



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Modelamiento cinético del sistema de reacción  
4,6DMDBT-Naftaleno-Carbazol  
utilizando catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERIA  
AREA DE PROCESOS - CATALISIS**

PRESENTA:

**JOSE FELIPE SANCHEZ MINERO**

TUTOR:

**DR. JORGE RAMIREZ SOLIS**



México D. F.

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

**Secretario:** Dr. Rafael Herrera Nájera

**Vocal:** Dr. Héctor Rubén Nares Ochoa

**1er. Suplente:** Dra. Julia Aguilar Pliego

**2do. Suplente:** Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza

El trabajo de tesis fue realizado en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), perteneciente al departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química, en la Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS:

**Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís**

# AGRADECIMIENTOS

A mi esposa **María Guadalupe** y mi hija **Camila**

Porque son los catalizadores de mi vida

A mis padres **María y Salvador**

Por su apoyo incondicional en todo momento de mi vida

A mi hermano **Salvador**

Por ayudarme en todos mis proyectos

A la Familia **León Rangel**

Por su ayuda y compañía en la realización de mis metas

A mi **Familia** y mis **Amigos**

Porque siempre han confiado en mí

# **AGRADECIMIENTOS**

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**

Por abrirme sus puertas y permitir mi desarrollo profesional

Proyecto PAPIIT IN101406

“Hidrodesulfuración profunda de destilados intermedios de petróleo. Catalizadores para minimizar el efecto inhibitor de compuestos nitrogenados”

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**

Por su apoyo económico para la realización de mis metas

Proyecto CONACyT 49479

“Desarrollo de formulaciones catalíticas para minimizar el efecto inhibitor de carbazoles y aromáticos en la hidrodesulfuración profunda de mezclas 4,6-DMDBT-Naftaleno-Carbazol”

Al **Dr. Jorge Ramírez Solís**

Por su confianza y apoyo para la realización de este trabajo

A la **Dra. Aída Gutiérrez**, la **Dra. Perla Castillo**,

el **Dr. Rogelio Cuevas** y el **Dr. Luís Cedeño**

Por sus consejos y paciencia

**A todos mis compañeros de la UNICAT**

## DEFINICIONES

Con el objeto de darle un mayor entendimiento al siguiente trabajo, a continuación se establecen algunas definiciones:

**SAC 0:** término utilizado para referirse al soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura.

**SAC 10:** término utilizado para referirse al soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (10 % en peso de  $\text{SiO}_2$  en el soporte).

**NiMo-SAC 0:** término utilizado para referirse al catalizador NiMo soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura.

**NiMo-SAC 10:** término utilizado para referirse al catalizador NiMo soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (10 % en peso de  $\text{SiO}_2$  en el soporte).

**Molécula de Prueba:** término utilizado para referirse a las moléculas que son representativas de un corte de destilados. Para este estudio se utilizó el 4,6-DMDBT, Naftaleno y Carbazol. En alguna parte de este trabajo se utilizó como sinónimo la palabra componente.

**4,6-DMDBT:** molécula de prueba utilizada para representar a los compuestos de azufre presentes en los destilados intermedios.

**Naftaleno:** molécula de prueba utilizada para representar a los compuestos aromáticos presentes en los destilados intermedios.

**Carbazol:** molécula de prueba utilizada para representar a los compuestos de nitrógeno presentes en los destilados intermedios.

**Concentración ( $C_i$ ):** moles de reactante o producto presentes en un litro de solución.

**Conversión:** cociente que resulta de dividir los moles de reactante consumidos ( $C_{i0} - C_i$ ) entre los moles iniciales del reactante ( $C_{i0}$ ). Para este trabajo se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_i = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}}$$

**Rendimiento:** cociente que resulta de dividir los moles de un producto ( $C_j$ ) entre los moles iniciales del reactante ( $C_{i0}$ ). Para este trabajo se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_R = \frac{C_j}{C_{i0}}$$

**Selectividad:** cociente que resulta de dividir los moles de un producto ( $C_j$ ) entre los moles de otro producto ( $C_k$ ). Para este trabajo se utilizó la siguiente ecuación:

$$X_S = \frac{C_j}{C_k}$$

**L-H:** Abreviatura utilizada para referirse al término Langmuir-Hinshelwood

# INDICE

<b>Resumen</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	5
<b>Capítulo 1. Catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(x)</b> .....	12
1.1 Antecedentes .....	13
1.2 Preparación de Catalizadores .....	14
1.3 Caracterización de Catalizadores .....	15
1.3.1 Fisorción de N <sub>2</sub> .....	16
1.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (Grupos Hidroxilo) .....	18
1.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo (Adsorción de Piridina) .....	19
1.3.4 Difracción de Rayos X .....	20
1.3.5 Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM) .....	21
1.3.6 Espectroscopia de Infrarrojo (Adsorción de NO) .....	23
1.4 Evaluación de Catalizadores .....	25
1.4.1 Catalizadores .....	26
1.4.2 Presión y Temperatura .....	26
1.4.3 Selección del Disolvente .....	27
1.4.4 Velocidad de Agitación .....	29
1.4.5 Tamaño de Partícula del Catalizador .....	30
1.5 Conclusiones .....	31
<b>Capítulo 2. Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT</b> .....	35
2.1 Antecedentes .....	36
2.2 Actividad .....	37
2.2.1 HDS de 4,6-DMDBT .....	38
2.2.2 HDS de DBT .....	44

2.3 Estudio Cinético .....	46
2.3.1 Sistema de ecuaciones L-H .....	46
2.3.2 Análisis Computacional .....	52
2.4 Conclusiones .....	56
<b>Capítulo 3. Hidrogenación de Naftaleno .....</b>	<b>61</b>
3.1 Antecedentes .....	62
3.2 Actividad .....	63
3.2.1 HYD de Naftaleno .....	63
3.3 Estudio Cinético .....	67
3.3.1 Sistema de ecuaciones L-H .....	68
3.3.2 Análisis Computacional .....	72
3.4 Conclusiones .....	75
<b>Capítulo 4. Hidrodenitrogenación de Carbazol .....</b>	<b>80</b>
4.1 Antecedentes .....	81
4.2 Actividad .....	82
4.2.1 HDN de Carbazol .....	82
4.2.2 HDN de THC .....	87
4.3 Estudio Cinético .....	88
4.3.1 Sistema de ecuaciones L-H .....	88
4.3.2 Análisis Computacional .....	93
4.4 Conclusiones .....	96
<b>Capítulo 5. HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol .</b>	<b>101</b>
5.1 Antecedentes .....	102

5.2 Actividad .....	104
5.2.1 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol .....	105
5.2.2 HYD de Naftaleno en presencia de 4,6-DMDBT y Carbazol .....	108
5.2.3 HDN de Carbazol en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno .....	110
5.3 Estudio Cinético .....	113
5.3.1 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno .....	113
5.3.2 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol .....	119
5.3.3 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol .....	124
5.4 Conclusiones .....	132
<b>Conclusiones Generales</b> .....	138
<b>Apéndice A</b> .....	142
<b>Apéndice B</b> .....	187
<b>Apéndice C</b> .....	200

---

---

## RESUMEN

El proceso de hidrotratamiento se presenta como un punto esencial dentro del sistema de refinación actual debido a que las normas ambientales vigentes exigen la producción de combustibles con bajo contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno y aromáticos.

Consecuentemente, el corte de destilados intermedios requiere de un hidrotratamiento profundo para eliminar los compuestos contaminantes más refractarios, los cuales presentan una baja reactividad sobre catalizadores convencionales. En este sentido, la literatura presenta diversos trabajos sobre hidrodesulfuración profunda, utilizando como molécula de prueba el 4,6-DMDBT. Además, es necesario estudiar los compuestos aromáticos y nitrogenados presentes en este corte, ya que posiblemente inhiben la transformación del compuesto de azufre.

Por otro lado, se ha reportado que la modificación parcial o total del soporte puede mejorar la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento. Para establecer el comportamiento de estos nuevos catalizadores, es necesario llevar a cabo un estudio cinético detallado que permita dar información acerca de la forma en que se adsorben y reaccionan las moléculas de prueba sobre la superficie catalítica. Por lo tanto, este trabajo está enfocado al modelado cinético del sistema de reacción 4,6DMDBT-Naftaleno-Carbazol, cuando se utilizan catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con diferente contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte (0 y 10 % en peso). Los resultados de caracterización muestran que al depositarse la sílice sobre la superficie de alúmina se presenta una disminución en la interacción fase activa-soporte. Esto provoca un incremento en el grado de apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub>, así como un aumento en el número de sitios Ni<sup>+2</sup> sulfurados. Por consiguiente, el catalizador con sílice presenta una mayor cantidad de sitios NiMoS.

---

En cuanto a la evaluación catalítica, el catalizador con sílice presenta una mayor actividad que el catalizador sin sílice para las reacciones estudiadas (HDS de 4,6-DMDBT, HYD de naftaleno y HDN de carbazol). Por lo tanto, la presencia de sílice en el soporte mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador (mayor número de sitios NiMoS), ya que las moléculas de prueba estudiadas se transforman mediante la ruta de hidrogenación.

Después de evaluar los catalizadores, se establecen las ecuaciones del tipo L-H que se ajustan mejor a los datos experimentales obtenidos en cada uno de los sistemas estudiados. Para este trabajo, se utilizaron ecuaciones del tipo L-H con uno y dos sitios contiguos de adsorción para el reactante (CUS-Mo). Los resultados muestran que la transformación del 4,6-DMDBT se ajusta mejor a un modelo L-H con dos sitios contiguos de adsorción. Un resultado similar se observa para la transformación del carbazol, mientras que la transformación de naftaleno se ajusta mejor a un modelo L-H con un solo sitio de adsorción. En seguida, para la transformación de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol se obtuvieron modelos L-H similares a los reportados en el estudio por separado de cada componente, solo se incorporó a cada modelo L-H el efecto de inhibición causado por alguna molécula de acuerdo con el análisis comparativo entre el estudio por separado y el estudio con dos y tres componentes.

A partir de los modelos L-H seleccionados, se estima el valor de los parámetros cinéticos involucrados en los diferentes sistemas estudiados. Para ello, se utiliza el programa de ajuste Scientist de MicroMath. Los resultados del estudio por separado muestran que el catalizador con sílice presenta valores superiores para las constantes de rapidez de reacción de los componentes estudiados. Esto indica que el 4,6-DMDBT, el naftaleno y el carbazol se transforman más rápido cuando está presente la sílice en el catalizador (el catalizador con sílice es más activo que el catalizador sin sílice).

---

De manera similar, para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol se observa que el catalizador con sílice presenta una constante de rapidez de reacción superior a la que despliega el catalizador sin sílice para la transformación de los componentes estudiados. Sin embargo, para ambos catalizadores, se presenta una disminución en los valores de las constantes de rapidez de reacción. Esto se debe a la inhibición causada por la presencia de los tres componentes, solo que el grado de inhibición es diferente.

El compuesto aromático inhibe débilmente la transformación del 4,6-DMDBT, ya que presenta una adsorción débil sobre la superficie catalítica (la constante de equilibrio de adsorción de naftaleno es 5 veces inferior a la constante de equilibrio de adsorción de 4,6-DMDBT). Por lo tanto, el efecto de inhibición que presenta el naftaleno está más asociado a su alta concentración al inicio de la reacción (la concentración inicial de naftaleno es 13 veces superior a la concentración inicial de 4,6-DMDBT).

Por el contrario, el compuesto nitrogenado inhibe fuertemente la transformación de 4,6-DMDBT debido a que presenta una fuerte adsorción sobre la superficie catalítica (la constante de equilibrio de adsorción de carbazol es 17 veces superior a la constante de equilibrio de adsorción de 4,6-DMDBT), llegando incluso a envenenar (neutralizar) los sitios activos necesarios para la HDS de 4,6-DMDBT. Además, es necesario mencionar que el derivado hidrogenado del carbazol (THC) posiblemente inhibe la transformación del 4,6-DMDBT, solo que su efecto está integrado en la constante de equilibrio de adsorción del carbazol.



## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los hidrocarburos representan la mayor fuente de energía debido al menor costo y mayor eficiencia en su transformación. Sin embargo, al paso del tiempo se empiezan a encontrar yacimientos de crudo mas pesado, dificultando así su posterior procesamiento, ya que presenta una mayor concentración de asfáltenos, resinas y contaminantes (azufre, nitrógeno, oxígeno y metales).<sup>1</sup>

En este sentido, aparece el proceso de hidrotratamiento como una área importante dentro del sistema de refinación actual, ya que permite eliminar los compuestos contaminantes mediante su contacto con hidrogeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (400-700 psia y 280–400°C).

Por otro lado, las regulaciones ambientales vigentes exigen el uso de combustibles con bajo contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos. Así, países como Estados Unidos y la Unión Europea han empezado a producir diesel con ultra bajo contenido de azufre (10 ppm de azufre).<sup>2</sup> En nuestro país, se ha modificado recientemente la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005<sup>3</sup> para producir diesel con un contenido máximo de 15 ppm de azufre.

Para cumplir con estas regulaciones, es necesario eliminar los compuestos de azufre más refractarios presentes en los destilados intermedios. La literatura<sup>4-7</sup> muestra que la molécula de 4,6-DMDBT representa a estos compuestos refractarios, ya que presenta una baja reactividad sobre catalizadores convencionales debido a los grupos metilo que contiene, los cuales dificultan la adsorción de esta molécula sobre los sitios superficiales del catalizador.

---

Además, se ha reportado que la transformación de 4,6-DMDBT ocurre a través de varias rutas de reacción: desulfuración directa (DDS), hidrogenación (HYD) e isomerización (ISO), siendo la ruta de hidrogenación la más favorecida.<sup>8-13</sup> Sin embargo, esta ruta se ve fuertemente afectada por la presencia de compuestos aromáticos y nitrogenados en los destilados intermedios.<sup>14-18</sup>

El diseño de un catalizador con una mejor funcionalidad para la hidrogenación puede ser una alternativa para el hidrotratamiento de los compuestos más refractarios de azufre, nitrógeno y aromáticos. Estudios recientes muestran que los catalizadores soportados sobre  $\text{SiO}_2$  presentan una alta actividad para las reacciones de hidrogenación.<sup>19,20</sup> Por lo tanto, la modificación superficial del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante la adición de  $\text{SiO}_2$  podría mejorar la capacidad de hidrogenación de los catalizadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto a partir de que la interacción fase activa-soporte es una variable importante que afecta el grado de sulfuración de la fase activa. Una interacción fuerte permite una buena dispersión, pero aumenta la dificultad para llevar a cabo una sulfuración completa de la fase oxidada de Mo. Por otro lado, una débil interacción entre la fase activa y el soporte permite una buena sulfuración, aunque se puede presentar una sinterización y aglomeración de la fase activa  $\text{MoS}_2$ . Por lo tanto, la interacción fase activa-soporte es de gran importancia si se desea obtener una buena sulfuración y dispersión de la fase activa. Esto posiblemente permitirá la formación de los sitios  $\text{NiMoS}$ , los cuales son más activos que aquellos sitios con un bajo apilamiento o incompleta sulfuración.<sup>21-23</sup>

Para establecer el comportamiento de los catalizadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (en donde la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es modificada superficialmente con  $\text{SiO}_2$ ) en las reacciones de hidrotratamiento, es necesario un estudio cinético detallado que permita dar información acerca de la forma en que se adsorben y reaccionan los compuestos contaminantes sobre la superficie catalítica.

---

En la literatura<sup>24,25</sup> se presentan algunos estudios cinéticos de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de compuestos aromáticos y nitrogenados. Sin embargo, estos trabajos muestran algunas limitaciones:

- Existen pocos estudios, solo con catalizadores convencionales (CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- No se ha planteado un estudio cinético que ayude a predecir la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.

Por lo tanto, el siguiente trabajo tiene como objetivo determinar el comportamiento de los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> en las reacciones de hidrotratamiento. Para ello, se establece el estudio cinético del sistema de reacción 4,6DMDBT-Naftaleno-Carbazol (estudio por separado de cada componente, y mezclas con dos y tres componentes), cuando se utilizan catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con diferente contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte (0 y 10 % en peso).

Para el desarrollo de este trabajo se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (área superficial, tamaño de poro, sitios ácidos de Brønsted y Lewis, tamaño y grado de apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub>, cantidad relativa de sitios superficiales).
- Previo al estudio cinético, determinar las condiciones óptimas de operación en el reactor (selección del disolvente, temperatura, presión, velocidad de agitación y tamaño de partícula del catalizador).

- Establecer el estudio cinético de los componentes por separado: hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, hidrogenación de naftaleno e hidrogenitrogenación de carbazol.
- Establecer el estudio cinético global para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.

Para cumplir con los objetivos propuestos, a continuación se presenta la estructura del trabajo de tesis:

**Capítulo I.** Los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> fueron preparados y caracterizados mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y espectroscopia de infrarrojo (IR). En seguida, fueron establecidas las condiciones de operación óptimas en el reactor para llevar a cabo el estudio cinético.

**Capítulo II.** Presenta el estudio cinético de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Primero, se propuso un esquema de reacción a partir de un análisis de distribución de productos en función de la conversión del reactante. Después, se obtuvieron las ecuaciones del tipo L-H que se ajustan mejor a los datos experimentales y finalmente, se encontró el valor de los parámetros cinéticos.

**Capítulo III.** Presenta el estudio cinético de la hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Inicialmente, se realizó un análisis de distribución de productos en función de la conversión del reactante para establecer un esquema de reacción, luego se encontraron las ecuaciones del tipo L-H que se ajustan mejor a los datos experimentales y finalmente, se determinó el valor de los parámetros cinéticos.

---

---

**Capítulo IV.** Presenta el estudio cinético de la hidrogenación de carbazol sobre catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Primeramente, se obtuvo un esquema de reacción a partir de un análisis de distribución de productos en función de la conversión del reactante, luego se encontraron las ecuaciones del tipo L-H que se ajustan mejor a los datos experimentales y después de obtuvieron los valores de los parámetros cinéticos.

**Capítulo V.** Presenta el estudio cinético de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol sobre catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Al inicio, se establece un estudio con dos componentes: 4,6-DMDBT-Naftaleno y 4,6-DMDBT-Carbazol y después se lleva a cabo el estudio con los tres componentes: 4,6DMDBT-Naftaleno-Carbazol.

A partir de los resultados obtenidos en el estudio cinético y la caracterización de catalizadores, se establece la forma en que se adsorben y reaccionan los compuestos contaminantes sobre la superficie catalítica. Además, se determina el grado de inhibición que presentan tanto el naftaleno como el carbazol en la HDS de 4,6-DMDBT.

---

---

## REFERENCIAS

- (1) Prospectiva de petróleo crudo 2008-2017. SENER, México, **2008**.
- (2) Wikipedia, Encyclopedia on Line, Search: ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel)
- (3) Especificaciones de los combustibles fosiles para la protección ambiental, Norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Mexico.
- (4) Kabe T.; Ishihara A.; Tajima H. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1577.
- (5) Vasudevan P. T.; Fierro J. L. G. A review of deep hydrodesulfurization catalysis. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1996**, *38*, 161.
- (6) Knudsen K. G.; Cooper B. H.; Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 205.
- (7) Farag H.; Whitehurst D. D.; Sakanishi K.; Mochida I. Improving kinetic analysis of sequential and parallel reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes by establishing reasonable boundaries for reaction rate constants. *Catal. Today* **1999**, *50*, 49.
- (8) Bataille F.; Lemberon J. L.; Michaud P.; Perot G.; Vrinat M.; Lemaire M.; Schulz E.; Breyse M.; Kasztelan S. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *J. Catal.* **2000**, *191*, 409.
- (9) Farag H.; Mochida I.; Sakanishi K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts. *Appl. Catal. A* **2000**, *194-195*, 147.
- (10) Lee J. J.; Kim H.; Moon S. H. Preparation of highly loaded, dispersed MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes. *Appl. Catal B* **2003**, *41*, 171.
- (11) Perot G. Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catal. Today* **2003**, *86*, 111.
- (12) Kim H.; Lee J. J.; Moon S. H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 287.
- (13) Farag H.; Sakanishi K. Investigation of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over a highly active bulk MoS<sub>2</sub> catalyst. *J. Catal.* **2004**, *225*, 531.
- (14) Turaga U. T.; Ma X.; Song C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts. *Catal. Today* **2003**, *86*, 265.

- 
- 
- (15) Laredo G. C.; Montesinos A.; De los Reyes J. A.; Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. *Appl. Catal. A*. **2004**, 265, 171.
- (16) Ho T. C.; Nguyen D. Poisoning effect of ethylcarbazole on hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *J. Catal.* **2004**, 222, 450.
- (17) Isoda T.; Nagao S.; Ma X.; Korai Y.; Mochida I. Catalytic activities of NiMo and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene in the presence of naphthalene. *Appl. Catal. A*. **1997**, 150, 1.
- (18) Egorova M.; Prins R. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **2004**, 224, 278.
- (19) Pawelec B.; Navarro R. M.; Campos-Martin J. M.; Lopez Agudo A.; Vasudevan P. T.; Fierro J. L. G. Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulfurization. *Catal. Today* **2003**, 86, 73.
- (20) Kunisada N.; Choi K.-H.; Korai Y.; Mochida I.; Nakano K. Optimization of silica content in alumina-silica support for NiMo sulfide to achieve deep desulfurization of gas oil. *Appl. Catal. A* **2004**, 273, 287.
- (21) Ho T.C. Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catal. Today* **2004**, 98, 3.
- (22) Topsøe H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. *Appl. Catal. A* **2007**, 322, 3.
- (23) Topsøe H.; Laegsgaard E.; Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts. *J. Catal.* **2007**, 249, 220.
- (24) Ho T.C. Inhibiting effects in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *J. Catal.* **2003**, 219, 442.
- (25) Jimenez F.; Kafarov V.; Nuñez M. Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions. *Chem. Eng. J.* **2007**, 134, 200.
- 
-

# Catalizadores

## NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

### CAPITULO I

---

## 1.1 ANTECEDENTES

Los catalizadores de hidrotratamiento son utilizados para remover azufre, nitrógeno, oxígeno y otros contaminantes presentes en los hidrocarburos. Además, provocan una disminución en el contenido de olefinas y aromáticos presentes en las fracciones del petróleo.

En la actualidad, el proceso de hidrotratamiento convencional de destilados intermedios utiliza catalizadores de Co(Ni)-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>1</sup> Sin embargo, las normas ambientales vigentes exigen una drástica reducción de los compuestos contaminantes, llegando incluso a su eliminación total (hidrotratamiento profundo).<sup>2,3</sup> Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores con una mayor actividad, principalmente hacia los compuestos contaminantes más refractarios (aquellos que presentan una baja reactividad sobre catalizadores convencionales).

En este sentido, podemos destacar los trabajos realizados por Topsøe,<sup>4,5</sup> los cuales señalan que la fase activa NiMoS o CoMoS puede alcanzar una mayor actividad que la fase activa MoS<sub>2</sub>. Principalmente, durante la transformación de los compuestos de azufre y nitrógeno más refractarios.

Estudios recientes<sup>6,7</sup> muestran que los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con diferente contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte presentan una mayor actividad para la transformación de 4,6-DMDBT. Sin embargo, para poder establecer el comportamiento de estos nuevos catalizadores, es necesario un estudio más detallado. Por consiguiente, se requiere de pruebas de caracterización que ayuden a predecir con una mayor exactitud el desempeño de los sitios activos que presenta cada catalizador durante la adsorción de los diferentes compuestos contaminantes.

---

## 1.2 PREPARACION DE CATALIZADORES

Para este estudio se utilizaron dos catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con diferente contenido de sílice en el soporte (0 y 10 % en peso). A continuación se describe el proceso de preparación de los catalizadores:

1. Como precursor de la alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se utilizó la bohemita catapal B, la cual fue calcinada a 550°C durante 24 h para obtener la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
2. La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue incorporada a un matraz con 40 ml de etanol anhidro, el cual es utilizado como medio disolvente.
3. El tetraetilortosilicato (TEOS) de 99.5 % en peso de pureza fue adicionado a la solución anterior en la cantidades necesarias para obtener el porcentaje de SiO<sub>2</sub> deseado en el soporte.
4. La solución fue agitada a 78°C durante 12 h para llevar acabo la depositación de SiO<sub>2</sub> sobre la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TEOS ataca los grupos OH mas reactivos de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formando enlaces superficiales Si-O-Al).
5. El soporte fue filtrado a vacío, secado a 100°C por 24 h y finalmente calcinado a 550°C por 4 h. Los soportes fueron etiquetados como SAC X, en donde SAC representa al soporte y X el % en peso de SiO<sub>2</sub> en el soporte.
6. Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación incipiente (método del volumen de poro). Primero, se impregnó el precursor de la fase activa (Mo) y en seguida el promotor catalítico (Ni).

7. El soporte SAC fue impregnado con la cantidad adecuada de solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo por  $\text{nm}^2$  de soporte (formación de una monocapa sobre la superficie del soporte).
8. El catalizador Mo-SAC fue madurado durante 2 h a temperatura ambiente, secado a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 h y finalmente calcinado a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 h.
9. El catalizador Mo-SAC fue impregnado con la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  para obtener la siguiente relación atómica de níquel con respecto al molibdeno:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.3$$

10. El catalizador NiMo-SAC fue madurado durante 2 h a temperatura ambiente, secado a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 h y finalmente calcinado a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 h.

### 1.3 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Los catalizadores NiMo-SAC fueron caracterizados para establecer su comportamiento en las reacciones de hidrotratamiento. En un estudio previo,<sup>8</sup> se reportaron algunas propiedades de estos catalizadores (grupos hidroxilo presentes en los soportes, sitios ácidos presentes en los soportes y fases cristalográficas de soportes y catalizadores). Los resultados fueron incorporados a las pruebas de caracterización realizadas en este trabajo para complementar el estudio:

- Las propiedades texturales de soportes y catalizadores fueron evaluadas mediante fisisorción de  $N_2$  utilizando el equipo Micromeritics ASAP 2000. Antes de su análisis, las muestras fueron desgasificadas usando vacío a  $270^\circ C$  durante 4 h.
- El tamaño y grado de apilamiento de los cristales de  $MoS_2$  presentes en los catalizadores fue determinado mediante microscopia electrónica de alta resolución (HREM). Para ello, se utilizó un microscopio JEOL 2010 con una resolución punto a punto de  $1.9^\circ A$ . Antes de su análisis, las muestras fueron sulfuradas en un reactor de vidrio a  $400^\circ C$  durante 4 h.
- La cantidad relativa de sitios activos presentes en los catalizadores fue determinada mediante adsorción de NO. Para ello se utilizó un espectrómetro de infrarrojo Nicolet IR-Magna 760 con una resolución de  $4cm^{-1}$ . Antes de su análisis, las muestras fueron preparadas en forma de pastillas ( $8 mg/cm^2$ ) y colocadas en una celda especial, enseguida fueron sulfuradas a  $400^\circ C$  durante 4 h y pre-tratadas a  $500^\circ C$  usando vacío durante 1 h. Posteriormente, se introdujo un pulso de NO (56 Torr) a temperatura ambiente y se evacuó a  $100^\circ C$ , luego se tomó el espectro IR a temperatura ambiente.

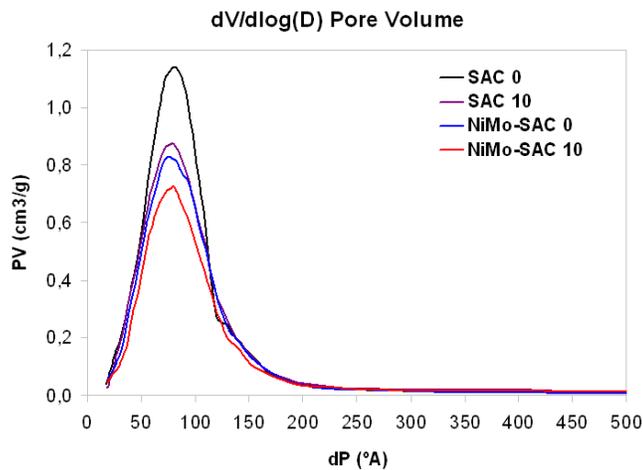
### 1.3.1 Fisisorción de $N_2$

El área superficial de soportes y catalizadores se determinó mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).<sup>9</sup> Los resultados muestran una ligera disminución en el valor de área superficial cuando la sílice es depositada sobre la superficie de alumina (Tabla 1.1). Un resultado similar se presenta cuando se incorporan el molibdeno y el níquel, respectivamente.

Muestra	Area Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (nm)
SAC 0	242	0.50	6.76
SAC 10	223	0.47	6.59
NiMo-SAC 0	206	0.39	6.38
NiMo-SAC 10	176	0.34	6.27

**Tabla 1.1** Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Por otro lado, en la Figura 1.1 se presenta el análisis de distribución de tamaño de poro para los soportes y catalizadores. Los resultados muestran una tendencia monomodal (un solo tipo de poro). Además, se observa una disminución en el volumen y diámetro de poro cuando la sílice, el molibdeno y el níquel son incorporados. A partir de estos resultados, se puede establecer que la depositación de sílice provoca solo una reducción en el diámetro de poro de la alumina (no se observa el bloqueo de poros), esto a su vez se ve reflejado en una ligera disminución del volumen de poro y el área superficial del soporte.



**Figura 1.1** Distribución del tamaño de poro de soportes y catalizadores

### 1.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (Grupos Hidroxilo)

Los grupos hidroxilo (OH) presentes en el soportes fueron estudiados mediante espectroscopia de infrarrojo (los muestras fueron analizadas después de ser evacuadas a 500°C durante 1 h).

El espectro IR de la alumina pura (SAC 0) presenta bandas asignadas a grupos OH superficiales en 3790, 3775, 3730 y 3680  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>10,11</sup> la intensidad de estas bandas disminuye cuando la sílice es depositada sobre la alumina (SAC 10), principalmente la banda a 3775  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es asignada a los grupos OH mas reactivos presentes en la alumina (Figura 1.2).

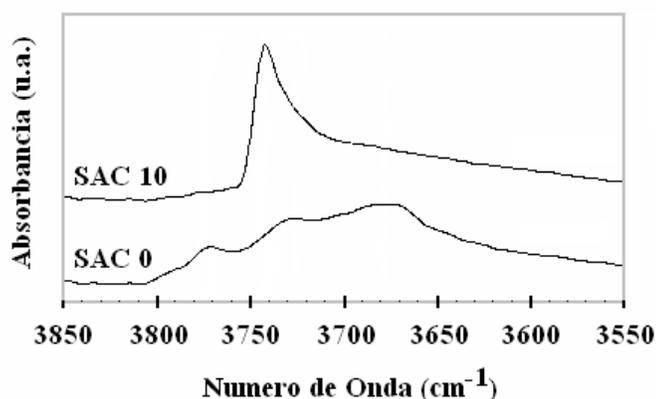
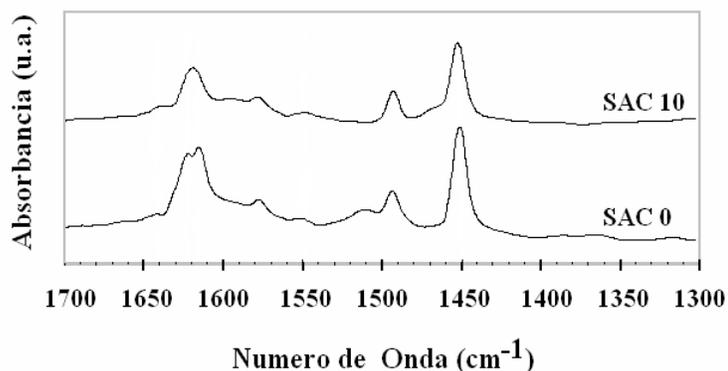


Figura 1.2 Espectro IR de soportes (evacuación a 500°C durante 1 h).

Por otro lado, el soporte con sílice muestra una banda a 3745  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es asignada a grupos silanol (Si-OH). Esta banda presenta una asimetría con respecto a la banda de grupos silanol proveniente de la sílice pura.<sup>12</sup> Esto puede deberse a la presencia de grupos OH anclados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  en el rango de 3730 a 3740  $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo (Adsorción de Piridina)

Los sitios ácidos que presentan los soportes fueron caracterizados mediante la adsorción de piridina. El espectro IR de los soportes presenta varios sitios de adsorción para la piridina (Figura 1.3). La banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  se asigna a piridina coordinada en un sitio ácido del tipo Lewis ( $\nu_{19b}$ ), la banda en  $1545\text{ cm}^{-1}$  se asigna a piridina adsorbida en un sitio ácido del tipo Brønsted ( $\nu_{19b}$ ), y las bandas a  $1490$  y  $1610\text{ cm}^{-1}$  se asignan a sitios ácidos conjugados Brønsted-Lewis.<sup>13</sup>



**Figura 1.3** Espectro IR de piridina adsorbida sobre soportes (evacuación a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 0.5 h).

Para el estudio de los sitios ácidos, se analizaron solamente las bandas asignadas a sitios del tipo Lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) y sitios del tipo Brønsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ), ya que los sitios conjugados no pueden ser cuantificados.

La presencia de sílice en el soporte (SAC 10) provoca una ligera disminución de la banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$  (sitio ácido de Lewis). Sin embargo, se observa un ligero desplazamiento de esta banda hacia un mayor número de onda, esto puede deberse a la presencia de un sitio ácido de Lewis más fuerte ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Además, la presencia de sílice en el soporte no afecta la banda en  $1545\text{ cm}^{-1}$  (sitio ácido de Brønsted). Esto se debe a que la sílice fue depositada sobre la superficie de la alumina (no se encuentra dentro de la estructura del soporte como en el caso de los silicoaluminatos amorfos).

### 1.3.4 Difracción de Rayos X

Las fases cristalográficas que presentan los soportes y catalizadores fueron analizadas mediante difracción de rayos X (Figura 1.4).<sup>14,15</sup> El difractograma de los soportes muestra en primera instancia los picos característicos de la fase cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $37^\circ$ ,  $46^\circ$  y  $67^\circ$ ), no se observa la presencia de la fase cristalina de  $\text{SiO}_2$  ( $21^\circ$ ). Por lo tanto, se establece que la sílice está dispersa sobre la superficie de la alumina.

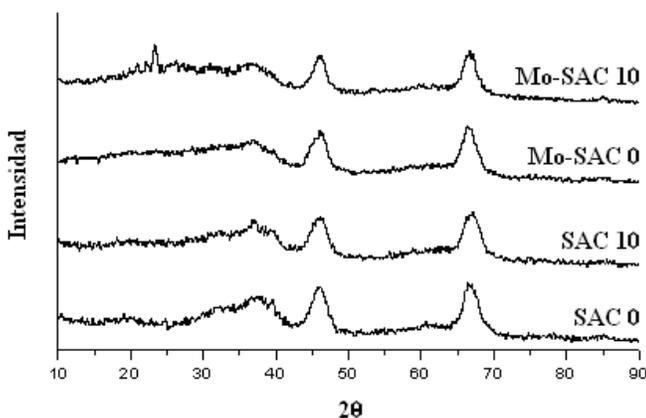
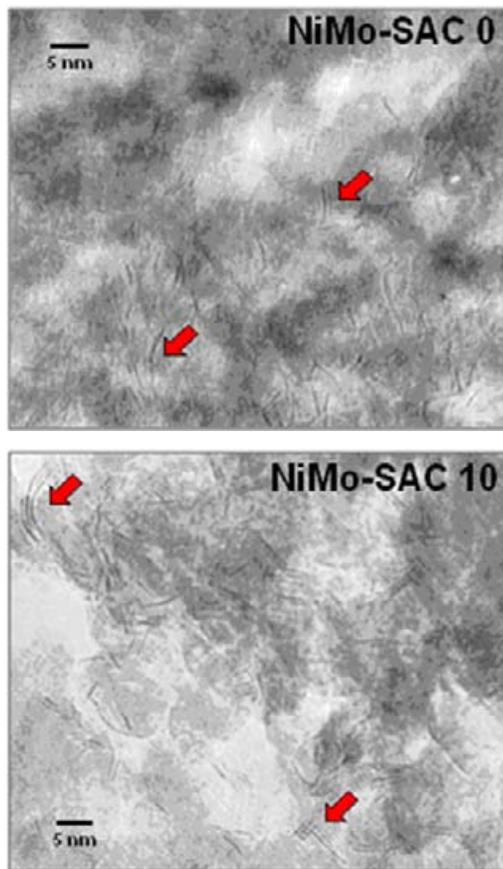


Figura 1.4 Difractograma de rayos X de soportes y catalizadores Mo-SAC.

Por otro lado, el catalizador Mo-SAC 0 no presenta la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$ , mientras que el catalizador Mo-SAC 10 sí muestra picos característicos de esta fase ( $23^\circ$  y  $26^\circ$ ), confirmando así la débil interacción de las fases  $\text{SiO}_2$ - $\text{MoO}_3$ .

### 1.3.5 Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM)

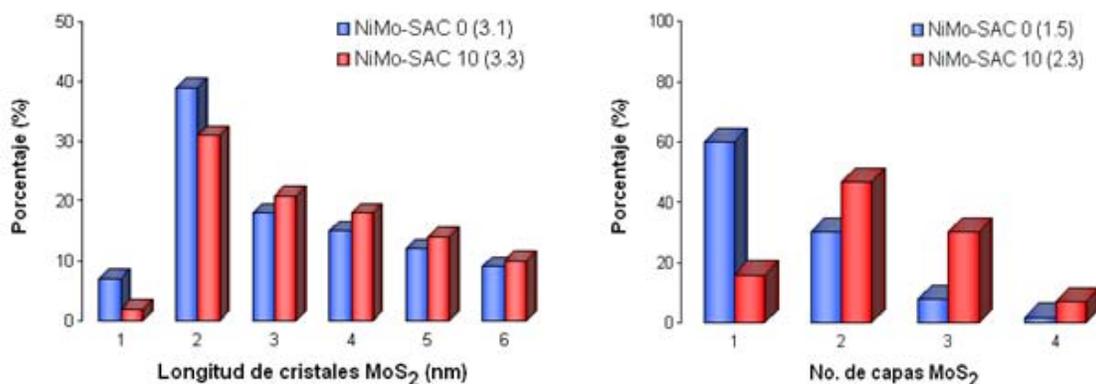
Los catalizadores NiMo-SAC sulfurados fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de alta resolución para establecer el tamaño y grado de apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> (Figura 1.5).



**Figura 1.5** Micrografía de catalizadores NiMo-SAC sulfurados.

Los resultados muestran que el catalizador NiMo-SAC 0 presenta cristales de MoS<sub>2</sub> homogéneamente dispersos (en una sola capa), mientras que el catalizador NiMo-SAC 10 presenta un mayor grado de apilamiento para los cristales de MoS<sub>2</sub>.

Para corroborar este resultado, se realizó un análisis estadístico (Figura 1.6). Así, se encontró que la longitud de distribución de los cristales de MoS<sub>2</sub> es similar para ambos catalizadores (~3.2 nm de longitud), pero su grado de apilamiento es diferente, ya que el catalizador NiMo-SAC 10 presenta un número promedio de capas de 2.3 comparado con el valor de 1.5 mostrado por el catalizador NiMo-SAC 0.

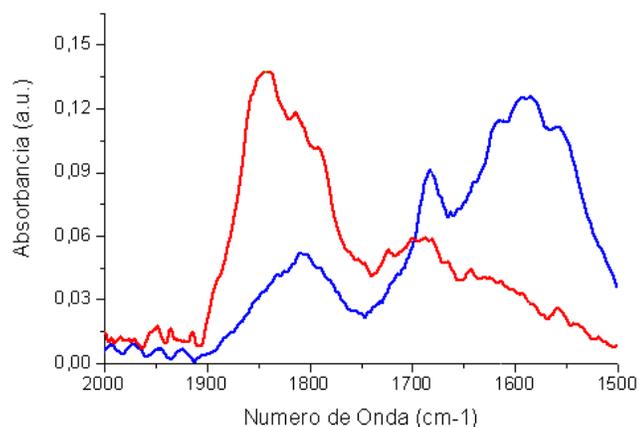


**Figura 1.6** Análisis de longitud y apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub>.

El aumento en el grado de apilamiento de los cristales de MoS<sub>2</sub> que presenta el catalizador con sílice puede ser atribuido a la disminución en la interacción fase activa-soporte causada por la presencia de sílice en el soporte. Previamente, Dumesic<sup>16</sup> y Christov<sup>17</sup> reportaron que los cristales de MoS<sub>2</sub> se anclan en forma perpendicular a la superficie de la alumina. Para este trabajo, al depositar la sílice sobre la superficie de alumina se presenta el bloqueo de grupos OH más reactivos de la alumina (disminución en la interacción fase activa-soporte). En seguida, el molibdeno se enlaza posiblemente a una mayor cantidad de átomos de azufre durante la activación del catalizador, formando agregados de MoS<sub>2</sub> en los bordes del catalizador, los cuales serían responsables de la presencia de un mayor grado de apilamiento de cristales de MoS<sub>2</sub> en el catalizador con sílice.

### 1.3.6 Espectroscopia de Infrarrojo (Adsorción de NO)

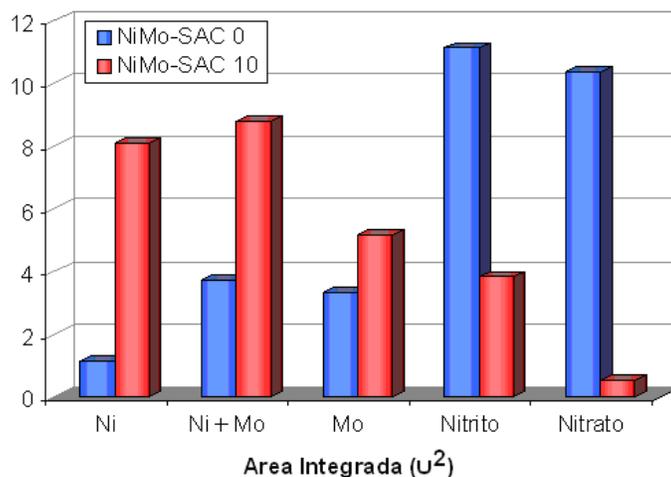
Mediante la prueba de adsorción de NO se obtiene información acerca de la dispersión o grado de instauración de los cationes de la fase activa presente en un catalizador (la molécula de NO se adsorbe sobre la fase activa y no sobre el soporte).<sup>18</sup> Por otro lado, los estudios de Okamoto<sup>19</sup> revelan que los sitios de adsorción de NO corresponden a los sitios catalíticos de HDS. En suma, mediante esta prueba se puede establecer la cantidad relativa de sitios superficiales que presentan los catalizadores NiMo-SAC. Así, en la Figura 1.7 se presentan los espectros IR en la región de adsorción de NO para ambos catalizadores.



**Figura 1.7** Adsorción de NO sobre catalizadores NiMo-SAC sulfurados [NiMo-SAC 0 (■), NiMo-SAC 10 (■)].

Estudios previos<sup>20</sup> con catalizadores NiMo muestran bandas de adsorción de NO a 1700, 1800 y 1850  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a NO coordinado sobre sitios oxidados  $\text{Mo}^{4+}$ , ambos  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{4+}$ , y  $\text{Ni}^{+2}$ , respectivamente. Los resultados de adsorción de NO sobre catalizadores NiMo-SAC muestran un desplazamiento de las bandas anteriores hacia un menor número de onda (10 a 20  $\text{cm}^{-1}$ ). Esto se debe a que los catalizadores fueron analizados en su fase sulfurada.

Para poder cuantificar la cantidad de sitios insaturados que presenta la fase activa se realizó un análisis de deconvolución a los espectros IR de los catalizadores (Figura 1.8). Para ello, se tomaron en cuenta cinco bandas de absorción, las cuales corresponden a sitios  $\text{Ni}^{+2}$  ( $1840 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Mo}^{+4}$  ( $1800 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Mo}^{+4}$  ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ), nitritos ( $1615 \text{ cm}^{-1}$ ) y nitratos ( $1585 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 1.8** Análisis de deconvolución de los espectros IR de NO adsorbido sobre catalizadores NiMo-SAC sulfurados

Los resultados muestran que el catalizador con sílice presenta una mayor cantidad de sitios  $\text{N}^{+2}$  sulfurados comparado con el catalizador sin sílice. Esto se confirma mediante la relación de áreas que muestran ambos catalizadores (NiMo-SAC 10 / NiMo-SAC 0), la cual presenta un valor de 7.27.

En el mismo sentido, el catalizador con sílice presenta una mayor cantidad de sitios  $\text{Mo}^{+4}$  sulfurados comparado con el catalizador sin sílice. Para este caso, la relación de áreas NiMo-SAC 10 / NiMo-SAC 0 muestra un valor de 1.56.

---

En suma, la presencia de sílice en el catalizador eleva el número de sitios insaturados de la fase activa (sitios  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Mo}^{+4}$ ). Por lo tanto, el catalizador con sílice posiblemente presenta una mayor cantidad de sitios NiMoS (los cuales son responsables de la transformación de los compuestos de azufre y nitrógeno mas refractarios) comparado con el catalizador sin sílice.

#### 1.4 EVALUACION DE CATALIZADORES

La actividad de los catalizadores fue evaluada utilizando un reactor batch de 300 ml marca Parr de acero inoxidable modelo 316 (Figura 1.9). El reactor cuenta con válvulas para el suministro y descarga de gases, válvula para la toma de muestra líquida, disco de ruptura, sistema de agitación magnética y un sistema indicador y controlador de temperatura DIP.



**Figura 1.9** Equipo de reacción empleado en la evaluación catalítica

El análisis de los reactivos y productos de reacción fue realizado en un cromatógrafo de gases HP-6890 y en un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases (GC-MS).

---

---

Para obtener datos experimentales confiables para el estudio cinético de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol cuando se utilizan catalizadores NiMo-SAC, es necesario determinar las condiciones de operación adecuadas en el reactor (catalizadores, presión, temperatura, disolvente, velocidad de agitación y tamaño de partícula del catalizador).

#### 1.4.1 Catalizadores

Para este estudio se utilizaron dos catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con diferente contenido de SiO<sub>2</sub> en el soporte (0 y 10 % en peso), los cuales fueron etiquetados como NiMo-SAC X, en donde SAC representa al soporte y X el % en peso de SiO<sub>2</sub> en el soporte.

Previo a cada una de las evaluaciones, los catalizadores fueron sulfurados en un reactor de vidrio en forma de U, a través del cual se hace pasar una mezcla H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15 % en peso de H<sub>2</sub>S) a 400°C durante 4 h. Enseguida, los catalizadores fueron transvasados al reactor en una atmósfera inerte de Argon para evitar su oxidación.

#### 1.4.2 Presión y Temperatura

Para este estudio se utilizó una presión total de 4.0 Mpa (580 psia ó 40 atm). Por otro lado, para poder establecer el estudio cinético se utilizaron cuatro temperaturas de reacción (287, 300, 312 y 325°C). Es necesario mencionar que el reactor presenta una temperatura máxima de operación de 325°C. Por lo tanto, no se pudieron evaluar los catalizadores a una mayor temperatura.

