada fue la de 5 ppm de nitrógeno contenido en la molécula de CZ.

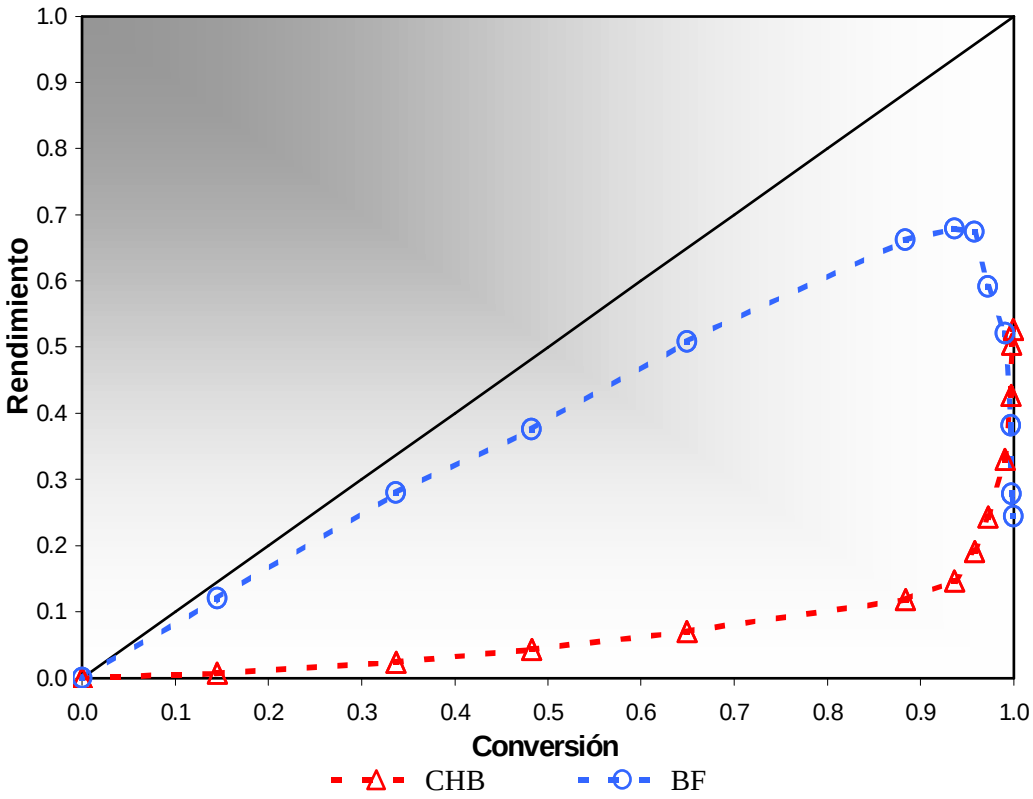
La velocidad de reacción de HDS de DBT en presencia de 5 ppm de nitrógeno (en CZ) se puede correlacionar con una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden y el valor de la constante de velocidad de reacción fue de 9.17×10^{-5} m^3/[Kg de cat • s]. Como se podrá observar la velocidad no es muy diferente a la encontrada en la reacción de HDS de DBT sola. Aunque el efecto inhibitorio no se puede observar directamente en la velocidad de reacción, si se puede observar en la selectividad de la misma.



Gráfica 5.7 Conversión de DBT en función del Tiempo en la reacción de HDS en presencia de CZ (5 ppm de N_2) en $NiMoP/Al_2O_3$ (DSD 3+ IMP) T = 320 °C

En la gráfica 5.7 se observar claramente que el 50 % del DBT alimentado se consume en los primeros 60 minutos, en los 60 minutos siguientes se alcanza el 88 % de consumo y para cuando se cumplieron 240 minutos prácticamente se tenía el 99 % de conversión.

La gráfica 5.8 muestra los rendimientos de la reacción estudiada en este punto. En ésta se puede observar que el DBT reacciona por dos vías paralelas; una que es la de desulfuración directa (DSD) para producir BF y otra que es la de hidrogenación por la que se produce THDBT pero que se desulfura rápidamente para dar CHB por eso el rendimiento de THDBT es despreciable. A bajas conversiones (<30%) el producto principal es el BF que se mantiene así hasta que al llegar a conversiones superiores al 50 %, el CHB aparece de manera más importante. En este caso el CZ no afecta la velocidad, hecho que no sucede con la selectividad de la reacción.



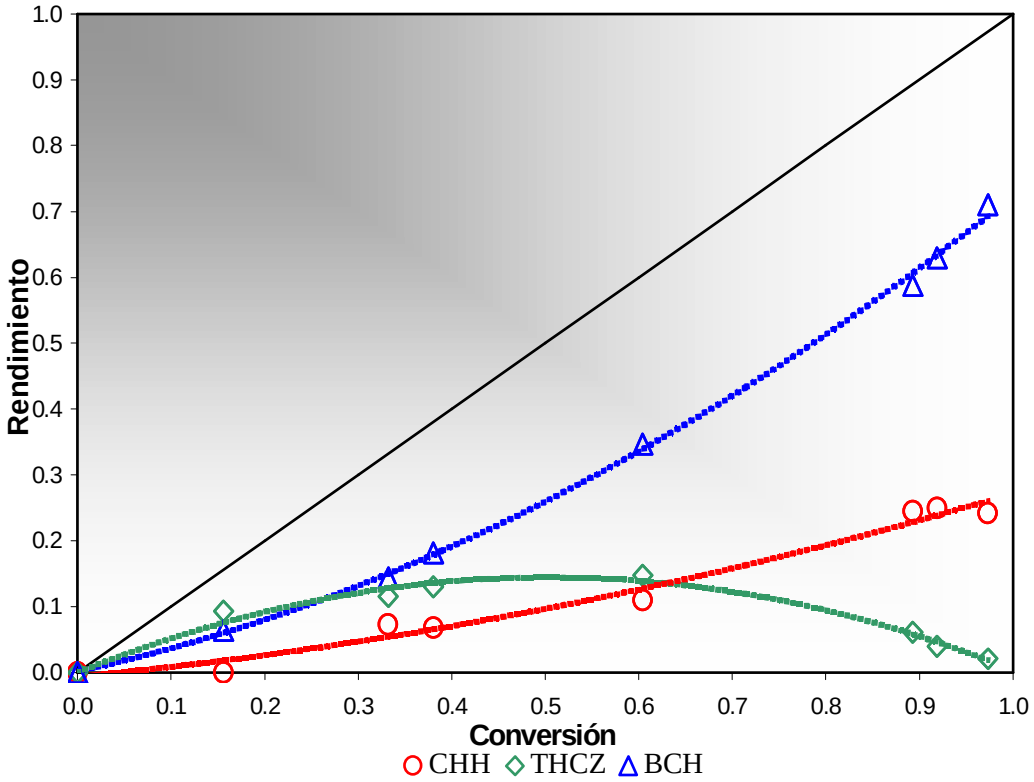
Gráfica 5.8 Rendimiento de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión, en presencia de CZ (5 ppm de nitrógeno) en NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP) T = 320 °C.

Aquí el BF presenta un rendimiento superior al compararlo con la reacción de HDS de DBT individual a conversiones iguales. A conversiones superiores al 90 % el BF declina su producción a favor del CHB, pero el rendimiento alcanzado por este último no es de igual magnitud al alcanzado en la reacción de HDS individual. El esquema propuesto en este estudio puede representar bien el comportamiento de esta reacción.

En la reacción de HDN de CZ se encontró que la velocidad también se puede ajustar con una ecuación de pseudoprimer orden, obteniéndose una constante de velocidad de 12.4×10^{-5} $m^3/[Kg\ de\ cat \bullet s]$.

La selectividad de la reacción de HDN de CZ cambió de manera importante como se pude observar en la gráfica 5.9. En este caso el THCZ se mantuvo como principal producto sólo a bajas conversiones y en conversiones mayores a 50% el BCH

es el principal producto. Aunque los productos encontrados son los mismos que en la reacción de HDN de CZ independiente, la relación de rendimientos no se conservó.

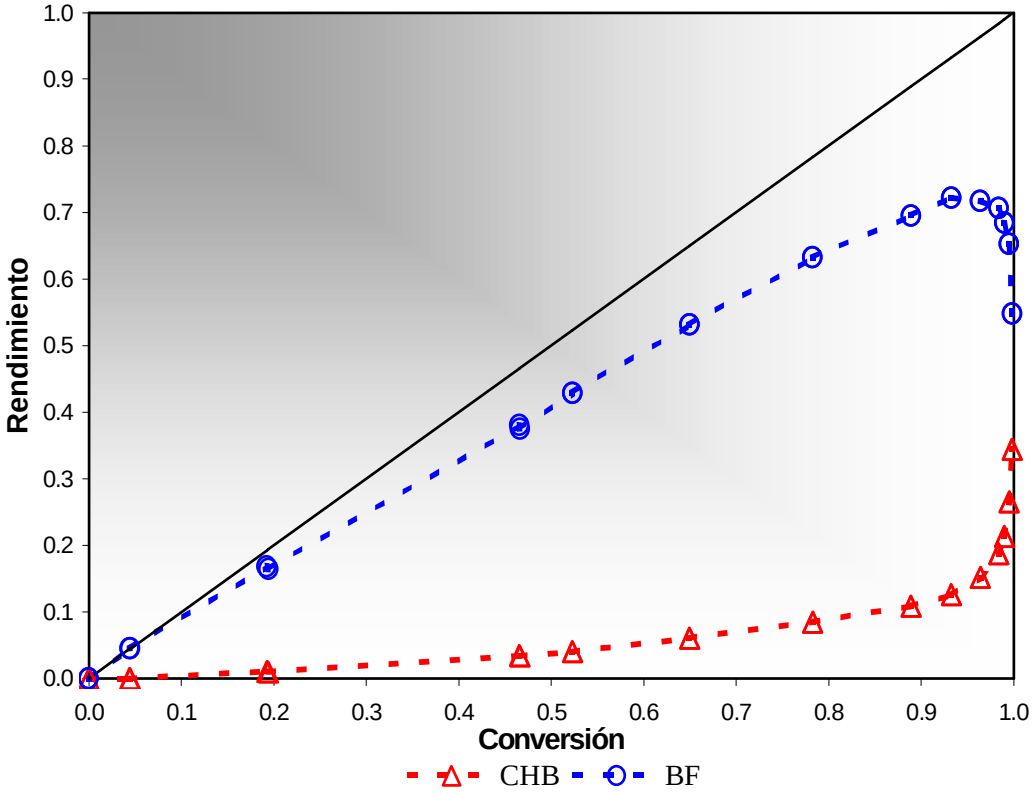


Gráfica 5.9 Rendimiento de la reacción de HDN de CZ (5 ppm de nitrógeno)en función de la conversión en la reacción de competencia con HDS de DBT en NiMoP/Al_2O_3 T = 320 °C

5.2.5 HDS de DBT + HDN de CZ (50 ppm de nitrógeno)

La siguiente reacción de HDS de DBT en competencia se realizó con una concentración de 50 ppm de nitrógeno contenido en la molécula de CZ. La velocidad de la reacción de HDS de DBT se puede ajustar con una ecuación de pseudoprimer orden. La constante de velocidad de reacción es de 8.18 x 10^{-5} m^3/[Kg de cat •s]; es claro que la velocidad de HDS se ve afectada por la presencia de carbazol aunque este efecto no es tan importante todavía. La conversión de 99% se alcanzó a los 360 minutos de reacción. En los primeros 60 minutos de la reacción se consumió el 50% del DBT alimentado; en los segundos 60 minutos se alcanzó el 75% de conversión; cuando se alcanzarón 180 minutos se llegó al 93 %, a los 240 minutos se llegó al 96%, a los 300

minutos la conversión fue del 98 % y para cuando se cumplieron 360 minutos se consumió prácticamente el 99% del DBT alimentado.



Gráfica 5.10 Rendimiento de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión, en presencia de CZ (50 ppm de nitrógeno) en NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP) T = 320 °C

Los rendimientos de esta reacción cambiaron con respecto a los de la reacción de HDS de DBT individual. Los principales producto siguen siendo el BF y el CHB, o sea que el esquema propuesto en el titulo 5.2.1 sigue siendo aplicable (gráfica 5.10)

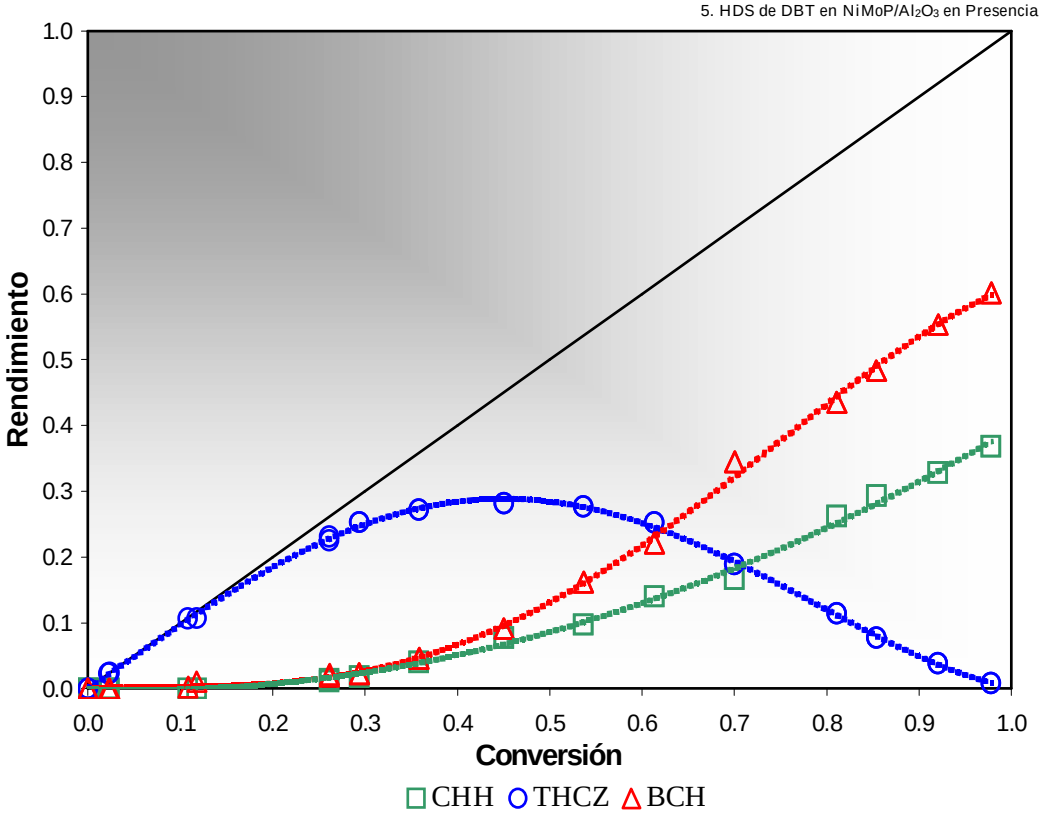
Aquí es más claro el efecto ocasionado por la presencia de CZ, que se traduce en mayor rendimiento de BF y menor para el CHB a lo largo de todo el dominio de conversiones. El BF es el único producto relevante desde conversión cero hasta conversiones de alrededor del 45%. El CHB no aparece en cantidades importantes hasta después del 70% de conversión. Al igual que las reacciones de HDS de DBT independiente y en competencia, a conversiones altas(>95%) el BF se hidrogena para producir CHB.

La reacción de HDN de CZ (50 ppm de N_2) en competencia con la reacción de HDS de DBT presenta una velocidad de reacción que puede modelarse con una

ecuación de velocidad de pseudoprimer orden con un valor de su constante de velocidad de 3.88 10^{-5} m^3/(Kg de cat•s) que es superior a la encontrada en la reacción de HDN de CZ independiente, pero menor a la calculada en el experimento de HDN de CZ (5 ppm de nitrógeno) en competencia con HDS. El 55 % del consumo de CZ se alcanzo a los 180 minutos y después de 480 minutos de reacción se alcanzó el 98 % de conversión.

Los productos principales en la HDN de CZ en competencia fueron el BCH, el CHH y el THCZ.

La selectividad de esta reacción es muy similar a la encontrada en la reacción de HDN de CZ individual (gráfica 5.11). Al igual que en el caso mencionado el THCZ es el principal producto a bajas conversiones. A conversiones superiores del 48 % el THCZ declina su rendimiento a favor del rendimiento del BCH y del CHH, hasta llegar a la conversión del 60% donde el BCH supera el rendimiento del THCZ. El CHH supera el rendimiento del THCZ a conversiones superiores a 70 %. El THCZ sigue desapareciendo desaparece casi totalmente a conversiones superiores del 96 %. El CHH y el BCH tienen rendimiento iguales desde conversiones bajas hasta la conversión de 46%, donde el BCH empieza a ser el producto más importante.



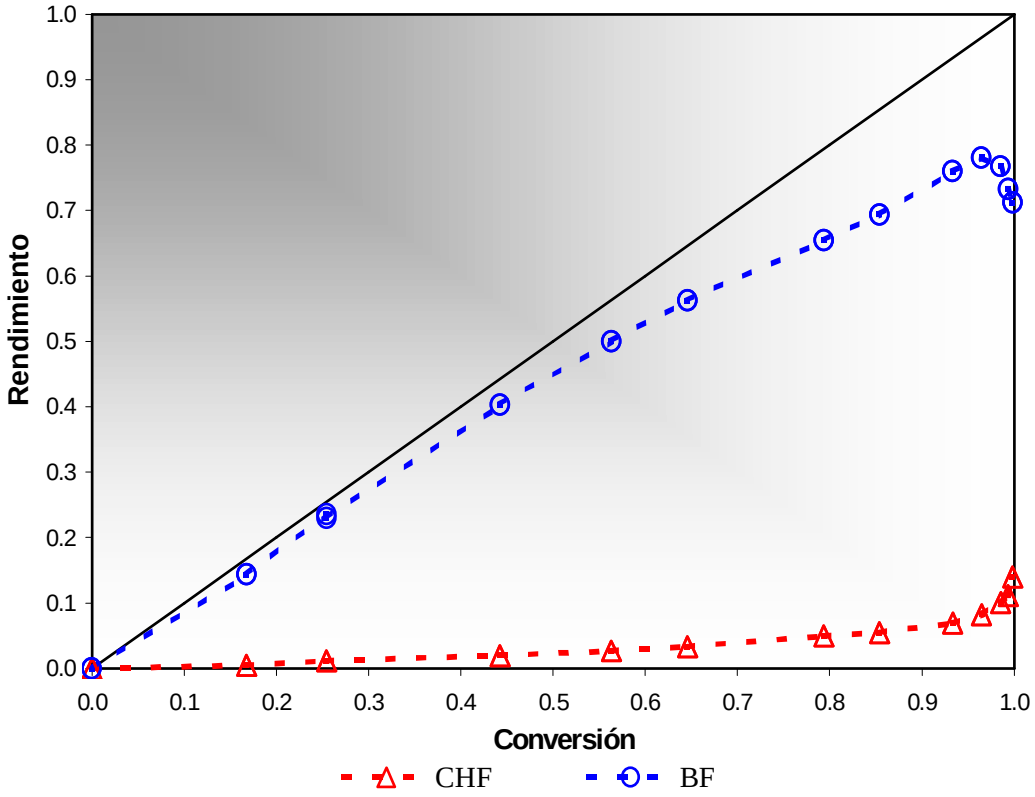
Gráfica 5.11 Rendimiento de la reacción de HDN de CZ (50 ppm de N_2)en función de la conversión en la reacción de competencia con HDS de DBT en NiMoP/Al_2O_3 T = 320 °C

5.2.6 HDS de DBT + HDN de CZ (100 ppm de nitrógeno).

La reacción de HDS de DBT en presencia de CZ a 100 ppm de N_2 se adapta a una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden. Su constante de velocidad de reacción fue calculada en 7.20 10^{-5} m3/(Kg de cat•s), con lo que se puede observar que el efecto inhibitorio se acentúa con el aumento de la concentración de CZ. Sin embargo la baja en la velocidad de reacción no es todavía un factor muy relevante. La conversión de 50 % se alcanza en 60 mintos y la de 99 % en 420 minutos.

Los productos principales en esta reacción fueron el BF y el CHB (gráfica 5.12). El rendimiento de BF es superior, en todo el dominio de la conversión, al rendimiento obtenido en la reacción de HDS de DBT independiente y en al obtenido en las dos reacciones de HDS de DBT en competencia que ya se han descrito antes. Caso

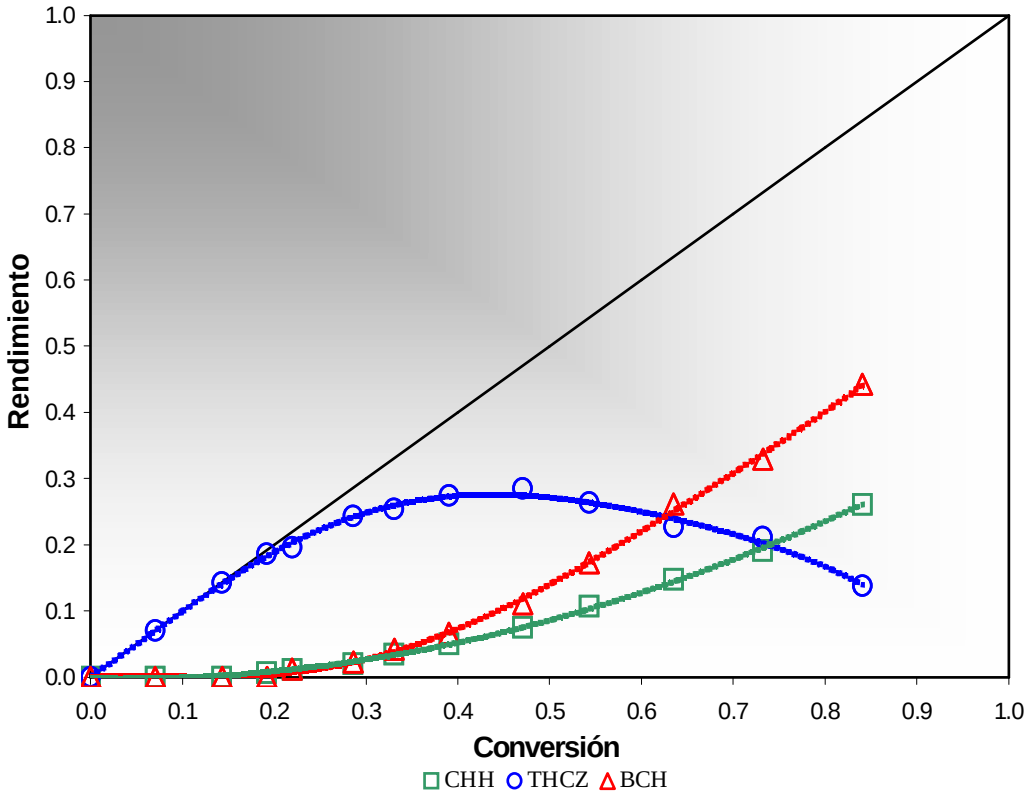
contrario sucede con el CHB, donde su rendimiento es menor al obtenido en la tres reacciones referidas antes. El BF es el producto principal de la reacción, desde bajas conversiones hasta llegar a la conversión de 42%, donde el CHB se hace presente. A conversiones superiores al 95 % el BF declina su conversión a favor del CHB.



