



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO.**

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

**“Efecto de inhibición de la quinolina en la hidrosulfuración
de dibenzotiofeno”**

T E S I S

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN QUÍMICA

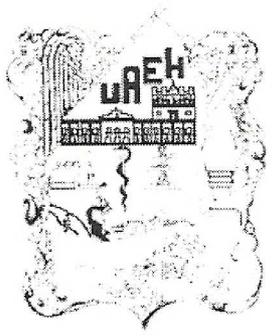
Presenta:

I.Q Julio Cesar Mogica Betancourt

Director de tesis:

Dr. Alfredo Guevara Lara

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2010



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

M. en A. JULIO CESAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante de Maestría en Química **Julio César Mogica Bentancourt**, quien presenta el trabajo de titulación “**Efecto de inhibición de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno**”, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales decidió autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Dr. Alejandro Álvarez Hernández
- SECRETARIO: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
- VOCAL: Dr. Alfredo Guevara Lara
- SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

A T E N T A M E N T E
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hgo., a 4 de enero de 2010.

M. en C. Octavio Castillo Acosta
Director del ICBI



Agradezco a Dios y al Espíritu Santo, por darme la vida y el privilegio de haberme mandado a una maravillosa familia.

A mis padres, Margarito y Marianela, por el amor incondicional y confianza que me han brindado en el transcurso de mi vida y por enseñarme el camino del bien e inculcarme el respeto, obediencia, humildad y el amor.

Al pilar de mi familia, mi abuelita Felipa, por darnos sabios consejos, por querernos mucho y preocuparse siempre por nosotros.

A mis hermanos, Edgar y Lupita, por contar con su apoyo, confianza y cariño, por los buenos y no tan gratos momentos que compartimos en la vida en donde siempre salimos adelante.

Quiero agradecer de manera especial, al Dr. Alfredo Guevara Lara, por haber compartido su conocimiento profesional y sus consejos que de manera personal ayudan a incrementar mi formación científica; y sobre todo por la confianza depositada en mi persona, para que este proyecto se desarrollara con éxito.

A mis compañeros de laboratorio, Alida, Zeferino, Madai, Sandra, Judith, Nelson, Prixiliano, Silvia y Luis, por haberme recibido con los brazos abiertos brindándome su amistad incondicional y por los consejos brindados para la elaboración de este proyecto.

Al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar, por su amistad y sus consejos desinteresados en la realización de este trabajo.

A mis sinodales, por las recomendaciones dadas para elaboración de esta tesis.

A Yolanda y Claudia, por su apoyo y capacitación en los equipos Raman y Cromatografía de gases.

A CONACYT, ya que sin su apoyo, este trabajo no se hubiera podido realizar.

CAPÍTULO I

1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	2
1.2.1 Generalidades del hidrotratamiento (HDT)	3
1.2.1.1 Hidrodesulfuración (HDS)	5
1.2.1.2 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT)	8
1.2.1.3 Hidrodesnitrogenación (HDN)	9
1.2.1.4 Hidrodesnitrogenación de la quinolina	10
1.2.1.5 Inhibición de compuestos nitrogenados en la hidrodesulfuración	11
1.2.1.6 Reacciones en competencia en el HDT	12
1.2.2 Estructuras activas para la hidrodesulfuración	13
1.2.2.1 Sitios de borde	15
1.2.3 Centros catalíticos para el catalizador MoS ₂	16
1.2.4 Efecto del solvente en las reacciones de HDT	17
1.2.5 Catalizadores comerciales	18
1.2.6 Desarrollo de nuevos catalizadores.	19
1.2.7 Óxidos de magnesio como soportes para catalizadores	20
1.2.8 Propiedades catalíticas de la alúmina (Al ₂ O ₃)	21
1.2.9 Ni como promotor de MoS ₂ soportado	22
1.2.10 ¿Qué se espera de los soportes de MgO-Al ₂ O ₃ ?	22
1.3 Planteamiento del problema	23
1.4 Justificación	24
1.5 Objetivos	24
1.5.1 Objetivos generales	24
1.5.2 Objetivos específicos	24
1.6 Bibliografía	26

CAPÍTULO II

2 Metodología	27
2.1 Preparación de soportes a base de óxidos mixtos MgO-Al₂O₃	27
2.2 Preparación de catalizadores NiMo/MgO- Al₂O₃	29

2.3 Caracterización fisicoquímica de catalizadores NiMo/MgO- Al₂O₃	29
2.3.1 Fisorción de nitrógeno	29
2.3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa	
UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis)	30
2.3.3 Espectroscopía Raman	30
2.3.4. Potencial- ζ	31
2.4 Sulfuración de los catalizadores	31
2.5 Evaluación de la actividad catalítica	32
2.6 Análisis cromatográfico	33
2.7 Simulación de las condiciones de reacción de la HDS	34
2.8 Estimación del coeficiente de inhibición de la quinolina	34
2.9. Bibliografía	36
CAPÍTULO III	
3 Resultados experimentales	37
3.1 Simulación del proceso de HDS de DBT	37
3.1.1 Simulación de HDS de DBT con n-heptano	38
3.1.2 Simulación de HDS de DBT con n-dodecano	40
3.1.3 Simulación de HDS de DBT con n-hexadecano	42
3.1.4 Simulación de HDS de DBT/Q en n-heptano	44
3.2 Caracterización de óxidos mixtos MgO-Al₂O₃ por fisorción de nitrógeno	47
3.2.1 Parámetros morfológicos de los sólidos	47
3.2.1.1 Clasificación de las isothermas de adsorción de N ₂	48
3.2.2 Isothermas de adsorción para el soporte MgAl(95:5)-A	51
3.2.3 Isothermas de adsorción para el soporte MgAl(95:5)-B	52
3.3 Potencial - ζ	53
3.3.1 Potencial - ζ para los soportes MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B	54

3.4 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (ERD-Uv-Vis)	57
3.4.1 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B secados a 120°C	57
3.4.1 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B calcinados a 550°C	58
3.5 Espectroscopía Raman	59
3.5.1 Espectroscopía Raman de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, secados a 120°C	59
3.5.2 Espectroscopía Raman de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, calcinados a 550°C	60
3.6 Discusión y conclusiones	61
3.7 Bibliografía	62
CAPÍTULO IV	
4 Evaluación catalítica	63
4.1.- Evaluación catalítica del catalizador industrial NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	64
4.1.1- Selectividad catalítica del catalizador industrial NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	65
4.1.2 Velocidad de reacción del catalizador industrial NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	67
4.2.- Evaluación catalítica del catalizador NiMo soportado en MgAl(95:5)-B	68
4.2.1 Velocidad de reacción y selectividad del catalizador NiMo soportado en MgAl(95:5)-B	69
4.3 Discusión y conclusiones	70
4.4 Bibliografía	71

CAPÍTULO V

5.1 Conclusiones generales	72
5.2 Perspectivas	73

ANEXOS.

Anexo I. Datos de simulación en ASPENPLUS® en el proceso de HDS de DBT	74
Anexo II Datos de simulación en ASPENPLUS® en el proceso de HDS de DBT con quinolina	77
Anexo III Cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80
Anexo IV Aspectos cromatográficos	82

Índice de figuras

Figura 1.1.	
Estudio de una reacción de HDS realizada a T= 533 y 563 K P= 50 atm	6
Figura 1.2	
Trayectoria de reacción para la HDS de DBT	8
Figura 1.3	
Esquema de la reacción de HDN de la quinolina	11
Figura 1.4	
Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS ₂ en los soportes	14
Figura 1.5	
Morfología y orientación de cúmulos de MoS ₂	14
Figura 1.6	
Imagen STM de Co-Mo-S (A), MoS ₂ (C), Ni-Mo-S (D)	15
Figura 1.7	
Ejemplos de centros catalíticos	16
Figura 1.8	
Inhibición de H ₂ S en reacciones de HDS en la estructura MoS ₂	17
Figura 2.1	
Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de MgO-Al ₂ O ₃ por el método sol-gel	28
Figura 2.2	
Diagrama del sistema de reacción de HDS de DBT	32
Figura 3.1	
Esquema representativo del proceso HDS usado para la simulación	37
Figura 3.2	
Flujos molares de DBT a diferentes concentraciones en n-heptano (C7)	39
Figura 3.3	
Flujos molares de DBT a diferentes concentraciones en n-dodecano (C12)	41
Figura 3.4	
Flujos molares de DBT a diferentes concentraciones en n-hexadecano (C16)	43

Figura 3.5	
Flujos molares de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-heptano (C7)	
fase líquida	45
Figura 3.6	
Flujos molares de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-heptano (C7)	
fase gas	45
Figura 3.7	
Flujos molares de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-hexadecano (C16)	
fase líquida	46
Figura 3.8	
Flujos molares de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-hexadecano (C16)	
fase gas	46
Figura 3.9	
Modelos comunes de poros	47
Figura 3.10	
Tipos de poros	48
Figura 3.11	
Tipos de isotermas de adsorción de N ₂	49
Figura 3.12	
Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ del sólido MgAl(95:5)-A	51
Figura 3.13	
Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ del sólido MgAl(95:5)-B	52
Figura 3.14	
Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g de los sólidos MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B en una solución acuosa de KNO ₃	55
Figura 3.15	
Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgAl(95:5) y de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)	57
Figura 3.16	
Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgAl(95:5) y de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)	58

Figura 3.17	
Espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, secados a 120°C	59
Figura 3.18	
Espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, calcinados a 550°C	60
Figura 4.1	
Reacción general de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT)	63
Figura 4.2	
Transformación de dibenzotiofeno en presencia del catalizador industrial NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	64
Figura 4.3	
Porcentajes de selectividad del catalizador industrial seco en n-heptano	65
Figura 4.4	
Porcentajes de selectividad del catalizador industrial seco, en n-hexadecano	66
Figura 4.5	
Transformación de dibenzotiofeno en presencia del catalizador NiMo/MgO-Al ₂ O ₃	68
Figura IV.1.- Cromatograma de la reacción de HDS con el catalizador NiMo/MgO-Al ₂ O ₃ a 500 ppm de S en DBT con solvente n-heptano	82
Figura IV.2.- Cromatograma de la reacción de HDS con el catalizador NiMo/MgO-Al ₂ O ₃ a 500 ppm de S en DBT/Q con solvente n-heptano	83

Índice de tablas

Tabla 1.1	
Límites máximos permisibles de azufre en combustibles	3
Tabla 1.2	
Principales objetivos para el HTD de diferentes fragmentos en refinería	4
Tabla 1.3	
Reactividades de compuestos azufrados heterocíclicos	5
Tabla 1.4	
Compuestos nitrogenados representativos de los combustibles	9
Tabla 2.1	
Precusores y alcoholes empleados en la síntesis de óxidos mixtos de MgO–Al ₂ O ₃	27
Tabla 2.2	
Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT	33
Tabla 3.1	
Concentración de DBT en la fase líquida y gas para el solvente n-heptano	38
Tabla 3.2	
Concentración de DBT en la fase líquida y gas para el solvente n-dodecano	40
Tabla 3.3	
Concentración de DBT en la fase líquida y gas para el solvente n-hexadecano	42
Tabla 3.4	
Concentración de DBT y Q en fase líquida y gas para el solvente n-heptano	44
Tabla 3.5	
Concentración de DBT y Q en fase líquida y gas para el solvente n-hexadecano	44
Tabla 3.6	
Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MgO-Al ₂ O ₃	53
Tabla 3.7	
Punto de carga cero (<i>pcc</i>) obtenido por el método de potencial- ξ aplicado a los óxidos mixtos MgO-Al ₂ O ₃	56

Tabla 4.1

Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador industrial

NiMo/ γ -Al₂O₃ en ausencia del compuesto nitrogenado (Q) 67**Tabla 4.2**

Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador industrial

NiMo/ γ -Al₂O₃ en presencia del compuesto nitrogenado (Q) 67**Tabla 4.3**Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃
en ausencia del compuesto nitrogenado (Q) 69**Tabla 4.4**Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃
en presencia del compuesto nitrogenado (Q) 70**Tabla I.1**Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT
en la entrada y salida del reactor utilizando n-heptano 74**Tabla I.2**Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT
en la entrada y salida del reactor utilizando n-dodecano 75**Tabla I.3**Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT
en la entrada y salida del reactor utilizando n-hexadecano 76**Tabla II.1**Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT/Q
en la entrada y salida del reactor utilizando n-heptano 77**Tabla II.2**Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT/Q
en la entrada y salida del reactor utilizando n-dodecano 78**Tabla II.3**Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT/Q
en la entrada y salida del reactor utilizando n-hexadecano 79

Nomenclatura

HDS: hidrodesulfuración.

HDA: hidrodesaromatización

HDN: hidrogenitrogenación

HDT: hidrotratamiento

C-N: enlace carbón-nitrógeno

C-S: Enlace carbón-azufre

Pir: Piridina

Q: Quinolina

Ac: Acridina

I: Indol

Cz: Carbazol

LHSV: Velocidad especial

DBT: dibenzotiofeno

4,6-DMDBT: 4,6-dimetildibenzotiofeno

2,8-DMDBT: 2,8-dimetildibenzotiofeno

3,7-DMDBT: 3,7-dimetildibenzotiofeno

DHQ: Decahidroquinolina

1,4-THQ: 1,2,3,4-tetrahidroquinolina

OPA: Ortopropilanilina

PCHA: Propilciclohexilamina

PCHE: Propilciclohexeno

PB: Propilbenceno

PCH: Propilciclohexano

In: Indolina

O-e: O-etilanilina

2-Mpi: 2-metilpiridina

2-Mpiper: 2-metilpiperidina

DDS: Desulfuración directa

T: Tiofeno

NH₃: Amoníaco

H₂: Hidrógeno

N: Nitrógeno

H₂S: Sulfuro de hidrógeno

MoS₂: Sulfuro de molibdeno

Ani: Anilina

Pir: Piridina

Piper: Piperidina

Naf: Naftaleno

pcc: Punto de carga cero

FID: detector de ionización de flama

BF: Bifenilo.

CHF: Ciclohexilfenilo.

DCH: Diciclohexilo

MgAl(95:5): 95% mol MgO, 5% mol
alúmina

Θ_T: Coeficiente de inhibición de la velocidad
de reacción total HDS del DBT

r: Velocidad de reacción

RESUMEN

Con el fin disminuir la concentración de S en diesel y gasolina a menos de 50 ppm, se realizó un estudio del efecto de inhibición de un heteroátomo de nitrógeno, de tipo básico (quinolina), en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. La evaluación catalítica muestra que la actividad del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ es afectada por esta molécula. Además, se estudió el efecto de los solventes n-heptano y n-hexadecano.

La simulación del proceso con el software ASPENPLUS®, mostró que durante la reacción los reactivos se encuentran en fase gas al usar al n-heptano y parcialmente en fase líquida al usar n-hexadecano. A pesar de estas diferencias de fase, el factor de inhibición es similar en ambos casos. En este trabajo se estudió los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ con concentraciones de 95% mol de MgO y 5% mol de Al₂O₃ por el método sol-gel, con la finalidad de reducir el S en combustibles y no sea inhibido por la quinolina.

La caracterización de los soportes MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, se realizó mediante potencial-z, donde se observó que dependiendo de la preparación de los soportes, el pH neto superficial cambia: pH neto superficial MgAl(95:5)-A fue de 6.6 y del soporte MgAl(95:5)-B fue de 7.6. Las propiedades texturales se conocieron por la técnica de fisisorción de nitrógeno, esta mostró que el soporte MgAl(95:5)-B tuvo mayor área superficial (272 m²g⁻¹) que el soporte MgAl(95:5)-A (130 m²g⁻¹).

La caracterización de los catalizadores NiMo/MgO-Al₂O₃ secado a 120°C y calcinado a 550°C, se realizó mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, donde mostró que las especies de Ni presentes en el catalizador se encuentran con simetría local tetraédrica. La espectroscopia Raman, permitió conocer las especies de Mo presentes en el catalizador, donde mostró a la especie de MoO₄.

La reacción de HDS de DBT con el catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ y el catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ en presencia de la quinolina tienen el mismo comportamiento de inhibición, concluyendo que el catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ no cumplió con las expectativas en este tipo de reacciones.

ABSTRACT

In order to decrease the sulfur concentration in diesel and gasoline fuels, less than 50 ppm, we study the inhibition nitrogen heteroatom basic type (quinoline) effect, in dibenzothiophene hydrodesulfurization. Catalytic tests show that NiMo/ γ -Al₂O₃ industrial catalyst activity is affected by this molecule. In addition, we studied the solvent effect with n-heptane and n-hexadecane.

ASPENPLUS ® Simulation of reaction process showed that the reactants are in gas phase using n-heptane and partially in liquid phase using n-hexadecane. Despite these phase differences, the inhibition factor is similar in both cases. In this paper, we studied NiMo catalysts supported on MgO-Al₂O₃ mixed oxides which we hope that these are not inhibited by quinoline in HDS process.

MgAl(95:5)-A and MgAl(95:5)-B support characterization was performed by potential- ζ , where it was observed that depending of preparation method, the net surface pH change: net surface pH of MgAl (95:5)-A was 6.6 and MgAl (95:5)-B was 7.6. The textural properties were studied by nitrogen physisorption, this showed that support MgAl(95:5)-B had greater surface area (272 m²g⁻¹) than support MgAl(95:5)-A (130 m²g⁻¹).

NiMo/MgO-Al₂O₃ catalyst characterization was performed by UV-Vis spectroscopy, which showed that Ni species have tetrahedral symmetries. Raman spectroscopy allowed know Mo species, which showed MoO₄ species.

DBT HDS performed with industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/MgO-Al₂O₃ catalysts in presence of quinoline, showed the same inhibition effect, concluding that NiMo/MgO-Al₂O₃ catalyst did not fulfill the expectations in the HDS reactions.

CAPÍTULO I
Introducción, antecedentes, justificación y objetivos

CAPÍTULO I

1.1 Introducción

En los últimos años se ha intensificado la investigación relativa a procesos que contribuyan a disminuir la contaminación ambiental o a prevenir la generación de sustancias precursoras de compuestos contaminantes o de desechos tóxicos. En el caso particular de la industria petrolera, existen diferentes vertientes en donde se requiere sustituir o mejorar los procesos actuales, por lo que es necesario modificar las unidades industriales en operación.

Es por ello, que las normas ambientales a nivel mundial se han vuelto más estrictas, para reducir al máximo el contenido de azufre permisible en la gasolina y diesel. En los próximos años, los límites de azufre permitido en diesel y gasolina se reducirán a 50 ppm en México y a 10 ppm en los países denominados desarrollados ^[1].

Los expertos de los Institutos Nacionales de Salud Pública, de Enfermedades Respiratorias y de Ecología plantean que, con la eliminación de azufre en gasolinas y diesel, podrían evitarse en las próximas dos décadas alrededor de 50 mil muertes prematuras, 165 mil casos de bronquitis crónica y la pérdida de 78 millones de días laborales ^[2].

Para lograr disminuir el contenido de azufre (S) en el diesel y gasolinas, es esencial considerar la existencia de moléculas azufradas con baja reactividad en los procesos de hidrodesulfuración (HDS) actuales. Las moléculas azufradas más refractarias son: el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) ^[3].

En cuanto al procesamiento en HDS de cargas para producir diesel y gasolinas en México y en otros países, debe de considerarse que existen especies nitrogenadas y aromáticas ^[4]. Éstos compuestos pueden eliminarse mediante reacciones similares como la hidrodesnitrogenación (HDN) y la hidrodesaromatización (HDA) y generalmente se efectúan al mismo tiempo que la reacción de HDS ^[3,5,6]. Se conoce que las especies nitrogenadas y aromáticas compiten por los sitios activos de HDS y tienen un efecto desfavorable sobre la velocidad de reacción ^[7].

Cabe mencionar que en las reacciones de HDS y HDN se generan H_2S y NH_3 como productos de reacción respectivamente inhibiendo las reacciones de HDS. Morrison y Boyd ^[8], manifiestan que la inhibición es un proceso en el cual una sustancia retarda o detiene una reacción, aun estando presente en cantidades pequeñas.

Los catalizadores industriales en reacciones de HDS y HDN contienen compuestos de molibdeno sulfurado (MoS_2) o tungsteno sulfurado (WS_2), promovidos por Co y Ni soportados en $\gamma-Al_2O_3$. Cabe señalar que el catalizador $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ en la reacción de HDS favorece la ruta de desulfuración directa (DDS) o eliminación del átomo de S, mientras que el catalizador $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ promueve la ruta de hidrogenación (HID) ^[5].

En base a lo anterior, las nuevas investigaciones estarán enfocadas al desarrollo de nuevos materiales que promuevan una mejor actividad catalítica reduciendo así el contenido de S sin que sea afectada por la presencia de compuestos nitrogenados alcanzando los niveles máximos permisibles de S en combustibles que exige la norma NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005 ^[1]. Lo que se propone en este trabajo, es el uso de catalizadores de NiMo soportados en óxidos mixtos tal es el caso de $MgO-Al_2O_3$ debido a las características superficiales que éstos presentan.

1.2 Antecedentes

Los catalizadores son potencialmente utilizados para disminuir y en algunos casos eliminar las emisiones de contaminantes al medio ambiente, originadas por la combustión de combustibles derivados del petróleo. Esta última produce contaminantes atmosféricos primarios como: óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, monóxido de carbono, hidrocarburos poli-aromáticos y otras emisiones tóxicas. En México los combustibles deben ser reformulados para alcanzar los estándares de contenido en azufre fijados por la norma oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005 ^[1], publicada el 30 de enero del 2006. La tabla 1.1 resume las especificaciones de la gasolina y diesel, el contenido de azufre para el año 2006 se fija con un máximo de 80 ppm peso para la gasolina Premium, y esta misma concentración se debe alcanzar en enero del 2009 para la gasolina magna ^[1]. El diesel PEMEX debe tener una concentración de 15 ppm para enero del 2009 ^[1].

Tabla 1.1.- Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005 ^[1].

Producto	Contenido de azufre(ppm S peso)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2006: 80
Gasolina MAGNA	Enero 2006: 500 Octubre 2008: 80 Enero 2009: 80
PEMEX DIESEL	Enero 2006: 500 Enero 2007: 15 Enero 2009: 15
Diesel agrícola y marítimo	5000
Diesel industrial	500
Turbosina	3000
Gasóleo Doméstico	500
Gas LP	140

La reducción de azufre en los carburantes es realizada en las refinerías de petróleo gracias al proceso llamado hidrodesulfuración el cual se describirá en la sección 1.2.1.1. Para comenzar el tema se explicaran generalidades sobre el hidrotratamiento y las reacciones que ocurren en este proceso.

1.2.1 Generalidades del hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento (HDT) catalítico es una operación importante en la mejora de la calidad de los combustibles. El HDT o hidroproceso se refiere a una gran variedad de procesos de hidrogenación catalítica sobre hidrocarburos saturados o insaturados; así como la remoción de S, N, O y metales para diferentes destilados del petróleo. En los que se incluyen predominantemente el queroseno, el diesel y la gasolina. En la tabla 1.2, se mencionan los principales procesos de HTD que se utilizan en la industria para la refinación de los combustibles.

Tabla 1.2.- Principales objetivos para el HTD de diferentes fragmentos en refinería ^[6].

Reacciones de hidrotratamiento	Fragmento inicial tratado	Objetivo principal
HDS	Carga de la reformación catalítica. Diesel. Gasolinas. Carga de FCC. Varios fragmentos. Carga del HCR. Residuos. Carga de la reformación térmica. Carga para el coqueo	Evitar el envenenamiento del catalizador Disminuir la concentración de S, según los límites ambientales. Disminuir la concentración de S, según los límites ambientales. Evita la emanación de óxidos de azufre durante la regeneración. Reduce la corrosión y el mantenimiento durante la refinación. Reduce el envenenamiento del catalizador. Reúne gasóleo o alimentaciones pretratadas para aumentar su valor por FCC Evita el envenenamiento del catalizador. Reduce el contenido de azufre en el coque.
HID	Diesel. Queroseno, combustible para aviones. Carga para el craqueo.	Hidrogenación de compuestos aromáticos para mejorar el índice de cetano. Reducción de compuestos aromáticos. Hidrogenación de olefinas, diolefinas para incrementar la estabilidad.
HDN	Aceites lubricantes. Cargas para el FCC y el HCR. Hidrocraqueo.	Refina (mejora la estabilidad) Evita el envenenamiento de sitios ácidos. Evita el envenenamiento de sitios ácidos.
HCR	Residuos de VGO Diesel VGO VGO	Conversión a fracciones ligeras. Mejora de las propiedades de flujo. Conversión a fracciones ligeras.
HDM	Cargas para el FCC y el HCR Residuos	Evita la deposición de metales, el craqueo no selectivo, coque elaborado y la destrucción de la zeolita.
CCR Reducción	Carga para el FCC, residuos.	Reduce el coqueo de la FCC catalítica.

HDS: hidrodesulfuración

HID: Hidrogenación

HDN: Hidrodesnitrogenación

HDM: Hidrodesmetalación

HCR: Hidrocraqueo

FCC: Fluido del craqueo catalítico

CCR: Residuos de la combustión del carbón

OVG: Gasóleo de vacío

Esta investigación se enfocó principalmente en los procesos de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y la hidrodesnitrogenación de la quinolina, en donde abordaremos los efectos inhibitorios que causan los compuestos nitrogenados en las reacciones de HDS y el efecto que tiene el solvente en las mismas reacciones, estos puntos se abordaran en la sección 1.2.1.1 y 1.2.1.2, respectivamente.

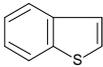
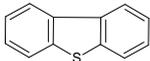
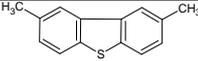
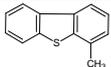
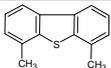
1.2.1.1 Hidrodesulfuración (HDS).

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso que se utiliza para remover las moléculas de azufre que se encuentra en el combustible al finalizar todos los tratamientos anteriores, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, y cracking, en HDS se utiliza hidrógeno bajo presión y un catalizador. La eliminación de azufre se da mediante el rompimiento de los enlaces C-S, dando como productos compuestos desulfurados y H₂S. La reacción de HDS puede expresarse de manera general como sigue:



La distribución de compuestos azufrados depende de la fracción de petróleo que se trate. En la fracción de nafta, el azufre se presenta en moléculas de forma de tioles, sulfuros, disulfuros o tiofenos. Mientras que en las fracciones de queroseno y gasolinas, los compuestos que predominan son los compuestos tiofenicos, algunos benzotiofenicos, alquil-dibenzotiofenicos y alquilbenzotiofenicos. Los compuestos dibenzotiofénicos y alquildibenzotiofenicos, se caracterizan por su baja reactividad y difícil conversión por lo que son considerados como compuestos azufrados refractarios [9]. La tabla 1.3, muestra las reactividades de los compuestos azufrados heterocíclicos, se aprecia una baja reactividad del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en comparación del dibenzotiofeno (DBT) debido al impedimento estérico del átomo de S, causado por los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 [5,10,11].

Tabla 1.3.- Reactividades de compuestos azufrados heterocíclicos [11].

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

Las condiciones de reacción que se utilizaron en la tabla 1.3 son las siguientes: (a) se utilizó un reactor por lotes a $T=300^{\circ}\text{C}$ y $P=71$ atm, el catalizador que emplearon fue $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y n-hexadecano como solvente. Para las condiciones (b) se utilizó un reactor de flujo a $P=102$ atm.