### 1.4.3 Selección del Disolvente

Los estudios de HDS de 4,6-DMDBT utilizan normalmente como disolvente al n-decano y n-dodecano. Sin embargo, para este estudio, en donde están presentes el 4,6-DMDBT, naftaleno y carbazol, existe un problema de disolución para el compuesto nitrogenado, ya que no se disuelve en las parafinas normales (n-parafinas).

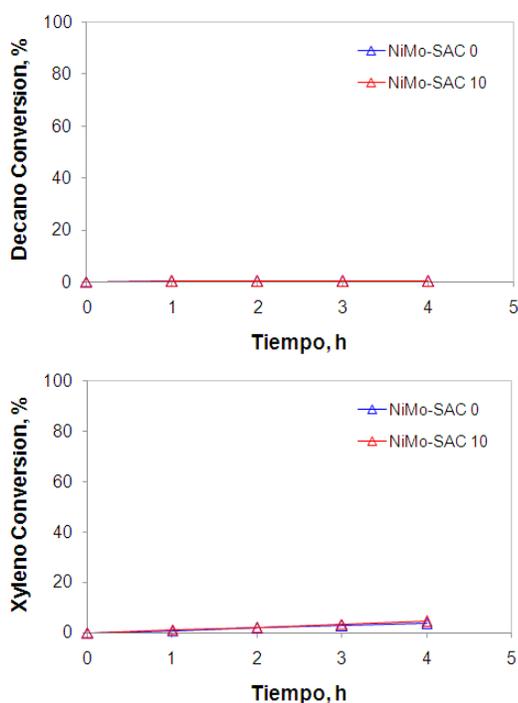
Para corroborar lo antes mencionado, la Tabla 1.2 presenta el grado de solubilidad del carbazol sobre algunos disolventes.<sup>21</sup> Los valores muestran que la solubilidad de este compuesto nitrogenado en n-parafinas es 10 veces menor en comparación con un compuesto aromático (benceno), y 100 veces menor en comparación con un compuesto oxigenado (cetona).

Componente	Formula	Solubilidad (mol/mol)	Sol <sub>comp</sub> / Sol <sub>decano</sub>
Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.000298	1.0000
Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0.000414	1.3892
Ciclohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.000183	0.6141
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.004430	14.866
Metil-Etil-Cetona	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	0.042400	142.28

**Tabla 1.2** Solubilidad de carbazol en algunos disolventes.

Por lo tanto, para este trabajo se selecciono una mezcla n-decano/m-xileno (70/30 % en peso), la cual cumple con dos requisitos: solubilizar el compuesto nitrogenado (carbazol) y utilizar un contenido de aromáticos similar al de un corte de destilados intermedios (25 a 40 % en volumen).

Para establecer el efecto que puede presentar el disolvente seleccionado en el estudio cinético de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol, se determinó la actividad de los catalizadores en la mezcla n-decano/m-xileno (70/30 % en peso) sin la presencia de los componentes a estudiar. En la Figura 1.10 se muestra la conversión de n-decano y m-xileno en función del tiempo de reacción para ambos catalizadores NiMo-SAC a 325°C y 4.0 MPa.



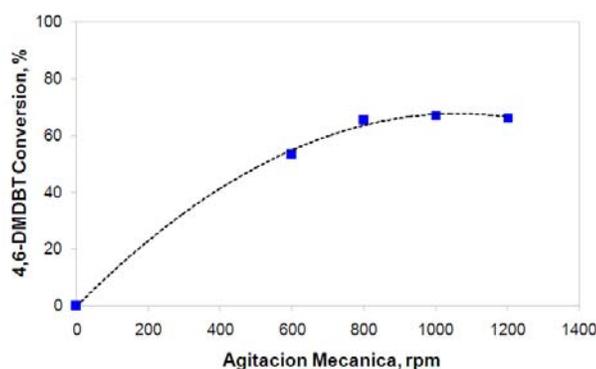
**Figura 1.10** Conversión de n-decano y m-xileno en función del tiempo de reacción para ambos catalizadores a 325°C.

Los resultados muestran una transformación nula de n-decano hacia productos de craqueo, esto puede deberse a que los catalizadores NiMo-SAC no presentan sitios ácidos fuertes (baja acidez de Brønsted). Por otro lado, se observa solo una ligera transformación (menor al 5 % de conversión) de m-xileno hacia dimetil-ciclohexano.

A partir de estos resultados, se puede establecer que el disolvente (70 % en peso n-decano y 30 % en peso m-xileno) prácticamente no reacciona en presencia de los catalizadores NiMo-SAC. Por lo tanto, se desprecia su efecto de inhibición para el estudio cinético posterior.

#### 1.4.4 Velocidad de Agitación

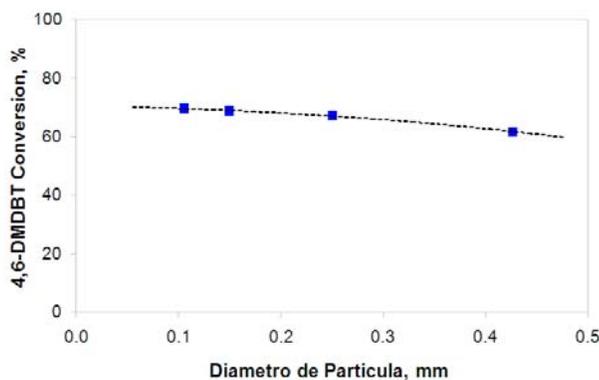
La velocidad de agitación en el reactor es una variable importante para el desarrollo de un estudio cinético completo debido a que permite determinar la región de operación en donde las limitaciones difusionales externas (entre el seno de la fase reaccionante y el catalizador) están ausentes. En la Figura 1.11 se presenta la conversión final de HDS de 4,6-DMDBT como una función de la velocidad de agitación mecánica en el reactor. Los resultados muestran que cuando el reactor es operado por arriba de las 800 rpm, la conversión final de 4,6-DMDBT permanece constante. Por lo tanto, a partir de este valor las limitaciones difusionales externas estarán ausentes. Entonces, para el estudio cinético se establece una velocidad de agitación mecánica en el reactor de 1000 rpm.



**Figura 1.11** Velocidad de agitación mecánica en el reactor vs conversión final de 4,6-DMDBT (1000 ppm de S, 40 ml n-decano/m-xileno, 325°C, 4 h de reacción).

### 1.4.5 Tamaño de Partícula del Catalizador

El tamaño de partícula del catalizador se presenta también como una variable importante para el estudio cinético debido a que permite determinar el diámetro de partícula en donde las limitaciones difusionales internas están ausentes. En la Figura 1.12 se presenta la conversión final de HDS de 4,6-DMDBT como una función del tamaño de partícula del catalizador.



**Figura 1.12** Diámetro de partícula del catalizador vs conversión final de 4,6-DMDBT (1000 ppm de S, 40 ml n-decano/m-xileno, 325°C, 4 h de reacción).

Los resultados muestran que cuando el diámetro de partícula del catalizador es menor a 0.254 mm, la conversión final de 4,6-DMDBT permanece constante. Por lo tanto, a partir de este valor las limitaciones difusionales estarán ausentes. Entonces, para el estudio cinético se establece un diámetro de partícula de 0.25 mm.

---

## 1.5 CONCLUSIONES

Después de llevar a cabo la caracterización de los catalizadores NiMo-SAC, se puede establecer lo siguiente:

- La incorporación de  $\text{SiO}_2$  sobre la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provoca un descenso en el área superficial del soporte (Fisorción de  $\text{N}_2$ ), la eliminación de los grupos hidroxilo mas reactivos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (FT-IR) y una disminución en la interacción fase activa-soporte (Difracción de Rayos X).
- Al disminuir la interacción entre la fase activa y el soporte, el catalizador con sílice presenta un mayor grado de apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$  (HREM). Este resultado es comparable con el aumento en el numero de sitios  $\text{Mo}^{+4}$  que presenta el catalizador con sílice (FT-IR adsorción de NO). Así, la relación de catalizadores NiMo-SAC 10 / NiMo-SAC 0 presenta una valor de 1.53 para el numero de capas de  $\text{MoS}_2$ , mientras que para el numero de sitios  $\text{Mo}^{+4}$  presenta un valor de 1.56.
- Al disminuir la interacción entre la fase activa y el soporte, el catalizador con sílice presenta un mayor numero de sitios  $\text{Ni}^{+2}$  (FT-IR adsorción de NO). Estos sitios  $\text{Ni}^{+2}$  pueden estar asociados a sitios  $\text{Mo}^{+4}$ . Por lo tanto, el catalizador con sílice posiblemente presenta una mayor cantidad de sitios NiMoS (los cuales son responsables de la transformación de los compuestos de azufre y nitrógeno mas refractarios) comparado con el catalizador sin sílice.

Por otro lado, después de analizar las condiciones de operación en el reactor, para el estudio cinético posterior se puede establecer lo siguiente:

- El solvente seleccionado para este estudio (mezcla n-decano/m-xileno) reacciona débilmente en presencia de catalizadores NiMo-SAC. Por lo tanto, se desprecia su efecto de inhibición en las reacciones de hidrotratamiento.
- La región de operación en donde las limitaciones difusionales están ausentes fue seleccionada mediante la velocidad de agitación mecánica en el reactor (1000 rpm) y el tamaño de partícula del catalizador (0.25 mm).

---

---

## REFERENCIAS

- (1) Michalica P.; Smieskova A.; Hudec P.; Raczova R.; Ambro J. Performance comparison of conventional and Y-zeolite-containing hydrotreatment catalyst in hydrorefining of middle-distillates derived from different sources. *Petroleum and Coal*. **2003**, *45*, 30.
- (2) Wikipedia, Encyclopedia on Line, Search: ULSD (Ultra Low Sulfur Diesel)
- (3) Especificaciones de los combustibles fosiles para la protección ambiental, Norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Mexico.
- (4) Topsøe H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. *Appl. Catal. A* **2007**, *322*, 3.
- (5) Topsøe H.; Laegsgaard E.; Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts. *J. Catal.* **2007**, *249*, 220.
- (6) Kunisada N.; Choi K.-H.; Korai Y.; Mochida I.; Nakano K. Optimization of silica content in alumina-silica support for NiMo sulfide to achieve deep desulfurization of gas oil. *Appl. Catal. A* **2004**, *273*, 287.
- (7) Pawelec B.; Navarro R. M.; Campos-Martin J. M.; Lopez Agudo A.; Vasudevan P. T.; Fierro J. L. G. Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulfurization. *Catal. Today* **2003**, *86*, 73.
- (8) Sánchez Minero José Felipe. Análisis de la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol utilizando catalizadores de NiMo soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Tesis de Maestría, UNICAT, UNAM, **2006**.
- (9) Martín Martínez José Miguel. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante, ISBN 84-86809-33-9.
- (10) Knozinger H.; Daniell W. Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas: a low-temperature FTIR study. *Appl. Catal. A* **2000**, *196*, 247.
- (11) Digne M.; Sautet P. Hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina surfaces: a DFT study. *J. Catal.* **2002**, *211*, 1.
- (12) Busca G.; Trombetta M. FT-IR studies on light olefin skeletal isomerization catalysis. *J. Catal.* **1997**, *168*, 334.
- (13) Busca G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catal. Today* **1998**, *41*, 191.
- (14) Ehrman S.; Zachariah M. Phase segregation in binary SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle aerosols formed in a premixed flame. *J. Mat. Res.* **1999**, *14*, 4551.
- (15) Carrier X.; Lambert J. F. Influence of ageing on MoO<sub>3</sub> formation in the preparation of alumina-supported Mo catalysts. *J. Mol. Structure* **2003**, *656*, 231

- (16) Hayden T. F.; Dumesic J. A. Studies of the structure of molybdenum oxide and sulfide supported on thin films of alumina. *J. Catal.* **1987**, *103*, 366.
- (17) Pratt K. C.; Sanders J.V.; Christov V. Morphology and activity of MoS<sub>2</sub> on various supports: genesis of the active phase. *J. Catal.* **1990**, *124*, 416
- (18) Portela L.; Grange P.; Delmon B. The adsorption of nitric oxide on supported Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: a review. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, *37*, 699.
- (19) Okamoto Y.; Tomioka H.; Katoh Y.; Imanaka T.; Teranishi S. Surface structure and catalytic activity of molybdenum (VI) oxide/aluminium oxide catalysts in the hydrodesulfurization of thiophene studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1833.
- (20) Macias G.; Ramirez J.; Gutierrez-Alejandre A.; Cuevas R. Preparation of highly active NiMo/Al-SBA15(x) HDS catalysts: preservation of the support hexagonal porous arrangement. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 261.
- (21) Christensen S. Prediction of solubility of 9H-carbazole. UNIFAC. **2003**.

# Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

## CAPITULO II

---

## 2.1 ANTECEDENTES

Los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos son considerados como uno de los principales contaminantes. Por lo tanto, la reacción de hidrodesulfuración es de vital importancia para el sistema de refinación. En la actualidad, las normas ambientales vigentes exigen el uso de combustibles con bajo contenido de azufre, siendo el diesel uno de estos productos.<sup>1</sup>

Tomando en cuenta que el corte de destilados intermedios presenta varios compuestos de azufre, para el estudio de esta fracción se pueden utilizar diferentes moléculas de prueba. Así, mientras algunos trabajos utilizan la molécula de tiofeno,<sup>2,3</sup> otros utilizan la molécula de DBT ó 4,6-DMDBT.<sup>4,5</sup>

El tipo de molécula estudiada dependerá del grado de desulfuración requerido. En este sentido, la hidrodesulfuración profunda (< 50 ppm S) requiere de la descomposición de los compuestos de azufre más refractarios como el 4,6-DMDBT.<sup>6-8</sup> Este compuesto presenta una baja reactividad debido a los grupos metil localizados en posición  $\beta$  al átomo de azufre.<sup>9</sup> Aunque la transformación de 4,6-DMDBT ocurre a través de varias rutas de reacción como la desulfuración directa (DDS), la hidrogenación (HYD) y la isomerización (ISO),<sup>10-12</sup> el estudio sobre catalizadores convencionales (CoMo ó NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) revela que la ruta de hidrogenación es la mas favorecida.<sup>5,13</sup>

Cambios en el método de preparación de los catalizadores convencionales pueden mejorar la HDS de 4,6-DMDBT. Landau<sup>14</sup> y Perot<sup>15</sup> reportaron que el uso de soportes ácidos como las zeolitas provoca un aumento en la actividad del catalizador. Sin embargo, estos catalizadores presentan un alto grado de craqueo catalítico que deriva en un fuerte envenenamiento de los sitios activos.

---

Los estudios de Michaud<sup>16</sup> muestran que es posible incrementar la reactividad de 4,6-DMDBT mediante el uso de catalizadores bifuncionales sulfuro/acido, los cuales permiten la migración de los grupos metil presentes en esta molécula, beneficiando así la ruta de isomerización.

En el mismo sentido, se presentan los trabajos de Kim,<sup>17</sup> en los cuales se modifica el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante la adición de fluor, obteniendo un catalizador con mayor acidez y mejor dispersión de la fase activa. Resultados similares se han reportado al incorporar el fosforo<sup>18</sup> en los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ó al utilizar soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (ASA),<sup>19</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ <sup>20</sup> y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ .<sup>21</sup>

Por otro lado, algunos catalizadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  preparados mediante métodos no convencionales como pH-Swing<sup>22</sup> presentan una mejora en la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT, ya que muestran una buena sulfuración de la fase activa (mayor numero de sitios activos expuestos para la transformación de 4,6-DMDBT).

## 2.2 ACTIVIDAD

Los catalizadores fueron evaluados en la HDS de 4,6-DMDBT y DBT. Para cada prueba, el reactor fue cargado con 200 mg de catalizador sulfurado, 40 ml de una mezcla n-decano/m-xileno (70/30 % en peso), 4,6-DMDBT (500 ppm de S como 4,6-DMDBT para establecer el esquema de reacción y 1000 ppm de S como 4,6-DMDBT para el estudio cinético) ó DBT (1400 ppm de S como DBT para comparar la actividad de los catalizadores), e hidrogeno. La HDS de 4,6-DMDBT fue evaluada a cuatro temperaturas (287, 300, 312 y 325°C), mientras que la HDS de DBT fue evaluada solo a 325°C. La presión total en el sistema de reacción fue de 4.0 MPa.

## 2.2.1 HDS de 4,6-DMDBT

### 2.2.1.1 Esquema de Reacción

La transformación de 4,6-DMDBT se presenta a través de diferentes rutas de reacción, dependiendo principalmente del catalizador utilizado.<sup>16,23,24</sup> Para establecer un posible esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT cuando se utilizan los catalizadores NiMo-SAC, es necesario graficar el rendimiento de cada uno de los productos en función de la conversión de 4,6-DMDBT. Así, en la Figura 2.1 se muestra la evaluación de los catalizadores NiMo-SAC en un sistema de reacción con 500 ppm de S como 4,6-DMDBT a 325°C.

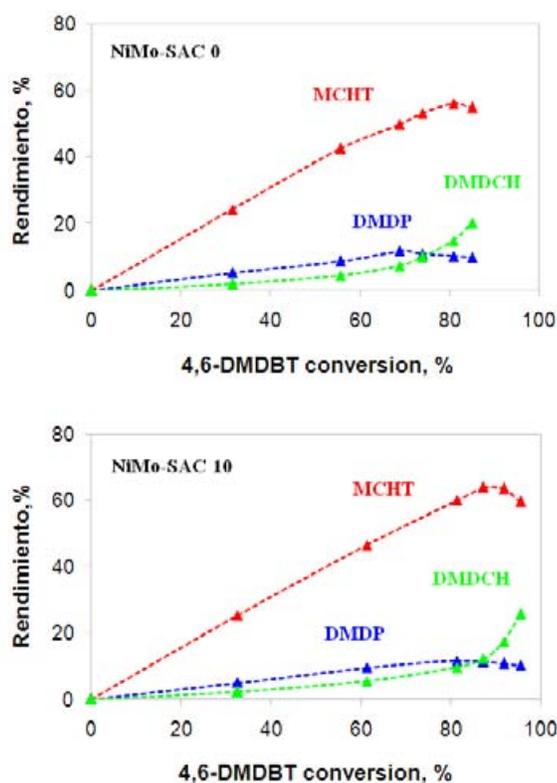


Figura 2.1 Rendimiento de productos para la HDS de 4,6-DMDBT.

---

El dimetildifenilo (DMDP) aparece como producto de la ruta de desulfuración directa (DDS), la cual se presenta mediante la escisión directa del enlace C-S en el 4,6-DMDBT. Los resultados muestran un bajo rendimiento de DMDP (~10 %). Por lo tanto, la contribución de la ruta de DDS en la HDS global fue pequeña. Además, para el DMDP, su curva de rendimiento indica que es un producto primario, aunque después de cierto tiempo de reacción se observa que su rendimiento decrece ligeramente, indicando que reacciona para formar otros productos. Previamente, Farag,<sup>4</sup> Lee<sup>25</sup> y Vrinat<sup>26</sup> reportaron que el DMDP fue hidrogenado para obtener metilciclohexiltolueno (MCHT) y su velocidad de reacción fue muy baja. Por lo tanto, para este estudio se establece una reacción débil de DMDP a MCHT.

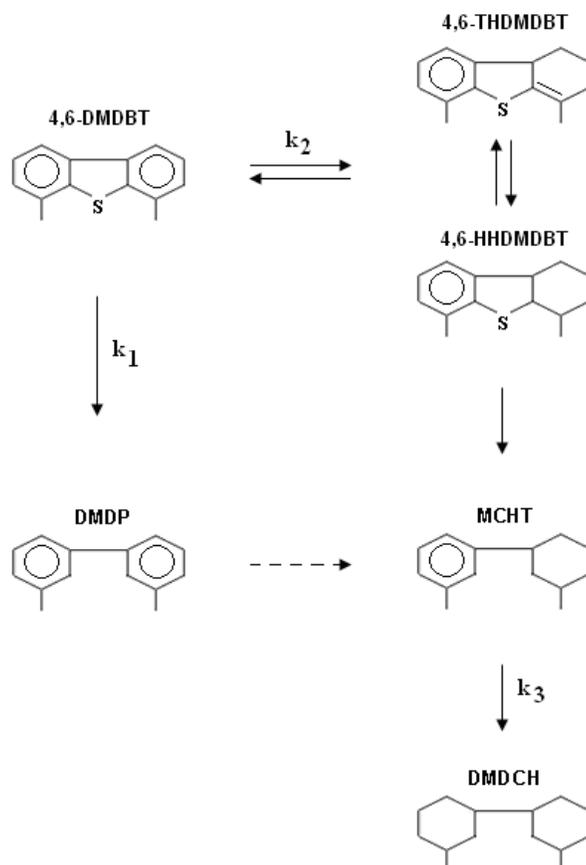
Por otro lado, MCHT, el cual viene de la hidrogenación parcial de 4,6-DMDBT seguido por la desulfuración (ruta de hidrogenación), es el principal producto de la reacción (~60 %). Previamente a la formación de MCHT, la ruta de hidrogenación (HYD) presenta dos productos intermedios de reacción: el 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-THDMDBT) y el 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-HHDMDBT), los cuales aparecen y desaparecen rápidamente, siendo difícil su análisis cuantitativo. Además, el MCHT presenta una curva de rendimiento similar a la de DMDP, esto sugiere que el MCHT es un producto primario, aunque después de cierto tiempo de reacción presenta un máximo e inicia a decrecer. Por lo tanto, el MCHT reacciona para formar un producto secundario de reacción.

Otro producto detectado en la mezcla de reacción fue el dimetildiciclohexilo (DMDCH). De acuerdo con la forma que presenta la curva de rendimiento de DMDCH, se considera que este es un producto secundario estable, ya que aparece después de cierto tiempo de reacción de una manera acumulativa. Por lo tanto, el DMDCH aparece debido a la hidrogenación consecutiva de MCHT.

---

Aquí, es necesario mencionar que los estudios de Li y Prins<sup>27</sup> muestran dos mecanismos de reacción para la formación de DMDCH: la hidrogenación de MCHT y la desulfuración de 4,6-dodecahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-DHDMDBT). Sin embargo, sus resultados muestran que el DMDCH se forma principalmente por la hidrogenación de MCHT.

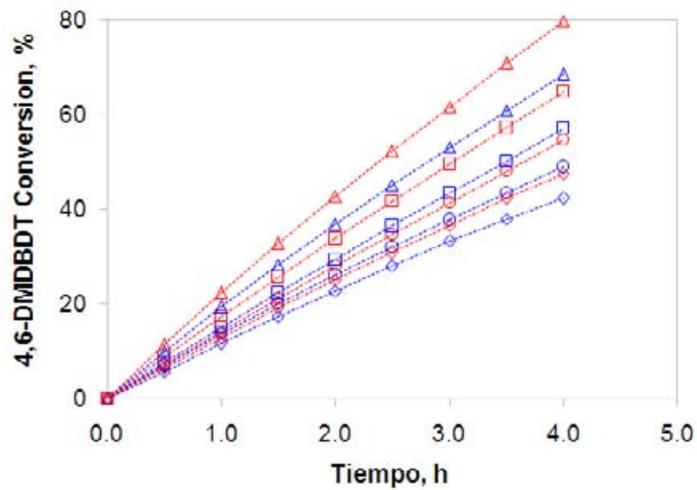
El análisis anterior revela que la transformación de 4,6-DMDBT ocurre a través de la ruta de hidrogenación. Por lo tanto, se establece el siguiente esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT:



**Esquema.** HDS de 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo-SAC.

### 2.2.1.2 Conversión

En la Figura 2.2 se muestra la conversión de 4,6-DMDBT como una función del tiempo de reacción para ambos catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción (287, 300, 312 y 325°C).



**Figura 2.2** Conversión de 4,6-DMDBT en función del tiempo de reacción, catalizadores NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Los resultados muestran que el catalizador NiMo-SAC 10 es más activo que el NiMo-SAC 0, independientemente de la temperatura de reacción. Por lo tanto, al incorporar la sílice sobre el soporte de alumina se mejora la transformación de 4,6-DMDBT.

Sin embargo, la diferencia en la conversión final de ambos catalizadores ( $\Delta X_F$ ) presenta un incremento cuando se aumenta la temperatura de reacción. Así, a 287°C la  $\Delta X_F$  tiene un valor de 5.2, mientras que a 325°C el valor de  $\Delta X_F$  es de 11.4. Estos valores indican que el catalizador con sílice se vuelve mucho más activo que el catalizador sin sílice cuando se incrementa la temperatura de reacción en la HDS de 4,6-DMDBT.

### 2.2.1.3 Rendimiento de Productos

En la Tabla 2.1 se muestra la conversión de 4,6-DMDBT y la distribución de los productos después de 4 h de reacción sobre catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción.

	325°C	312°C	300°C	287°C
<b>NiMo-SAC 0</b>				
Conversión (%)	68.4	57.0	48.9	42.3
Rendimiento (%)				
DMDP	7.6	6.3	5.2	4.5
MCHT	47.8	39.5	34.8	30.1
DMDCH	13.0	11.2	8.9	7.7
<b>NiMo-SAC 10</b>				
Conversión (%)	79.8	64.9	54.7	47.5
Rendimiento (%)				
DMDP	6.4	5.6	4.6	4.0
MCHT	56.9	46.0	39.4	34.2
DMDCH	16.5	13.3	10.7	9.3

**Tabla 2.1** Distribución de productos para la HDS de 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo-SAC.

Los resultados muestran que el catalizador NiMo-SAC 0 presenta una mayor formación de DMDP comparado con el catalizador NiMo-SAC 10, independientemente de la temperatura de reacción. Además, se observa que la diferencia en la formación de este producto para ambos catalizadores se hace más grande a una temperatura de reacción superior. Esto posiblemente se debe a que el catalizador sin sílice presenta una mayor calidad y número de sitios activos para la desulfuración directa comparado con el catalizador con sílice.

---

En contraste, el catalizador NiMo-SAC 10 presenta una mayor formación de MCHT y DMDCH. Además, se observa que la diferencia que presentan los catalizadores en cuanto a la formación de estos productos se incrementa cuando se utiliza una temperatura de reacción superior. Esto es similar a lo que sucede con el DMDP, pero para este caso el catalizador NiMo-SAC 10 alcanza el mayor rendimiento. Esto puede deberse a que el catalizador con sílice presenta una mayor calidad y número de sitios activos para la hidrogenación comparado con el catalizador sin sílice.

#### 2.2.1.4 Selectividad de Productos

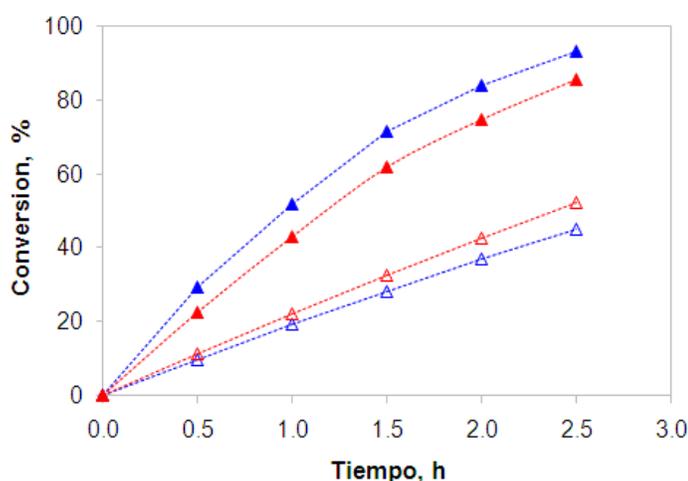
La distribución de los productos anteriores a una conversión fija de 4,6-DMDBT puede ayudar a explicar mejor el desempeño de los catalizadores NiMo-SAC sobre las dos rutas de reacción identificadas. Así, se establece la relación hidrogenación/desulfuración directa (HYD/DDS) al 40% de conversión de 4,6-DMDBT, en donde la ruta de HYD agrupa al MCHT y DMDCH, mientras que la ruta de DDS esta representada por el DMDP.

$$\left( \frac{\text{HYD}}{\text{DDS}} \right)_{40\%} = \frac{\text{MCHT} + \text{DMDCH}}{\text{DMDP}}$$

Los resultados muestran que el catalizador NiMo-SAC 0 tiene una relación HYD/DDS de 7.0 (valor promedio de las cuatro temperaturas de reacción), mientras que el catalizador NiMo-SAC 10 tiene una relación HYD/DDS de 8.2 (valor promedio de las cuatro temperaturas de reacción). Por lo tanto, la incorporación de sílice sobre el soporte de alumina mejora la actividad del catalizador en la HDS de 4,6-DMDBT, ya que presenta una mayor capacidad de hidrogenación.

### 2.2.2 HDS de DBT

Para establecer el desempeño de los catalizadores NiMo-SAC en las diferentes reacciones de HDS, se evaluaron estos materiales en la HDS de DBT. En la Figura 2.3 se muestra la conversión de 4,6-DMDBT (1000 ppm S) y DBT (1400 ppm S) como una función del tiempo de reacción para ambos catalizadores a 325°C.



**Figura 2.3** Conversión de 4,6-DMDBT [NiMo-SAC 0(Δ), NiMo-SAC 10 (▲)] y DBT [NiMo-SAC 0(▲), NiMo-SAC 10 (▲)] en función del tiempo de reacción a 325°C.

Después de 2.5 h de reacción, el catalizador NiMo-SAC 10 alcanza una conversión mayor que NiMo-SAC 0 para la HDS de 4,6-DMDBT. En contraste, para la HDS de DBT, el catalizador NiMo-SAC 0 alcanza una conversión superior. Estos resultados muestran que la transformación de 4,6-DMDBT y DBT ocurre a través de diferentes rutas de reacción. Para corroborar lo antes mencionado, es necesario establecer un análisis del rendimiento de cada uno de los productos formados en la HDS de 4,6-DMDBT y DBT. Para ello, en la Tabla 2.2 se presenta el rendimiento de los productos después de 2.5 h de reacción.

	NiMo-SAC 0	NiMo-SAC 10
<b>HDS de 4,6-DMDBT</b>		
Conversión (%)	45.1	52.2
Rendimiento (%)		
DMDP	6.1	4.9
MCHT	32.8	39.7
DMDCH	6.2	7.6
<b>HDS de DBT</b>		
Conversión (%)	93.3	85.5
Rendimiento (%)		
DP	63.1	45.1
CHB	30.2	40.4

**Tabla 2.2** Distribución de productos para la HDS de 4,6-DMDBT y DBT sobre catalizadores NiMo-SAC a 325°C.

Para la ruta de DDS, los resultados de HDS de 4,6-DMDBT muestran que el catalizador NiMo-SAC 0 presenta una formación ligeramente superior de DMDP en comparación con NiMo-SAC 10. Un resultado similar se observa para la HDS de DBT, ya que el difenil (DP) presenta una mayor formación cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 0. Por lo tanto, la incorporación de sílice sobre el soporte disminuye la transformación de ambos DBTs a través de la ruta de DDS, pero esto es más evidente para la HDS de DBT. Por el contrario, el catalizador NiMo-SAC 10 presenta una formación superior de MCHT y DMDCH comparado con el catalizador NiMo-SAC 0 durante la HDS de 4,6-DMDBT. Además, la formación de ciclohexilbenceno (CHB) en la HDS de DBT fue superior cuando NiMo-SAC 10 fue utilizado. Por lo tanto, la presencia de sílice en el catalizador mejora la transformación de ambos reactantes a través de la ruta de HYD. En suma, la transformación de DBT ocurre a través de la ruta de desulfuración directa, mientras que la transformación de 4,6-DMDBT se presenta a través de la ruta de hidrogenación.

---

## 2.3 ESTUDIO CINETICO

A partir de los datos experimentales obtenidos a cuatro temperaturas de reacción (287, 300, 312 y 325°C), se establece el estudio cinético para la HDS de 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo-SAC. Antes de iniciar el estudio, es necesario definir el tipo de sitio activo involucrado en la adsorción del reactante y los productos de reacción. Estudios previos<sup>28,29</sup> muestran que la adsorción de 4,6-DMDBT sobre catalizadores convencionales se lleva a cabo sobre superficies activas constituidas por la presencia de sitios coordinadamente insaturados (CUS) localizados en los bordes de las formaciones de MoS<sub>2</sub>.

El análisis de estos sitios es materia de controversia debido a que el 4,6-DMDBT es transformado mediante dos rutas de reacción (hidrogenación y desulfuración directa). Así, algunos investigadores<sup>30-32</sup> proponen dos sitios diferentes para la reacción de 4,6-DMDBT, mientras otros<sup>26,33,34</sup> proponen solo un sitio para su reacción. Por lo tanto, para este estudio se considera que el sitio para la hidrogenación y desulfuración de 4,6-DMDBT es el mismo (CUS o vacancia de azufre), solo se analiza la presencia de uno o dos sitios contiguos para la adsorción del reactante y sus productos (Apéndice A1), esto de acuerdo con los estudios realizados por Bataille.<sup>5</sup>

### 2.3.1 Sistema de Ecuaciones L-H

Para encontrar las ecuaciones del tipo L-H que presentan un mejor ajuste lineal con los datos experimentales obtenidos en la HDS de 4,6-DMDBT, se establece un análisis simplificado considerando ecuaciones con uno y dos sitios de adsorción para el 4,6-DMDBT (Apéndice B1). Para este análisis, se establecen algunas limitantes:

---

---

(i) de acuerdo con la literatura,<sup>35,36</sup> la HDS de compuestos individuales de azufre sigue una cinética de pseudo-primer orden.

(ii) la concentración de hidrogeno permanece constante durante la reacción, ya que fue alimentado en exceso (se utilizo una relación molar  $H_2/4,6\text{-DMDBT}$  de 500).

(iii) no se toma en cuenta la contribución de los productos intermediarios de reacción 4,6-THDMDBT y 4,6-HHDMDBT, ya que solo se detectaron trazas en el análisis cromatográfico. Por lo tanto, se considera una constante de rapidez de reacción para la transformación de 4,6-DMDBT hacia MCHT.<sup>37,38</sup>

(iv) no se toma en cuenta la hidrogenación de DMDP hacia MCHT, ya que se tiene una baja presencia de DMDP.<sup>4,25,26</sup>

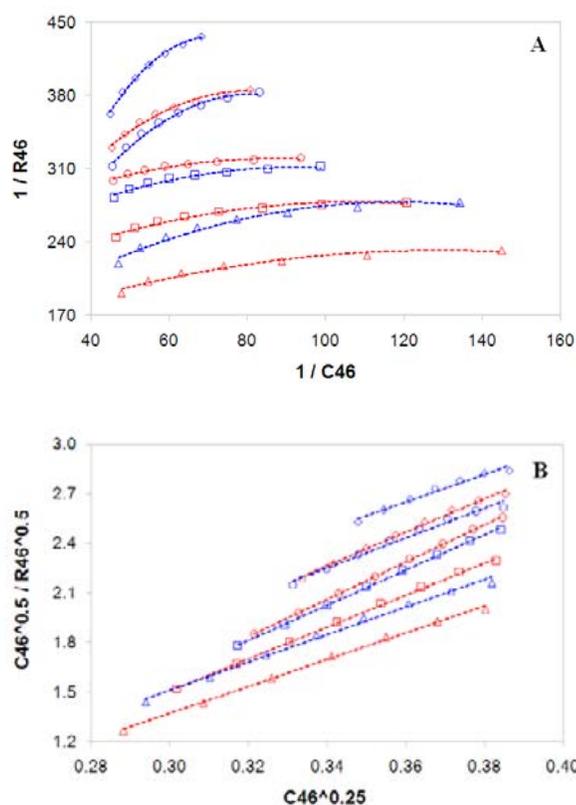
(v) no se considera el efecto de la adsorción del MCHT debido a que el valor de la constante de equilibrio de adsorción de este producto presenta valores muy cercanos a cero ( $<0.1$  L/mol).

(vi) no se considera el efecto de la adsorción del  $H_2S$ , ya que los estudios de Kabe<sup>39</sup> muestran que la HDS de 4,6-DMDBT tiene diferentes niveles de inhibición en función del  $H_2S$  presente en la reacción, siendo despreciable su efecto cuando solo se considera el  $H_2S$  formado por el medio reaccionante. Además, Moulijn<sup>40</sup> reporto que el  $H_2S$  inhibe principalmente la ruta de DDS (baja contribución en la HDS de 4,6-DMDBT).

El análisis de los datos experimentales de 4,6-DMDBT presenta una mejor correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con dos sitios de adsorción (Figura 2.4, Apéndice C1.1).

---

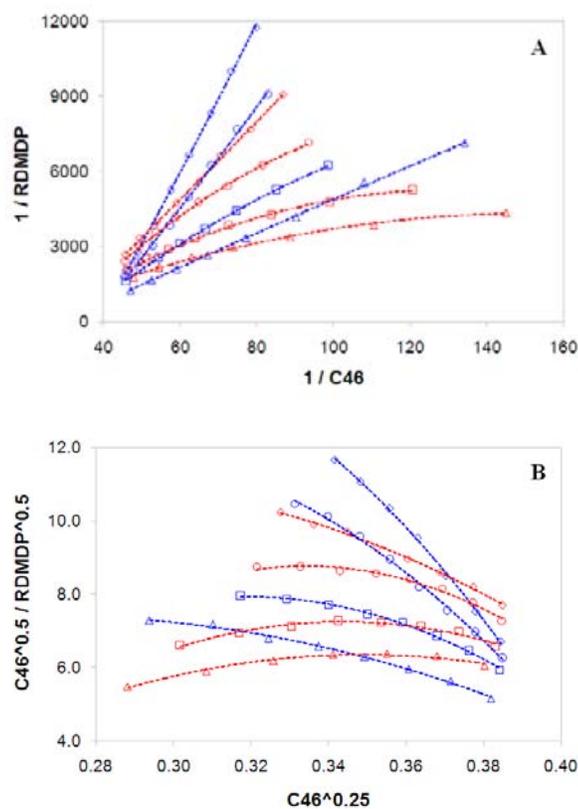
Este resultado puede ayudar a establecer la forma en que se adsorbe y transforma la molécula de 4,6-DMDBT. La ecuación L-H con dos sitios contiguos de adsorción infiere que la molécula de 4,6-DMDBT se estabiliza mediante la adsorción de uno de sus anillos aromáticos. Por lo tanto, la ruta de hidrogenación es la principal vía para la transformación de 4,6-DMDBT.



**Figura 2.4** Análisis de 4,6-DMDBT utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Para obtener un estudio completo, se analizaron también los productos de la HDS de 4,6-DMDBT. Primero, el producto de la ruta de DDS (DMDP) muestra una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con sitio de adsorción (Figura 2.5, Apéndice C1.2).

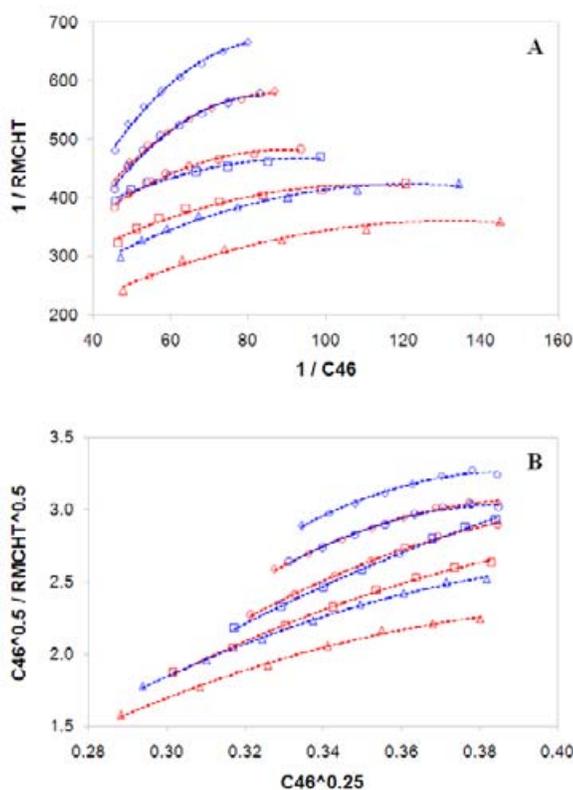
Este resultado esta acorde con los estudios de Cristol,<sup>30</sup> en donde el 4,6-DMDBT es adsorbido en forma perpendicular a la superficie catalítica para eliminar el átomo de azufre, necesitando solo un sitio activo. Por lo tanto, la débil formación de DMDP puede estar asociada a la dificultad que presenta la molécula de 4,6-DMDBT para ser adsorbida sobre la superficie catalítica a través del átomo de azufre.



**Figura 2.5** Análisis de DMDP utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287( $\diamond$ ), 300( $\circ$ ), 312( $\square$ ), 325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [287( $\diamond$ ), 300( $\circ$ ), 312( $\square$ ) y 325°C( $\Delta$ )].

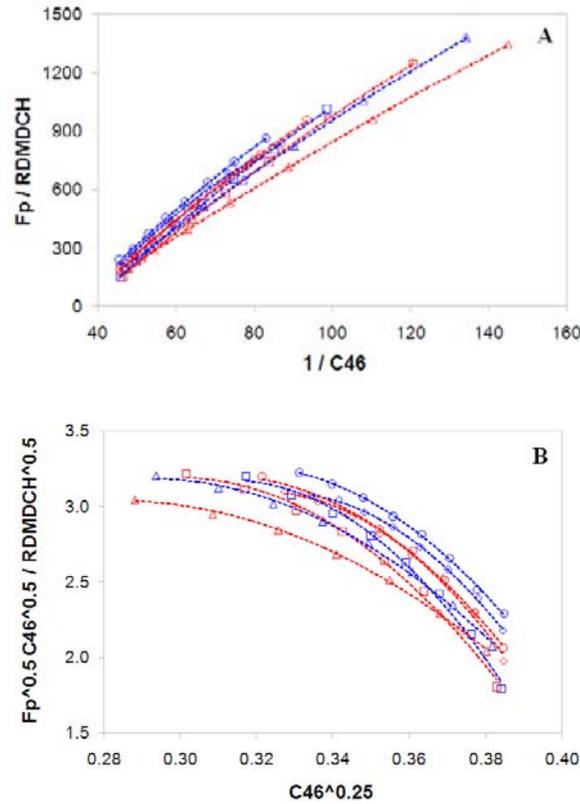
Por otro lado, el primer producto de la ruta de hidrogenación (MCHT) presenta una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con dos sitios de adsorción (Figura 2.6, Apéndice C1.3).

Como se ha mencionado antes, la hidrogenación de 4,6-DMDBT hacia MCHT requiere de dos sitios contiguos de adsorción para poder anclar uno de los anillos aromáticos presentes en la molécula de 4,6-DMDBT.



**Figura 2.6** Análisis de MCHT utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287( $\diamond$ ), 300( $\circ$ ), 312( $\square$ ), 325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [287( $\diamond$ ), 300( $\circ$ ), 312( $\square$ ) y 325°C( $\Delta$ )].

Finalmente, el producto secundario de hidrogenación (DMDCH) presenta una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un sitio de adsorción (Figura 2.7, Apéndice C1.4). Una posible explicación para este resultado es que después de eliminar el átomo de azufre presente en el 4,6-DMDBT, el producto MCHT presenta una mayor reactividad. Por lo tanto, el MCHT necesita un sitio activo para su adsorción.



**Figura 2.7** Análisis de DMDCH utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Partiendo de los resultados obtenidos en el análisis anterior, se establece el sistema de ecuaciones L-H que representan mejor la HDS de 4,6-DMDBT cuando se utilizan los catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_{46}}{dt} = \frac{-(k_1 + k_2) C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46})^2}$$

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = \frac{k_1 C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = \frac{k_2 C_{46} - k_3 C_{\text{MCHT}}}{(1 + K_{46} C_{46})^2}$$

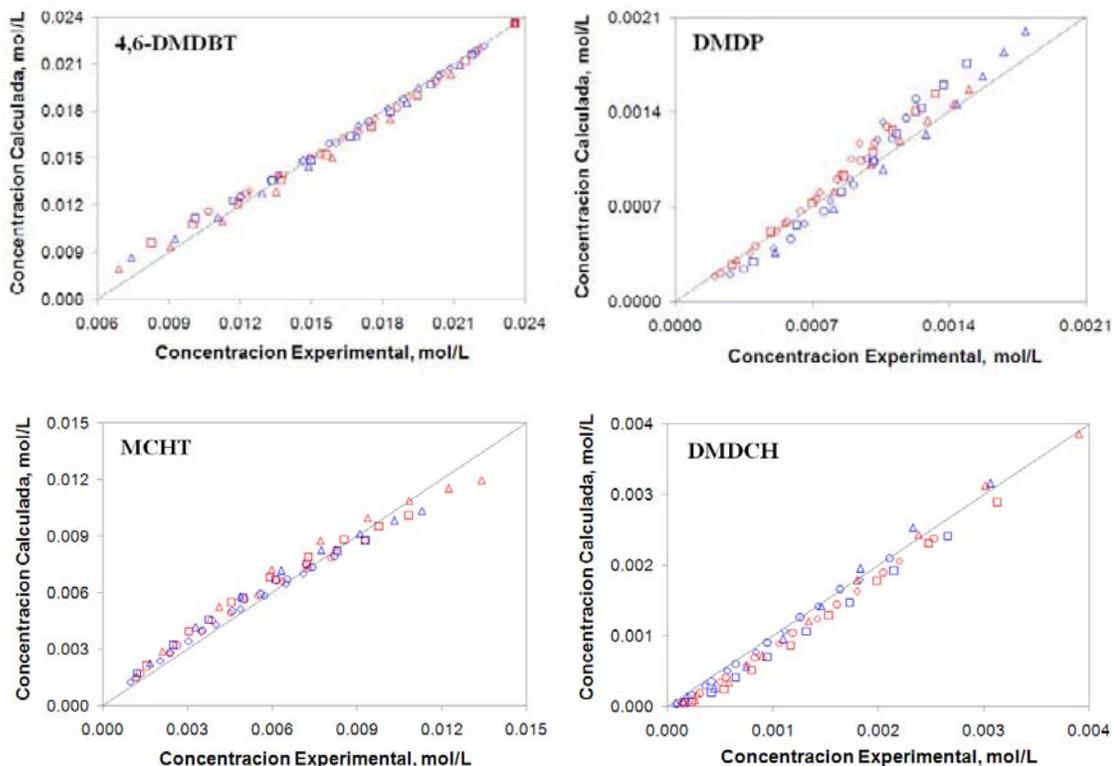
$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = \frac{k_3 C_{\text{MCHT}}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

### 2.3.2 Análisis Computacional

#### 2.3.2.1 Parámetros cinéticos

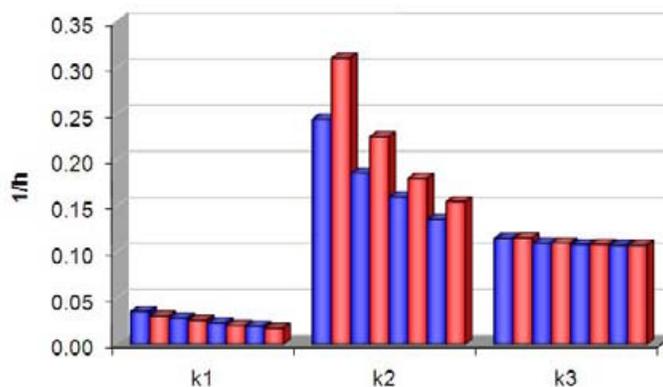
Para encontrar los parámetros cinéticos del sistema de reacción se establece un análisis computacional utilizando el programa Scientist de MicroMath. Los datos de entrada fueron las concentraciones experimentales del reactante y los productos, así como el sistema de ecuaciones L-H obtenido con anterioridad. Los datos de salida fueron los parámetros cinéticos estimados y las concentraciones calculadas del reactante y los productos. En la Figura 2.8 se presenta la comparación entre la concentración experimental y calculada para el reactante y los productos a diferentes temperaturas de reacción. El factor de correlación entre los datos experimentales y calculados fue superior al 97.5%.