Gráfica 5.12 Rendimiento de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión, en presencia de CZ (100 ppm de N_2) en NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP) T = 320 °C

La reacción de HDN de CZ (100 ppm de N_2) también se puede ajustar a una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden. La constante de velocidad de reacción se calculó en 2.14 10^{-5} m^3/(Kg de cat•s) que aún supera a la constante de velocidad encontrada en la reacción de HDN de CZ individual. Sin embargo, no es mayor que las presentadas en los experimentos de HDN en competencia; al parecer la constante de velocidad de reacción está presentando una tendencia a lo largo de los cambios en las concentraciones de CZ.

El 50 % del CZ se consumió hasta que se cumplieron 180 mintos y después de 480 minutos se llegó a la conversión del 84 %

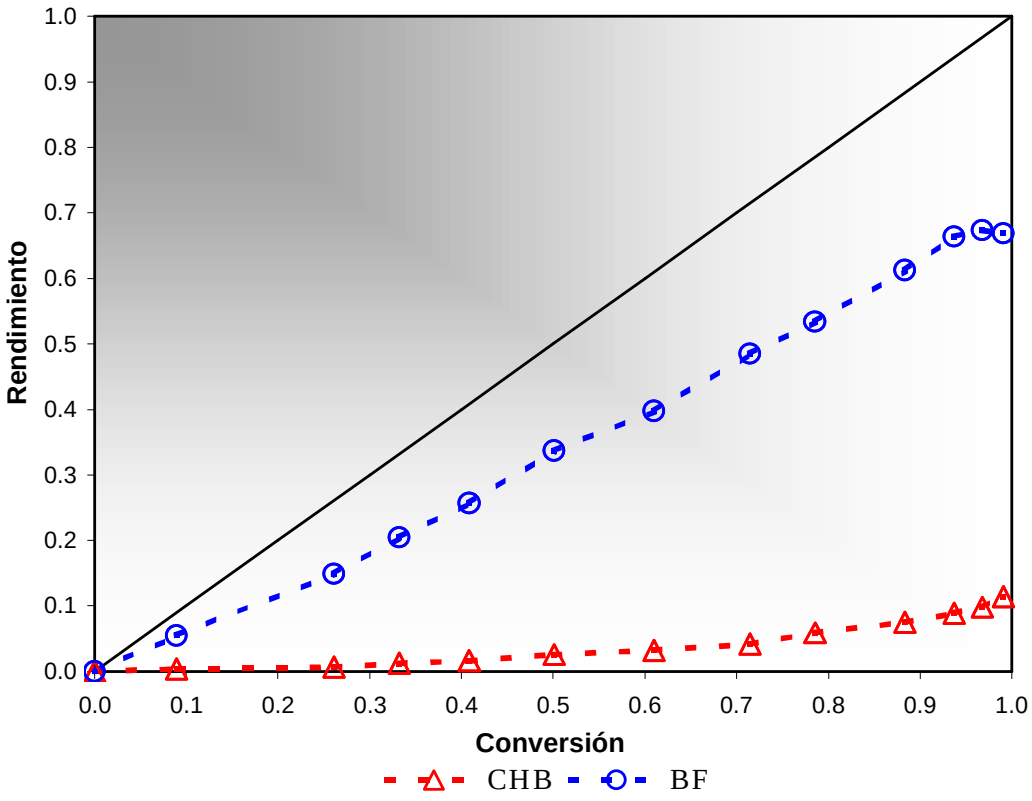


Gráfica 5.13 Rendimiento de la reacción de HDN de CZ (100 ppm de N_2)en función de la conversión, en la reacción de competencia con HDS de DBT en NiMoP/Al_2O_3 T = 320 °C

Los rendimientos en esta reacción no presentan diferencias sustanciales cuando se compara con la reacción de HDN de CZ independiente (gráfica 5.13). Los productos principales son el THCZ, el CHH y el BCH. El THCZ es el principal producto a bajas conversiones y hasta llegar a la conversión de alrededor del 30% donde el CHH y el BCH aparecen. A conversiones superiores al 48% el THCZ comienza a declinar su rendimiento a favor del CHH y del BCH. El BCH supera el rendimiento del THCZ a conversiones superiores a 63% y el CHH hace lo propio a conversiones superiores al 73%.

5.2.7 HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno)

La reacción de HDS de DBT en presencia de CZ (180 ppm de N_2) puede ajustarse a una ecuación de velocidad de pseudo primer orden; su constante de velocidad de reacción tiene un valor de 5.80 10^{-5} $m^3/(Kg\ de\ cat \bullet s)$.



Gráfica 5.14 Rendimiento de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión, en presencia de CZ (180 ppm de N_2) en NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP) T = 320 °C

Los efectos inhibitorios de la molécula de CZ en la HDS de DBT se hacen presentes en esta reacción. La caída en la actividad es superior a la obtenida en todos los experiementos en competencia tratados con anterioridad.

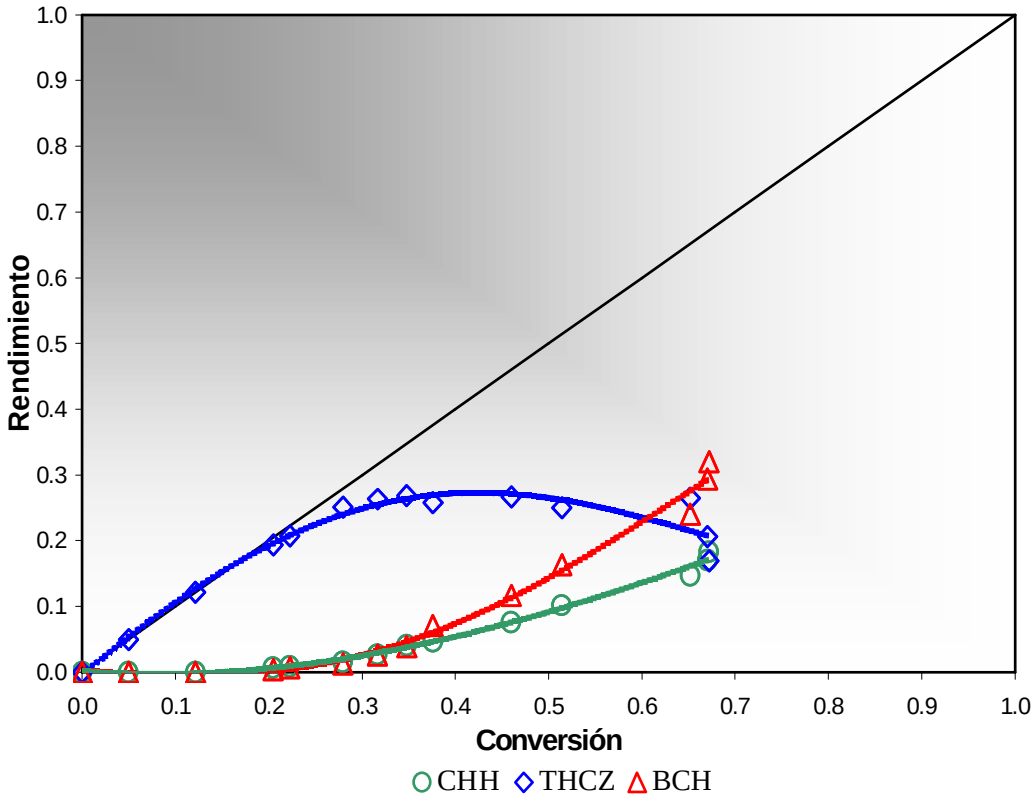
El consumo de DBT llega al 50 % después de 90 minutos de reacción; que es una manifestación de que la velocidad a caído con respecto a todas las reacciones en competencia descritas antes. La conversión de prácticamente el 99 % se alcanza hasta que se cumplen 480 minutos de reacción.

Los productos principales de esta reacción son el BF y el CHB. El BF es el producto más importante en todo el dominio de la conversión y el CHB solo aparece en cantidad importante hasta el final de la reacción (conversiones > 90%). A conversiones mayores al 95 % el BF declina su rendimiento a favor del CHB, pero la cantidad producida de CHB es inferior a la obtenida a conversiones iguales en el experimento de HDS de DBT individual. Por su parte, el BF tiene un rendimiento mayor en esta

reacción que el que se obtiene en la de HDS de DBT sola. Sin embargo el rendimiento es inferior al obtenido en la reacción que se describe en el apartado inmediato anterior.

La reacción de HDN de CZ (180 ppm) simultanea a la HDS de DBT se puede adaptar perfectamente a una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden con constante de velocidad de reacción de 1.37 10^{-5} $m^3/(Kg\ de\ cat \bullet s)$.

La conversión de CZ de 50% se alcanzó hasta que se llego a 300 minutos de reacción de reacción y después de 480 minutos se alcanzó el 55% de conversión.



Gráfica 5.15 Rendimiento de la reacción de HDN de CZ (180 ppm de N_2)en función de la conversión, en la reacción de competencia con HDS de DBT en NiMoP/Al_2O_3 T = 320 °C

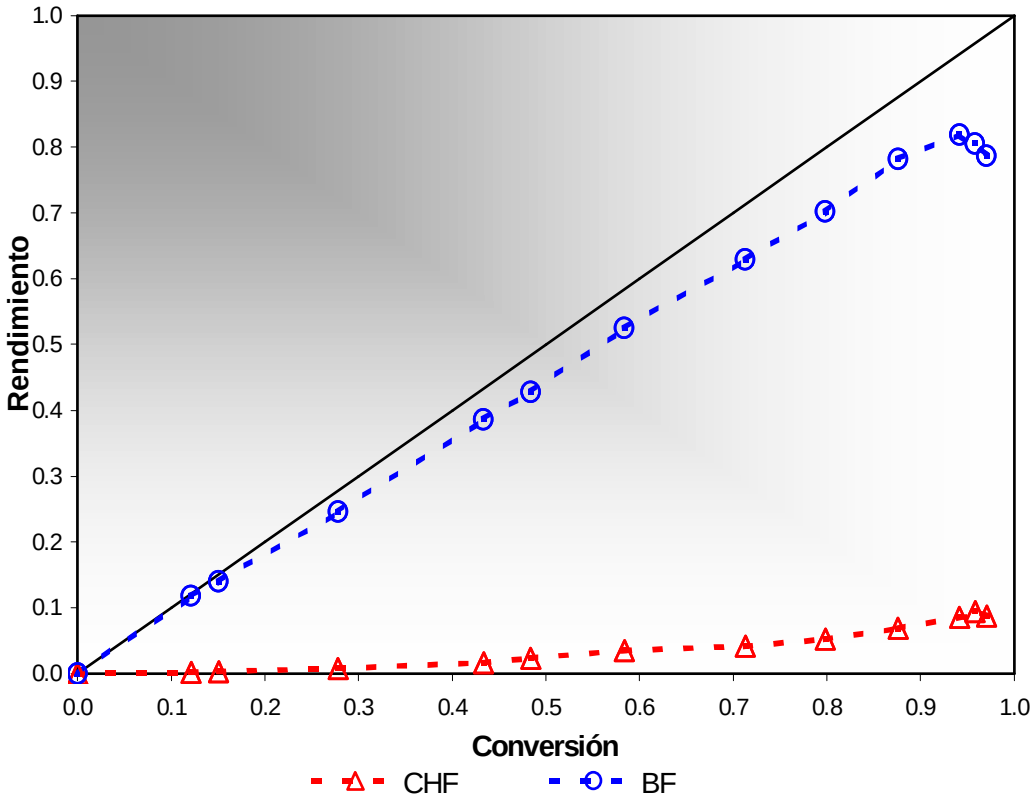
Los productos principales en HDN de CZ (180 ppm de N_2) son el THCZ, el CHH y el BCH. Como se puede observar en la gráfica 5.15 los rendimientos siguen el mismo comportamiento al obtenido en la reacción de HDN de CZ individual y en algunos casos de reacciones de HDN de CZ en competencia con la reacción de HDS de DBT. El THCZ es el principal producto desde conversiones bajas hasta 30 % de

conversión que es cuando aparecen CHH y BCH. El THCZ declina su rendimiento a favor de CHH y del CHB a conversiones superiores al 35 %. El THCZ ve superado su rendimiento por el rendimiento del CHB a conversiones superiores al 65 % y por el rendimiento de CHH a conversiones superiores al 68 %.

5.2.8 HDS de DBT + HDN de CZ (220 ppm de nitrógeno)

La velocidad de la reacción de HDS de DBT en presencia de CZ (220 ppm de N_2) se puede correlacionar con una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden con constante de velocidad de 5.67 10^{-5} m^3/(Kg de cat•s).

Al parecer el efecto inhibitorio sobre la velocidad de HDS no cambió de manera importante con respecto a la reacción reportada antes (la de 180 ppm de N_2), lo que implica que el efecto inhibitorio ha dejado de progresar con la concentración de CZ. La conversión de 50 % se alcanza hasta los 120 minutos de reacción y para cando se llego a los 480 minutos de reacción se había alcanzado la conversión del 98% de DBT alimentado.

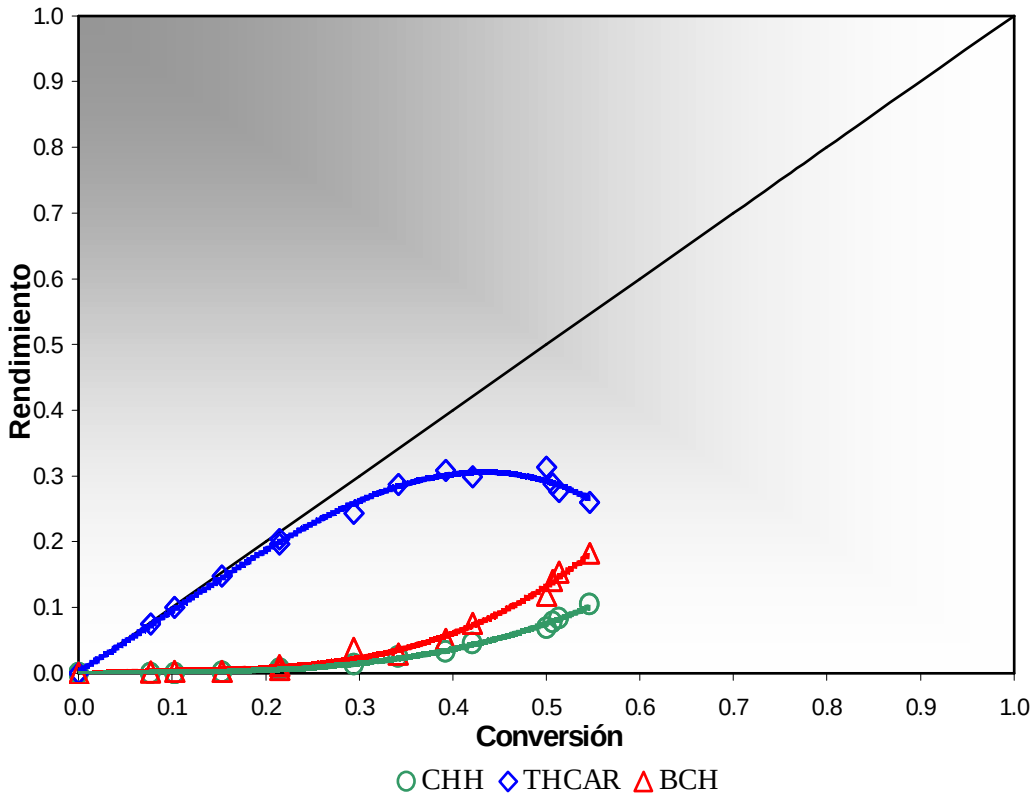


Gráfica 5.16 Rendimiento de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión, en presencia de CZ (220 ppm de N_2) en NiMoP/Al_2O_3 (DSD 3+ IMP). T = 320 ° C

Los principales productos son, al igual que en la demás reacciones de HDS de DBT, el BF y el CHB (gráfica 5.16). El BF es el producto mas importante desde bajas conversiones hasta conversiones del 50 % que es donde aparece el CHB; aunque la producción de este último es muy baja si se compara con la reacción de HDS de DBT independiente.

El rendimiento de BF es superior al mismo pero en la reacción de HDS de DBT independiente. Sin embargo su comparación con los rendimientos en otras reacciones de HDS de DBT en competencia se hará más adelante.

La reacción de HDN de CZ (220 ppm de N_2) puede ser modelada con una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden con un valor de 0.98 10-5 m3/(Kg de cat•s) para su constante de velocidad de reacción. El 50 % del CZ en esta reacción se consume hasta el minuto 360 de reacción y después de 480 minutos de reacción la conversión alcanzada fue de 54 %.



Gráfica 5.17 Rendimiento de la reacción de HDN de CZ (220 ppm de N_2)en función de la conversión, en la reacción de competencia con HDS de DBT en NiMoP/Al_2O_3

Los productos principales en HDN de CZ (220 ppm de N_2) son el THCZ, el CHH y el BCH. Como se puede observar en la gráfica 5.17 los rendimientos siguen el mismo comportamiento al obtenido en la reacción de HDN de CZ individual y en algunos casos de reacciones de HDN de CZ en competencia con la reacción de HDS de DBT.

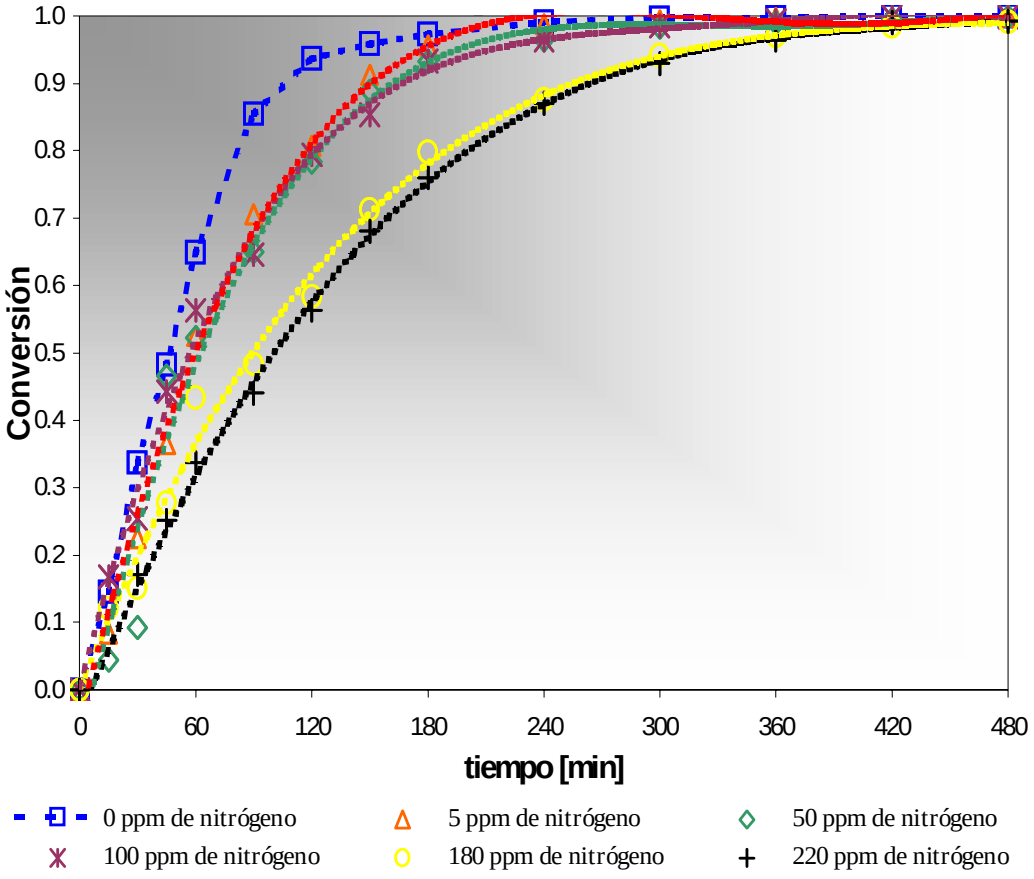
El THCZ es el principal producto desde conversiones bajas hasta 30 % de conversión que es cuando aparecen CHH y BCH. EL rendimiento de CHH y el de BCH nunca superan el rendimiento de THCZ. Sin embargo si se sigue la tendencia de la gráfica 5.17 se podrá observar que en conversiones superiores los rendimientos de ambos productos desnitrogenados superan el rendimiento de THCZ.

5.2.9 Análisis cinético de la inhibición por CZ en la HDS de DBT

Por principio la gráfica 5.18 da una idea del efecto en la HDS del DBT asociado a la adición de CZ a diferentes concentraciones.

El comportamiento de la conversión en el tiempo para los diferentes experimentos da una idea de la reducción en la velocidad de desaparición de DBT. Aunque en la gráfica mencionada ya se pueden observar cambios en los resultados, revela poco de los efectos particulares del CZ.

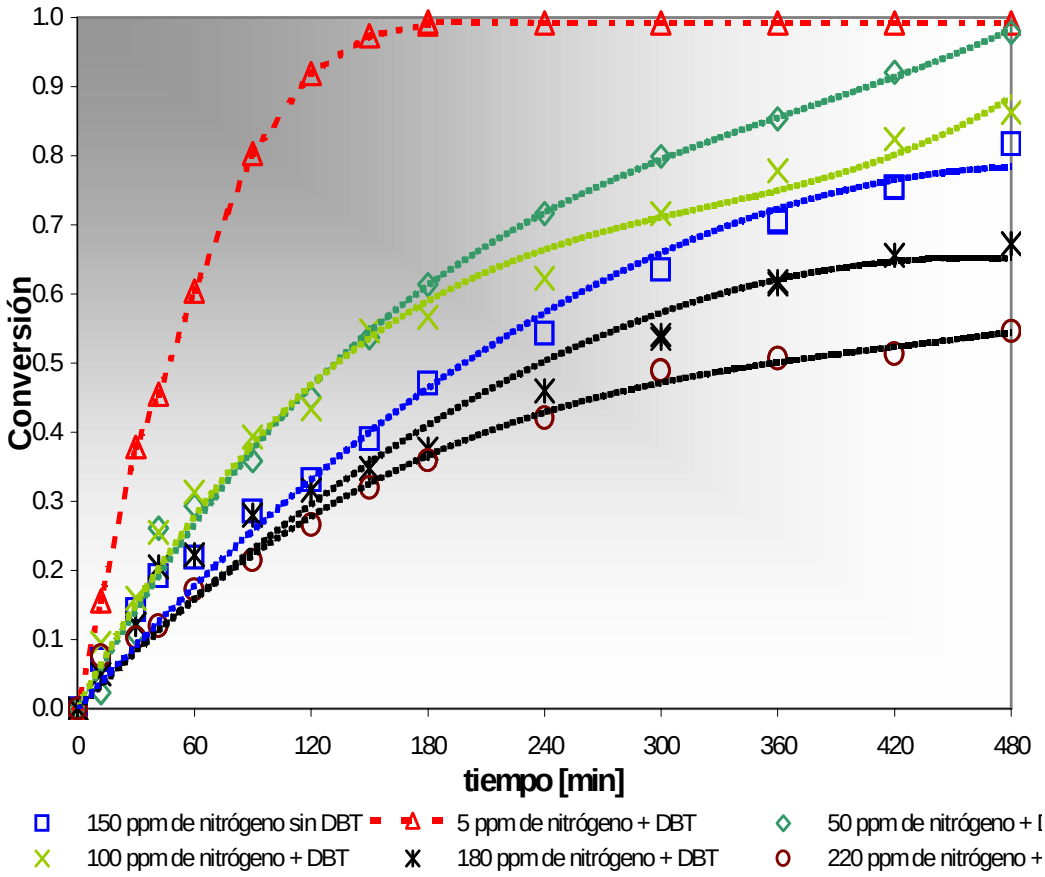
Como ya se ha visto en apartados anteriores, la selectividad de la reacción de HDN de CZ en competencia con la HDS de DBT no sufrió modificaciones importantes, excepto para el experimento a 5 ppm de nitrógeno. Sin embargo, este efecto puede considerarse como resultado de la baja concentración de CZ y de sus compuestos intermediarios y no como un efecto aportado por el DBT.