La HDS catalítica de petróleo crudo en una refinería se realiza típicamente en la fase líquida con una temperatura alrededor de 340°C , con una presión parcial de hidrógeno de 25–40 atm y con una velocidad espacial $LHSV$ (liquid hourly space velocity) entre $1.5 - 4 \text{ h}^{-1}$.

En su estudio Shulz ^[12], muestra los resultados de cromatografía de gases, figura 1.1, los cuales indican, que después de un proceso de HDS exhaustivo, permanece aproximadamente el 10 % de los compuestos azufrados. Estos compuestos refractarios son representados por pequeñas porciones de dibenzotiofenos y otra porción mayor de alquildibenzotiofenos (4-6-DMDBT y 4-metildibenzotiofeno).

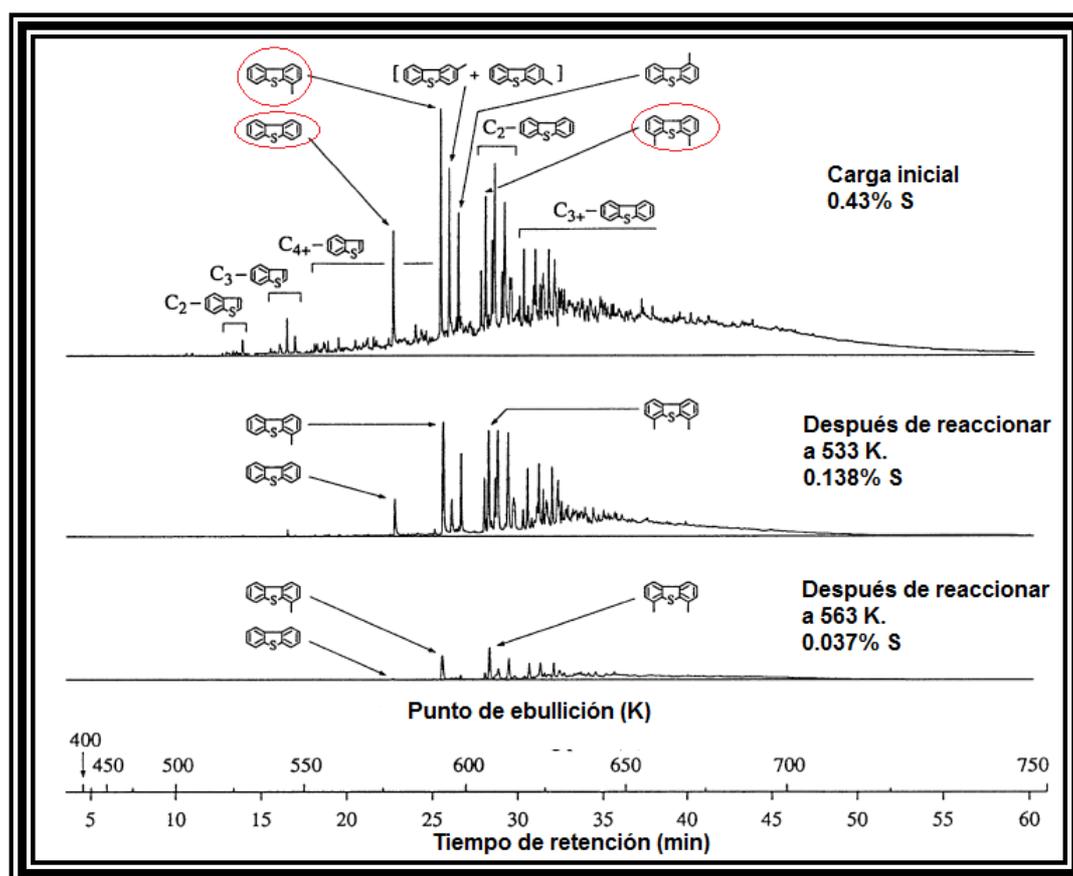
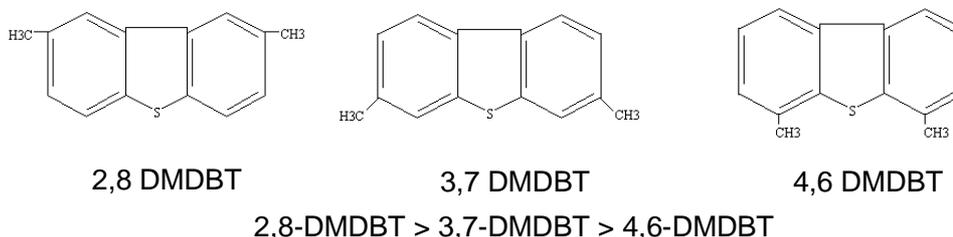


Figura 1.1.- Estudio de una reacción de HDS realizada a $T= 533$ y 563 K y $P= 50$ atm y con un catalizador convencional $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre una carga pesada ^[12].

Otro caso fue el reportado por Shyamal y col. ^[13], donde dependiendo de la posición del grupo alquilo, cambia la reactividad de los DMDBT como se muestra a continuación:



Donde el 4,6-DMDBT mostró mayor dificultad para ser transformado con un catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la principal razón se atribuyó al impedimento estérico que provocan los grupos metilo, los cuales hacen al átomo de azufre inaccesible a los sitios activos del catalizador.

El proceso convencional de HDS es usualmente llevado a cabo sobre catalizadores sulfurados $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador que se usa en específico (concentración de sustancias activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial del hidrógeno y ácido sulfhídrico), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso ^[12].

La HDS de compuestos organoazufrados es exotérmica e irreversible bajo condiciones industriales, $T = 300 - 425 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 55 - 170 \text{ atm}$ ^[14, 15, 16].

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

- ❖ Hidrogenólisis del enlace C-S.
- ❖ Hidrogenación de anillos aromáticos
- ❖ Desmetalización
- ❖ Desintegración térmica y catalítica.
- ❖ Reacciones que producen coque.

Estas dos últimas reacciones son indeseables, afectando fuertemente la actividad del catalizador utilizado para éstas cargas.

1.2.1.2 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT)

La HDS de compuestos tiofénicos procede a través de dos vías de reacción (figura 1.2a). La primera es la hidrogenólisis, en la que el átomo de azufre es directamente removido de la molécula. La segunda ruta es la hidrogenación (figura 1.2b), en la que el anillo aromático es hidrogenado y subsecuentemente es removido el átomo de azufre. Ambas rutas ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador ^[17].

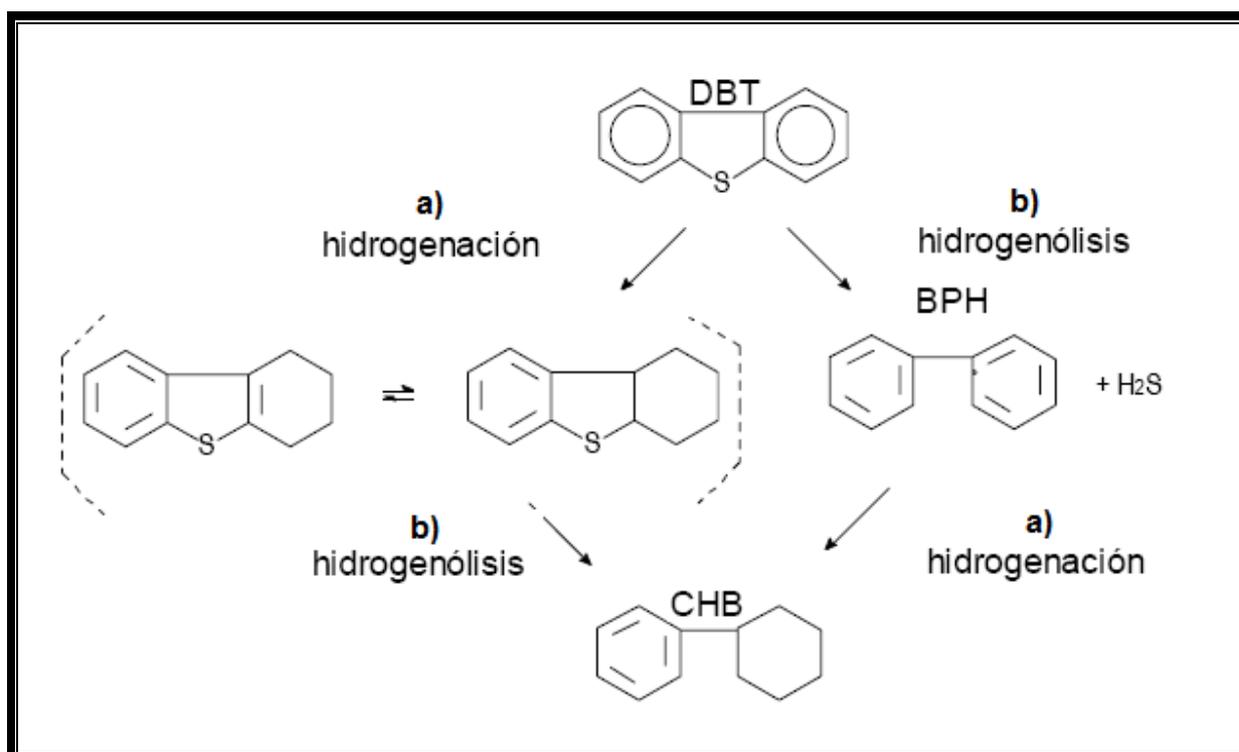


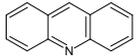
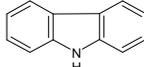
Figura 1.2.- Trayectoria de reacción para la HDS de DBT ^[18]

La ruta de reacción que predomina depende de la naturaleza de los compuestos azufrados, las condiciones de reacción y el catalizador empleado. Bajo las mismas condiciones de reacción, el dibenzotiofeno reacciona preferentemente por la vía de la hidrogenólisis, mientras que para dibenzotiofenos alquilados en las posiciones 4 y 6 ambas rutas son significativas ^[12].

1.2.1.3 Hidrodesnitrogenación (HDN)

La HDN es la reacción catalítica de moléculas nitrogenadas con H₂, cuyo objeto es la eliminación del heteroátomo de N mediante una hidrogenación, para después continuar con la hidrogenólisis (rompiendo el enlace C-N), para obtener compuestos desnitrogenados (hidrocarburos) y amoníaco (NH₃). Los compuestos nitrogenados que se encuentran en combustibles generalmente se dividen en dos grupos: compuestos básicos como la anilina, piridina (Pir), quinolina (Q), acridina (Ac) y compuestos no básicos como pirrol, indol (I), carbazol (Cz), la tabla 1.4 muestra los compuestos nitrogenados más representativos en los combustibles.

Tabla 1.4.- Compuestos nitrogenados representativos de los combustibles ^[19]

Reactante	Estructura	Constante de velocidad de pseudo primer orden (m ³ /kg. de cat)
Quinolina		$9.39 \times 10^{-4(a)}$ y $3.81 \times 10^{-5(b)}$
Acridina		$6.56 \times 10^{-4(a)}$
Indol		$3 \times 10^{-5(b)}$
Carbazol		$2 \times 10^{-5(b)}$

Condiciones de reacción: Catalizador NiMo/Al₂O₃ para ambos casos, (a) reactor por lotes T=376°C y P=136 atm; (b) reactor por lotes T=350°C y P=34 atm, utilizando como solvente al n-hexadecano.

La tabla 1.4 muestra una baja reactividad de la quinolina en comparación con los compuestos nitrogenados no básicos, debido a que el átomo de nitrógeno tiene un par de electrones no compartido, pero estos se encuentran deslocalizados en torno al heterociclo que conserva su aromaticidad. Por lo tanto, este par electrónico no está disponible para ser donado a un ácido de Lewis, en los compuestos básicos, la donación si es posible ^[8]. Los compuestos nitrogenados presentes en los combustibles en México son constituidos por quinolina (N básico 25% p/p), índoles y carbazoles (N- no básicos 75% p/p)^[20]. En la literatura se reconoce que para romper el enlace carbono-nitrógeno C-N de un compuesto heterocíclico en reacciones de HDN, primero se tiene que hidrogenar dicho heterociclo y en algunos compuestos es necesario hidrogenar los anillos aromáticos circundantes ^[7].

Esta hidrogenación se cree que produce una disminución en la energía del enlace C-N y así facilita su ruptura, las reacciones de HDN son exotérmicas e irreversibles. Este tipo de reacciones se realizan a temperaturas entre 320°C-380°C y presiones de 60 a 180 atm.

Se cree que altas concentraciones de compuestos nitrogenados afecta directamente al catalizador inhibiéndolo y desactivándolo, obteniendo bajas conversiones en el hidrotratamiento.

Cabe mencionar que en las reacciones de HDS y HDN se genera H₂S y NH₃ respectivamente, como productos de reacción que inhiben las reacciones de HDS.

Además de lo mencionado, la definición de la problemática de la reacción de HDS para los próximos años debe considerar el procesamiento de cargas más pesadas y por ende, con mayor concentración de compuestos nitrogenados.

1.2.1.4 Hidrodesnitrogenación de la quinolina (Q)

El mecanismo de reacción de la Q es representativo de aquellos compuestos organonitrogenados con una alto peso molecular que se encuentran en las alimentaciones del HDT, por eso en varias investigaciones se ha tomado como una molécula modelo.

En la figura 1.3, se muestra el esquema de reacción de la Q, donde sigue una rápida hidrogenación para dar la 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1,4-THQ), según Cochet y Satterfield^[21], este compuesto alcanza rápidamente el equilibrio químico con la Q. A partir de esta reacción, se siguen dos trayectorias: la hidrogenación directa del anillo aromático para formar la decahydroquinolina (DHQ) y la ruptura del enlace C-N para formar un intermediario que es la ortopropilaminilina (OPA). Un camino alternativo es la hidrogenación de la Q para formar la 5,6,7,8-tetrahydroquinolina, seguido por otra hidrogenación para obtener la DHQ. Por último la OPA experimenta la hidrogenólisis del enlace C-N para producir productos desnitrogenados como la propilciclohexilamina (PCHA), producto no observado debido a su alta reactividad, el propilciclohexeno (PCHE), propilbenceno (PB) y el propil ciclo hexano (PCH) que es producido después de una hidrogenación del PCHE^[22].

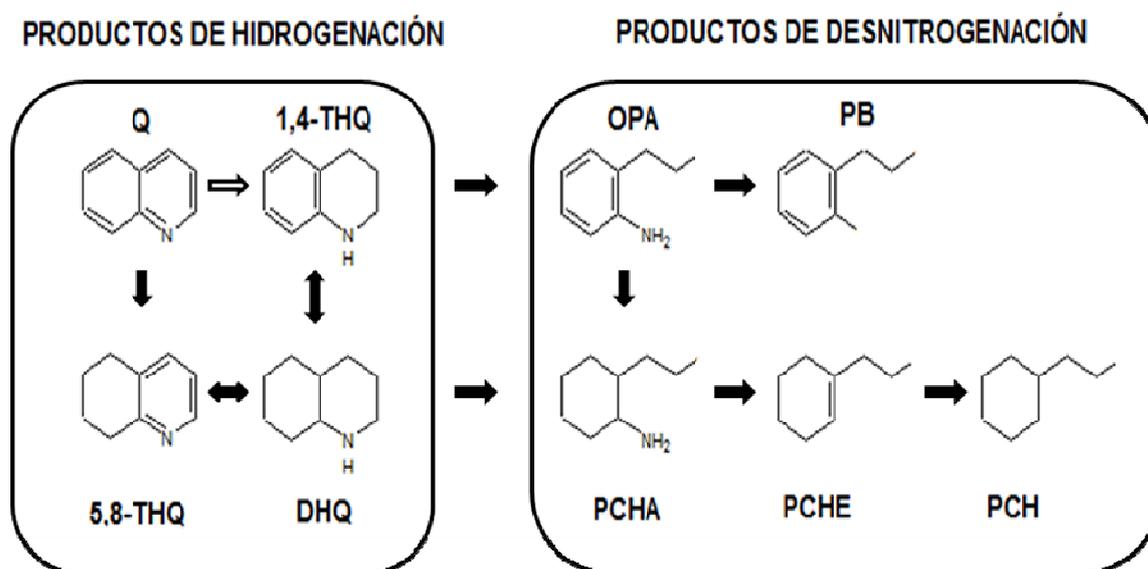


Figura 1.3.- Esquema de la reacción de HDN de la quinolina ^[22]

1.2.1.5 Inhibición de compuestos nitrogenados en la hidrodesulfuración

La quinolina es el compuesto más estudiado en la HDN, y sus rutas de reacción y cinética son bien conocidas. Por ejemplo, Sundaram y col.^[23], propusieron detalladamente el modelo para la HDN de la Q, usando la expresión de Langmuir-Hinshelwood para estimar la velocidad de reacción de la quinolina donde NH_3 es producido. La velocidad de reacción de la quinolina fue dependiente de las reacciones intermedias, como 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 5,6,7,8-tetraquinolina, decahidroquinolina y propilaminilina. Sundaram y col. ^[23], sugieren que los compuestos nitrogenados como la quinolina, compuestos aromáticos y compuestos que contienen azufre pueden competir por los mismos sitios del catalizador. Sin embargo cuando se tienen combinaciones de naftaleno y quinolina o DBT y quinolina, donde reaccionaron en un reactor por lotes, aparentemente la velocidad de HDN no cambia, pero la velocidad de hidrogenación de los compuestos aromáticos y la hidrogenólisis de los compuestos azufrados fueron inhibidos significativamente. Este resultado indica que estos compuestos compiten por los mismos sitios durante la reacción. Sin embargo, la quinolina es preferentemente adsorbida en el catalizador.

Gultekin y col. ^[24], mostraron que la presencia de H₂S incrementa la velocidad de reacción de la quinolina. Cuando las especies de azufre fueron agregadas en forma de H₂S al reactor. Satterfield y col. ^[25] reportaron, que durante la HDN de la piridina, con compuestos azufrados incrementaron la velocidad de HDN a temperaturas mayores de 325°C, pero se redujo la velocidad global de HDN a temperaturas menores de 325°C.

Este efecto fue posible debido a la competición entre el H₂S y los compuestos que contienen nitrógeno de los sitios del catalizador. La presencia de los compuestos nitrogenados afecta la estabilidad de los combustibles ^[26].

Laredo y col. ^[27], estudiaron las reacciones de competencia en la HDS del DBT considerando al indol (I) y los productos de la hidrogenación de la indolina (In) y o-etilnilina (O-e). En esta investigación, los experimentos se realizaron en concentraciones muy bajas de N₂ (28 ppm) inhibiendo fuertemente a la reacción. De acuerdo a la inhibición, se tuvo el siguiente orden; O-e > In > I. Concluyendo que la molécula madre (I), no es la principal inhibidora, sino sus productos de la hidrogenación seguido del rompimiento del enlace C-N.

Egorova y Prins ^[28], realizaron la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con un catalizador NiMo/γ-Al₂O₃ en presencia de 2-metilpiridina (2-Mpi) y 2-metilpiperidina (2-Mpiper) como producto principal de la 2-Mpi. La 2-Mpi disminuyó la actividad de 4,6-DMDBT en menor medida que al adicionar el 2-Mpiper, por lo que la molécula que más inhibe es la 2-Mpiper.

Es por ello que estaremos estudiando los efectos de inhibición de la quinolina en el proceso de HDS, ya que la quinolina es representativa de aquellos compuestos organonitrogenados con un alto peso molecular que se encuentran en las alimentaciones de HDT.

1.2.1.6 Reacciones en competencia en el HDT

Como se ha mencionado, varias reacciones ocurren simultáneamente durante el hidrotratamiento. Donde las más importantes son: HDS, HDN y HDA; en éste estudio nos enfocaremos en las reacciones de HDS y HDN.

En este tipo de reacciones se ha encontrado que existen efectos de disminución en la velocidad de reacción, debido a la competencia de los sitios activos en la superficie del catalizador ^[29]. Algunos efectos inhibitorios pueden resumirse de la siguiente manera:

En la reacción de HDS, la inhibición por compuestos aromáticos es débil. La inhibición por compuestos azufrados se realiza mediante el H₂S inhibiendo la ruta DDS pero en menor grado en la ruta de HID. Los compuestos nitrogenados básicos, son los más fuertes inhibidores y por lo tanto, los más ampliamente investigados (Ac y Q). La Vopa y Satterfield ^[30], estudiaron la reacción de HDS de tiofeno (T), en presencia de amoníaco (NH₃) y de compuestos nitrogenados: anilina (Ani), piridina (Pir), piperidina (Piper) y quinolina (Q), encontrando que la molécula de Q y la Piper son las que más inhiben esta clase de reacciones.

Para la reacción de HDN, Bhide ^[19], investigó el efecto de la inhibición de la Q en reacciones de competencia con indol (I), encontrando que fue más severa en comparación con la reacción de HDA del naftaleno (Naf). La inhibición en este tipo de reacciones por compuestos aromáticos es mínima, debido a que las moléculas nitrogenadas ocupan los sitios disponibles para la hidrogenación en la superficie catalítica y se adsorben más fuerte. Los compuestos azufrados son débiles inhibidores en las reacciones de HDN ^[5].

A continuación se presentan las fases activas en las cuales podemos encontrar en el catalizador y dependiendo de la fase que tenga va ser su actividad (sección 1.2.2).

1.2.2 Estructuras activas para la hidrosulfuración

Topsoe ^[30], reportó que la actividad de los catalizadores de HDS depende de las fases activas NiMoS, en las cuales los átomos de Ni están unidos a las orillas de los cristales de MoS₂. Existen diferentes tipos de estructuras Ni–Mo–S y sólo algunas de éstas presentan sitios catalíticos altamente activos.

De acuerdo con lo anterior, la actividad catalítica de las estructuras Ni–Mo–S depende también de la orientación de los cúmulos MoS₂ en el soporte, porque los sitios superiores de MoS₂ enlazados por las orillas que son perpendiculares a la superficie del soporte (Figura 1.4a) tienen interacción electrónica más débil con éste, que las que se encuentran unidas de forma basal, es decir paralelas (figura 1.4b).

Además los sitios de los cúmulos de MoS_2 que se encuentran en las orillas de la parte superior tienen menos impedimento estérico que los que están en la capa y en las orillas de las capas basales del fondo ^[30] (figura 1.4c).

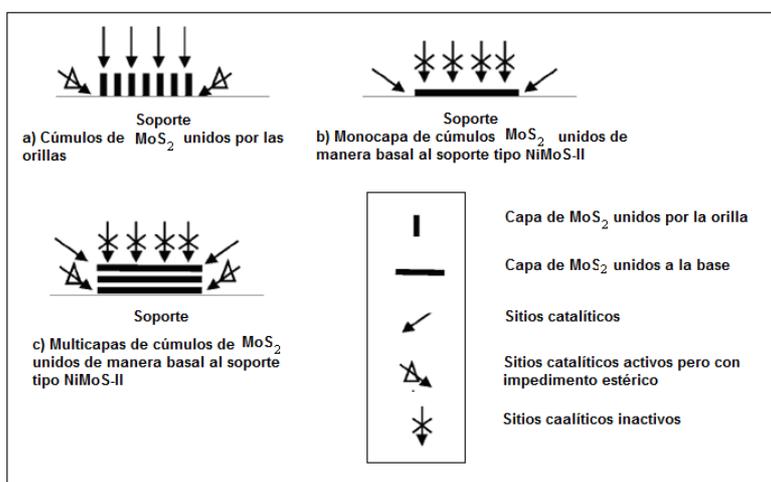


Figura 1.4.- Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS_2 en los soportes ^[30].

Sakashita ^[31] reporta que la orientación y morfología de cúmulos de MoS_2 , son controladas desde la síntesis de los precursores óxidos. Este autor estudió los óxidos y los sulfuros de molibdeno soportados en las orientaciones superficiales (1), (2) y (3) del MgAl_2O_4 como se muestra en la figura 1.5. Sobre el plano (3) se forman cúmulos multi-laminares de óxidos de molibdeno $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, que al sulfurarse forman cúmulos multi-laminares de MoS_2 unidos al soporte, además esta estructura presenta un gran número de átomos de Mo sobre el plano (3) que mantienen uniones Mo-O-Al, las cuales no migraron durante la sulfuración. Sobre el plano (2) se presentan cúmulos de óxidos de molibdeno con estructura tetraédrica y enlaces terminales Mo=O, que después de sulfurar se transforma en estructuras mono-laminares simples de cúmulos de MoS_2 .

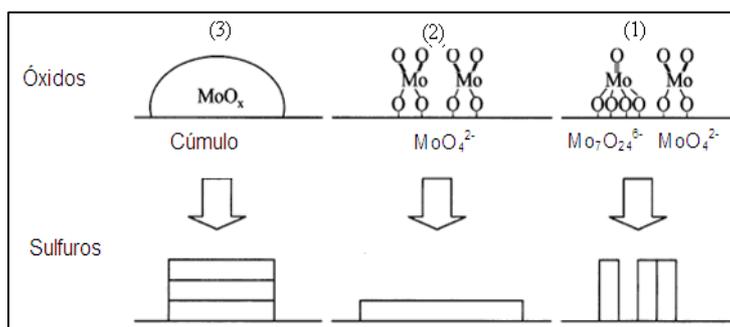


Figura 1.5.- Morfología y orientación de cúmulos de MoS_2 ^[31]

En base a lo anterior, se puede esperar que una configuración como la que muestra la figura 1.5 (1), sea la más activa. Por lo que, se espera que los soportes de Al_2O_3 modificados con MgO favorezcan las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_4^{2-} . Las cuales después de sulfurar permitirán la formación de las multilaminas de MoS_2 unidas por las esquinas.

1.2.2.1 Sitios de borde

Topsoe y col. ^[32,33,34], observaron mediante imágenes de Microscopia de Efecto Túnel (STM), figura 1.6, pequeños grupos de azufre, los cuales podrían tener sitios de carácter metálico. Este tipo de imágenes proporcionan una visión detallada de la localización de los átomos promotores de Co y Ni en estructuras NiMoS y CoMoS, además los átomos promotores prefieren ocupar determinados sitios de borde (llamados bordes-S).

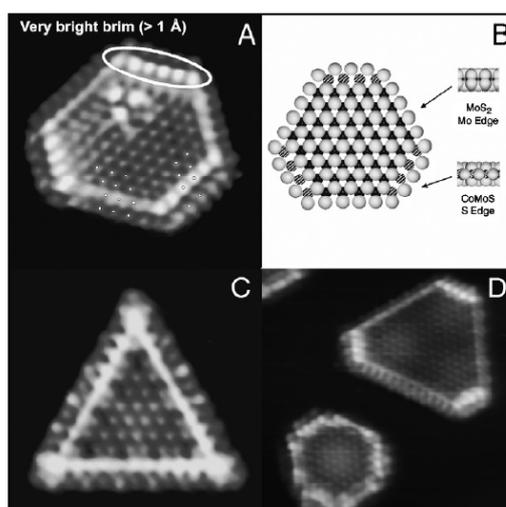


Figura 1.6.- Imagen STM de Co-Mo-S (A), MoS₂ (C), Ni-Mo-S (D) ^[32,33,34]

Los sitios de borde tienen la ventaja de que son sitios abiertos y por lo tanto permiten la adsorción de las moléculas refractarias, otra ventaja es que estos sitios no sufren envenenamiento.

Se ha encontrado que los sitios de borde debido a su carácter metálico pueden contener reactantes de azufre. Además, cuando el hidrogeno está disponible en los sitios de borde vecinos en forma de grupos SH, hay transferencia de H en la reacción.