De manera general, los resultados muestran una buena correlación para el reactante y sus productos. Sin embargo, se observa una ligera disminución en la correlación a altas conversiones de 4,6-DMDBT, esto revela que la zona mas optima para llevar a cabo el estudio cinético de la HDS de 4,6-DMDBT seria al inicio de la reacción. Por otro lado, el producto DMDCH presenta la correlación más baja, lo cual puede deberse a que se forma en una menor cantidad, siendo más difícil su ajuste.



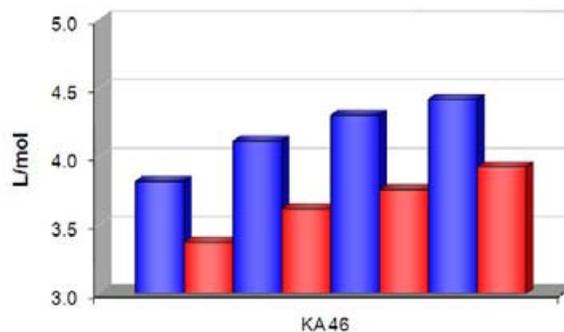
**Figura 2.8** Concentración experimental vs calculada para la HDS de 4,6-DMDBT, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

En la Figura 2.9 se muestran los valores de las constantes de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción. Para la ruta de DDS, el catalizador NiMo-SAC 0 presenta un valor de  $k_1$  ligeramente superior al que presenta el NiMo-SAC 10. En contraste, para la ruta de HYD, el catalizador NiMo-SAC 10 presenta un valor superior de  $k_2$ . Por consiguiente, la relación  $k_2/k_1$  muestra un valor promedio de 6.9 para NiMo-SAC 0 y 8.9 para NiMo-SAC 10. Estos resultados confirman que la transformación de 4,6-DMDBT ocurre a través de la ruta de hidrogenación, y esta ruta de reacción presenta una mejora cuando se incorpora la sílice sobre el soporte de alumina (mayor actividad del catalizador NiMo-SAC 10).



**Figura 2.9** Constantes de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■), de izquierda a derecha: 325, 312, 300 y 287°C.

Los valores de la constante de rapidez de reacción  $k_2$  (ruta que presenta una mayor contribución en la HDS de 4,6-DMDBT) son comparables a los reportados por Kim<sup>23</sup> ( $k_{HDS} = 83.2 \text{ s}^{-1}\text{g}\cdot\text{cat}^{-1}$  ó  $0.299 \text{ h}^{-1}$ ) y Sakanishi<sup>41</sup> ( $k_{HDS} = 82.6 \text{ s}^{-1}\text{g}\cdot\text{cat}^{-1}$  ó  $0.297 \text{ h}^{-1}$ ) a condiciones de reacción similares. Por otro lado, los valores de la constante de equilibrio de adsorción de 4,6-DMDBT (Figura 2.10) muestran una ligera disminución cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 10. Esto sugiere que la incorporación de sílice en el catalizador reduce la fuerza de adsorción entre el reactante y la superficie catalítica, favoreciendo posiblemente la regeneración de los sitios superficiales.



**Figura 2.10** Constantes de equilibrio de adsorción para la HDS de 4,6-DMDBT, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■), de izquierda a derecha: 325, 312, 300 y 287°C.

### 2.3.2.2 Energía de Activación

A partir de los valores de las constantes de rapidez de reacción, se determina la energía de activación aparente ( $E_A$ ) para las rutas de reacción involucradas en la transformación del 4,6-DMDBT (desulfuración directa e hidrogenación). Para ello, se utiliza la ecuación de Arrhenius [ $k = A \exp(-E_A/RT)$ ], en donde el factor pre-exponencial ( $A$ ) representa el número de colisiones efectivas entre las moléculas del reactante y la superficie catalítica, así como la calidad de los sitios activos. Por otro lado,  $E_A$  representa la energía necesaria para transformar el reactante en productos. En la tabla 2.3 se muestran los parámetros de Arrhenius para ambos catalizadores.

	NiMo-SAC 0	NiMo-SAC 10
$A_1$	$2.39 \times 10^2$	$1.47 \times 10^2$
$E_{A1}$ (KJ/mol)	43.96	42.20
$A_2$	$1.19 \times 10^3$	$8.36 \times 10^3$
$E_{A2}$ (KJ/mol)	42.41	51.00

**Tabla 2.3** Energía de activación aparente para la HDS de 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo-SAC.

La energía de activación aparente de la ruta de DDS ( $E_{A1}$ ) presenta un valor ligeramente inferior cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 10. Sin embargo, este catalizador muestra un valor de  $A_1$  1.6 veces menor al que presenta el catalizador NiMo-SAC 0. Por el contrario, para la ruta de HYD, aunque el catalizador NiMo-SAC 10 presenta un valor de  $E_{A2}$  superior, su valor de  $A_2$  es 7.0 veces mayor al que presenta el catalizador NiMo-SAC 0. Partiendo de estos resultados, se puede establecer que el catalizador sin sílice tiene un mayor número de sitios para la desulfuración directa de 4,6-DMDBT, mientras que el catalizador con sílice tiene un mayor número de sitios para la hidrogenación de 4,6-DMDBT.

---

Además, el valor de  $A_2$  es varias veces superior al valor de  $A_1$  para ambos catalizadores, y esta diferencia se incrementa cuando se utiliza el catalizador con sílice. Por lo tanto, el aumento en la actividad que presenta el catalizador con sílice con respecto al catalizador sin sílice para la HDS de 4,6-DMDBT se debe a un incremento en el número de sitios activos de hidrogenación (principal vía de transformación del 4,6-DMDBT).

## 2.4 CONCLUSIONES

Después de realizar el estudio cinético de la HDS de 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo-SAC, se puede establecer lo siguiente:

- La molécula de 4,6-DMDBT se transforma principalmente mediante la ruta de hidrogenación. El estudio cinético revela que esta molécula requiere de dos sitios contiguos para adsorberse sobre la superficie catalítica (estabilización de un anillo aromático).
- La incorporación de sílice sobre el soporte de alumina mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador (mayor actividad en la HDS de 4,6-DMDBT). El estudio cinético revela que el catalizador con sílice presenta un mayor número de sitios activos para la hidrogenación de 4,6-DMDBT.
- De acuerdo con la caracterización, el catalizador con sílice presenta un mayor grado de apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$ . Este tipo de arreglo puede ser el responsable de la formación de los sitios contiguos de adsorción necesarios para la hidrogenación de 4,6-DMDBT.

---

**REFERENCIAS**

- (1) Knudsen K. G.; Cooper B. H.; Topsøe H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Appl. Catal. A* **1999**, *189*, 205.
  - (2) Hensen E. J. M.; Vissenberg M. J.; de Beer V. H. J.; van Veen J. A. R.; van Santen R. A. Kinetics and mechanism of thiophene hydrodesulfurization over carbon-supported transition metal sulfides. *J. Catal.* **1996**, *163*, 429.
  - (3) Borgna A.; Hensen E. J. M.; van Veen J. A. R.; Niemantsverdriet J. W. Intrinsic kinetics of thiophene hydrodesulfurization on a sulfided NiMo/SiO<sub>2</sub> planar model catalyst. *J. Catal.* **2004**, *221*, 541.
  - (4) Farag H.; Sakanishi K. Investigation of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over a highly active bulk MoS<sub>2</sub> catalyst. *J. Catal.* **2004**, *225*, 531.
  - (5) Bataille F.; Lemberon J. L.; Michaud P.; Perot G.; Vrinat M.; Lemaire M.; Schulz E.; Breyse M.; Kasztelan S. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *J. Catal.* **2000**, *191*, 409.
  - (6) Ma X.; Mochida I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 218.
  - (7) Gates B. C.; Topsøe H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron.* **1997**, *16*, 3213.
  - (8) Whitehurst D. D.; Isoda T.; Mochida I. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. *Adv. Catal.* **1998**, *42*, 345.
  - (9) Girgis M. J.; Gates B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2021.
  - (10) Topsøe H.; Clausen B. S.; Massoth F. E.; in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Vol 11, Springer, Berlin, **1996** (chapter 1-3).
  - (11) Saih Y.; Segawa K. Catalytic activity of CoMo catalysts supported on boron-modified alumina for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene *Appl. Catal. A* **2009**, *353*, 258.
  - (12) Zuo D.; Li D.; Nie H.; Shi Y.; Lacroix M.; Vrinat M. Acid-base properties of NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfided catalysts: relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *211*, 179.
  - (13) Kabe T.; Ishihara A.; Qian W. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. Kodansha, Wiley-VCH, Weinheim, Tokio, **1999**.
-

- (14) Landau M. V.; Berger D.; Herskowitz M. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: fundamental study of routes to deep desulfurization. *J. Catal.* **1996**, *159*, 236.
- (15) Perot G. Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catal. Today* **2003**, *86*, 111.
- (16) Michaud P.; Lemberton J.L.; Perot G. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. *Appl. Catal. A* **1998**, *169*, 343.
- (17) Kim H.; Lee J. J.; Moon S. H. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 287.
- (18) Kwak C.; Kim M. Y.; Choi K.; Moon S. H. Effect of phosphorus addition on the behaviour of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Appl. Catal. A* **1999**, *185*, 19.
- (19) Barrio V. L.; Arias P. L.; Cambra J. F.; Güemez M. B.; Campos-Martin J. M.; Pawelec B.; Fierro J. L. G. Evaluation of silica-alumina-supported nickel catalysts in dibenzothiophene hydrodesulphurisation. *Appl Catal. A* **2003**, *248*, 211.
- (20) Lecrenay E.; Sakanishi K.; Nagamatsu T.; Mochida I.; Suzuka T. Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for some model compounds and gas oils. *Appl. Catal. B* **1998**, *18*, 325.
- (21) Lecrenay E.; Sakanishi K.; Mochida I.; Suzuka T. Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides. *Appl. Catal. A* **1998**, *175*, 237.
- (22) Fernandez-Vargas C.; Ramirez J.; Gutierrez-Alejandre A.; Sanchez-Minero F.; Cuevas-Garcia R.; Torres-Mancera P. Synthesis, characterization and evaluation of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by the pH-swing method. *Catal. Today* **2008**, *130*, 337.
- (23) Kim J.H.; Ma X.; Song C.; Lee Y.; Oyama S.T. Kinetics of two pathways for 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over NiMo, CoMo sulfide, and nickel phosphide catalysts. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 353.
- (24) Guo H.; Sun Y.; Prins R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over pt supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SBA 15, and HZSM-5. *Catal. Today* **2008**, *130*, 249.
- (25) Lee J. J.; Kim H.; Moon S. H. Preparation of highly loaded, dispersed MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophenes. *Appl. Catal. B* **2003**, *41*, 171.
- (26) Vrinat M.; Bacaud R.; Laurenti D.; Cattenot M.; Escalona N.; Gamez S. New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 570.
- (27) Li X.; Wang A.; Egorova M.; Prins R. Kinetic of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfide Mo and NiMo on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **2007**, *250*, 283.

- (28) Kasztelan S.; Guillaume D. Inhibiting effect of hydrogen sulfide on toluene hydrogenation over a molybdenum disulfide/alumina catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 203.
- (29) Hermann N.; Brorson M.; Topsøe H. Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of sterically hindered 4,6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene. *Catal. Lett.* **2000**, *65*, 169.
- (30) Cristol S.; Paul J.-P.; Payen E.; Bougeard D.; Hutschka F.; Clemendot S. DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study. *J. Catal.* **2004**, *224*, 138.
- (31) Vanrysselberghe V.; Froment G. Hydrodesulfurization of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: reaction network and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1235.
- (32) Farag H.; Sakanishi K.; Kouzu M.; Matsumura A.; Sugimoto Y.; Saito I. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over synthesized MoS<sub>2</sub> catalysts. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *206*, 399.
- (33) Hensen E. J.M.; Kooyman P. J.; van der Meer Y.; van der Kraan A. M.; de Beer V. H.J.; van Veen J. A. R., van Santen R. A. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS<sub>2</sub> particles. *J. Catal.* **2001**, *199*, 224.
- (34) Meille V.; Schulz E.; Lemaire M.; Vrinat M. Hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes over a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: kinetics and mechanism. *J. Catal.* **1997**, *170*, 29.
- (35) Houalla M.; Broderick D.; Sapre A. V.; Nag N. K.; De Beer V. H.; Gates B. C.; Kwart H. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **1980**, *61*, 523.
- (36) Ma X.; Sakanishi K.; Mochida I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2487.
- (37) Kagami N.; Vogelaar B. M.; Van Langeveld A.; Moulijn J. A. Reaction pathways on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel. *Appl. Catal. A* **2005**, *293*, 11.
- (38) Farag H.; Mochida I.; Sakanishi K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts. *Appl. Catal. A* **2000**, *194-195*, 147.
- (39) Kabe T.; Aoyama Y.; Wang D.; Ishihara A.; Qian W.; Hosoya M.; Zhang Q. Effects of H<sub>2</sub>S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts. *Appl. Catal. A* **2001**, *209*, 237.
- (40) Vogelaar B. M.; Kagami N.; van Langeveld A. D.; Eijssbouts S.; Moulijn J. A. *Abs. Papers Am. Chem. Soc.* **2003**, *226*, U533.
- (41) Sakanishi K.; Nagamatsu T.; Mochida I.; Withehurst D.D. Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon. *J. Mol. Catal. A* **2000**, *155*, 101.

## NOMENCLATURA

A	Factor pre-exponencial
$A_1$	Factor pre-exponencial para la ruta de desulfuración directa
$A_2$	Factor pre-exponencial para la ruta de hidrogenación
$C_{46}$	Concentración de 4,6-DMDBT
$C_{460}$	Concentración inicial de 4,6-DMDBT
$C_{DMDP}$	Concentración de DMDP
$C_{MCHT}$	Concentración de MCHT
$C_{DMDCH}$	Concentración de DMDCH
$E_A$	Energía de activación aparente
$E_{A1}$	Energía de activación aparente para la ruta de desulfuración directa
$E_{A2}$	Energía de activación aparente para la ruta de hidrogenación
$F_p$	Funcional producto
k	Constante de rapidez de reacción global para la hidrosulfuración
$k_1$	Constante de rapidez de reacción para la ruta de desulfuración directa
$k_2$	Constante de rapidez de reacción para la ruta de hidrogenación
$k_3$	Constante de rapidez de reacción para la hidrogenación secundaria
$K_{46}$	Constante de adsorción de 4,6-DMDBT
$R_{46}$	Rapidez de reacción de 4,6-DMDBT
$R_{DMDP}$	Rapidez de formación de DMDP
$R_{MCHT}$	Rapidez de formación de MCHT
$R_{DMDCH}$	Rapidez de formación de DMDCH
$X_{46}$	Conversión de 4,6-DMDBT
$X_{MCHT}$	Rendimiento de MCHT

# Hidrogenación de Naftaleno

## CAPITULO III

### 3.1 ANTECEDENTES

El alto contenido de aromáticos en la fracción de destilados intermedios disminuye su calidad y contribuye significativamente a la formación de emisiones dañinas.<sup>1</sup> El proceso de hidrotratamiento tradicional reduce solo el 25 % del contenido total de aromáticos. Esto se debe principalmente a las condiciones de reacción aplicadas, a la composición de la alimentación y al tipo de catalizador utilizado.<sup>2</sup>

En nuestro país, la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005<sup>3</sup> establece para el diesel un valor mínimo de índice de cetano de 48 unidades y un contenido máximo de aromáticos de 30 % en volumen. Para cumplir con estas especificaciones, es necesario reducir el contenido de aromáticos mediante su hidrogenación, elevando así el número de cetano.

La literatura<sup>4,5</sup> muestra varios estudios de hidrogenación de aromáticos presentes en los destilados intermedios, siendo el naftaleno la molécula de prueba representativa. Girgis y Gates<sup>6</sup> han reportado el comportamiento de las reacciones presentes en el proceso de hidrotratamiento, encontrando que en la hidrogenación de aromáticos la molécula de naftaleno presenta una mayor reactividad que el benceno, a partir de esto, han concluido que los compuestos poliaromaticos son mas reactivos que los monoaromaticos.

Por otro lado, los estudios de Rautanen<sup>7</sup> revelan que la hidrogenación de naftaleno se lleva a cabo a través de una adsorción  $\pi/\sigma$  sobre catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aunque inicialmente propuso tres tipos de adsorción). De manera similar, Cortes<sup>2</sup> reporto que la adsorción de naftaleno se presenta principalmente sobre sitios coordinadamente insaturados (CUS) del metal.

---

En cuanto al estudio cinético para la hidrogenación de naftaleno, se han reportado algunos trabajos en donde varía el tipo de ecuación L-H utilizada. Así, mientras Lu<sup>8</sup> utiliza una ecuación cinética con un solo sitio de adsorción de naftaleno sobre catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Kirumakki<sup>9</sup> utiliza un ecuación con dos sitios de adsorción de naftaleno sobre catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto demuestra que el modelo cinético utilizado para la hidrogenación de naftaleno depende del catalizador utilizado en la reacción.

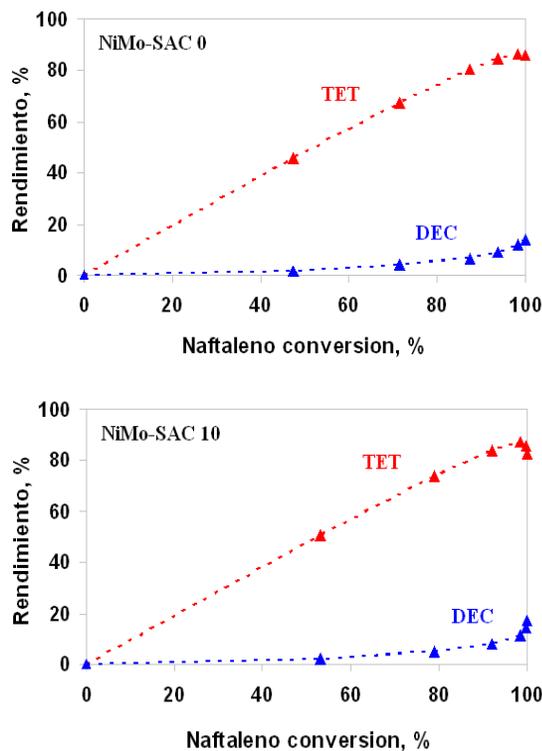
## 3.2 ACTIVIDAD

Los catalizadores fueron evaluados en la hidrogenación de naftaleno. Para cada prueba, el reactor fue cargado con 200 mg de catalizador sulfurado, 40 ml de una mezcla n-decano/m-xileno (70/30 % en peso), 1.6 g de naftaleno (5 % en peso), e hidrogeno. La hidrogenación de naftaleno fue evaluada a cuatro temperaturas (287, 300, 312 y 325°C) con una presión total en el sistema de reacción de 4.0 MPa.

### 3.2.1 HYD de Naftaleno

#### 3.2.1.1 Esquema de Reacción

La molécula de naftaleno presenta un mecanismo de transformación que depende de las condiciones de reacción utilizadas, principalmente el catalizador.<sup>10</sup> Para establecer el esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC, es necesario graficar el rendimiento de cada producto en función de la conversión de naftaleno a 325°C (Figura 3.1).

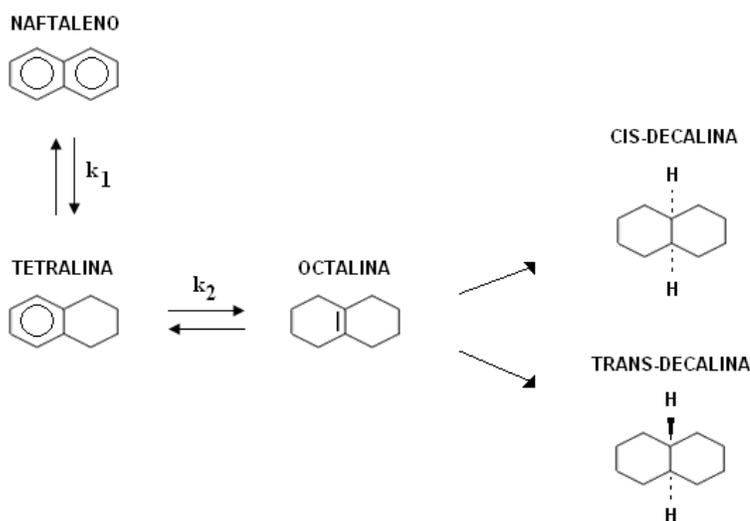


**Figura 3.1** Rendimiento de productos para la HYD de naftaleno.

La tetralina (TET) aparece como el principal producto de reacción (~90%). Su curva de rendimiento presenta un incremento constante a través del tiempo de reacción hasta llegar a un punto máximo, enseguida empieza a decrecer, indicando que este es un producto primario intermediario de reacción. Así, la tetralina reacciona para formar un producto secundario.

Por otro lado, se detectaron los productos cis y trans-decalina, los cuales fueron agrupados como decalina (DEC). De acuerdo con la forma que presenta la curva de rendimiento de este producto, se establece que la decalina es un producto secundario, ya que aparece después de cierto tiempo de reacción. Por lo tanto, la decalina se obtiene a partir de la hidrogenación consecutiva de tetralina.

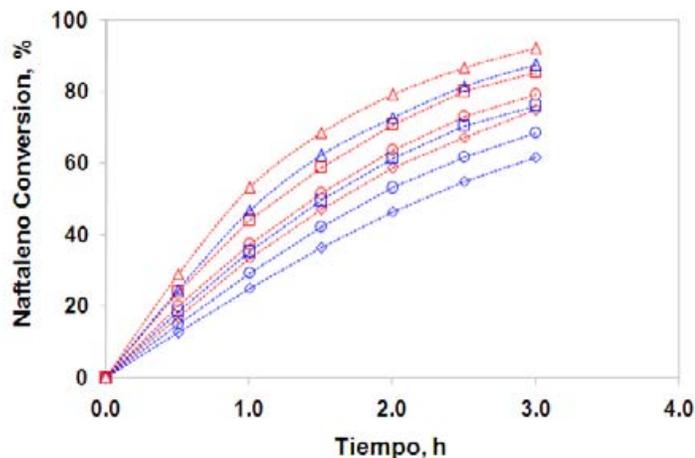
Además, es necesario mencionar que previo a la formación de decalina, la hidrogenación de tetralina presenta un producto intermediario de reacción definido como octalina, el cual aparece y desaparece rápidamente, siendo difícil su análisis cuantitativo. A partir del análisis anterior, se establece el siguiente esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno:



**Esquema.** HYD de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC.

### 3.2.1.2 Conversión

En la Figura 3.2 se presenta la conversión de naftaleno como una función del tiempo de reacción para ambos catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción (287, 300, 312 y 325°C). Los resultados muestran una mayor actividad del catalizador NiMo-SAC 10 comparado con el catalizador NiMo-SAC 0, independientemente de la temperatura de reacción. Por lo tanto, se confirma que la incorporación de sílice sobre el soporte de alumina mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador, ya que el naftaleno se transforma solo a través de la ruta de hidrogenación.



**Figura 3.2** Conversión de naftaleno en función del tiempo de reacción, catalizadores NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Por otro lado, contrario a lo que sucede en la HDS de 4,6-DMDBT, la diferencia en la conversión final de ambos catalizadores ( $\Delta X_F$ ) disminuye cuando se incrementa la temperatura de reacción. Así, a 287°C la  $\Delta X_F$  tiene un valor de 13.2, mientras que a 325°C el valor de  $\Delta X_F$  es de 4.4. Estos valores indican que el catalizador con sílice es mucho más activo que el catalizador sin sílice a bajas temperaturas de reacción.

### 3.2.1.3 Rendimiento de Productos

En la Tabla 3.1 se presenta la conversión de naftaleno y la distribución de los productos después de 3 h de reacción sobre catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción. Los resultados muestran que la hidrogenación del primer anillo aromático (formación de tetralina) es mucho más fácil que la hidrogenación del segundo anillo aromático (formación de decalina). Acorde a estos resultados se encuentran los trabajos de Kirumakki,<sup>9</sup> los cuales señalan que la tetralina se adsorbe débilmente sobre la superficie catalítica, provocando una baja formación de decalina.

	325°C	312°C	300°C	287°C
<b>NiMo-SAC 0</b>				
Conversión (%)	87.5	75.8	68.4	61.6
Rendimiento (%)				
TETRALINA	80.8	71.5	65.6	59.9
DECALINA	6.7	4.3	2.8	1.7
<b>NiMo-SAC 10</b>				
Conversión (%)	91.9	85.2	79.0	74.8
Rendimiento (%)				
TETRALINA	83.8	79.9	75.2	71.9
DECALINA	8.1	5.3	3.8	2.9

**Tabla 3.1** Distribución de productos para la HYD de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC.

Por otro lado, se observa que el rendimiento de decalina aumenta ligeramente cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 10. Además, el análisis de las decalinas muestra una relación trans/cis decalina similar para ambos catalizadores. Estos resultados indican que la presencia de sílice no aumenta la acidez del soporte, solo mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador. Por lo tanto, el catalizador con sílice presenta una mayor actividad para la hidrogenación de tetralina. En este sentido, Finocchio<sup>11</sup> reportó que la depositación de sílice sobre la superficie de alumina no aumenta la acidez del soporte, como si ocurre en el caso de un silico-aluminato amorfo (ASA).<sup>12,13</sup>

### 3.3 ESTUDIO CINETICO

A partir de los datos experimentales obtenidos a cuatro temperaturas de reacción (287, 300, 312 y 325°C), se establece el estudio cinético para la hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC.

---

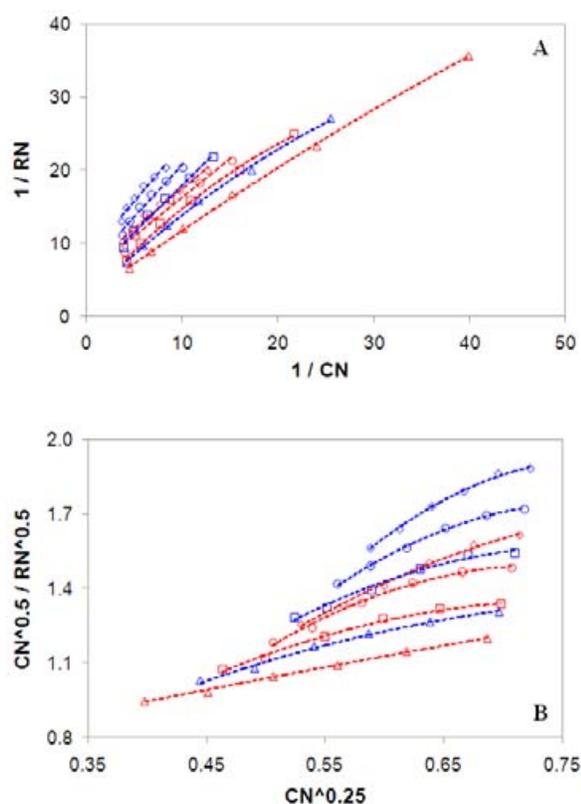
De manera similar a lo que sucede en la HDS de 4,6-DMDBT, la adsorción de naftaleno sobre catalizadores convencionales se presenta sobre sitios coordinadamente insaturados (CUS) localizados en los bordes de las formaciones de  $\text{MoS}_2$ .<sup>2</sup> Por lo tanto, para este estudio cinético, se analiza la presencia de uno o dos sitios contiguos para la adsorción del reactante y sus productos (Apéndice A2).

### 3.3.1 Sistema de Ecuaciones L-H

Para encontrar las ecuaciones del tipo L-H que presentan un mejor ajuste lineal con los datos experimentales obtenidos en la hidrogenación de naftaleno, se establece un análisis simplificado considerando ecuaciones con uno y dos sitios contiguos de adsorción para el naftaleno (Apéndice B2). Para este análisis, se establecen algunas limitantes:

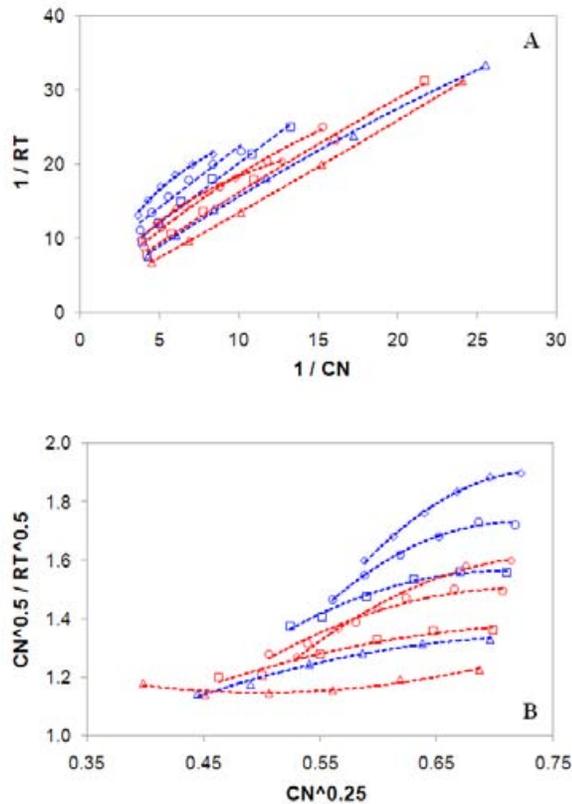
- (i) de acuerdo con la literatura,<sup>14,15</sup> la hidrogenación de naftaleno sigue una cinética de pseudo-primer orden.
- (ii) la concentración de hidrogeno permanece constante durante la reacción, ya que fue alimentado en exceso (se utilizo una relación molar  $\text{H}_2$ /naftaleno de 80).
- (iii) no se toma en cuenta la contribución del producto intermediario de reacción octalina, ya que solo se detectaron trazas en el análisis cromatográfico. Por lo tanto, se considera una constante de rapidez de reacción para la transformación de tetralina hacia decalina.
- (iv) no se toma en cuenta el efecto de la adsorción de tetralina, ya que estudios previos muestran una adsorción débil de este producto sobre la superficie catalítica.<sup>9,16</sup>

Los datos experimentales de naftaleno presentan una mejor correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un sitio de adsorción (Figura 3.3, Apéndice C2.1). A diferencia del compuesto de azufre, el naftaleno requiere solo de un sitio para adsorberse. Esto puede deberse a la alta reactividad que presenta el naftaleno, ya que no muestra un impedimento para adsorberse sobre la superficie catalítica, como en el caso del 4,6-DMDBT.



**Figura 3.3** Análisis de naftaleno utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

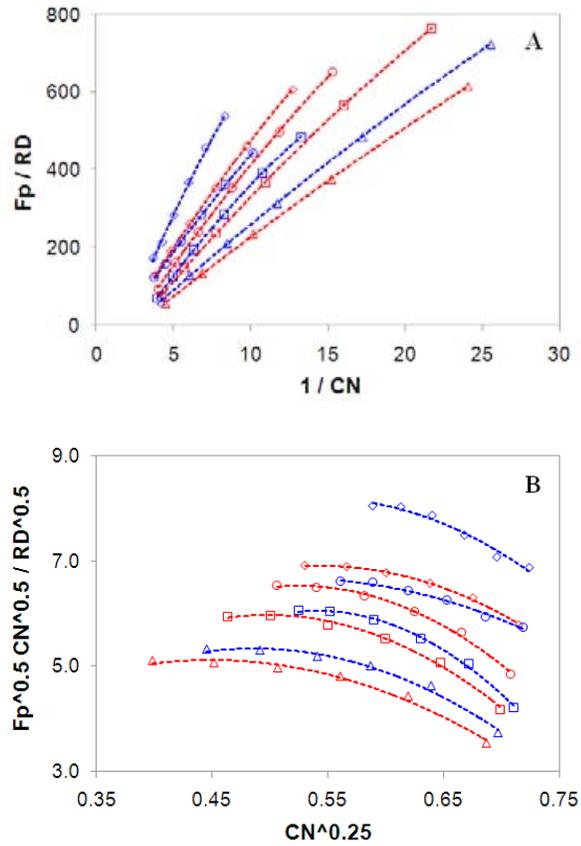
En seguida, la tetralina muestra una mejor correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un sitio de adsorción (Figura 3.4, Apéndice C2.2). Con este resultado se confirma que el naftaleno necesita solo un sitio para transformarse en tetralina.



**Figura 3.4** Análisis de tetralina utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

De manera similar a lo que sucede con la tetralina, la decalina presenta una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un sitio de adsorción (Figura 3.5, Apéndice C2.3).

Por consiguiente, tanto el naftaleno como la tetralina requieren de un solo sitio para poder adsorberse sobre la superficie catalítica. Esta puede ser la causa de la débil adsorción de la tetralina, ya que posiblemente compite con el naftaleno por el mismo sitio de adsorción.



**Figura 3.5** Análisis de decalina utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Partiendo de los resultados obtenidos en el análisis anterior, se establece el sistema de ecuaciones L-H que representan mejor la hidrogenación de naftaleno cuando se utilizan los catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_N}{dt} = \frac{-k_1 C_N}{1 + K_N C_N}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_1 C_N - k_2 C_T}{1 + K_N C_N}$$

---

---

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_2 C_T}{1 + K_N C_N}$$

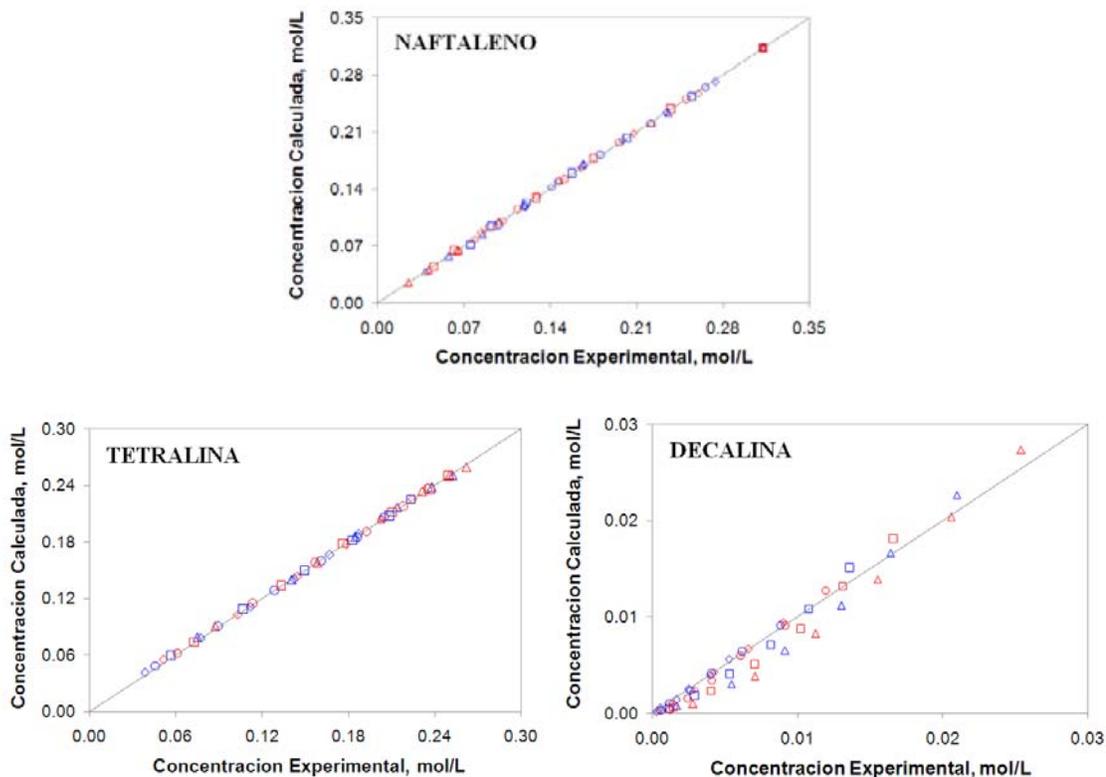
### 3.3.2 Análisis Computacional

#### 3.3.2.1 Parámetros Cinéticos

Para encontrar el valor de los parámetros cinéticos, se establece un análisis computacional utilizando el programa Scientist de MicroMath. Los datos de entrada fueron las concentraciones experimentales del reactante y los productos, así como el sistema de ecuaciones L-H obtenido con anterioridad. Los datos de salida fueron los parámetros cinéticos estimados y las concentraciones calculadas del reactante y los productos.

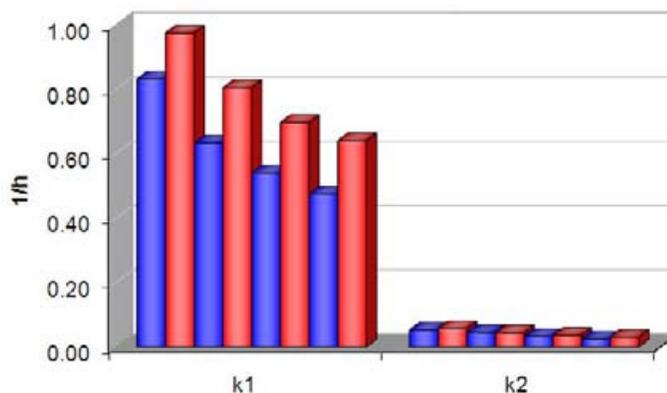
En la Figura 3.6 se muestra la comparación entre la concentración experimental y calculada para el reactante y los productos a diferentes temperaturas de reacción. El factor de correlación estimado entre los datos experimentales y calculados fue superior al 99%.

Los resultados muestran una buena correlación para el naftaleno y la tetralina. Esto se debe a que el naftaleno presenta solo una ruta de reacción (hidrogenación), lo cual favorece el ajuste computacional. Por otro lado, la decalina presenta una ligera variación en su correlación. Esto puede deberse a la baja concentración que presenta este producto en la reacción, dificultándose su ajuste (un resultado similar se observó para el DMDCH en la HDS de 4,6-DMDBT).



**Figura 3.6** Concentración experimental vs calculada para la HYD de naftaleno, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

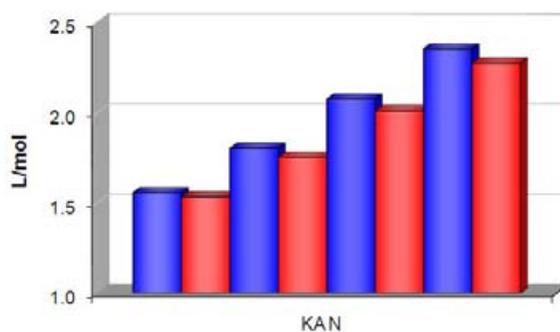
Los valores de las constantes de rapidez de reacción involucradas en la hidrogenación de naftaleno se muestran en la Figura 3.7. El catalizador NiMo-SAC 10 presenta una constante de rapidez de reacción superior a la que exhibe el catalizador NiMo-SAC 0 para la hidrogenación de naftaleno hacia tetralina ( $k_1$ ) y tetralina hacia decalina ( $k_2$ ). Por lo tanto, la presencia de sílice en el catalizador eleva la velocidad de hidrogenación del naftaleno. Además, la relación  $k_1/k_2$  presenta un valor cercano a 15. Así, se demuestra que es más sencillo hidrogenar al naftaleno que a la tetralina. Previamente, Girgis<sup>6</sup> reportó que la velocidad de hidrogenación de los diaromáticos es alrededor de 20 veces superior a la velocidad de hidrogenación de los monoaromáticos.



**Figura 3.7** Constantes de rapidez de reacción para la HYD de naftaleno, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■), de izquierda a derecha: 325, 312, 300 y 287°C.

Por otro lado, los valores de la constante de equilibrio de adsorción de naftaleno revelan que este reactante se adsorbe mas fuertemente sobre la superficie del catalizador NiMo-SAC 0 comparado con el catalizador NiMo-SAC 10 (Figura 3.8).

Un resultado similar se presenta para el estudio de la HDS de 4,6-DMDBT. Como se ha mencionado antes, la presencia de sílice en el catalizador posiblemente disminuye la fuerza de adsorción entre el reactante y la superficie catalítica, permitiendo así una mejor regeneración de los sitios activos.



**Figura 3.8** Constantes de equilibrio de adsorción para la HYD de naftaleno, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■), de izquierda a derecha: 325, 312, 300 y 287°C

### 3.3.2.2 Energía Aparente de Activación

A partir de los valores estimados para la constante de rapidez de reacción de la hidrogenación de naftaleno a diferentes temperaturas de reacción, se determina la energía de activación aparente ( $E_A$ ) para la transformación de naftaleno (Tabla 3.2). Para ello, se utiliza la ecuación de Arrhenius [ $k = A \exp(-E_A/RT)$ ].

	NiMo-SAC 0	NiMo-SAC 10
$A_1$	$2.76 \times 10^3$	$4.76 \times 10^2$
$E_{A1}$ (KJ/mol)	40.50	30.92

**Tabla 3.2** Energía de activación aparente para la HYD de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC.

Los resultados muestran que el catalizador con sílice presenta una mayor actividad en la hidrogenación de naftaleno debido a que necesita una menor energía para transformar al reactante en productos ( $E_{A1}$ ).

Por otro lado, el catalizador sin sílice presenta un valor de  $A_1$  5.8 veces superior al que exhibe el catalizador con sílice. Partiendo de este resultado, se puede confirmar que el naftaleno necesita solo un sitio para adsorberse sobre la superficie catalítica, ya que el catalizador sin sílice presenta un bajo grado de apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$ .

## 3.4 CONCLUSIONES

Después de realizar el estudio cinético de la HYD de naftaleno sobre catalizadores NiMo-SAC, se puede establecer lo siguiente:

- La molécula de naftaleno se transforma mediante la ruta de hidrogenación. El estudio cinético revela que esta molécula necesita solo un sitio para adsorberse sobre la superficie catalítica (debido posiblemente a su alta reactividad).
- La incorporación de sílice sobre el soporte de alumina mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador (mayor actividad en la hidrogenación de naftaleno). El estudio cinético revela que el catalizador con sílice necesita una menor energía para transformar el naftaleno en productos.
- De acuerdo con la caracterización, el catalizador con sílice presenta una mayor cantidad de sitios  $\text{Ni}^{+2}$  sulfurados, los cuales son responsables de la adsorción del hidrogeno. Por lo tanto, al incrementarse estos sitios se promueve el acercamiento de los átomos de hidrogeno hacia la molécula de naftaleno adsorbido, disminuyendo así la energía necesaria para transformar el naftaleno en productos.

---

**REFERENCIAS**

- (1) Enya T.; Suzuki H.; Watanabe T.; Hirayama T.; Hisamatsu Y. 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2772.
- (2) Cortés Romero Carlos Martin. PhD Thesis: Kinetics of naphthalene hydrogenation over a sulfided NiMo/alumina catalyst. **2006**.
- (3) Especificaciones de los combustibles fosiles para la protección ambiental, Norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Mexico.
- (4) Huang T.; Kang B. Kinetic study of naphthalene hydrogenation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1140.
- (5) Albertazzi S.; Rodriguez-Castellon E.; Livi Massimiliano, Jimenez-Lopez A.; Vaccari A. Hydrogenation and hydrogenolysis/ring-opening of naphthalene on Pd/Pt supported on zirconium-doped mesoporous silica catalysts. *J. Catal.* **2004**, *228*, 218.
- (6) Girgis M. J.; Gates B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2021.
- (7) Rautanen P.A.; Lylykangas M. S.; Aittamaa J. R.; Krause A. O. I. Liquid-Phase hydrogenation of naphthalene and tetralina on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: kinetic modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5966.
- (8) Lu C. M.; Lin Y. M.; Wang I. Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and the behavior of strong metal-support interaction (SMSI). *Appl. Catal. A* **2000**, *198*, 223.
- (9) Kirumakki S. R.; Shpeizer B. G.; Sagar G. V.; Chary K. V. R.; Clearfield A. Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: structure-activity correlation. *J. Catal.* **2006**, *242*, 319.
- (10) Pawelec, B.; Venezia, A. M.; La Parola, V.; Thomas S.; Fierro J. L. G. Factors influencing selectivity in naphthalene hydrogenation over Au- and Pt-Au-supported catalysts. *Appl. Catal. A* **2005**, *283*, 165
- (11) Finocchio E.; Busca G.; Rossini U.; Cornaro U.; Piccoli V.; Miglio R. FT-IR characterization of silicated aluminas, active olefin skeletal isomerization catalysts *Catal. Today* **1997**, *33*, 335.
- (12) Rajagopal S.; Marzari J. A.; Miranda R. Silica-alumina-supported Mo oxide catalysts: genesis and demise of bronsted-lewis acidity. *J. Catal.* **1995**, *151*, 192.
- (13) Kwang-Cheon P.; Dae-Jae Y.; Son-Ki I. Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation. *Catal. Today* **2002**, *74*, 281.
- (14) Sapre A. V.; Gates B. C. Hydrogenation of baromatic hydrocarbons catalyzed by ulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the reaction networks. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1981**, *20*, 68.

- (15) Fujikawa T.; Idei K.; Ohki K.; Mizuguchi H.; Usui K. Kinetic behavior of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica-alumina-supported bimetallic Pt-Pd catalyst. *Appl. Catal. A* **2001**, 205, 71.
- (16) Rautanen P. A.; Aittamaa J. R.; Krause A. O. I. Liquid phase hydrogenation of tetralin on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 1247.

## NOMENCLATURA

$A$	Factor pre-exponencial
$A_1$	Factor pre-exponencial para la ruta de hidrogenación
$C_N$	Concentración de naftaleno
$C_{N0}$	Concentración inicial de naftaleno
$C_T$	Concentración de tetralina
$C_D$	Concentración de decalina
$E_A$	Energía de activación aparente
$E_{A1}$	Energía de activación aparente para la ruta de hidrogenación
$F_p$	Funcional producto
$k_1$	Constante de rapidez de reacción para la ruta de hidrogenación
$k_2$	Constante de rapidez de reacción para la hidrogenación secundaria
$K_N$	Constante de adsorción de naftaleno
$R_N$	Rapidez de reacción de naftaleno
$R_T$	Rapidez de formación de tetralina
$R_D$	Rapidez de formación de decalina
$X_N$	Conversión de naftaleno
$X_T$	Rendimiento de tetralina

# Hidrogenación de Carbazol

## CAPITULO IV

---

## 4.1 ANTECEDENTES

Los compuestos de nitrógeno se eliminan mediante la reacción de hidrogenación (HDN), considerada como la más compleja del proceso de hidrotratamiento, ya que estos compuestos posiblemente inhiben otras reacciones.<sup>1,2</sup> Por otro lado, la literatura muestra que la mayoría de los compuestos de nitrógeno presentes en los destilados intermedios tienen una naturaleza no básica.<sup>3,4</sup> En este sentido, aparecen compuestos como el indol y el carbazol, los cuales representan el mayor porcentaje de nitrógeno en un gasoleo atmosférico, mientras que solo pequeñas cantidades de compuestos de naturaleza básica como la quinoleína son observados.