Gráfica 5.18 Conversión de DBT en la reacción de HDS en competencia con HDN de CZ a diferentes concentraciones en función de tiempo de reacción T = 320 °C

Para concentraciones mayores, la evolución de la conversión con respecto al tiempo presenta una tendencia que se traduce en menor conversión a tiempos iguales para las diferentes concentraciones de CZ (gráfica 5.19).

Sin embargo, este comportamiento no se puede asociar a efectos competitivos por parte de la reacción de HDS de DBT, ya que la concentración de DBT no varía en todos los experimento, además la masa de catalizador siempre se conserva. En resumen, los cambios en las conversiones determinadas, se deben principalmente a los cambios en la concentración de CZ. Por otro lado si se quisiera medir el efecto del DBT en la reacción de HDN de CZ se requerirán otro tipo de experimentos, y no es no de los objetivos de este estudio.



Gráfica 5.19 Conversión del CZ en la reacción de HDN independiente y en las reacciones de competencia con la HDS de DBT, a diferentes concentraciones de CZ, en el catalizador de NiMoP/Al_2O_3 (DSD3+ IMP).

La velocidad de la reacción de HDS de DBT se modificó por la presencia de CZ a diferentes concentraciones. Con base en las ecuaciones 4.34 a 4.39 se pueden obtener las constantes de velocidad para cada una de la rutas de reacción de acuerdo a la propuesta del esquema 5.1.

En la tabla 5.3 se pueden observar los resultados obtenidos para cada una de las constante implicadas en la red de reacción ya mencionada.

Tabla 5.3. Constantes cinéticas para HDS de DBT a diferentes concentraciones de nitrógeno contenido en la molécula de CZ para el catalizador de NiMoP/Al_2O_3 (DSD3+ IMP), T = 320 °C

Concentración de CZ mmol/lt / Parámetro	0	0.299 (5)*	2.876 (50)*	5.591 (100)*	10.047 (180)*	12.331 (220)*
k x 10^5 [m^3/(Kg de cat • s)]	9.26	9.17	8.18	7.20	5.80	5.67
k_1 x 10^5	6.4626	7.6723	6.9720	6.1153	5.0234	4.9520
k_2 x 10^5	2.8074	1.4877	1.2079	1.0847	0.7766	0.7179
k_3 x 10^5	0.5634	0.7171	0.6972	0.1145	0.2395	0.1845
q	0.6971	0.8367	0.8523	0.8494	0.8661	0.8733
p	0.3029	0.1633	0.1476	0.1506	0.1339	0.1266
r	0.0608	0.0782	0.0141	0.0160	0.0413	0.0325
$Coef_g$ %	0	1.07	11.76	22.22	37.43	38.83

* Concentración en ppm de nitrógeno, $q = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$, $r = \frac{k_3}{k_1 + k_2}$ y $p = 1 - q = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$

HDS de DBT independiente. La ruta de reacción que es principal responsable de la desaparición de DBT es la vía de desulfuración directa(DSD) y el producto obtenido es el BF. La constante de velocidad de producción de BF (k_1) representa el 69% de la constante de velocidad global (k). La siguiente contribución en importancia es la constante de velocidad de producción de CHB, es decir, la vía de hidrogenación representa el otro 31 % de la constante de velocidad de reacción de HDS de DBT en el catalizador de NiMoP/Al_2O_3. Estos resultados coinciden con los trabajos estudiados en el capítulo 3, para catalizadores de NiMo/Al_2O_3, en los que la contribución por parte de la vía de hidrogenación es mas importante que la obtenida en un catalizador de CoMo/Al_2O_3. La velocidad de HID de BF para producir CHB (representada por la constante k_3 o por la relación r, en la tabla 5.3), tiene un valor numérico bajo, lo que significa, que la velocidad de la reacción mencionada es inferior si se le compara con las otras dos rutas de reacción y se traduce en poca actividad de catalizador para la hidrogenación al BF.

HDS de DBT + HDN de CZ (5 ppm de nitrógeno). La constante de velocidad calculada para esta reacción fue de 9.17 10^{-5} m^3/(kg de cat•s). Al comparar las constantes de velocidad para cada ruta de reacción se notan cambios. Pues la constante de velocidad de producción de BF ahora representa el 83 % de la constante de la velocidad total, es decir, el CZ aparentemente produjo un efecto favorable en la

velocidad de desulfuración directa. La velocidad de reacción de BF para producir CHB sufre un cambio sustancial. Sin embargo, por su bajo valor no se puede considerar como un efecto asociado al CZ.

Por otro lado, la constante de velocidad de producción de CHB disminuyó de manera importante; ahora solo representa el 16 % de la constante de velocidad total de desaparición de DBT, es decir, k_2 ha perdido el casi el 50 % del valor que tenia en la reacción de HDS de DBT independiente. El efecto inhibitorio sobre la constante de velocidad en la ruta de hidrogenación de DBT es relevante, aunque el efecto no se vea reflejado en la constante de velocidad global, debido principalmente, al aumento en la constante de velocidad de producción de BF.

HDS de DBT + HDN de CZ (50 ppm de nitrógeno). En este caso la concentración de CZ ha aumentado y la constante de velocidad de reacción de HDS de DBT se calculo en 8.18 10^{-5} m^3/(kg de cat•s). El efecto de la presencia de CZ es más notable a esta concentración, indicando una inhibición ligera en la constante global. Por otra lado, la constante de velocidad de reacción de desulfuración directa representa ahora, el 85 % de la reacción, es decir, que al aumentar la concentración de CZ aparentemente se ha promovido la reacción de DSD.

La velocidad de producción de CHB a partir de DBT es la más afectada por la presencia de CZ. La constante k_2 representa tan solo el 14.7 % de la velocidad global y ha perdido el 57 % del valor de que tenía en el experimento de HDS de DBT independiente..

HDS de DBT + HDN de CZ (100 ppm de nitrógeno). En esta reacción la velocidad de desaparición de DBT acusa efectos de inhibición por la presencia de CZ más importantes que en las otras dos reacciones descritas antes.

La velocidad de DSD representa el 84 % de la velocidad global; si se le compara con el porcentaje de aportación de su contraparte en la reacción de HDS de DBT independiente, sigue siendo mayor. Por otro lado, si se compara el valor numérico de k_1, entonces se puede decir que aparece un efecto inhibitorio en la reacción de DSD, y el hecho de que todavía su aportación sea mayor a la de su

contraparte en HDS independiente, se basa en que la inhibición sigue afectando en mayor medida a la vía de HID.

La constante de velocidad de HID representa ahora el 15 % de la velocidad global. El valor numérico de k_2 indica que a sido inhibida la vía de HID de DBT pero como ahora también se a afectado a k_1 el valor de p parece conservar su valor con respecto a la reacción con inhibición anterior.

La vía de DSD se inhibió de manera mas acentuada en esta reacción, pero sigue siendo la vía de HID la mas afectada.

HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno). La constante de velocidad de reacción se calculo en 5.80 10^{-5} m^3/(Kg de cat•s). La constante de velocidad de reacción para la vía de DSD ha perdido el 32% del valor que tenia en la reacción de HDS independiente lo que acusa una inhibición debida a la presencia de CZ. La vía de hidrogenación sigue siendo la más inhibida, que se traduce que el valor de k_2 sea tan solo la cuarta parte de su contraparte en la reacción de HDS independiente.

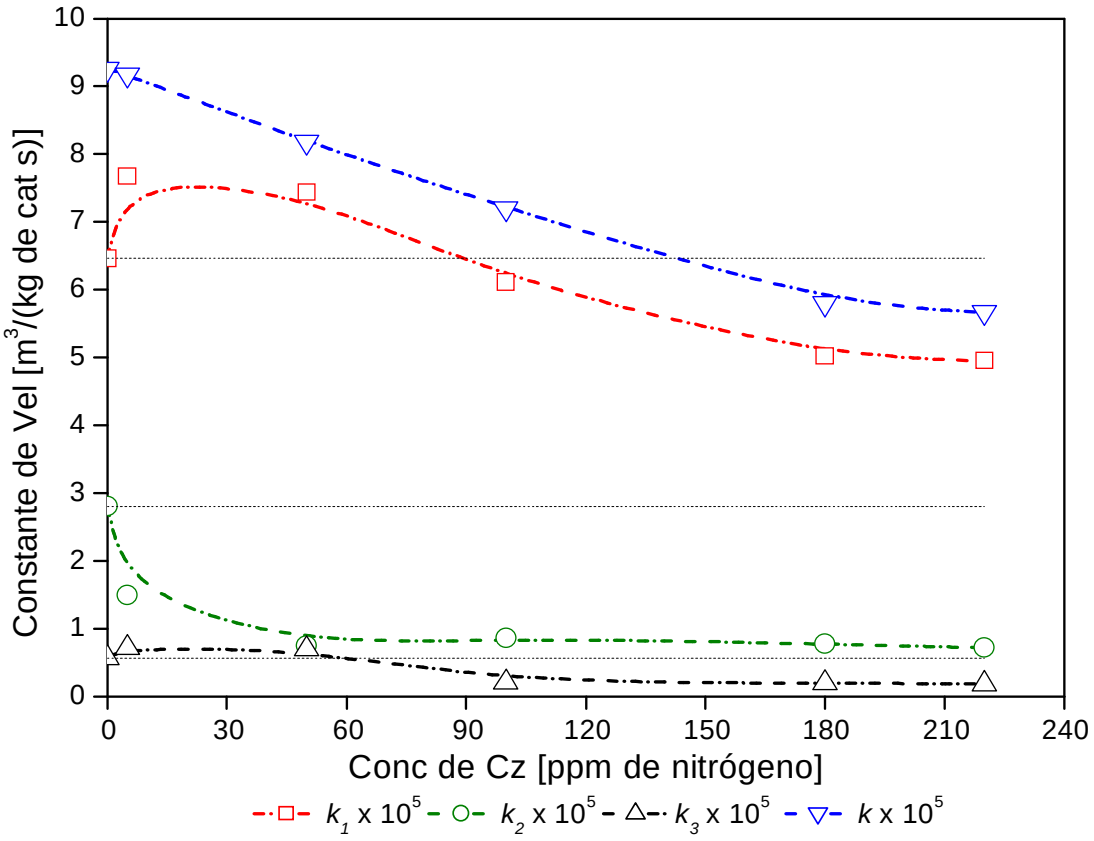
La velocidad de DSD sigue siendo la principal contribuyente de velocidad de desaparición de DBT, y al parecer esta contribución se acentúa con la concentración de CZ .

HDS de DBT + HDN de CZ (220 ppm de nitrógeno). En esta reacción, se observa que los valores de todas las constantes de reacción ya no cambian de manera importante al compararlas con el experimento comentado antes.

La constante de velocidad de DSD se redujo en un 76 %, con respecto a misma constante de velocidad pero en el experimento de HDS independiente. La constante de velocidad de DSD no sufrió un cambio sustancial si se le compara con el experimento en competencia anterior, es decir, el efecto asociado al CZ no es cuantitativamente diferente al experimento anterior. El efecto sobre las constantes velocidad global deja de ser proporcional a concentraciones altas de CZ, es decir permanecen constantes.

Por otro lado, el efecto del CZ en la vía de HID ha llegado al grado que la constante k_2 solo representa el 25 % del valor que tenía en la reacción de HDS de DBT independiente. Sin embargo al igual que en el caso de la constante de velocidad de

DSD, la constante de velocidad de HID no cambio de manera importante al compararse con el experimento de reacción de HDS en competencia que le antecede.



Gráfica 5.20 Evolución de las constante de velocidad de reacción de HDS de DBT independiente y en competencia con HDN de CZ en función de la concentración de CZ. k es la constante de velocidad global. k_1 es la constante de velocidad de reacción para la vía de DSD. k_2 es la constante de velocidad de reacción para la vía de HID. k_3 es la constante de velocidad de reacción por la segunda HID.

Por su parte, la constante k_3 cambia solo ligeramente con respecto al valor de esta misma para el caso del experimento de HDS de DBT sin CZ. A bajas concentraciones de CZ el valor de k_3 parece incrementar, pero al aumentar la concentración de CZ disminuye su valor hasta volverse constante. Los resultados obtenidos para k_3 obedecen al comportamiento de k_1, ya que k_3 es la constante de velocidad por la que BF produce CHB, así que un incremento en la velocidad de producción de BF se traduce en un aumento en su concentración y por lo tanto un incremento en la velocidad observada de hidrogenación de BF.

En la gráfica 5.20 se puede observar más fácilmente la evolución de la constante de velocidad de reacción global, la constante de velocidad de reacción de DSD (k_1 según el esquema 5.1) , la constante de velocidad de reacción de HID (k_2 según el esquema 5.1) y la constante de velocidad de la segunda hidrogenación de la molécula (k_3) del DBT de manera individual y en competencia con la reacción de HDN de CZ.

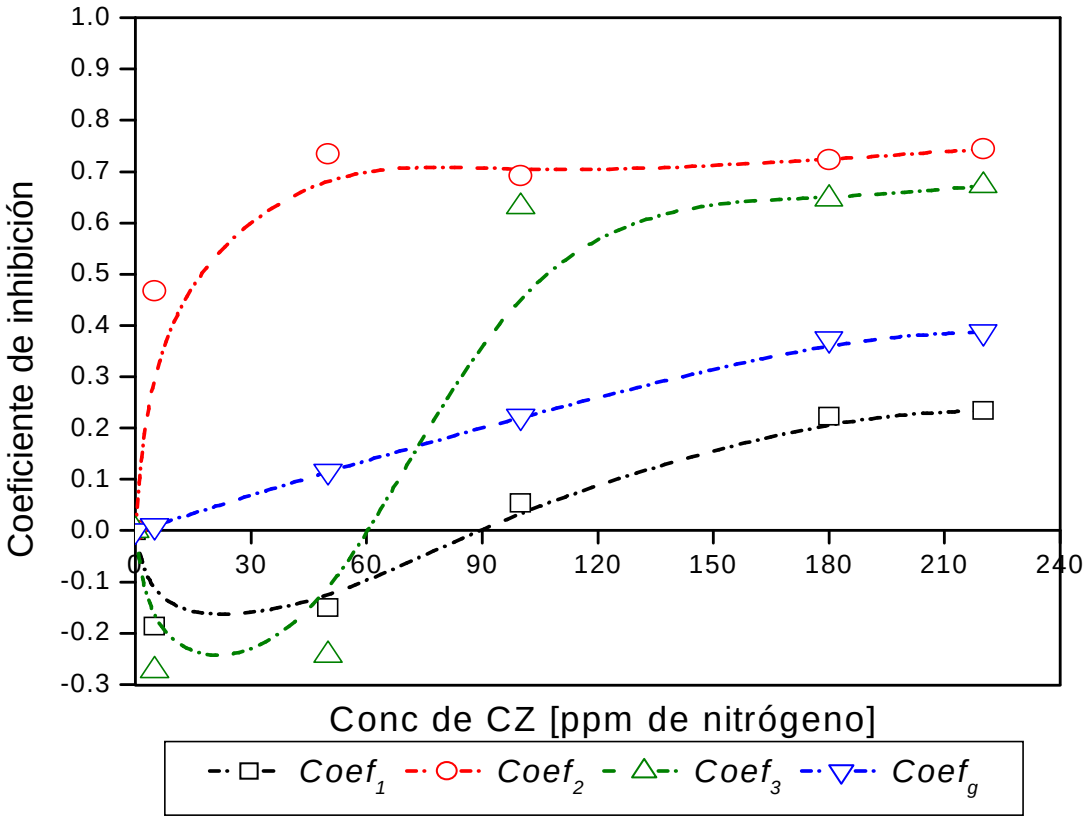
El valor de la constante de velocidad global de HDS de DBT es inversamente proporcional a la concentración de CZ; desde bajas concentraciones hasta la concentración de 180 ppm de nitrógeno (10.04 mmol de CZ/l) donde se vuelve constante.

Como ya se ha visto, el efecto asociado a la presencia de CZ en las reacciones de HDS de DBT se traduce en una inhibición de cada una de las rutas de reacción en lo individual y en la constante de reacción global en lo general.

Por lo tanto es importante medir el grado de inhibición de cada constante de velocidad para lo cual se utilizan las definiciones del capítulo 4 (ecuaciones 4.21 y 4.22) con las que se pueden calcular los coeficientes de inhibición para la reacción global y para cada ruta de reacción. Estos resultados se reportan en la gráfica 5.21.

El coeficiente de inhibición de la constante de velocidad de reacción global de la HDS de DBT se incrementa de manera proporcional a lo largo de todo el dominio de concentraciones de CZ. Sin embargo, a concentraciones superiores a 180 ppm de nitrógeno (10.04 mmol de CZ/l) el coeficiente se vuelve constante.

Según la gráfica 5.21, el coeficiente de inhibición de la ruta de DSD presenta valores negativos desde la concentración cero hasta la concentración de más o menos 83 ppm de nitrógeno (4.75 mmol de CZ/l), que indica, como ya se había observado antes, que en este dominio de concentraciones la DSD es aparentemente promovida por la presencia de CZ.



Gráfica 5.21 Evolución de los coeficientes de inhibición de la reacción de HDS de DBT independiente y en competencia con HDN de CZ en función de la concentración de CZ. Coefg es el coeficiente de inhibición para la velocidad global. $Coef_1$ es el coeficiente de inhibición de la vía de DSD del DBT. $Coef_2$ es el coeficiente de inhibición de la vía de HID del DBT. $Coef_3$ es el coeficiente de inhibición de la vía de HID del BF.

El coeficiente de inhibición de la vía de HID encontrado en este estudio demuestra que esta vía es drásticamente inhibida desde concentraciones bajas, como ya se había observado antes. Pero el valor de este coeficiente se puede considerar como constante a partir de una concentración de mas o menos 83 ppm de nitrógeno (4.75 mmol de CZ/l), que coincide con el punto donde $Coef_1$ comienza a ser positivo.

En la gráfica 5.21 es más fácil observar que la principal contribución de la inhibición de constante de velocidad global es la inhibición de la ruta de HID a bajas concentraciones. Sin embargo, cuando $Coef_2$ ha alcanzado su máximo valor (valor constante) el valor de $Coef_g$ sigue aumentado, lo que indica que ahora la contribución de la inhibición viene por parte de la inhibición de la ruta de DSD. Lo anterior se

continua hasta que, a concentraciones de a superiores 180 ppm de nitrógeno (10.04 mmol de CZ/l), el valor de la inhibición de la vía de DSD se vuelve constante; que conlleva a que el valor del coeficiente de inhibición de la constante de velocidad global ya tampoco se modifica, es decir, permanece constante. Sin olvidar que el coeficiente de inhibición de la ruta de HID ya era constante desde concentraciones inferiores. El resultado para el $Coef_3$ se puede explicar de la misma manera que se explico la constante k_3. Sin embargo, se puede observar que la inhibición obtenida es mayor que la obtenida para k_1 , y esto se puede deber principalmente a que se trata de una vía de hidrogenación, y como ya se había mencionado antes, esta vía es más fuertemente inhibida.

5.2.10 Discusión

En diversos estudios de inhibición de la reacción de HDS de DBT por compuestos nitrogenados se ha encontrado que siempre la ruta de hidrogenación es la más inhibida. Sin embargo, con los resultados de dichos estudios, también se puede observar que la inhibición en la ruta de DSD tiene algunas inconsistencias, ya que los autores reportan que dicha ruta se fomenta con la adición de compuesto inhibidor, sin que esto se considere una promoción como tal. Otros autores encuentran que tanto la ruta de HID como la de DSD se inhiben desde bajas concentraciones (des de 10 a 50 ppm de nitrógeno) de compuesto nitrogenado[1,31,35,43,44].

Con los resultados presentados a lo largo de este capítulo se puede observar que el CZ actúa como inhibidor de las dos rutas de reacción posibles en la HDS de DBT. Sin embargo, se puede notar también que a bajas concentraciones la ruta de DSD es aparentemente promovida. Al igual que en los trabajos citados antes, la ruta más inhibida en todo el dominio de concentraciones de inhibidor, es la de HID.

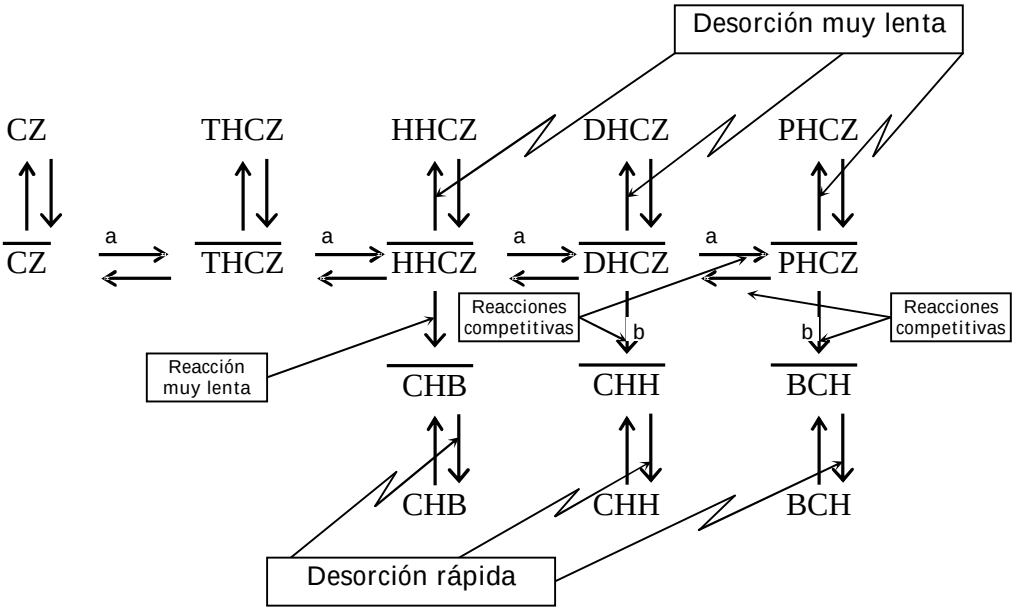
Los productos obtenidos en la reacción de HDS de DBT son los que se han obtenido en otros estudios para catalizadores similares al utilizado en este estudio y la red reaccional que se adapta a estos resultados es la de Houlla y col [17] y confirmada por otros autores [19,32]. Sin embargo, la red simplificada que se utiliza para interpretar estos resultados representa una alternativa, para facilitar el análisis cinético posterior.