1.2.3 Centros catalíticos para el catalizador MoS₂

La propuesta de los investigadores franceses ^[35], dice que se reconocen varios aspectos respecto a los sitios activos del catalizador MoS₂:

- Los anillos aromáticos de las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT deben ser activados (adsorbidos) sobre los centros catalíticos para realizar su posible hidrogenación.
- El hidrógeno disociado puede adsorberse en los centros catalíticos
- El catalizador debe de tener la capacidad de retener los átomos de azufre, producto de la descomposición de la molécula orgánica.

En el último caso, los sitios catalíticos se ubican sobre la estructura del MoS₂, de acuerdo con los esquemas ilustrados en la figura 1.7. En este esquema se diferencian los sitios que intervendrán en reacciones de desulfuración directa (DDS) y de hidrogenación (HID) dentro del esquema reaccionante de la HDS.

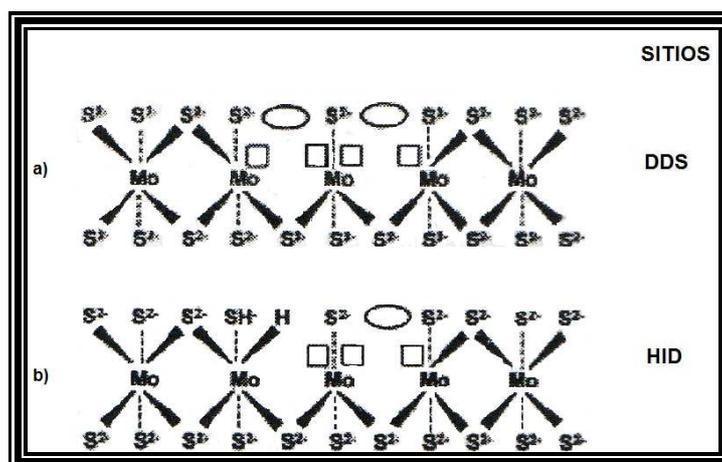


Figura 1.7- Ejemplos de centros catalíticos. a) Sitios de desulfuración y b) Sitios de hidrogenación. ○ Vacante del átomo de S, □ Posición de coordinación ^[35].

Para la ruta de hidrogenación (HID): Se requiere de una vacante para adsorberse a un átomo de H₂ con carácter de hidruro; un átomo vecino de S²⁻ para adsorberse a un átomo de H₂ como un protón. La ruta de hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS): Se necesita una vacante para adsorber los dihidro, tetrahidro y hexahidro-intermediarios; una vacante para activar (tipo de centro de Lewis) y retener el átomo de azufre; por último, un átomo de S²⁻ actúa como un sitio básico.

Debe mencionarse que en la reacción de HDS se tiene una cantidad de H_2S producida in situ, que influye tanto en la adsorción como en la transformación de las estructuras del catalizador de MoS_2 . Esto ha complicado el estudio de estas reacciones, por ejemplo, si se considera la reacción de HDS del DBT que sigue la ruta de DDS, debido a que no presenta el impedimento estérico por que no tiene presente grupos metilo, la eliminación del átomo de S se lleva a cabo sin ninguna restricción. En experimentos donde existe competencia de H_2S con DBT, la actividad disminuye y la ruta de DDS se inhibe en mayor medida que la ruta de HID. Esto se debe que la estructura MoS_2 (figura 1.7 a), los átomos de S del H_2S ocupan los sitios catalíticos disponibles para la eliminación del átomo de S contenido en el DBT (figura 1.8). Este efecto es más pronunciado en la reacción de HDS del DBT que utilizando el 4,6-DMDBT. Cuando se tiene H_2S en la reacción del 4,6-DMDBT ambas rutas (HID y DDS) disminuyen casi de la misma manera ^[11, 35] (figura 1.8).

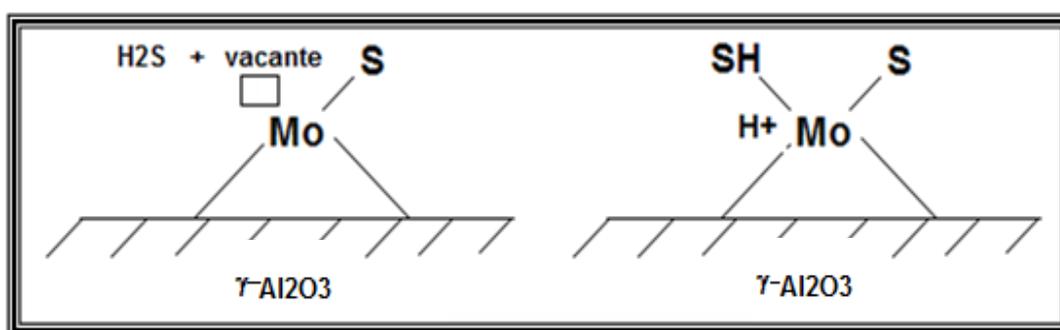


Figura 1.8- Inhibición de H_2S en reacciones de HDS en la estructura MoS_2

1.2.4 Efecto del solvente en las reacciones de HDT

Los reactores trifásicos se han utilizado en reacciones de HDS, usando una gran variedad de solventes y la comparación de sus resultados es difícil. Uno de los primeros trabajos sistemáticos fue en relación con la reacción de HDS de benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT) en presencia de varios solventes (tolueno, decalin, n-pentadecano, 1-metilnaftaleno, n-heptano y xileno), por Ishihara y col.[36], encontraron que la conversión en la reacción de HDS del BT disminuía en el siguiente orden: tolueno > decalina > n-pentadecano > 1-metilnaftaleno, mientras que en la HDS de DBT disminuyó de la siguiente manera: n-heptano > xileno > decalina > tetralina. Las diferencias de reactividad fueron atribuidas a diferencias en la adsorción del solvente sobre los mismos sitios activos de la reacción de HDS.

Esto fue evidenciado mediante diferencias de calores de adsorción para cada solvente, así como un análisis de las energías de activación en los experimentos, donde se encontraron cambios significativos que apuntaron hacia mecanismos distintos.

Guevara y col. ^[37], realizaron la reacción de HID de la tetralina utilizando distintos solventes (n-heptano, n-dodecano y n-hexadecano), en donde coincidieron con Ishihara ^[36], que aunque un hidrocarburo es inerte y no participa en el proceso de reacción, puede competir con los reactantes para la adsorción de los sitios activos sobre la superficie del catalizador. Guevara y col. ^[37], explican que la adsorción competitiva es más severa cuando el peso molecular del solvente se incrementa.

Otra posible teoría acerca de la disminución de la actividad de las reacciones de HDS es debido a la matriz (corte del petróleo). Schulz y col. ^[38], utilizaron diferentes cortes de crudo y los sometieron a reacciones de HDS, encontrando una caída en la transformación de estos crudos, debido a la matriz utilizada, su teoría consiste en que al adicionar al H₂, este reacciona para obtener un intermediario estable que va a ser la especie que inhiba los sitios activos y por eso la disminución en la velocidad de reacción.

1.2.5 Catalizadores comerciales.

Los catalizadores para hidrotratamiento contienen sulfuros de molibdeno como fases activas, promovidos por Ni y/o Co y casi exclusivamente γ -Al₂O₃ como soporte. También se emplean silica y aluminosilicatos, pero presentan baja actividad comparada con la γ -Al₂O₃, esto se debe probablemente a la baja dispersión de los óxidos de Mo, Ni y Co, ocasionada por la poca interacción con el soporte.

Los catalizadores convencionales CoMo son mejores para la desulfuración vía hidrogenólisis, ya que su velocidad de hidrogenación es relativamente lenta, y como resultado se consume muy poco hidrógeno. Esto hace a los catalizadores CoMo atractivos para HDS de corrientes de hidrocarburos insaturados como la nafta FCC. En contraste, los catalizadores NiMo poseen alta actividad para la hidrogenación, por lo tanto son preferibles para HDS y HDN de corrientes que requieren hidrogenación extensiva ^[12].

1.2.6 Desarrollo de nuevos catalizadores.

La necesidad de tener gasolinas con niveles muy bajos de azufre requiere de eliminar todos los compuestos azufrados de las corrientes que contribuyen a su formación. La mayoría del azufre contenido en las gasolinas proviene de las naftas FCC, las cuales contienen un alto número de olefinas, y que a su vez tienen un alto número de octano.

La eliminación de los compuestos azufrados de las naftas es difícil, por lo que es necesario un proceso de HDS muy severo y cuando éste se lleva a cabo se origina una saturación significativa de las olefinas presentes en el flujo, lo que conlleva a una reducción del octanaje. Por lo que, por un lado se debe realizar una hidrodeshulfuración profunda, pero por otro se debe de reducir la pérdida de octanaje que ocurre simultáneamente con el aumento de la función de hidrogenación que realiza el catalizador.

Claramente esto apunta a la necesidad de sintetizar nuevos catalizadores selectivos para HDS, los cuales puedan llevar a cabo una hidrodeshulfuración adecuada, pero evitando tanto como sea posible la saturación de olefinas, para así contribuir al octanaje del producto ^[39].

Durante la década pasada, la actividad de los catalizadores ha estado mejorando para satisfacer una amplia gama de requerimientos. El más reciente es el de reducir el nivel de azufre en los combustibles diesel, al menos a concentraciones de 30 ppm e incluso menores para las especificaciones que vendrán en el futuro.

Esta reducción requiere de desulfuración profunda, la cual necesita que los catalizadores HDS de nueva generación posean la habilidad de remover azufre de los componentes refractarios como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Para lograrlo, los catalizadores deben tener total dispersión de sitios activos, alta actividad de hidrogenación y de hidrodeshulfuración, estas habilidades permitirán la eliminación del impedimento estérico que disminuye la reactividad de los compuestos refractarios, la resistencia al envenenamiento y a la inhibición. Actualmente se estudian materiales como TiO₂, zeolitas, ZrO molibdeno, carbón activado, MgO y varios óxidos mixtos como posibles alternativas de soporte ^[40].

Por otro lado, es importante considerar las propiedades texturales de los catalizadores heterogéneos que es controlada por el tamaño de poro en el catalizador. Basados sobre el tamaño de poro, tres tipos de poros pueden estar presentes en un sólido; microporos, mesoporos y macroporos ^[41].

1.2.7 Óxidos de magnesio como soportes para catalizadores.

Las revisiones de nuevos soportes mencionan sólidos con un carácter neutro u ácido, por lo que los soportes básicos han recibido muy poca atención. El MgO es fácil de adquirir y de bajo costo económico, ha sido estudiado para aplicaciones como adsorbente, retardador de flama o como precursor de material cerámico ^[42]. Tiene carácter básico y un punto isoeléctrico de alrededor de 12, su basicidad puede ser favorable para la actividad catalítica porque aumenta la interacción entre las especies oxidadas de molibdeno MoO₃ en el precursor y las especies sulfuradas MoS₂, que poseen acidez de Lewis. Esto estabiliza la alta dispersión de la fase activa y se reduce la formación de carbono sobre la superficie del catalizador (coque). Además mejora la selectividad y estabiliza metales en estados de oxidación inusuales como Pt/MgO, Ru – Cu/MgO y Pt – Ru/MgO ^[43].

Se ha utilizado como soporte en catalizadores MoO₃/MgO en la purificación de CO₂; de NiO/MgO en la oxidación de metanol; de CoO/MgO en la oxidación de butano y en la descomposición de N₂O en la forma CuO/MgO. En forma de periclase se emplea en las reacciones de condensación aldólica ^[42]. La formación de sitios ácidos y básicos puede ser afectada significativamente por los defectos en la estructura cristalina del catalizador. Éstos pueden controlarse modificando el material de partida y por consecuente el área superficial del soporte.

Más de 75% del MgO se prepara por descomposición de sales de magnesio como el Mg(OH)₂ (brucita), este proceso produce una baja área superficial. Esta desventaja puede eliminarse por el método de preparación sol – gel, los soportes obtenidos de esta manera tienen partículas de tamaño pequeño; gran área superficial y pureza, sin embargo, un estudio térmico reportado por Melgunov y col. ^[44], sugiere que a temperaturas mayores de 400 °C ocurre la recristalización y sinterización del MgO, lo que conduce a una reducción evidente del área superficial. No obstante, el método sol-gel permite preparar sólidos de MgO con áreas superficiales grandes, cristalinidad, pureza y homogeneidad altas.

Este método también admite un control adecuado tanto de la morfología y el tamaño de partícula como de la porosidad del sólido, siempre y cuando se observe durante todo el proceso un manejo adecuado de todos los factores experimentales como pH, estequiometría de reactivos, condiciones de hidrólisis y temperatura de calcinación, etc ^[45].

1.2.8 Propiedades catalíticas de la alúmina (Al_2O_3).

El uso de la alúmina como soporte en los catalizadores industriales se debe, a las excelentes propiedades texturales y mecánicas y también a su relativo costo. Un factor importante de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la capacidad para permitir la regeneración del catalizador después de un intenso uso bajo condiciones de HDT. No obstante, se ha reconocido que la Al_2O_3 no es un portador inerte y que los iones promotores de Co y Ni pueden interaccionar con el soporte, afectando la formación de la fase CoMoS o NiMoS ^[6].

Klimova y col. ^[46], quienes realizaron la preparación de diferentes soportes a diferentes composiciones de óxidos mixtos $\text{MgO}-(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ con concentraciones de $x=0.0, 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1 , preparados por el método de sol-gel, y posterior impregnaron con, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, se encontró que la actividad era similar entre ellos, pero era menor con el catalizador $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Al adicionar níquel a la mezcla $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$ no presenta un efecto de sinergia entre el níquel y el molibdeno por lo que su actividad fue menor que el soportado con Al_2O_3 en esta composición.

El efecto de sinergia se presentó hasta que se tuvo una relación de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.6$, pero su actividad no fue similar a la que es soportada en Al_2O_3 , donde la mayoría fue desactivada para la probable formación de una solución sólida de NiO-MgO.

Por otro lado, Houssenbay y col. ^[47], estudiaron los catalizadores de hidrotratamiento soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, ellos reportaron que durante la impregnación, la formación de la espinela MgMoO_4 , que se disuelve posteriormente durante la impregnación acuosa de níquel, donde esta fase es soluble en agua.

1.2.9 Ni como promotor de MoS₂ soportado.

El catalizador MoO₃/γ-Al₂O₃ es el más utilizado comercialmente para hidrotratamientos, este es promovido con Ni o Co, los cuales se agregan para aumentar la actividad y mejorar el funcionamiento del catalizador.

Aun cuando el papel del promotor no se ha establecido exactamente, varios autores atribuyen que tiene el efecto de originar una alta dispersión de Mo, debido a la interacción entre el promotor y la fase activa ^[48]. Sotiropoulou y col. ^[48] sugieren, que para los catalizadores bimetalicos la adición del Ni como promotor da lugar a un incremento en la dispersión de la fase del molibdeno, seguida por el aumento de la actividad catalítica. Sugieren que el Ni como promotor ocupa probablemente una posición intercalada entre el soporte y las especies de sulfuro de molibdeno.

Para el molibdeno los resultados obtenidos muestran que en la sulfuración pasa de Mo(VI) a Mo (IV) probablemente indicando que las especies de molibdeno existan en la coordinación octaédrica, monomérico o dimérico.

I.II.10 ¿Qué se espera de los soportes de MgO-Al₂O₃?

En base a lo anterior los catalizadores de NiMo o CoMo soportados en Al₂O₃ requieren de ser mejorados para llegar a los límites de 50 ppm de azufre en peso en gasolinas y diesel establecido por la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 ^[1].

En este sentido se espera que la adición de MgO al Al₂O₃ permita obtener soportes que estabilicen las especies Mo₇O₂₄⁶⁻ y MoO₄²⁻, para que, después de ser sulfuradas, se tengan catalizadores más activos, y que de ser posible favorezcan la ruta de desulfuración directa y se logre un menor consumo de H₂.

Por otro lado, se espera que el uso de soportes a base de óxidos mixtos de MgO- Al₂O₃ exista una mejor interacción entre el Ni y Mo, y que la interacción entre el Ni –soporte y el Mo-soporte no sea tan fuerte para evitar la formación de las espinelas NiMgO y MgMoO₄, pero no tan débil para que permita que, la fase NiMoS se ancle al soporte y que ésta no se pierda debido al flujo de reactivos durante la reacción.

1.3 Planteamiento del problema

A partir de la revisión bibliográfica realizada, desde hace varios años existe coincidencia en la literatura de que los compuestos nitrogenados básicos, son los que afectan directamente en forma negativa las reacciones de hidrodesulfuración (HDS). En el caso particular, la quinolina, es un compuesto nitrogenado básico que se encuentra en un 2.5% p/p en los combustibles en México ^[21], inhibiendo directamente el proceso de HDS aún encontrándose a bajas concentraciones. Esto es relevante para alcanzar bajos niveles de compuestos azufrados refractarios como el dibenzotiofeno (DBT), y el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Desde el punto de vista científico, existen varias interrogantes por resolver, de acuerdo con el avance en la investigación en el tema. Estos aspectos se abordan en los siguientes puntos:

- ❖ Se requiere investigar acerca de los efectos causados por la quinolina en las reacciones de HDS de DBT utilizando catalizadores de NiMo/MgO-Al₂O₃.
- ❖ Se requiere abordar de manera detallada, la evolución de la reacción de HDS de DBT utilizando varios solventes y aportar más información de la posible inhibición que éstos puedan causar.
- ❖ De igual manera, se necesita estudiar de manera detallada, la evolución de los productos de reacción de la quinolina en competencia de la reacción de HDS del DBT y ver el fenómeno de inhibición que se presente.
- ❖ Nuevos catalizadores para la HDS de moléculas azufradas refractarias han sido investigados y se han estudiado nuevas formulaciones basadas en cambios en la fase activa y/o modificaciones en el soporte tradicional. El uso del catalizador NiMo soportados en MgO-Al₂O₃, podría aportar resultados positivos en las reacciones de HDS de DBT en presencia de inhibidores.

1.4 Justificación

La protección ambiental contra la contaminación causada por las emisiones de gases azufrados y nitrogenados, los cuales provienen de la combustión de gasolina, diesel y gasóleo, establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso como combustibles.

La norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece un límite de 80 ppm de azufre en contenido en diesel ^[1], esta norma hace necesario el desarrollo de nuevos catalizadores de hidrodesulfuración que sean capaces de transformar compuestos azufrados refractarios del tipo dibenzotiofeno y 4,6 dimetil-dibenzotiofeno. La hidrodesulfuración convencional realizada con catalizadores de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos por Ni ó Co, el azufre es eliminado hasta una concentración de 500 ppm peso de S. Para alcanzar el estándar establecido, en este trabajo, se propone la modificación del catalizador comercial $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el proceso de hidrodesulfuración por medio de catalizadores NiMo soportados en $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivos generales

- 1) Evaluar el efecto de inhibición de la quinolina con diferentes solventes tales como: heptano y hexadecano sobre la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) en presencia del catalizador industrial $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 2) Sintetizar, caracterizar y evaluar nuevos catalizadores que sean más activos en presencia de quinolina que ayuden a la solución del problema de la eliminación de azufre en el hidrot ratamiento (HDT) de gasolina y diesel.

1.5.2 Objetivos específicos

- 1) Simular el comportamiento del reactor mediante el programa ASPENPLUS®, esto nos ayudará a conocer en que fases se encuentran los solventes (n-heptano y n-hexadecano).

- 2) Estimar los efectos de competición en las reacciones de HDS del dibenzotiofeno y de hidrogenación (HDN) de la quinolina.
- 3) Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades de los soportes sintetizados a base de óxidos mixtos de MgO- Al₂O₃ usando el método de sol-gel.
- 4) Realizar una comparación de la influencia de los solventes y de la quinolina sobre el efecto de inhibición en la reacción de HDS del dibenzotiofeno.

1.6 Bibliografía

- [1] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, publicado el 30 de enero 2006. 64.
- [2] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe de la situación del medio ambiente en México del 2002: compendios de estadísticas ambientales". México, 2003.
- [3] M. Xiaoling, S. Kinya, M. Isao, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 218-222.
- [4] M. S. Rahan, M. L. Huidobro, J. Ancheta, M. T. Gómez, Catal. Today, 107 (2005), 346-354.
- [5] M. J. Girgis, B. C. Gates, Ind. Eng. Chem. Res. 30, (1991), 2021-2058
- [6] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Volume 11 (1996).
- [7] I. A. V. Parijs, G. F. Froment, Ind. Eng. Chem. Res. Desv. 25 (1986), 431-436.
- [8] R. T. Morrison y R. T. Boyd, "Química Orgánica", quinta edición, Pearson Educación.
- [9] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, (1999). Fuel Proc. Techn. 61 (1999), 5.
- [10] F. Bataille, J. Lemberton, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kastelan J of Catal., 191, (2000), 409-422.
- [11] M. Egorova, R. Prins, J of Catal., 225 (2004) 417-427.
- [12] H. Topsøe, B. S. Clausen, J. Hyltoft, J. K. Norskov, ACS, Petrol. Div. Prepr., 38, 1993, 638.
- [13] K. Shyamal. K. Samir, Eng. And Fuels. Vol. 18, numb. 5 (2004), 1227-1237.
- [14] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C. Schuit, A. Chemistry of Catalytic Processes; McGraw-Hill: New York, 1979.
- [15] J. G. Speight, The Desulfurization of Heavy Oils and Residua; Marcel Dekker: New York, 1981.
- [16] M. Vrinat, Appl. Catal. 6 (1983), 137-158.
- [17] Y. Okamoto, M. Breyse, G. Murali, Catal. Today, 86 (2003), 1.
- [18] V. Vanrysselberghe, G. F. Froment, Ind. Chem. Res. 35, (1996), 3311- 3318.
- [19] M.V. Bhide,. Quinoline hydrodenitrogenation kinetics and reaction inhibition. Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, 1979.

-
- [20] G.C. Laredo, S. Leyva, R. Alvarez, M.T. Mares, J. Castillo, J.L. Cano. *Fuel* 81 (2002), 1341–50.
- [21] F.J. Cochetto, C.N. Satterfield, *Ind Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23, (1981), 49-53
- [22] S.C.Kim, J.Simons, F.E. Massoth, *J of Catal.* 212, (2002), 201-206.
- [23] K. M.Sundaram, J. R. Katzer, K. B. Bischoff, *Chem. Eng. Commun.* 71 (1988), 53-71.
- [24] S.Gultekin, M. Khaleeq, M. A. Al-Saleh, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989), 729-738.
- [25] C. N.Satterfield, M. Modell, J. F. Mayer, *AIChE J.* 21 (1975), 1100-1107.
- [26] R.Wandas, T. Chrapek, *Fuel Process. Technol.* 85 (2004), 1333.
- [27] G.C. Laredo, E. Altamirano, J.A. De los Reyes, *App. Catal. A: Gen.* 243 (2003), 207-214.
- [28] M. Egorova, R. Prins. *J.Catal.* 224, (2004), 278-287.
- [29] V. La Vopa, C.N. Satterfield, *J. Catal.*, 110 (1988), 375-387.
- [30] H. Topsøe, B. S. Clausen, J. Hyltoft, J. K. Nørskov, *ACS, Petrol. Div. Prepr.* 38 (1993), 638
- [31] Y. Sakashita, *Surf.Sci.* 489 (2001), 45-58.
- [32] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), 951.
- [33] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001), 1.
- [34] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, submitted for publication.
- [35] F. Bataille, J. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, E. Schulz, M. Breysse, S. Kastelan. *J. Catal.* 191, (2000), 409-422.
- [36] A. Shihara, T. Itoh, T. Hino, M. Nomura, P. Qi, T. Kabe, *J of Catal.* 140 (1993), 184-189
- [37] A. Guevara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A. Gen.* 253 (2003), 515-526
- [38] H. Schulz, W. Bohringer, P. Waller, F. Ousmanow, *Catal. Today* 49 (1999), 87-97.
- [39] T. Klimova, D. S. Casados, J. Ramírez, *Catal. Today*, 43 (1998), 135.
- [40] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207 (2002), 361.
- [41] S. Biz, Mari, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1998), 329-407
- [42] M. Zdrzil, *Catal. Today*, 86 (2003), 151.
- [43] M. Zdrzil, J. Cinibulk, *Catal. Letters*, 89 (2005), 1.
- [44] M. S. Melgunov, V. B. Felonov, E. A. Melgunova, A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem.*, 107 (2003), 2427.
- [45] J. A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997), 7448.

- [46] T. Klimova, S. Casados, J. Ramírez, *Catalyst Today* 43(1998), 135-146.
- [47] S. Houssenbay E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, *Catal. Today* 10 (1991), 541.
- [48] D. Sotiropoulou, C. Yiokari, C.G. Vayenas, S. Ladas, *Applied Catal*, 183 (1999), 15-20.

CAPÍTULO II
Metodología

CAPÍTULO II

2. Metodología

Los soportes para catalizadores de hidrotratamiento deben presentar una textura porosa apropiada para las cargas de petróleo, una resistencia térmica y mecánica en las condiciones de reacción y de regeneración. Por lo que, las propiedades texturales de los sólidos preparados serán optimizadas para obtener sólidos con una textura ($300 > A_{\text{Bet}} > 180 \text{ m}^2/\text{g}$, mesoporosa) y estructura propia de un soporte de catalizador para HDT.

El método sol-gel ha contribuido al avance en la preparación de catalizadores soportados en óxidos metálicos, mediante el mejoramiento de las características morfológicas como el volumen y tamaño de poro, combinado con la habilidad de formar materiales con elevada área superficial a bajas temperaturas ^[1].

Las variables a considerar para la síntesis de soportes metálicos por el método sol gel incluyen: pH, estequiometría de los reactivos, temperatura de gelación, concentración del metal y del solvente, así como las condiciones del pretratamiento ^[2]. A continuación se explicarán los métodos de preparación y las técnicas de caracterización usadas en estas tesis.

2.1 Preparación de soportes a base de óxidos mixtos MgO–Al₂O₃

Los óxidos mixtos de MgO–Al₂O₃ con concentraciones de 95% mol de MgO llamados MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, se prepararon por el método sol-gel, a partir de isopropóxido de aluminio (Al(OC₃H₇)₃) y etóxido de magnesio (Mg(OC₂H₅)₂). Las cantidades requeridas de los reactivos se disolvieron en diferentes alcoholes de acuerdo con la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Precursores y alcoholes empleados en la síntesis de óxidos mixtos de MgO–Al₂O₃ por el método sol-gel.

Soporte	Precursor	Alcohol
MgAl(95:5)-A	Mg(C ₂ H ₅ O) ₂	1-propanol
	Al(OC ₃ H ₇) ₃	1-propanol
MgAl(95:5)-B	Mg(C ₂ H ₅ O) ₂	1-propanol + metanol
	Al(OC ₃ H ₇) ₃	

El método sol-gel es un procedimiento que permite controlar la porosidad del material; obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial [3]. En la figura 2.1, se muestra el esquema simplificado de la síntesis de los óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ por el método sol-gel. Todos los precursores se disolvieron en una relación de 1g por 10 mL de alcohol. El etóxido de magnesio es disuelto en metanol, y el isopropóxido de aluminio se disuelve en 1-propanol, una vez estando disuelto los sólidos se mezclan hasta quedar la solución homogénea dejándolo en agitación y calentamiento a 30°C para ocasionar un reflujo durante 12 h. Posteriormente, existe una hidrólisis donde se le agrega gota a gota agua desionizada (5-15 ml) hasta generar el gel, sin llegar a la precipitación. El gel se seca por evaporación del líquido a 120°C a presión atmosférica para formar un xerogel, finalmente se calcina a 550°C (10°C.min) durante 4 h.