Estudios previos<sup>5</sup> de HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran que esta molécula reacciona mediante la ruta de hidrogenación, ya que para llevar a cabo la escisión del enlace C-N es necesario que primero se hidrogene el anillo aromático que contiene al heteroátomo. Un estudio más completo realizado por Perot<sup>6</sup> revela que durante el proceso de HDN sobre catalizadores comerciales se presentan tres tipos de reacciones que permiten la eliminación del átomo de nitrógeno: (i) hidrogenación de nitrógeno heterocíclico, (ii) hidrogenación de anillos bencénicos y escisión del enlace C-N. Por consiguiente, el diseño de un catalizador bifuncional con sitios superficiales para hidrogenación e hidrogenólisis mejoraría la actividad de HDN.

Otros estudios, como los de Prins<sup>7</sup> y Szymanska,<sup>8</sup> muestran que los catalizadores de carburo de molibdeno (Mo<sub>2</sub>C) son más activos que los catalizadores convencionales para la transformación de los compuestos nitrogenados. Estos nuevos catalizadores han sido estudiados intensamente por más de una década, lo que demuestra que pueden ser una buena alternativa para el futuro cercano.

---

## 4.2 ACTIVIDAD

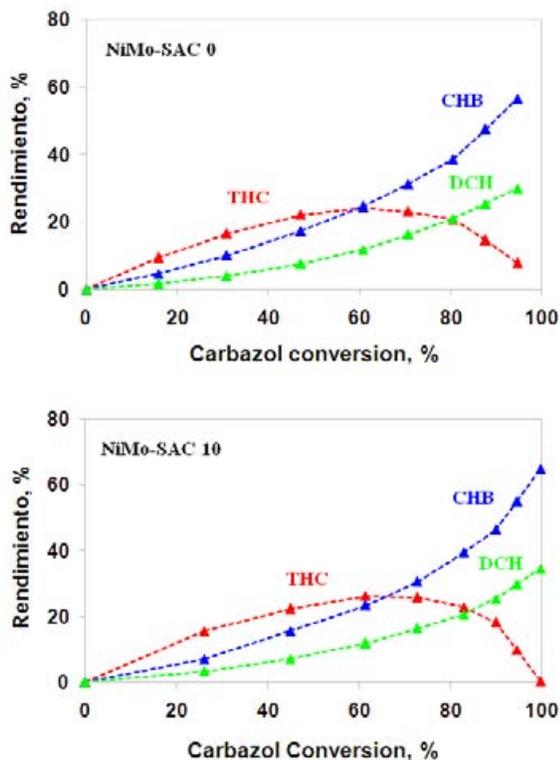
Los catalizadores fueron evaluados en la HDN de carbazol y THC. Para cada prueba, el reactor fue cargado con 200 mg de catalizador sulfurado, 40 ml de una mezcla n-decano/m-xileno (70/30 % en peso), carbazol (100 ppm de N como carbazol para establecer el esquema de reacción y llevar a cabo el estudio cinético) ó THC (100 ppm de N como THC para comparar la actividad de los catalizadores), e hidrogeno. La HDN de carbazol fue evaluada a cuatro temperaturas (287, 300, 312 y 325°C), mientras que la HDN de THC fue evaluada solo a 325°C. La presión total en el sistema de reacción fue de 4.0 MPa.

### 4.2.1 HDN de Carbazol

#### 4.2.1.1 Esquema de Reacción

El mecanismo de reacción para la transformación de carbazol depende principalmente del catalizador utilizado. Por lo tanto, para establecer un posible esquema de reacción para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC, es necesario graficar el rendimiento de cada uno de los productos en función de la conversión de carbazol. En la Figura 4.1 se muestra la evaluación de los catalizadores NiMo-SAC en un sistema de reacción con 100 ppm de N como carbazol a 325°C.

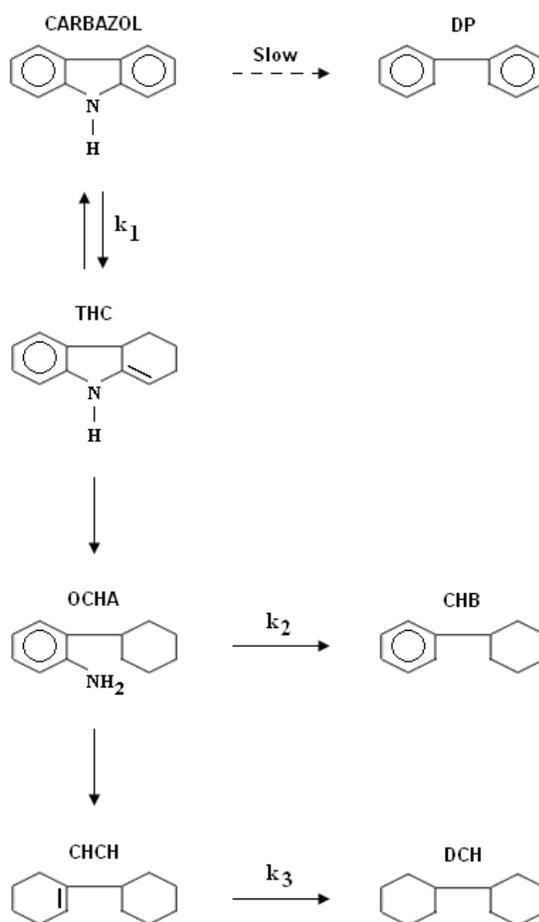
De acuerdo con la literatura,<sup>9</sup> la HDN de carbazol presenta dos vías de reacción: la ruta de denitrogenación directa (DDN), que tiene al difenil (DP) como producto principal; y la ruta de hidrogenación (HYD), que tiene al tetrahidrocarbazol (THC) como producto inicial.



**Figura 4.1** Rendimiento de productos para la HDN de carbazol.

Para este estudio, los resultados muestran que el carbazol se transforma a través de la ruta de hidrogenación debido a que el producto DP no fue detectado. Así, el THC aparece como producto primario intermediario de reacción, ya que presenta una concentración ascendente al inicio de la reacción hasta llegar a un máximo, enseguida empieza a decrecer su concentración debido a que reacciona para formar otros productos. Por otro lado, el ciclohexilbenceno (CHB) y el dicalohexilo (DCH) se presentan como productos secundarios de reacción, ya que aparecen después de cierto tiempo de reacción. Por consiguiente, se forman a partir de la reacción de THC. El análisis de ambos productos muestra que el CHB es el producto secundario más estable, ya que alcanza un rendimiento cercano al 60%, mientras que el DCH alcanza solo el 30%.

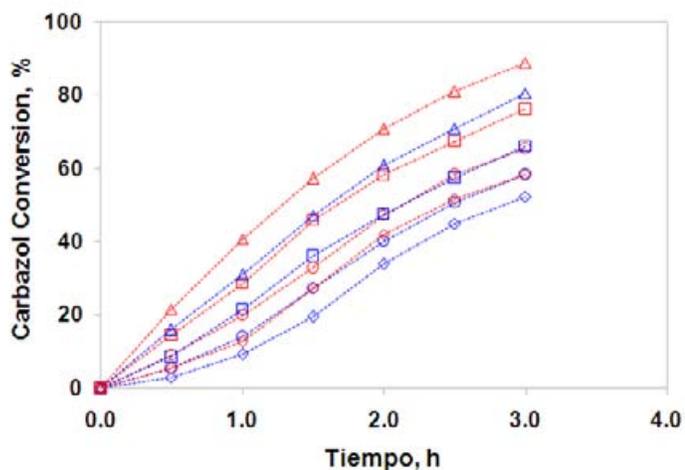
Además, Szymanska<sup>10</sup> reportó la presencia de otros productos intermedios como la orto-ciclohexilnilina (OCHA) y el ciclohexil-ciclohexeno (CHCH), ambos obtenidos a partir de la hidrogenación consecutiva de THC. Sin embargo, para este estudio solo se reportan trazas de dichos productos, ya que aparecen y desaparecen rápidamente en el medio de reacción. Por lo tanto, no se toman en cuenta para el estudio cinético, ya que es muy difícil su análisis cuantitativo. Partiendo de los resultados anteriores se puede establecer el siguiente esquema de reacción para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC:



**Esquema.** HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC.

#### 4.2.1.2 Conversión

En la Figura 4.2 se presenta la conversión de carbazol como una función del tiempo de reacción para los catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción (287, 300, 312 y 325°C). De manera similar a lo que sucede en la HDS de 4,6-DMDBT y HYD de naftaleno, el catalizador NiMo-SAC 10 presenta una mayor actividad que el catalizador NiMo-SAC 0, independientemente de la temperatura de reacción. Por lo tanto, la presencia de sílice en el catalizador mejora su capacidad de hidrogenación, ya que el carbazol se transforma a través de esta ruta de reacción (como en el caso del 4,6-DMDBT y el naftaleno).



**Figura 4.2** Conversión de carbazol en función del tiempo de reacción, catalizadores NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Por otro lado, a bajas temperaturas de reacción ( $\leq 300^{\circ}\text{C}$ ) se observa un cambio en la pendiente de conversión de carbazol. De acuerdo con los estudios de Zsymanska,<sup>10</sup> al inicio de la reacción se presenta una baja transformación de carbazol debido a que se adsorbe fuertemente sobre la superficie catalítica.

#### 4.2.1.3 Rendimiento de Productos

En la Tabla 4.1 se presenta la conversión de carbazol y la distribución de los productos después de 3 h de reacción sobre catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción.

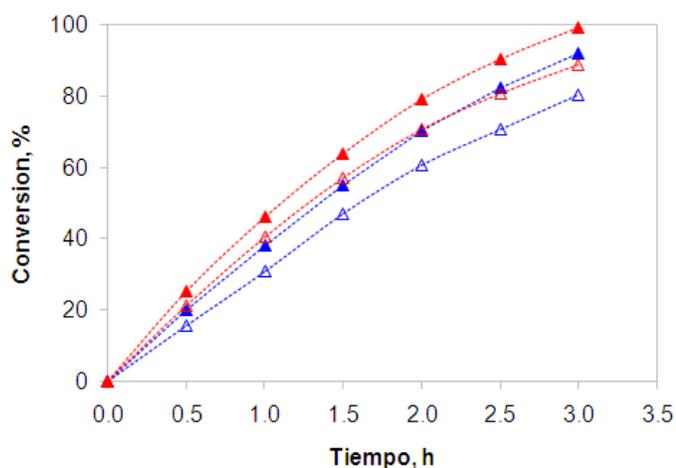
	325°C	312°C	300°C	287°C
<b>NiMo-SAC 0</b>				
Conversión (%)	80.5	66.1	58.3	52.3
Rendimiento (%)				
THC	20.7	18.9	30.3	39.2
CHB	38.7	33.4	22.0	12.0
DCH	21.1	13.8	6.0	1.1
<b>NiMo-SAC 10</b>				
Conversión (%)	88.8	76.1	65.5	58.3
Rendimiento (%)				
THC	17.6	20.8	30.2	39.1
CHB	46.1	39.2	27.5	16.5
DCH	25.1	16.1	7.8	2.7

**Tabla 4.1** Distribución de productos para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC.

Los resultados muestran un rendimiento de THC similar para ambos catalizadores, mientras que el rendimiento de los productos secundarios CHB y DCH presenta un incremento cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 10. A partir de estos resultados, se puede establecer que la presencia de sílice en el catalizador favorece la reacción de THC hacia CHB y DCH. Esto puede deberse a un incremento en el número de sitios activos, los cuales serían necesarios para adsorber tanto al carbazol como a su derivado hidrogenado (THC).

#### 4.2.2 HDN de THC

Para establecer el posible grado de inhibición que presenta el derivado hidrogenado del carbazol (THC) en las reacciones de hidrot ratamiento, se evalúan los catalizadores NiMo-SAC en la HDN de THC. Por consiguiente, en la Figura 4.3 se presenta la conversión de carbazol (100 ppm de N) y THC (100 ppm de N) como una función del tiempo de reacción para ambos catalizadores a 325°C.



**Figura 4.3** Conversión de carbazol [NiMo-SAC 0( $\Delta$ ), NiMo-SAC 10 ( $\Delta$ )] y THC [NiMo-SAC 0( $\blacktriangle$ ), NiMo-SAC 10 ( $\blacktriangle$ )] en función del tiempo de reacción a 325°C.

El catalizador NiMo-SAC 10 presenta una mayor actividad que el catalizador NiMo-SAC 0 para ambas reacciones de HDN. La conversión que exhibe el THC (ligeramente superior a la que presenta el carbazol) puede ser un indicativo de su grado de inhibición en las reacciones de hidrot ratamiento. Por consiguiente, la presencia del átomo de nitrógeno dificulta la adsorción de la molécula, como en el caso de los compuestos de nitrógeno básicos.<sup>11-14</sup>

---

### 4.3 ESTUDIO CINETICO

El estudio cinético de la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC, se establece a partir de los datos experimentales obtenidos a cuatro temperaturas de reacción (287, 300, 312 y 325°C). Para este estudio, se considera que el sitio para la adsorción de carbazol es similar al que se requiere para adsorber el 4,6-DMDBT y el naftaleno (CUS), pero se analiza la presencia de uno o dos sitios contiguos para la adsorción del reactante y sus productos (Apéndice A3).

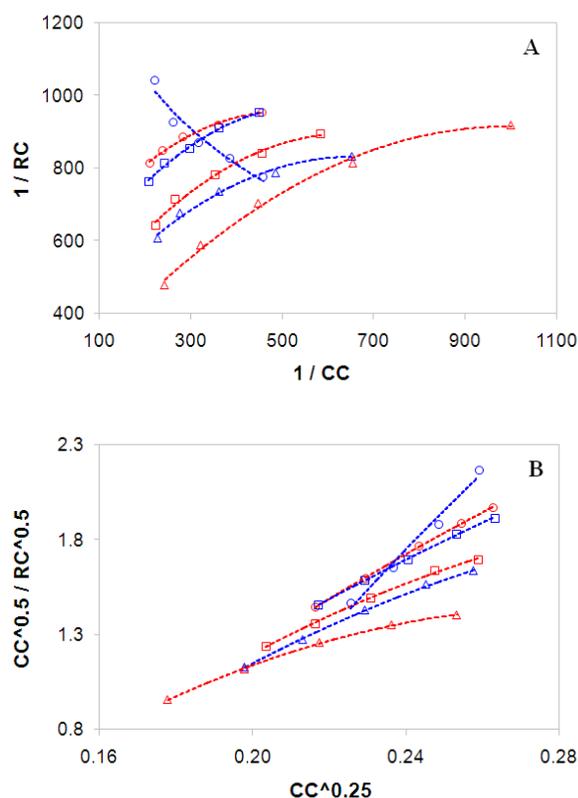
#### 4.3.1 Sistema de Ecuaciones L-H

Para encontrar las ecuaciones del tipo L-H que presentan un mejor ajuste lineal con los datos experimentales obtenidos en la HDN de carbazol, se establece un análisis simplificado considerando ecuaciones con uno y dos sitios de adsorción para el carbazol (Apéndice B3). Para este análisis, se establecen algunas limitantes:

- (i) la transformación de carbazol sigue una cinética de pseudo-primer orden.<sup>15,16</sup>
- (ii) la concentración de hidrogeno permanece constante durante la reacción, ya que fue alimentado en exceso (se utilizo una relación molar  $H_2$ /carbazol de 2400).
- (iii) no se toma en cuenta la contribución de los productos intermediarios de reacción OCHA y CHCH, ya que solo se detectaron trazas en el análisis cromatográfico. Por lo tanto, el THC se convierte en CHB y DCH.
- (iv) El efecto de inhibición del producto THC ( $K_{THC}$ ) esta integrado en la constante de equilibrio de adsorción del carbazol ( $K_C$ ).

Los datos experimentales de carbazol muestran una mejor correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con dos sitios de adsorción (Figura 4.4, Apéndice C3.1). Este resultado está acorde con los estudios de Sun y Nelson,<sup>17</sup> los cuales señalan que para poder llevar a cabo la escisión del enlace C-N, es necesario hidrogenar primero el anillo heterocíclico, para lo cual se requieren mínimo dos sitios contiguos de adsorción.

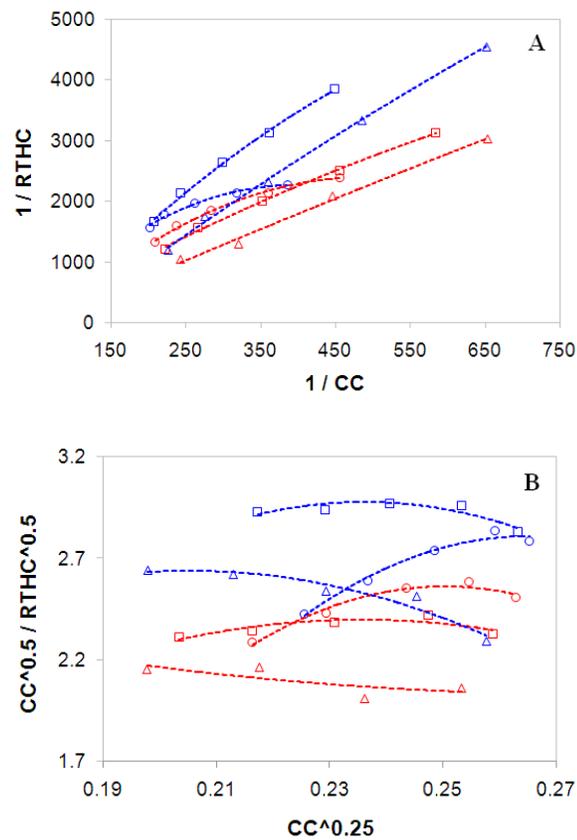
En el mismo sentido, Avraam y Vasalos<sup>18</sup> reportaron un modelo cinético con dos sitios de adsorción para la HDN de compuestos de nitrógeno (en donde predominan los compuestos de naturaleza no básica como el carbazol). Este modelo cinético ha sido utilizado por Jiménez<sup>19</sup> para la simulación de reacciones de HDN.



**Figura 4.4** Análisis de carbazol utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

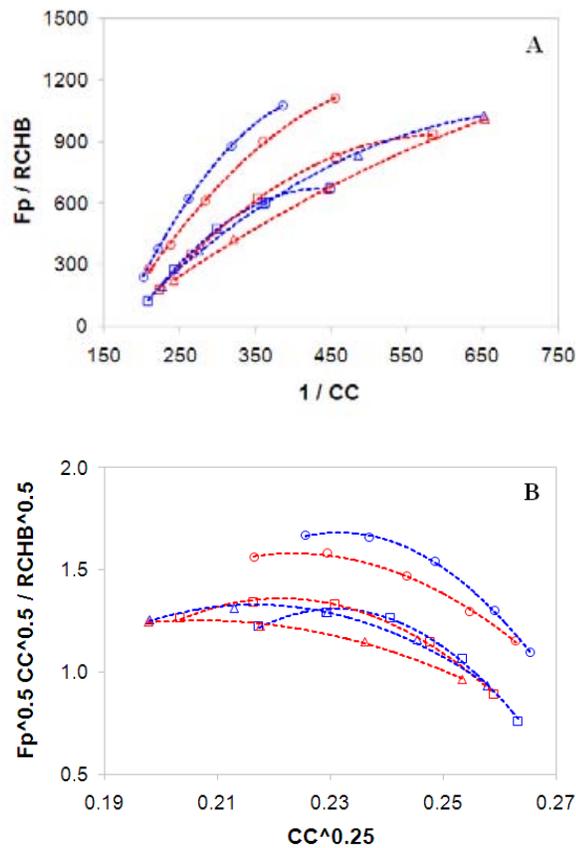
Por otro lado, el THC presenta una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un sitio de adsorción (Figura 4.5, Apéndice C3.2). Este resultado puede ser controversial, ya que el THC es un producto primario formado a partir de la adsorción de carbazol (necesita dos sitios para formarse).

Sin embargo, el THC es también un intermediario de reacción, ya que reacciona para formar el CHB y el DCH (necesita un sitio para adsorberse). Tomando en cuenta que el análisis de THC abarca todos los puntos experimentales, sus datos se ajustan mejor a un modelo con un sitio de adsorción.



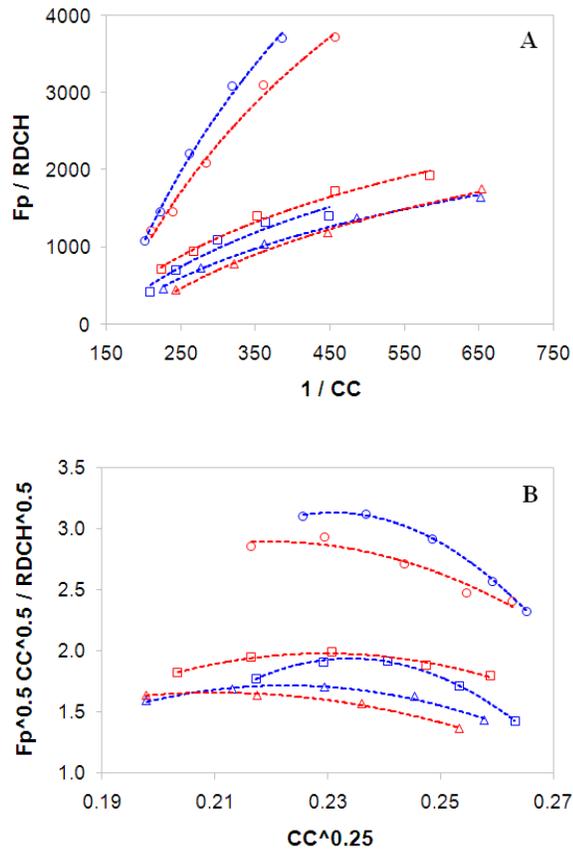
**Figura 4.5** Análisis de THC utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

El análisis del producto secundario CHB muestra una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un sitio de adsorción (Figura 4.6, Apéndice C3.3). Este resultado confirma lo antes mencionado para el THC, ya que el CHB se forma a partir de la adsorción de THC sobre un sitio activo.



**Figura 4.6** Análisis de CHB utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Finalmente, el producto DCH muestra una buena correlación lineal cuando se utiliza una ecuación L-H con un sitio de adsorción (Figura 4.7, Apéndice C3.4). De manera similar al CHB, el producto DCH se forma a partir de la adsorción de THC sobre un sitio.



**Figura 4.7** Análisis de DCH utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

Partiendo de los resultados obtenidos en el análisis anterior, se establece el sistema de ecuaciones L-H que representan mejor la HDN de carbazol cuando se utilizan los catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{-k_1 C_C}{(1 + K_C C_C)^2}$$

$$\frac{dC_{THC}}{dt} = \frac{k_1 C_C - (k_2 + k_3) C_{THC}}{1 + K_C C_C}$$

---

---

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = \frac{k_2 C_{\text{THC}}}{1 + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = \frac{k_3 C_{\text{THC}}}{1 + K_C C_C}$$

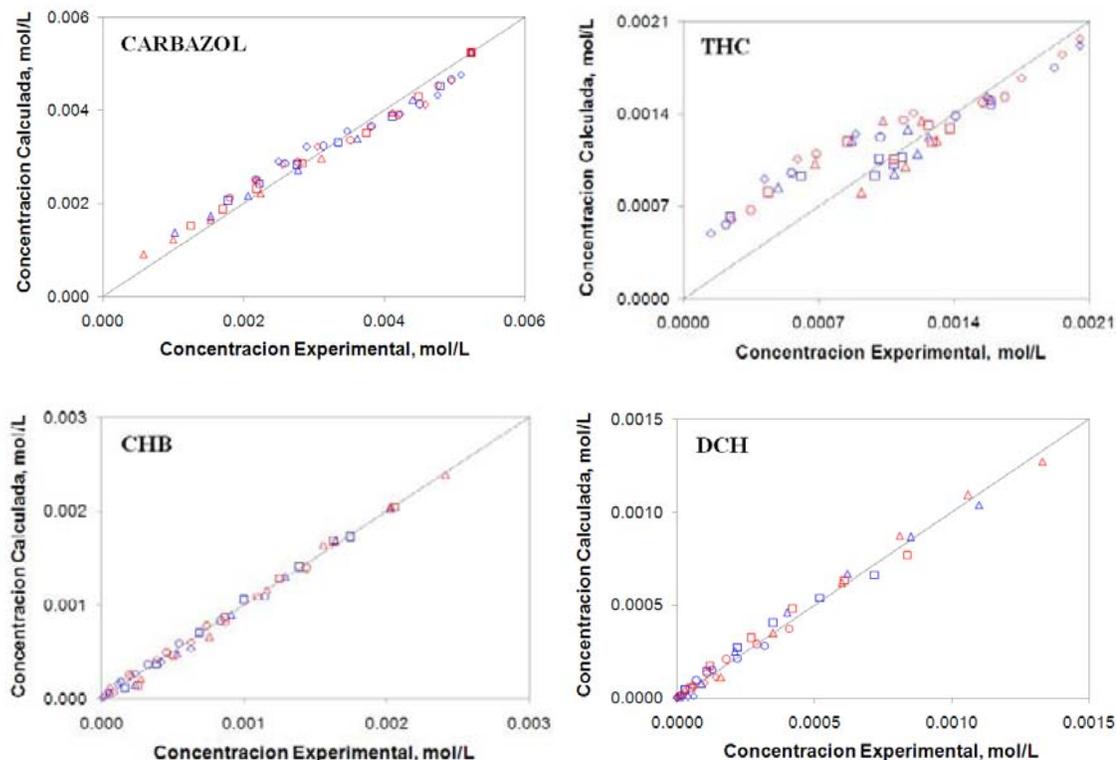
### 4.3.2 Análisis Computacional

#### 4.3.2.1 Parámetros Cinéticos

Para encontrar los parámetros cinéticos del sistema de reacción se establece un análisis computacional utilizando el programa Scientist de MicroMath. Los datos de entrada fueron las concentraciones experimentales del reactante y los productos, así como el sistema de ecuaciones L-H obtenido con anterioridad. Los datos de salida fueron los parámetros cinéticos estimados y las concentraciones calculadas del reactante y los productos.

En la Figura 4.8 se muestra la comparación entre la concentración experimental y calculada para el reactante y los productos a diferentes temperaturas de reacción. El factor de correlación entre los datos experimentales y calculados fue superior al 95%.

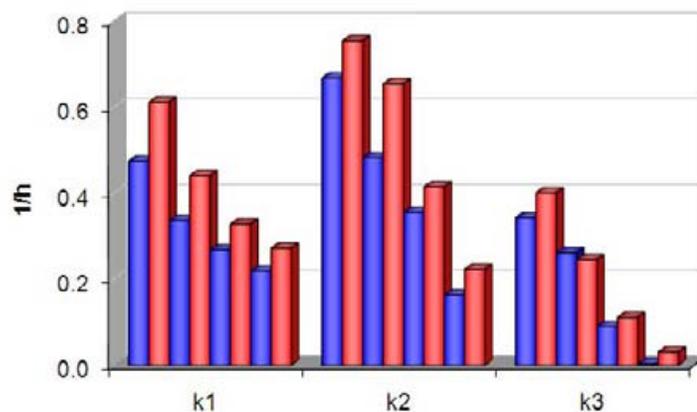
Los resultados muestran una buena correlación para el carbazol y sus productos secundarios CHB y DCH. En contraste, se observa una ligera disminución en la correlación de THC. Esto puede deberse a su comportamiento como producto intermediario, ya que al inicio de la reacción muestra una mejor correlación en comparación con el final de la reacción.



**Figura 4.8** Concentración experimental vs calculada para la HDN de carbazol, NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□), 325°C(△)] y NiMo-SAC 10 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(△)].

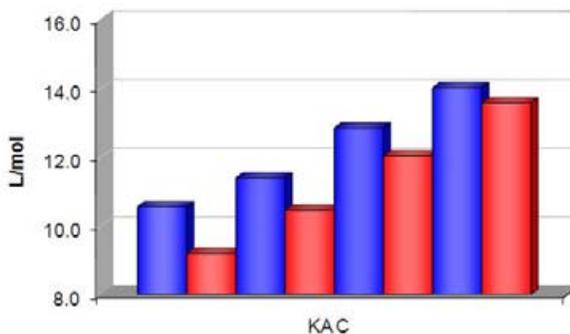
Por otro lado, en la Figura 4.9 se presentan los valores de las constantes de rapidez de reacción para la HDN de carbazol sobre ambos catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción.

El catalizador NiMo-SAC 10 presenta un valor superior para las constantes de rapidez de reacción ( $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$ ). Esto sugiere que la incorporación de sílice al catalizador mejora de manera global el mecanismo de transformación de carbazol, ya que este se transforma más fácilmente en THC y posteriormente en CHB y DCH. Además, se observa que al aumentar la temperatura de reacción mejora la rapidez de formación de los productos, independientemente del catalizador utilizado.



**Figura 4.9** Constantes de rapidez de reacción para la HDN de carbazol, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■), de izquierda a derecha: 325, 312, 300 y 287°C.

Los valores de la constante de equilibrio de adsorción de carbazol (Figura 4.10) muestran una ligera disminución cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 10. Estos resultados son similares a los obtenidos en la HDS de 4,6-DMDBT y HYD de naftaleno. Como se ha mencionado antes, la incorporación de sílice en el catalizador posiblemente reduce la fuerza de adsorción entre el reactante y la superficie catalítica, favoreciendo con esto la regeneración de los sitios activos, principalmente los requeridos para llevar a cabo la hidrogenación de carbazol (CUS contiguos).



**Figura 4.10** Constantes de equilibrio de adsorción para la HDN de carbazol, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■), de izquierda a derecha: 325, 312, 300 y 287°C.

### 4.3.2.2 Energía de Activación

A partir de los valores de la constante de rapidez de reacción obtenidos a diferentes temperaturas, se determina la energía de activación aparente ( $E_A$ ) para la transformación de carbazol (Tabla 4.2). Para ello, se utiliza la ecuación de Arrhenius [ $k = A \exp (-E_A/RT)$ ].

	NiMo-SAC 0	NiMo-SAC 10
$A_1$	$3.63 \times 10^4$	$1.03 \times 10^5$
$E_{A1}$ (KJ/mol)	56.15	60.00

**Tabla 4.2** Energía de activación aparente para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC.

El catalizador NiMo-SAC 0 requiere de una menor energía ( $E_{A1}$ ) para poder transformar el carbazol en productos. Sin embargo, el catalizador NiMo-SAC 10 presenta un valor de  $A_1$  2.8 veces superior al que exhibe el NiMo-SAC 0. Por lo tanto, el catalizador con sílice muestra una mayor actividad para la HDN de carbazol debido a que presenta un mayor número de sitios activos.

## 4.4 CONCLUSIONES

Después de realizar el estudio cinético de la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC, se puede establecer lo siguiente:

- La molécula de carbazol se transforma mediante la ruta de hidrogenación. El estudio cinético revela que esta molécula requiere de dos sitios contiguos para adsorberse sobre la superficie catalítica (estabilización de un anillo aromático).

- 
- La incorporación de sílice sobre el soporte de alumina mejora la capacidad de hidrogenación del catalizador (mayor actividad en la HDN de carbazol). El estudio cinético revela que el catalizador con sílice presenta un mayor número de sitios activos para la hidrogenación de carbazol.
  - De acuerdo con la caracterización, el catalizador con sílice presenta un mayor grado de apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$ . Este tipo de arreglo en el catalizador puede ser el responsable de la formación de los sitios contiguos de adsorción necesarios para la hidrogenación de carbazol.
  - Los resultados de HDN de THC muestran que este derivado hidrogenado del carbazol puede inhibir las reacciones de hidrotratamiento, solo que su efecto de inhibición ( $K_{\text{THC}}$ ) esta integrado en la constante de adsorción del carbazol ( $K_C$ ).

---

**REFERENCIAS**

- (1) Dong D.; Jeong S.; Massoth F. E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. *Catal. Today* **1997**, *37*, 267.
- (2) Turaga U. T.; Ma X.; Song C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts. *Catal. Today* **2003**, *86*, 265.
- (3) Dorbon M.; Bemasconi C. Nitrogen compounds in Light cycle oils: identification and consequences of ageing. *Fuel* **1989**, *68*, 1067.
- (4) Laredo G. C.; Leyva S.; Alvarez R.; Mares M.T.; Castillo J.; Cano J. L. Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes. *Fuel* **2002**, *81*, 1341.
- (5) Katzer J. R.; Sivasubramaniam R. Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation. *Catal.Rev.Sci. Eng.* **1979**, *20*, 155.
- (6) Perot G. The reactions involved in hydrodenitrogenation. *Catal. Today* **1991**, *10*, 447.
- (7) Prins R. Catalytic hydrodenitrogenation. *Adv. Catal.* **2001**, *46*, 399.
- (8) Szymanska-Kolasa A.; Lewandowski M.; Sayag C.; Brodzki D.; Djega-Mariadassou G. Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrodenitrogenation of carbazole. *Catal. Today* **2007**, *119*, 35.
- (9) Nagai M.; Miyao T. Activity of alumina-supported molybdenum nitride for carbazole hydrodenitrogenation *Catal. Lett.* **1992**, *15*, 105.
- (10) Szymanska A.; Lewandowski M.; Sayag C.; Djega-Mariadassou. Kinetic study of the hydrodenitrogenation of carbazole over bulk molybdenum carbide. *J. Catal.* **2003**, *218*, 24.
- (11) Furimsky E.; Massoth F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal. Today* **1999**, *52*, 381.
- (12) Shin S.; Sakanishi K.; Mochida I. Identification and reactivity of nitrogen molecular species in gas oils. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 539.
- (13) Zeuthen P.; Knudsen K. G.; Whitehurst D. D. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catal. Today* **2001**, *65*, 307.
- (14) Ferdous D.; Dalai A.K.; Adjaye J. Comparison of hydrodenitrogenation of model basic and nonbasic nitrogen species in a trickle bed reactor using commercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 164.
- (15) Stern E. W. Reaction networks in catalytic hydrodenitrogenation. *J. Catal.* **1979**, *57*, 390.

- (16) Laredo G. C.; Montesinos A.; De los Reyes J. A.; Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. *Appl. Catal. A* **2004**, 265, 171.
- (17) Sun M.; Nelson A. E.; Adjaye J. First principles study of heavy oil organonitrogen adsorption on NiMoS hydrotreating catalysts. *Catal. Today* **2005**, 109, 49.
- (18) Avraam D. G.; Vasalos I. A. HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks. *Catal. Today* **2003**, 79, 275.
- (19) Jimenez F.; Kafarov V.; Nuñez M. Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions. *Chem. Eng. J.* **2007**, 134, 200.

## NOMENCLATURA

$A$	Factor pre-exponencial
$A_1$	Factor pre-exponencial para la ruta de hidrogenación
$C_C$	Concentración de carbazol
$C_{C0}$	Concentración inicial de carbazol
$C_{THC}$	Concentración de THC
$C_{CHB}$	Concentración de CHB
$C_{DCH}$	Concentración de DCH
$E_A$	Energía de activación aparente
$E_{A1}$	Energía de activación aparente para la ruta de hidrogenación
$F_p$	Funcional producto
$k_1$	Constante de rapidez de reacción para la ruta de hidrogenación
$k_2$	Constante de rapidez de reacción para la hidrogenación secundaria hacia CHB
$k_3$	Constante de rapidez de reacción para la hidrogenación secundaria hacia DCH
$K_N$	Constante de adsorción de carbazol
$R_C$	Rapidez de reacción de carbazol
$R_{THC}$	Rapidez de formación de THC
$R_{CHB}$	Rapidez de formación de CHB
$R_{DCH}$	Rapidez de formación de DCH
$X_C$	Conversión de naftaleno
$X_{THC}$	Rendimiento de THC

# HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol

## CAPITULO V

## 5.1 ANTECEDENTES

El hidrotratamiento catalítico tiene una importancia fundamental en el sistema de refinación actual, ya que permite procesar diversos cortes de hidrocarburos y obtener así productos de mayor valor agregado. Para llevar a cabo este proceso se requiere la presencia de hidrogeno, un catalizador con elevada actividad y condiciones de reacción optimas (presión, temperatura, espacio-tiempo en el reactor, entre otros) que favorezcan el hidrotratamiento.

Para el caso específico del corte de destilados intermedios, se requiere la producción de un diesel con bajo contenido de azufre y nitrógeno, así como un elevado número de cetano producto de una disminución en el contenido de aromáticos. Para cumplir con estas legislaciones ambientales, es necesario realizar cambios en las plantas que operan actualmente. En este sentido, Song<sup>1</sup> y Hu<sup>2</sup> han propuesto la utilización de dos reactores para llevar a cabo el hidrotratamiento profundo (Figura 5.1).

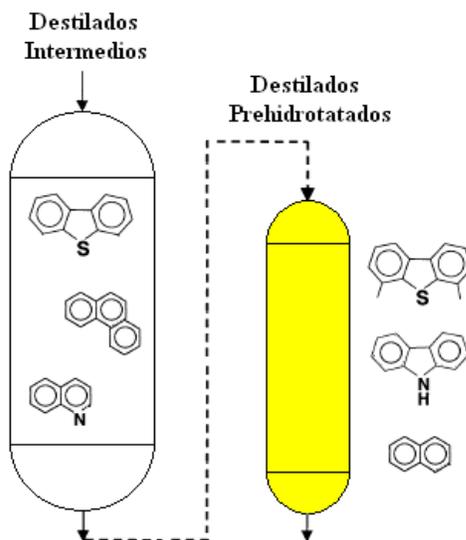
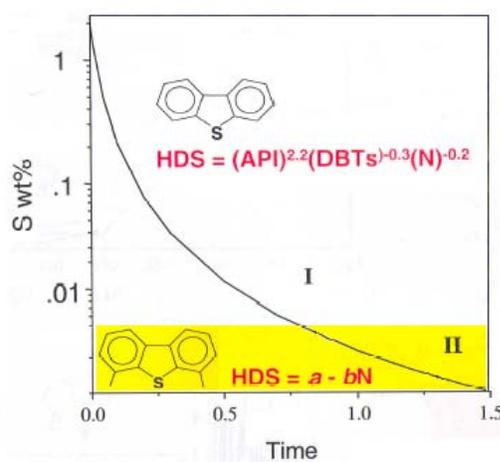


Figura 5.1 Sistema de hidrotratamiento de destilados intermedios.

En un primer reactor se hidrotratarían los compuestos menos refractarios en presencia de un catalizador convencional, mientras que, en un segundo reactor se hidrotratarían los compuestos más refractarios (hidrotratamiento profundo), para lo cual sería necesario diseñar un catalizador con elevada actividad hacia estos compuestos.

El diseño de este catalizador requiere de un estudio detallado de los compuestos contaminantes más refractarios, ya que es necesario determinar las rutas de reacción que favorecen la transformación de estos compuestos para poder preparar el catalizador con los materiales adecuados. Enseguida, se lleva a cabo la evaluación catalítica y el estudio cinético para poder predecir el comportamiento del catalizador.

El primer estudio sistemático sobre HDS y HDN fue desarrollado por Satterfield<sup>3</sup> y col. en 1980 (HDS de tiofeno en presencia de piridina). Estudios recientes de Ho<sup>4,5</sup> sobre HDS profunda muestran que en esta zona de reacción los compuestos aromáticos y nitrogenados inhiben fuertemente la transformación de los compuestos de azufre. Por lo tanto, plantea la necesidad de desarrollar modelos cinéticos que ayuden a predecir el comportamiento de los nuevos catalizadores (Figura 5.2).



**Figura 5.2** Modelos cinéticos propuestos por Ho para la HDS de destilados intermedios.

---

Por otro lado, se ha reportado<sup>6-8</sup> que los compuestos de azufre más refractarios como el 4,6-DMDBT se hidrogenan previo a su desulfuración. De acuerdo con lo anterior, se puede establecer que los compuestos aromáticos y nitrogenados inhiben la reacción de este compuesto de azufre, ya que se transforman mediante la ruta de hidrogenación (compiten por el mismo sitio de adsorción).

La literatura reporta que los compuestos de nitrógeno son los que presentan el mayor efecto de inhibición, ya que envenenan los sitios activos del catalizador.<sup>9,10</sup> En este sentido, Laredo<sup>11</sup> ha reportado que la mayoría de los compuestos de nitrógeno presentes en el corte de destilados intermedios tienen una naturaleza no básica, siendo el carbazol una molécula de prueba representativa de estos compuestos. Además, Sun y Nelson<sup>12</sup> han reportado que la molécula de carbazol se adsorbe en forma paralela a la superficie catalítica, por lo que posiblemente compite con el 4,6-DMDBT por el mismo sitio de adsorción, siendo necesario un estudio detallado para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.

## 5.2 ACTIVIDAD

Después de estudiar los componentes por separado (HDS de 4,6-DMDBT, HYD de naftaleno y HDN de carbazol), se lleva a cabo la evaluación utilizando mezclas con dos y tres componentes:

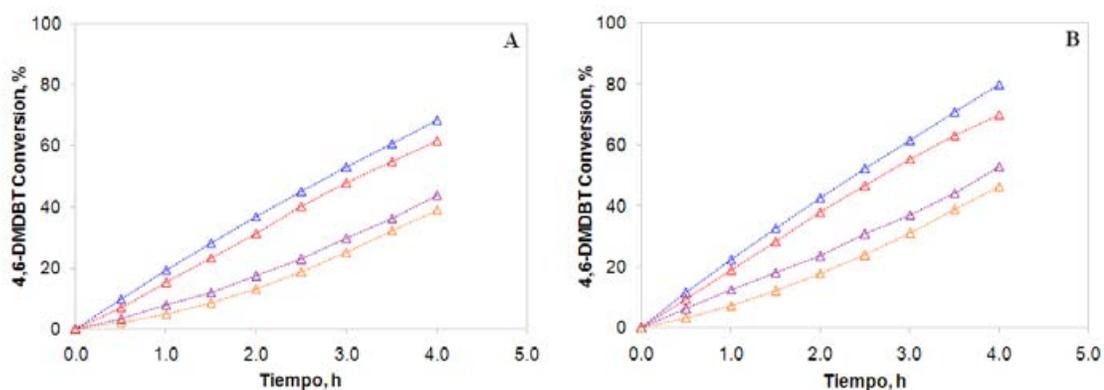
1. HDS de 4,6-DMDBT (1000 ppm de azufre) en presencia de naftaleno (5 % en peso).
2. HDS de 4,6-DMDBT (1000 ppm de azufre) en presencia de carbazol (100 ppm de nitrógeno).

3. HDS de 4,6-DMDBT (1000 ppm de azufre) en presencia de naftaleno (5 % en peso) y carbazol (100 ppm de nitrógeno).

Para complementar el sistema de reacción, a las mezclas anteriores se agregaron 200 mg de catalizador, 40 ml de solvente n-decano/m-xileno (70/30 % en peso) e hidrogeno en exceso. Los sistemas de reacción fueron evaluados a 325 °C y una presión total de 4.0 Mpa.

### 5.2.1 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol

En la Figura 5.3 se presenta la conversión de 4,6-DMDBT (estudio por separado y en presencia de naftaleno y carbazol) en función del tiempo de reacción sobre catalizadores NiMo-SAC a 325°C. El catalizador NiMo-SAC 10 despliega una mayor actividad para todos los sistemas evaluados. Sin embargo, la diferencia en la conversión de 4,6-DMDBT para ambos catalizadores se ve reducida por la presencia de naftaleno y carbazol.



**Figura 5.3** Conversión de 4,6-DMDBT ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Naftaleno ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

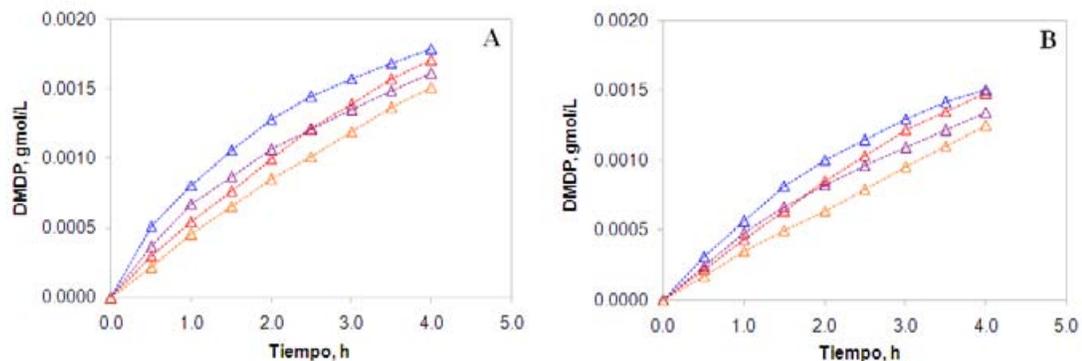
---

Esto se debe a que al incorporar la sílice en el catalizador, solo se mejora su capacidad de hidrogenación y las tres moléculas de prueba utilizadas en este estudio (4,6-DMDBT, naftaleno y carbazol) se transforman a través de la ruta de hidrogenación.

En cuanto a la posible inhibición de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT causada por la presencia de naftaleno y carbazol, los resultados muestran que el naftaleno alimentado en una cantidad considerable (5 % en peso) inhibe débilmente la transformación de 4,6-DMDBT. Por el contrario, el carbazol alimentado en pequeñas cantidades (100 ppm de N) presenta una fuerte inhibición en la transformación de 4,6-DMDBT, incluso se puede observar un cambio considerable en el perfil que presenta la curva de conversión del compuesto de azufre, ya que en el estudio por separado, el 4,6-DMDBT presenta una curva con forma cóncava, mientras que en presencia de carbazol, su curva presenta una forma convexa. En suma, la presencia de carbazol inhibe fuertemente la HDS de 4,6-DMDBT, ya que posiblemente se adsorbe fuertemente sobre la superficie catalítica, impidiendo así la adsorción de 4,6-DMDBT.

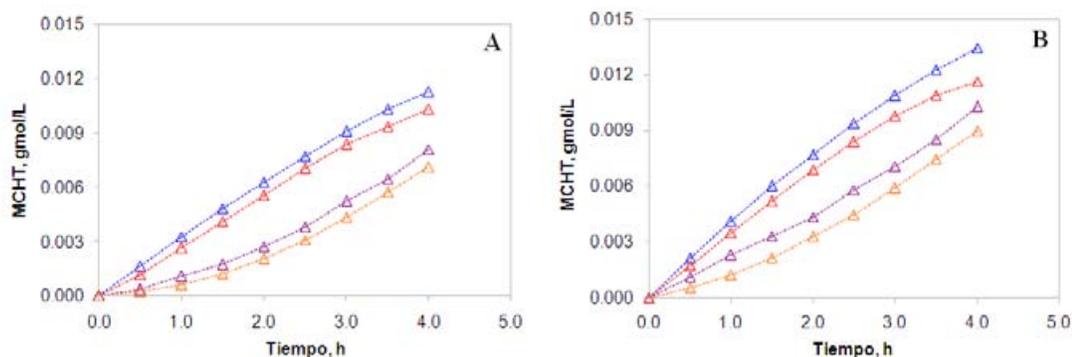
Previamente, Nagai<sup>13</sup> y LaVopa<sup>14</sup> reportaron que los compuestos de nitrógeno no básicos como el carbazol afectan considerablemente la HDS de tiofeno y DBT, ya que compiten por el mismo sitio activo e incluso lo envenenan.