La reacción de HDS de DBT procede por dos vías principales de reacción, como ya se ha mencionado antes; una que es la de DSD y la otra que es de HID con mayor consumo de hidrógeno que se traduce en la adición de H^- o H^+. La reacción de HDS en el catalizador utilizado procede preferentemente por la ruta de DSD o de menor consumo de hidrógeno y que implica un ataque básico (S^{-2}) en los dos enlaces C–S. Según el mecanismo propuesto por Meille y col [21] el DBT se adsorbe de manera plana principalmente por el átomo de azufre y reacciona para formar alternativamente dos compuestos dihidrogenados, y a partir de estos se puede proceder por la adición de hidrógeno o por el mecanismo de eliminación (E_2).

Ya se ha hablado antes de que en las reacciones de HDN se requiere que los compuestos tratados hidrogenen previamente su heteroanillo y en algunos casos hasta los anillos aromáticos adyacentes al heteroanillo; de esto surge la idea de que los resultados de la reacción de HID de tetralina pueden aportar información acerca de la actividad en HID de catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$ que es importante para la HDN de CZ. Aunque la actividad obtenida en la HID no resulta muy alentadora para reacciones de HDN, estos resultados contrastan con los obtenidos en HDN de CZ, donde se destaca la capacidad de hidrogenar completamente a la molécula de CZ. Lo anterior puede estar indicando que las reacción de HID de un compuesto aromático procede por un mecanismo diferente a las reacción de HID necesaria en reacciones de HDN; aún más, se podría pensar que se trata de dos tipos de sitios diferentes para HID. Sin embargo, estos resultados no son evidencia suficiente para ninguna de estas dos afirmaciones.

Los resultados de la reacción de HDN de CZ presentados en el apartado 5.2.3 aportan información para esta reacción en este tipo de catalizadores. Con los productos obtenidos en esta reacción se puede decir que el esquema 3.11, propuesto por Nagai y col [25], representa de manera adecuada el esquema reaccional encontrado. Es claro que compuestos tales como el HHCZ, DHCZ, y PHCZ no fueron detectados, lo que estaría significando que se encuentran adsorbidos en el sitio catalítico según el mecanismo de reacción catalítica heterogenea propuesto en base a los resultados obtenidos y a la literatura estudiada que se ve en el esquema 5.4.

La reacción de HDN de CZ esquematizada arriba comienza con la adsorción del CZ en el sitio catalítico, una vez adsorbido puedo proceder por dos vías, una es reaccionar para producir THCZ o simplemente desorberse.



Esquema 5.4*. Mecanismo de reacción para la HDN de CZ en el catalizador de NiMoP/Al_2O_3. a son reacciones de HID rápida y b son la reacciones de desnitrogenación más lenta que la HID.

*La nomenclatura utilizada en este esquema es la misma que se ha venido utilizando a lo largo del estudio, la marcación superior colocada en alguna abreviatura significa que el compuesto se encuentra adsorbido en el sitio de reacción

El THCZ puede proceder por tres vías, una que es reaccionar para dar de nuevo CZ, otra reaccionar para producir HHCZ y una última que es desoberse. Aquí se puede observar que la ruta más probable a ser utilizada es en la que el THCZ reacciona para dar HHCZ y la segunda ruta en probabilidad es en la que el THCZ se desorbe. El HHCZ procede por cuatro vías alternas; una donde reacciona para dar THCZ, otra donde reacciona irreversiblemente para dar CHB, otra donde reacciona para dar DHCZ y una última donde simplemente se desorbe. La probabilidad de que se desorba o que reaccione para dar CHB es muy baja como se puede observar en los resultados, en los que no se encontraron ni trazas de HHCZ y solo cantidades despreciables de CHB. Así que la mayor probabilidad para las rutas de HHCZ será aquella donde reacciona para producir DHCZ. El DHCZ procede por cuatro vías; una donde reacciona para dar HHCZ, otra donde recciona de manera irreversible para dar

CHH, otra donde reacciona para dar PHCZ y una última por donde se desorbe. La probabilidad de que el DHCZ se desorba es muy baja comparada con la misma para reacción hacia el PHCZ o hacia el CHH. Parece que el equilibrio en las reacciones reversibles entre los distintos compuestos hidrogenados se encuentra siempre desplazado hacia la derecha (con base en el esquema 5.4). La probabilidad de que el DHCZ reaccione para dar CHH es ligeramente inferior a la probabilidad de reacciones para dar PHCZ como se puede ver si se comparan las cantidades de CHH y BCH siendo este último un producto del PHCZ. El PHCZ puede proceder de tres maneras diferentes, una vía por la que reacciona para dar DHCZ, otra por donde reacciona irreversiblemente para dar BCH y otra ruta por la que se desorbe. La probailidad de que el PHCZ proceda por la ruta de desorción, al igual que en el caso de HHCZ y el DHCZ, es prácticamente nula, ya que este producto no se detecto en ninguno de lo experimentos realizados. La probabilidad de que el PHCZ reaccione para BCH es superior a la de la reacción para dar DHCZ como se observa si se comparan las cantidades de CHH y BCH.

EL CHB, el CHH y el BCH son productos que ya no reaccionar para producir otros compuestos y por lo tanto se encuentran en equilibrio de adsorción–desorción en el sitio de reacción. Sin embargo, el equilibrio se encuentra desplazado fuertemente hacia la desorción.

Si se comparara la velocidad de reacción del CZ para producir sus compuestos hidrogenados con la velocidad de reacción de estos últimos para producir compuestos desnitrogenados se podrá observar que el paso limitante en esta reacción es la hidrogenólisis de enlace C–N, hecho que también se puede observar en el punto 5.3.2 donde se aprecia como el THCZ es un producto que aparece en cantidades apreciables desde bajas conversiones y que los productos desnitrogenados solo se aprecian a conversiones superiores [53,55,60].

Es importante recalcar que compuestos tales como el HHCZ, el DHCZ y el PHCZ no fueron detectados en todo el dominio de conversiones lo que muy probablemente indica que dichos compuestos se encuentran fuertemente adsorbidos en el sitio catalítico y podría reaccionar antes que desorberse. Este hecho se puede explicar si se considera la basicidad de los compuestos implicados. El DHCZ y el PHCZ han perdido la aromaticidad del heteroanillo donde esta situado el átomo de nitrógeno

lo que implica que el par de electrones del nitrógeno se encuentra disponible para donación, (acto que no se dan en el CZ o el THCZ) y por lo tanto la molécula adquiere una basicidad que le permitiría adsorberse fuertemente en un sitio ácido de tipo Lewis. El caso el HHCZ es más particular, ya que este compuesto no tiene el par de electrones disponible para donación pero igual se encuentra adsorbido aunque no tan fuerte como el DHCZ o el PHCZ. El HHCZ puede reaccionar para producir CHB o reaccionar para producir HHCZ. Sin embargo la reacción de THCZ para dar CHB es muy poco probable ya que uno de los anillos circundante es todavía aromático, que implicaría un mecanismo de reacción diferente al encontrado aquí para la ruptura del enlace C–N (El mecanismo sería S_N). Además, el mecanismo de hidrogenólisis es más lento que el de hidrogenación y aún más, la desorción del HHCZ es más lenta que su propia reacción de HID. Los productos hidrogenados del CZ talez como el HHCZ, DHCZ y PHCZ ya fueron reportados por Nagai y col [25,26], el cual encuentra que la cantidad de hidrogenados depende en gran medida de las condiciones de reacción (temperatura y tipo de catalizador).

En el esquema 5.4 se puede observar que en los compuestos adsorbidos existe competencia entre la velocidad de desorción y la velocidad de reacción. El CHH y el BCH son productos que se detecta en cantidades importantes y que se puede pensar que son productos de la reacción directa del THCZ. Los intermediarios implicados en esta reacción (HHCZ, DHCZ y PHCZ); no necesariamente se desorben antes de reaccionar, es decir, que reaccionan en pasos consecutivos. Esta consideración es importante en la comprensión de esquemas con reacciones consecutivas. La velocidad de desorción de los compuestos intermediarios esta determinada por su constante de equilibrio, y ésta a su vez, depende de la química de la molécla involucrada. Si se considerara que el equilibrio de adsorción–desorción se cumple, entonces sería posible registrar la existencia de los compuestos intermediarios. El carácter básico de compuestos como el DHCZ y el PHCZ, discutido en el párrafo anterior, implica que se adsorben fuertemente en los sitios de reacción, lo que se traduce en que un modelo de tipo Langmuir – Hinshelwood no sea útil para describir la cinética de la reacción de HDN de CZ en el catalizador de NiMoP/Al_2O_3.

Según Perot [53] en la reacciones de HDN la hidrogenólisis del enlace C–N puede suceder por alguno de los dos mecanismos probables, sea S_N o E_2. La existencia

del CHH y el BCH como productos principales sugiere que el mecanismo de hidrogenólisis se realiza por eliminación de tipo Hofmann (E_2) donde se hace necesario que los carbonos α y β se encuentren en hibridación sp^3, como sucede para la hidrogenólisis en el DBT [21,39]. Además, podemos observar que cuando se logra más fácilmente el rompimiento del enlace C–N de la molécula de CZ es cuando se tienen intermediarios como el DHCZ y el PHCZ, en los que el par electrónico del nitrógeno está disponible; lo que suguiere que el mecanismo de eliminación del nitrógeno se realiza mediante la adsorción de los intermediarios a través de dicho par electrónico. Este mecanismo se puede pensar como similar al mecanismo descrito en el esquema 3.8 para la hidrogenólisis en el DBT.

Por otro lado, la hidrogenación del heteroanillo y de los anillos aromáticos se hace necesaria para lograr la hidrogenólisis de enlace C–N, lo que muy probablemente significa que la energía necesaria para romper dicho enlace es mayor que la necesaria para hidrogenar la molécula de CZ. Además, se piensa que al hidrogenar la molécula de CZ la energía del enlace C–N disminuye[56]. Para el caso de la hidrogenación de CZ podemos suponer que la adsorción de la molécula es a través de la nube electrónica π del compuesto.

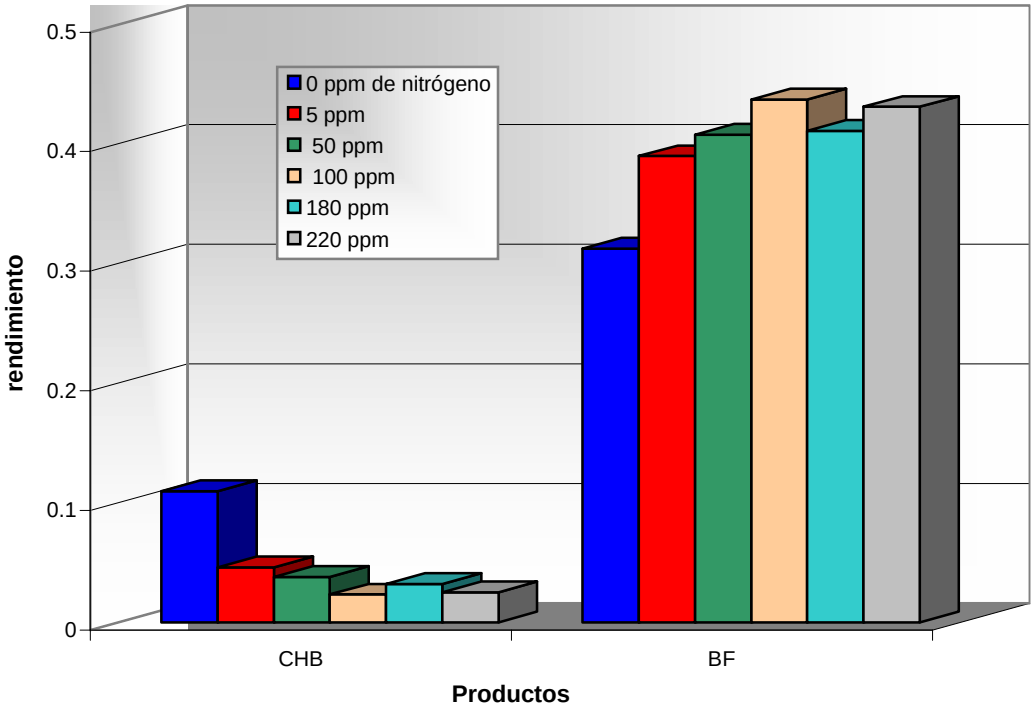
La inhibición encontrada en la reacción de HDS de DBT se puede explicar si se considera la existencia de un solo tipo de sitios, el cual tienen la características necesarios para provocar la hidrogenólisis o la hidrogenación de la molécula [21,40]

El sitio mencionado debe tener al menos las siguientes características: para hidrogenación a) una vacante para adsorber a través de la nube electrónica π, b) una vacante para adsorber un átomo de hidrógeno como H^- y c) un átomo de S^{-2} disponible para adsorber un átomo de hidrógeno como H^+; para hidrogenólisis a) una vancante para retener el átomo de azufre o nitrógeno (un sitios con acidez tipo Lewis) y b) un átomo de S^{-2} disponible para actuar como sitio básico [39].

Cuando se agregan 5 ppm de nitrógeno (en CZ) a la reacción de HDS de DBT se observa que se inhibe primordialmente la vía de hidrogenación (tabla 5.3). Esto se puede entender si se considera que el CZ necesita hidrogenar primordialmente sus anillos aromáticos y el heteroanillo para luego proceder por la hidrogenólisis. Por lo tanto el CZ necesita ocupar las cualidades hidrogenantes de sitio catalítico. Si

consideramos, entonces, que ahora por cada sitio con cualidades hidrogenantes existe una molécula de CZ y una de DBT qe compiten por adsorberse en dicho sitio entonces se podrá entender que al agregar CZ en la reacción se esta produciendo competencia en la hidrogenación.

Por considerar un solo tipo de sitios se podría esperar que la ruta de hidrogenólisis fuera de igual manera inhibida como es el caso de la hidrogenación, además, ya se discutió acerca de la fuerza de adsorción de los productos de HDN de CZ, por lo tanto la ruta de hidrogenólisis debería encontrarse inhibida. Sin embargo, se observa que la ruta de hidrogenólisis y por ende la producción de BF se ven incrementadas (tabla 5.3 y gráfica 5.22).



Gráfica 5.22 Rendimientos de los Productos de HDS de DBT solo (conversión del 50 %) y a diferentes concentraciones de nitrógeno contenido en el CZ

Este hecho se explica si se observa la capacidad desulfurante del catalizador de NiMoP/Al_2O_3 (tabla 5.3, segunda columna y gráfica 5.3), es decir, que los sitios catalíticos en este catalizador tienen primordialmente las características necesarias para provocar la hidrogenólisis , y aunque el CZ puede también utilizar estas calidades y por lo tanto competir por ellas con el DBT, aún no se encuentra en concentraciones

suficientes como para lograr una inhibición importante, por el contrario la hidrogenólisis en DBT se ve incrementada por que al no poder ocupar libremente la propiedad hidrogenante del sitio, entonces toda su actividad reaccionante declina a favor de la hidrogenólisis.

Como se puede ver en la tabla 5.3 La velocidad global de reacción del DBT sufre un pequeña modificación (solo del 1 %). A pesar de que el efecto competitivo ya es observable, no se ve su efecto directo sobre la constante de velocidad de reacción ya que la baja en la constante de velocidad de hidrogenación se ve compensada por un incremento en la constante de velocidad de desulfuración directa, basta con observar los resultados de los coeficientes de inhibición ($Coef_1$, $Coqf_3$ y $Coef_g$) en la gráfica 5.21 para ver la medición de dichos coeficientes para cada ruta y el global. Es claro que a bajas concentraciones el $Coef_1$ tiene valores negativos lo que indica un incremento en la velocidad de DSD y por ende un incremento en el rendimiento hacia BF.

Es importante observar que la HDN de CZ a en competencia con la HDS de DBT, cuando se tienen la concentración de 5 ppm de nitrógeno, presenta diferencias en cuanto a selectividad se refiere: el THCZ se produce en bajos rendimientos en todo el dominio de conversiones. Estos resultados indican que la concentración de CZ afecta la selectividad de la reacción. Este resultado se pede explicar si se considera que la baja concentración de CZ hace que este se transforme rápidamente en THCZ de esta manera el THCZ ya no compite con otras moléculas de CZ y puede adsorberse rápidamente para reaccionar y producir sus compuestos hidrogenados (HHCZ, DHCZ y PHCZ) y a su vez estos producir compuestos desnitrogenados como el BCH y el CHH. Esto indica que los productos hidrogenados de CZ se adsorben fuertemente en los sitios de adsorción y al no tener tanta competencia por compuestos de s misma naturaleza puede reaccionar rápidamente para producir otros compuestos

La selectividad en la reacción de HDN sola y de HDN en competencia a concentraciones mayores a 50 ppm de nitrógeno es prácticamente la misma. Estas selectividades se caracterizan por altos rendimientos de THCZ a bajas conversiones y luego el THCZ declina su rendimiento a favor de productos como el CHH y el BCH, como ya se discutió antes. La cantidad de catalizador en estos experimentos y en el de competencia con 5 ppm de nitrógeno es la misma, lo que se traduce en la misma

cantidad de sitios disponibles para reacción. Al tener la misma cantidad de sitios disponibles para reacción, pero mayor cantidad de moléculas para adsorberse entonces existe competencia entre todas las moléculas por el sitio de reacción, es decir, el CZ se adsorbe para reaccionar y producir THCZ, este compuesto se desorbe y tiene qe competir con otras moléculas de CZ, de DBT y de mismo THCZ para volverse a adsorber y reaccionar de esta manera no puede reaccionar tan rápido y desaparecer. Este fenómeno se puede apreciar en los mayores rendimientos de THCZ que se observan en los experimentos en competencia a concentraciones superiores a 50 ppm de nitrógeno.

Las siguientes concentraciones de nitrógeno adicionada a la reacción de HDS de DBT fue la de 50 ppm y 100 ppm de nitrógeno aportadas por la molécula de CZ. En estos casos se observó la misma tendencia por la inhibición en la ruta de hidrogenación. Esto indica que ya existen más moléculas compitiendo por las cualidades hidrogenantes del sitio catalítico, arrojando como resultado que la producción de CHB disminuya más.

Para la ruta de DSD en la HDS de DBT se observa que existe un incremento en cuanto su velocidad, si se le compara con la misma pero sin presencia del compuesto nitrogenado. Sin embargo, si se compara con el experimento a 5 ppm de nitrógeno se podrá observar que si disminuyó la velocidad de DSD. Indicando así, que la concentración de CZ ya es la suficiente para competir también por las capacidades desulfurantes del sitio y el efecto observado en el experimento en competencia a la concentración de 5 ppm de nitrógeno, donde un incremento vía en la DSD compensaba la disminución en la vía de HID, deja de ser relevante sobre la velocidad global. Este hecho se puede observar más claramente si se comparan los valores de las k_1 y k en la tabla 5.3 a las concentraciones mencionadas.

En la reacción de HDS de DBT en presencia de 180 ppm y 220 ppm de nitrógeno se observó una inhibición más fuerte sobre la velocidad global que se cuantifica en la perdida del 37.5 % de la velocidad calculada en el experimento sin compuesto nitrogenado. Al igual que en el caso del experimentos anteriores, se observa que la ruta reaccional más inhibida es la de HID; pero si se compara con la inhibición

encontrada desde la concentración de 50 ppm de nitrógeno (gráfica 5.21) se podrá ver que la inhibición ya no incrementó su valor de manera importante.

La inhibición de la ruta de hidrogenación en la HDS del DBT a sido inhibida hasta el límite donde la concentración de sitios con las propiedades requerida es el factor importante, como se discutió antes. Por otro lado, en la inhibición de la ruta de desulfuración se puede ver que la concentración de CZ sigue siendo el factor que determina su medida, hasta la saturación a la concentración de 220 ppm de nitrógeno. Esto puede entenderse ya que las cualidades desulfurantes del catalizador tienen un valor superior a las de hidrogenación, así que para llegar a un límite similar al encontrado en la ruta de HID se necesita una concentración mayor de CZ. El incremento en la inhibición de la velocidad global de HDS a una concentración de 180 ppm de nitrógeno es debida principalmente al aumento en la inhibición de la ruta de DSD.

Finalmente, cuando se analiza el experimento de HDS con una concentración de 220 ppm de nitrógeno, se puede ver que la inhibición ya no aumenta de manera importante con respecto al experimento a 180 ppm. Aquí la inhibición de la ruta de hidrogenación prácticamente ya no cambió con respecto a los experimentos en compentencia discutidos antes; por otro lado, en la ruta de DSD se observa una inhibición similar a la reportada en el experimento a 180 ppm de nitrógeno). En este último experimento se ve que al igual que sucedió con las propiedades hidrogenantes, las propiedades desulfurantes de los sitios catalíticos llegaron a un límite donde el número de moléculas que pueden competir por adsorberse en dicho sitios depende de la concentración de sitios y no de la concentración de moléculas.

La inhibición del CZ en la HDS de DBT se puede entender si se retoma el mecanismo de reacción descrito en el esquema 5.4 y discutido en párrafos anteriores.

La inhibición más fuerte de la ruta de HID se debe a que el CZ procede primero por la hidrogenación de todos sus anillos aromáticos, así que aún a bajas concentraciones, la competencia más fuerte es por las capacidades de hidrogenación del sitio catalítico.

A pesar de que la HID del DBT es la ruta más inhibida, la ruta de DSD también sufre de una inhibición importante. La presencia de CZ implica que este

compuesto también requiere de adsorberse (en un ácido de Lewis) para lograr la hidrogenólisis de sus enlaces C–N y por lo tanto, se traduce en competencia por el so de esta característica que también es requerida por el DBT.