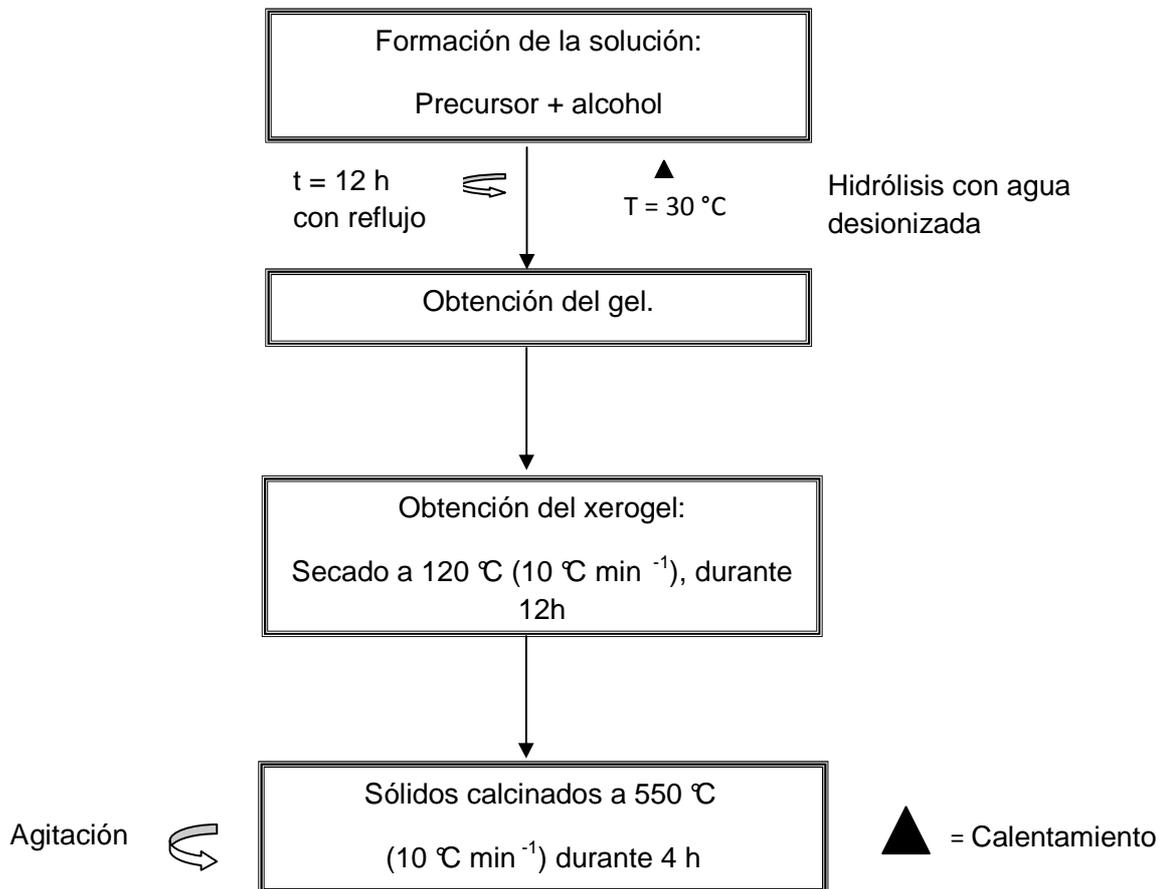


Figura 2.1. Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ por el método sol-gel.

2.2 Preparación de catalizadores NiMo/MgO- Al₂O₃.

Con la finalidad de tener catalizadores con 12% peso de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo)= 0.3, los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂•6H₂O y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O.

Las sales de níquel y molibdeno se disolvieron en una solución acuosa de NH₄OH al 0.5% v/v con un pH de 9. Los sólidos impregnados se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente y después se secaron a 120 °C por 12 h.

2.3 Caracterización fisicoquímica de catalizadores NiMo/MgO- Al₂O₃.

Las técnicas de caracterización son una herramienta útil para estudiar la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales. Por lo tanto, en este apartado se mencionan las técnicas de caracterización y su utilidad para este trabajo.

2.3.1 Fisisorción de nitrógeno.

El área superficial y el tamaño y volumen de poro son importantes para la impregnación del catalizador ya que permite conocer la cantidad de solución exacta para su impregnación ^[4]. La adsorción de N₂ a 77 °K representa la técnica más usada para determinar la superficie del área del catalizador y para caracterizar su textura porosa. Se basa en la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de N₂ adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa ^[5].

La caracterización de nuestros sólidos se realizó con un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previamente las muestras secas se pulverizaron, homogenizaron y tamizaron, se pesaron aproximadamente 0.5 g y se desgasificaron a 300°C por 4h.

2.3.2 Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis).

El estudio de los espectros electrónicos de las moléculas, además de permitir explicar los colores de las sustancias, permite obtener información de la simetría local de los iones de níquel y molibdeno. Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. Las muestras, previamente pulverizadas, fueron colocadas en una celda de cuarzo, los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda entre 1100 a 190 nm, con un intervalo de 1 nm y valores “smooth” 0, “slit” = 4 nm y una velocidad de 480 nm min⁻¹.

Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralón-SRS-99-010 (reflectancia del 99%); los datos de reflectancia son presentados aplicando la función de Kubelka-Munk ^[6]. La teoría de Kubelka-Munk asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s ^[6]. En el caso de muestras opacas y de espesor infinito se tiene que:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

R_{∞} = Reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

2.3.3 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía raman, explora los niveles de energía examinando las frecuencias presentes en la luz dispersada por las moléculas. Cuando un haz de luz monocromática colisiona con las moléculas, muchos fotones son emitidos con menor energía (radiación de Stokes) y otros toman la energía de las moléculas (radiación anti-Stokes) ^[7].

Además, permite obtener información detallada acerca de la estructura molecular de los óxidos de molibdeno superficiales. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibracional único que es asociado a su estructura ^[8].

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs. El tratamiento de las muestras secas previo al análisis consistió en la pulverización, homogenización y tamización de los sólidos, posteriormente se tomó una muestra de aproximadamente 0.05g, se compactó dentro del contenedor de muestra del equipo y se procuró mantener la superficie plana del sólido con el fin de obtener mejores lecturas. A continuación se realizó el barrido de las muestras, el cual se realizó con potencia láser 40-150 mW entre 1200-100 cm^{-1} , con 4-2 cm^{-1} de resolución.

2.3.4 Potencial - ξ .

La medición del potencial- ξ se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer3000. Una masa de 0.05g/L de sólido fue colocada en una disolución de KNO_3 con una concentración 10^{-2} M a diferentes pH. Para controlar los pH se emplearon soluciones de HNO_3 1:1 y de NH_4OH 1:1.

El método de potencial- ζ , se usa para estimar el pH neto superficial de los óxidos. Este se basa en la suposición que cuando el óxido es colocado en una disolución con pH similar al punto iso-eléctrico (PIE) o punto de carga cero (PCC) del óxido, no se observaran cambios en el pH de la disolución. El PCC se obtiene de la intersección de la curva de potencial- ζ con el eje de pH, (potencial- $\zeta=0$) en este punto la carga es cero (PCC). De esta manera podemos asociar al PCC al pH neto superficial del óxido ^[9].

2.4 Sulfuración de los catalizadores

Los catalizadores NiMo/MgO- Al_2O_3 secos a 120°C, fueron activados por sulfuración en un reactor diferencial continuo con un flujo de 4 L/h de una mezcla al 10% de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y un flujo de 0.12 cm^3/min de una solución 1% molar de dimetildisulfuro (DMDS) en heptano a presión de 30 bars y una temperatura de 300 °C (5 °C/min) durante 4 h.

2.5 Evaluación catalítica

Las técnicas fisicoquímicas de caracterización desarrolladas en los últimos años permiten algunas veces de comprender mejor y de explicar las variaciones de actividad y de selectividad de las formulaciones catalíticas. Sin embargo la mejor herramienta para la caracterización de catalizadores es la evaluación de la actividad catalítica en una planta piloto, ya que ésta técnica permitirá conocer si el catalizador es funcional o no.

Los catalizadores activos se evaluaron en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en una micro-planta piloto a $T = 300^{\circ}\text{C}$ y $P = 30 \text{ bar}$, con un reactor de flujo continuo, alimentado por un flujo de líquido de $1.2 \times 10^{-4} \text{ Lh}^{-1}$ y un flujo de 2.2 Lh^{-1} de H_2 . La actividad se evaluó durante 10 h, tomando muestras cada hora. La figura 2.2, muestra el diagrama del sistema de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

El catalizador de referencia empleado en esta tesis fue $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Industrial y presenta las siguientes características:

- Condiciones de impregnación: 14% p/p MoO_3 y 3% p/p NiO .
- Volumen de poro = 0.5 cm^3
- Área superficial BET = $230 \text{ m}^2/\text{g}$
-

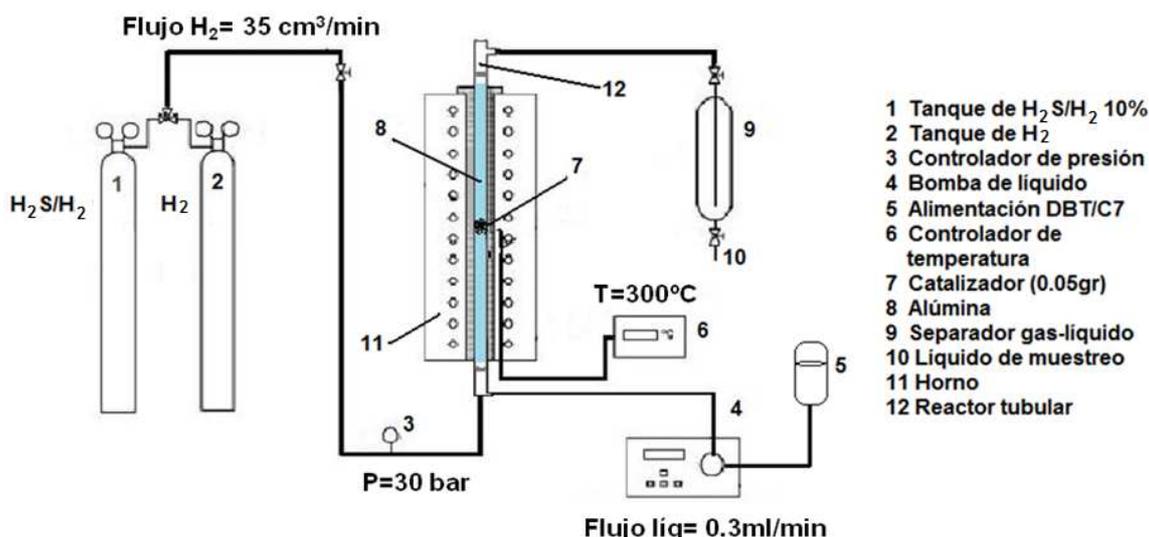


Figura 2.2.- Diagrama del sistema de reacción de HDS de DBT

2.6 Análisis cromatográfico

El análisis de los productos en las reacciones de HDS de DBT y HDN de Q, se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con detector de ionización de flama FID y columna capilar ULTRA2 (L= 24m,D.I = 0.32 mm). Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes: $T_{inyector}=280^{\circ}\text{C}$, $T_{detector}=300^{\circ}\text{C}$; rampa de calentamiento: $T_{inicial} = 100^{\circ}\text{C}$, después incrementa a 165°C en 3 min, se mantiene estable, nuevamente incrementa a 260°C en 8 min y se mantiene estable.

Los tiempos de retención de los componentes de la reacción se muestran en la tabla 2.2 [10]. El bifenilo (BF), es el producto de la hidrodeshulfuración directa del dibenzotiofeno; el ciclohexilbenceno (CHB), producto de la desulfuración vía hidrogenación del dibenzotiofeno. El n-heptano y el n-hexadecano fueron utilizados como solventes y el dodecano se usó como referencia interna.

Tabla 2.2. Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT [10].

Componentes	Tiempo de retención (min).
n-Heptano	2.5
n-Dodecano	8.2
Quinolina (Q)	9.5
Ciclohexilbenceno (CHB)	12.5
Producto de Q	13.0
Bifenilo (BF)	14.9
n-Hexadecano	22.5
Dibenzotiofeno (DBT)	28.0

La conversión se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right) - \left(\frac{A_{DBT}}{A_{Dodecano}}\right)}{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right)}$$

Ecuación 2.2

Donde:

A= área obtenida del cromatograma.

X_{DBT} = conversión del dibenzotiofeno.

DBT_0 = dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

DBT= dibenzotiofeno a un tiempo de la reacción.

La velocidad de reacción se estimó a partir de:

$$r = \frac{(F_{0DBT}) * (X_{DBT})}{(m_{catalizador})} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

F_{DBT} = flujo molar de DBT a la entrada.

X_{DBT} = conversión de DBT.

m= masa del catalizador (gramos).

-r= velocidad de transformación.

2.7 Simulación de las condiciones de reacción de la HDS.

Las condiciones para llevar a cabo la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno requerirán de una temperatura y presión que permita tener la corriente ya sea en estado líquido o gaseoso. Por lo que, las condiciones óptimas de temperatura y presión de reactor se simuló con la ayuda del software ASPEN PLUS® versión 10.2. Esto se hizo con la finalidad de obtener las condiciones óptimas de operación para la HDS de DBT y así conocer el estado de los solventes a la temperatura de 300°C y presión de 30 bars.

2.8 Estimación del coeficiente de inhibición de la quinolina

A partir de la ecuación 2.3, se calculan las velocidades iniciales de desaparición del DBT en ausencia de quinolina (Q), y en presencia de este inhibidor. Estas velocidades se utilizarán para la obtención del factor de inhibición total Θ_T , como se muestra en la ecuación 2.4.

$$\Theta_T = \frac{r_{\text{DBT}} - r_{\text{DBT, inhibidor}}}{r_{\text{DBT}}} = \frac{\text{Pérdida de actividad por el compuesto inhibidor}}{\text{Velocidad de reacción en ausencia del inhibidor}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde:

Θ_T = Coeficiente de inhibición de la velocidad de reacción total de HDS del DBT.

r_{DBT} = Velocidad inicial de desaparición del DBT.

r_{DBT} = Velocidad de desaparición del DBT en competencia con el inhibidor Q.

Esta definición de inhibición ha sido utilizada de una manera distinta en función de las constantes aparentes de velocidad de reacción del primer orden, por diversos autores que han estudiado este fenómeno en reacciones de HDS ^[11,12,13]. Esto permite establecer comparaciones en términos generalmente aceptados en el campo de la investigación en HDS.

2.9 Bibliografía

- [1] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991), 2021.
- [2] J. Schwartz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* 95 (1955), 477.
- [3] K. Laidler, J. Meiser, "Fisicoquímica", Ed. CECSA, México, 762 (2005), p.829.
- [4] P.W. Atkins. "Fisicoquímica" 3ª edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, p.647
- [5] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41 (1998), 207.
- [6] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, *Vibrational Spectroscopy*, 9, 1995, 19.
- [7] P.W. Atkins. "Fisicoquímica" 3ª edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, p.501
- [8] S. Chung, M.A. Leugers, *J. Phys Chem.* 96 (1992), 10358.
- [9] R. J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and applications" Editors R. H. Ottewill, R. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press, London, 1981.
- [10] H. Topsøe, H. Clausen, 1996. *Hydrotreating Catalysis*. Edit. Springer. Alemania.
- [11] V. La Vopa and C.N. Satterfield, *J. of Catal.*, 110 (1988), 375-387
- [12] G.C. Laredo, J.A. De los Reyes, J.L. Cano, J. Castillo, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 103-112.
- [13] G.C. Laredo, E. Altamirano, J.A. De los Reyes H, *Appl. Catal. A: Gen* 243 (2003), 207-214.

CAPÍTULO III
Resultados experimentales

CAPÍTULO III

3. Resultados experimentales

En este capítulo, se muestran los resultados experimentales de esta investigación. Como primer punto, se presentan los resultados obtenidos en la simulación del proceso mediante el programa ASPENPLUS® (sección 3.1). En la sección 3.2 y 3.3, se realizó la caracterización fisicoquímica de los soportes de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ con 95% mol de óxido de magnesio y 5% mol de óxido de aluminio utilizando el método de sol-gel. En la sección 3.4 y 3.5, se presentan los resultados de la caracterización del catalizador $\text{NiMo/MgO-Al}_2\text{O}_3$. El análisis y discusión de resultados de se muestra en la sección 3.6.

3.1 Simulación del proceso de HDS de DBT

La simulación de la distribución de reactivos en el reactor se realizó con el Software ASPEN, el modelo utilizado para la estimación de propiedades (fugacidad, actividad) fue el de BOSTON-MATIAS, el cual considera las interacciones entre el H_2 , H_2S y de hidrocarburos. La figura 3.1 muestra el esquema representativo del proceso de HDS que se utilizó para la simulación de dicho proceso.

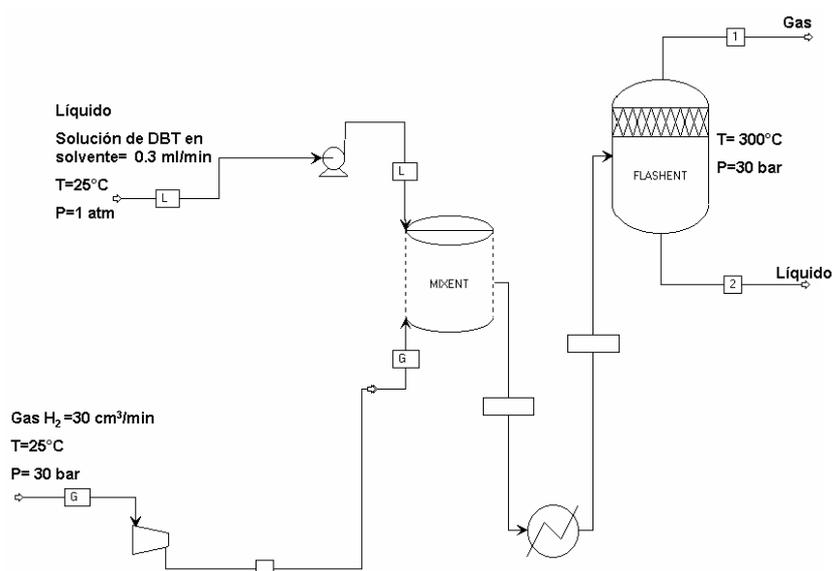


Figura 3.1.- Esquema representativo del proceso HDS usado para la simulación

Las concentraciones se estimaran a partir de los flujos molares y volumétricos de las corrientes del gas y líquido a la salida del separador flash. En la simulación de este proceso, se utilizaron diferentes solventes (n-heptano, n-dodecano y n-hexadecano) a diferentes concentraciones de azufre en forma de DBT.

A continuación se presentan los resultados de la simulación de HDS de DBT con los diferentes concentraciones y solventes.

3.1.1 Simulación de HDS de DBT con n-heptano.

La figura 3.2 muestra la concentración del DBT en las fases gas y líquida en función de la temperatura. La figura 3.2a, corresponde a la concentración de 300 ppm de S en DBT usando como solvente al heptano. La concentración de DBT en el líquido se muestra constante en el rango de temperaturas de 100-200°C, posteriormente se observa un máximo alrededor de 230°C, este máximo en la concentración se debe a que el heptano se evapora más rápidamente que el DBT y después de 250°C los reactivos pasan a la fase gaseosa. Por lo que a una temperatura de T=300°C y P=30 bars los reactivos están presentes en fase gaseosa, este comportamiento lo muestra con las concentraciones de 500 y 800 ppm, figuras 3.2b y 3.2c.

La tabla 3.1 muestra las concentraciones de DBT en la fase líquida y gaseosa, donde se puede observar, que a la temperatura de T=300°C y P=30 bar, el solvente se encuentra en fase gaseosa.

Tabla 3.1.- Concentración de DBT en la fase líquida y gas para el solvente n-heptano

Concentración de S en DBT (ppm)	C _{DBT} (mol/l) en fase líquida	C _{DBT} (mol/l) en fase gaseosa
300	0	3.76 x 10 ⁻⁴
500	0	6.26 x 10 ⁻⁴
800	0	1.00 x 10 ⁻³

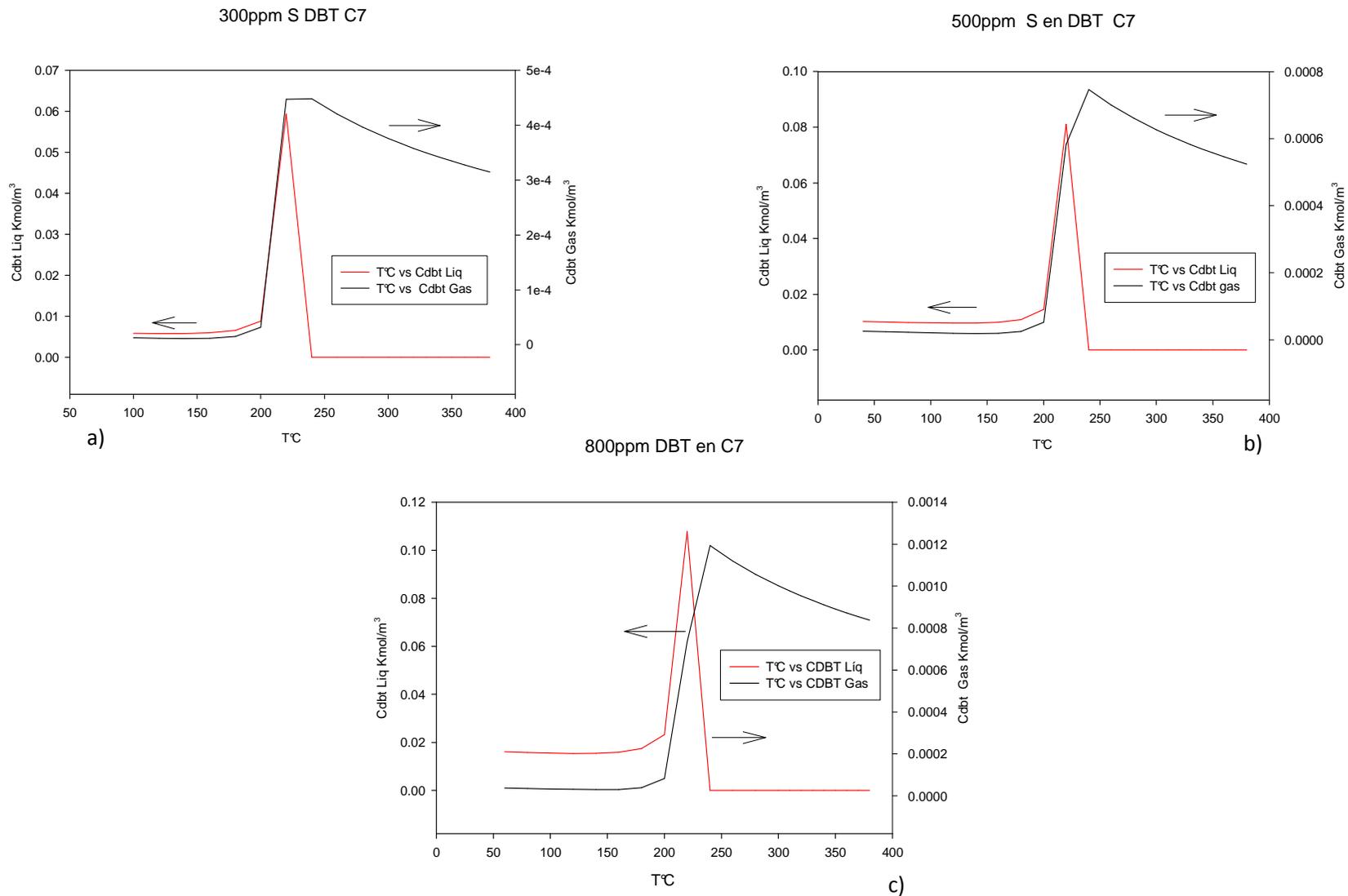


Figura 3.2.-Concentración de DBT a diferentes concentraciones en n-heptano (C7)

3.1.2 Simulación de HDS de DBT con n-dodecano.

La figura 3.3a, muestra la simulación del proceso de HDS del DBT a temperatura de 300°C y presión de 30 bars utilizando como solvente al n-dodecano. El dodecano se mantiene en fase líquida hasta una temperatura de 200°C, posteriormente, se observa un máximo en la concentración de DBT alrededor de 310°C, éste máximo se debe a la evaporación del solvente, este comportamiento es igual para las figuras 3.3b y 3.3c. A T=300°C se tienen la fase líquida con una concentración de DBT.

La tabla 3.2, indica las concentraciones de los flujos a la salida del reactor en fase líquida y gaseosa a diferentes concentraciones.

Tabla 3.2.- Concentración de DBT en la fase líquida y gas para el solvente n-dodecano T=300°C, P=30 bar.

Concentración de S en DBT (ppm)	C _{DBT} (mol/l) en fase líquida	C _{DBT} (mol/l) en fase gaseosa
300	5.60×10^{-3}	1.21×10^{-4}
500	9.33×10^{-3}	2.01×10^{-4}
800	1.49×10^{-2}	3.20×10^{-4}

Los resultados de la tabla 3.2, fueron obtenidos a partir de T=300°C y a una presión de P=30 bars.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la simulación del proceso HDS de DBT con el solvente dodecano.