Por otro lado, para determinar el grado de inhibición que presentan las rutas de reacción de 4,6-DMDBT cuando el naftaleno y carbazol se encuentran en la mezcla, es necesario analizar los productos de HDS de 4,6-DMDBT. Así, se observa que la formación de DMDDP (ruta de DDS) no se ve fuertemente afectada por la presencia de naftaleno y carbazol, ya que su perfil de concentración permanece idéntico al que presenta en el estudio por separado. Solo se muestra una ligera disminución conforme se adiciona naftaleno y carbazol, respectivamente (Figura 5.4).



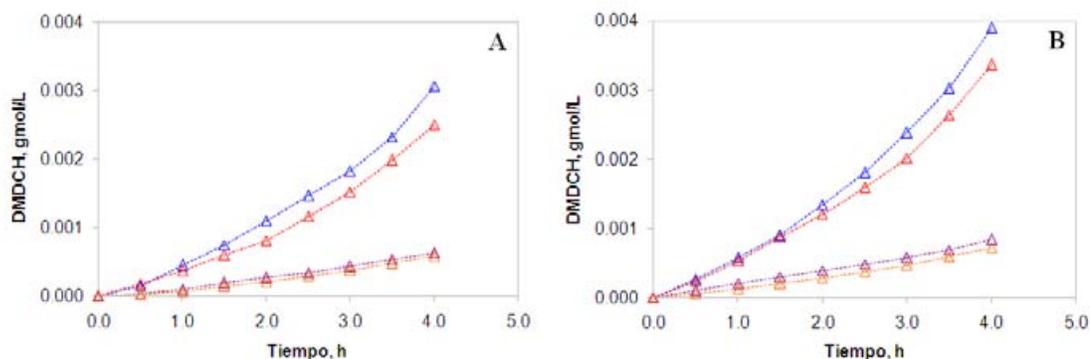
**Figura 5.4** Concentración de DMDP: 4,6-DMDBT ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Naftaleno ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

La formación de MCHT (ruta de HYD) muestra una ligera inhibición cuando se adiciona naftaleno y una fuerte inhibición cuando se adiciona carbazol (Figura 5.5). Además, el perfil de la curva de concentración de MCHT cambia cuando esta presente el carbazol, esto es similar a lo reportado en el análisis de 4,6-DMDBT. Por lo tanto, el carbazol inhibe la ruta de hidrogenación del compuesto de azufre, ya que posiblemente ambas moléculas se adsorben en el mismo sitio de adsorción (CUS contiguos). En este sentido, Koltai<sup>15</sup> reportó que el carbazol se adsorbe fuertemente sobre la superficie catalítica, envenenando así los sitios activos del catalizador.



**Figura 5.5** Concentración de MCHT: 4,6-DMDBT ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Naftaleno ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

Finalmente, el DMDCH (Figura 5.6) presenta una ligera inhibición cuando se adiciona naftaleno y una fuerte inhibición cuando se adiciona el carbazol. Este resultado puede estar asociado a la débil formación de MCHT cuando el compuesto nitrogenado esta presente en la mezcla de reacción.

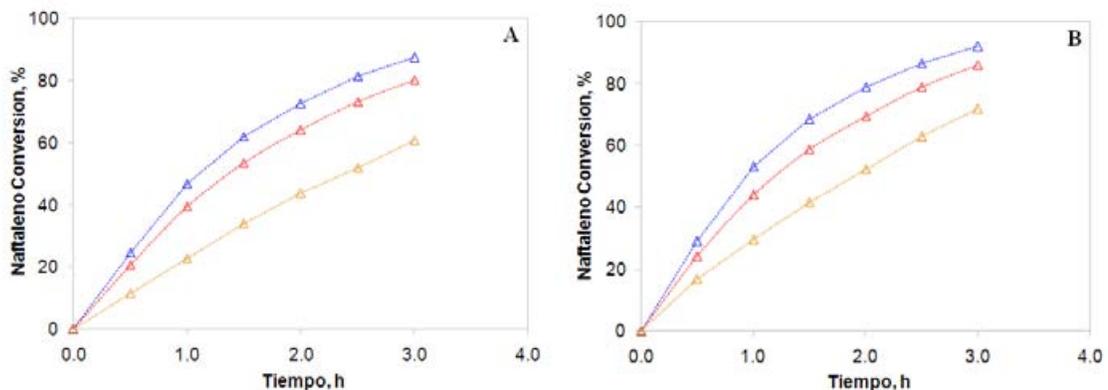


**Figura 5.6** Concentración de DMDCH: 4,6-DMDBT ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Naftaleno ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

### 5.2.2 HYD de Naftaleno en presencia de 4,6-DMDBT y Carbazol

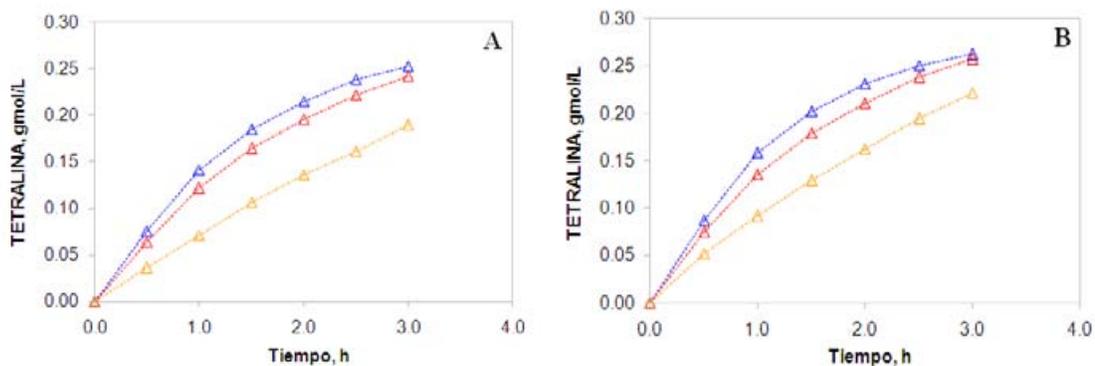
En la Figura 5.7 se muestra la conversión de naftaleno (estudio por separado y en presencia de 4,6-DMDBT y carbazol) como una función del tiempo de reacción sobre catalizadores NiMo-SAC a 325°C.

Los resultados muestran que la hidrogenación de naftaleno es inhibida por la presencia de 4,6-DMDBT y carbazol, principalmente este último. Tomando en cuenta que el valor de la constante de adsorción de estos compuestos sigue el siguiente orden:  $K_C > K_{46} > K_N$ , se puede establecer que tanto el 4,6-DMDBT como el carbazol se adsorben mas fuertemente que el naftaleno sobre la superficie catalítica, disminuyendo así la cantidad de sitios para transformar el aromático.



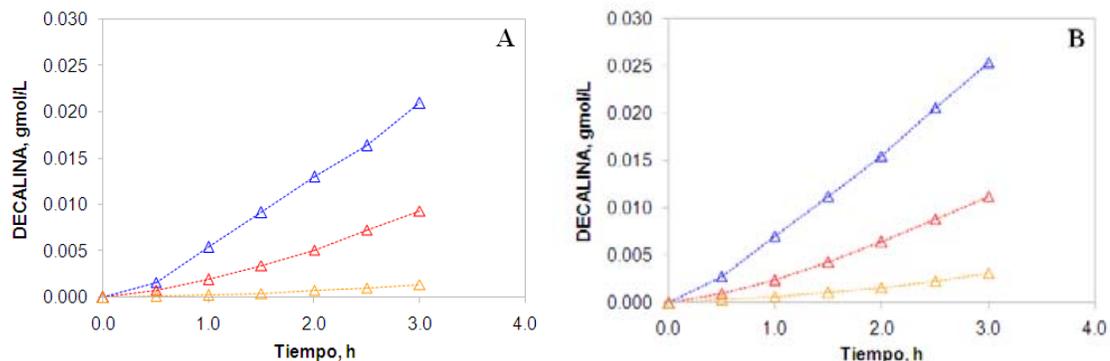
**Figura 5.7** Conversión de Naftaleno ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Naftaleno ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

Para la tetralina (Figura 5.8), se observa una ligera disminución en la concentración de este producto cuando el 4,6-DMDBT está presente. Por el contrario, la presencia de carbazol sí provoca una disminución considerable de la concentración de tetralina.



**Figura 5.6** Concentración de tetralina: Naftaleno ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Naftaleno ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

Enseguida, para la decalina (Figura 5.9), se observa una disminución considerable en la concentración de este producto cuando están presentes tanto el 4,6-DMDBT como el carbazol.

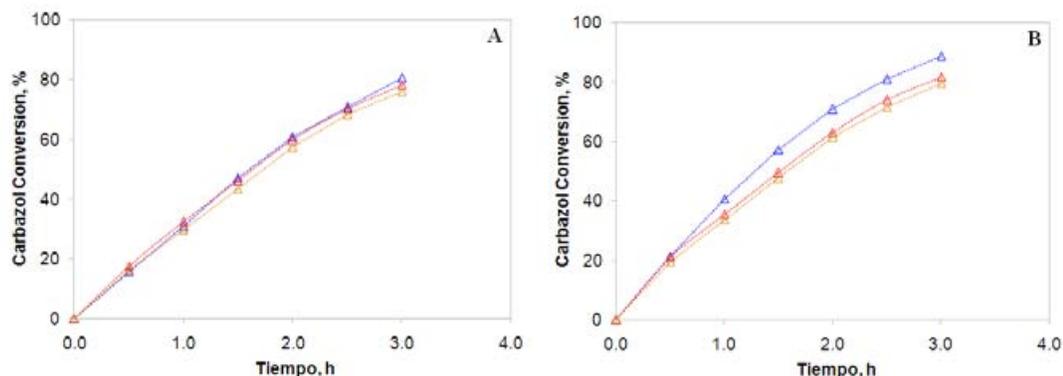


**Figura 5.9** Concentración de decalina: Naftaleno ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Naftaleno ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

A partir de estos resultados, se puede establecer que el compuesto de azufre afecta principalmente la hidrogenación del producto tetralina. Por lo tanto, el 4,6-DMDBT muestra una reactividad similar a la que presenta la tetralina. En cuanto al compuesto de nitrógeno, este afecta considerablemente la transformación global de naftaleno.

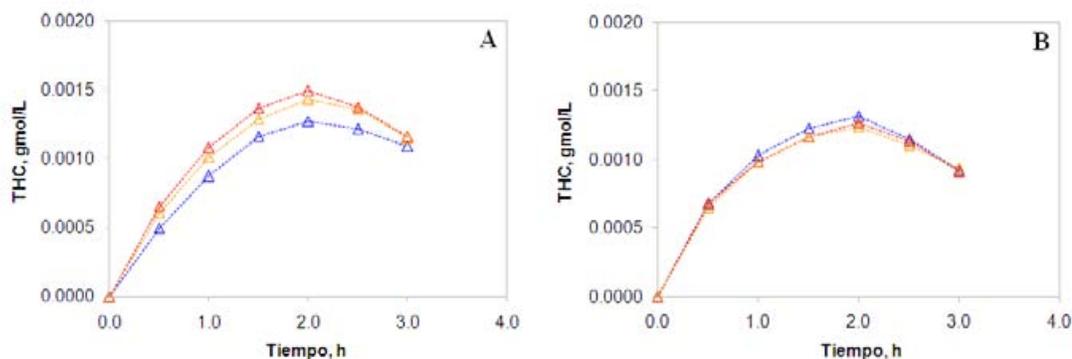
### 5.2.3 HDN de Carbazol en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno

En la Figura 5.10 se presenta la conversión de carbazol (estudio por separado y en presencia de 4,6-DMDBT y naftaleno) como una función del tiempo de reacción sobre catalizadores NiMo-SAC a 325°C. Los resultados muestran que la presencia de 4,6-DMDBT y naftaleno no afecta la transformación de carbazol (solo en el caso del catalizador NiMo-SAC 10 se observa una ligera disminución en la conversión de carbazol cuando el compuesto de azufre está presente). Partiendo de los valores de constante de equilibrio de adsorción obtenidos en el estudio por separado de cada componente, se puede establecer que las moléculas de 4,6-DMDBT y naftaleno no impiden la adsorción del carbazol.



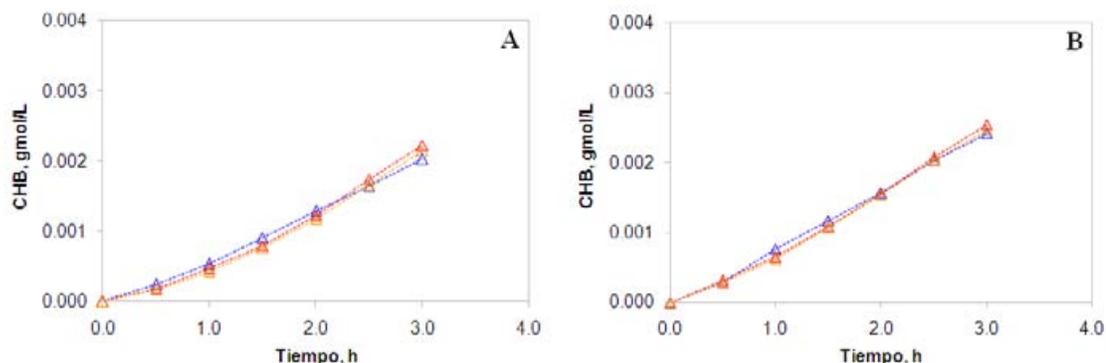
**Figura 5.10** Conversión de Carbazol ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

El análisis de THC (Figura 5.11) confirma que tanto el compuesto de azufre como el compuesto aromático no afectan la transformación de carbazol (no se observa un cambio importante en la concentración del derivado hidrogenado del carbazol).



**Figura 5.11** Concentración de THC: Carbazol ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

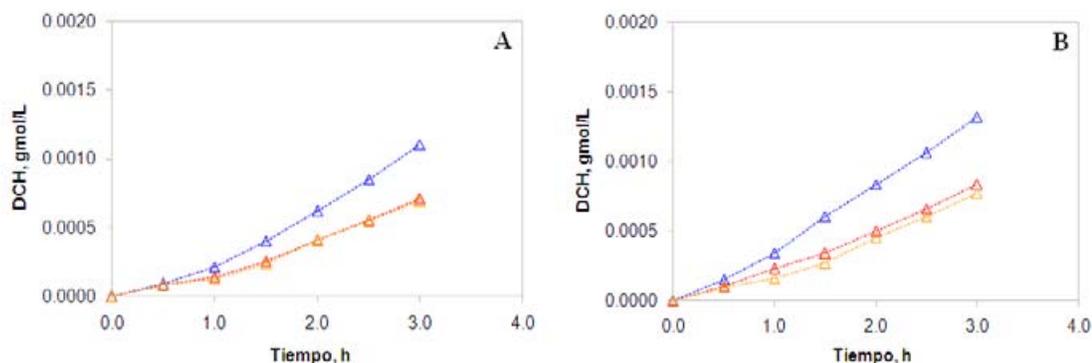
En el mismo sentido, el perfil de concentración de CHB permanece sin cambios cuando están presentes el 4,6-DMDBT y el naftaleno (Figura 5.12). Este resultado muestra que mientras el átomo de nitrógeno está presente en la molécula (OCHA), no se observa alguna inhibición por parte del 4,6-DMDBT y naftaleno.



**Figura 5.12** Concentración de CHB: Carbazol ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

En contraste, el perfil de concentración de DCH (Figura 5.13) muestra un cambio cuando el 4,6-DMDBT esta presente en el sistema de reacción. A diferencia del CHB, el producto DCH se obtiene a partir de una molécula que no contiene el átomo de nitrógeno (CHCH).

Por lo tanto, se puede establecer que el 4,6-DMDBT no inhibe la transformación inicial de carbazol, pero si afecta la transformación del producto intermedio CHCH, ya que posiblemente presenta una reactividad similar a la del CHCH.



**Figura 5.13** Concentración de DCH: Carbazol ( $\Delta$ ), 4,6-DMDBT+Carbazol ( $\Delta$ ) y 4,6-DMDBT+Naftaleno+Carbazol ( $\Delta$ ); NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B); 325°C.

---

---

## 5.3 ESTUDIO CINETICO

El estudio cinético de la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC se establece a partir de los datos experimentales obtenidos a 325°C. Como se ha mencionado antes, la adsorción de estos componentes se lleva a cabo sobre sitios coordinadamente insaturados (CUS).

### 5.3.1 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno

#### 5.3.1.1 Sistema de Ecuaciones L-H

Para obtener el sistema de ecuaciones del tipo L-H que representan mejor la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno, se lleva a cabo el siguiente análisis utilizando los datos experimentales.

Primero, se establecen las ecuaciones del tipo L-H (modelos cinéticos con uno y dos sitios contiguos de adsorción) que se ajustan mejor a los datos experimentales de HDS de 4,6-DMDBT y HYD de naftaleno (se toman en cuenta las limitantes establecidas en los capítulos II y III). Los resultados se muestran en el Apéndice C4.

En seguida, se incorpora a las ecuaciones L-H seleccionadas el efecto de inhibición causado por la presencia de los dos componentes (4,6-DMDBT y Naftaleno). Para ello, se establece un análisis cualitativo de la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno:

(i) la HDS de 4,6-DMDBT se ve afectada por la presencia de naftaleno, así como los productos obtenidos a través de la ruta de hidrogenación.

(ii) la presencia de naftaleno no afecta la ruta de desulfuración directa presente en la HDS de 4,6-DMDBT.

(iii) la HYD de naftaleno se ve afectada por la presencia de 4,6-DMDBT, así como sus productos.

A partir del estudio anterior, se establece el siguiente sistema de ecuaciones del tipo L-H para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno cuando se utilizan catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_{46}}{dt} = \frac{-(k_1 + k_2) C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N)^2}$$

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = \frac{k_1 C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{dt} = \frac{k_2 C_{46} - k_3 C_{MCHT}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N)^2}$$

$$\frac{dC_{DMDCH}}{dt} = \frac{k_3 C_{MCHT}}{1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N}$$

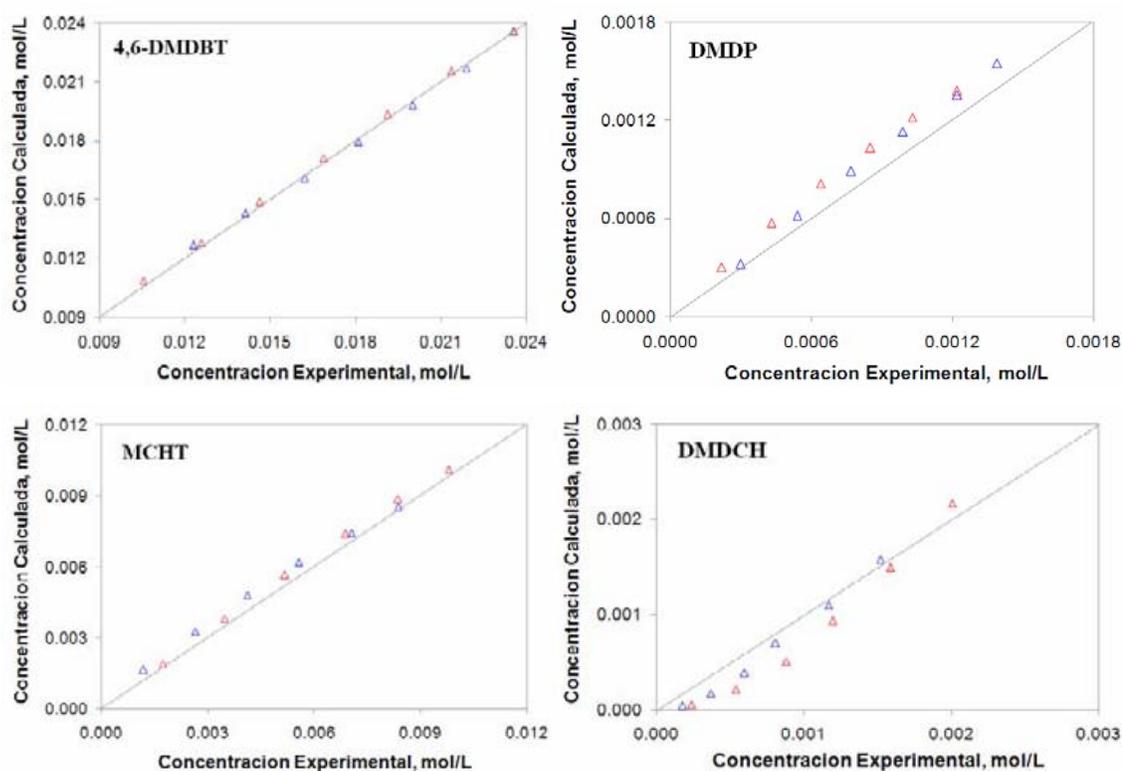
$$\frac{dC_N}{dt} = \frac{-k_4 C_N}{1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_4 C_N - k_5 C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_5 C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N}$$

### 5.3.1.2 Análisis Computacional

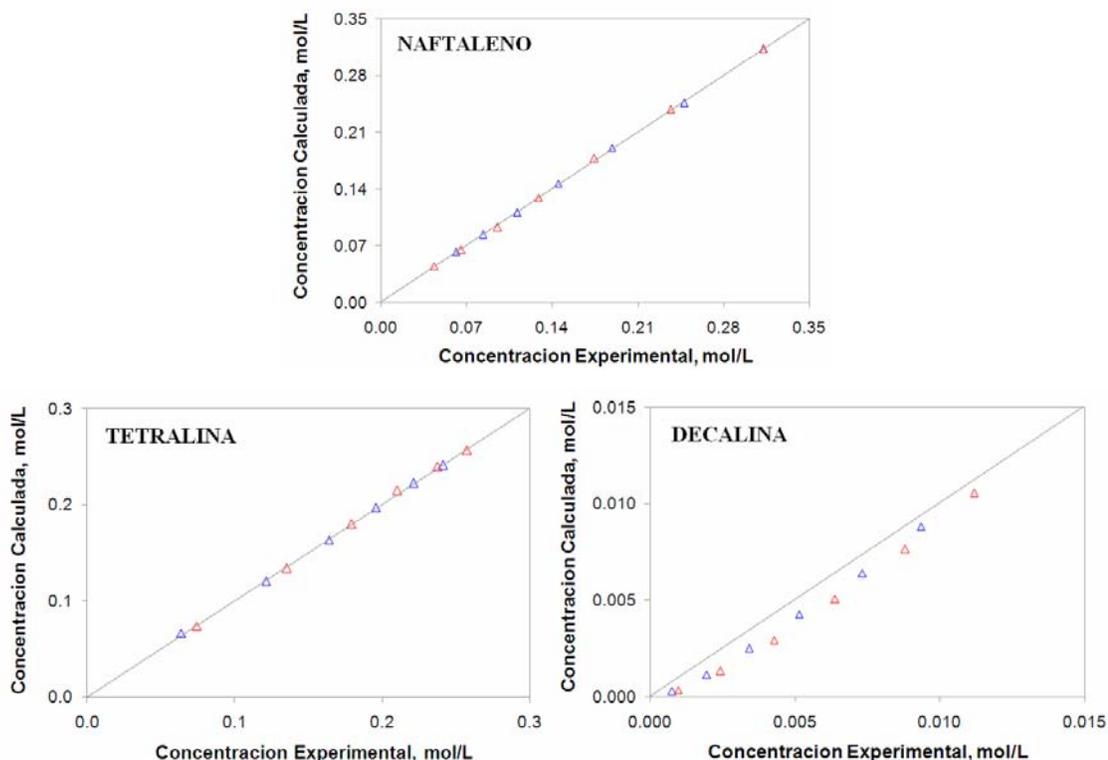
Los parámetros cinéticos se establecen mediante un análisis computacional utilizando el programa Scientist de MicroMath. En las Figuras 5.14 y 5.15 se muestra la comparación entre la concentración experimental y calculada para las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y HYD de naftaleno, respectivamente. El factor de correlación para este sistema de dos componentes fue superior al 95%.



**Figura 5.14** Concentración experimental vs calculada para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno, NiMo-SAC 0 [325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [325°C( $\Delta$ )].

Los resultados muestran una buena correlación para los reactantes (4,6-DMDBT y naftaleno). Sin embargo, se observa una ligera disminución en la correlación que presentan los productos de reacción, principalmente los secundarios.

Como se ha mencionado antes, el ajuste de los productos secundarios (DMDCH para la HDS de 4,6-DMDBT y decalina para la HYD de naftaleno) es más complicado debido a la baja concentración que presentan.

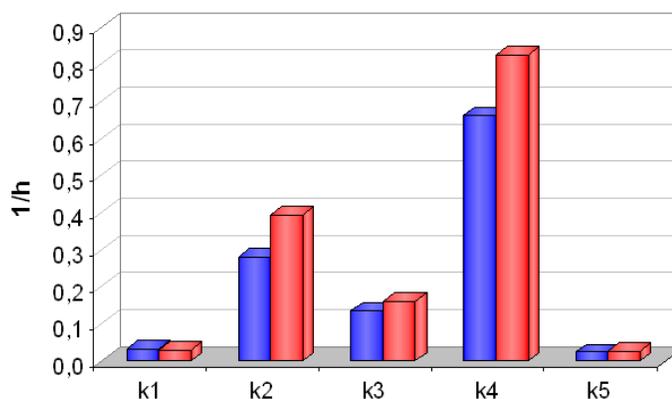


**Figura 5.15** Concentración experimental vs calculada para la HYD de Naftaleno en presencia de 4,6-DMDBT, NiMo-SAC 0 [325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [325°C( $\Delta$ )].

En la Figuras 5.16 y 5.17 se muestran los valores de los parámetros cinéticos para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno. El valor de la constante de rapidez de reacción para la transformación de ambos componentes a través de la ruta de hidrogenación ( $k_2$ ,  $k_4$ ) es superior cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 10. En contraste, la ruta de desulfuración directa ( $k_1$ ) presente en la HDS de 4,6-DMDBT se ve favorecida cuando se utiliza el catalizador NiMo-SAC 0.

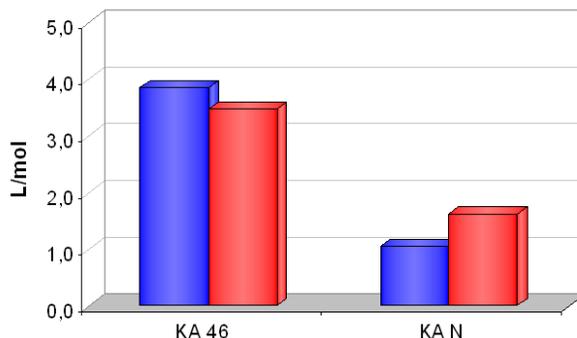
Estos resultados son similares a los obtenidos en el estudio por separado de HDS de 4,6-DMDBT y HYD de naftaleno. Solo se observa una ligera disminución en el valor de las constantes de rapidez de reacción, ya que el naftaleno inhibe la transformación del 4,6-DMDBT y viceversa.

En suma, la molécula de 4,6-DMDBT requiere de dos sitios de adsorción para su transformación, mientras que el naftaleno necesita solo un sitio de adsorción para transformarse. De esta manera, la molécula de naftaleno puede adsorberse sobre una superficie que presenta dos sitios contiguos (solo ocuparía uno de ellos). Por lo tanto, la presencia de naftaleno inhibe la transformación de 4,6-DMDBT, ya que posiblemente se adsorbe sobre los sitios superficiales necesarios para la transformación del compuesto de azufre (CUS contiguos).



**Figura 5.16** Constantes de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■) a 325°C.

Por otro lado, los valores de la constante de equilibrio de adsorción para ambos componentes muestran que el 4,6-DMDBT se adsorbe más fuertemente que el naftaleno, independientemente del catalizador utilizado.



**Figura 5.17** Constantes de equilibrio de adsorción para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■) a 325°C.

Tomando en cuenta que la relación  $K_N/K_{46}$  presenta un valor de 0.46 para el catalizador con sílice y 0.27 para el catalizador sin sílice, se puede establecer que el naftaleno se adsorbe débilmente sobre la superficie catalítica. Por lo tanto, no envenena (neutraliza) los sitios activos del catalizador.

Previamente, Koltai<sup>15</sup> reportó un valor de 0.14 para la relación de constantes de equilibrio de adsorción  $K_N/K_S$  (Fenantreno/4,6-DMDBT). En donde, la molécula de fenantreno presenta tres anillos aromáticos y en consecuencia, es más reactivo que el naftaleno, ya que presenta una mayor resonancia (nube electrónica  $\pi$ ).

En suma, la HDS de 4,6-DMDBT es inhibida por la presencia de naftaleno debido a que el compuesto aromático se alimenta en una gran concentración comparado con el compuesto de azufre (la relación molar naftaleno/4,6-DMDBT fue de 6.25). Un resultado similar fue reportado por Farag<sup>16</sup> al utilizar catalizadores CoMo/C. Así, al inicio de la reacción, el naftaleno satura la superficie catalítica e incluso se adsorbe sobre los sitios destinados para la transformación de 4,6-DMDBT. Como la molécula de naftaleno no envenena los sitios del catalizador, después de cierto tiempo de reacción, estos sitios pueden ser regenerados y enseguida adsorber al compuesto de azufre.

---

### 5.3.2 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Carbazol

#### 5.3.2.1 Sistema de Ecuaciones L-H

Para obtener el sistema de ecuaciones del tipo L-H que representan mejor la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol, se lleva a cabo el siguiente análisis utilizando los datos experimentales.

Primero, se establecen las ecuaciones del tipo L-H (modelos cinéticos con uno y dos sitios contiguos de adsorción) que se ajustan mejor a los datos experimentales de HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol (se toman en cuenta las limitantes establecidas en los capítulos II y IV). Los resultados se muestran en el Apéndice C5.

En seguida, se incorpora a las ecuaciones L-H seleccionadas el efecto de inhibición causado por la presencia de los dos componentes (4,6-DMDBT y carbazol). Para ello, se establece un análisis cualitativo de la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol:

- (i) la HDS de 4,6-DMDBT se ve afectada por la presencia de carbazol, así como los productos obtenidos a través de la ruta de hidrogenación.
  - (ii) la presencia de carbazol no afecta la ruta de desulfuración directa presente en la HDS de 4,6-DMDBT.
  - (iii) la HDN de carbazol no se ve afectada por la presencia de 4,6-DMDBT, así como los productos obtenidos en la transformación inicial.
  - (iv) la presencia de 4,6-DMDBT afecta solo la concentración de DCH.
-

A partir del estudio anterior, se establece el siguiente sistema de ecuaciones del tipo L-H para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol cuando se utilizan catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_{46}}{dt} = \frac{-(k_1 + k_2) C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_C C_C)^2}$$

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = \frac{k_1 C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{dt} = \frac{k_2 C_{46} - k_3 C_{MCHT}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_C C_C)^2}$$

$$\frac{dC_{DMDCH}}{dt} = \frac{k_3 C_{MCHT}}{1 + K_{46} C_{46} + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{-k_6 C_C}{(1 + K_C C_C)^2}$$

$$\frac{dC_{THC}}{dt} = \frac{k_6 C_C - (k_7 + k_8) C_{THC}}{1 + K_C C_C}$$

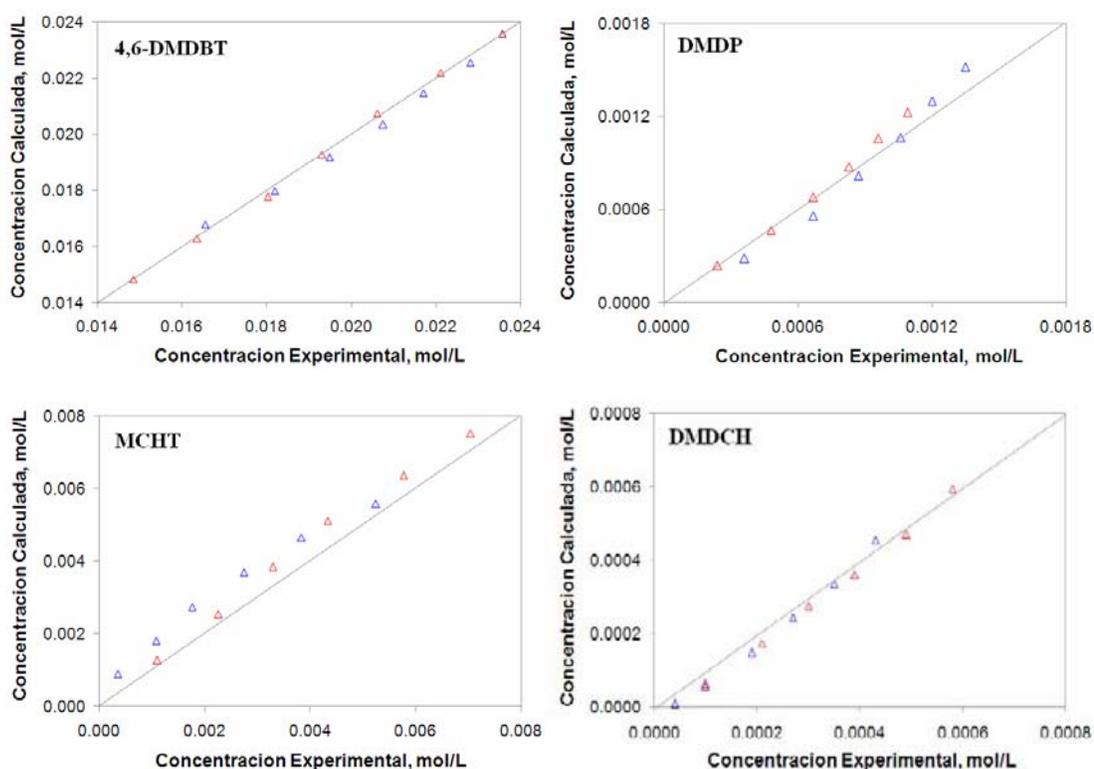
$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = \frac{k_7 C_{THC}}{1 + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = \frac{k_8 C_{THC}}{1 + K_{46} C_{46} + K_C C_C}$$

Las constantes de rapidez de reacción utilizadas en este estudio no presentan un valor de subíndice ascendente. Esto se lleva a cabo para respetar las constantes de rapidez de reacción utilizadas en la hidrogenación de naftaleno.

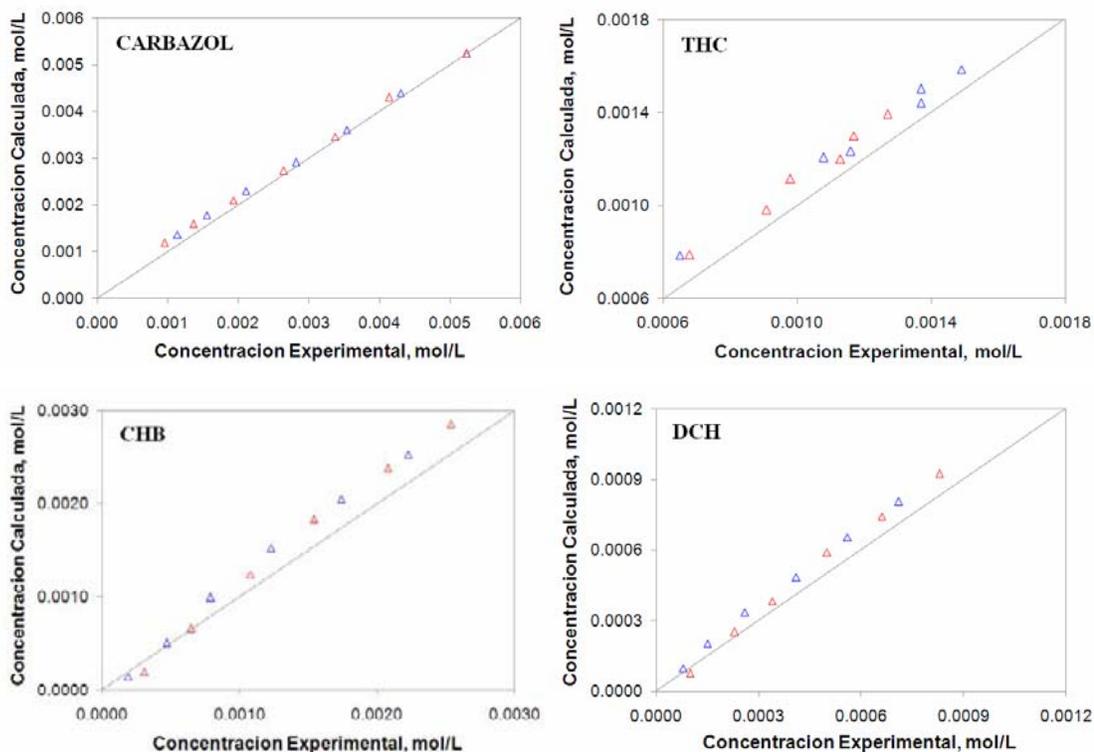
### 5.3.2.2 Análisis Computacional

Los parámetros cinéticos se establecen mediante un análisis computacional utilizando el programa Scientist de MicroMath. En las Figuras 5.18 y 5.19 se muestra la comparación entre la concentración experimental y calculada para las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol, respectivamente. El factor de correlación para el sistema de dos componentes fue superior al 92%.



**Figura 5.18** Concentración experimental vs calculada para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Carbazol, NiMo-SAC 0 [325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [325°C( $\Delta$ )].

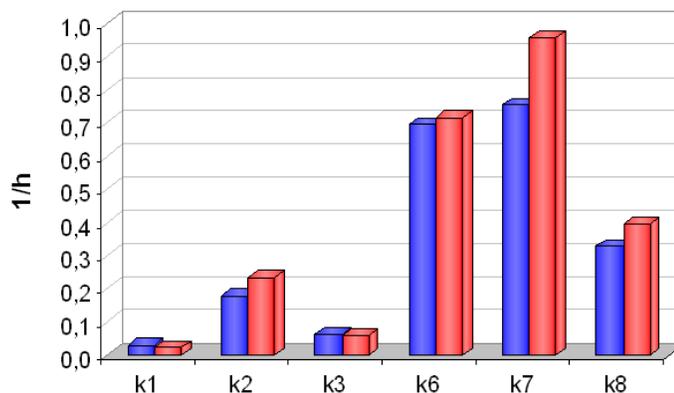
Los reactantes 4,6-DMDBT y carbazol presentan una buena correlación, mientras que los productos de ambas reacciones muestran una ligera variación entre los valores experimentales y calculados, principalmente el producto THC.



**Figura 5.19** Concentración experimental vs calculada para la HDN de Carbazol en presencia de 4,6-DMDBT, NiMo-SAC 0 [325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [325°C( $\Delta$ )].

En la Figura 5.20 se muestra el valor de las constantes de rapidez de reacción para la mezcla de dos componentes (4,6-DMDBT y carbazol). El catalizador NiMo-SAC 10 presenta una constante de rapidez de reacción superior para la HDS de 4,6-DMDBT ( $k_2$ ) y para la HDN de carbazol ( $k_6$ ).

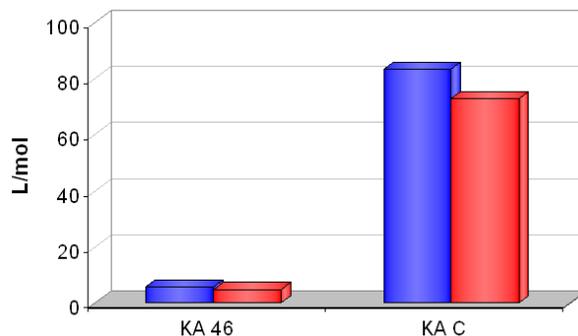
Además, se observa que el carbazol presenta una velocidad de transformación superior a la que presenta el 4,6-DMDBT ( $k_6/k_2 \sim 3.0$ ). Esto puede deberse a que en el intervalo de tiempo estudiado, el carbazol se adsorbe fuertemente sobre la superficie catalítica, impidiendo la adsorción del 4,6-DMDBT. Por consiguiente, el compuesto de nitrógeno se transforma más que el compuesto de azufre.



**Figura 5.20** Constantes de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Carbazol, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■) a 325°C.

Para complementar el estudio, en la Figura 5.21 se muestra el valor de la constante de equilibrio de adsorción para ambos componentes. A diferencia del estudio por separado, los resultados muestran un aumento considerable en el valor de la constante de adsorción del carbazol cuando el 4,6-DMDBT esta presente en la reacción (el valor se incrementa alrededor de 5 veces).

Por otro lado, se observa que el carbazol se adsorbe más fuertemente sobre la superficie catalítica que el 4,6-DMDBT. Para corroborar lo anterior, se calcula una relación de constantes de adsorción ( $K_C/K_{46}$ ). Así, el catalizador con sílice presenta un valor de 15.6, mientras que el catalizador sin sílice presenta un valor de 15.4. En el mismo sentido, Koltai<sup>15</sup> reporto un valor de 10.01 para la relación  $K_N/K_S$  (carbazol/4,6-DMDBT). En suma, la presencia de carbazol inhibe fuertemente la HDS de 4,6-DMDBT, ya que posiblemente ambos componentes compiten por el mismo sitio de adsorción (CUS contiguos), pero el compuesto nitrogenado se adsorbe más fuertemente que el compuesto de azufre. Por lo tanto, al inicio de la reacción, el carbazol satura la superficie catalítica e incluso envenena los sitios activos, impidiendo así la adsorción del 4,6-DMDBT.



**Figura 5.21** Constantes de equilibrio de adsorción para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Carbazol, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■) a 325°C.

Por otro lado, Ho<sup>17,18</sup> reportó que los derivados hidrogenados del compuesto nitrogenado inhiben también las reacciones de HDS, solo que su efecto está enmascarado en la constante de adsorción del reactante inicial. Para este estudio se observa algo similar, ya que al comparar la HDN de carbazol con la HDN de THC, este último presenta una conversión ligeramente superior. Por lo tanto, el THC posiblemente inhibe la HDS de 4,6-DMDBT, solo que su efecto está integrado en la constante de equilibrio de adsorción del carbazol ( $K_C$ ).

### 5.3.3 HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol

#### 5.3.3.1 Sistema de Ecuaciones L-H

Para obtener el sistema de ecuaciones del tipo L-H que representan mejor la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol, se lleva a cabo el siguiente análisis utilizando los datos experimentales. Primero, se establecen las ecuaciones del tipo L-H (modelos cinéticos con uno y dos sitios contiguos de adsorción) que se ajustan mejor a los datos experimentales de HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol.

Los resultados de este análisis se muestran en el Apéndice C6. En seguida, se incorpora a las ecuaciones L-H seleccionadas el efecto de inhibición causado por los presencia de los tres componentes. Para ello, se establece un análisis cualitativo de la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol:

(i) la HDS de 4,6-DMDBT se ve afectada por la presencia de naftaleno y carbazol, solo la ruta de DDS no se ve afectada por la presencia de estos componentes.

(ii) la HYD de naftaleno se ve afectada por la presencia de 4,6-DMDBT y carbazol.

(iii) la HDN de carbazol no se ve afectada por la presencia de 4,6-DMDBT y naftaleno, solo la concentración de DCH se ve afectada por la presencia de 4,6-DMDBT.

A partir de este estudio, se establece el siguiente sistema de ecuaciones del tipo L-H para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol cuando se utilizan los catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_{46}}{dt} = \frac{-(k_1 + k_2) C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N + K_C C_C)^2}$$

$$\frac{dC_{DMDP}}{dt} = \frac{k_1 C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

$$\frac{dC_{MCHT}}{dt} = \frac{k_2 C_{46} - k_3 C_{MCHT}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N + K_C C_C)^2}$$

$$\frac{dC_{DMDCH}}{dt} = \frac{k_3 C_{MCHT}}{1 + K_{46} C_{46} + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_N}{dt} = \frac{-k_4 C_N}{1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_4 C_N - k_5 C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_5 C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_N C_N + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{-k_6 C_C}{(1 + K_C C_C)^2}$$

$$\frac{dC_{THC}}{dt} = \frac{k_6 C_C - (k_7 + k_8) C_{THC}}{1 + K_C C_C}$$

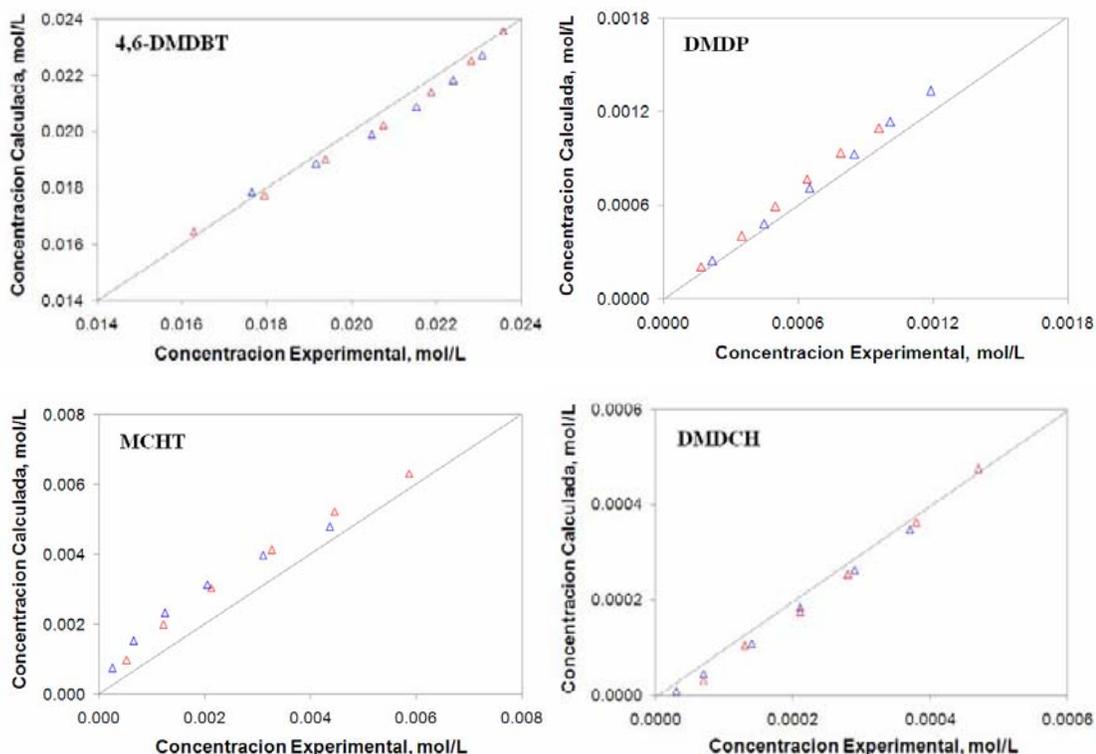
$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = \frac{k_7 C_{THC}}{1 + K_C C_C}$$

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = \frac{k_8 C_{THC}}{1 + K_{46} C_{46} + K_C C_C}$$

### 5.3.2.2 Análisis Computacional

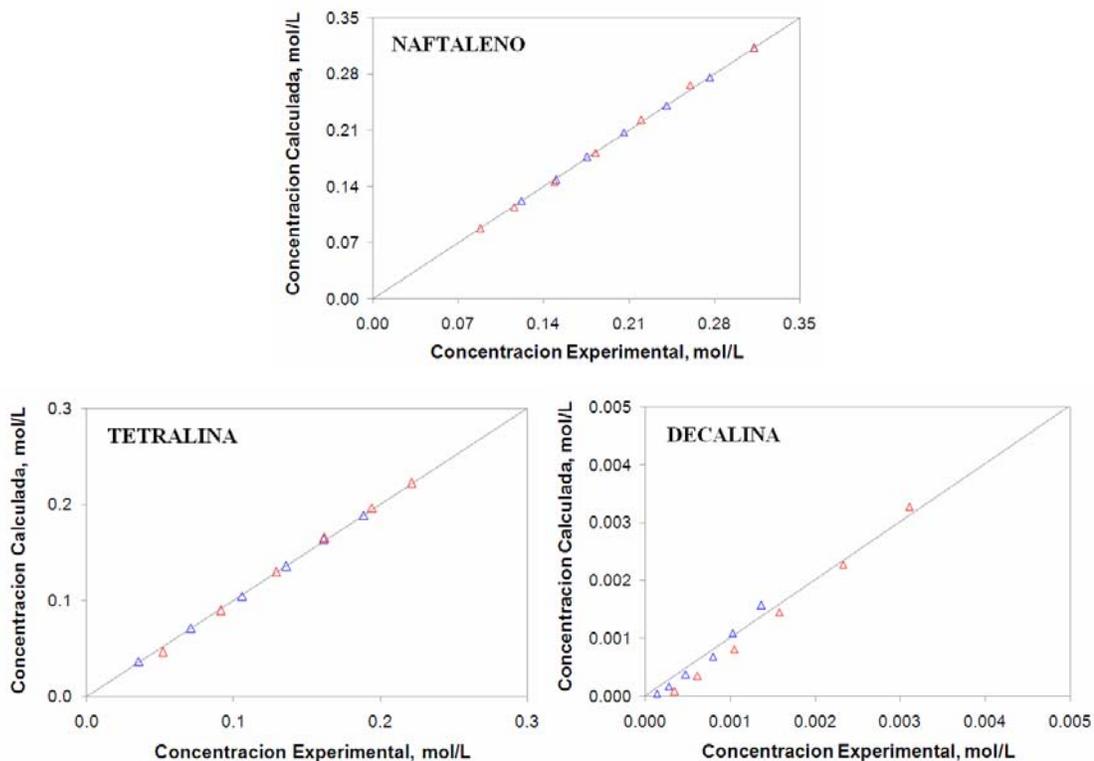
Los parámetros cinéticos se establecen mediante un análisis computacional. En las Figuras 5.22, 5.23 y 5.24 se muestra la comparación entre la concentración experimental y calculada para las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT, HYD de naftaleno y HDN de carbazol. El factor de correlación para este sistema fue superior al 90%.