El paso limitante en la velocidad de reacción de HDN de CZ parece que se encuentra en la reacción de hidrogenólisis (producción de CHH y BCH). Como ya se discutió antes, compuestos tales como el DHCZ y el PHCZ pueden absorberse fuertemente en los sitios catalíticos (ácidos de Lewis) y por lo tanto no reaccionar de manera rápida. Es muy probable el HHCZ, el DHCZ y el PHCZ sean compuestos que en reacción no cumplan con los equilibrios de adsorción–desorción como se ha encontrado para los productos básicos de otros compuestos nitrogenados [37]

La inhibición causada por el CZ no se puede imputar directamente a este compuesto, ya que como se observó antes el DHCZ y el PHCZ pueden estar adsorbidos fuertemente en los sitios e impedir con esto que ni las características hidrogenates o deslfurantes del sitio estén disponible para las reacciones del DBT dando como resultado una inhibición de dicha reacción.

En la literatura estudiada en el capítulo 4 se encontró que los compuestos no-básicos, como el CZ, inhiben de manera importante reacciones de HDS, debido principalmente a que en reacción se convertían rápidamente en compuestos básicos [37,75,74]. Este es el caso que se tienen para el CZ , donde se puede ver que sus productos más básicos que él son el verdadero origen de la inhibición.

Como ya se ha observado en la literatura en diversos trabajos de HDN los compuestos nitrogenados requieren hidrogenar primero sus anillos aromáticos para luego romper el enlace C-N, por eso la hidrogenación de CZ para dar THCZ es fuente principal en la velocidad de reacción inicial y la fuente secundaria es la desnitrogenación del compuesto hidrogenado pero se hace más importantes a conversiones mayores. Si se analiza el resultado, se puede observar que el paso limitante en este caso puede ser la desnitrogenación del compuesto utilizado.

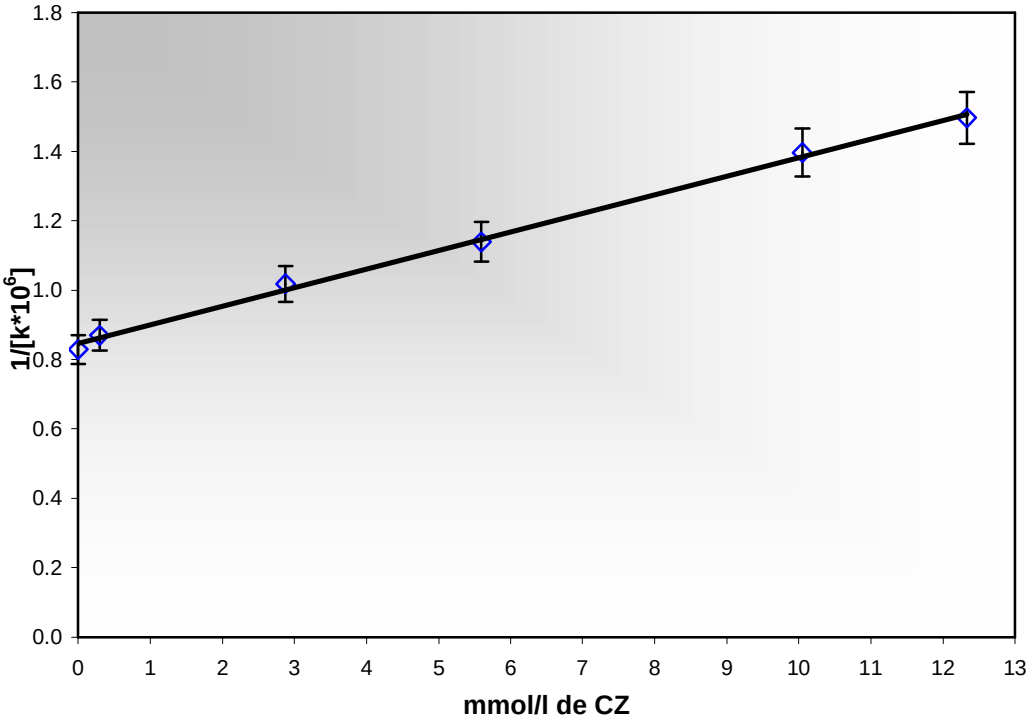
La cinética de la inhibición de la HDS de DBT por la presencia de CZ también se puede representar adecuadamente por el modelo propuesto por Koltai y col [85] tratado en el punto 4.3.3. La ecuación a utilizar es la 4.24

$$\frac{\mathbf{1}}{r_{HDS}} = \frac{1}{\alpha} + \left(\frac{K_B}{\alpha \cdot K_{DBT} C_{DBT}} \right) C_B \quad \text{.....Ec. 4.24}$$

De acuerdo a la ecuación 4.24 se obtuvo la gráfica 5.23, en la que se puede observar que la correlación de los datos es adecuada (R^2=0.9975)

Los datos utilizados para obtener la relación se reportan en la tabla 5.4.

La relación de K_B/K_{DBT} calculada es de 1.10. que indica qe la constante de adsorción del CZ solo es ligeramente mayor que la constante del DBT. Este resultado manifiesta la relativamente baja inhibición del CZ encontrada para esta reacción en el catalizador de NiMoP/Al_2O_3 (DSD3+ IMP). El valor encontrado por Koltai y col [85] es $K_B/K_{46DMDBT}$ = 10.01, donde B es el CZ.



Grafica 5.23. 1/ r_{DBT} en función de la concentración de CZ para el cálculo de la relación entre constantes de equilibrio de adsorción, a partir de ec. 4.24

El valor de este autor es de un orden de magnitud mayor al encontrado en este estudio. Sin embargo, la velocidad de reacción de 46DMDBT depende en gran medida de la velocidad de este compuesto para hidrogenarse, así que, si el CZ inhibe principalmente la vía de hidrogenación [23,40], es de esperarse que la inhibición sea

más fuerte en HDS de 46DMDBT que en la de DBT y por lo tanto la relación entre constantes de adsorción sea mucho mayor en el experimento de Koltai col[85].

Tabla 5.4. Constantes cinéticas para HDS de DBT individual y en la presencia de diferentes concentraciones de nitrógeno contenido en la molécula de CZ observadas para tiempo cortos para el catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$ (DSD3+ IMP) T = 320°C

$k \times 10^5$ [m^3/(Kg de cat • s)]	Conc. de CZ mmol/l	Conc. de nitrógeno ppm	Conc. De DBT mmol/l	$r_{HDS} \times 10^6$ [mol/(g de cat • s)]	$1/ r_{HDS} \times 10^6$ [mol/(g de cat • s)]$^{-1}$
7.0734	0.0000	0	17.0520	1.2061	0.8291
6.7412	0.2990	5	17.0520	1.1495	0.8699
5.7626	2.8766	50	17.0520	0.9826	1.0177
5.1495	5.5918	100	17.0520	0.8781	1.1388
4.1994	10.0472	180	17.0520	0.7161	1.3965
3.9186	12.3318	220	17.0520	0.6682	1.4966

Concentración en ppm de nitrógeno

Es importante mencionar que en los cálculos realizados en este tópico se utilizan las constantes de velocidad a tiempos cortos (60 minutos), es decir, las constantes de velocidad iniciales. Lo anterior se hace con la finalidad de dar precisión al uso del modelo, ya que este utiliza la concentración inicial de CZ que sólo se tiene al inicio de la reacción (por tratarse de un reactor por lotes). Sin embargo, si se utilizan las constantes de velocidad de reacción a tiempos más largos (480 minutos) se encuentra que el modelo no correlaciona los datos adecuadamente. Además, si se considera que los compuestos derivados (DHCZ y PHCZ) que se concentran más a tiempos largos de reacción son los verdaderos inhibidores de la reacción de HDS de DBT y que estos no cumplen el equilibrio de adsorción-desorción, se puede entender por que el modelo de Koltai col[85] no relaciona los resultados obtenidos, por que en este modelo se considera que el equilibrio si se cumple.

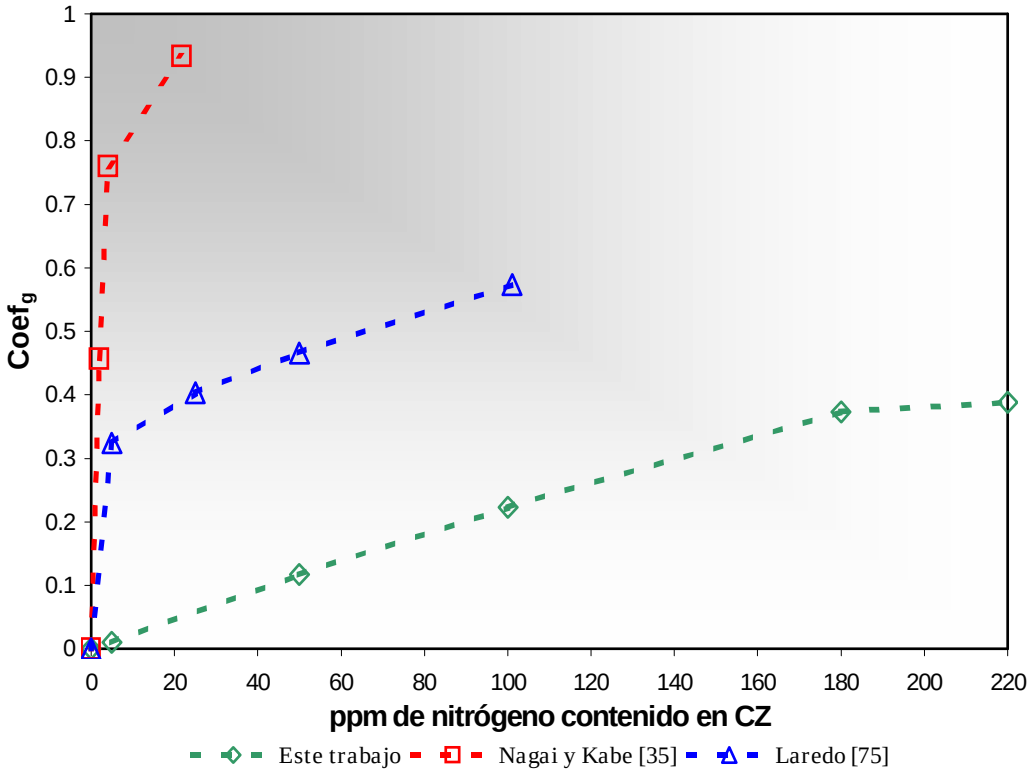
La intensidad de la inhibición encontrada en este trabajo es relativamente baja si se compara con las obtenidas por Nagai y Kabe [35] o por Laredo [75]. En la gráfica 5.24 se ve claramente que la inhibición encontrada tiene un valor superior a la encontrada en este trabajo. Sin embargo se puede observar en la gráfica anterior que la tendencia en la intensidad de la inhibición es prácticamente la misma en los tres trabajos.

Las diferencia encontradas entre los tres trabajos se deben principalmente a las características de los catalizadores utilizados, por ejemplo Nagai y Kabe [35]

utilizaron un catalizador de Mo/Al_2O_3 y xileno como solvente; Laredo [75] utilizó un catalizador de $CoMo/Al_2O_3$ y hexadecano como solvente.

El catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$ es reconocido por tener actividad superior al de los catalizadores de Mo/Al_2O_3, al de $NiMo/Al_2O_3$ e incluso al de $CoMo/Al_2O_3$ [19,6,7], principalmente en reacciones de HDS profunda y en la transformación de compuestos inhibidores de la HDS. Se cree que esta actividad superior es debida a la adición de fósforo a las fases activas. El fósforo pede estar aumentando la dispersión de las fases activas (NiMo) y logrando con esto que el número de sitio activos aumente, aunque la actividad intrínseca de cada sitio permanezca sin cambio, así que el fósforo no participa directamente en la reacción.

El cambio producido por el fósforo es el incremento de placas de MoS2 que incrementan en número de sitios catalíticos accesibles para l reacción [82]. Sin embargo, pensar que el fósforo solo modifica la dispersión de los metales no sería del todo acertado ya que también podría estar modificando las fases sulfuradas de los metales en el catalizador.



Gráfica 5.24. Coeficiente de inhibición de ls reacción de HDS de DBT en fnción de la concentración de nitrógeno obtenida en diferentes trabajos de inhibición con CZ

Con lo anterior se puede entender como es que el catalizador utilizado presenta alta resistencia a la inhibición y por lo tanto los coeficientes de inhibición son inferiores a los encontrados por otros autores que utilizaron otros catalizadores, además, no podemos descartar los efectos de los solventes empleados

6 Actividad de catalizadores de Pt soportados en SiZr y SiAl

Debido a la propiedades catalíticas ya comprobadas de Pt y a las características ácidas de los soportes utilizados, las reacciones de HDS de DBT, de HID de tetralina y de HDS de DBT en presencia de CZ en estos catalizadores pueden arrojar resultados interesantes en la solución del problema de la inhibición de las reacciones de HDS provocada por la presencia de compuestos nitrogenados. Todos los soportes utilizados en este tópico se impregnaron con 1% en peso de Pt.

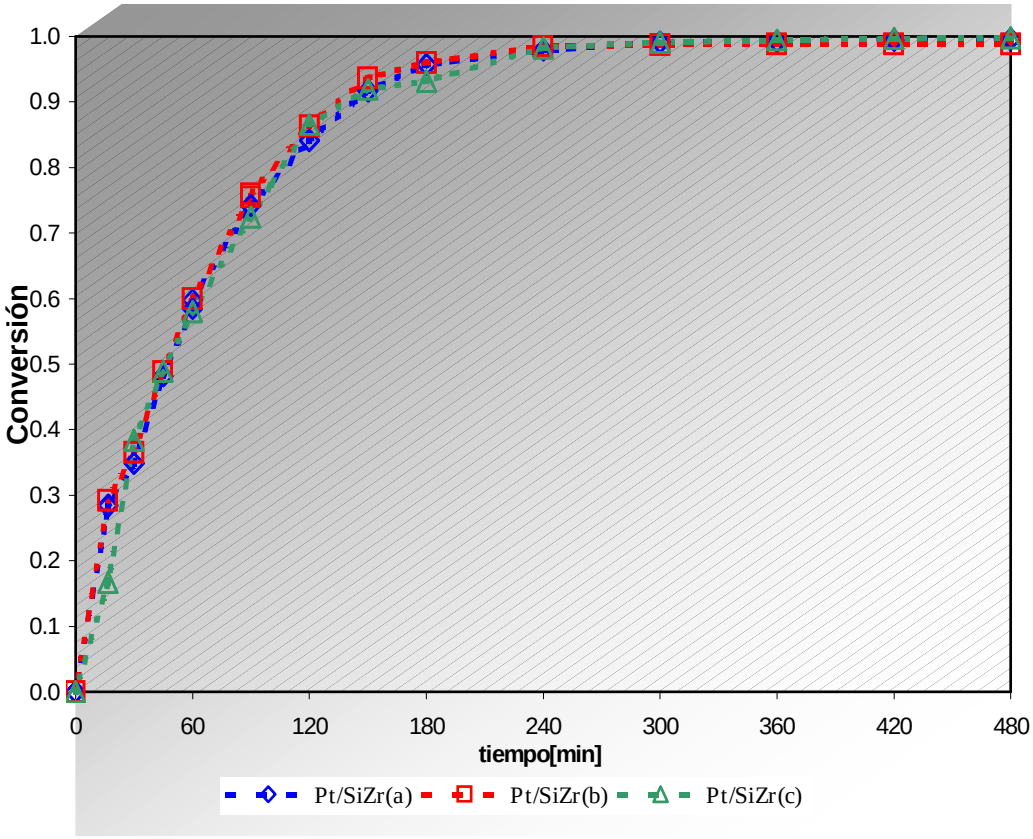
6.1 Sistema Pt/SiZr

6.1.1 HDS de DBT en Pt/SiZr

Los soportes utilizados en esta parte experimental se sintetizaron, como se expresó antes, por el método de sol–gel, mediante el uso de diversos solventes para los precursores de SiO_2 y de ZrO_2 como se especificó en el capítulo 4.

Todos los resultados de las reacciones de HDS de DBT con catalizadores de Pt soportados en SiZr pueden ser adaptados con una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden. La constantes de velocidad obtenidas para cata catalizador se reportan más adelante.

En los tres catalizadores probados en reacción de HDS de DBT en 60 minutos de reacción se alcanzaron conversiones superiores al 57 %. A los 120 minutos de reacción se logró una conversión de alrededor del 81%. Para cuando se cumplieron 180 minutos de reacción la conversión alcanzada era de alrededor del 95% y ya para cuando se cumplían 240 minutos se alcanzó la conversión de prácticamente el 99 % (gráfica 5.25).



Gráfica 5.25 Conversión de DBT en la reacción de HDS en función del tiempo , en el catalizador de Pt/SiZr, T = 320 °C

Las constantes de velocidad de reacción se expresan en la tabla 5.4.

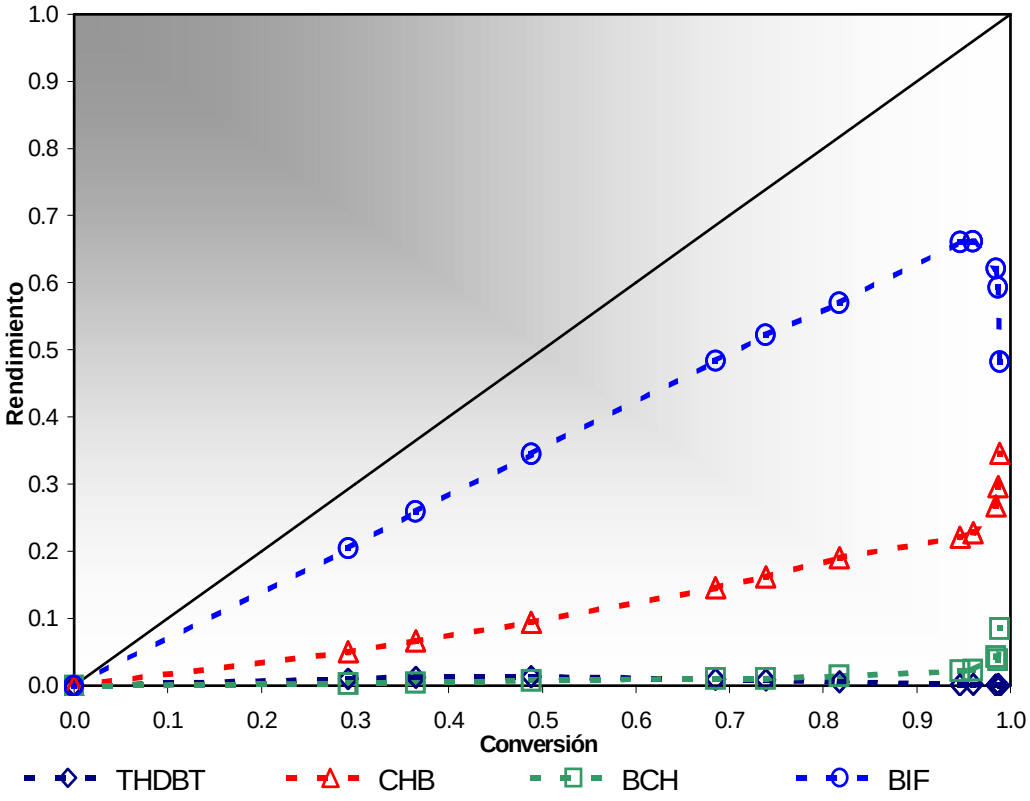
Tabla 5.4 Constantes de velocidad de reacción para la HDS de DBT en catalizadores de Pt soportado en SiZr.

Catalizador / Parámetro	1%Pt/SiZr(a)	1%Pt/SiZr(b)	1%Pt/SiZr(c)	$NiMoP/Al_2O_3$ DSD 3+ IMP*
$k \times 10^5$ [m^3/[Kg de cat •s]	9.10	9.50	8.71	9.26

Como se observa en la tabla anterior, la actividad encontrada en los tres catalizadores de Pt/SiZr es prácticamente del mismo orden, y comparable a la del catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$. Es importante no perder de vista que el catalizador comercial utilizado en este estudio es un catalizador optimizado y de alta contenido metálico, como ya se reportó en el capítulo 4. Las actividades obtenidas para los catalizadores de Pt sólo contienen 1 % de metal y se trata de un catalizador experimental. Estos resultados son alentadores para futuras investigaciones al respecto. Sin embargo, es importante mencionar que la prueba es fundamentalmente

en una molécula modelo que sólo es representativa y no manifiesta todas las condiciones químicas de una carga real para HDT.

Los rendimientos de los productos de la reacción de HDS de DBT para los tres catalizadores son similares y pueden explicarse con base en los resultados de cualquiera de los tres. Los contenidos de Si y Zr en el soporte son iguales en los tres, la única variante son los reactivos de síntesis. Sin embargo, las diferencias entre los tres catalizadores no resultaron en diferencias importantes en los resultados aquí presentados, ni en actividad ni en selectividad.



Gráfica 5.26 Rendimientos de los productos de la HDS de DBT en función de los rendimientos en el catalizador de 1 % en peso de Pt soportado en $SiO_2 – ZrO_2$ (Pt/SiZr(b)) T = 320 ° C

Como se observa en la gráfica 5.26 los principales productos de la reacción son el THDBT, el BF, el CHB y el BCH. El THDBT es producto de la HID de uno de los anillos de DBT. El BF es un producto de la vía de desulfuración directa (DSD) del DBT, donde ha sucedido la hidrogenólisis de los dos enlaces C–S. El CHB es producto de la hidrogenólisis de los enlaces C–S de la molécula de THDBT o también es

producto de la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del BF. Por último el BCH es un producto de la hidrogenación del anillo aromático del CHB.Los productos más importantes en todo el dominio de la conversión son el CHB y BF. A bajas conversiones (< 25%) el BF es el único producto que aparece en cantidad importante, lo que indica que la vía de DSD es la principal contribuyente a la velocidad y transformación de DBT. A conversiones mayores al 25 % el CHB aparece de manera más importante que indica que la vía de HID comienza a ser un importante contribuyente en la reacción.

A conversiones superiores al 95% el rendimiento de BF declina a favor del rendimiento de CHB. En este punto se observa que la velocidad de hidrogenación de BF se hace superior a la velocidad de producción del mismo. Esto se debe a que ya no se tienen más reactivo (DBT) para desulfurar y obtener BF.

El THDBT aparece a lo largo de toda la reacción pero en cantidad despreciable, esto se debe a que la velocidad por la que se produce THDBT a partir del DBT es inferior a la velocidad por la que este producto reacciona para producir CHB.

El BCH es el producto de la hidrogenación del CHB y solo aparece a conversiones superiores al 95%. Esto indica, nuevamente, que su cantidad solo es apreciable cuando ya existe suficiente cantidad de CHB.