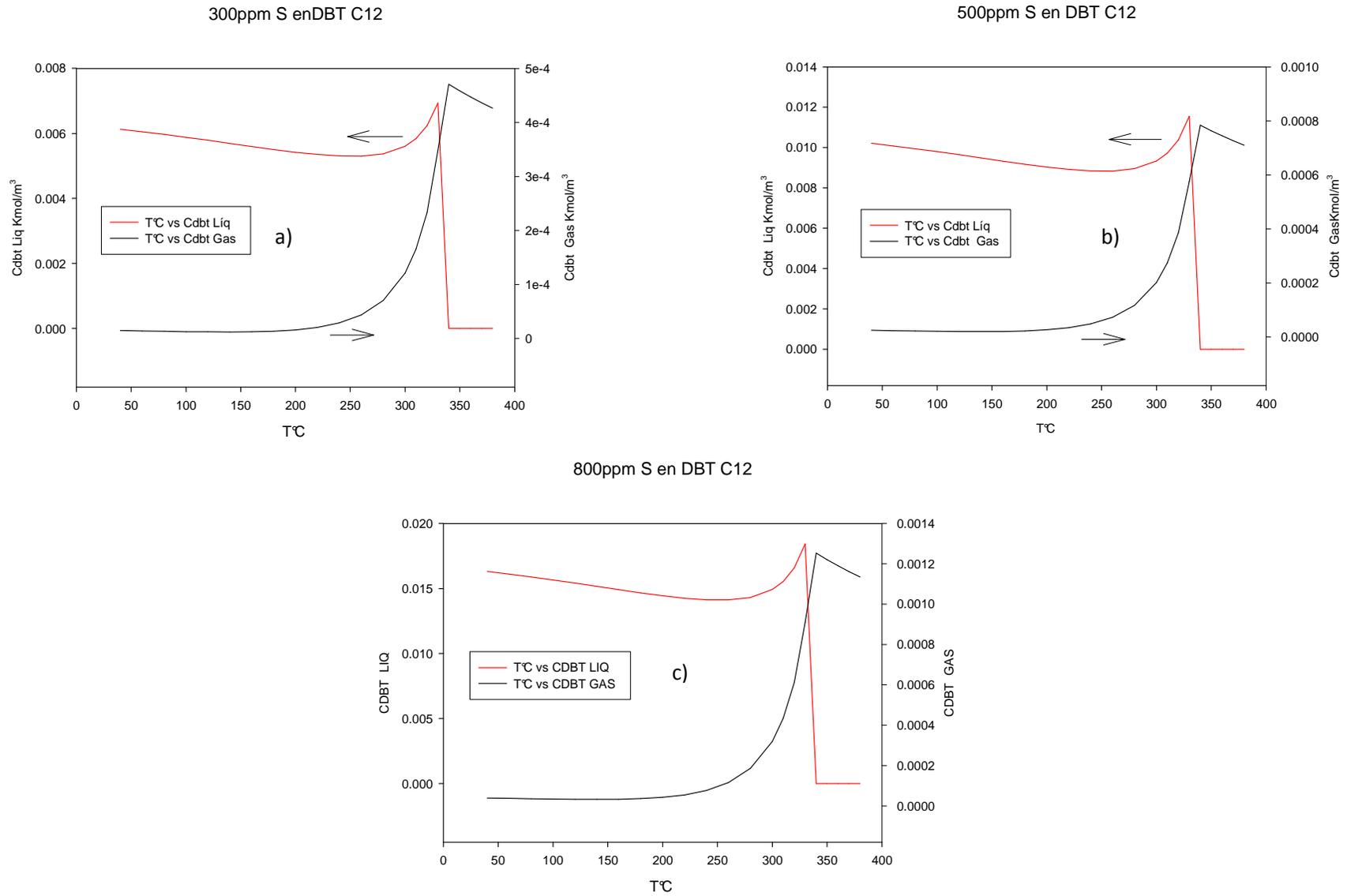


Figura 3.3.- Concentración de DBT a diferentes concentraciones en n-dodecano (C12)

3.1.3 Simulación de HDS de DBT con n-hexadecano.

El hexadecano presenta el mayor punto de ebullición de los solventes usados. Esto se observa en la figura 3.4a, en la cual la concentración de DBT disminuye con el aumento de la temperatura. Esta disminución se debe al factor de expansión del n-hexadecano, el cual ocasiona un aumento en el volumen del solvente con el aumento de la temperatura.

Este comportamiento es similar para las concentraciones de 500 y 800 ppm, en las figuras 3.4b y 3.4c. La tabla 3.3, muestra las concentraciones en las fases gas y líquida del DBT para las distintas concentraciones iniciales de DBT.

Tabla 3.3.- Concentración de DBT en la fase líquida y gas para el solvente n-hexadecano T=300°C y P=30 bar

Concentración de S en DBT (ppm)	C _{DBT} (mol/l) en fase líquida	C _{DBT} (mol/l) en fase gaseosa
300	4.58 x 10 ⁻³	8.16 x 10 ⁻⁵
500	7.63 x 10 ⁻³	1.36 x 10 ⁻⁴
800	1.32 x 10 ⁻²	2.34x 10 ⁻⁴

Las simulaciones anteriores muestran que con heptano los reactivos se encuentran totalmente en fase gas, con dodecano y hexadecano están en fase líquida y gaseosa. Por lo que usaremos como solvente representativo en la fase gas al heptano y de las fases gas y líquida al hexadecano. En el principio que la reacción se lleva a cabo sobre la superficie del catalizador, esperamos que estos cambios en las concentraciones se vean reflejados con la velocidad de transformación del dibenzotiofeno.

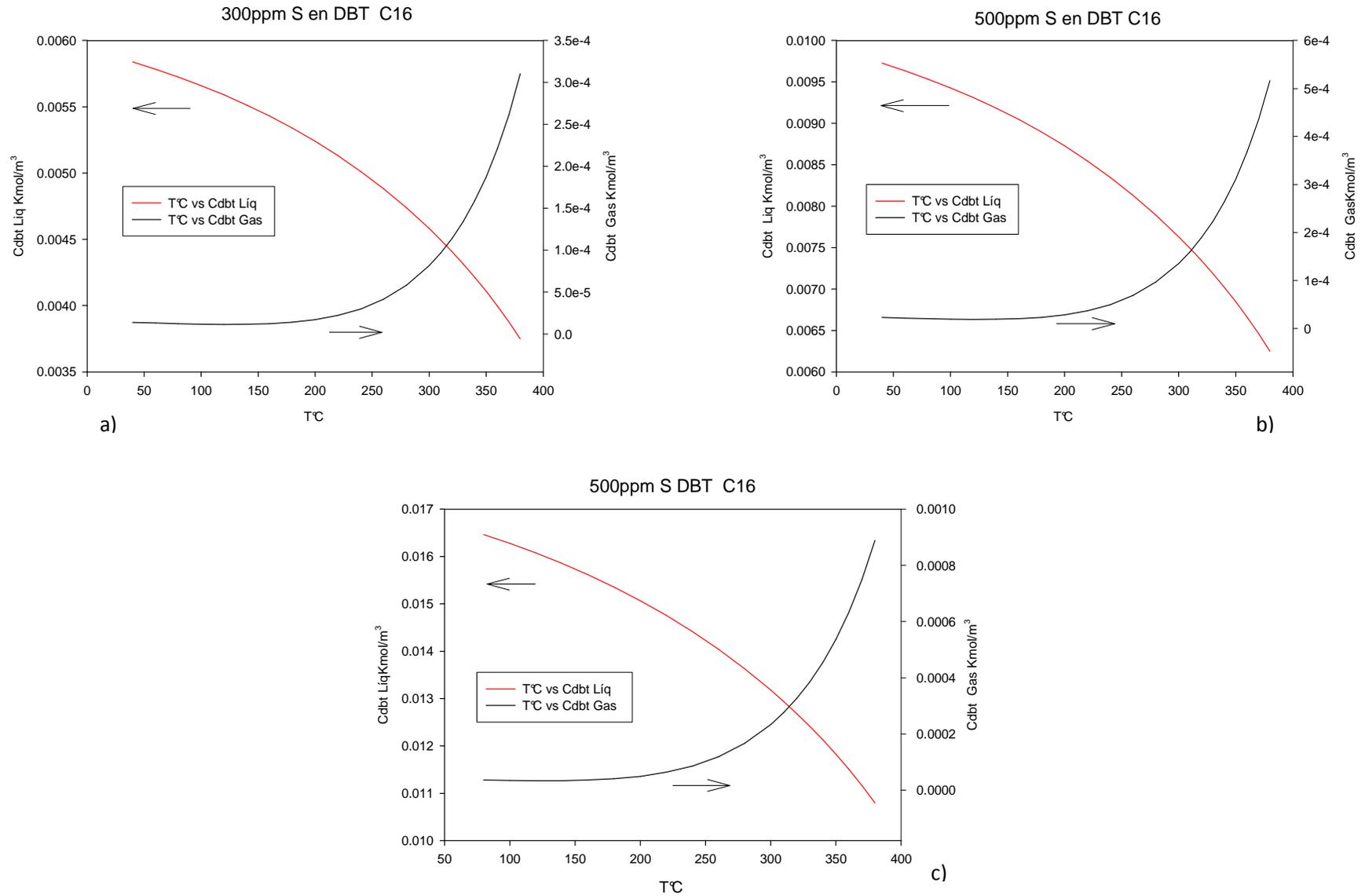


Figura 3.4.- Concentración de DBT a diferentes concentraciones en n-hexadecano (C16)

3.1.4 Simulación de HDS de DBT/Q en n-heptano.

De igual manera, se realizó la simulación de HDS de DBT en presencia de quinolina donde se obtuvieron los siguientes resultados; Para las figuras 3.5 y 3.6 de DBT y quinolina, se puede apreciar que el solvente heptano a partir de 300°C, la reacción se encuentra totalmente en estado gaseoso, igualmente podemos ver el cambio de la concentración de DBT y quinolina con respecto a la temperatura llegando a tener en algún momento la misma concentración.

La tabla 3.4, muestra los resultados obtenidos en la simulación del proceso de HDS de DBT/Q, a una temperatura de 300°C y presión de 30 bars a concentración de 500 ppm de S en DBT/Q y con relación molar de 3:1, el solvente que se utilizó fue n-heptano.

Tabla 3.4.- Concentración de DBT y Q en fase líquida y gas para el solvente n-heptano.

Concentración de S en DBT (ppm)	CDBT (mol/l) en fase líquida	CQ (mol/l) en fase líquida	CDBT (mol/l) en fase gas	CQ (mol/l) en fase gas
500	0	0	6.23×10^{-4}	2.69×10^{-4}

3.1.5 Simulación de HDS de DBT/Q en n-hexadecano.

Para el caso del solvente hexadecano, las figuras 3.7 y 3.8 muestran que la reacción se está llevando en fase líquida. Solamente se utilizó la concentración de 500 ppm de S en DBT con una relación molar de DBT/Q (3-1). La tabla 3.5, muestra los resultados obtenidos a la temperatura de 300°C y a presión de 30 bars.

Tabla 3.5.- Concentración de DBT y Q en fase líquida y gas para el solvente n-hexadecano.

Concentración de S en DBT (ppm)	CDBT (mol/l) en fase líquida	CQ (mol/l) en fase líquida	CDBT (mol/l) en fase gas	CQ (mol/l) en fase gas
500	7.54×10^{-2}	2.52×10^{-2}	1.28×10^{-3}	1.54×10^{-3}

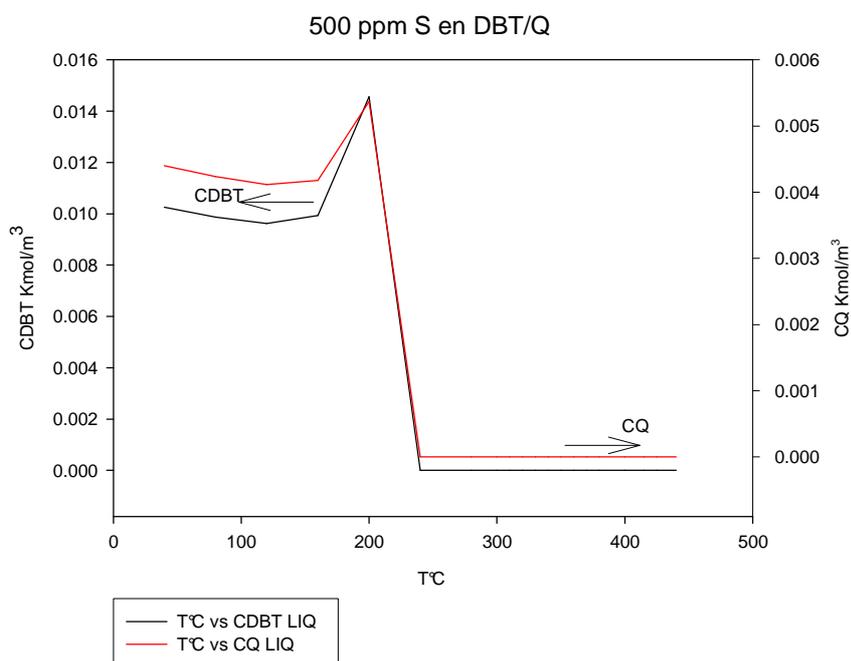


Figura 3.5.- Concentración de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-heptano (C7) fase líquida

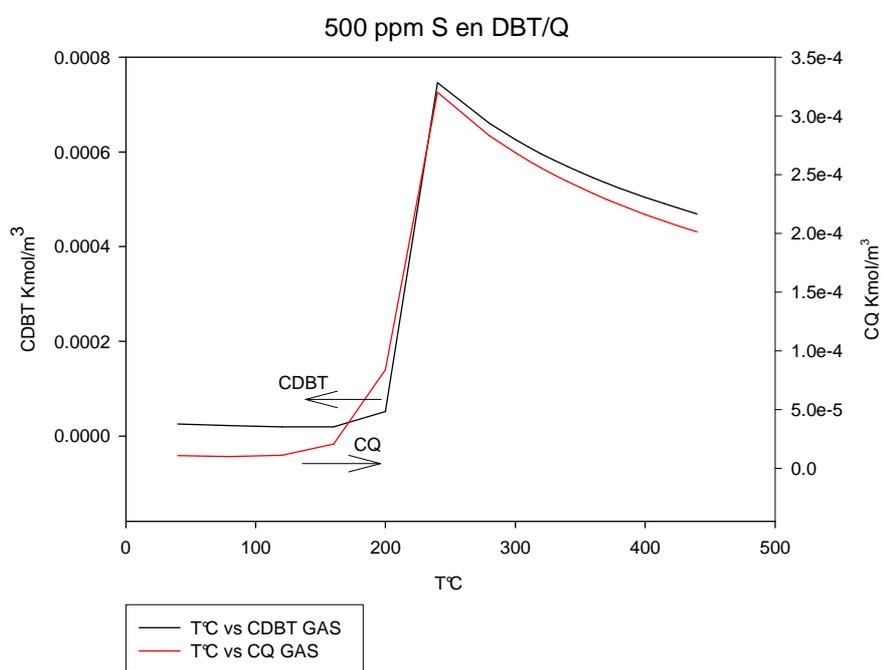


Figura 3.6.- Concentración de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-heptano (C7) fase gas

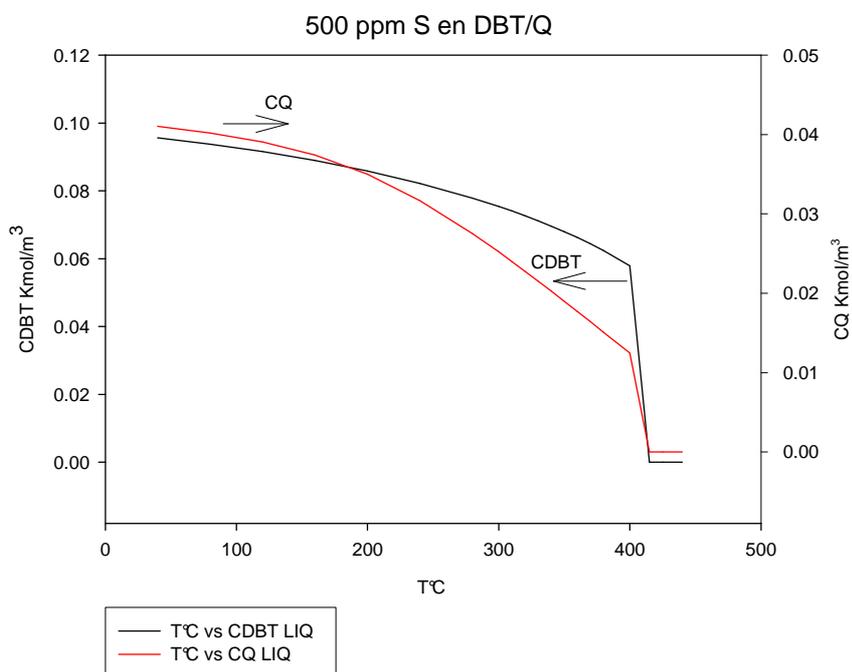


Figura 3.7.- Concentración de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-hexadecano (C16) fase líquida

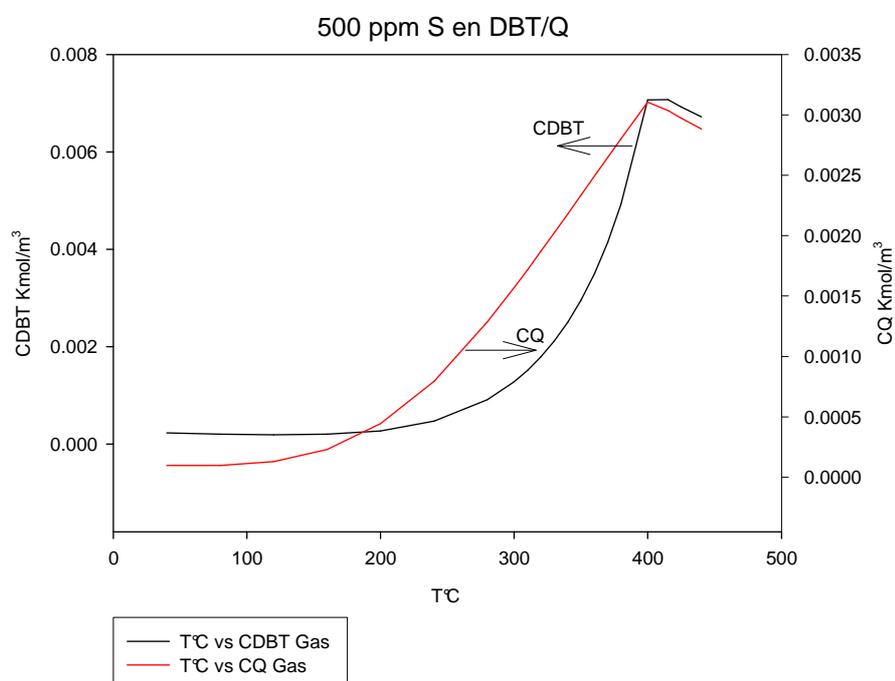


Figura 3.8.- Concentración de DBT/Q con relación molar 3:1 en n-hexadecano (C16) fase gas

3.2 Caracterización de óxidos mixtos MgO-Al₂O₃ por fisisorción de nitrógeno.

El área superficial y el tamaño y volumen de poro son importantes para la impregnación del catalizador ya que permite conocer la cantidad de solución exacta para su impregnación ^[1].

3.2.1 Parámetros morfológicos de los sólidos porosos ^[2].

El conocimiento de los parámetros morfológicos permite el entendimiento de la evolución del catalizador durante su preparación y nos brinda información útil para modificar el método con el fin de obtener los resultados deseados, además de que el área superficial afecta fuertemente la actividad catalítica, ya que los procesos catalíticos se llevan a cabo en la superficie del catalizador.

La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y generalmente contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación. Los poros se clasifican en diferentes tipos dependiendo de su tamaño:

- **Diámetro de poro < 0.7nm:** sólidos ultramicroporosos.
- **Diámetro de poro < 2nm:** sólidos microporosos.
- **2nm < diámetro de poro < 50nm:** sólidos mesoporosos.
- **Diámetro de poro > 50nm:** sólidos macroporosos.

Los poros pueden tener forma regular, pero es más común que ésta sea irregular, para representarlos se usan formas geométricas, entre las más comunes tenemos:

- **Cilindros:** característicos de los óxidos de magnesio y aluminio (figura 3.9a).
- **Placas:** presentes en el carbón activado y en las arcillas (figura 3.9b).
- **Huecos entre esferas sólidas:** característicos de los sólidos obtenidos por gel (figura 3.9c).

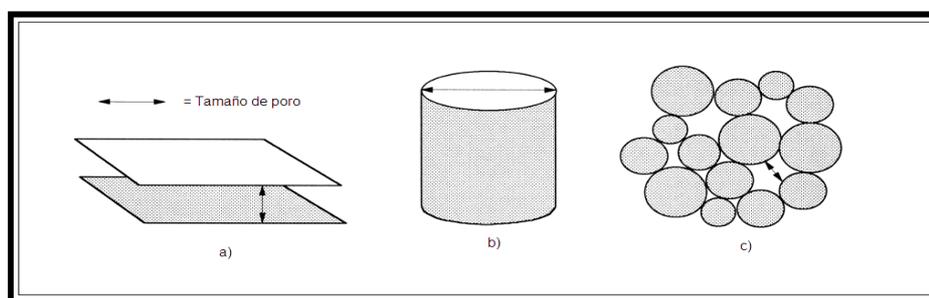


Figura 3.9.- Modelos comunes de poros ^[2].

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de él (figura 3.10a), pero por lo general presentan forma de “botella” (figura 3.10c), en la que el cuerpo del poro es más grande que la boca del poro o al contrario, es decir, en forma de embudo (figura 3.10b). Por otro lado, el término tamaño de poro depende del método empleado para conocerlo; entonces, para realmente identificar realmente la textura del sólido se debe considerar la *distribución del tamaño*, que es la relación del volumen con el tamaño del poro.

Cada poro puede estar aislado (figura 3.10g) o conectado a otros poros en una red porosa (figura 3.10h), los poros pueden ser:

- **Cerrados:** sin acceso al exterior (figura 3.10f).
- **Ciegos:** abiertos por un extremo (figura 3.10d).
- **Transversales:** abiertos por ambos extremos (figura 3.10e).

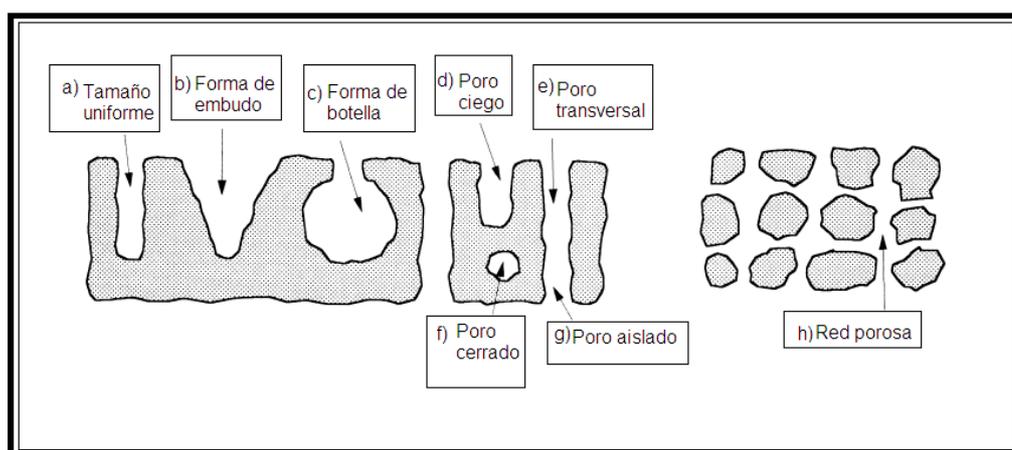


Figura 3.10.- Tipos de poros ^[2].

3.2.1.1 Clasificación de las isothermas de adsorción de N₂ ^[2].

La base de la fisorción de N₂, es la determinación de la isoterma de adsorción de N₂, que es la gráfica de volumen de N₂ adsorbido contra la presión relativa. La forma de ésta depende de la textura del sólido poroso.

De acuerdo con la IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos, pero solamente cuatro son usados en la caracterización de catalizadores, los cuales se describen a continuación:

- 1) **Sólidos macroporosos (tipo II):** a baja presión relativa prevalece en el proceso la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a elevada presión relativa se lleva a cabo una adsorción de multicapas: el grosor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación (figura 3.11a).
- 2) **Sólidos mesoporos (tipo IV):** a baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos; a elevada presión relativa la adsorción en mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que toma lugar una condensación según de las reglas de Kelvin (mesoporo más largo = mayor presión), lo que origina un aumento de volumen adsorbido más pronunciado. Los mesoporos se llenan mientras la adsorción continua en la superficie externa (figura 3.11b). La mayoría de los óxidos y catalizadores son de este tipo.
- 3) **Sólidos microporosos (tipo I):** la adsorción se lleva a cabo a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para completar el llenado se requiere de un poco más de presión, que es favorecida por la interacción de las moléculas adsorbidas. Una vez llenados los microporos la adsorción continua en la superficie externa siguiendo la conducta descrita para los sólidos meso y macroporosos (figura 3.11c). Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.
- 4) **Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI):** ya que la presión a la que se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie adsorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso de adsorción ocurre completamente a una presión bien definida (figura 3.11d).

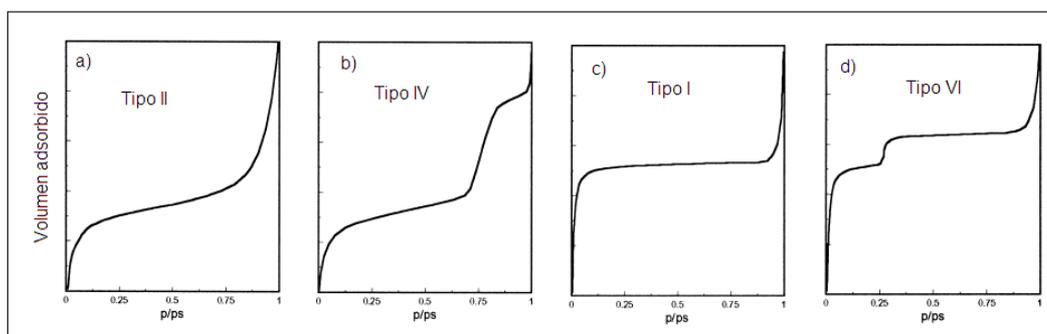


Figura 3.11. Tipos de isothermas de adsorción de N_2 ^[2]

Los soportes de óxido mixto de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por el método sol-gel se sometieron a fisisorción de N_2 , con la que se calculó su área superficial BET, tamaño y volumen de poro, además se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción de N_2 , las cuales permitieron conocer la forma de los poros que presentan los óxidos mixtos $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ con concentración de 95% mol de MgO y 5% mol de Al_2O_3 . La nomenclatura empleada es la misma que se mostró en la tabla 2.1: $\text{MgAl}(95:5)\text{-A}$ y $\text{MgAl}(95:5)\text{-B}$.

3.2.2 Isotermas de adsorción para el soporte MgAl(95:5)-A

La figura 3.12, muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los óxidos con alto contenido en óxido de magnesio. El sólido MgAl(95:5)-A muestra una isoterma de adsorción tipo II, esta isoterma se asocia a sólidos macroporosos^[5].

La histéresis formada entre la isoterma de adsorción y la isoterma de desorción permite identificar la forma de los poros que, de acuerdo a la IUPAC, para el sólido MgAl(95:5)-A corresponde a histéresis tipo H1. Esta histéresis es característica de sólidos consistentes de partículas con poros cilíndricos o aglomerados de partículas esferoidales. En el caso de la H1 los poros tienen tamaño y forma uniforme^[5].