El análisis de 4,6-DMDBT y sus productos muestra una disminución en su correlación comparado con el estudio de uno (4,6-DMDBT) y dos componentes (4,6-DMDBT y naftaleno, 4,6-DMDBT y carbazol). Por lo tanto, al aumentar el número de componentes en el sistema de reacción, se espera una disminución en la correlación, ya que el programa utilizado tiene que ajustar más parámetros cinéticos.



**Figura 5.22** Concentración experimental vs calculada para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol, NiMo-SAC 0 [325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [325°C( $\Delta$ )].

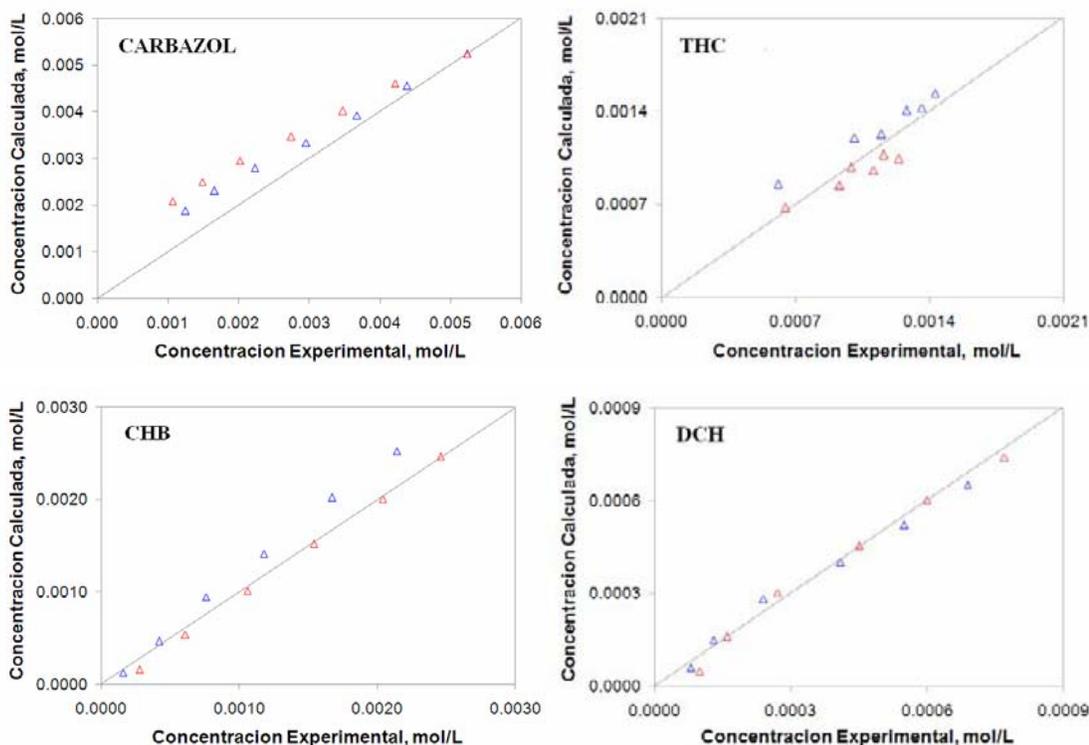
Para el análisis del naftaleno y sus productos se observa un resultado similar al que presenta el 4,6-DMDBT. Sin embargo, tanto el naftaleno como sus productos muestran la menor variación en su correlación cuando el 4,6-DMDBT y el carbazol están presentes.



**Figura 5.23** Concentración experimental vs calculada para la HYD de Naftaleno en presencia de 4,6-DMDBT y Carbazol, NiMo-SAC 0 [325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [325°C( $\Delta$ )].

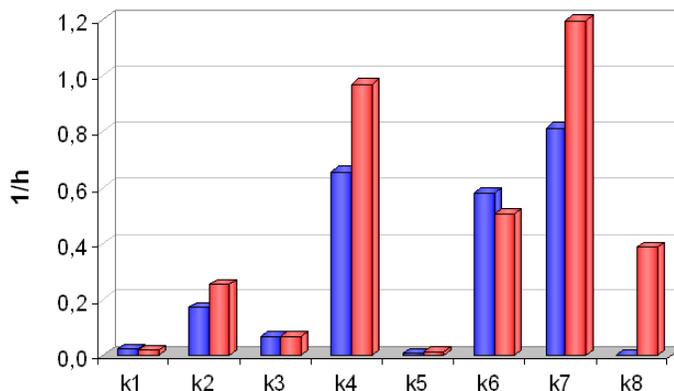
En contraste, para el carbazol y sus productos se observa la mayor variación en la correlación de los datos experimentales y calculados. Esto puede deberse a que tanto el carbazol como sus derivados presentan la menor concentración en el sistema evaluado, siendo mas difícil su ajuste.

En la Figura 5.25 se muestran los valores de las constantes de rapidez de reacción para el sistema de tres componentes (HDS de 4,6-DMDBT, HYD de naftaleno y HDN de carbazol). De manera similar a los estudios con uno y dos componentes, el catalizador NiMo-SAC 10 presenta un valor superior para estas constantes comparado con el catalizador NiMo-SAC 0.



**Figura 5.24** Concentración experimental vs calculada para la HDN de Carbazol en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno, NiMo-SAC 0 [325°C( $\Delta$ )] y NiMo-SAC 10 [325°C( $\Delta$ )].

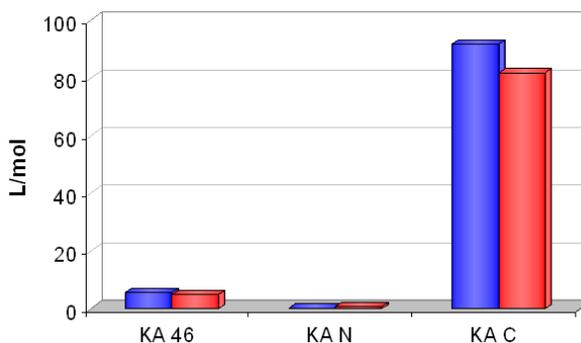
Por otro lado, al comparar las constantes de rapidez de reacción para la transformación de estos componentes, podemos establecer el siguiente orden de reactividad para el sistema estudiado: Naftaleno > Carbazol > 4,6-DMDBT. A partir de estos resultados, se puede establecer que el compuesto aromático es el más reactivo. En seguida, se presenta el compuesto nitrogenado, el cual muestra una mayor reactividad que el compuesto de azufre, ya que satura los sitios superficiales del catalizador, impidiendo la adsorción y transformación del 4,6-DMDBT. Además, para complementar el análisis anterior, es necesario analizar el efecto de los productos intermedios de reacción. En este sentido, se observa que el derivado hidrogenado del carbazol (THC) presenta una mayor reactividad comparado con los derivados hidrogenados de la HDS de 4,6-DMDBT (MCHT) y la HYD de naftaleno (tetralina).



**Figura 5.25** Constantes de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■) a 325°C.

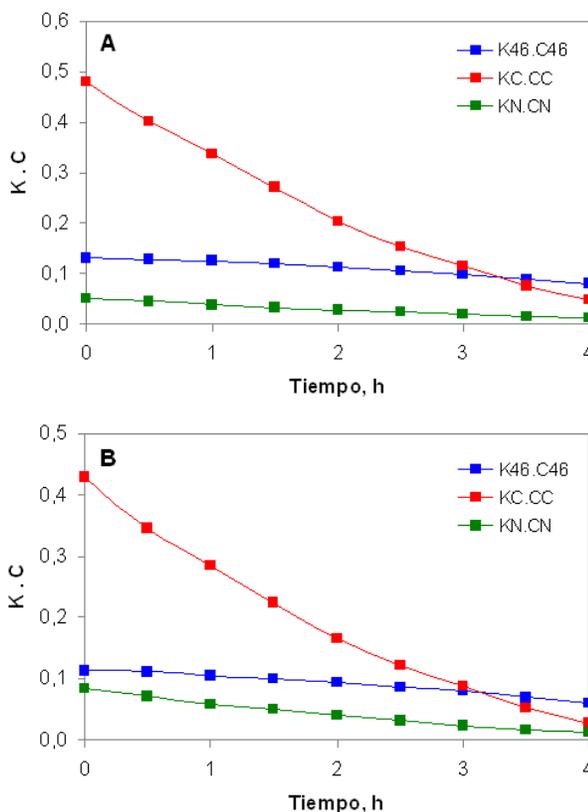
En la Figura 5.26 se muestran los valores de la constante de equilibrio de adsorción para los tres componentes presentes en el sistema de reacción, los valores son muy similares a los reportados en el estudio de dos componentes.

En cuanto a la fuerza de adsorción que presentan los tres componentes sobre la superficie catalítica, a continuación se muestra el siguiente orden para las constantes de adsorción:  $K_C > K_{46} > K_N$ . Estos resultados muestran que la molécula de carbazol es la que se adsorbe más fuertemente sobre la superficie catalítica.



**Figura 5.26** Constantes de equilibrio de adsorción para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y Carbazol, catalizadores NiMo-SAC 0 (■) y NiMo-SAC 10 (■) a 325°C.

Para corroborar lo antes mencionado, en la Figura 5.27 se presenta el producto de la constante de adsorción por la concentración ( $K_i C_i$ ) para cada uno de los componentes presentes en el sistema de reacción. Los resultados muestran que el compuesto de nitrógeno presenta el mayor efecto de inhibición durante la HDS de 4,6-DMDBT.



**Figura 5.27** Producto  $K_i C_i$  en función del tiempo de reacción para los tres componentes presentes en el sistema de reacción, catalizadores NiMo-SAC 0 (A) y NiMo-SAC 10 (B) a 325°C.

Previamente, Massoth<sup>19</sup> y Satterfield<sup>20</sup> reportaron que los compuestos de nitrógeno no básicos como el carbazol se adsorben fuertemente sobre el catalizador, mientras que Laredo<sup>21,22</sup> reportó que el carbazol inhibe considerablemente las reacciones de HDS debido a su gran fuerza de adsorción superficial, la cual está representada por su constante de equilibrio de adsorción ( $K_C$ ).

---

En suma, la presencia de carbazol inhibe fuertemente la HDS de 4,6-DMDBT, ya que presenta una fuerte adsorción sobre la superficie catalítica ( $K_C = 16.9$   $K_{46} = 106.1$   $K_N$ ), mientras que el naftaleno inhibe débilmente la HDS de 4,6-DMDBT, ya que presenta una débil adsorción sobre la superficie catalítica ( $K_N/K_{46} = 0.16$ ). Por lo tanto, su efecto de inhibición esta mas asociado a su gran concentración al inicio de la reacción ( $C_N = 13.2$   $C_{46} = 59.6$   $C_C$ ).

## 5.4 CONCLUSIONES

Después de realizar el estudio cinético de la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC, se puede establecer lo siguiente:

- El catalizador con sílice presenta una mayor actividad que el catalizador sin sílice para la transformación de los tres componentes estudiados (4,6-DMDBT, naftaleno y carbazol).
- Para el intervalo de tiempo de reacción estudiado, se puede establecer el siguiente orden de reactividad para la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol cuando se utilizan catalizadores NiMo-SAC: Naftaleno > Carbazol > 4,6-DMDBT.
- Tanto el naftaleno como el carbazol presentan un cierto grado de inhibición durante la HDS de 4,6-DMDBT, siendo la ruta de hidrogenación del compuesto de azufre la más afectada, ya que los componentes estudiados se transforman mediante esta ruta de reacción.

- El naftaleno inhibe ligeramente la HDS de 4,6-DMDBT debido a su débil adsorción sobre la superficie catalítica ( $K_N/K_{46} = 0.16$ ). Por lo tanto, su efecto de inhibición esta mas asociado a su gran concentración al inicio de la reacción ( $C_N = 13.2 C_{46} = 59.6 C_C$ ).
- El carbazol inhibe fuertemente la HDS de 4,6-DMDBT debido a su fuerte adsorción sobre la superficie catalítica ( $K_C = 16.9 K_{46} = 106.1 K_N$ ).

---

---

## REFERENCIAS

- (1) Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today* **2003**, *86*, 211.
- (2) Hu M.C.; Ring Z. Rigorous hydrotreater simulation. National Centre for Upgrading Technology, Canada.
- (3) Satterfield C. N.; Modell M.; Wilkens J. A. Simultaneous catalytic hydrodenitrogenation of pyridine and hydrodesulfurization of thiophene. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1980**, *19*, 154.
- (4) Ho T.C. Property-reactivity correlation for HDS of middle distillates. *Appl. Catal. A.* **2003**, *244*, 115.
- (5) Ho T.C. Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. *Catal. Today* **2004**, *98*, 3.
- (6) Landau M. V.; Berger D.; Herskowitz M. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: fundamental study of routes to deep desulfurization. *J. Catal.* **1996**, *159*, 236.
- (7) Kabe T.; Ishihara A.; Qian W. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation. Kodansha, Wiley-VCH, Weinheim, Tokio, **1999**.
- (8) Bataille F.; Lemberon J. L.; Michaud P.; Perot G.; Vrinat M.; Lemaire M.; Schulz E.; Breyse M.; Kasztelan S. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *J. Catal.* **2000**, *191*, 409.
- (9) Muegge B.; Massoth F. E. Basic studies of deactivation of hydrotreating catalysts with anthracene. *Fuel Process Technol.* **1991**, *29*, 19.
- (10) Dong D.; Jeong S.; Massoth F. E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. *Catal. Today* **1997**, *37*, 267.
- (11) Laredo G. C.; Leyva S.; Alvarez R.; Mares M. T.; Castillo J.; Cano J. L. Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of mexican crudes. *Fuel* **2002**, *81*, 1341.
- (12) Sun M.; Nelson A.E.; Adjaye J. First principles study of heavy oil organonitrogen adsorption on NiMoS hydrotreating catalysts. *Catal. Today* **2005**, *109*, 49.
- (13) Nagai M.; Kabe T. Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. *J. Catal.* **1983**, *81*, 440.
- (14) LaVopa V.; Satterfield C. N. Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. *J. Catal.* **1988**, *110*, 375.

- 
- 
- (15) Koltai T.; Macaud M.; Guevara A.; Schulz E.; Lemaire M.; Bacaud R.; Vrinat M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes. *Appl. Catal. A* **2002**, 231, 253.
- (16) Farag H.; Sakanishi K.; Mochida I.; Withehurst D. D. Kinetic Analyses and inhibition by naphthalene and H<sub>2</sub>S in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst. *Energy & Fuels* **1999**, 13, 449.
- (17) Ho T.C. Inhibiting effects in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *J. Catal.* **2003**, 219, 442.
- (18) Ho T. C.; Nguyen D. Poisoning effect of ethylcarbazole on hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *J. Catal.* **2004**, 222, 450.
- (19) Dong. D.; Jeong S.; Massoth F. E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. *Catal. Today* 1997, 37, 267.
- (20) Yang S. H.; Satterfield C. N. Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Effect of hydrogen sulfide. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 1984, 23, 20.
- (21) Laredo G. C.; De los Reyes J. A.; Cano J. L.; Castillo J. J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl. Catal. A* **2001**, 207, 103.
- (22) Laredo G. C.; Montesinos A.; De los Reyes J. A.; Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. *Appl. Catal. A* **2004**, 265, 171.

## NOMENCLATURA

$C_{46}$	Concentración de 4,6-DMDBT
$C_{460}$	Concentración inicial de 4,6-DMDBT
$C_{DMDP}$	Concentración de DMDP
$C_{MCHT}$	Concentración de MCHT
$C_{DMDCH}$	Concentración de DMDCH
$C_N$	Concentración de Naftaleno
$C_T$	Concentración de Tetralina
$C_D$	Concentración de Decalina
$C_C$	Concentración de Carbazol
$C_{THC}$	Concentración de THC
$C_{CHB}$	Concentración de CHB
$C_{DCH}$	Concentración de DCH
$k_1$	Constante de rapidez de reacción para la desulfuración directa de 4,6-DMDBT
$k_2$	Constante de rapidez de reacción para la hidrogenación de 4,6-DMDBT
$k_3$	Constante de rapidez de reacción para la formación de DMDCH
$k_4$	Constante de rapidez de reacción para la hidrogenación de Naftaleno
$k_5$	Constante de rapidez de reacción para la formación de Decalina
$k_6$	Constante de rapidez de reacción para la hidrogenación de Carbazol
$k_7$	Constante de rapidez de reacción para la formación de CHB
$k_8$	Constante de rapidez de reacción para la formación de DCH
$K_{46}$	Constante de equilibrio de adsorción de 4,6-DMDBT
$K_N$	Constante de equilibrio de adsorción de Naftaleno
$K_C$	Constante de equilibrio de adsorción de Carbazol
$R_{46}$	Rapidez de reacción de 4,6-DMDBT
$R_{DMDP}$	Rapidez de formación de DMDP
$R_{MCHT}$	Rapidez de formación de MCHT
$R_{DMDCH}$	Rapidez de formación de DMDCH
$R_N$	Rapidez de reacción de Naftaleno
$R_T$	Rapidez de formación de Tetralina
$R_D$	Rapidez de formación de Decalina

$R_C$	Rapidez de reacción de Carbazol
$R_{THC}$	Rapidez de formación de THC
$R_{CHB}$	Rapidez de formación de CHB
$R_{DCH}$	Rapidez de formación de DCH

# CONCLUSIONES GENERALES

---

Partiendo de los resultados obtenidos en la caracterización de catalizadores NiMo-SAC y en el estudio cinético del sistema de reacción 4,6DMDBT-Naftaleno-Carbazol cuando se utilizan catalizadores NiMo-SAC, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

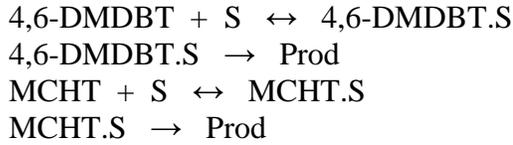
1. La incorporación de sílice sobre la superficie de alumina provoca una disminución en la interacción fase activa-soporte (Difracción de Rayos X).
2. Al disminuir la interacción entre la fase activa y el soporte, el catalizador con sílice presenta un mayor grado de apilamiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$  (HREM). Este resultado es comparable con el aumento en el número de sitios  $\text{Mo}^{+4}$  que presenta el catalizador con sílice (FT-IR adsorción de NO). Así, la relación de catalizadores NiMo-SAC 10 / NiMo-SAC 0 presenta un valor de 1.53 para el número de capas de  $\text{MoS}_2$ , mientras que para el número de sitios  $\text{Mo}^{+4}$  presenta un valor de 1.56.
3. Además, el catalizador con sílice presenta un mayor número de sitios  $\text{Ni}^{+2}$  (FT-IR adsorción de NO). La relación de catalizadores NiMo-SAC 10 / NiMo-SAC 0 presenta un valor de 7.27 para el número de sitios  $\text{Ni}^{+2}$ .
4. Los sitios  $\text{Ni}^{+2}$  pueden estar asociados a sitios  $\text{Mo}^{+4}$ . Por lo tanto, el catalizador con sílice posiblemente presenta una mayor cantidad de sitios NiMoS (los cuales son responsables de la transformación de los compuestos de azufre y nitrógeno más refractarios) comparado con el catalizador sin sílice.
5. En seguida, el catalizador con sílice presenta una mayor capacidad de hidrogenación, ya que muestra una mayor actividad para las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT, HYD de naftaleno y HDN de carbazol (las tres moléculas de prueba se transforman mediante la ruta de hidrogenación).

6. El estudio cinético de la HDS de 4,6-DMDBT revela que esta molécula requiere de dos sitios contiguos para adsorberse sobre la superficie catalítica (estabilización de un anillo aromático). Además, el catalizador con sílice muestra una mayor actividad para la transformación del compuesto de azufre debido a que presenta un mayor número de sitios activos para la hidrogenación de 4,6-DMDBT (representados por  $A_{HYD}$ ). Así, mientras el catalizador con sílice presenta un valor de  $A_{HYD}$  de  $8.36 \times 10^3$ , el catalizador sin sílice muestra un valor de  $A_{HYD}$  de  $1.19 \times 10^3$  (7.0 veces inferior).
7. El estudio cinético de la HYD de naftaleno revela que esta molécula necesita solo un sitio para adsorberse sobre la superficie catalítica (debido posiblemente a su alta reactividad). Además, el catalizador con sílice muestra una mayor actividad para la transformación del compuesto aromático debido a que necesita una menor energía para transformar al naftaleno en productos (representada por  $E_A$ ). Así, mientras el catalizador con sílice presenta un valor de  $E_A$  de 30.9 KJ/mol, el catalizador sin sílice muestra un valor de  $E_A$  de 40.5 KJ/mol (1.3 veces superior)
8. El estudio cinético de la HDN de carbazol revela que esta molécula necesita dos sitios contiguos para adsorberse sobre la superficie catalítica (estabilización de un anillo aromático). Además, el catalizador con sílice muestra una mayor actividad para la transformación del compuesto nitrogenado debido a que presenta un mayor número de sitios activos para la hidrogenación de carbazol (representados por  $A_{HYD}$ ). Así, mientras el catalizador con sílice presenta un valor de  $A_{HYD}$  de  $1.03 \times 10^5$ , el catalizador sin sílice muestra un valor de  $A_{HYD}$  de  $3.63 \times 10^4$  (2.8 veces inferior).
9. Adicionalmente, la HDN de THC muestra que este derivado hidrogenado del carbazol puede inhibir las reacciones de hidrotratamiento, solo que su efecto de inhibición ( $K_{THC}$ ) esta integrado en la constante de adsorción del carbazol ( $K_C$ ).

- 
- 
10. La HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol presenta el siguiente orden de reactividad: Naftaleno > Carbazol > 4,6-DMDBT. Como se ha mencionado antes, el compuesto aromático es el más reactivo. En seguida, el compuesto de nitrógeno presenta una mayor reactividad que el compuesto de azufre para el intervalo de tiempo de reacción estudiado, ya que el carbazol satura los sitios activos del catalizador, impidiendo la transformación del 4,6-DMDBT.
11. La presencia de naftaleno inhibe ligeramente la HDS de 4,6-DMDBT debido a que el compuesto aromático presenta una débil adsorción sobre la superficie catalítica ( $K_N/K_{46} = 0.16$ ). Por lo tanto, su efecto de inhibición está más asociado a la gran concentración de este compuesto al inicio de la reacción ( $C_{N0} = 13.2$   $C_{460} = 59.6$   $C_{C0}$ ).
12. La presencia de carbazol inhibe fuertemente la HDS de 4,6-DMDBT debido a que el compuesto nitrogenado presenta una fuerte adsorción sobre la superficie catalítica ( $K_C = 16.9$   $K_{46} = 106.1$   $K_N$ ).

# APENDICE A

**Apéndice A1. Análisis de 4,6-DMDBT (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R C_{46.S}$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - 1 / K_{46} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

Para la adsorción de MCHT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - 1/K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{46.S} + C_{\text{MCHT.S}} + C_S$$

$$C_T = K_{46} C_{46} C_S + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R C_{46.S}$$

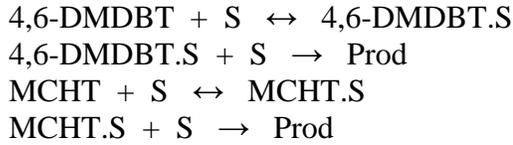
$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R K_{46} C_{46} C_S$$

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R K_{46} C_{46} \left( \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)$$

$$k = k_R K_{46} C_T$$

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = \frac{k C_{46}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

**Apéndice A1. Análisis de 4,6-DMDBT (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R C_{46.S} C_S$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - 1 / K_{46} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

Para la adsorción de MCHT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - 1/K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{46.S} + C_{\text{MCHT.S}} + C_S$$

$$C_T = K_{46} C_{46} C_S + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R C_{46.S} C_S$$

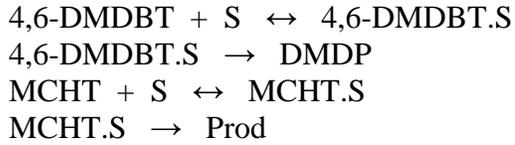
$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R K_{46} C_{46} C_S^2$$

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = k_R K_{46} C_{46} \left( \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)^2$$

$$k = k_R K_{46} C_T^2$$

$$\frac{-dC_{46}}{dt} = \frac{k C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}})^2}$$

**Apéndice A1. Análisis de DMDP (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{R1} C_{46.S}$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - 1 / K_{46} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

Para la adsorción de MCHT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} - 1/K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}}$$

Balance de sitios:

$$C_{\text{T}} = C_{46.S} + C_{\text{MCHT.S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{T}} = K_{46} C_{46} C_{\text{S}} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{S}} = \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{\text{R1}} C_{46.S}$$

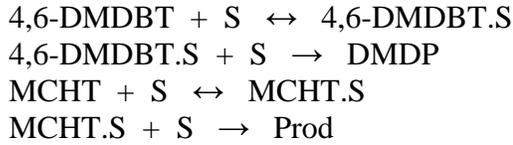
$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{\text{R1}} K_{46} C_{46} C_{\text{S}}$$

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{\text{R1}} K_{46} C_{46} \left( \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)$$

$$k_1 = k_{\text{R1}} K_{46} C_{\text{T}}$$

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = \frac{k_1 C_{46}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

**Apéndice A1. Análisis de DMDP (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{R1} C_{46.S} C_S$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - 1 / K_{46} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

Para la adsorción de MCHT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} - 1/K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}}$$

Balance de sitios:

$$C_{\text{T}} = C_{46.S} + C_{\text{MCHT.S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{T}} = K_{46} C_{46} C_{\text{S}} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{S}} = \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{\text{R1}} C_{46.S} C_{\text{S}}$$

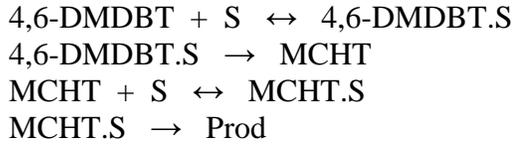
$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{\text{R1}} K_{46} C_{46} C_{\text{S}}^2$$

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = k_{\text{R1}} K_{46} C_{46} \left( \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)^2$$

$$k_1 = k_{\text{R1}} K_{46} C_{\text{T}}^2$$

$$\frac{dC_{\text{DMDP}}}{dt} = \frac{k_1 C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}})^2}$$

**Apéndice A1. Análisis de MCHT (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = k_{R2} C_{46.S} - k_{R3} C_{\text{MCHT.S}}$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - 1 / K_{46} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

Para la adsorción de MCHT:

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} - 1/K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}}$$

Balance de sitios:

$$C_{\text{T}} = C_{46.S} + C_{\text{MCHT.S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{T}} = K_{46} C_{46} C_{\text{S}} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{S}} = \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = k_{\text{R2}} C_{46.S} - k_{\text{R3}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = k_{\text{R2}} K_{46} C_{46} C_{\text{S}} - k_{\text{R3}} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}}$$

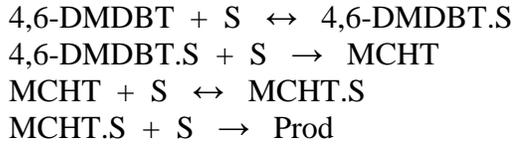
$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = (k_{\text{R2}} K_{46} C_{46} - k_{\text{R3}} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}) \left( \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)$$

$$k_2 = k_{\text{R2}} K_{46} C_{\text{T}}$$

$$k_3 = k_{\text{R3}} K_{\text{MCHT}} C_{\text{T}}$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = \frac{k_2 C_{46} - k_3 C_{\text{MCHT}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

**Apéndice A1. Análisis de MCHT (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = k_{R2} C_{46.S} C_S - k_{R3} C_{\text{MCHT.S}} C_S$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$\frac{r_{\text{ads}}}{k_{\text{ads}}} = C_{46} C_S - \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}}} C_{46.S}$$

$$\frac{r_{\text{ads}}}{k_{\text{ads}}} = C_{46} C_S - \frac{1}{K_{46}} C_{46.S}$$

$$\frac{r_{\text{ads}}}{k_{\text{ads}}} = 0$$

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

Para la adsorción de MCHT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$\frac{r_{\text{ads}}}{k_{\text{ads}}} = C_{\text{MCHT}} C_S - \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - 1 / K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{46.S} + C_{\text{MCHT.S}} + C_S$$

$$C_T = K_{46} C_{46} C_S + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = k_{R2} C_{46.S} C_S - k_{R3} C_{\text{MCHT.S}} C_S$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = k_{R2} K_{46} C_{46} C_S^2 - k_{R3} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S^2$$

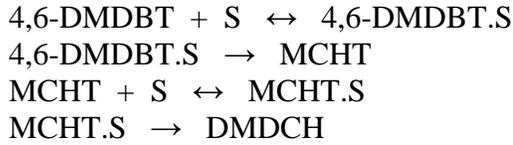
$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = (k_{R2} K_{46} C_{46} - k_{R3} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}) \left( \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)^2$$

$$k_2 = k_{R2} K_{46} C_T^2$$

$$k_3 = k_{R3} K_{\text{MCHT}} C_T^2$$

$$\frac{dC_{\text{MCHT}}}{dt} = \frac{k_2 C_{46} - k_3 C_{\text{MCHT}}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}})^2}$$

**Apéndice A1. Análisis de DMDCH (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{R3} C_{\text{MCHT.S}}$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - 1 / K_{46} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

Para la adsorción de MCHT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$\frac{r_{\text{ads}}}{k_{\text{ads}}} = C_{\text{MCHT}} C_S - \frac{1}{K_{\text{MCHT}}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$\frac{r_{\text{ads}}}{k_{\text{ads}}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{46.S} + C_{\text{MCHT.S}} + C_S$$

$$C_T = K_{46} C_{46} C_S + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{R3} C_{\text{MCHT.S}}$$

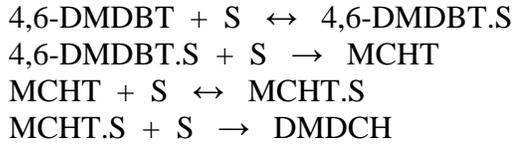
$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{R3} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_S$$

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{R3} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} \left( \frac{C_T}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)$$

$$k_3 = k_{R3} K_{\text{MCHT}} C_T$$

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = \frac{k_3 C_{\text{MCHT}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

**Apéndice A1. Análisis de DMDCH (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{R3} C_{\text{MCHT.S}} C_S$$

Para la adsorción de 4,6-DMDBT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{46} C_S - k_{\text{des}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{46} C_S - 1 / K_{46} C_{46.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{46.S} = K_{46} C_{46} C_S$$

Para la adsorción de MCHT:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} - 1/K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{MCHT.S}} = K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}}$$

Balance de sitios:

$$C_{\text{T}} = C_{\text{A.S}} + C_{\text{MCHT.S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{T}} = K_{46} C_{46} C_{\text{S}} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}} + C_{\text{S}}$$

$$C_{\text{S}} = \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{\text{R3}} C_{\text{MCHT.S}} C_{\text{S}}$$

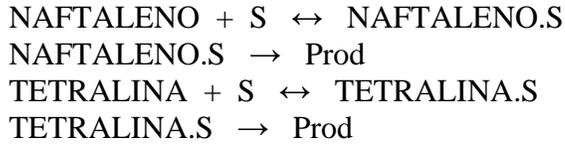
$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{\text{R3}} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{S}}^2$$

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = k_{\text{R3}} K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}} \left( \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}}} \right)^2$$

$$k_3 = k_{\text{R3}} K_{\text{MCHT}} C_{\text{T}}^2$$

$$\frac{dC_{\text{DMDCH}}}{dt} = \frac{k_3 C_{\text{MCHT}}}{(1 + K_{46} C_{46} + K_{\text{MCHT}} C_{\text{MCHT}})^2}$$

**Apéndice A2. Análisis de NAFTALENO (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R C_{N.S}$$

Para la adsorción de NAFTALENO:

$$r_{ads} = k_{ads} C_N C_S - k_{des} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - k_{des}/k_{ads} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - 1/K_N C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = 0$$

$$C_{N.S} = K_N C_N C_S$$

Para la adsorción de TETRALINA:

$$r_{ads} = k_{ads} C_T C_S - k_{des} C_{T.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_T C_S - k_{des}/k_{ads} C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_T C_S - 1/K_T C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{T.S} = K_T C_T C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{N.S} + C_{T.S} + C_S$$

$$C_T = K_N C_N C_S + K_T C_T C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R C_{N.S}$$

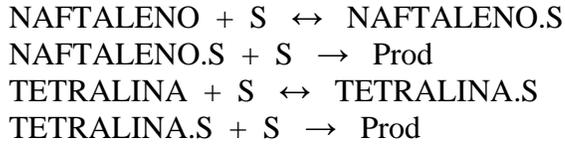
$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R K_N C_N C_S$$

$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R K_N C_N \left( \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T} \right)$$

$$k = k_R K_N C_T$$

$$\frac{-dC_N}{dt} = \frac{k C_N}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

**Apéndice A2. Análisis de NAFTALENO (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R C_{N.S} C_S$$

Para la adsorción de NAFTALENO:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_N C_S - k_{\text{des}} C_{N.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_N C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{N.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_N C_S - 1 / K_N C_{N.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{N.S} = K_N C_N C_S$$

Para la adsorción de TETRALINA:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_T C_S - k_{\text{des}} C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_T C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_T C_S - 1/K_T C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{T.S} = K_T C_T C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{N.S} + C_{T.S} + C_S$$

$$C_T = K_N C_N C_S + K_T C_T C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R C_{N.S} C_S$$

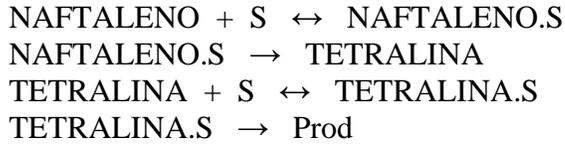
$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R K_N C_N C_S^2$$

$$\frac{-dC_N}{dt} = k_R K_N C_N \left( \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T} \right)^2$$

$$k = k_R K_N C_T^2$$

$$\frac{-dC_N}{dt} = \frac{k C_N}{(1 + K_N C_N + K_T C_T)^2}$$

**Apéndice A2. Análisis de TETRALINA (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_{R1} C_{N.S} - k_{R2} C_{T.S}$$

Para la adsorción de NAFTALENO:

$$r_{ads} = k_{ads} C_N C_S - k_{des} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - k_{des}/k_{ads} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - 1/K_N C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = 0$$

$$C_{N.S} = K_N C_N C_S$$

Para la adsorción de TETRALINA:

$$r_{ads} = k_{ads} C_T C_S - k_{des} C_{T.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_T C_S - k_{des}/k_{ads} C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_T C_S - 1/K_T C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{T.S} = K_T C_T C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{N.S} + C_{T.S} + C_S$$

$$C_T = K_N C_N C_S + K_T C_T C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_{R1} C_{N.S} - k_{R2} C_{T.S}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_{R1} K_N C_N C_S - k_{R2} K_T C_T C_S$$

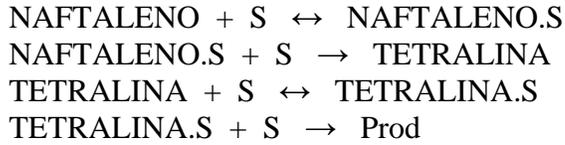
$$\frac{dC_T}{dt} = (k_{R1} K_N C_N - k_{R2} K_T C_T) \left( \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T} \right)$$

$$k_1 = k_{R1} K_N C_T$$

$$k_2 = k_{R2} K_T C_T$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_1 C_N - k_2 C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

**Apéndice A2. Análisis de TETRALINA (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_{R1} C_{N.S} C_S - k_{R2} C_{T.S} C_S$$

Para la adsorción de NAFTALENO:

$$r_{ads} = k_{ads} C_N C_S - k_{des} C_{N.S}$$

$$r_{ads} / k_{ads} = C_N C_S - k_{des} / k_{ads} C_{N.S}$$

$$r_{ads} / k_{ads} = C_N C_S - 1 / K_N C_{N.S}$$

$$r_{ads} / k_{ads} = 0$$

$$C_{N.S} = K_N C_N C_S$$

Para la adsorción de TETRALINA:

$$r_{ads} = k_{ads} C_T C_S - k_{des} C_{T.S}$$

$$r_{ads} / k_{ads} = C_T C_S - k_{des} / k_{ads} C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_T C_S - 1/K_T C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{T.S} = K_T C_T C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{N.S} + C_{T.S} + C_S$$

$$C_T = K_N C_N C_S + K_T C_T C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_{R1} C_{N.S} C_S - k_{R2} C_{T.S} C_S$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_{R1} K_N C_N C_S^2 - k_{R2} K_T C_T C_S^2$$

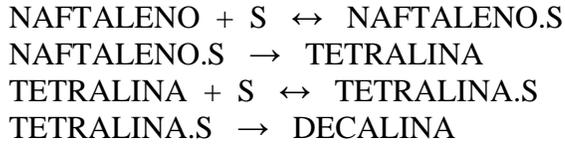
$$\frac{dC_T}{dt} = (k_{R1} K_N C_N - k_{R2} K_T C_N) \left( \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T} \right)^2$$

$$k_1 = k_{R1} K_N C_T^2$$

$$k_2 = k_{R2} K_T C_T^2$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{k_1 C_N - k_2 C_T}{(1 + K_N C_N + K_T C_T)^2}$$

**Apéndice A2. Análisis de DECALINA (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} C_{T.S}$$

Para la adsorción de NAFTALENO:

$$r_{ads} = k_{ads} C_N C_S - k_{des} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - k_{des}/k_{ads} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - 1/K_N C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = 0$$

$$C_{N.S} = K_N C_N C_S$$

Para la adsorción de TETRALINA:

$$r_{ads} = k_{ads} C_T C_S - k_{des} C_{T.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_T C_S - k_{des}/k_{ads} C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_T C_S - 1/K_T C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{T.S} = K_T C_T C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{N.S} + C_{T.S} + C_S$$

$$C_T = K_N C_N C_S + K_T C_T C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} C_{T.S}$$

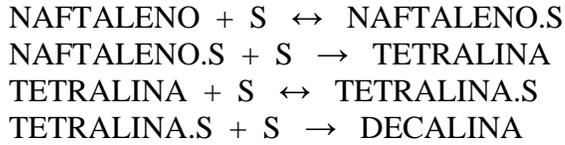
$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} K_T C_T C_S$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} K_T C_T \left( \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T} \right)$$

$$k_2 = k_{R2} K_T C_T$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_2 C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

**Apéndice A2. Análisis de DECALINA (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} C_{T.S} C_S$$

Para la adsorción de NAFTALENO:

$$r_{ads} = k_{ads} C_N C_S - k_{des} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - k_{des}/k_{ads} C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_N C_S - 1/K_N C_{N.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = 0$$

$$C_{N.S} = K_N C_N C_S$$

Para la adsorción de TETRALINA:

$$r_{ads} = k_{ads} C_T C_S - k_{des} C_{T.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_T C_S - k_{des}/k_{ads} C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_T C_S - 1/K_T C_{T.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{T.S} = K_T C_T C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{N.S} + C_{T.S} + C_S$$

$$C_T = K_N C_N C_S + K_T C_T C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} C_{T.S} C_S$$

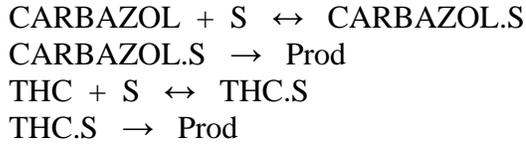
$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} K_T C_T C_S^2$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_{R2} K_T C_T \left( \frac{C_T}{1 + K_N C_N + K_T C_T} \right)^2$$

$$k_2 = k_{R2} K_T C_T^2$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_2 C_T}{(1 + K_N C_N + K_T C_T)^2}$$

**Apéndice A3. Análisis de CARBAZOL (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R C_{C.S}$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{ads} = k_{ads} C_C C_S - k_{des} C_{C.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_C C_S - k_{des}/k_{ads} C_{C.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_C C_S - 1/K_C C_{C.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = 0$$

$$C_{C.S} = K_C C_C C_S$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{ads} = k_{ads} C_{THC} C_S - k_{des} C_{THC.S}$$

$$r_{ads}/k_{ads} = C_{THC} C_S - k_{des}/k_{ads} C_{THC.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R C_{C.S}$$

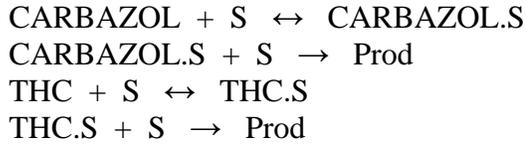
$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R K_C C_C C_S$$

$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R K_C C_C \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)$$

$$k = k_R K_C C_T$$

$$\frac{-dC_C}{dt} = \frac{k C_C}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

**Apéndice A3. Análisis de CARBAZOL (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R C_{C.S} C_S$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_C C_S - k_{\text{des}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_C C_S - k_{\text{des}}/k_{\text{ads}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_C C_S - 1/K_C C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{C.S} = K_C C_C C_S$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}}/k_{\text{ads}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R C_{C.S} C_S$$

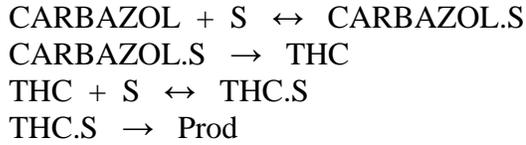
$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R K_C C_C C_S^2$$

$$\frac{-dC_C}{dt} = k_R K_C C_C \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)^2$$

$$k = k_R K_C C_T^2$$

$$\frac{-dC_C}{dt} = \frac{k C_C}{(1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}})^2}$$

**Apéndice A3. Análisis de THC (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = k_{R1} C_{C.S} - k_{R2} C_{\text{THC.S}} - k_{R3} C_{\text{THC.S}}$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_C C_S - k_{\text{des}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_C C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_C C_S - 1 / K_C C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{C.S} = K_C C_C C_S$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = k_{R1} K_C C_C C_S - k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S - k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = (k_{R1} K_C C_C - k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} - k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}) \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)$$

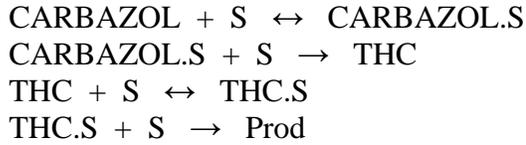
$$k_1 = k_{R1} K_C C_T$$

$$k_2 = k_{R2} K_{\text{THC}} C_T$$

$$k_3 = k_{R3} K_{\text{THC}} C_T$$

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = \frac{k_1 C_C - k_2 C_{\text{THC}} - k_3 C_{\text{THC}}}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

**Apéndice A3. Análisis de THC (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = k_{R1} C_{C.S} C_S - k_{R2} C_{\text{THC.S}} C_S - k_{R3} C_{\text{THC.S}} C_S$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_C C_S - k_{\text{des}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_C C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_C C_S - 1 / K_C C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{C.S} = K_C C_C C_S$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = k_{R1} K_C C_C C_S^2 - k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S^2 - k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S^2$$

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = (k_{R1} K_C C_C - k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} - k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}) \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)^2$$

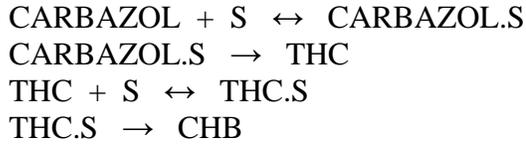
$$k_1 = k_{R1} K_C C_T^2$$

$$k_2 = k_{R2} K_{\text{THC}} C_T^2$$

$$k_3 = k_{R3} K_{\text{THC}} C_T^2$$

$$\frac{dC_{\text{THC}}}{dt} = \frac{k_1 C_C - k_2 C_{\text{THC}} - k_3 C_{\text{THC}}}{(1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}})^2}$$

**Apéndice A3. Análisis de CHB (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} C_{\text{THC.S}}$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{C}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} C_{\text{C.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{C}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{C.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{C}} C_{\text{S}} - 1 / K_{\text{C}} C_{\text{C.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{C.S}} = K_{\text{C}} C_{\text{C}} C_{\text{S}}$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{THC}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} C_{\text{THC.S}}$$