Con las rutas de reacción descritas antes se puede obtener una red reaccional similar a la propuesta por Houlla [17]. Sin embargo, con estos catalizadores se hará la misma simplificación que se utilizó para el catalizador de NiMoP/Al_2O_3 que se traduce en el uso de esquema 5.1, que implica que en la reacciones en competencia solo se considerará la existencia de CHB y BF

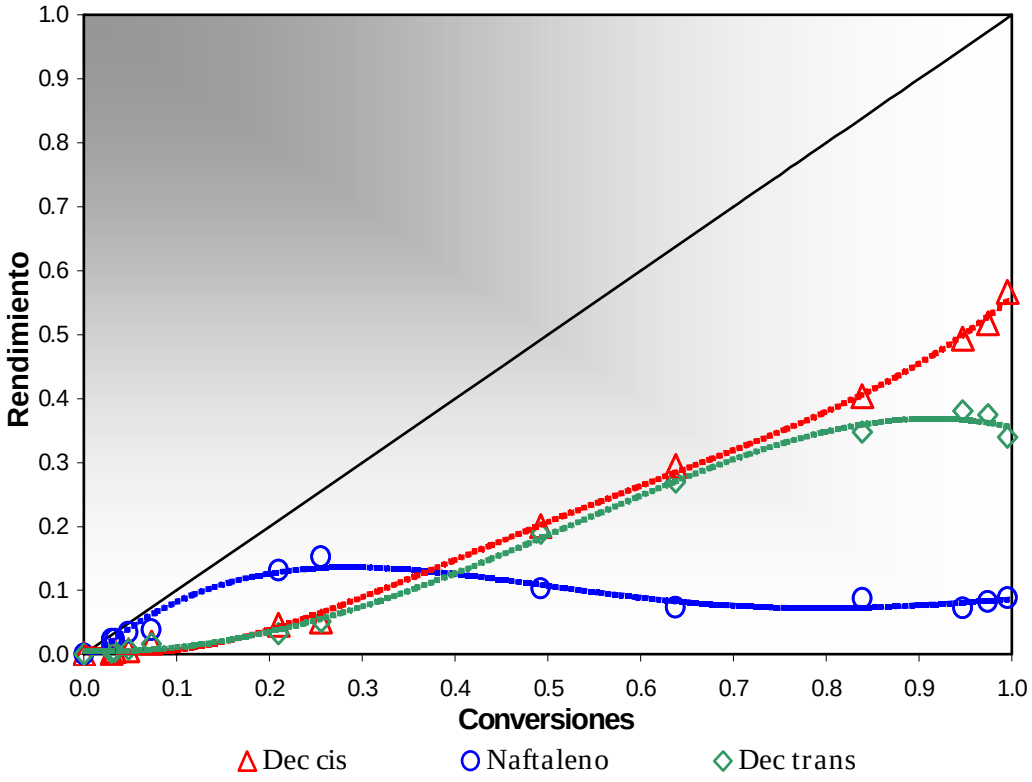
El THDBT pude ser despreciado por que aparece en cantidades muy bajas en todo el dominio de conversiones, además la velocidad de desulfuración de este compuesto es tan superior a su velocidad de aparición [2,17], que con solo considerar la existencia de del CHB se esta computando adecuadamente la vía de HID.

El BCH sólo a parece en cantidad considerable hasta el final de la reacción, así que no considerarlo no provocará que se pierda información importante. Además, con la información cinética obtenida utilizando el esquema 5.1, se logran los objetivos de este estudio.

6.1.2 HID de tetralina (3100 ppm) en Pt/SiZr(b)

Como los tres catalizadores probados en este apartado presentaron resultados similares en cuanto a actividad y rendimiento, se decidió probar el más activo de los tres, que en este caso es el de Pt/SiZr(b) en una reacción específica de hidrogenación de aromáticos para conocer mejor las propiedades catalíticas del sistema.

La velocidad de reacción de la HID de tetralina en el catalizador de Pt/SiZr(b) se trató igual que en el caso del catalizador comercial. Se encontró que la velocidad inicial es de 34.62 10^{-5} mol/(Kg de cat•s) y la velocidad avanzada es de 51.32 10^{-5} mol/(Kg de cat•s)



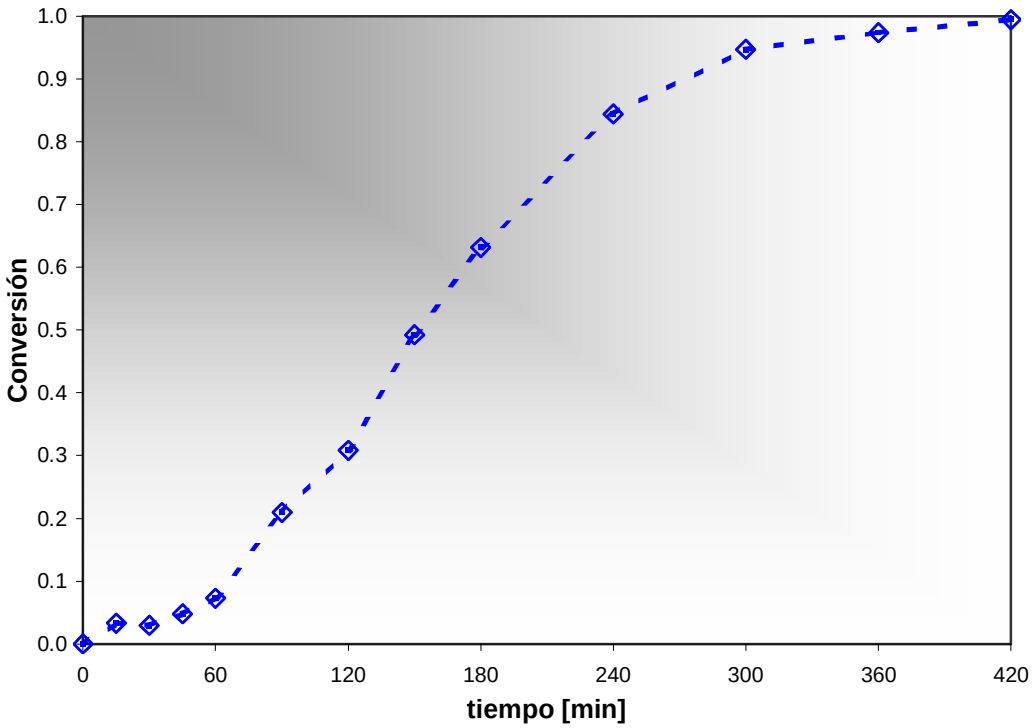
Gráfica 5.27 Rendimiento de productos de HID de tetralina en función de la conversión. Catalizador de Pt/SiZr(b).(Dec trans = trans-decalina, Dec cis = cis-decalina) T = 300 °C

El 50 % de la tetralina se consumió hasta después de 150 minutos de reacción. Después de 240 minutos se alcanzó el 84 % de conversión y el 99% se alcanzó prácticamente a los 420 minutos de reacción. Los productos encontrados de la hidrogenación de tetralina son la cis y trans decalina, que resulta de la hidrogenación

total de anillo aromático de la tetralina. Otro producto encontrado es el naftaleno, pero este resulta de la deshidrogenación de tetralina

En bajas conversiones (<15%) se observa que el principal producto es el naftaleno y es el que aparece en mayor proporción desde el principio de la reacción hasta la conversión de 43%, que es donde los otros dos productos superan la producción de naftaleno (gráfica 5.27)

La reacción por la que la tetralina produce naftaleno es considerada como reversible, de tal manera que a bajas conversiones el equilibrio de la reacción se encuentra desplazado hacia el naftaleno. La producción de naftaleno alcanza un máximo cuando el conversión ha alcanzado el 30 %, a partir de este punto se observa n decaimiento en el rendimiento de naftaleno. Como se podrá observar, la velocidad de producción de naftaleno supera a la velocidad de hidrogenación de la tetralina. Sin embargo, cuando el equilibrio se desplaza hacia la tetralina, la hidrogenación comienza a ser más importante, a grado tal que los isómeros superan en producción al naftaleno desde una conversión de 43 % hasta que se ha consumido toda la tetralina.



Gráfica 5.28 Conversión de tatralina en función del tiempo en la reacción de hidrogenación para el catalizador de Pt/SiZr(b) T = 300 °C

Desde conversiones de 43% en adelante se piensa que la hidrogenación de tetralina es la ruta que contribuye más con la velocidad de desaparición de tetralina.

Cuando se a llegado al 43 % de conversión de tetralina, la producción de naftaleno comienza a descender hasta llegar a un punto donde parece que se equilibra la reacción y entonces permanece constante.

A conversiones superiores al 95% se observa la trans-decalina comienza a descender su rendimiento a favor de la producción de cis-decalina.

Si se observa la gráfica de conversión en función del tiempo para esta reacción (gráfica 5.28), se encuentra que a en los primeros 60 minutos se tienen una fase equivalente a una activación, Producida por el desplazamiento del equilibrio hacia la tetralina en la reacción de deshidrogenación. Esto último justifica el uso de una velocidad inicial y otra avanzada para esta reacción, y aunque solo el catalizador soportado en SiZr presentó este fenómeno, la separación de las velocidades se hace en todos los casos para facilitar la comparación

6.1.3 HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) en Pt/SiZr(b)

En el apartado anterior se observó que el catalizador sintetizado en este estudio de Pt soportado en SiZr tiene capacidades hidrogenantes destacadas, de hecho es más hidrogenante que el catalizador de NiMoP/Al_2O_3 como se esperaba según la literatura estudiada en el capítulo 3, para catalizadores de Pt [4,12,49]. Este catalizador de Pt altamente hidrogenante podría tener propiedades interesantes frente a las moléculas nitrogenadas, a pesar de la sensibilidad conocida de los metales preciosos al envenenamiento.

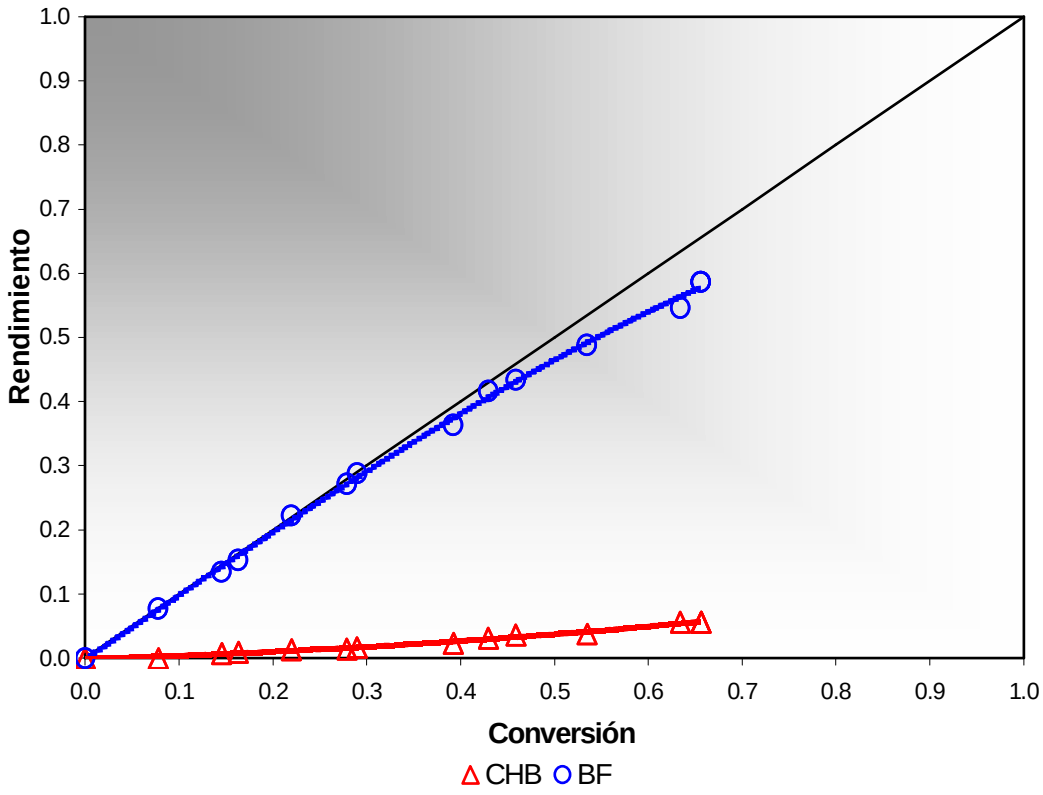
Por lo anterior, el catalizador de Pt representa un catalizador objeto de pruebas de reacción en HDS de DBT pero en competencia con HDN de CZ. La reacción de HDS de DBT en competencia en este caso se puede modelar con una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden. La constante de velocidad obtenida en este caso fue de 1.60 10-5 m3/(Kg de cat•s).

El 54 % del DBT se consumió hasta cumplidos 300 minutos de reacción y despues de 360 minutos de reacción se alcanzó el 63% de conversión. Una característica

muy importante en esta reacción fue que después de la sexta hora (360 minutos) de reacción la conversión de DBT ya no cambió, se mantuvo prácticamente en 63% a pesar de que se continuó la reacción hasta la ocho horas (480 minutos). El punto mencionado antes será tratado más a fondo en el análisis cinético de esta reacción.

Los productos más importantes en la reacción son el BF y CHB. El BF es el principal producto a lo largo de toda la reacción y el CHB sólo se detecto a conversiones superiores al 50%, pero nunca apareció con rendimiento considerable.

En esta reacción se observó que la vía de HID fue totalmente inhibida y la única contribuyente de la velocidad global, parece ser la vía de DSD.



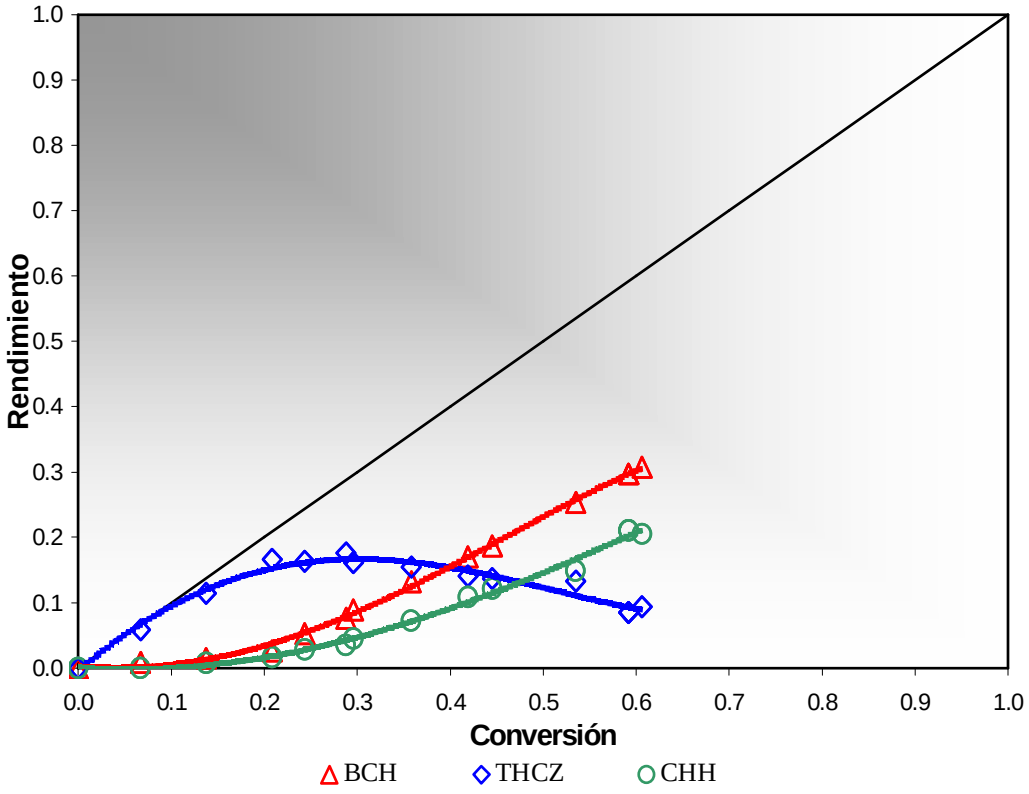
Gráfica 5.29 Rendimientos de los productos de la HDS de DBT en función de la conversión , catalizador de 1 % peso de Pt en $SiO_2 – ZrO_2$ (Pt/SiZr(b)) T = 320 °C

La reacción de HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) también puede modelarse con una ecuación de pseudoprimer orden, con constante de velocidad de reacción de 1.34 10-5 m3/(Kg de cat • s).

El rendimiento de CZ de 53 % se alcanzó hasta los 300 minutos de reacción y se después de 360 minutos de reacción se obtuvo el 63 % de conversión. Al igual que en el caso de la reacción de HDS de DBT de este apartado la conversión alcanzada después de 360 minutos ya no se incremento aunque la reacción se dejo continuar por dos horas más (total 480 minutos) .

Los principales producto de la reacción de HDN de CZ son el CHH, BCH y el THCZ.

A bajas conversiones el principal producto es el THCZ pero a partir de la conversión de 25 % se encuentra un máximo en su rendimiento para luego disminuir en favor del CHH y del BCH. El rendimiento de BCH supera el rendimiento de THCZ después de que se ha alcanzado la conversión de 35% ; el CHH hace lo propio pero hasta la conversión del 50 %.



Gráfica 5.30 Rendimiento de la reacción de HDN de CZ (180 ppm de N_2)en función de la conversión, en la reacción de competencia con HDS de DBT en Pt/SiZr(b) T = 320 °C

El comportamiento del relaciona al CHH y al BCH es el mismo que se ha venido describiendo antes, siendo el BCH el que se encuentra en mayor cantidad cuando se ha alcanzado la máxima conversión posible en esta reacción (63%).

6.2 Sistema Pt/SiAl

6.2.1 HDS de DBT en Pt/SiAl

Con el objetivo de explorar de manera preliminar las propiedades catalíticas de los materiales de 1 % en peso de Pt soportados en SiO_2-Al_2O_3 fueron probados en reacciones de HDS de DBT. En este caso se probaron 4 catalizadores, cuya forma de síntesis y características ya fueron tratadas en el capítulo 4.

Todas las velocidades de los catalizadores usados en este apartado fueron ajustadas adecuadamente con una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden. Las constantes de velocidad obtenidas se reportan en la tabla 5.5.

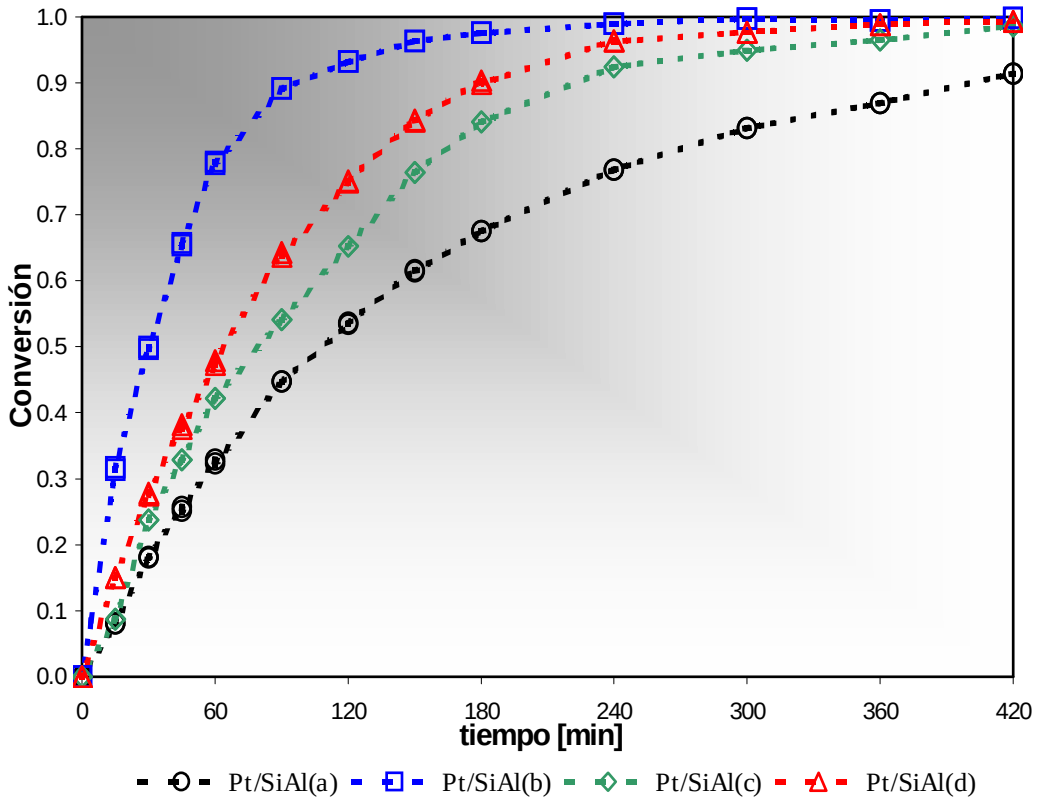
Tabla 5.5 Constantes de velocidad de reacción para la HDS de DBT en catalizadores de Pt soportado en SiZr.

Catalizador / Parámetro	Pt/SiAl(a)	Pt/SiAl(b)	Pt/SiAl(c)	Pt/SiAl(d)	$NiMoP/Al_2O_3$
k x 10^5 [m^3/(Kg de cat •s)]	3.25	9.36	6.63	7.36	9.26

Con los resultados de la tabla anterior se puede observar que existen diferencias importantes en la actividad de los 4 catalizadores. Sin embargo la actividad del catalizador Pt/SiAl (b) puede ser comparable con la del catalizador industrial, sin olvidar las diferencias ya mencionadas cuando se presentó el sistema anterior

La gráfica 5.31.muestra la evolución de la conversión para los catalizadores usados. Como es claro, cada catalizador evolciona de manera diferente, lo que indica que existe un efecto del soporte. Los contenidos de Si y Al cambian de catalizador a catalizador, siendo el de mejor actividad el de 90 % Si, 10 % Al. No se puede considerara que existe alguna tendencia, ya que no solo cambia la composición del soporte, sino también los reactivos de síntesis.