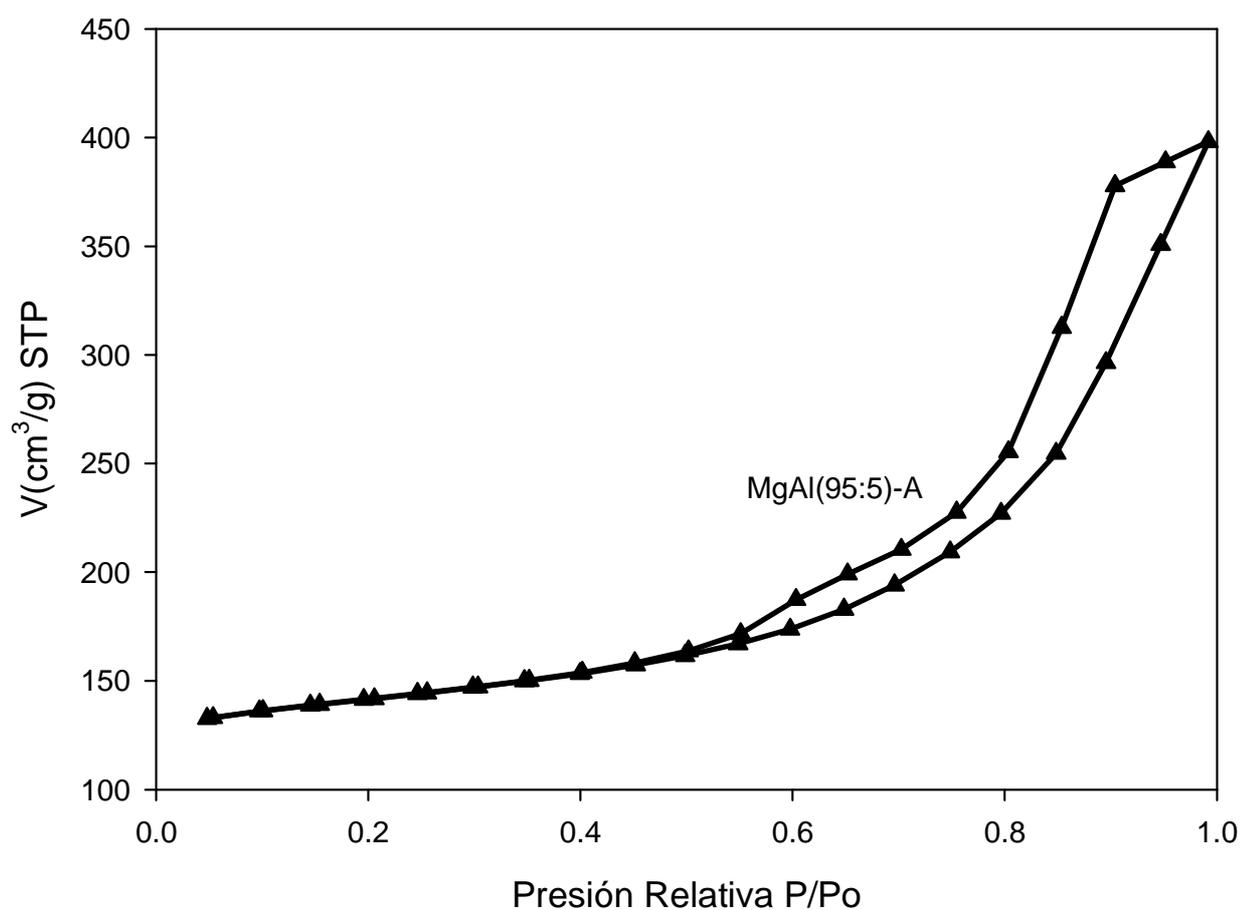


Figura 3.12.- Isoterma de adsorción-desorción de N_2 del sólido MgAl(95:5)-A

3.2.3 Isotermas de adsorción para el soporte MgAl(95:5)-B

La figura 3.13 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 del sólido MgAl(95:5)-B, este sólido presenta isotermas de adsorción del tipo IV asociadas con la formación de mesoporos [2].

La histéresis formada entre las isotermas de adsorción y desorción permite identificar la forma de los poros, de acuerdo con la IUPAC, éste sólido presenta la histéresis tipo H1, la cual es representativa de los sólidos con poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme [2].

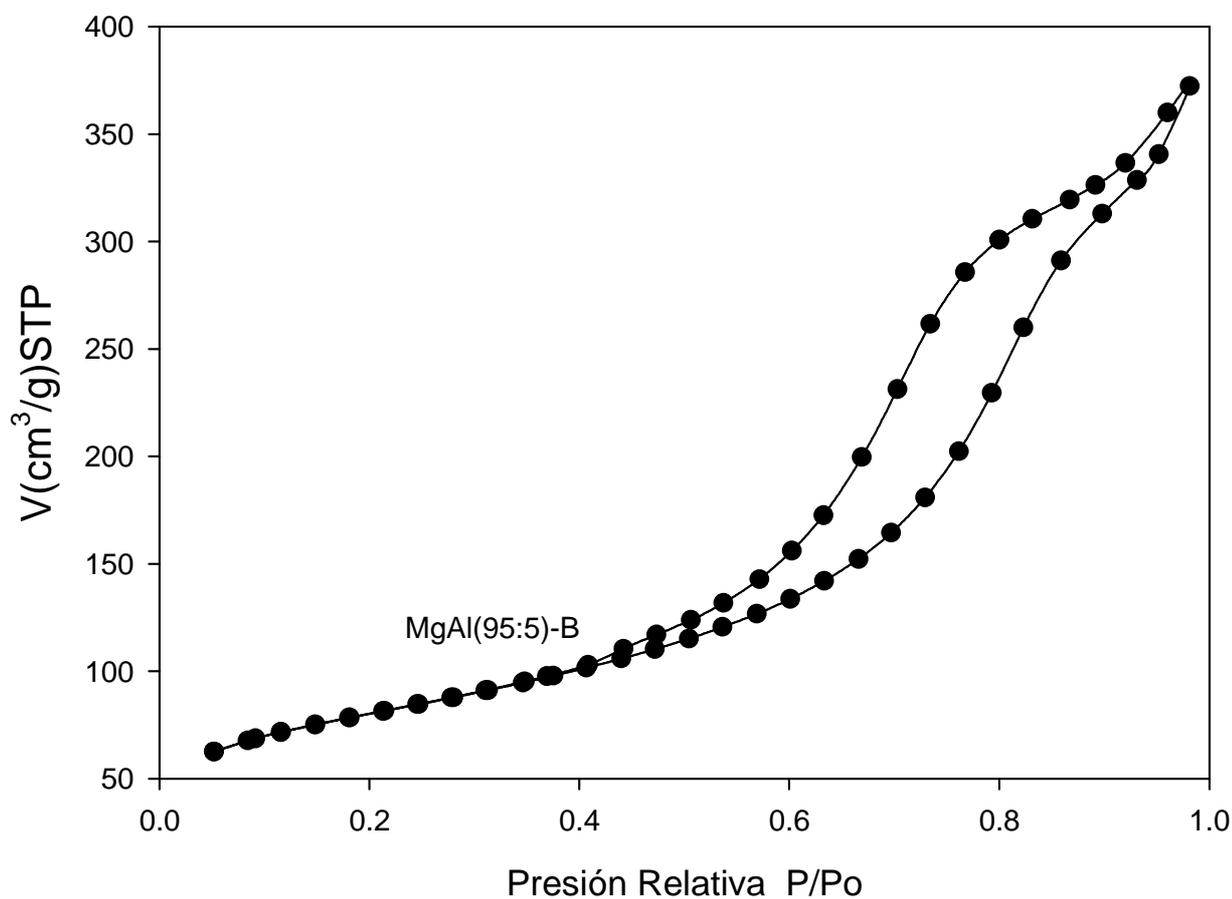


Figura 3.13.- Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del sólido MgAl(95:5)-B

La tabla 3.6 muestra los resultados obtenidos de la medición del área superficial BET, así como el tamaño y volumen de poro obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes de óxidos mixtos MgAl(95:5)-A, MgAl(95:5)-B así como las características del catalizador industrial usado como referencia.

Tabla 3.6.- Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MgO-Al₂O₃ calcinados a 550°C.

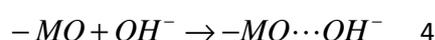
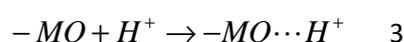
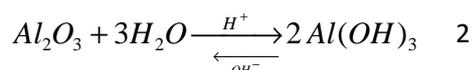
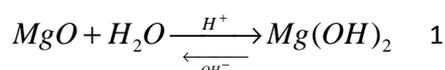
Sólido	Área _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño promedio de poro (nm)
MgAl(95:5)-A	130	0.45	14.0
MgAl(95:5)-B	272	0.58	6.8
Industrial	250	0.50	-----

3.3 Potencial - ξ .

La medición del potencial- ξ se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer3000. Una masa de 0.05g/L de sólido fue colocada en una disolución de KOH. Durante el proceso de impregnación de los soportes, estos se ponen en contacto con una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ + Ni(NO₃)₂, por lo que durante este paso pueden ocurrir distintas interacciones entre los iones en solución y los óxidos metálicos. De esta manera es posible predecir la distribución de las distintas especies de Ni y Mo soportadas sobre nuevos soportes. En este sentido, la técnica de potencial- ζ permite analizar estos fenómenos de interacción.

En su revisión Parks ^[3] reporta que las interacciones entre óxidos metálicos y los protones y/o hidróxidos acuosos se pueden representar por las ecuaciones 1 y 2, el grado de interacción se puede catalogar como reacciones químicas.

En el caso de una adsorción física por las ecuaciones 3 y 4 y finalmente con las ecuaciones 5 y 6 para una adsorción química.



En donde M es el metal, en este caso Al o Mg. Estas representaciones de reacciones de protones e hidróxidos han sido aceptadas para describir el comportamiento de las cargas superficiales de óxidos metálicos de alta pureza y estructura bien definida.

3.3.1 Potencial - ζ para los soportes MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B

La figura 3.14, muestra la variación del potencial- ζ de los óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ con alta concentración de magnesio como función del pH de la solución coloidal. La curva del sólido MgAl(95:5)-A muestra que el potencial- ζ se mantiene alrededor de 20 mV entre pH= 2 - 3.7, existe una adsorción física de OH⁻, ecuación 4. El aumento de potencial- ζ a pH= 4.2 se puede asociar al aumento de OH⁻ superficiales, ocasionado debido a que alrededor de este pH el MgO, se transforma a Mg(OH)₂, ecuación 3,^[3]. Después del pH= 4.2, el potencial- ζ disminuye proporcionalmente con el pH, lo que indica que entre pH=4.2-7.5 existe una adsorción química de OH⁻, ecuación 6, hasta que la superficie se carga negativamente. Después del pH= 7.5 nuevamente el potencial- ζ aumenta lo que sugiere una saturación de OH⁻ por adsorción física, ecuación 4.

Para la curva del sólido MgAl(95:5)-B muestra que el potencial- ζ se mantiene alrededor de 3 mV entre pH= 2 – 4 existe una adsorción física de OH⁻, ecuación 4.

El aumento de de potencial- ζ a pH=6 se puede asociar al aumento de OH⁻ superficiales, debido a que en este pH el MgO se transforma a Mg(OH)₂, ecuación 3 ^[3].

Después del pH=6, el potencial- ζ disminuye proporcionalmente con el pH lo que indica que en el rango de pH = 6 – 8 existe una adsorción química de OH⁻, ecuación 6, hasta que la superficie se carga negativamente. Después del pH=9 nuevamente el potencial- ζ aumenta ligeramente indicando una saturación de OH⁻ por adsorción física, ecuación 4.

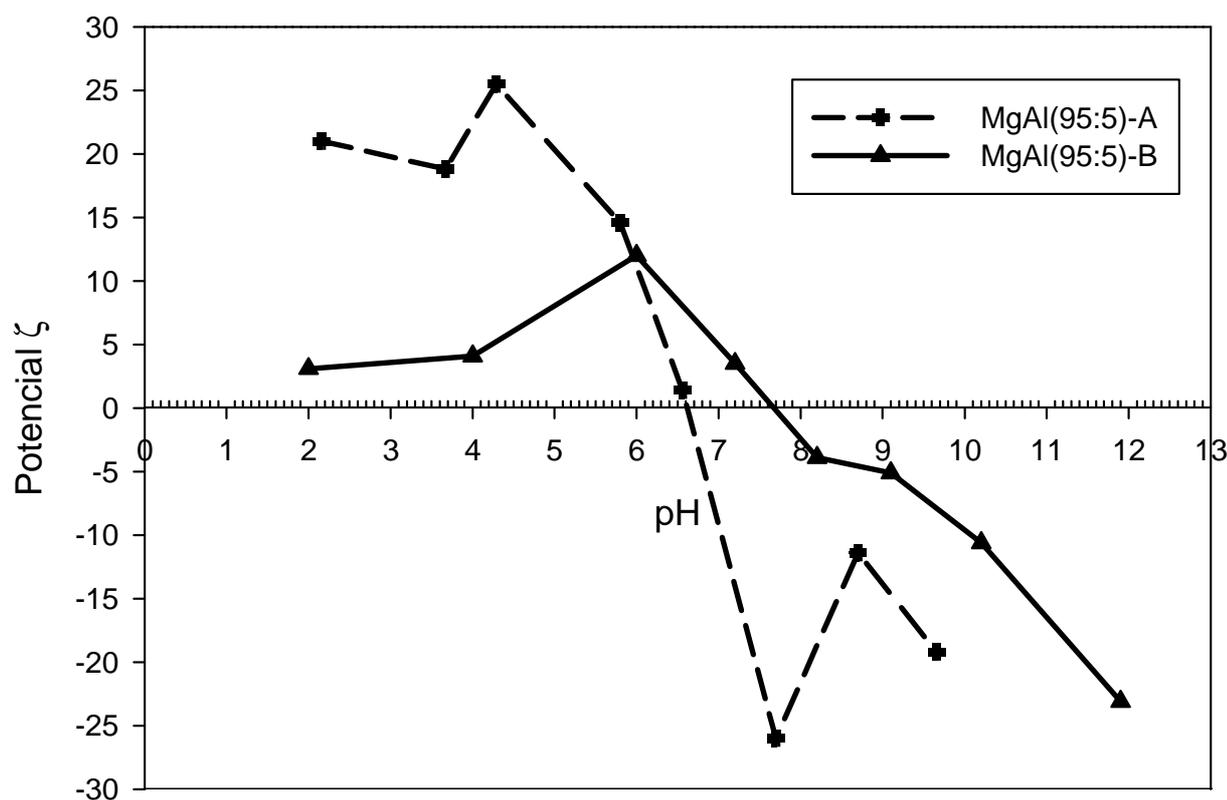


Figura 3.14.- Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g de los sólidos MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B en una solución acuosa de KNO₃.

El método de potencial- ζ se usa para estimar el pH neto superficial de los óxidos. Este se basa en la suposición que cuando el óxido es colocado en una disolución con pH similar al punto iso-eléctrico (PIE) o punto de carga cero (PCC) del óxido, no se observaran cambios en el pH de la disolución.

El PCC se obtiene de la intersección de la curva de potencial- ζ con el eje de pH, (potencial- $\zeta = 0$) en este punto la carga es cero (PCC). De esta manera podemos asociar al PCC al pH neto superficial del óxido ^[4].

La tabla 3.7 muestra el pH neto superficial de los óxidos mixtos MgO-Al₂O₃ obtenidos de la figura 4. En los sólidos con alto contenido de MgO se observan valores de pH neto superficial alrededor de 6.6 y 7.6, estos valores son muy diferentes al pH= 12 reportado para el MgO con estructura periclusa, lo que manifiesta una modificación de las cargas superficiales del MgO por la presencia del Al₂O₃.

Tabla 3.7.- Punto de carga cero (*pcc*) obtenido por el método de potencial- ζ aplicado a los óxidos mixtos MgO-Al₂O₃, calcinados a 550°C.

Soporte	pH neto superficial
MgAl(95-5)-A	6.6
MgAl(95-5)-B	7.6

3.4 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible (ERD-Uv-Vis)

3.4.1 Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa Uv-Visible de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5), secados a 120°C

En la figura 3.15, se muestran los espectros de ERD-UV-Vis de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5) impregnados a pH= 9 y secados a 550 °C, así como del soporte MgAl(95:5). Las bandas alrededor de 665 y 670 nm se asignan al complejo $(\text{NiO}_4)^{6-}$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 755 y 760 nm se asignan al complejo $(\text{NiO}_6)^{10-}$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica^[5]. La solución de impregnación a pH = 9 muestra una banda de absorción intensa alrededor de 665 y 670 nm, lo que sugiere que a pH básicos, los complejos $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ predominan en la disolución de impregnación.

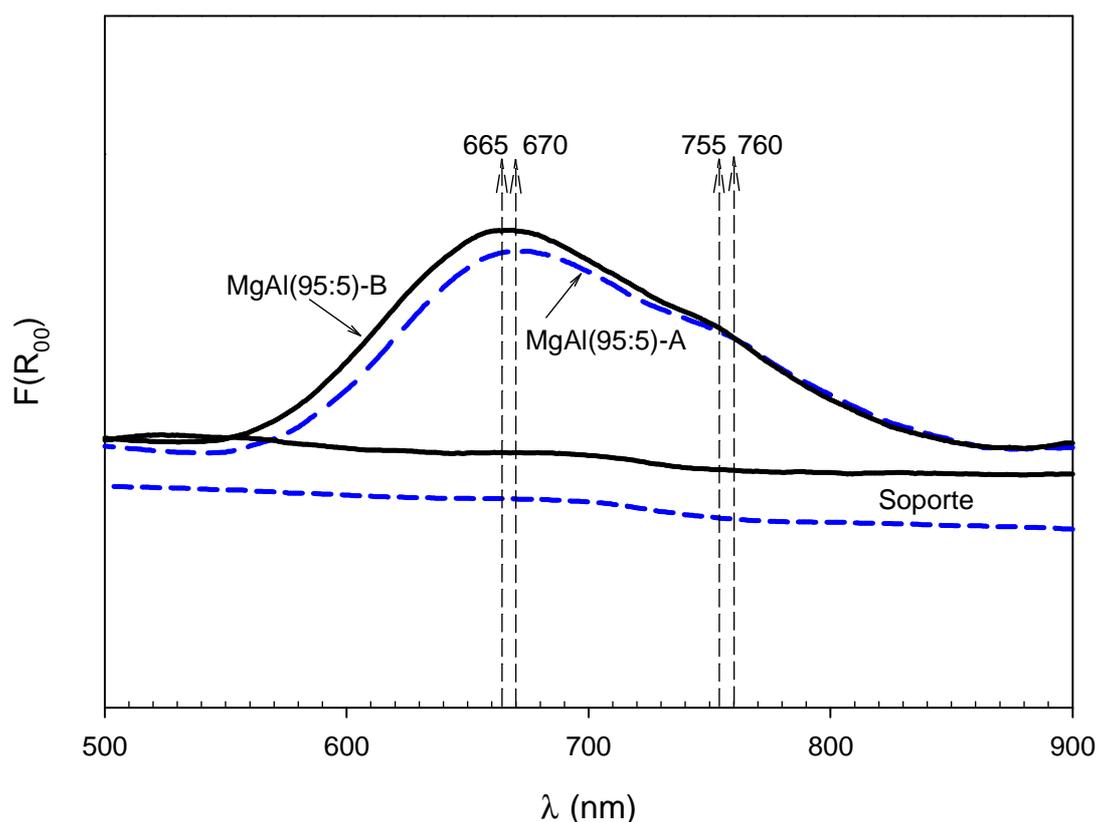


Figura 3.15.- Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgAl(95:5) y de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5) impregnados a pH= 9, secados a 120 °C.

3.4.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5), calcinados a 550°C.

La figura 3.16, muestra los espectros de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible de los catalizadores NiMo/MgAl(95:5)-A y NiMo/MgAl(95:5)-B calcinados a 550°C e impregnados con una solución ajustada a pH \approx 9. El espectro presenta una banda a 670 nm, que se asocia con el ión Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica. Esta banda es menos intensa que la observada en el catalizador seco, lo que sugiere que la calcinación provoca una mayor interacción con el soporte.

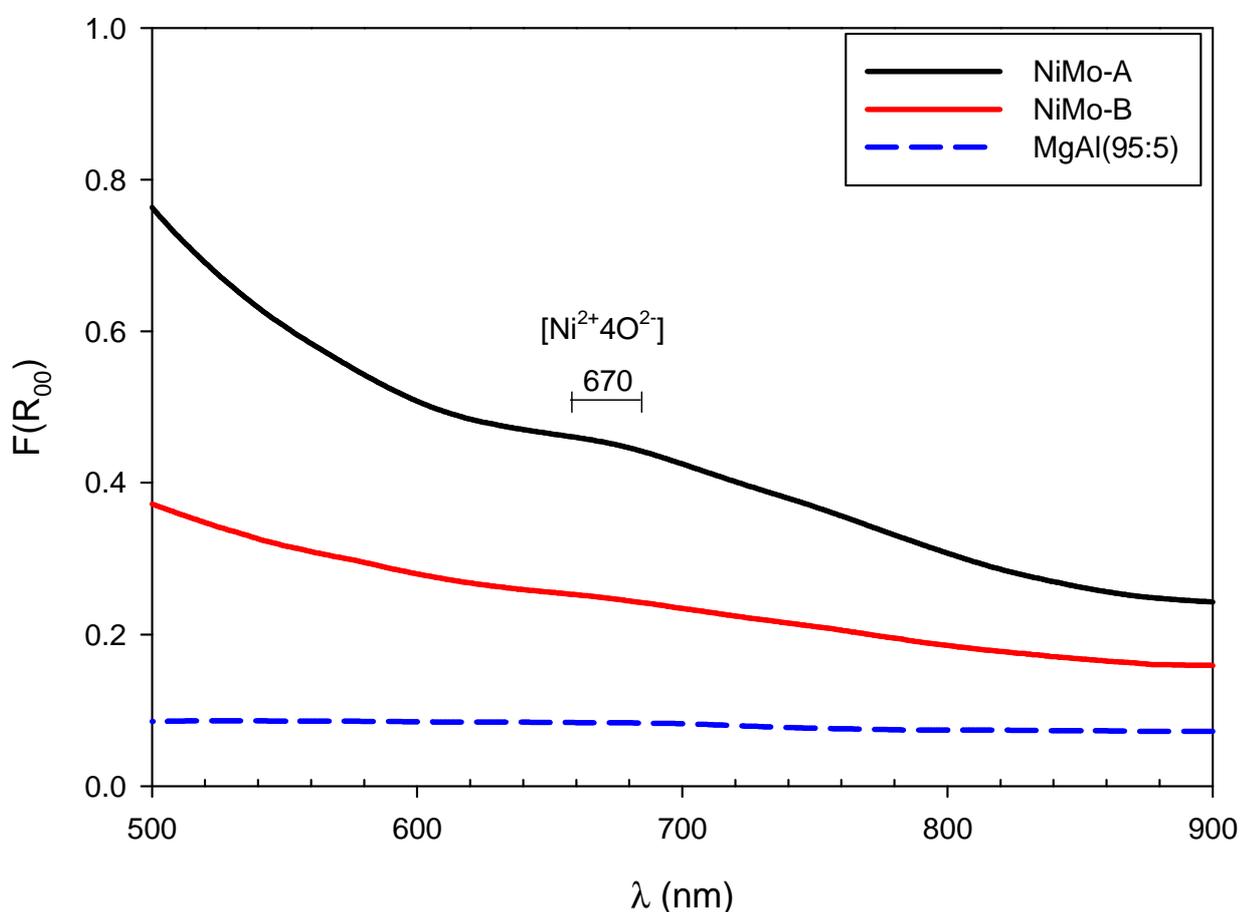


Figura 3.16.- Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgAl(95:5) y de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5) impregnados a pH= 9, calcinados a 550 °C.

3.5 Espectroscopía Raman

3.5.1 Espectroscopía Raman de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, secados a 120°C

Los resultados de la espectroscopia Raman dependen de la simetría y del tipo de enlace que exista entre el complejo del óxido con el metal, por lo que pueden proporcionarnos varios detalles de la estructura molecular en los soportes de óxidos mixtos. Esto se debe a la baja intensidad relativa de las bandas presentadas en los soportes de óxidos mixtos tales como: SiO_2 , Al_2O_3 y MgO [6]. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se hizo uso de la técnica de Raman para conocer y discutir la estructura de los soportes de los óxidos mixtos de $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Para la figura 3.17, se muestra el espectro de Raman para el catalizador NiMo soportado en MgAl(95:5)-A, se observan bandas a 212, 235, 315 y 915 cm^{-1} se le asignan a la especie MoO_4^{2-} , la banda de esta especie en 915 cm^{-1} es atribuida al movimiento de vibración simétrico y asimétrico del enlace terminal $\text{Mo}=\text{O}$. Las bandas en 335 y 935 cm^{-1} son asignadas a la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, y la banda en 1040 cm^{-1} es la banda característica de los iones nitrato (NO_3^{2-}).

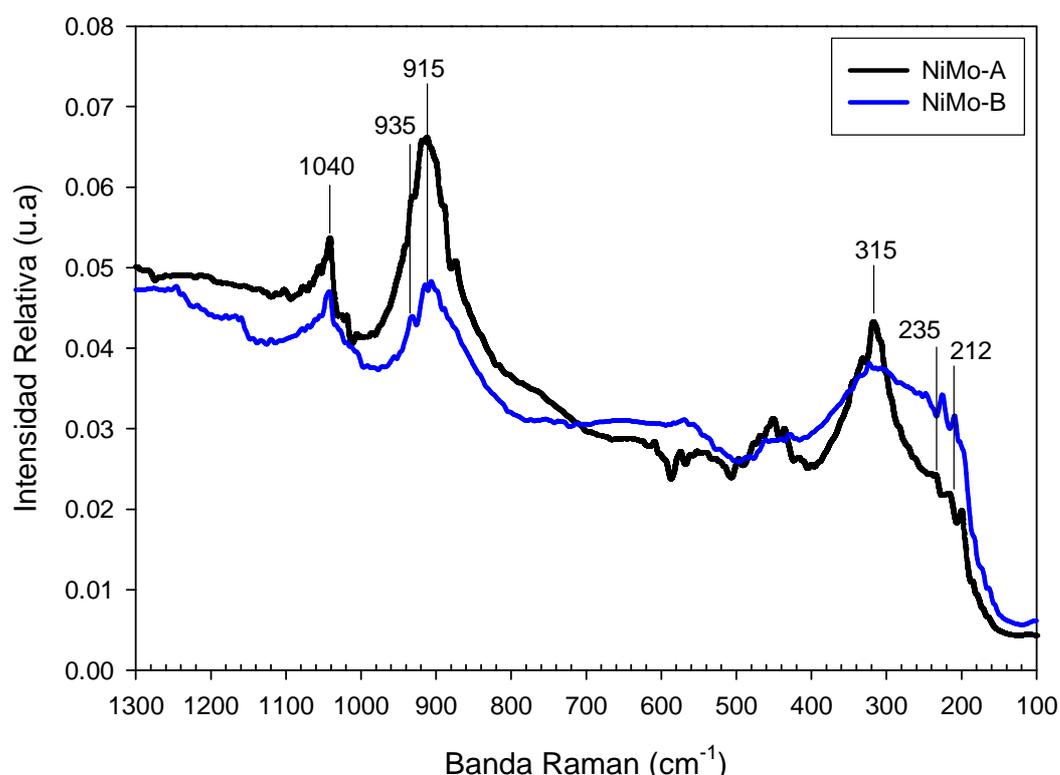


Figura 3.17.- Espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B secados a 120°C

3.5.2 Espectroscopía Raman de catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B, calcinados a 550°C

En la figura 3.18, se muestran los espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5), impregnados a pH=9 y calcinados a 550°C. No se observaron bandas, esto es probablemente debido a una reestructuración del soporte durante el proceso de calcinación.