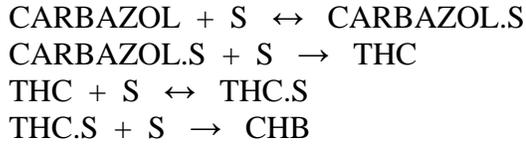
$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)$$

$$k_2 = k_{R2} K_{\text{THC}} C_T$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = \frac{k_2 C_{\text{THC}}}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

**Apéndice A3. Análisis de CHB (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} C_{\text{THC.S}} C_S$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_C C_S - k_{\text{des}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_C C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_C C_S - 1 / K_C C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{C.S} = K_C C_C C_S$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} C_{\text{THC.S}} C_S$$

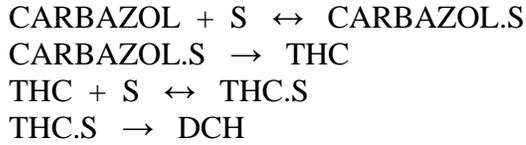
$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S^2$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = k_{R2} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)^2$$

$$k_2 = k_{R2} K_{\text{THC}} C_T^2$$

$$\frac{dC_{\text{CHB}}}{dt} = \frac{k_2 C_{\text{THC}}}{(1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}})^2}$$

**Apéndice A3. Análisis de DCH (1 sitio de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} C_{\text{THC.S}}$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{C}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} C_{\text{C.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{C}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{C.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{C}} C_{\text{S}} - 1 / K_{\text{C}} C_{\text{C.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{C.S}} = K_{\text{C}} C_{\text{C}} C_{\text{S}}$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{THC}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}} / k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_{\text{S}} - k_{\text{des}} / k_{\text{ads}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} C_{\text{THC.S}}$$

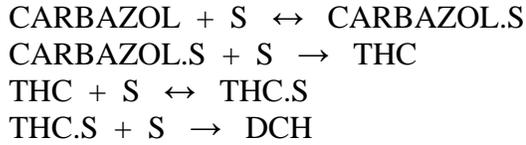
$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)$$

$$k_3 = k_{R3} K_{\text{THC}} C_T$$

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = \frac{k_3 C_{\text{THC}}}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

**Apéndice A3. Análisis de DCH (2 sitios de adsorción)**



La reacción superficial es considerada el paso limitante:

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} C_{\text{THC.S}} C_S$$

Para la adsorción de CARBAZOL:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_C C_S - k_{\text{des}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_C C_S - k_{\text{des}}/k_{\text{ads}} C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_C C_S - 1/K_C C_{C.S}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{C.S} = K_C C_C C_S$$

Para la adsorción de THC:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - k_{\text{des}}/k_{\text{ads}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = C_{\text{THC}} C_S - 1/K_{\text{THC}} C_{\text{THC.S}}$$

$$r_{\text{ads}}/k_{\text{ads}} = 0$$

$$C_{\text{THC.S}} = K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S$$

Balance de sitios:

$$C_T = C_{C.S} + C_{\text{THC.S}} + C_S$$

$$C_T = K_C C_C C_S + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S + C_S$$

$$C_S = \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}}$$

Sustituyendo en la ecuación principal:

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} C_{\text{THC.S}} C_S$$

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} C_S^2$$

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = k_{R3} K_{\text{THC}} C_{\text{THC}} \left( \frac{C_T}{1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}}} \right)^2$$

$$k_3 = k_{R3} K_{\text{THC}} C_T^2$$

$$\frac{dC_{\text{DCH}}}{dt} = \frac{k_3 C_{\text{THC}}}{(1 + K_C C_C + K_{\text{THC}} C_{\text{THC}})^2}$$

# APENDICE B

**Apéndice B1**  
**HDS de 4,6-DMDBT (1 sitio de adsorción)**

Para el reactante 4,6-DMDBT:

$$R_{46} = \frac{k C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{R_{46}} = \frac{1}{k} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_{46}}{k} \quad (\text{Figura 2.4A})$$

Para el producto DMDP:

$$R_{\text{DMDP}} = \frac{k_1 C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{R_{\text{DMDP}}} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_{46}}{k_1} \quad (\text{Figura 2.5A})$$

Para el producto MCHT:

$$R_{\text{MCHT}} = \frac{k_2 C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{R_{\text{MCHT}}} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_{46}}{k_2} \quad (\text{Figura 2.6A})$$

Para el producto DMDCH:

$$R_{\text{DMDCH}} = \frac{k_3 C_{\text{MCHT}}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

Como:

$$X_{\text{MCHT}} = \frac{C_{\text{MCHT}}}{C_{460}}$$

$$C_{46} = C_{460} (1 - X_{46})$$

Se obtiene el valor de  $C_{\text{MCHT}}$  en función de  $C_{46}$ :

$$C_{\text{MCHT}} = \frac{X_{\text{MCHT}}}{1 - X_{46}} C_{46}$$

$$C_{\text{MCHT}} = F_P C_{46}$$

$$R_{\text{DMDCH}} = \frac{k_3 F_P C_{46}}{1 + K_{46} C_{46}}$$

En su forma lineal:

$$\frac{F_P}{R_{\text{DMDCH}}} = \frac{1}{k_3} \frac{1}{C_{46}} + \frac{K_{46}}{k_3} \quad (\text{Figura 2.7A})$$

**Apéndice B1**  
**HDS de 4,6-DMDBT (2 sitios de adsorción)**

Para el reactante 4,6-DMDBT:

$$R_{46} = \frac{k C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46})^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{C_{46}^{1/2}}{R_{46}^{1/2}} = \frac{K_{46}}{k^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{k^{1/2}} \quad (\text{Figura 2.4B})$$

Para el producto DMDP:

$$R_{\text{DMDP}} = \frac{k_1 C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46})^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{C_{46}^{1/2}}{R_{\text{DMDP}}^{1/2}} = \frac{K_{46}}{k_1^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{k_1^{1/2}} \quad (\text{Figura 2.5B})$$

Para el producto MCHT:

$$R_{\text{MCHT}} = \frac{k_2 C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46})^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{C_{46}^{1/2}}{R_{\text{MCHT}}^{1/2}} = \frac{K_{46}}{k_2^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{k_2^{1/2}} \quad (\text{Figura 2.6B})$$

Para el producto DMDCH:

$$R_{\text{DMDCH}} = \frac{k_3 C_{\text{MCHT}}}{(1 + K_{46} C_{46})^2}$$

Como:

$$X_{\text{MCHT}} = \frac{C_{\text{MCHT}}}{C_{460}}$$

$$C_{46} = C_{460} (1 - X_{46})$$

Se obtiene el valor de  $C_{\text{MCHT}}$  en función de  $C_{46}$ :

$$C_{\text{MCHT}} = \frac{X_{\text{MCHT}}}{1 - X_{46}} C_{46}$$

$$C_{\text{MCHT}} = F_P C_{46}$$

$$R_{\text{DMDCH}} = \frac{k_3 F_P C_{46}}{(1 + K_{46} C_{46})^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{F_P^{1/2} C_{46}^{1/2}}{R_{\text{DMDCH}}^{1/2}} = \frac{K_{46}}{k_3^{1/2}} C_{46}^{1/4} + \frac{1}{k_3^{1/2}} \quad (\text{Figura 2.7B})$$

**Apéndice B2**  
**HYD de NAFTALENO (1 sitio de adsorción)**

Para el reactante NAFTALENO:

$$R_N = \frac{k C_N}{1 + K_N C_N}$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{R_N} = \frac{1}{k} \frac{1}{C_N} + \frac{K_N}{k} \quad (\text{Figura 3.3A})$$

Para el producto TETRALINA:

$$R_T = \frac{k_1 C_N}{1 + K_N C_N}$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_N} + \frac{K_N}{k_1} \quad (\text{Figura 3.4A})$$

Para el producto DECALINA:

$$R_D = \frac{k_2 C_T}{1 + K_N C_N}$$

Como:

$$X_T = \frac{C_T}{C_{N0}}$$

$$C_N = C_{N0} (1 - X_N)$$

Se obtiene el valor de  $C_T$  en función de  $C_N$ :

$$C_T = \frac{X_T}{1 - X_N} C_N$$

$$C_T = F_P C_N$$

$$R_D = \frac{k_2 F_P C_N}{1 + K_N C_N}$$

En su forma lineal:

$$\frac{F_P}{R_D} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{C_N} + \frac{K_N}{k_2} \quad (\text{Figura 3.5A})$$

**Apéndice B2**  
**HYD de NAFTALENO (2 sitios de adsorción)**

Para el reactante NAFTALENO:

$$R_N = \frac{k C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{C_N^{1/2}}{R_N^{1/2}} = \frac{K_N}{k^{1/2}} C_N^{1/4} + \frac{1}{k^{1/2}} \quad (\text{Figura 3.3B})$$

Para el producto TETRALINA:

$$R_T = \frac{k_1 C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{C_N^{1/2}}{R_T^{1/2}} = \frac{K_N}{k_1^{1/2}} C_N^{1/4} + \frac{1}{k_1^{1/2}} \quad (\text{Figura 3.4B})$$

Para el producto DECALINA:

$$R_D = \frac{k_2 C_T}{(1 + K_N C_N)^2}$$

Como:

$$X_T = \frac{C_T}{C_{N0}}$$

$$C_N = C_{N0} (1 - X_N)$$

Se obtiene el valor de  $C_T$  en función de  $C_N$ :

$$C_T = \frac{X_T}{1 - X_N} C_N$$

$$C_T = F_P C_N$$

$$R_D = \frac{k_2 F_P C_N}{(1 + K_N C_N)^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{F_P^{1/2} C_N^{1/2}}{R_D^{1/2}} = \frac{K_N}{k_2^{1/2}} C_N^{1/4} + \frac{1}{k_2^{1/2}} \quad (\text{Figura 3.5B})$$

**Apéndice B3**  
**HDN de CARBAZOL (1 sitio de adsorción)**

Para el reactante CARBAZOL:

$$R_C = \frac{k C_C}{1 + K_C C_C}$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{R_C} = \frac{1}{k} \frac{1}{C_C} + \frac{K_C}{k} \quad (\text{Figura 4.4A})$$

Para el producto THC:

$$R_{THC} = \frac{k_1 C_C}{1 + K_C C_C}$$

En su forma lineal:

$$\frac{1}{R_{THC}} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_C} + \frac{K_C}{k_1} \quad (\text{Figura 4.5A})$$

Para el producto CHB:

$$R_{CHB} = \frac{k_2 C_{THC}}{1 + K_C C_C}$$

Como:

$$X_{THC} = \frac{C_{THC}}{C_{C0}}$$

$$C_C = C_{C0} (1 - X_C)$$

Se obtiene el valor de  $C_{\text{THC}}$  en función de  $C_C$ :

$$C_{\text{THC}} = \frac{X_{\text{THC}}}{1 - X_C} C_C$$

$$C_{\text{THC}} = F_P C_C$$

$$R_{\text{CHB}} = \frac{k_2 F_P C_C}{1 + K_C C_C}$$

En su forma lineal:

$$\frac{F_P}{R_{\text{CHB}}} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{C_C} + \frac{K_C}{k_2} \quad (\text{Figura 4.6A})$$

Para el producto DCH:

$$R_{\text{DCH}} = \frac{k_3 C_{\text{THC}}}{1 + K_C C_C}$$

Como:

$$C_{\text{THC}} = F_P C_C$$

$$R_{\text{DCH}} = \frac{k_3 F_P C_C}{1 + K_C C_C}$$

En su forma lineal:

$$\frac{F_P}{R_{\text{DCH}}} = \frac{1}{k_3} \frac{1}{C_C} + \frac{K_C}{k_3} \quad (\text{Figura 4.7A})$$

**Apéndice B3**  
**HDN de CARBAZOL (2 sitios de adsorción)**

Para el reactante CARBAZOL:

$$R_C = \frac{k C_C}{(1 + K_C C_C)^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{C_C^{1/2}}{R_C^{1/2}} = \frac{K_C}{k^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k^{1/2}} \quad (\text{Figura 4.4B})$$

Para el producto THC:

$$R_{THC} = \frac{k_1 C_C}{(1 + K_C C_C)^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{C_C^{1/2}}{R_{THC}^{1/2}} = \frac{K_C}{k_1^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k_1^{1/2}} \quad (\text{Figura 4.5B})$$

Para el producto CHB:

$$R_{CHB} = \frac{k_2 C_{THC}}{(1 + K_C C_C)^2}$$

Como:

$$X_{THC} = \frac{C_{THC}}{C_{C0}}$$

$$C_C = C_{C0} (1 - X_C)$$

Se obtiene el valor de  $C_{\text{THC}}$  en función de  $C_C$ :

$$C_{\text{THC}} = \frac{X_{\text{THC}}}{1 - X_C} C_C$$

$$C_{\text{THC}} = F_P C_C$$

$$R_{\text{CHB}} = \frac{k_2 F_P C_C}{(1 + K_C C_C)^2}$$

En su forma lineal:

$$\frac{F_P^{1/2} C_C^{1/2}}{R_{\text{CHB}}^{1/2}} = \frac{K_C}{k_2^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k_2^{1/2}} \quad (\text{Figura 4.6B})$$

Para el producto DCH:

$$R_{\text{DCH}} = \frac{k_3 C_{\text{THC}}}{(1 + K_C C_C)^2}$$

Como:

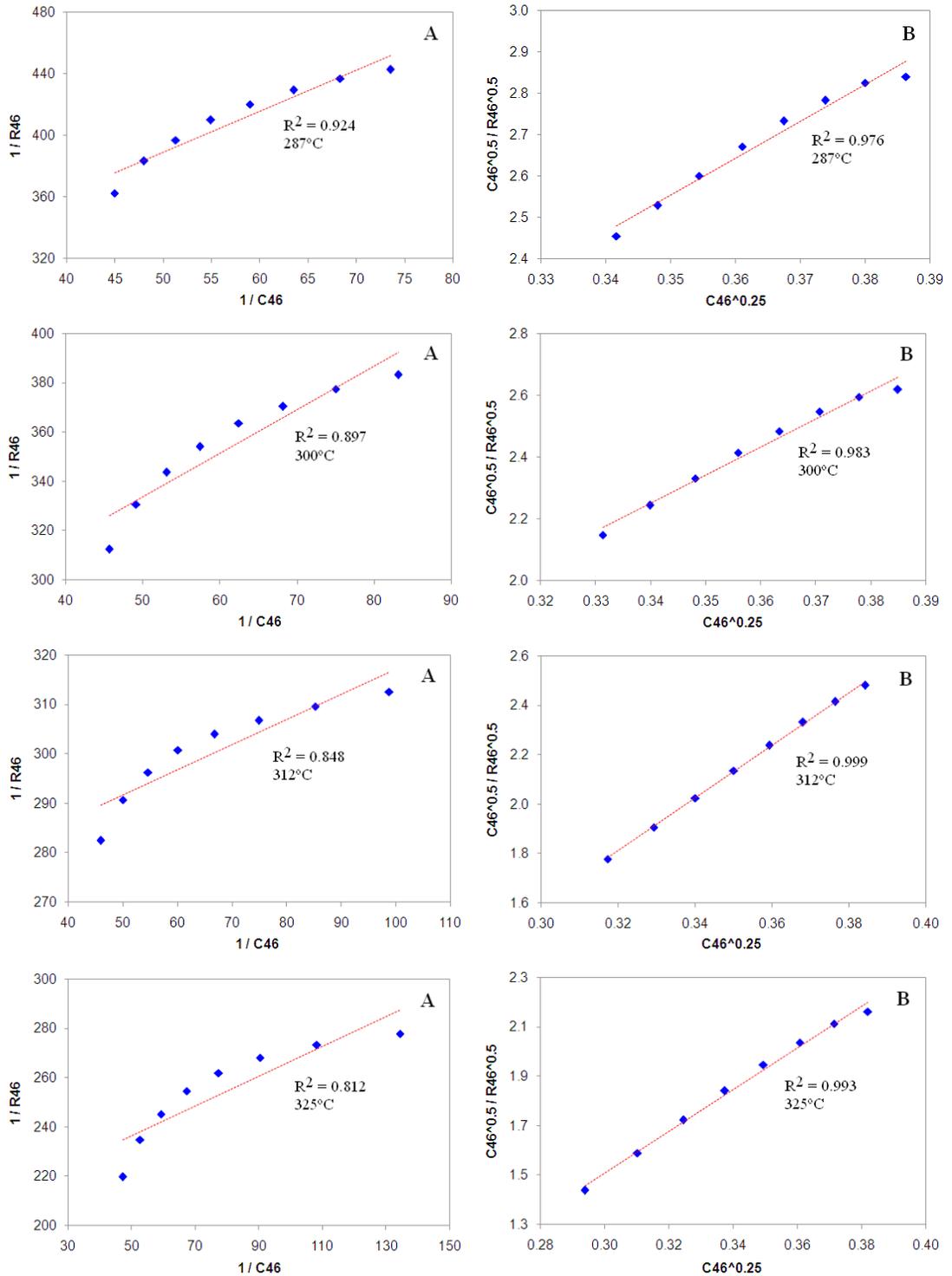
$$C_{\text{THC}} = F_P C_C$$

$$R_{\text{DCH}} = \frac{k_3 F_P C_C}{(1 + K_C C_C)^2}$$

En su forma lineal:

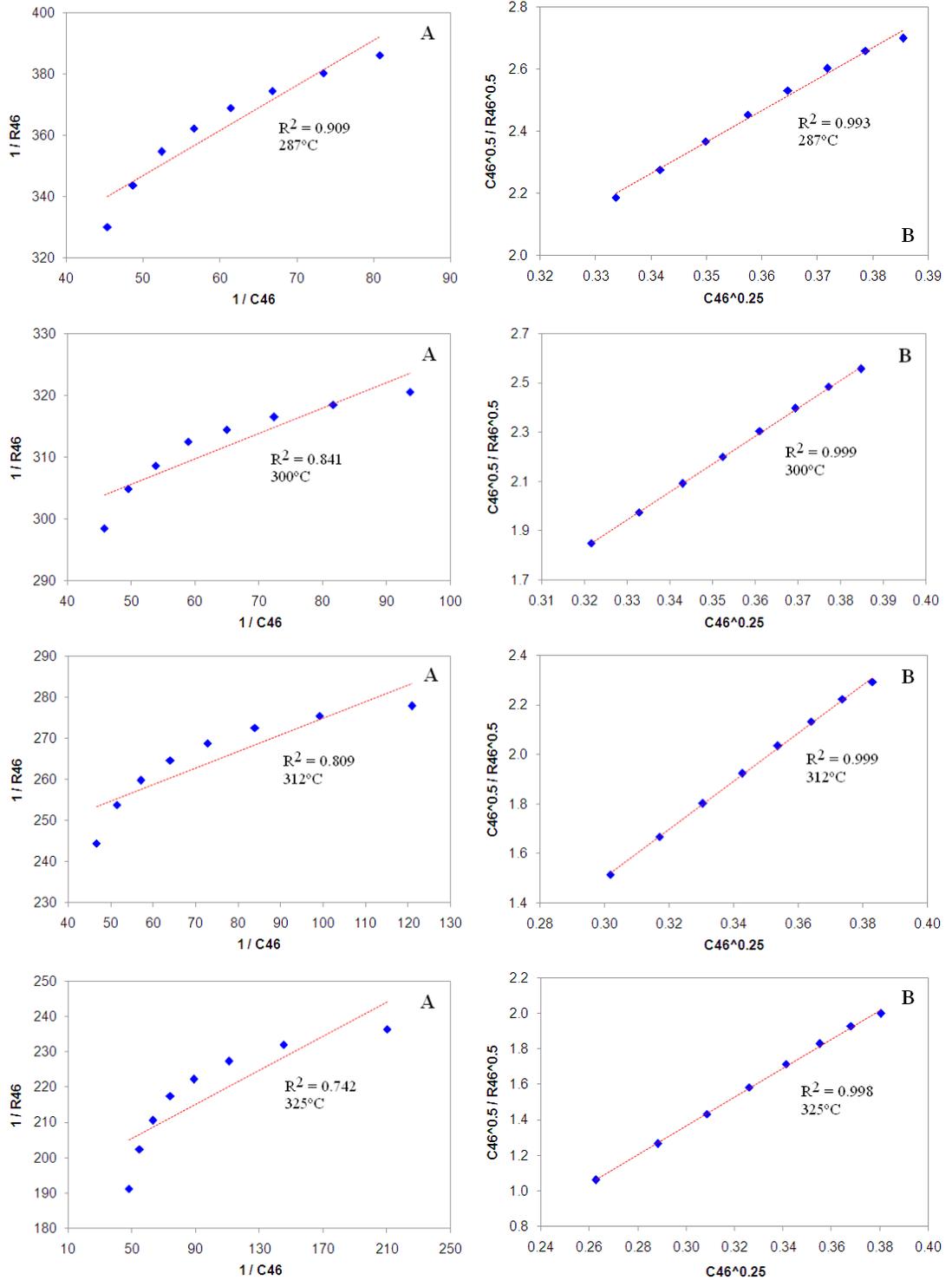
$$\frac{F_P^{1/2} C_C^{1/2}}{R_{\text{DCH}}^{1/2}} = \frac{K_C}{k_3^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k_3^{1/2}} \quad (\text{Figura 4.7B})$$