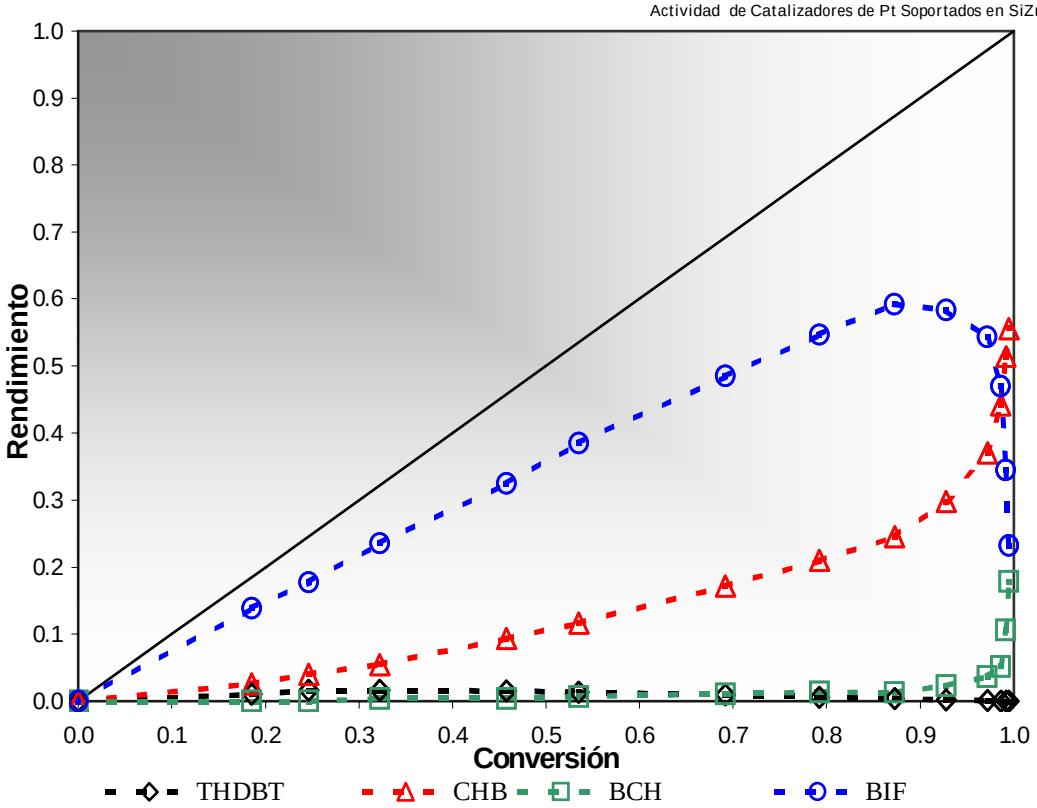
Las conversiones alcanzadas al final del tiempo de reacción de cada catalizador probado en este punto son muy similares. Sin embargo, la evolución es diferente y no presentó alguna particularidad a ser considerada.



Gráfica 5.31 Conversión de DBT en la reacción de HDS en función del tiempo. Catalizadores de Pt soportados en SiAl T = 320 °C

Los principales productos de esta reacción son el THDBT, el BF, el CHB y el BCH (gráfica 5.32), debido a que el comportamiento encontrado en estas reacciones es el mismo que el encontrado en los títulos 5.2.1 y 5.3.1, ya no se realizará una descripción detallada de sus características.

Por otro lado, y atendiendo a la metodología seguida hasta el momento, se considerará la misma simplificación que se utilizó en los ya mencionados títulos anteriores. Esto se traduce en que para el análisis de la reacción en competencia que se reporta después no se considera la producción de BCH y de THDBT.



Gráfica 5.32 Rendimientos de los productos de la HDS de DBT en función de la conversión en el catalizador de 1 % en peso de Pt en $SiO_2 – Al_2O_2$ (Pt/SiAl(b)) T = 320 °C

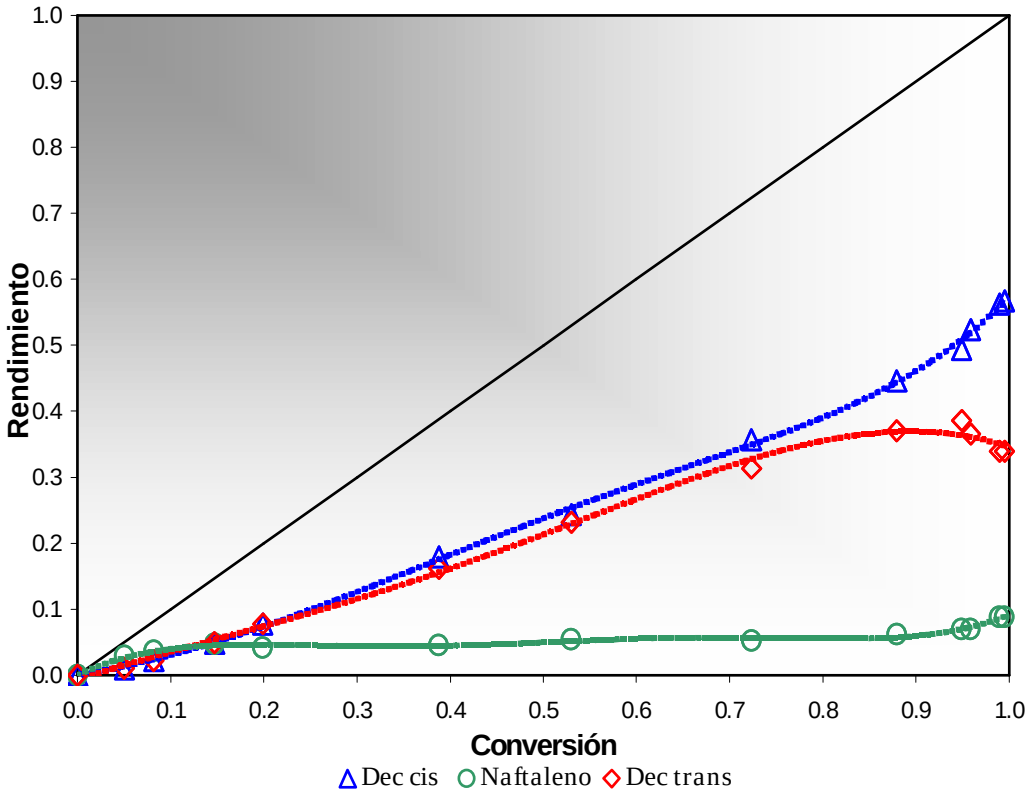
6.2.2 HID de tetralina (3100 ppm) en Pt/SiAl(b)

Como prueba de la capacidad hidrogenante de los catalizadores de Pt/SiAl, se procedió a realizar la HID de tetralina. Esta prueba puede ser un parámetro a considerar en el comportamiento frente a moléculas nitrogenadas

La velocidad de reacción de HID de tetralina con el catalizador de Pt/SiAl(b) se trató igual que en los experimentos de HID presentados antes Se encontró que la velocidad inicial es de 69.99 10^{-5} mol/(Kg de cat•s) y la velocidad avanzada es de 50.61 10^{-5} mol/(Kg de cat•s) .

La conversión de 50 % se alcanzó a los 120 minutos de empezada la reacción; a los 180 minutos de reacción se alcanzó una conversión del 88 % y ya para los 420 minutos de reacción se había consumido prácticamente todo la tetralina. En este caso la reacción no parece tener una etapa de activación como sucedió en la reacción con el catalizador de Pt/SiZr(b).

Los principales productos de la HID de tetralina con el catalizador de Pt/SiAl(b) fueron la cis y trans decalina; también se detecto la presencia de naftaleno, pero este proviene de la deshidrogenación de la tetralina (gráfica 5.33).



Gráfica 5.33 Rendimiento de productos de HID de tetralina en función de la conversión. Catalizador de Pt/SiAl(b).(Dec trans = trans-decalina, Dec cis = cis-decalina) T = 300

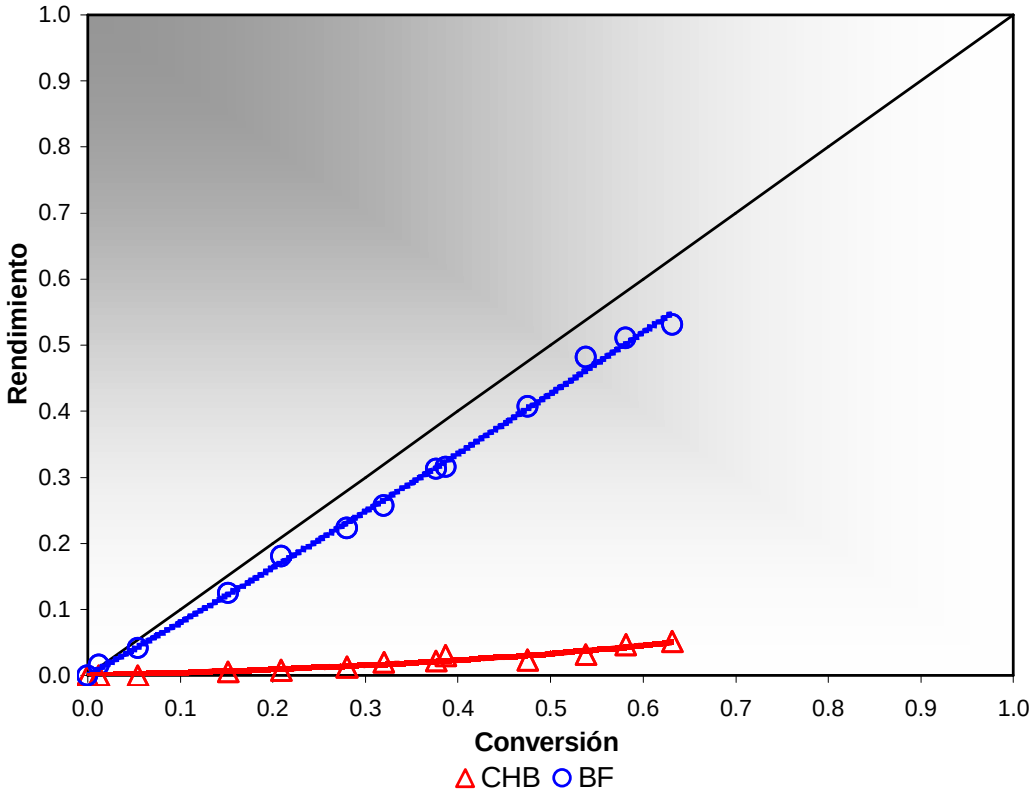
Al contrario de las reacciones de HID reportadas antes, en este caso, el naftaleno aparece como producto principal solo a muy bajas conversiones (<8%). Los isómeros de la decalina son los principales productos en casi todo el dominio de las conversiones. Aunque el naftaleno aparece primero como producto, los isómeros de la decalina superan la producción de naftaleno desde la conversión del 16%. A partir de este punto ambos isómeros de la decalina presentan producción similar. Sin embargo, a conversiones superiores al 94% la trans-decalina declina su rendimiento a favor del rendimiento de la cis-decalina. En síntesis la producción de los isómeros de la decalina es la principal contribuyente en la velocidad de reacción de HID de tatralina. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para el sistema de Pt/SiZr, podemos

observar que la cantidad de naftaleno es relativamente menor para el sistema Pt/SiAl lo que indica que la reacción de deshidrogenación es menos importante que en el sistema Pt/SiZr. Lo anterior es importante, ya que la característica hidrogenante en el catalizador de Pt/SiAl hace que sea interesante caracterizar el soporte.

6.2.3 HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) en Pt/SiAl(b)

Como ya se ha probado la capacidad hidrogenante de este catalizador (Pt/SiAl(b)), se realizó una reacción de HDS de DBT en competencia con HDN de CZ a 180 ppm de nitrógeno.

La reacción de HDS de DBT en competencia se puede ajustar con una ecuación de pseudoprimer orden, de tal manera que su constante de velocidad de reaccón es 1.43 10^{-5} m^3/(Kg de cat•s).



Gráfica 5.34 Rendimientos de los productos de la HDS de DBT en función de los rendimientos en el catalizador de 1 % en peso de Pt soportado en $SiO_2 – Al_2O_3$ (Pt/SiAl(b)) T = 320 °C

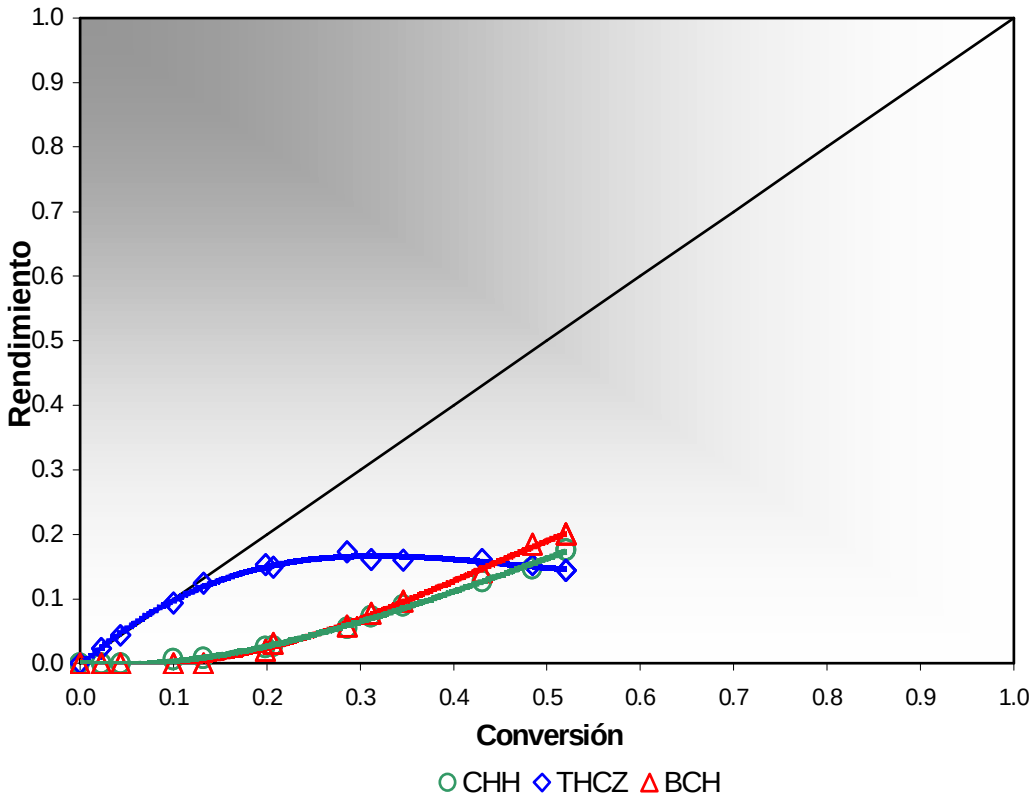
La conversión del 50 % del DBT se alcanza después de 240 minutos de reacción y para cuando se cumplieron 420 minutos de reacción se llegó a la conversión de 63 % y a pesar de que dejo otra hora de reacción, la conversión ya no avanzó más.

La selectividad en de la reacción de HDS de DBT en este apartado arrojó que los principales productos son el BF y el CHB

El producto en mayor cantidad a lo largo de toda la reacción es el BF y aunque el CHB aparece hasta después de conversiones del 40%, nunca llega a aparecer en cantidad importante. La ruta más inhibida en este caso es también la de HID. La ruta de DSD también esta inhibida pero es la principal contribuyente de la velocidad de desaparición de DBT.

La velocidad de reacción de HDN de CZ en esta título se representó con una ecuación de velocidad de pseudoprimer orden, con constante de velocidad de reacción de 1.22 10-5 m3 /(Kg de cat•s). El 50% de la conversión se alcanza cuando han pasado 360 minutos de reacción; para cuando se llevaban 420 minutos de reacción se alcanzo el 52% de conversión. La reacción se dejo continuar una hora más, pero, la conversión de CZ no aumento más, al igual que sucedió con la conversión de DBT como se ha explicado antes. Este último comportamiento también se observó en las reacciones de HDS y HDN en competencia que se llevaron a cabo con el catalizador de Pt/SiZr(b).

Los productos detectados en la HDN de CZ fueron el CHH, el BCH y el THCZ. El THCZ es el primer producto en aparece y el que se encuentra en mayor cantidad a bajas conversiones (<48%). El CHH y BCH aparecen de manera importante hasta que la conversión a superado el 20%. La producción de CHH y BCH tienen prácticamente el mismo valor a lo largo de toda la reacción y cuando se supera el 48 % de conversión superan en rendimiento al THCZ. Al igual que en reacciones anteriores el THCZ presenta un máximo de rendimiento antes de empezar a disminir; en este caso el máximo se encuentra al 28 % de conversión.



Gráfica 5.35 Rendimiento de la reacción de HDN de CZ (180 ppm de N_2)en función de la conversión, de la reacción en competencia con HDS de DBT en Pt/SiAl(b) T = 320 °C

6.2.4 Análisis cinético de las reacciones en los catalizadores de Pt.

La velocidad de la reacción de HDS de DBT en los catalizadores de Pt presentan propiedades interesantes que pueden ser analizadas matemáticamente hablando con ayuda de las ecuaciones 4.34 a 4.38 y del esquema 5.1.

HDS de DBT en Pt/SiZr. Las constantes de velocidad de reacción para cada ruta de reacción en base al esquema 5.1, fueron calculadas y se presentan en la tabla 5.6.

En la tabla anterior se puede observar que las constantes globales de velocidad de reacción son comparables a las del catalizador industrial ($NiMoP/Al_2O_3$), y por si fuera poco, el catalizador de Pt/SiZr(b) supera la actividad del catalizador industrial.

Tabla 5.6 Constantes cinéticas para la reacción de HDS de DBT en catalizadores de Pt/SiZr

Parámetro \ Catalizador	1%Pt/SiZr(a)	1%Pt/SiZr(b)	1%Pt/SiZr(c)	DSD 3+ IMP*
k x 10^5 [m^3/(Kg de cat •s)]	9.10	9.50	8.71	9.26
k_1 x 10^5	6.1097	7.2945	6.6387	6.4626
k_2 x 10^5	2.9900	2.2055	2.0700	2.8074
k_3 x 10^5	0.0465	0.0441	0.0917	0.5634
q	0.6714	0.7678	0.7622	0.6971
p	0.3286	0.2322	0.2378	0.3029
r	0.0510	0.0465	0.1053	0.0608

* facilita la comparación de los catalizadores $q = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$, $r = \frac{k_3}{k_1 + k_2}$ y $p = 1 - q = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$

Si observamos los valores de q podemos observar que la vía de DSD es la principal contribuyente de la velocidad global en todos los catalizadores, destacando en este rubro, los catalizadores de Pt/SiZr(b) y (c).

La capacidad hidrogenante se puede observar con el valor de k_2; con este valor se puede ver que el catalizador industrial tiene mayor capacidad, para asistir por la vía de HID, que los catalizadores de Pt/SiZr(b) y (c), es decir, el catalizador industrial hace que la vía de HID contribuya con un 30% de la constante de velocidad total en reacciones de HDS de DBT, mientras que en los catalizadores de Pt la contribución de la vía de HID solo es de 23 y 24% respectivamente. Solo el catalizador Pt/SiZr(a) hace que la vía de HID contribuya más a la velocidad global.

A pesar de las capacidades hidrogenantes de todos los catalizadores de Pt, no se puede perder de vista que la mayor parte de su actividad es debida a su alta capacidad desulfurante, similar a lo que sucede con el catalizador industrial.

Por otro lado, podemos observa que reacción de HDS de DBT llevada a cabo en el catalizador de Pt/SiZr(b) presenta un valor de r inferior al presentado por el catalizador industrial, lo que podría estar representando una menor capacidad de hidrogenación. Sin embargo, los resultados obtenidos de la HID de tetralina indican que el catalizador de platino tienen mucho mayor capacidad hidrogenante que el catalizador industrial, indicando qe no son hidrogenaciones equivalentes.

Es muy importante destacar que los catalizadores de Pt/SiZr dieron una actividad comparable a la del catalizador industrial, tratándose este último de un

catalizador optimizado con distintos aditivos. Por lo tanto, la actividad encontrada en los catalizadores de Pt/SiZr representa un atractivo muy importante en la investigación de nuevos catalizadores.

HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) en Pt/SiZr(b). La actividad reportada para HDS de DBT en esta reacción indica que existió un efecto de inhibición muy importante. La medida de la inhibición serán los coeficientes que ya se han definido.

Tabla 5.7. Constantes cinéticas para HDS de DBT a 180 ppm de nitrógeno contenido en la molécula de CZ para el catalizador de Pt/SiZr(b)

Concentración de CZ mmol/lt / Parámetro	0	10.047 (180)*
$k \times 10^5$ [m³/(Kg de cat • s)]	9.50	1.6
$k_1 \times 10^5$	7.2945	1.431
$k_2 \times 10^5$	2.2055	0.169
$k_3 \times 10^5$	0.0441	0.074
q	0.7678	0.9505
p	0.2322	0.0495
r	0.0465	0.1123
$Coef_g$ %	0	83.20

* Concentración en ppm de nitrógeno, $q = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$, $r = \frac{k_3}{k_1 + k_2}$ y $p = 1 - q = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$

En la tabla anterior se observa la constante de reacción global y las constantes de reacción para cada vía de reacción para la reacción de HDS de DBT independiente y para la HDS de DBT en competencia. La constante de velocidad que representa la vía de HID (k_3) en el experimento en competencia, sufre un fuerte descenso si se le compara con el experimento de HDS individual. Es claro que la vía más inhibida es la de HID. k_3 tiene un coeficiente de inhibición de 92.3% mientras que k_1 tiene un coeficiente de inhibición de 80.38%.

Si se observa el valor de q se podría pensar que la capacidad desulfurante del catalizador a aumentado relativamente hablando. Sin embargo, la fuerte inhibición del CZ sobre la vía de hidrogenación hace que la única vía posible de reacción sea la de DSD, por lo tanto esta vía es la principal contribuyente de la velocidad global, aunque esta también este altamente inhibida. En síntesis, la inhibición en estos catalizadores es muy superior a la obtenida en el catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$, independientemente

del fenómeno de desactivación del catalizador que se observo al final de la reacción y que se comentará más adelante.

HDS de DBT en Pt/SiAl. Las constantes cinéticas obtenidas con base en el esquema 5.1 se reportan en la siguiente tabla.

Tabla 5.8 Constantes cinéticas para la reacción de HDS de DBT en catalizadores de Pt/SiAl

Catalizador / Parámetro	Pt/SiAl(a)	Pt/SiAl(b)	Pt/SiAl(c)	Pt/SiAl(d)	$NiMoP/Al_2O_3$*
$k_{global} \times 10^5$ [$m^3/(Kg\ de\ cat \cdot s)$]	3.25	9.36	5.80	7.36	9.26
$k_1 \times 10^5$	2.5231	7.1357	5.7539	5.6202	6.4626
$k_2 \times 10^5$	0.7270	2.2200	0.4608	1.7398	2.8074
$k_3 \times 10^5$	0.3860	0.5190	0.2373	0.6343	0.5634
q	0.7763	0.7624	0.9921	0.7636	0.6971
r	0.2237	0.2376	0.0079	0.2364	0.3029
p	0.1189	0.0555	0.0409	0.0862	0.0608

* facilita la comparación de los catalizadores, $q = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$, $r = \frac{k_3}{k_1 + k_2}$ y $p = 1 - q = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$

Es claro que solo el catalizador de Pt/SiAl(b) es comparable, en cuanto a actividad se refiere, con el catalizador industrial. Sin embargo no se debe perder de vista que el catalizador de $NiMoP/Al_2O_3$ es un catalizador optimizado para su utilización en planta.

Al igual que en los catalizadores de Pt/SiZr, la actividad producida en por estos catalizadores tiene su principal aportación en la vía de DSD, más aún, el catalizador Pt/SiAl(c), cuyo valor de sus constantes cinéticas, indican que solo produce reacciones de desulfuración y no produce reacciones de HID.