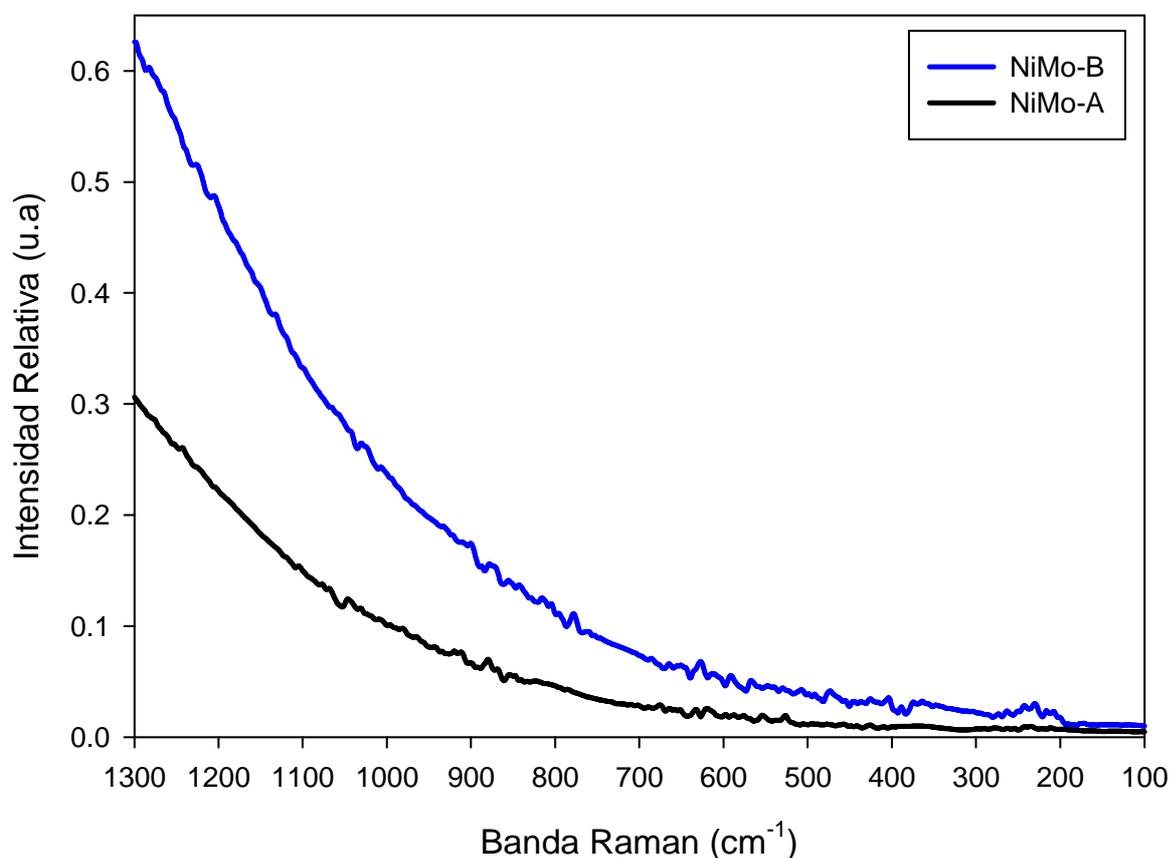


Figura 3.18.- Espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en MgAl(95:5)-A y MgAl(95:5)-B Calcinados a 550°C

3.6 Discusión y conclusiones

De acuerdo a la simulación del proceso con el software ASPENPLUS® y a fin de evaluar el papel que juegan los solventes, varios alcanos fueron seleccionados. Cuando se usa al n-heptano como solvente, los reactivos se encuentran totalmente en fase gaseosa. El n-dodecano y n-hexadecano fueron seleccionados por ser cargas representativas de fracciones ligeras e intermedias, las cuales presentan una mayor cantidad de reactivos presentes en fase líquida. De igual manera, cuando se empleó a la quinolina en la simulación, se encontró que al utilizar al n-heptano estaba en fase gaseosa, en contraste con el n-hexadecano en fase líquida. Hay que hacer mención que la simulación se llevó a cabo a $T=300^{\circ}\text{C}$ y $P=30$ bars. Es por ello, que en ésta investigación se escogieron como solventes principales al n-heptano como representativo de la fase gaseosa y al n-hexadecano representativo de la fase líquida.

La caracterización de los soportes MgAl(95-5)-A y MgAl(95-5)-B mediante fisisorción de nitrógeno, se percató que el método de preparación de los mismos, afecta notablemente a las propiedades morfológicas de los sólidos. El soporte que tuvo mayor área superficial fue el MgAl(95-5)-B, el cual se va a utilizar para la evaluación de las reacciones de HDS de DBT.

En la caracterización mediante potencial- ζ , se observaron valores de pH neto superficial alrededor de 6.6 y 7.6, siendo éstos valores diferentes al $\text{pH}=12$ reportado para el MgO, por lo que manifiesta una modificación de las cargas superficiales del MgO por la presencia de la alúmina.

La caracterización del catalizador NiMo/MgO- Al_2O_3 mediante raman y espectroscopía de reflectancia difusa, permitió conocer las especies de Ni y Mo y su simetría. Esto ayudará a conocer si el catalizador puede ser activo o no. Una vez estudiadas las especies de Ni y Mo presentes en el catalizador, se decidió trabajar con el catalizador NiMo soportado en MgAl(95-5)-B seco a 120°C , ya que los catalizadores calcinados no presentaban bandas y por consiguiente se correría el riesgo de que no fuera activo.

3.7 Bibliografía

- [1] P.W. Atkins. "Fisicoquímica" 3ª edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, p.647.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998, 207.
- [3] J. M. M. Llorente, V. Rives, P. Malet, F.J. Gil-Llambias, *J. of Catalysis* 135 (1992), 1-12
- [4] R. J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and applications" Editors R. H. Ottewill, R. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press, London, 1981.
- [5] J. Ramirez, , L. Ruiz, , L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse. *Appl. Catal. A.General* 93 (1993), 163.
- [6] S. Cheng, M. Leuges, S. Bare, *The J. Phys. Chemistry*, 96 (1992), 25.

CAPÍTULO IV
Evaluación catalítica

Capítulo IV

4. Evaluación catalítica

En éste capítulo, se discutirán los resultados obtenidos de la evaluación catalítica del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ y del catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃, secos a 120°C a partir de una reacción modelo de HDS de DBT estando en presencia y en ausencia del compuesto inhibidor (Q), de igual manera, se estudiará el efecto del cambio del solvente en la reacción de HDS de DBT.

De acuerdo con el principio de Sabatier “existe una óptima interacción reactivo-catalizador, por la cual la velocidad de reacción es máxima”. La interacción no será débil para que no ocurra la formación del complejo superficial y no será muy fuerte para que no permita la desorción de los productos de reacción. Así, un catalizador aumenta la velocidad de aproximación a una posición de equilibrio la cual es química y termodinámicamente posible en su ausencia ^[1]. Por lo tanto al considerar que la reacción general es de primer grado se calculará la velocidad de reacción con respecto al consumo de dibenzotiofeno, la figura 4.1, muestra la reacción general de la HDS de DBT.

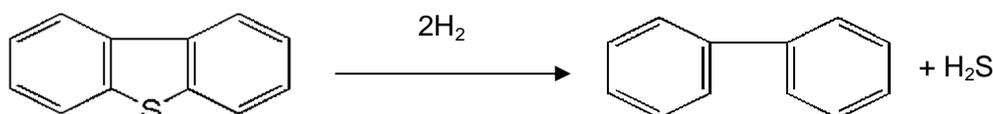


Figura 4.1.- Reacción general de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT) ^[2].

Como se mencionó en el capítulo I, la reacción de HDS de DBT sugiere, según las propiedades del catalizador, dos vías de reacción:

- La desulfuración directa que consume poco H₂ y produce principalmente bifenilo
- La hidrogenación en la cual se observa como principales productos dicitclohexilo y ciclohexilfenilo, esta última consume valioso H₂.

4.1. Evaluación catalítica del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃

El catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃, seco a 120°C, fue evaluado en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a T= 300°C y P= 30 bars en presencia y ausencia de quinolina utilizando como solventes a n-heptano y n-hexadecano a diferentes concentraciones de S en DBT (800, 500, 300 ppm).

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo de acero inoxidable con un flujo de H₂ 35 cm³/min y de líquido 0.3 ml/min. Se utilizó 0.05 gr de catalizador, el tiempo de reacción fue de 24 h. La figura 4.2, muestra las conversiones del catalizador con respecto al tiempo, se puede observar que las 8 hrs, la reacción alcanza el equilibrio; después de las 17 hrs, las soluciones de DBT/C7 y DBT/C16 se cambian por las soluciones que contienen quinolina, inhibiendo fuertemente la reacción de HDS de DBT.

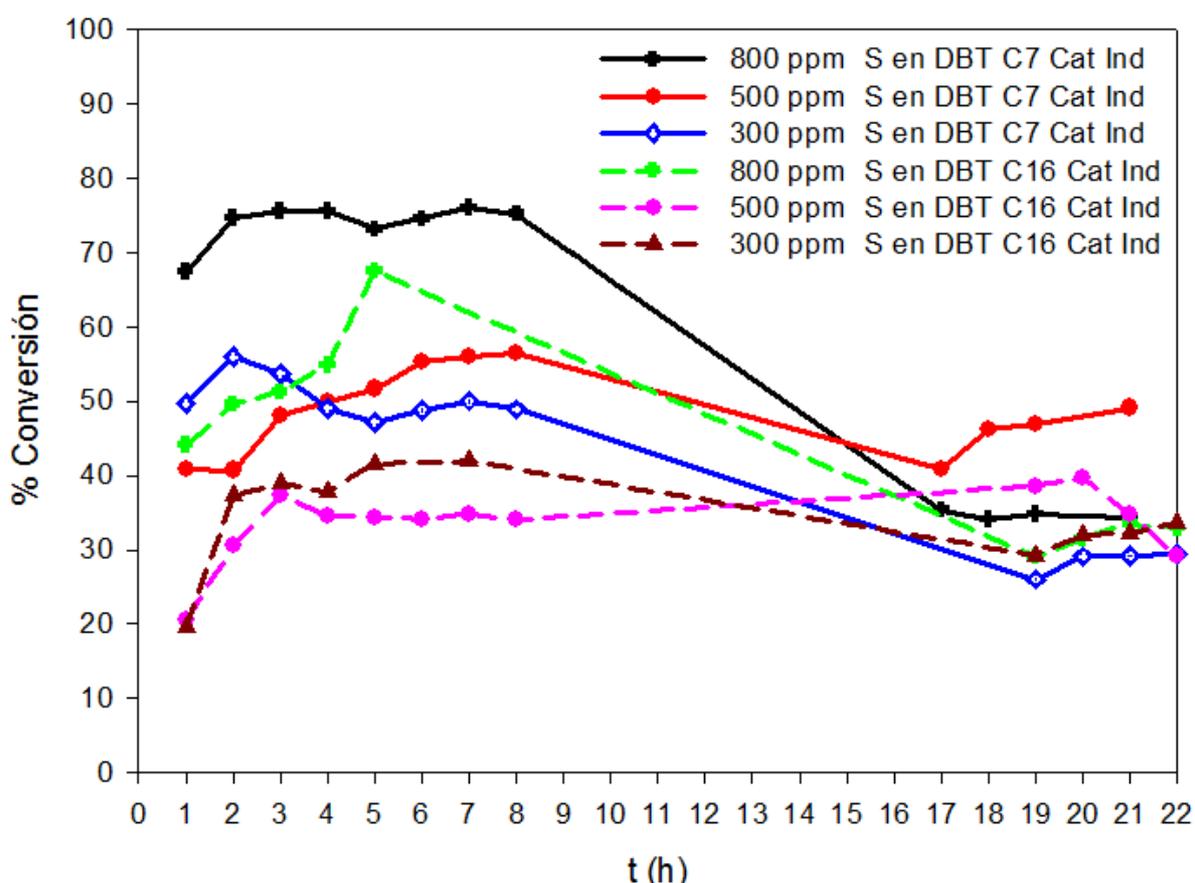


Figura 4.2.-Transformación de dibenzotiofeno en presencia del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃

4.1.1 Selectividad catalítica del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃

La selectividad del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃, seco a 120°C, a una concentración de 800 ppm de S en DBT con solvente n-heptano, se muestra en la figura 4.3. Donde se puede observar un porcentaje mayor de selectividad para el bifenilo, como producto principal de reacción, favoreciendo la ruta de desulfuración directa, como producto minoritario, se presentó el ciclohexilbenceno, la reacción se realizó en ausencia de quinolina.

La reacción de HDS de DBT en presencia de quinolina, se observa que existe una disminución en la selectividad del bifenilo, debido al consumo en exceso de H₂ que se requirió para la transformación de la quinolina. Estos mismos efectos, se aprecian para las demás concentraciones de S en DBT en n-heptano.

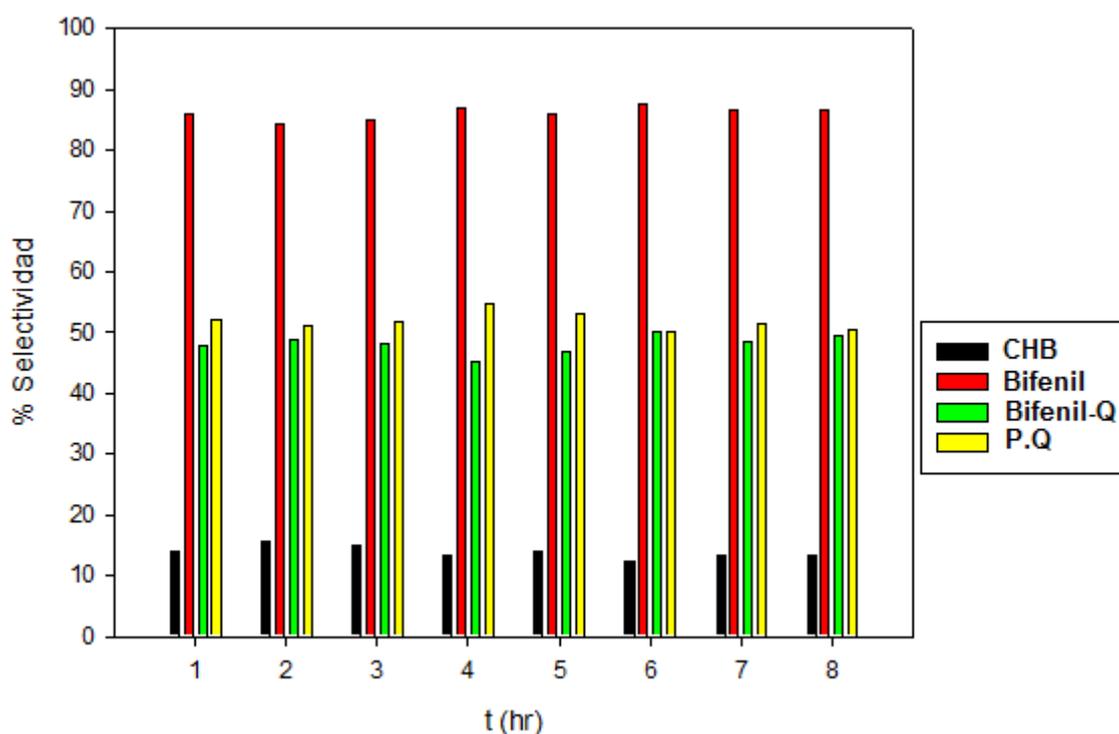


Figura 4.3.- Porcentajes de selectividad del catalizador industrial seco, en ausencia y presencia de quinolina en reacciones de HDS con solvente n-heptano a 800 ppm S en DBT.

Cuando se utilizó al n-hexadecano como solvente en la reacción de HDS de DBT, la selectividad del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃, seco a 120°C, a una concentración de 800 ppm de S en DBT se puede apreciar en la figura 4.4, Donde se observa un porcentaje mayor de selectividad para el bifenilo, como producto principal de reacción, favoreciendo la ruta de desulfuración directa, como producto minoritario, se presentó el ciclohexilbenceno, la reacción se realizó en ausencia de quinolina. Es importante mencionar, que al trabajar con este solvente, se obtuvo mayor porcentaje de bifenilo en comparación con el solvente n-heptano, favoreciendo más la ruta de desulfuración directa.

La reacción de HDS de DBT en presencia de quinolina, se observa que existe una disminución en la selectividad del bifenilo, debido al consumo en exceso de H₂ que se requirió para la transformación de la quinolina. De igual manera, el porcentaje de selectividad del producto de la quinolina (P.Q) fue mayor del 60%, en comparación cuando se utilizó a n-heptano como solvente, alcanzando un porcentaje de selectividad menor del 50% como P.Q. Estos mismos efectos, se aprecian para las demás concentraciones de S en DBT en n-hexadecano.

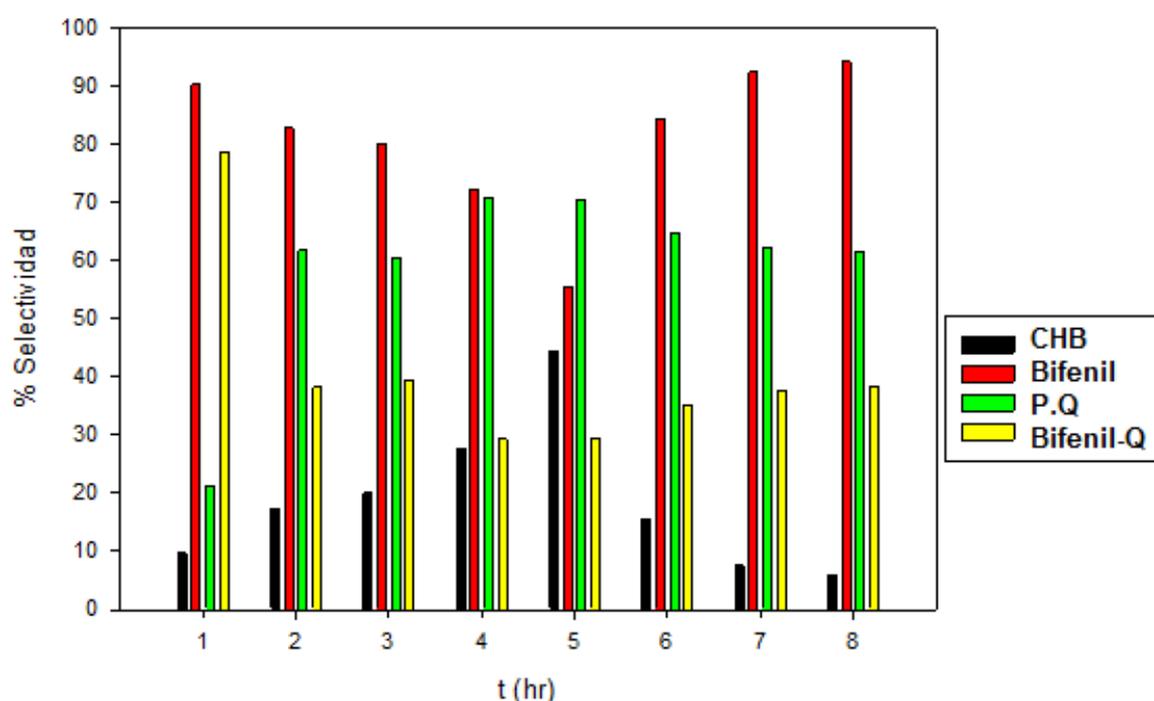


Figura 4.4.- Porcentajes de selectividad del catalizador industrial seco, en ausencia y presencia de quinolina en reacciones de HDS con solvente n-hexadecano a 800 ppm S en DBT.

4.1.2 Velocidad de reacción del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃

La tabla 4.1 y 4.2, muestra los resultados obtenidos de las velocidades de transformación del DBT en la reacción de HDS en ausencia y presencia del compuesto nitrogenado (Q) con el catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ utilizando como solventes al n-heptano y n-hexadecano, al hacer la comparación de las tablas 4.1 y 4.2, se observa que existe pérdida de la actividad debido a al efecto de competición del N₂ y S₂ por los sitios activos del catalizador.

Tabla 4.1.- Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ en ausencia del compuesto nitrogenado (Q).

n-heptano		n-hexadecano	
ppm S en DBT	r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	PPM S en DBT	r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)
800	96	800	99
500	45	500	42
300	31	300	28

Tabla 4.2.- Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ en presencia del compuesto nitrogenado (Q).

n-heptano			n-hexadecano			
ppm S en DBT	-r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	Coefficiente de inhibición Θ_T	ppm N en quinolina	ppm S en DBT	r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	Coefficiente de inhibición Θ_T
800	68	0.29	260	800	69	0.30
500	37	0.17	160	500	35	0.16
300	17	0.45	100	300	15	0.46

4.2.- Evaluación catalítica del catalizador NiMo soportado en MgAl(95:5)-B

El catalizador NiMo soportado en óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ con 95 % mol de MgO y 5 % mol de Al₂O₃, seco a 120°C, fue evaluado en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a T= 300°C y P= 30 bars en presencia y ausencia de quinolina utilizando como solvente a n-heptano a diferentes concentraciones de S en DBT (800, 500, 300 ppm).

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de flujo continuo de acero inoxidable con un flujo de H₂ 35 cm³/min y de líquido 0.3 ml/min. Se utilizó 0.05 gr de catalizador, el tiempo de reacción fue de 24 h, La figura 4.5, muestra las conversiones del catalizador con respecto al tiempo, en donde se aprecia el efecto inhibitor del compuesto nitrogenado (Q).

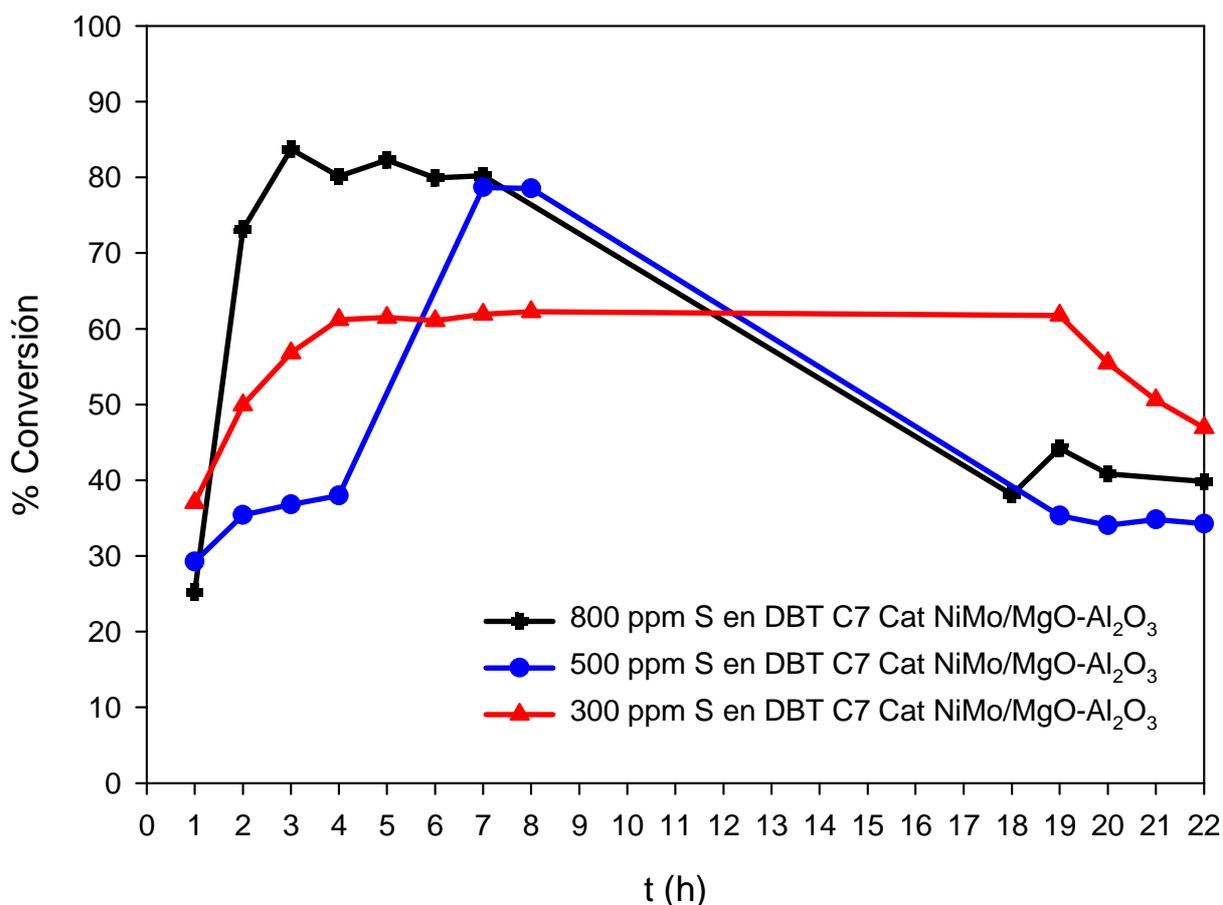


Figura 4.5.- Transformación de dibenzotiofeno en presencia del catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃

4.2.1 Velocidad de reacción y selectividad del catalizador NiMo soportado en MgAl(95:5)-B

La tabla 4.3, muestra los resultados obtenidos de las velocidades de transformación del DBT en la reacción de HDS en ausencia del compuesto nitrogenado (Q) con el catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ utilizando como solvente al n-heptano, se puede observar, que la vía de reacción por desulfuración directa es favorecida para este catalizador.

Tabla 4.3.- Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ en ausencia del compuesto nitrogenado (Q).

n-heptano			
ppm S en DBT	-r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	% Selectividad	
		Bifenil	CHB
800	140	98.5	1.5
500	84	96.5	3.5
300	40	99.0	1.0

La tabla 4.4, muestra los resultados obtenidos de las velocidades de transformación del DBT en la reacción de HDS en presencia del compuesto nitrogenado (Q) con el catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ utilizando como solvente al n-heptano.

Comparando con la tabla 4.3, se ve claramente el efecto de inhibición del compuesto nitrogenado (Q) debido a la competición del S y N por los sitios activos del catalizador.

Tabla 4.4.- Velocidades de reacción después de 8 h del catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ en presencia del compuesto nitrogenado (Q).

n-heptano					
PPM S en DBT	PPM N en quinolina	-r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	Coeficiente de inhibición Θ_T	% Selectividad	
				Bifenil	P.Q
800	260	68	0.51	50.6	49.4
500	160	32	0.62	72.5	27.5
300	100	27	0.32	67.4	32.6

4.3 Discusión y conclusiones

En las reacciones de HDS de DBT con el catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ (sección 4.1), cuando se utilizó al n-heptano y n-hexadecano como solventes, se aprecia una disminución de la velocidad de reacción (menores del 5%), debido a que existe una competición del solvente y los reactantes por los sitios activos sobre la superficie del catalizador, el efecto de competición es más severo cuando el peso molecular del solvente se incrementa, coincidiendo con Guevara y col. ^[3], quienes a partir de reacciones con diferentes solventes, encontraron una relación entre el peso molecular y la actividad. No obstante, las selectividades variaron de manera significativa para cada solvente, lo cual sugiere que el hidrógeno disponible en la fase líquida podría afectar las rutas de reacción. Por lo tanto, se sugiere que la adsorción del DBT es mayor cuando se encuentra en fase gaseosa, utilizando al n-heptano como solvente.

Abordando el efecto de inhibición (sección 4.1 y 4.2) del compuesto nitrogenado (quinolina) en las reacciones de HDS de DBT, existe de igual manera una pérdida de actividad, en algunos casos mayores del 50% con respecto a los experimentos sin quinolina, esto concuerda con algunas investigaciones referentes a los fenómenos de inhibición ^[4,5,6,7]. Ha sido reportado que la adsorción del compuesto nitrogenado, ocurre por la interacción del grupo nitrogenado básico con sitios ácidos sobre la superficie del catalizador, indicando que éstos

compuestos compiten con el S por los mismos sitios activos durante la reacción, siendo la quinolina la que es adsorbida preferentemente por el catalizador.

El catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃, presenta mayor actividad en ausencia de quinolina en comparación del catalizador industrial cuando se utilizó al n-heptano como solvente, indicando que el uso de óxidos mixtos básicos como soportes ayuda a que exista un aumento en la interacción entre las especies oxidadas de molibdeno MoO₃ en el precursor y las especies sulfuradas MoS₂, que poseen acidez de Lewis.