La capacidad hidrogenante en reacciones de HDS de estos catalizadores no supera en ningún momento a la misma capacidad del catalizador industrial. Sin embargo, al probar el catalizador de Pt/SiAl(b) en hidrogenación de tetralina, se encontró que su capacidad hidrogenante es muy superior a la del catalizador industrial, contrario a lo que se podría deducir de observar la tabla 5.8.

HDS de DBT + HDN de CZ (180 ppm de nitrógeno) en Pt/SiAl(b). La actividad reportada para HDS de DBT en esta reacción indica que existió un efecto de inhibición

muy importante. La medida de la inhibición serán los coeficientes que ya se han definido antes y que han sido utilizados, también, en los catalizadores de Pt/SiZr.

Tabla 5.9. Constantes cinéticas para HDS de DBT a 180 ppm de nitrógeno contenido en la molécula de CZ para el catalizador de Pt/SiAl(b)

Concentración de CZ mmol/lt / Parámetro	0	10.047 (180)*
k x 10^5 [m^3/(Kg de cat • s)]	9.36	1.48
k_1 x 10^5	7.1357	1.3116
k_2 x 10^5	2.2200	0.1090
k_3 x 10^5	0.5190	0.1680
q	0.7624	0.8863
p	0.2376	0.1137
r	0.0555	0.0738
$Coef_g$ %	0	84.2

* Concentración en ppm de nitrógeno, $q = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$, $r = \frac{k_3}{k_1 + k_2}$ y $p = 1 - q = \frac{k_2}{k_1 + k_2}$

En la tabla anterior se observa la constante de reacción global y las constantes de reacción para cada vía de reacción para la reacción de HDS de DBT independiente y para la HDS de DBT en competencia. Al igual que en el catalizador de Pt/SiZr(b), la constante de velocidad que representa la vía de HID (k_3) en el experimento en competencia, sufre un fuerte descenso si se le compara con el experimento de HDS individual. Es claro que la vía más inhibida es la de HID. k_3 tiene un coeficiente de inhibición de 95.5% mientras que k_1 tiene un coeficiente de inhibición de 81.61%.

Si se observa el valor de q se podría pensar que la capacidad desulfurante del catalizador a aumentado relativamente hablando. Sin embargo, la fuerte inhibición del CZ sobre la vía de hidrogenación hace que la única vía posible de reacción sea la de DSD, por lo tanto esta vía es la principal contribuyente de la velocidad global, aunque esta también este altamente inhibida. En síntesis, la inhibición en estos catalizadores es muy superior a la obtenida en el catalizador de NiMoP/Al_2O_3, independientemente del fenómeno de desactivación del catalizador que se observo al final de la reacción y que se comentará más adelante.

6.2.5 Discusión

Los resultados obtenidos en la reacción de HDS de DBT con los catalizadores de 1 % Pt soportado en SiZr indican que sus capacidades hidrogenante y desulfurantes son comparables a las del catalizador comercial de $NiMoP/Al_2O_3$ (DSD3+ IMP). Es importante mencionar que el catalizador comercial es un catalizador que se utiliza actualmente en planta y se encuentra optimizado para su utilización y que por lo tanto estos resultados son alentadores para el desarrollo de un nuevo sistema catalítico.

La diferencia en la síntesis de los soportes de SiZr produce diferencias en las propiedades texturales del soporte(tabla 4.3). Sin embargo, no se traduce en alguna diferencia importante en la actividad final obtenida (tabla 5.7).

De los catalizadores de 1% Pt soportado en SiAl probados en la reacción de HDS de DBT sólo el catalizador Pt/SiAl(b) presenta una actividad comparable a la del catalizador comercial, aunque la relación entre la capacidad desulfurante e hidrogenante si es comparable en todos los catalizadores de Pt soportados en SiAl.

Las diferencias en la síntesis de los soportes de SiAl (principalmente concentración de Si) hace que presenten propiedades texturales diferentes (tabla 4.5) sin que se pueda establecer una tendencia debida al cambio en la concentración de óxidos. Para la actividad obtenida en los catalizadores soportados en SiAl parece estar relacionada con la concentración de óxidos en el soporte, de tal suerte que se encuentra un máximo a la concentración de 10 % de óxido de aluminio 90 % de sílica.

El mecanismo de reacción que se ha discutido con anterioridad para la HDS de DBT puede ser aplicable para los resultados obtenidos en los catalizadores de Pt soportados en SiZr y SiAl.

La reacción de hidrogenación de tetralina utilizada para probar la función hidrogenante en los catalizadores Pt/SiZr(b) y Pt/SiAl(b) produce resultados interesantes, ya que en ambos casos la velocidad es superior a su contra parte en el catalizador comercial (tabla 5.10), principalmente en el catalizador de Pt/SiAl(b).

La capacidad hidrogenante de los catalizadores de platino ya ha sido observada en trabajos anteriores [4, 9, 11, 12]. La capacidad hidrogenante, en este caso, puede deberse también a las características ácidas de los soportes utilizados, ya que ambos soportes (SiAl y SiZr) tienen acidez superior a la del óxido de aluminio, principalmente el de SiAl. Sin embargo, los resultados de estos experimentos no proporcionan ninguna evidencia clara de este efecto.

Tabla 5.10 Velocidad de reacción para la HID de Tetralina en catalizadores de $NiMo/Al_2O_3$ y Pt soportado en SiZr y SiAl.

Catalizador / Parámetro	DSD 3+ IMP $NiMoP/Al_2O_3$	1%Pt/SiZr(b)	1%Pt/SiAl(b)*
Vel. Inicial x 10^{-5} [mol/(Kg de cat•s)]	11.63	34.62	69.99
Vel. Avanzada x 10^{-5} [mol/(Kg de cat•s)]	6.28	51.32	50.61

Los resultados de la HID de tetralina en los catalizadores de Pt podrían aportar algún interés para abordar a la inhibición en los experimento de HDS y HDN simultánea. Sin embargo, como ya se discutió antes para el catalizador comercial, la capacidad de hidrogenación de tetralina no se correlaciona la capacidad de hidrogenación de la molécula de CZ.

Los experimentos de reacciones de HDS de DBT en presencia de CZ (180 ppm de nitrógeno) en los catalizadores de Pt/SiZr(b) y Pt/SiAl(b) indican que ambas rutas son fuertemente inhibidas. En el caso de estos catalizadores la ruta más inhibida es la de desulfuración directa, contrario a lo que sucede con el catalizador comercial Si se observa la evolución de la conversión en los experimentos en competencia de los dos catalizadores de Pt probados se observa que al final de la reacción (después de 360 minutos de reacción) la conversión deja de amentar lo que pede estar indicando un fenómeno de desactivación.

Es muy probable que el CZ este casando la desactivación de los catalizadores de Pt, ya que esta desactivación no se observo para estos mismos catalizadores cuando se hicieron pruebas de reacción de HDS de DBT. Si otra vez retomamos el mecanismo de reacción descrito para el carbazol (esquema 5.4) se puede tratar de explicar los resultados de estas dos últimas reacciones en competencia.

La ya discutida basicidad de los compuestos hidrogenados del CZ (DHCZ y PHCZ principalmente, hace que estos compuestos se adsorban fuertemente sobre sitios

ácidos. Si ya se habló que estos catalizadores presentan una acidez importante, entonces es probable que los compuestos básicos se adsorban tan fuertemente en los sitios catalíticos que lleguen a desactivarlos. Este fenómeno es similar al reportado para el caso de la desactivación de catalizadores de Pt provocada por el H_2S. Por lo anterior se puede suponer que lo que se esta observando en la reacciones simultaneas de HDS y HDN es n fenómeno de desactivación y no uno de competencia, luego entonces, la desactivación por CZ afecta en mayor proporción las cualidades desulfurantes de los sitios de reacción.

7 Conclusiones

Se realizaron experimentos de HDS de DBT con distintos solventes hasta encontrar uno que fuera útil en la disolución de CZ. El xileno representa un solvente útil en la disolución de CZ, pero produce efectos negativos en la velocidad de reacción del mismo probablemente debido a reacciones de craqueo. Se encontró una mezcla de solventes(relación molar hexadecano/xileno de 8.033) que permite dar mayor soporte al los resultados obtenidos con las reacciones con CZ. Aunque el uso de mezclas de solventes tiene la desventaja de aportar un efecto, no determinado claramente, a las reacciones de compuestos modelo; tiene también la ventaja de que se aproxima más a las condiciones utilizadas en reacciones de hidrotratamiento reales. Las interpretación de estos resultados aporta más información de lo sucede a niveles industriales.

Se realizaron reacciones de HDS de DBT sola HID de tetralina y de HDS de DBT en presencia de diferentes concentraciones de CZ, observándose los efectos competitivos entre ambos compuestos en el catalizador comercial de $NiMoP/Al_2O_3$.

El CZ inhibe de manera importante las dos rutas de reacción en la HDS de DBT. La ruta que es primordialmente inhibida es la de HID, aún a bajas concentraciones de CZ; esto se debe a que el compesto nitrogenado compite inicialmente por las capacidades hidrogenantes de un único sitio catalítico. La competencia por las cualidades hidrogenantes del sitio catalítico hace que el DBT aproveche en mayor medida las propiedades desulfurantes del catalizador. La fuerte inhibición de la ruta de HID encontrada desde bajas concentraciones de CZ llega a un límite donde se hace constante y deja de depender de la concentración de nitrogenado y ahora depende de la concentración de sitios de reacción. Este mismo efecto se observa para la ruta de desulfuración, pero a concentraciones más altas de CZ como era de esperarse para un catalizador que tiene mayor cantidad de sitios con capacidades desulfurantes.

La idea de un solo tipo de sitio de reacción que puede tener propiedades desulfurantes o hidrogenantes, según sea el caso, ayuda a explicar adecuadamente los resultados obtenidos en este trabajo. Sin embargo, no se puede descartar la explicación

clásica de la inhibición basada en la existencia de dos tipos de sitios (uno para HID y otro para DSD).

El mecanismo de reacción tratado en el esquema 5.4 aporta considera la existencia de compuestos básicos intermediarios adsorbidos que no cumplen los equilibrios de adsorción–desorción, tales como el DHCZ y el PHCZ que pueden ser los causantes directos de la inhibición ya que al adsorberse fuertemente en sitios con acidez Lewis impiden que el sitio este disponible para la reacción. El mecanismo tratado también indica que la reacción de ruptura de los enlaces C–N, se realiza por medio de eliminación tipo Hofmann (E_2).

La cinética de la inhibición de CZ en la reacción de HDS de DBT puede ser bien representada por una ecuación de tipo Langmuir–Hinshelwood, como la presentada por Koltai col[85]. La relación entre las constantes de equilibrio de adsorción determinada es de 1.1 (Constante de CZ/Constante de DBT).

La hidrogenación de tetralina no aportó material importante para correlacionarlo con la capacidad de hidrogenación en la molécla de CZ para ninguno de los catalizadores de este estudio

Por último se realizaron experimento con reacciones de HDS de DBT, HID de tetralina y de HDS de DBT en presencia de CZ (180 ppm de nitrógeno) en catalizadores de Pt/SiZr y Pt/SiAl.

La actividad en la reacción de HDS de DBT desarrollado por los catalizadores de Pt/SiZr y de Pt/SiAl(b) es en magnitud y calidad comparable con la de un catalizador comercial optimizado. Sin embargo, estos catalizadores se encuentran a nivel de laboratorio y no están listos para su utilización en tratamiento de cargas reales donde existe un sin número de compuestos con características químicas particulares. La capacidad de hidrogenación de tetralina de los catalizadores de Pt/SiZr(b) y de Pt/SiAl(b) representa un área de oportunidad para el desarrollo de catalizadores con propiedades primordialmente hidrogenantes. La presencia de CZ en la reacción de HDS de DBT muy probablemente desactivó los catalizadores de Pt/SiZr(b) y de Pt/SiAl(b). El fenómeno cuantificado aquí es entonces de desactivación y no de inhibición. El CZ podría estar desactivando más fuertemente las cualidades desulfurantes del sitio de reacción. Los productos básicos del CZ (DHCZ y PHCZ) se estarían adsorbiendo fuertemente en los sitios ácidos provocando su envenenamiento.

8 Referencias

1. Gates B., Katzer J. R., Schuit G. C. A., Chemistry of catalytic proceses. 1979, Ed Mc Graw hill.
2. Girgis M. J., Gates B. C. Reviews, Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30 , 2021-2058.
3. Le Page J. F., Cosyns J., Courty P., freund E., Franck J. P., Jacquin Y., Juguin B. , Marcilly C., Martino G., Miquel J. Montarnal R., Sugier A., Van Landeg H., Applied Heterogeneus Catalysis, publicaciones del Instituto Frances del Petróleo.
4. Navarro R., Pawelec B.,Fierro J.L.G, Vasudevan P. T. Applied catalysis A: general (1996) 23-40.
5. Topsφe H., Clausen B. S., Massot F. E., Hydrotreating catalysis, (1996), Germany Ed. Springer.
6. Fujikawa T., Chiyoda O., Tsukagoshi M., Idei K. Takehara S., Catalysis Today 45 (1998) 307-312
7. Fujikawa T., Chiyoda O., Idei K., Yoshizawa T y Usui Kazushi., Science and technology in catalysis 1998.
8. Fujikawa T., Idei K., Usui Kazushi., Journal of the Japan Petroleum Institute 42, 4 julio 1999.
9. Sugioka M., Andalaluna L., Morishita S., Kurosaka T., Catalysis Today 39(1997) 61-67.
10. Quian W., Yoda Y., Hirai Y., Ishihara A. Kabe T., Applied catalysis A: General 184 (1999) 81-88.
11. Dhainaut E., Charcosset H., Gachet Ch. Y Mourgeues L., Applied catalysis A: General 2 (1996) 75-86.
12. Navarro R., Pawelec B.,Fierro J.L.G, Vasudevan P. T., Cambra J. F., Arias P. L., Applied catalysis A: general 137 (1996) 269-286.
13. Wada T., Kaneda K., Murata S., Nomura M., Catalysis Today 31 (1996) 113-120.
14. Satterfield Charles N., Heterogeneus Catalysis in industrial practice.

15. Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H., Gates B. C. Journal of catalysis 57 (1979) , 509-512 .
16. Flego C., Arriogoni V., Ferrari M., Riva R., Zanibelli L. Catalysis Today 65(2001) 265-270.
17. Hoalla, M.; Broderick, D. H.; Sapre, A. V.; Nag, N. K. de Beer, V. H. J.; Gates, B. C. ; Kwart, H. Journal of catalysis 61, 1980, 523-527.
18. Bhinde, M. V. Disertación post-Doctoral, Universidad de Delawere, Newark, 1979.
19. Farag H.; Whitehurst D. D.; Sakanishi K.; Mochida I. Catalysis Today 50(1999) 49-56
20. Isoda T., Ma, X., Mochida, I. Am. Chem Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem. 39(1994) 584.
21. Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. Journal of catalysis 170(1997)29-36.
22. Kwart H., Schuit G.C.A., Gates B.C. Journal of Catalysis 61 (1980) 128-134
23. Sapre A.V., Gates B.C., Ind. Eng. Chem. 20:1(1981), 68-73
24. Breysse M., Berhault G., Kasztelan S. , Lacroix M., Mauge F., Perot G. Catalysis Today 66 (2000) 15-22.
25. Nagai M., Goto Y., Irisawa A., Omi S. Journal of catalysis 191 (2000), 128-137
26. Nagai M., Goto Y.,Miyata A., Kiyoshi M., Hada K., Oshikawa K. Omi S. Journal of Catalysis 182 (1999) 292-301.
27. Lo H.S. Disertación post-doctoral Delaware, Newart, 1981
28. Satterfield C.N., Cochetto J.F. Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev. 50(1981)53-61
29. Broderick D. H., Gates B.C. AIChE Journal 27, (1981), 663-673.
30. Guberlet, L. C. Bertolacini R.J. Ind. Eng. Chem. Process. Res. Dev. 23 (1983), 246-250.
31. La vopa V., Satterfield C.N., Journal of catalysis 110(1988), 375-387|.
32. Mathur K.N., Schrenk M.D., Kwart H., Katzer J.R. Reporte final del 15 de septiembre de 1978 a septiembre de 1981. preparado por la oficina

de energía fósil, Departamente de Energía, Washington, DC. E.U. 1982b.

33. Kwart H., Katzer J.R., Horgan J. J. Phys. Chem. 86(1982) ,2641.
34. Miciukiewicz J., Zmierczak J., Massoth F.E., 8° Congreso internacional de procedimientos en catálisis, Berlin 1984 vol. II, 671-682
35. Nagai M., Kabe T. Journal of catalysis 81(1983),440-449
36. Vrinat M.L. Applied Catalysis 6(1983) 137
37. Altamirano E. Tesis de Maestría "Análisis cinético de las reacciones competitivas en la HDS de DBT en presencia de indol y sus derivados", Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F. (2000).
38. Speight , J. G. The desulfuration of heavy oils an d residua; Marcel Dekker: New york (1981).
39. Bataille F., Lemberton J.L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire m., Schulz E., Breysse M., Kasztela S. Journal of catalysis 191(2000),409-422
40. Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. Applied of Catalysis A : General 187(1999)179-186.
41. Ma, X., Sakanishi K., Isoda T., Mochida, I. Pap. Am. Chem Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem. 39(1994) 622.
42. O'Brien W.S., Chen J.W. , Nayak R. V., Carr G.S., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 25 (1986) 221-229.
43. Gutberlet L.Ch. , Bertolacini R.J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22 (1983) 246-250
44. Nagai M. Sato T., Aiba A. Journal of catalysis 97(1986),52-58
45. Dhanpani B., Clair T. St., Oyama S.T. Applied Catalysis A: General 168(1998), 219-228.
46. Lipsh JMJG., Schuit GCA. Journal of catalysis 15(1969),174
47. Garcia JJ., Mann BE., Adams H., Bailey NA:, Maitlis PM. J. Am Chem Soc. 117(1995), 2179-2186
48. Isagulyants GV., Greish AA., Kogan VM., Proc 9th Int Congr. Catal; Phillips MJ, Ternan M (eds) (1988) 35

49. Kabe T., Quian W., Ogawa S., Ishihara A. Journal of catalysis 190(2000), 191-198
50. Kogan VM., Greish AA., Isagulyants GV. Catalysis Letters 6(1990) 157.
51. Vicic DA., Jones WD. J. Am. Chem. Soc. 121(1999) 7606-7617
52. Guttieri MJ. And Wilhelm FM. J. Org. Chem. 49(1984), 2875-2880
53. Perot G. Catalysis Today 10(1991) 447-472.
54. Portefaix J.L., Cattenot M., Guerriche M., Thivolle-Cazat J., Breysse M. Catalysis Today 10(1991) 473-487
55. Ho T.C. Catal. Rev. –Sci. Eng. 30-1, (1988), 117-160
56. Streitwieser A., Heathcock C.H. Introduction to organic Chemistry ; Macmillan: New York 1976.
57. Morrison R.T., Boyd R.N. Química Orgánica. 5ª edición. Addison Wesley Iberoamérica (1987).
58. Shulz H., Schon M., Rahman NM., en Surface Science an catalysis, vol 27,(1986), Cerveny (ed) Elsevier, Amsterdam. P 204.
59. Satterfield C.N., Yang S.H. IEC mproc. Des. Dev. 23,(1984),11
60. Ho T.C., Montagna A.A., Steger J.J. Proc.8th Int. Cong. Catal. DECHEMA, (1984), II-257
61. Gioa F., Lee V. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25, (1986), 918-925.
62. Miller JT., Hineman MF. Journal of catalysis 85(1984)117-126.
63. Ramachandran R., Masssoth FE. Chem. Eng. Commun18(1982)239.
64. Cox KE., Berg L. Chem. Eng. Prog. 56(1962)54
65. Olive J.L., Biyoko S., Moulinas C., Geneste P., Applied Catalysis A: Genrela, 19,(1985) 165.
66. Odebunmi E.O., Ollis D.F. Journal of Catalysis 80(1983),76
67. Bunch A., Zhang L., Karakas G., Ozkan US. Applied Catalysis A: general 190,2000,51-60.
68. Stern EW., Journal of Catalysis 57,1979,390-396
69. Mathur K.N., Sarbak Z., Islam N., Kwart H., Katzer J.R. Reporte décimo y onceavo para el periodo del 16 de agosto de 1981 al 15 de febrero de 1982. preparado por la oficina de energía fósil, Departamente de Energía, Washington, DC. E.U. 1982b.

70. Frost CM., Jensen HB: ACS Div. Pet. Chem. 18(1973) 119
71. Laine RM:, Catalysis Review Sci. Eng. 25(1983)459
72. Moreau C. Geneste P. In: Moffat JB (ed) Teorical aspecst of heterogeneous catalysis. Van Nostrand Reinhold catalysis series, p.256.
73. Shin S., Yang H., Sakanishi K., Mochida I., Grudoski D. A., Shinn J.H. Applied Catalysis A: General 205 (2001) 101-108
74. Zeuthen P ., Knudsen K.G, Whitehurst D.D. Catalysis Today 65(2001), 307-314.
75. Laredo G.C.. Tesis Doctoral "Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno", Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D.F. (julio,2000).
76. Raje A.P., Liaw S.J., Srinivasan R., Davis B.H. Applied Catalysis A: General 150(1997) 297-318
77. Vrinat M., Gachet C.G., de Mourgues L. "Catalysis by zeolites , ed. Imelik, Elsevier, Amsterdam , (1980) 213.
78. Breysse M. Portefaix J.L., Vrinat M. Catalysis Today, 10 (1991) 489-505.
79. Stiles A.B. Catalyst supports and supported catalysts. E.U. (1987), Ed. Butterworth.
80. Navío J.A., Colón G., Macías M., Campelo J.M., Romero A.A., Marinas J.M. Journal of catalysis, 161 (1996) 605-613.
81. Bosma H.J.M.,Kruissink E.C., van der Spoel J., van de Brink F. Journal of catalysis, 148 (1994) 660-672.
82. Jian M., Kapteijn F., Prins R. Journal of catalysis, 168 (1997) 491-500.
83. Rodriguez G. Tesis de maestría en Ingeniería Química, UAM-I (en proceso).
84. Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V. Journal of Catalysis 169 (1997), 480-489.
85. Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R., Vrinat M. Applied Catalysis A: General 231, (2002), 253-261.

86. Fujikawa T., Idei K., Ohki K., Mizuguchi H., Usui K. Applied Catalysis A: General 205(2001), 71-77.
87. Navarro R.M., Pawelec B., Trejo J.M., Mariscal R., Fierro J.L.G. Journal of Catalysis 189(2000), 184-194
88. Miller J.T., Koningsberger D.C. Journal of Catalysis 162(1996), 209-219.
89. Reyes P., Pecchi G., Morales M., Fierro J.L.G. Applied Catalysis A: General 163(1997), 145-152.
90. Fujikawa T., Idei K., Ebihara T., Mizuguchi H., Usui K. Applied Catalysis A: General 205(2001), 71-77.