4.4 Bibliografía

- [1] P. Sabatier "Catalysis in Organic Chemistry", Ed. The Library Press, 1923.
- [2] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massot "Hidrotreating Catalysis science and technology", Ed. Springer, 1996, p.112.
- [3] A. Guevara, R. Bacaud and M. Vrinat, Appl. Catal. A. Gen. 253 (2003) 515-526.
- [4] M. Egorova, R. Prins, J of Catal., 225 (2004) 417-427.
- [5] C. kwak, J.J. Lee, J.S.ang Bae, S.H. Moon, Appl. Catal. B Env. 35 (2001), 59-68.
- [6] M. Egorova, R. Prins. J.Catal. 224, (2004), 278-287.
- [7] K. Heeyeon, L.J. Jung, H.K. Jae, H.M. Sang, Appl. Catal B Env.(2004) 17-24.

CAPÍTULO V
Conclusiones y perspectivas

CAPÍTULO V

5.1 Conclusiones generales

En esta investigación se evaluó la influencia de la quinolina y los solventes sobre la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con un catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ y un catalizador de NiMo/MgO-Al₂O₃. De este trabajo, podemos mencionar las siguientes conclusiones:

- El software ASPENPLUS®, ayudó a conocer las fases de los solventes que se utilizaron en las reacciones de HDS de DBT, encontrando que el n-heptano está en fase gaseosa y el n-hexadecano en fase líquida a condiciones de T=300°C y P=30 bars.
- El método de preparación de los soportes influye en las propiedades texturales del mismo.
- La actividad del catalizador industrial se atribuye a su elevada área superficial, por lo que la actividad de los catalizadores presentados en esta tesis puede mejorarse al elevar el área superficial de los soportes empleados.
- El soporte MgAl(95:5)-B, presentó mayor área superficial, teniendo así mejores propiedades catalíticas que podrían ayudar a tener mejor rendimiento en las reacciones de HDS de DBT.
- Los catalizadores calcinados a 550°C no presentaron bandas raman, por lo que se descartó para la actividad catalítica.
- El uso de diferentes solventes en las reacciones de HDS, influye en la actividad de los catalizadores.
- Los catalizadores fueron favorecidos por la vía de reacción de desulfuración directa, teniendo como producto principal al bifenilo en las reacciones de HDS de DBT.

- La quinolina inhibió fuertemente las reacciones de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a partir de concentraciones de 100 ppm de N_2 , que fue la concentración mínima que se utilizó en ésta investigación.
- La ruta de hidrogenación (HID) en la reacciones de HDS se ve más afectada que la ruta de desulfuración directa (DDS), debido a la presencia del compuesto nitrogenado.
- Las reacciones de competición de HDS y HDN (quinolina) mostraron un efecto inhibitorio por parte del compuesto nitrogenado. Este efecto parece ser mayor con n-heptano, sin embargo, el factor de inhibición mostró que es similar con n-hexadecano. Por lo que el solvente no afecta la inhibición ocasionada por los compuestos nitrogenados.
- El catalizador NiMo/MgO- Al_2O_3 , no cumplió con las expectativas esperadas de reducir el efecto de inhibición causado por la quinolina en las reacciones de HDS.

5.2 Perspectivas

- Estudiar catalizadores soportados a base de óxidos mixtos ya sea de carácter básico o ácido.
- Llevar a cabo un estudio más profundo de las características estructurales de los catalizadores.
- Estudiar los efectos de inhibición con diferentes compuestos nitrogenados básicos para comparar el orden la actividad.
- Llevar a cabo la evaluación catalítica con cargas reales de diesel y gasolina.

Anexos

Anexo I

Datos de la simulación en ASPENPLUS® en el proceso HDS de DBT

Tabla I.1.- Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT en la entrada y salida del reactor utilizando a n-heptano.

n-heptano	Entrada		Reactor		Salida	
	$F_i^L x_j^i$	$F_i^G y_j^i$	$F_0^L x_j^0$	$F_0^G y_j^0$	$F_f^L x_j^f$	$F_f^G y_j^f$
F. (Kmol/h)						
T (K) ; P (bar)	298 ; 1	298 ; 1	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30
800ppm						
Dibenzotiofeno	3.0121e-07	0	0	3.0121e-07	0	1.2049e-07
Bifenilo	0	0	0	0	0	1.8073e-07
Heptano	0.00012048	0	0	0.00012048	0	0.00012048
H ₂	0	8.872e-05	0	8.872e-05	0	8.8359e-05
H ₂ S	0	0	0	0	0	1.8073e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	0	0.00030089	0	0.00030056
500ppm						
Dibenzotiofeno	1.8842e-07	0	0	1.8842e-07	0	7.5368e-08
Bifenilo	0	0	0	0	0	1.1305e-07
Heptano	0.00012059	0	0	0.00012059	0	0.00012059
H ₂	0	8.872e-05	0	8.872e-05	0	8.8494e-05
H ₂ S	0	0	0	0	0	1.1305e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	0	0.00030095	0	0.00030074
300ppm						
Dibenzotiofeno	1.1305e-07	0	0	1.1305e-07	0	4.522e-08
Bifenilo	0	0	0	0	0	6.783e-08
Heptano	0.00012066	0	0	0.00012066	0	0.00012066
H ₂	0	8.872e-05	0	8.872e-05	0	8.8584e-05
H ₂ S	0	0	0	0	0	6.783e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	0	0.00030100	0	0.00030087

Tabla I.2.- Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT en la entrada y salida del reactor utilizando a n-dodecano.

n-dodecano	Entrada		Reactor		Salida	
	$F_i^L x_j^i$	$F_i^G y_j^i$	$F_0^L x_j^0$	$F_0^G y_j^0$	$F_f^L x_j^f$	$F_f^G y_j^f$
F . (Kmol/h)						
T (K) ; P (bar)	298 ; 1	298 ; 1	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30
800ppm						
Dibenzotiofeno	2.9759e-07		2.4254e-07	5.505e-08	9.7944e-08	2.1092e-08
Bifenilo	0	0	0	0	1.2229e-07	5.6261e-08
Dodecano	7.0021e-05	0	4.2978e-05	2.7044e-05	4.3406e-05	2.6615e-05
H ₂	0	8.872e-05	3.492e-06	8.5228e-05	3.5276e-06	8.4835e-05
H ₂ S	0	0	0	0	1.6329e-08	1.6222e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	1.6225e-05	0.00017171	1.6399e-05	0.00017122
500ppm						
Dibenzotiofeno	1.8616e-07	0	1.5153e-07	3.4632e-08	1.3261e-08	6.1203e-08
Bifenilo	0	0	0	0	3.5322e-08	7.6375e-08
Dodecano	7.009e-05	0	4.2949e-05	2.7141e-05	2.6711e-05	4.3379e-05
H ₂	0	8.872e-05	3.492e-06	8.5228e-05	8.4969e-05	3.5275e-06
H ₂ S	0	0	0	0	1.0151e-07	1.0191e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	1.6207e-05	0.00017179	0.00017143	1.6377e-05
300ppm						
Dibenzotiofeno	1.1178e-07	0	9.0905e-08	2.0873e-08	3.6722e-08	7.9896e-09
Bifenilo	0	0	0	0	4.5807e-08	2.126e-08
Dodecano	7.0136e-05	0	4.293e-05	2.7206e-05	4.3361e-05	2.6775e-05
H ₂	0	8.872e-05	3.492e-06	8.5228e-05	3.5274e-06	8.5059e-05
H ₂ S	0	0	0	0	6.1093e-09	6.0958e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	1.6195e-05	0.00017185	1.6362e-05	0.00017156

Tabla I.3.- Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT en la entrada y salida del reactor utilizando n-hexadecano.

n-hexadecano	Entrada		Reactor		Salida	
	$F_i^L x_j^i$	$F_i^G y_j^i$	$F_0^L x_j^0$	$F_0^G y_j^0$	$F_f^L x_j^f$	$F_f^G y_j^f$
F . (Kmol/h)						
T (K) ; P (bar)	298 ; 1	298 ; 1	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30
800ppm						
Dibenzotiofeno	2.8285e-07	0	2.5162e-07	3.1235e-08	1.0166e-07	1.1484e-08
Bifenilo	0	0	0	0	1.3431e-07	3.5396e-08
Hexadecano	5.0063e-05	0	4.4548e-05	5.5148e-06	4.5e-05	5.0634e-06
H ₂	0	8.872e-05	3.7841e-06	8.4936e-05	3.8198e-06	8.4561e-05
H ₂ S	0	0	0	0	1.8355e-08	1.5136e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	2.0587e-05	0.00014416	2.08e-05	0.00014367
500ppm						
Dibenzotiofeno	1.7695e-07	0	1.5737e-07	1.9587e-08	6.358e-08	7.2014e-09
Bifenilo	0	0	0	0	8.3989e-08	2.2184e-08
Hexadecano	5.0111e-05	0	4.4585e-05	5.5263e-06	4.5036e-05	5.0751e-06
H ₂	0	8.872e-05	3.7854e-06	8.4935e-05	3.8221e-06	8.4686e-05
H ₂ S	0	0	0	0	1.147e-08	9.4703e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	2.0586e-05	0.00014416	2.0798e-05	0.00014377
300ppm						
Dibenzotiofeno	1.0624e-07	0	9.4459e-08	1.1778e-08	3.8164e-08	4.3303e-09
Bifenilo	0	0	0	0	5.0408e-08	1.3334e-08
Hexadecano	5.0143e-05	0	4.4609e-05	5.534e-06	4.506e-05	5.0829e-06
H ₂	0	8.872e-05	3.7863e-06	8.4934e-05	3.8236e-06	8.4769e-05
H ₂ S	0	0	0	0	6.8808e-09	5.6861e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	2.0586e-05	0.00014416	2.0796e-05	0.00014384

Donde F_i^L = flujo de líquido, F_i^G = flujo de gas, x_j^i = fracción parcial del líquido

y_j^i = fracción parcial del gas

Anexo II

Datos de la simulación en ASPENPLUS® en el proceso HDS de DBT con quinolina

Tabla II.1.- Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT/Q en la entrada y salida del reactor utilizando n-heptano.

n-heptano	Entrada		Reactor		Salida	
	$F_i^L x_j^i$	$F_i^G y_j^i$	$F_0^L x_j^0$	$F_0^G y_j^0$	$F_f^L x_j^f$	$F_f^G y_j^f$
F. (Kmol/h)						
T (K) ; P (bar)	298 ; 1	298 ; 1	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30
800ppm						
Dibenzotiofeno	3.0098e-07	0	0	3.0098e-07	0	1.2039e-07
Bifenilo	0	0	0	0	0	1.8059e-07
Quinolina	1.2893e-07	0	0	0	0	1.2893e-07
Heptano	0.00012039	0	0	0.00012039	0	0.00012039
H ₂	0	8.872e-05	0	8.872e-05	0	8.8359e-05
H ₂ S	0	0	0	0	0	1.8059e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	0	0.00030090	0	0.00030057
500ppm						
Dibenzotiofeno	1.8834e-07	0	0	1.8834e-07	0	7.5336e-08
Bifenilo	0	0	0	0	0	1.13e-07
Quinolina	8.0679e-08	0	0	8.0679e-08	0	8.0679e-08
Heptano	0.00012053	0	0	0.00012053	0	0.00012053
H ₂	0	8.872e-05	0	8.872e-05	0	8.8494e-05
H ₂ S	0	0	0	0	0	1.13e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	0	0.00030096	0	0.00030075
300ppm						
Dibenzotiofeno	1.1313e-07	0	0	1.1313e-07	0	4.525e-08
Bifenilo	0	0	0	0	0	6.7875e-08
Quinolina	2.4277e-10	0	0	2.4277e-10	0	2.4277e-10
Heptano	0.00012066	0	0	0.00012066	0	0.00012066
H ₂	0	8.872e-05	0	8.872e-05	0	8.8584e-05
H ₂ S	0	0	0	0	0	6.7875e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	0	0.00030100	0	0.00030087

Tabla II.2.- Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT/Q en la entrada y salida del reactor utilizando n-dodecano.

n-dodecano	Entrada		Reactor		Salida	
	$F_i^L x_j^i$	$F_i^G y_j^i$	$F_0^L x_j^0$	$F_0^G y_j^0$	$F_f^L x_j^f$	$F_f^G y_j^f$
F. (Kmol/h)						
T (K) ; P (bar)	298 ; 1	298 ; 1	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30
800ppm						
Dibenzotiofeno	2.9794e-07	0	2.4294e-07	5.5e-08	9.8106e-08	2.107e-08
Bifenilo	0	0	0	0	1.2252e-07	5.6245e-08
Quinolina	1.2763e-07	0	7.3528e-08	5.4102e-08	7.4232e-08	5.3398e-08
Dodecano	6.9964e-05	0	4.2966e-05	2.6998e-05	4.3394e-05	2.657e-05
H ₂	0	8.872e-05	3.492e-06	8.5228e-05	3.5276e-06	8.4835e-05
H ₂ S	0	0	0	0	1.6357e-08	1.6241e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	1.6231e-05	0.00017172	1.6405e-05	0.00017123
500ppm						
Dibenzotiofeno	1.8645e-07	0	1.5181e-07	3.4641e-08	6.1317e-08	1.3264e-08
Bifenilo	0	0	0	0	7.6527e-08	3.5345e-08
Quinolina	7.9872e-08	0	4.5893e-08	3.3979e-08	4.6341e-08	3.3531e-08
Dodecano	7.0054e-05	0	4.2942e-05	2.7112e-05	4.3372e-05	2.6682e-05
H ₂	0	8.872e-05	3.492e-06	8.5228e-05	3.5275e-06	8.4969e-05
H ₂ S	0	0	0	0	1.021e-08	1.0166e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	1.6211e-05	0.00017180	1.6381e-05	0.00017143
300ppm						
Dibenzotiofeno	1.1198e-07	0	9.1085e-08	2.0891e-08	3.6795e-08	7.9959e-09
Bifenilo	0	0	0	0	4.5902e-08	2.1284e-08
Quinolina	5.6447e-08	0	3.2378e-08	2.4069e-08	3.2698e-08	2.3749e-08
Dodecano	7.011e-05	0	4.2925e-05	2.7186e-05	4.3356e-05	2.6754e-05
H ₂	0	8.872e-05	3.492e-06	8.5228e-05	3.5274e-06	8.5058e-05
H ₂ S	0	0	0	0	6.1216e-09	6.1064e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	1.6198e-05	0.00017185	1.6365e-05	0.00017157

Tabla II.3.- Datos de los reactivos y productos que intervienen en la HDS de DBT/Q en la entrada y salida del reactor utilizando n-hexadecano.

n-hexadecano	Entrada		Reactor		Salida	
	$F_i^L x_j^i$	$F_i^G y_j^i$	$F_0^L x_j^0$	$F_0^G y_j^0$	$F_f^L x_j^f$	$F_f^G y_j^f$
F . (Kmol/h)						
T (K) ; P (bar)	298 ; 1	298 ; 1	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30	573 ; 30
800ppm						
Dibenzotiofeno	2.3962e-07	0	2.1316e-07	2.6465e-08	8.6119e-08	9.7292e-09
Bifenilo	0	0	0	0	1.1378e-07	2.999e-08
Quinolina	1.2125e-07	0	8.3502e-08	3.7751e-08	8.4352e-08	3.69e-08
Hexadecano	5.0042e-05	0	4.4528e-05	5.5143e-06	4.4979e-05	5.0633e-06
H ₂	0	0	3.7847e-06	8.4935e-05	3.8208e-06	8.4612e-05
H ₂ S	0	0	0	0	1.5546e-08	1.2823e-07
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	2.0586e-05	0.00014420	2.0798e-05	0.00014376
500ppm						
Dibenzotiofeno	1.7722e-07	0	1.5761e-07	1.9606e-08	6.3679e-08	7.208e-09
Bifenilo	0	0	0	0	8.4122e-08	2.2208e-08
Quinolina	7.5914e-08	0	5.2254e-08	2.366e-08	5.2785e-08	2.3129e-08
Hexadecano	5.0085e-05	0	4.4562e-05	5.523e-06	4.5013e-05	5.072e-06
H ₂	0	8.872e-05	3.7855e-06	8.4935e-05	3.8221e-06	8.4685e-05
H ₂ S	0	0	0	0	1.1489e-08	9.4842e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	2.0586e-05	0.00014419	2.0797e-05	0.00014380
300ppm						
Dibenzotiofeno	1.0642e-07	0	9.4625e-08	1.1794e-08	3.8231e-08	4.3363e-09
Bifenilo	0	0	0	0	5.0498e-08	1.3354e-08
Quinolina	4.5587e-08	0	3.1363e-08	1.4224e-08	3.1681e-08	1.3906e-08
Hexadecano	5.0128e-05	0	4.4596e-05	5.532e-06	4.5047e-05	5.0811e-06
H ₂	0	8.872e-05	3.7863e-06	8.4934e-05	3.8236e-06	8.4769e-05
H ₂ S	0	0	0	0	6.8933e-09	5.6958e-08
Q (m ³ /h)	1.8e-05	0.0022	2.0586e-05	0.00014417	2.0796e-05	0.00014386

Donde F_i^L = flujo de líquido, F_i^G = flujo de gas, x_j^i = fracción parcial del líquido

y_j^i = fracción parcial del gas

Anexo III

Cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (concentración del MoO_3 12% m/m)

PM Mo = 95.94 g Mo/mol Mo

PM MoO_3 = 143.85 g MoO_3 /mol MoO_3

PM hep = 1235.86 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

g MoO_3 = gramos de MoO_3

Impregnación con 12% m/m de MoO_3

$$0.12 = \text{gMoO}_3/\text{gMoO}_3 + \text{gsoporte} \quad \text{Ecuación 1}$$

Despejando para obtener los gramos de MoO_3 (g MoO_3) tenemos:

$$\text{gMoO}_3 = 0.12(\text{gMoO}_3) + 0.12(\text{gsoporte}) \quad \text{Ecuación 2}$$

Tomando en cuenta que necesitamos los gramos de Mo sustituimos 2 en 3

$$\text{gMo} = \text{gMoO}_3 (\text{PM Mo} / \text{PM MoO}_3) \quad \text{Ecuación 3}$$

Para encontrar los gramos totales a pesar de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sustituimos 3 en 4.

$$\text{ghep} = \text{gMo} (\text{PM hep} / \text{PM Mo} * 7) \quad \text{Ecuación 4}$$

PM Ni = 58.71 gNi / mol Ni

PM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

gNi = gramos de níquel

nNi = moles de níquel

nMo = moles de molibdeno

Para el níquel tenemos una relación molar de 0.3 tenemos:

$$0.3 = n_{Ni} / n_{Ni} + n_{Mo} \text{ (relación molar)}$$

Ecuación 5

Despejando para obtener los moles de níquel:

$$n_{Ni} = 0.3 (n_{Ni}) + 0.3 (n_{Mo})$$

Ecuación 6

Sustituyendo 5 en 7 para obtener los gramos de níquel

$$g_{Ni} = n_{Ni}(PM_{Ni})$$

Ecuación 7

Finalmente para obtener los gramos de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$$g_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = g_{Ni}(PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} / PM_{Ni})$$

Ecuación 8

Anexo IV

Aspectos cromatográficos

A continuación se muestran los cromatogramas de la HDS de DBT sin quinolina en un tiempo de 480 min.

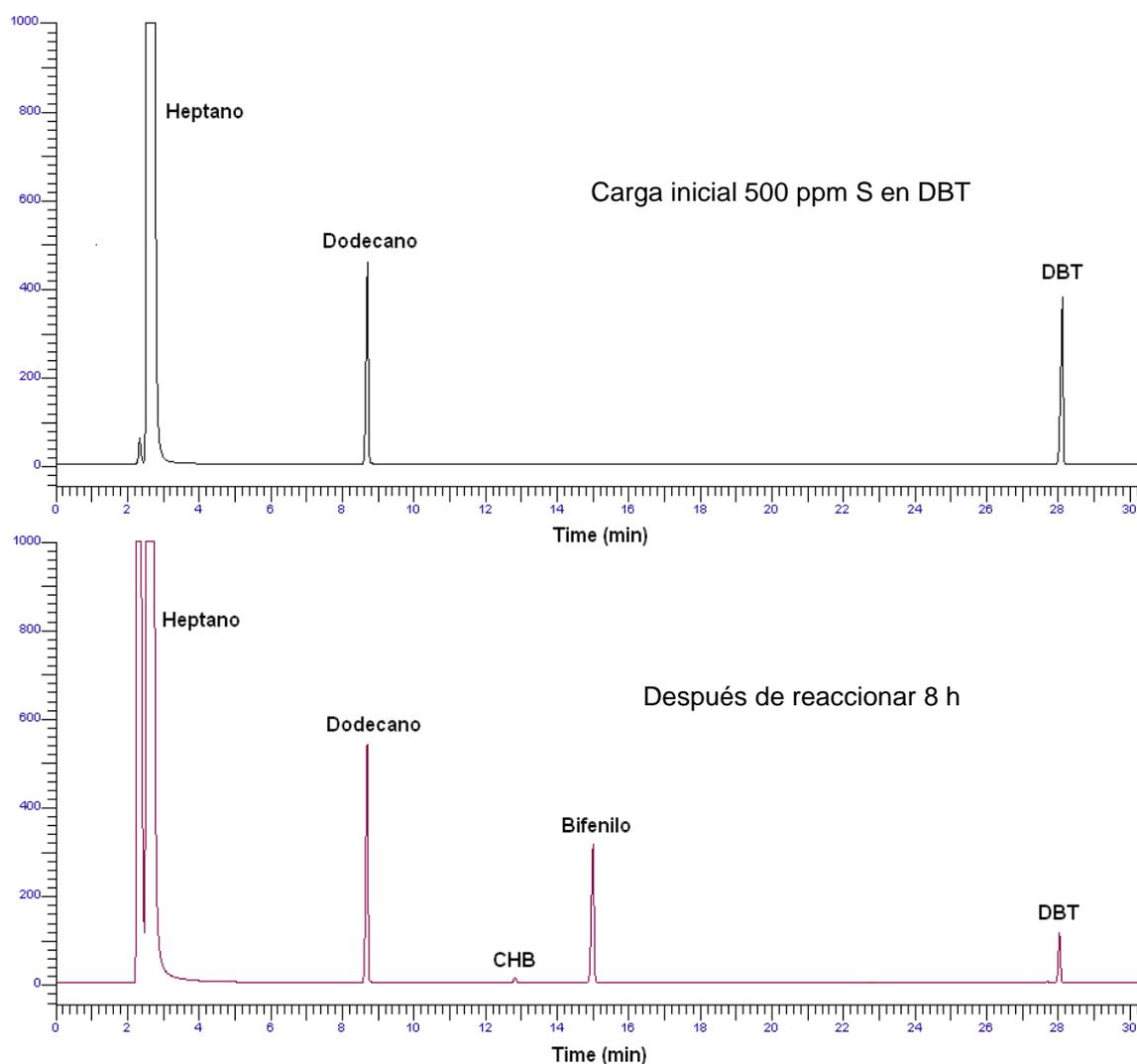


Figura IV.1.- Cromatograma de la reacción de HDS con el catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ a 500 ppm de S en DBT con solvente n-heptano T=300°C y P=30bar

Se muestran los cromatogramas de la reacción de HDS en presencia del compuesto inhibidor (quinolina), a una concentración de 500 ppm de S en DBT en n-heptano.

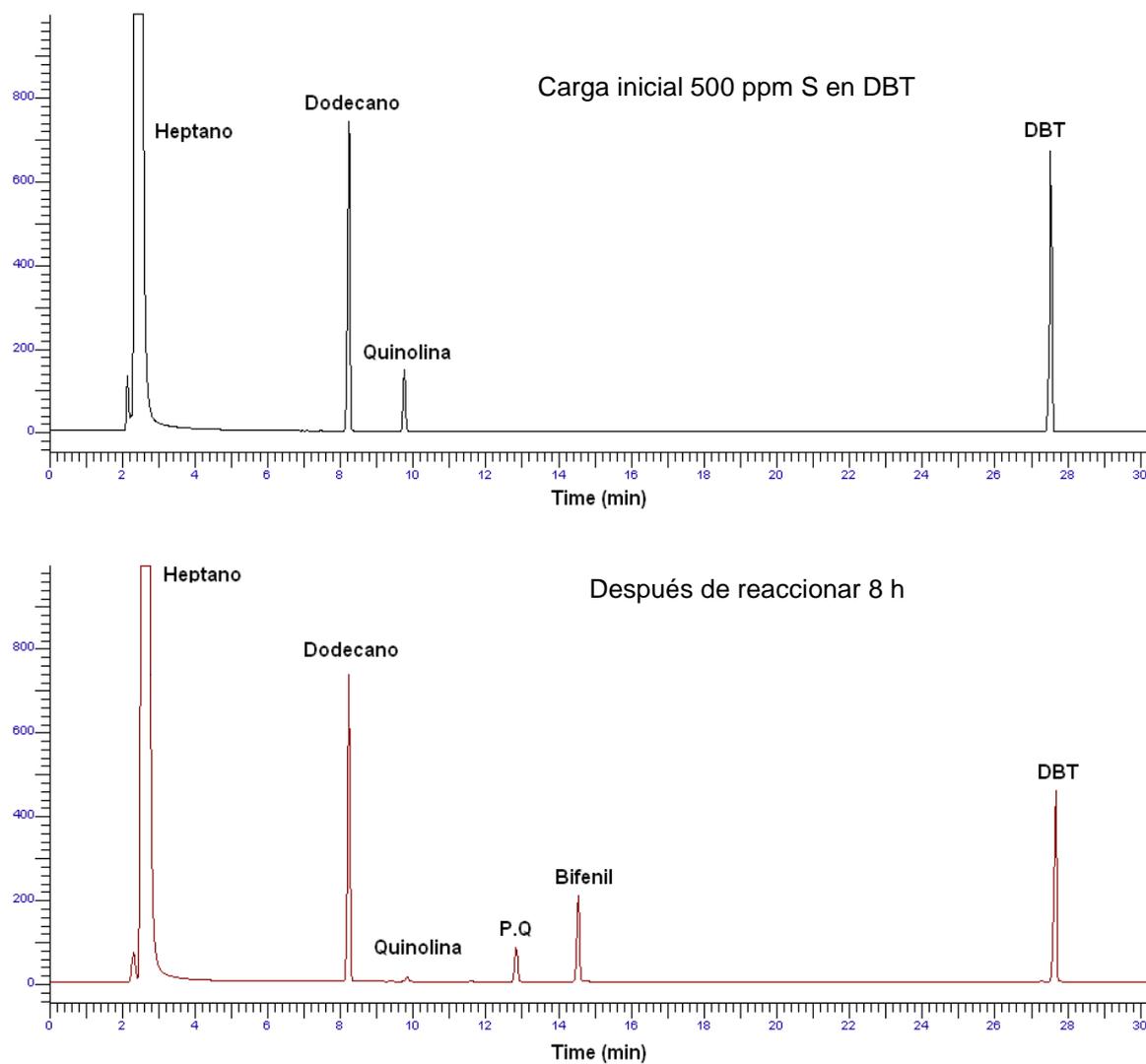


Figura IV.2.- Cromatograma de la reacción de HDS con el catalizador NiMo/MgO-Al₂O₃ a 500 ppm de S en DBT/Q con solvente n-heptano T=300°C y P=30bar