# APENDICE C



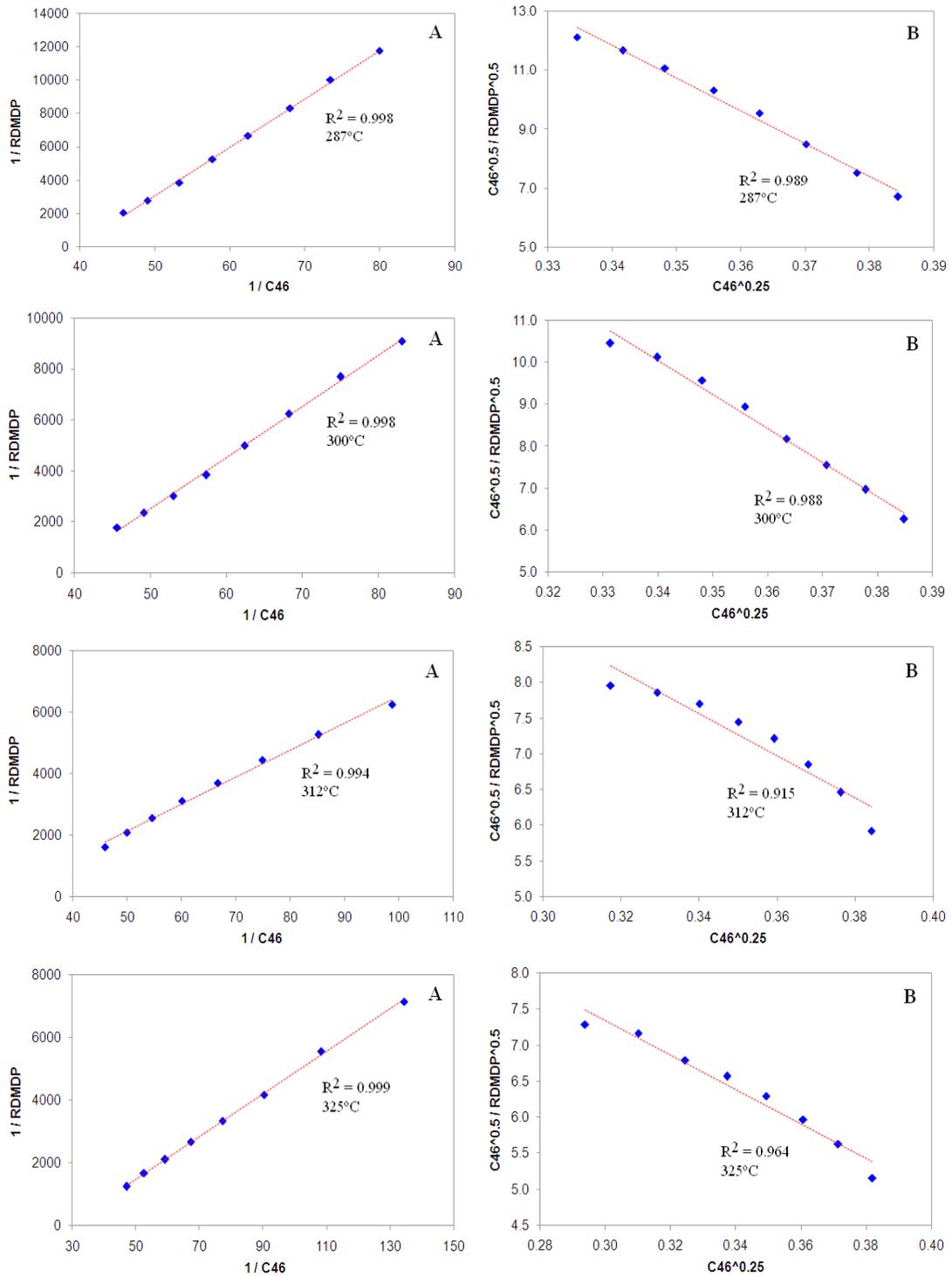
**APENDICE C1.1**

Análisis de 4,6-DMDBT, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



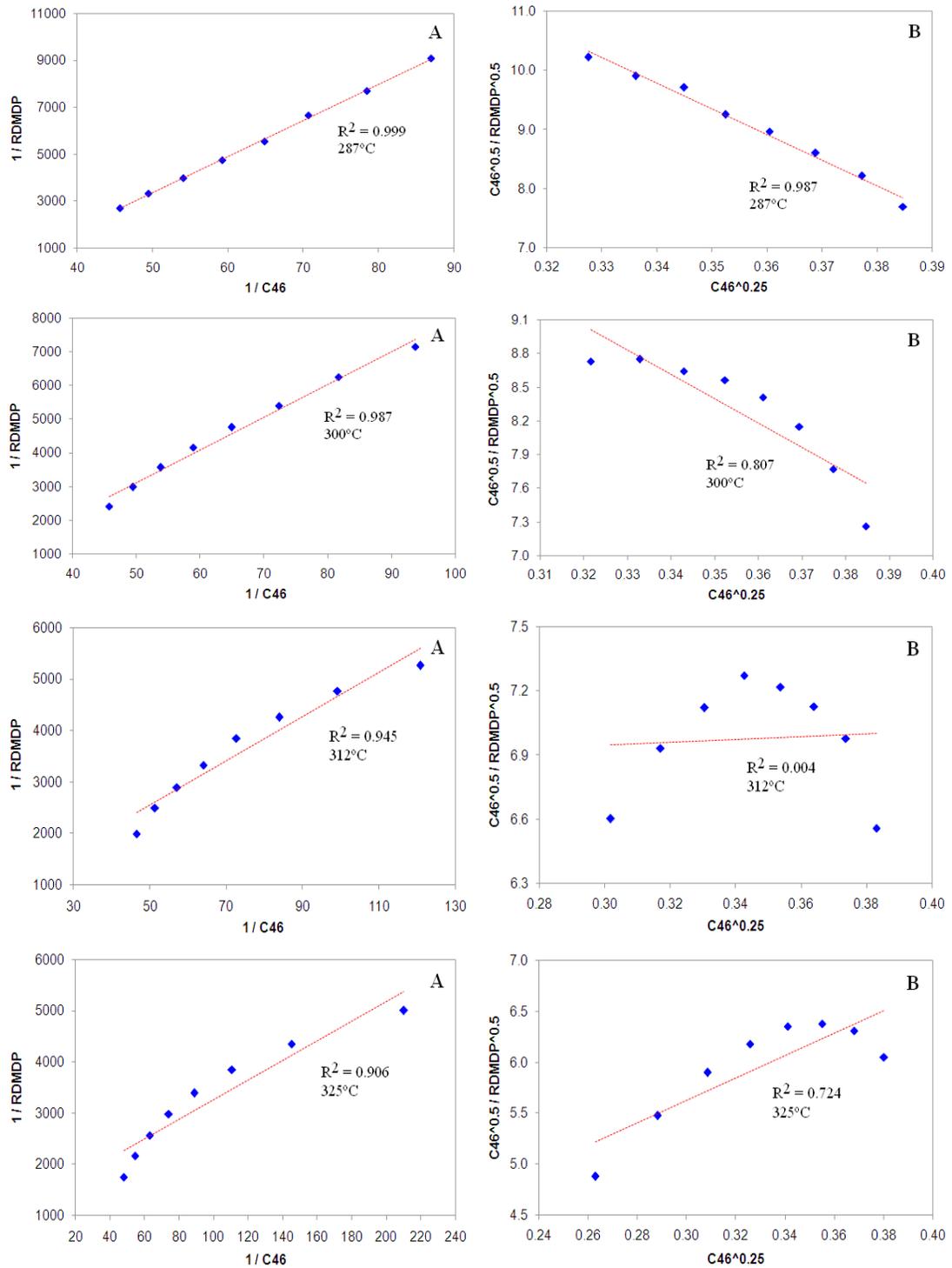
**APENDICE C1.1**

Análisis de 4,6-DMDBT, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



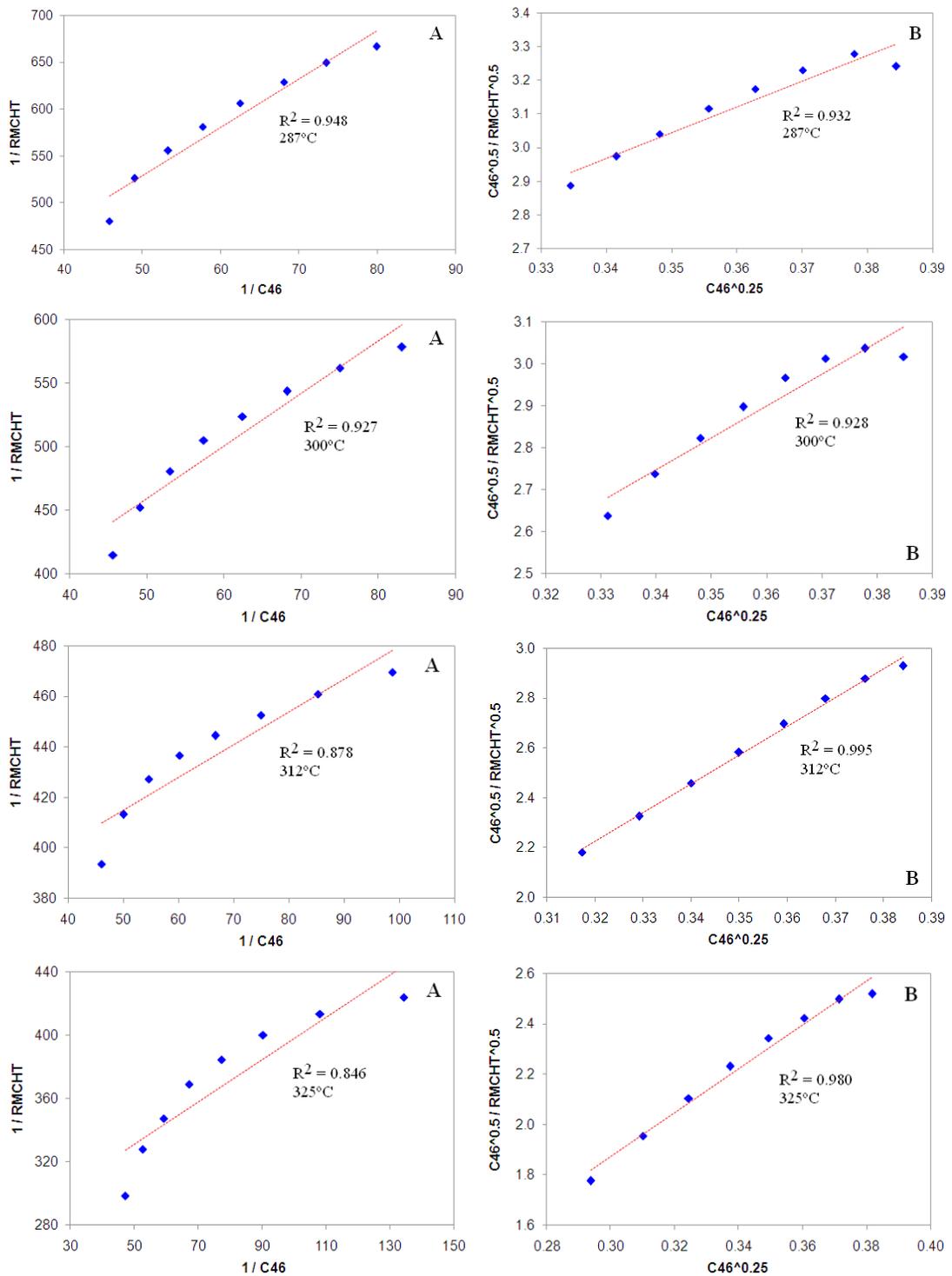
**APENDICE C1.2**

Análisis de DMDP, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



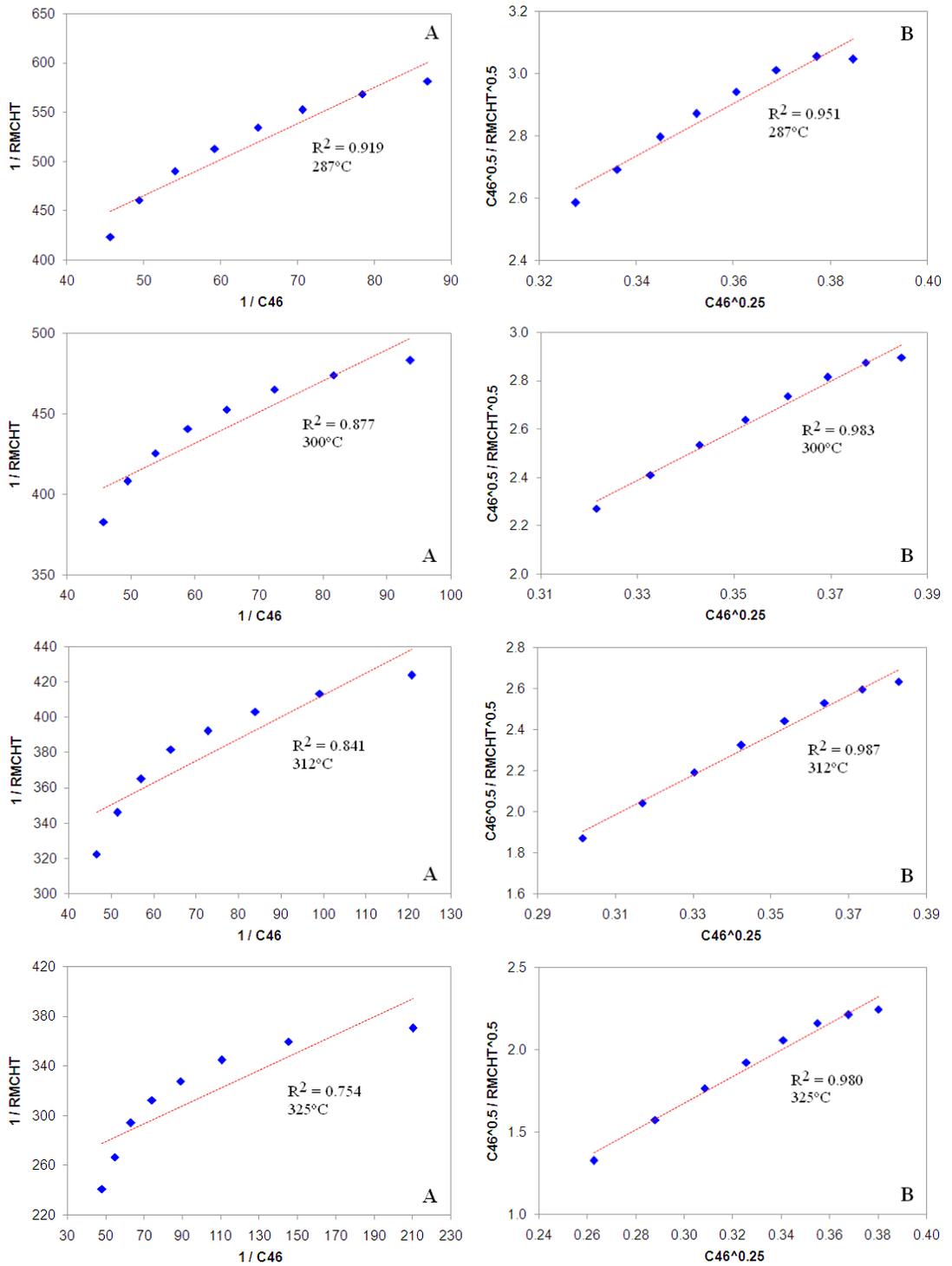
**APENDICE C1.2**

Análisis de DMDP, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



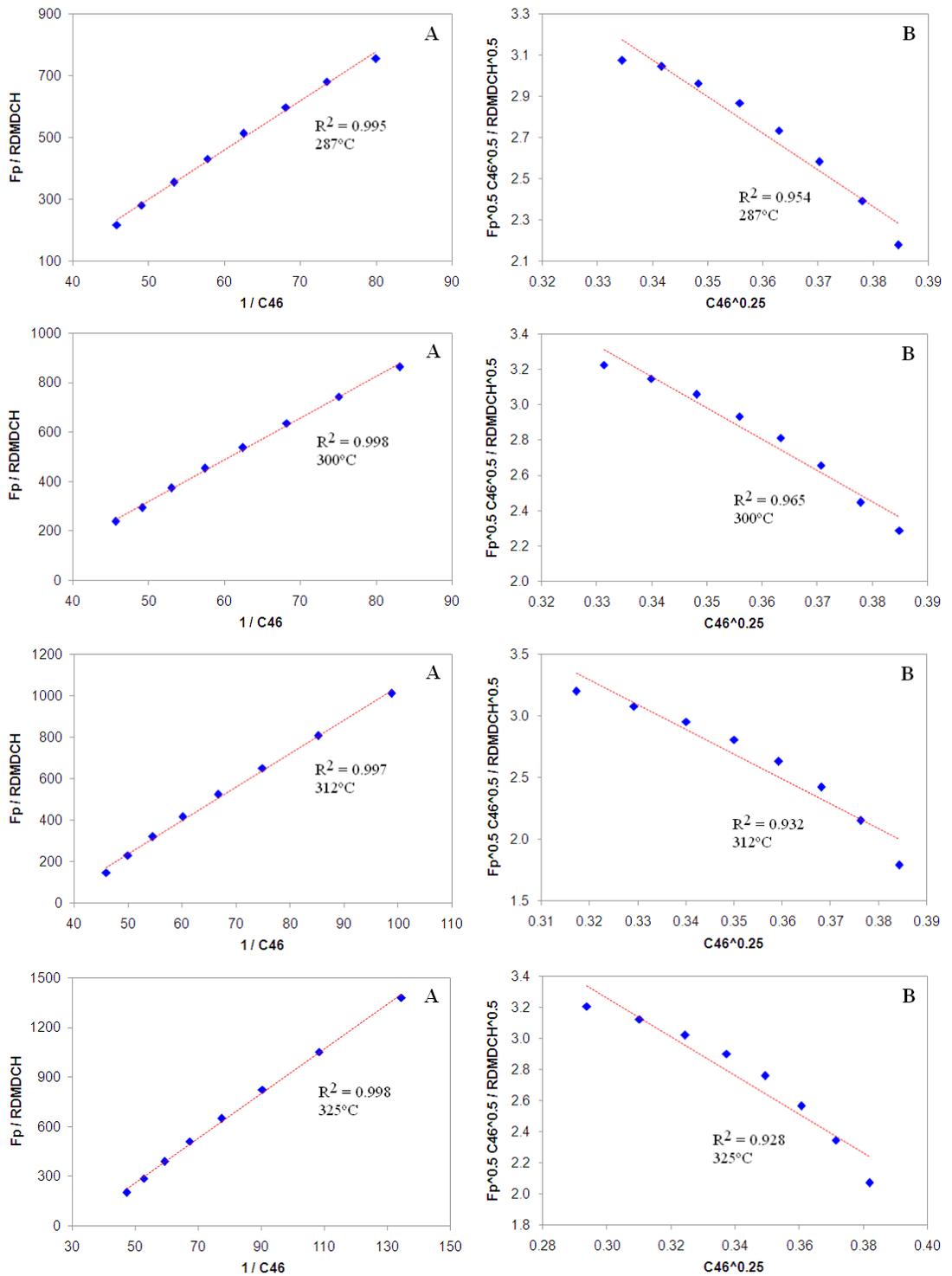
**APENDICE C1.3**

Análisis de MCHT, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



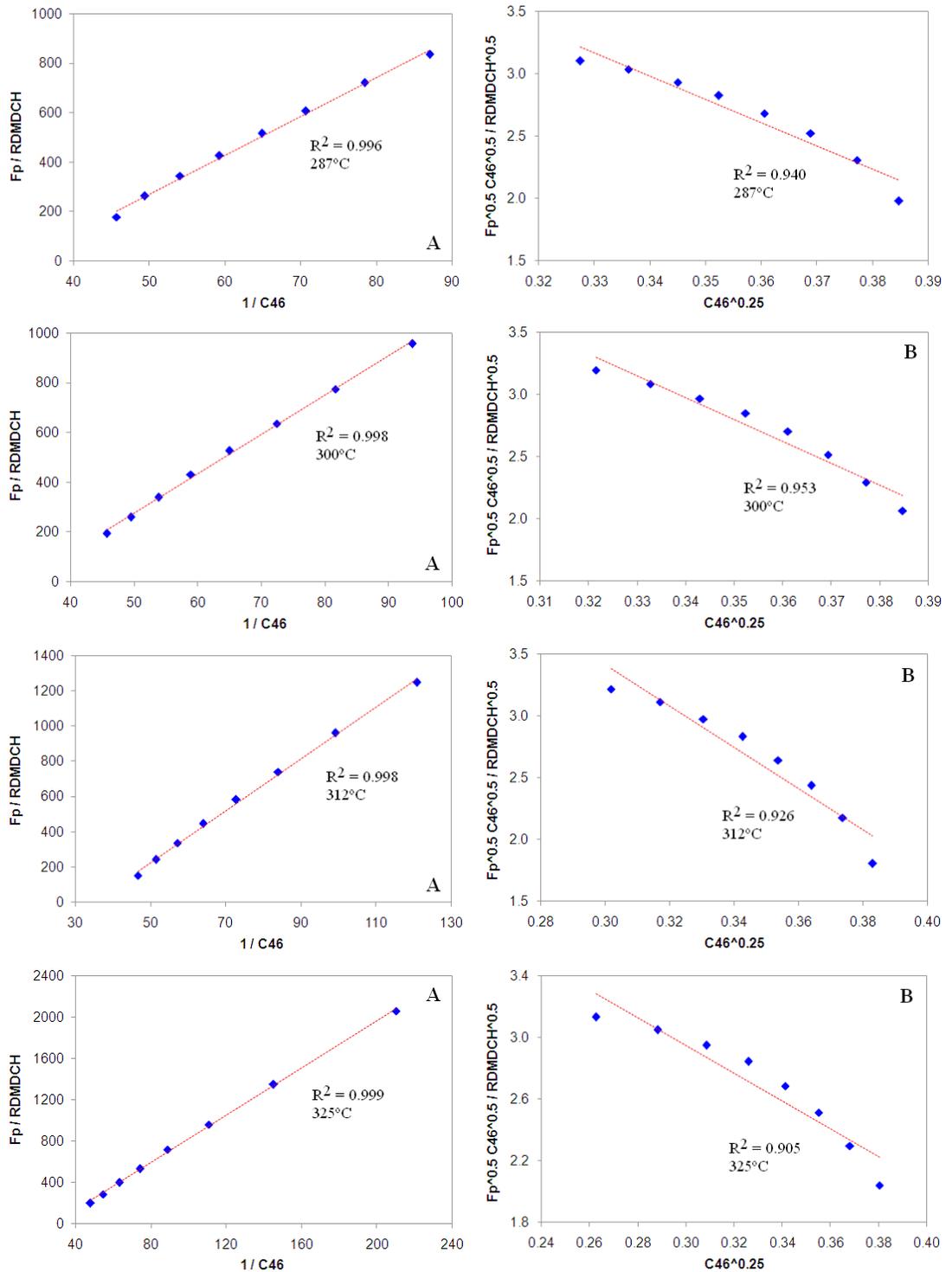
**APENDICE C1.3**

Análisis de MCHT, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



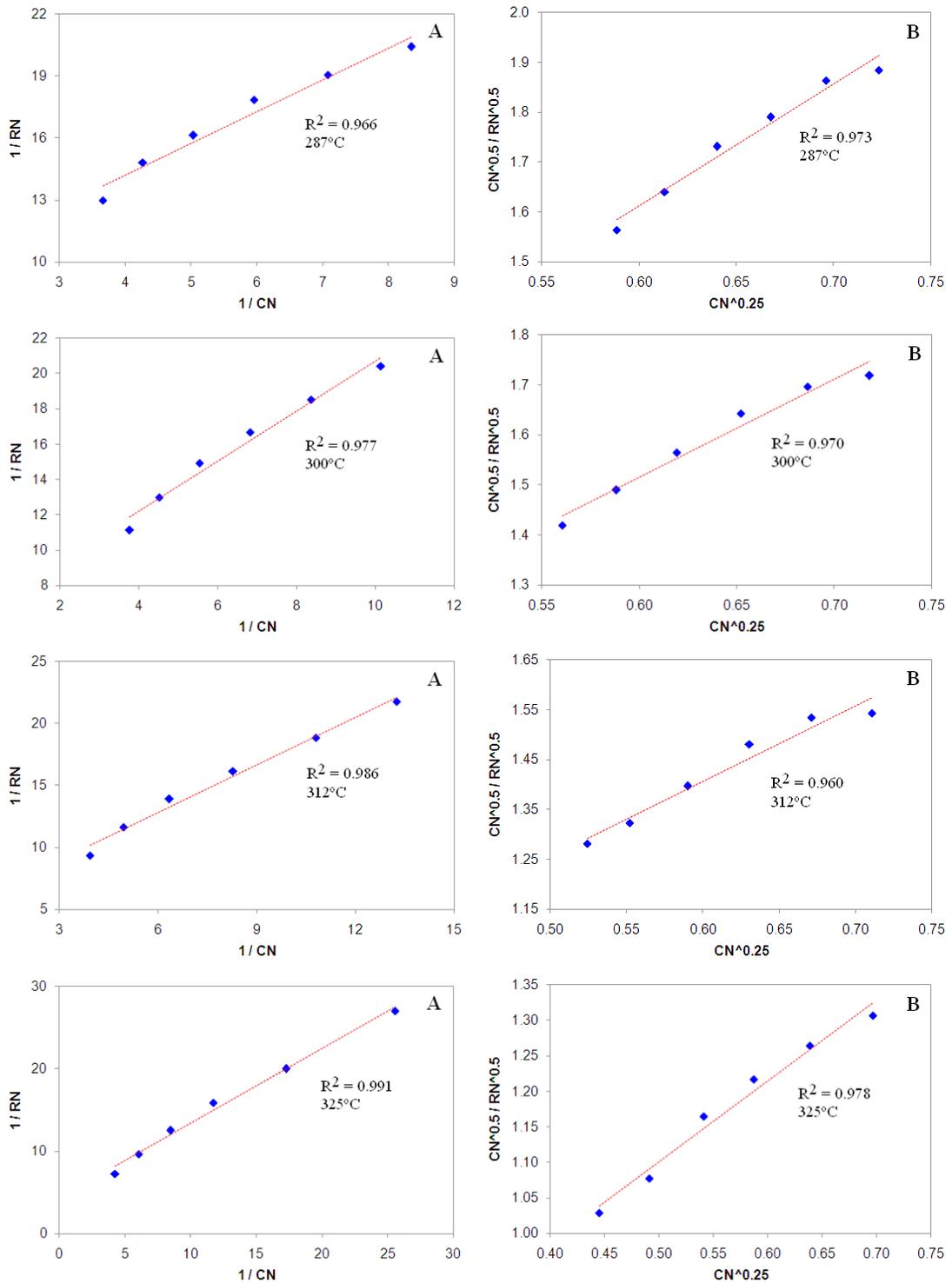
**APENDICE C1.4**

Análisis de DMDCH, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



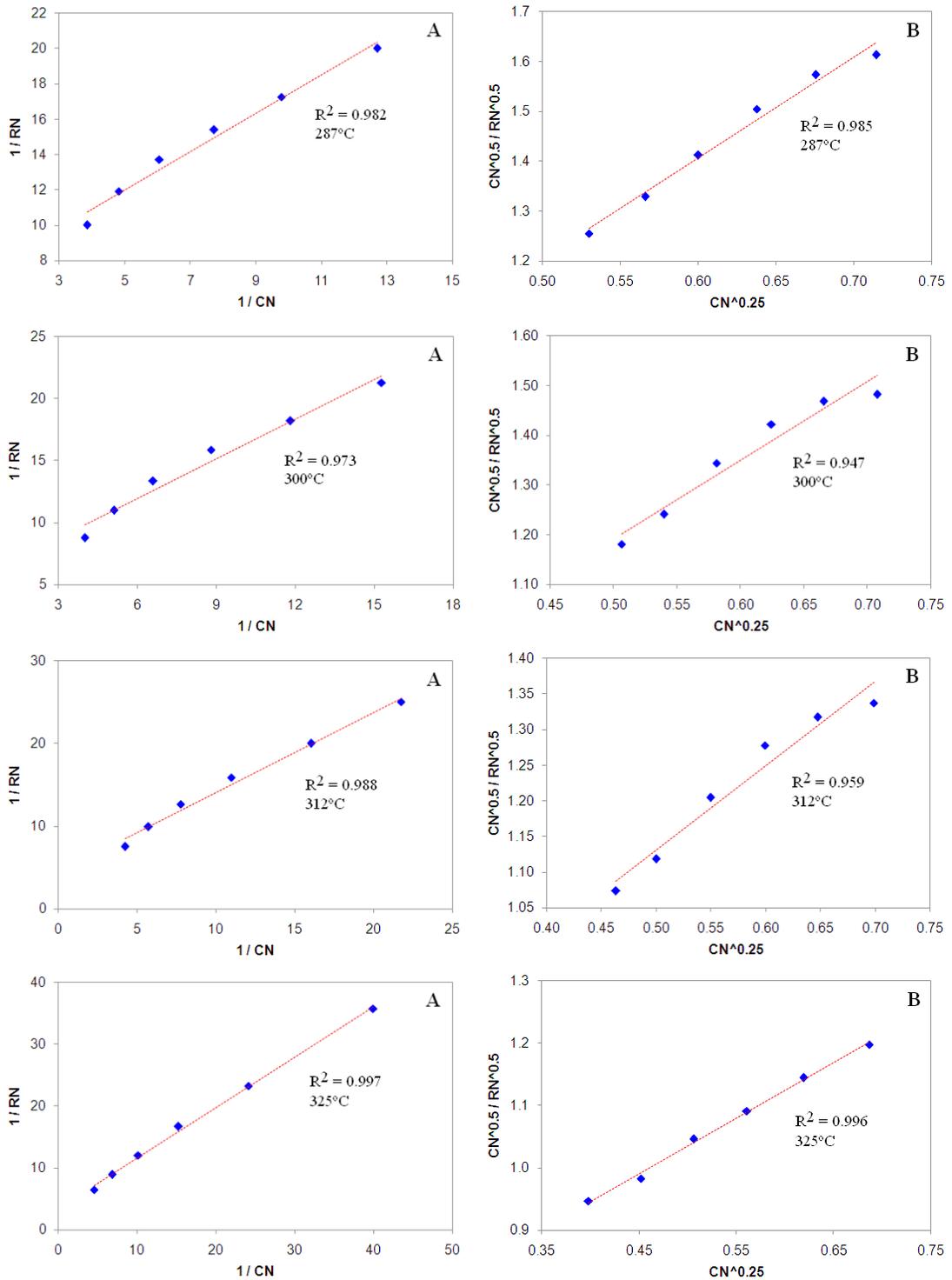
**APENDICE C1.4**

Análisis de DMDCH, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



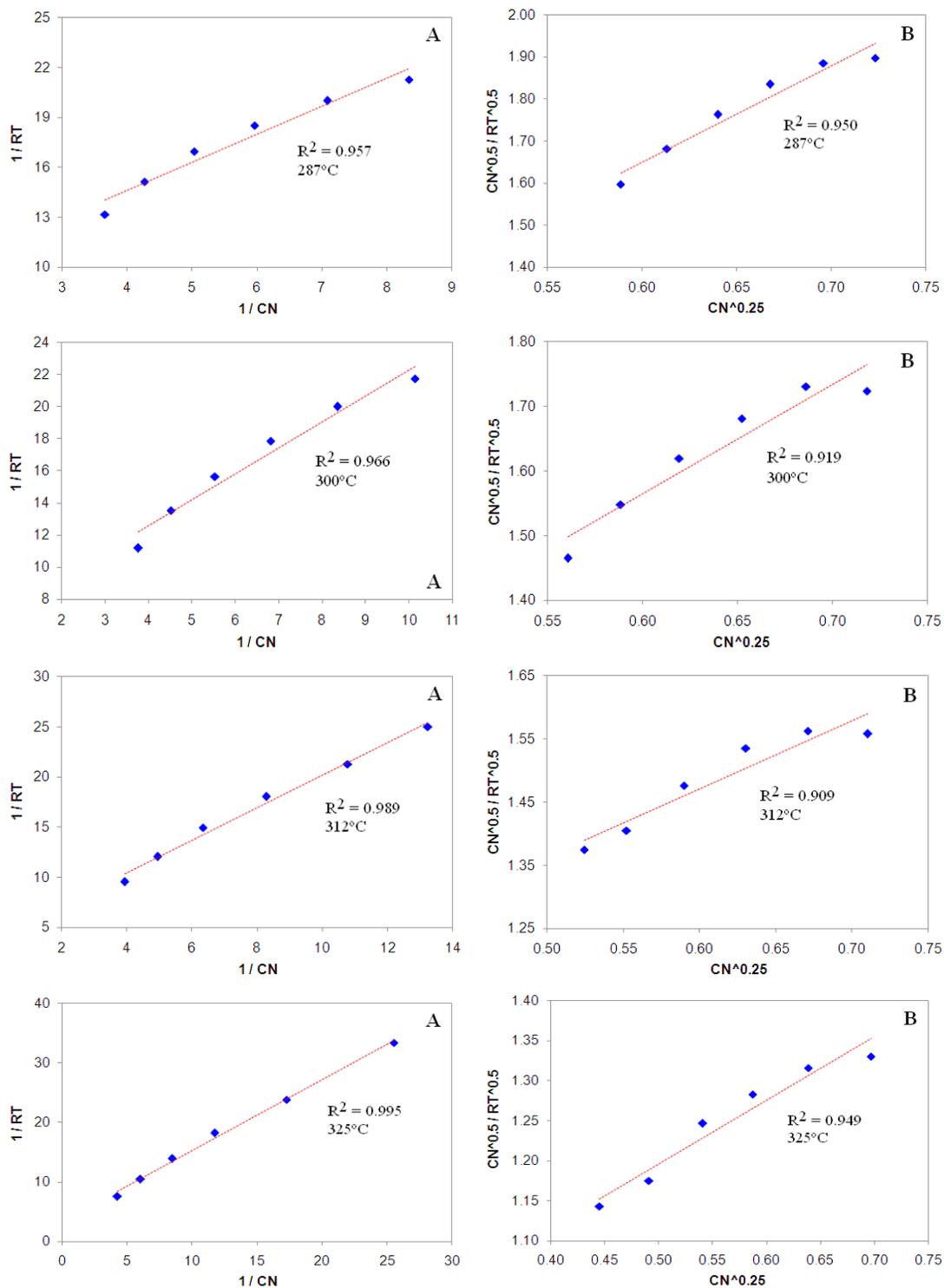
**APENDICE C2.1**

Análisis de NAFTALENO, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



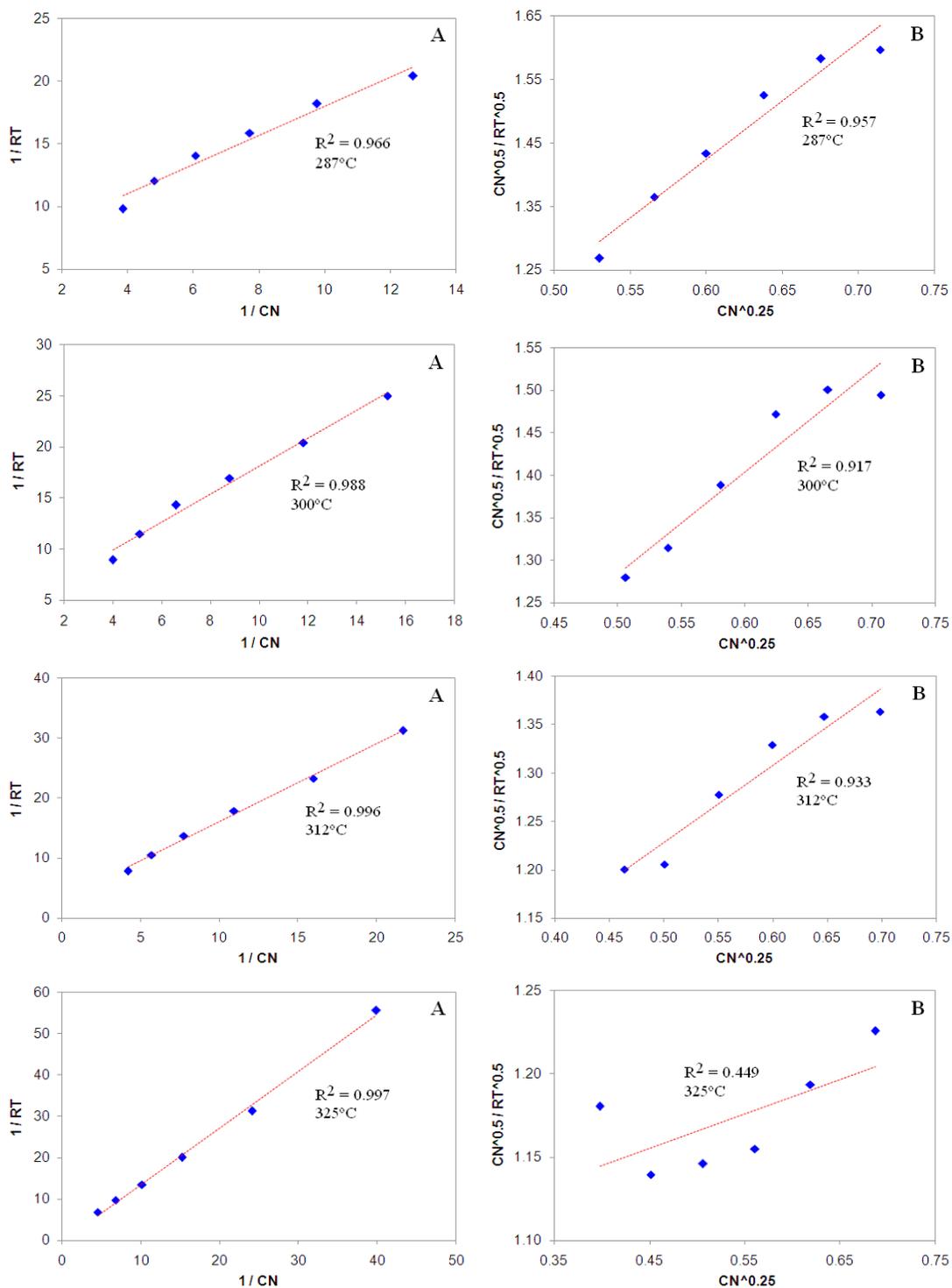
**APENDICE C2.1**

Análisis de NAFTALENO, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



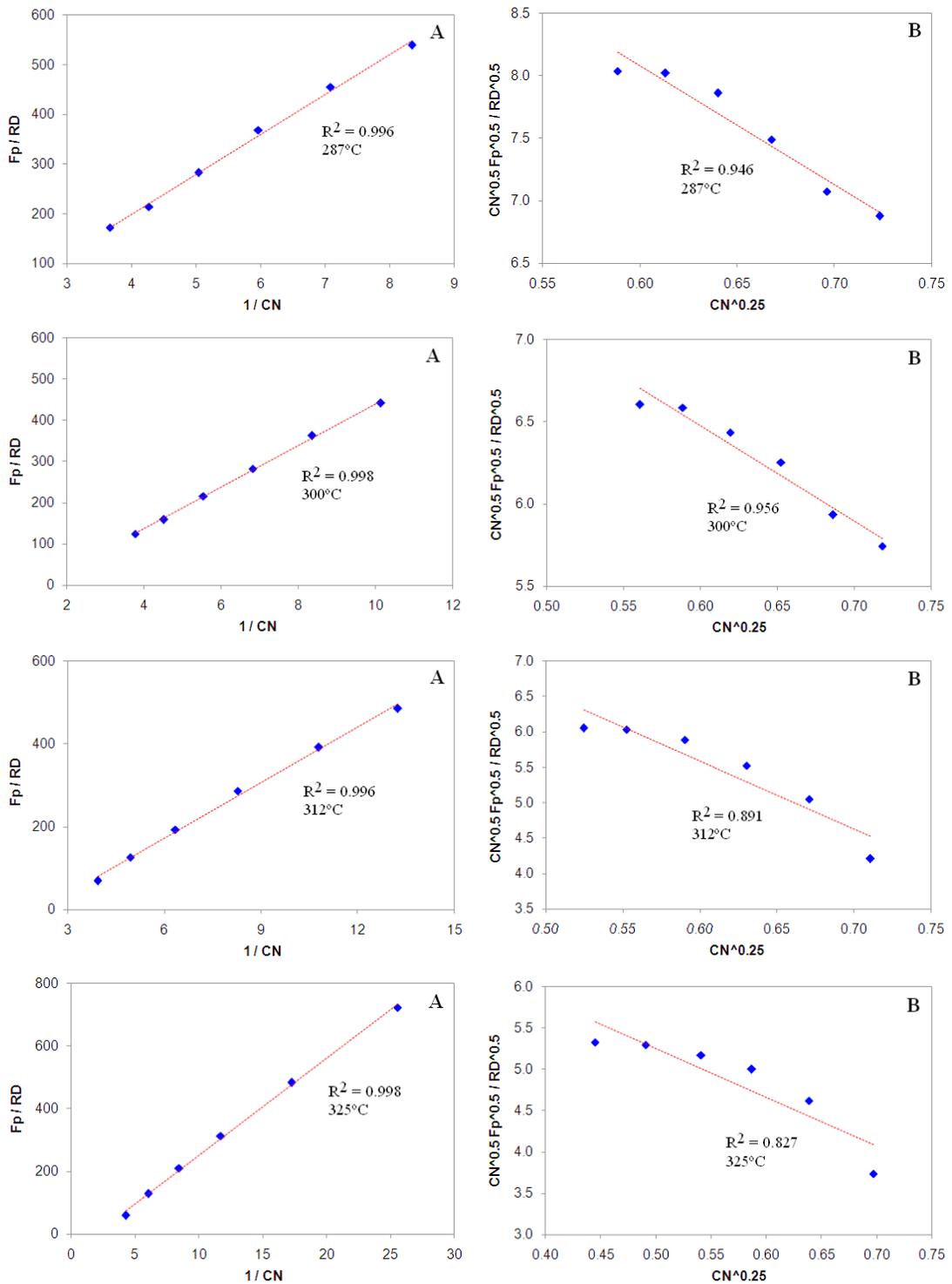
**APENDICE C2.2**

Análisis de TETRALINA, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



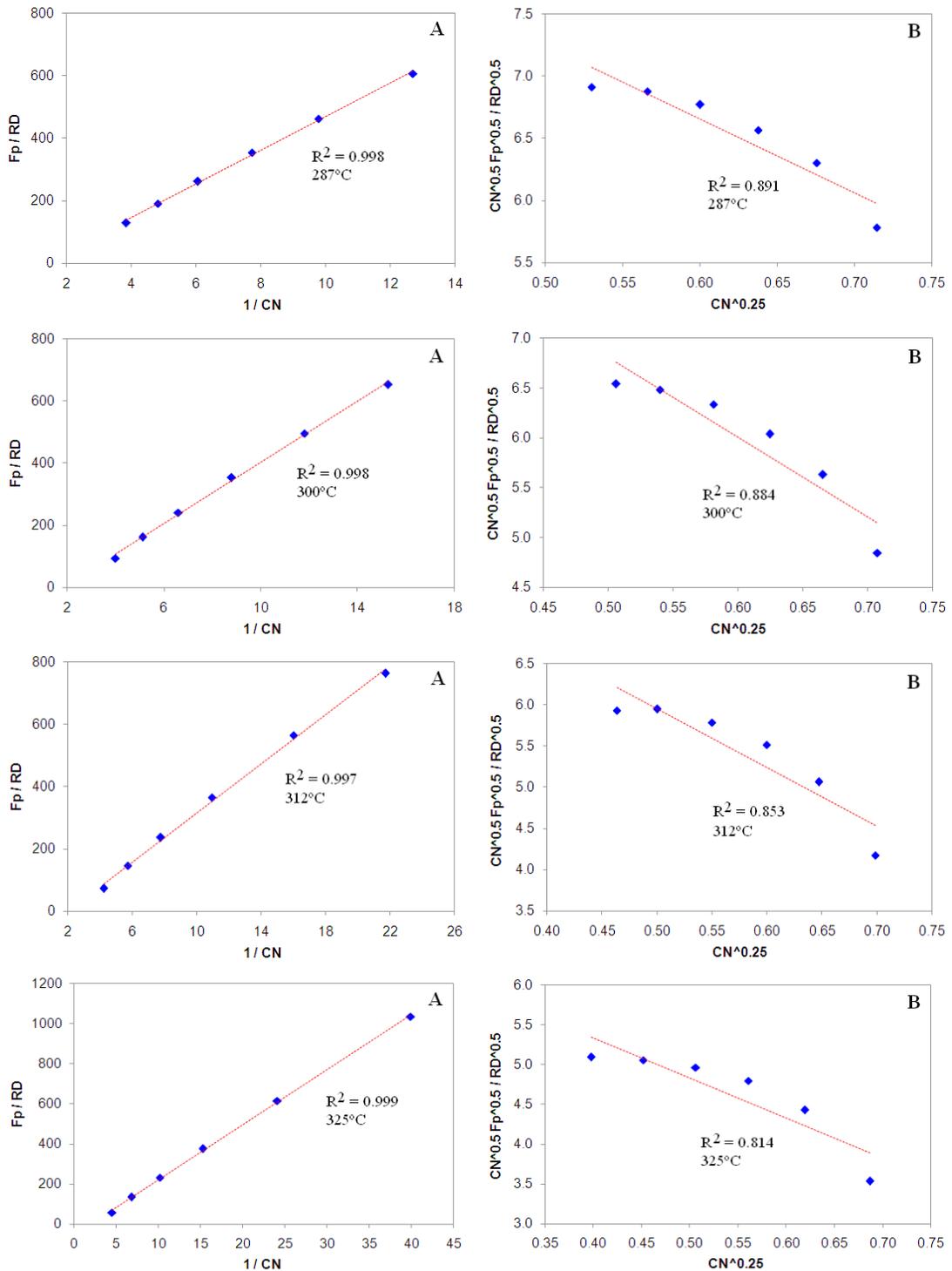
**APENDICE C2.2**

Análisis de TETRALINA, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



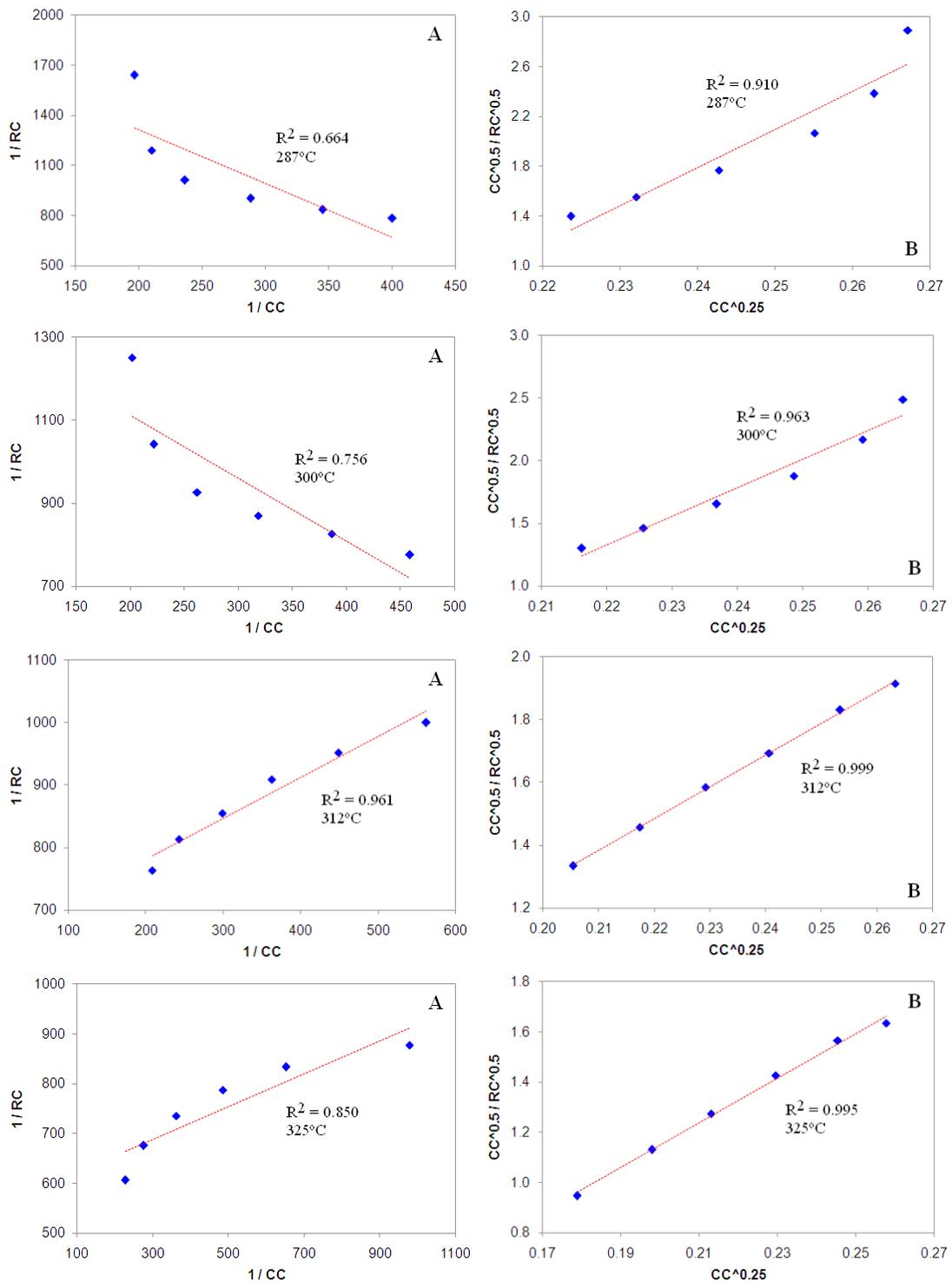
**APENDICE C2.3**

Análisis de DECALINA, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



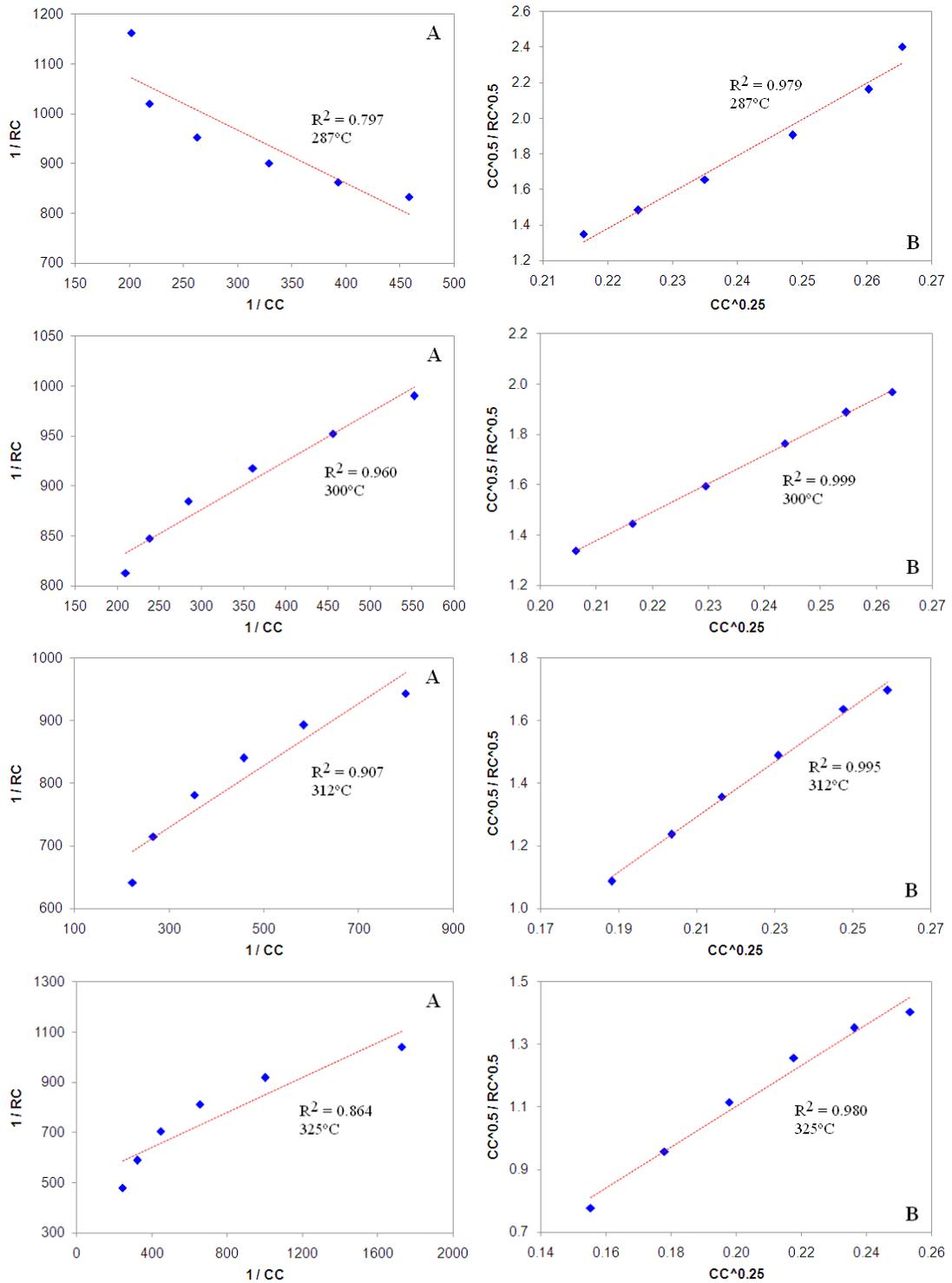
**APENDICE C2.3**

Análisis de DECALINA, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



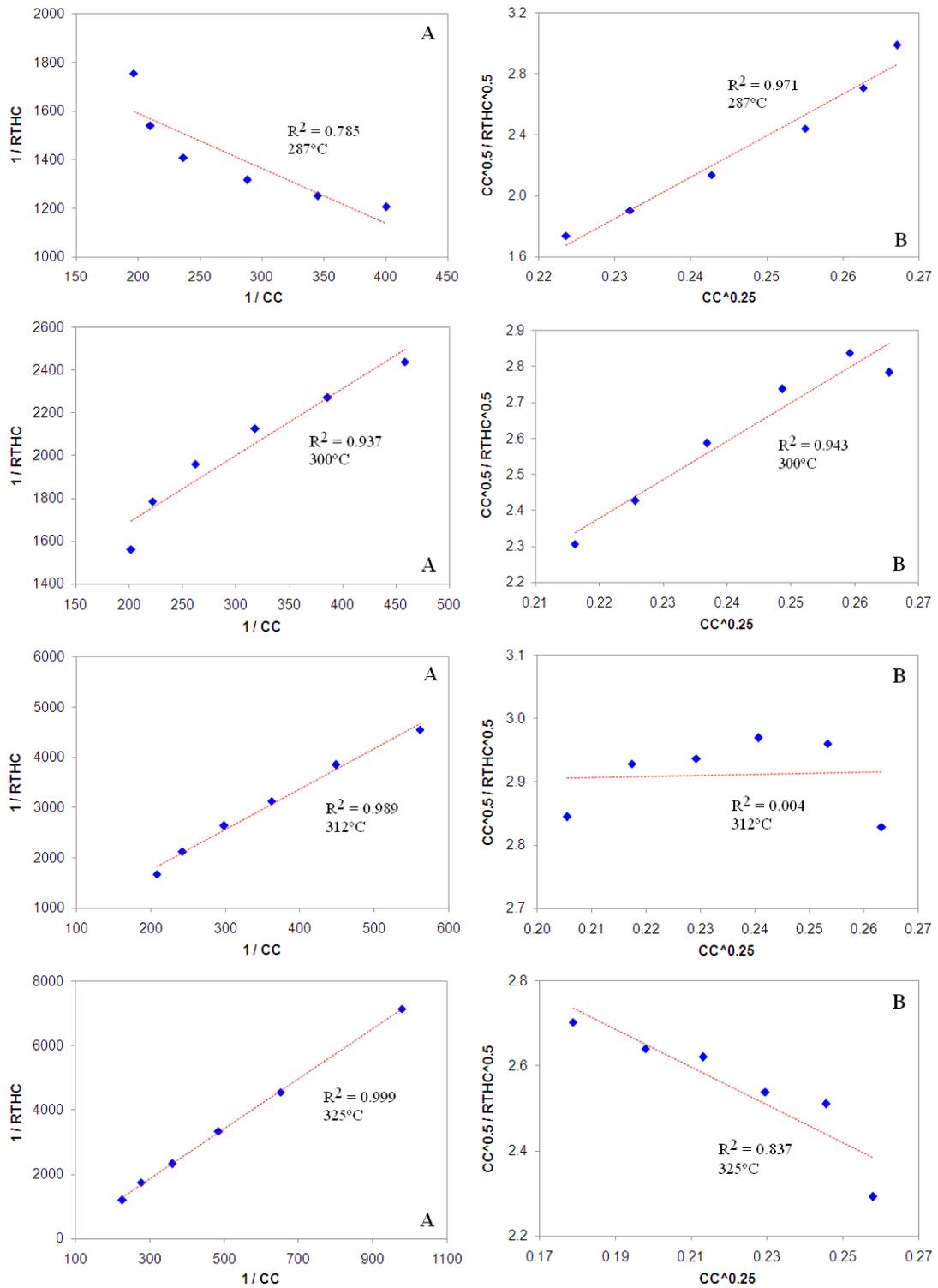
**APENDICE C3.1**

Análisis de CARBAZOL, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



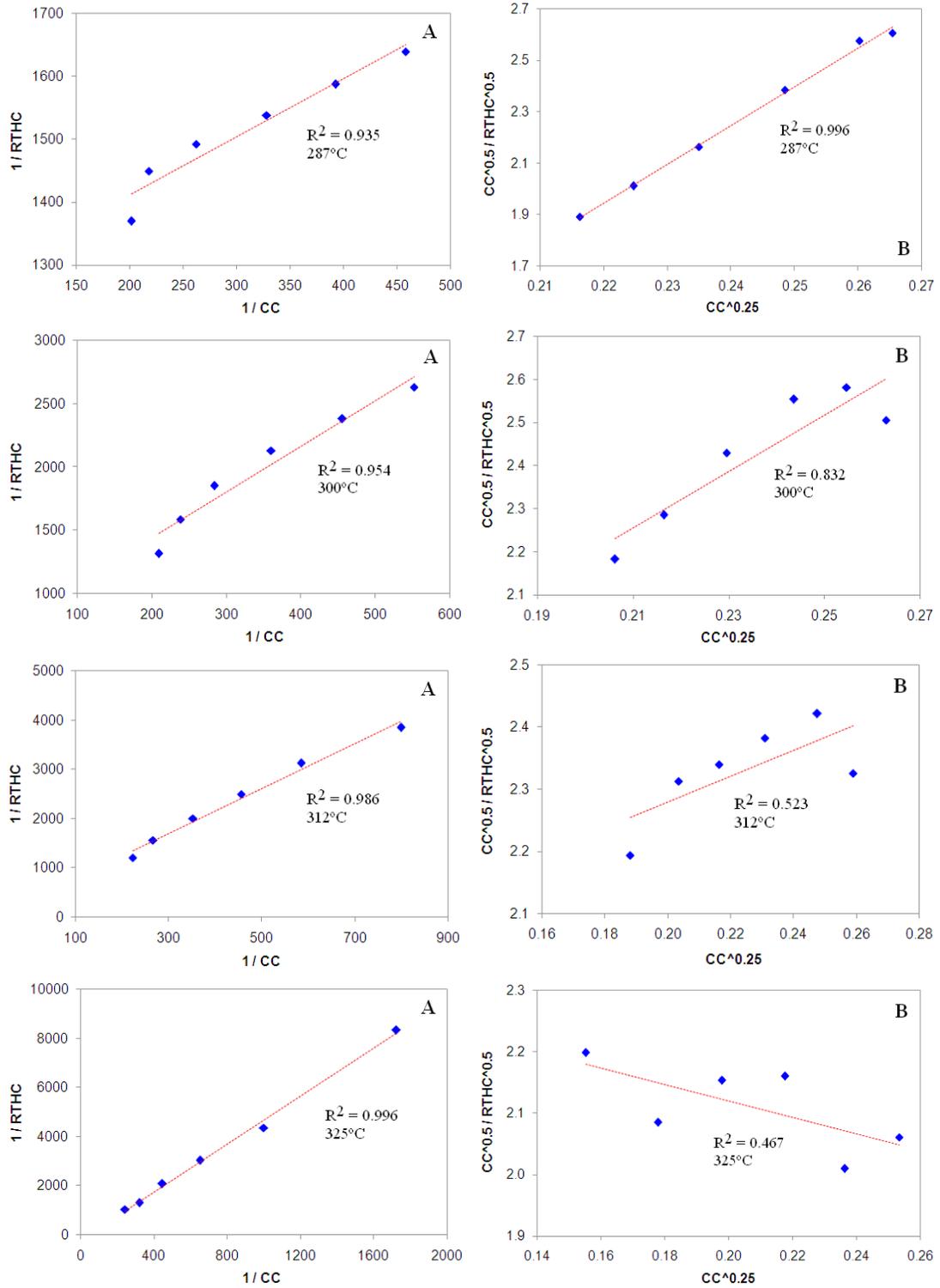
**APENDICE C3.1**

Análisis de CARBAZOL, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



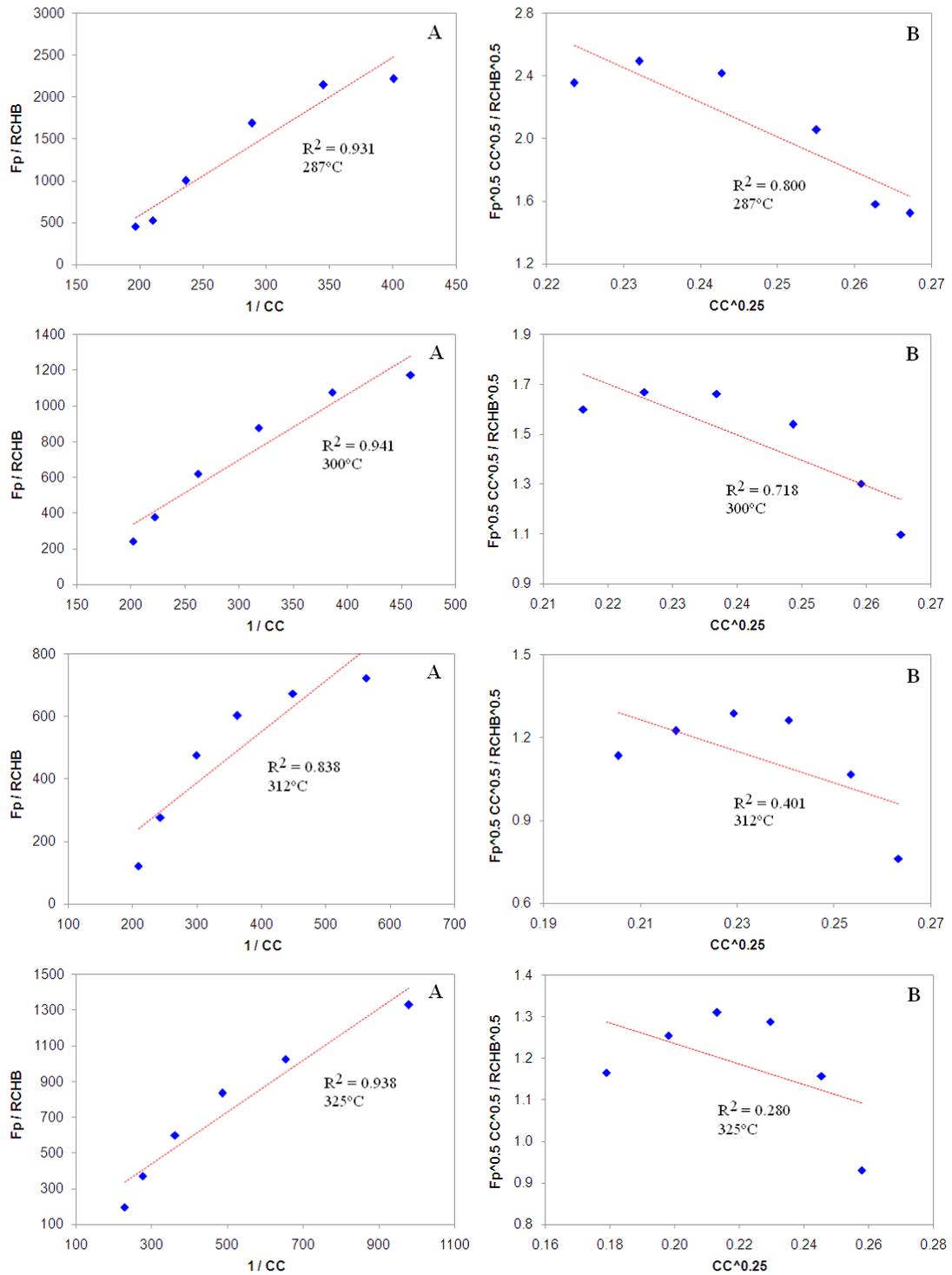
**APENDICE C3.2**

Análisis de THC, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



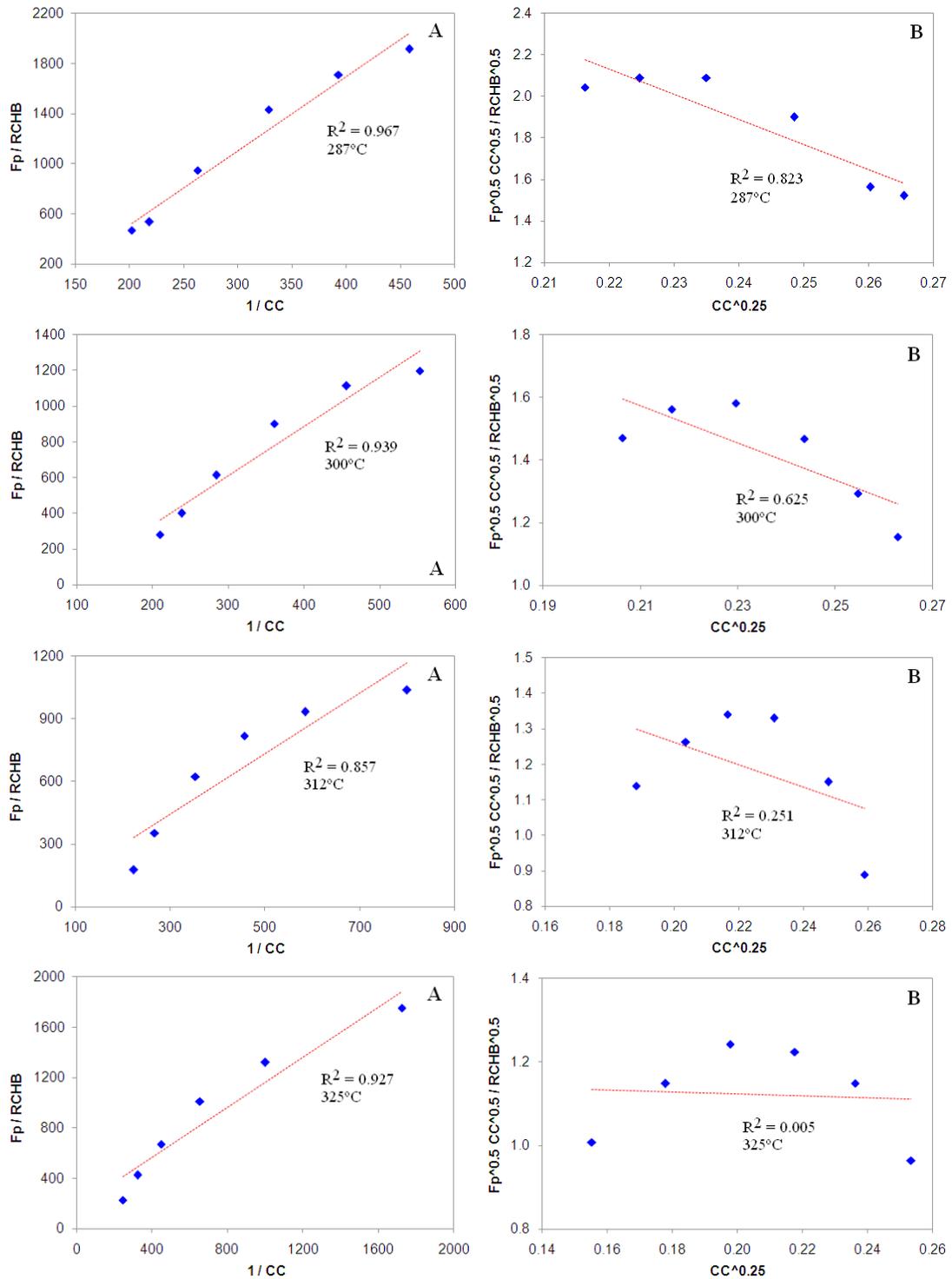
**APENDICE C3.2**

Análisis de THC, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



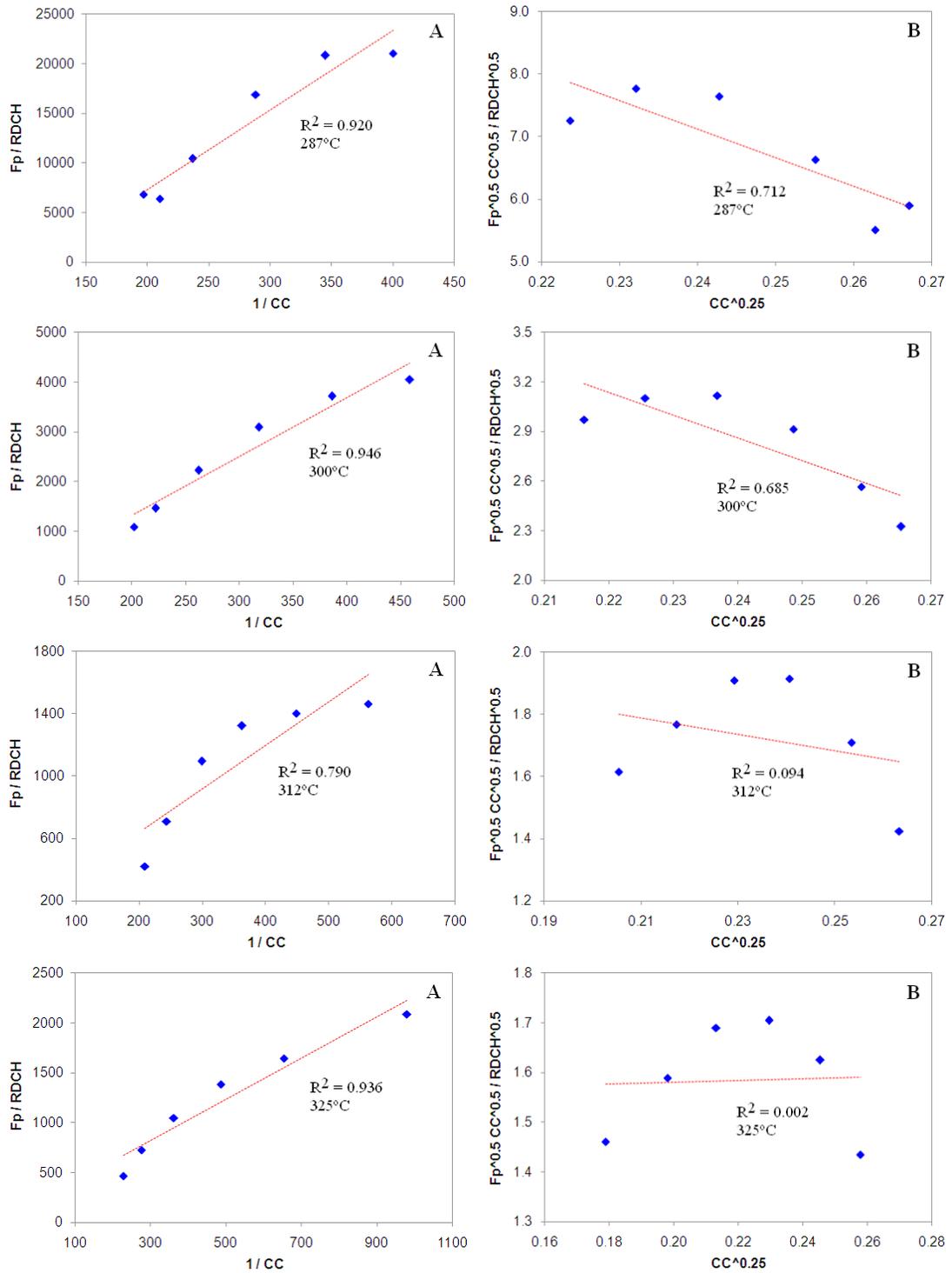
**APENDICE C3.3**

Análisis de CHB, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



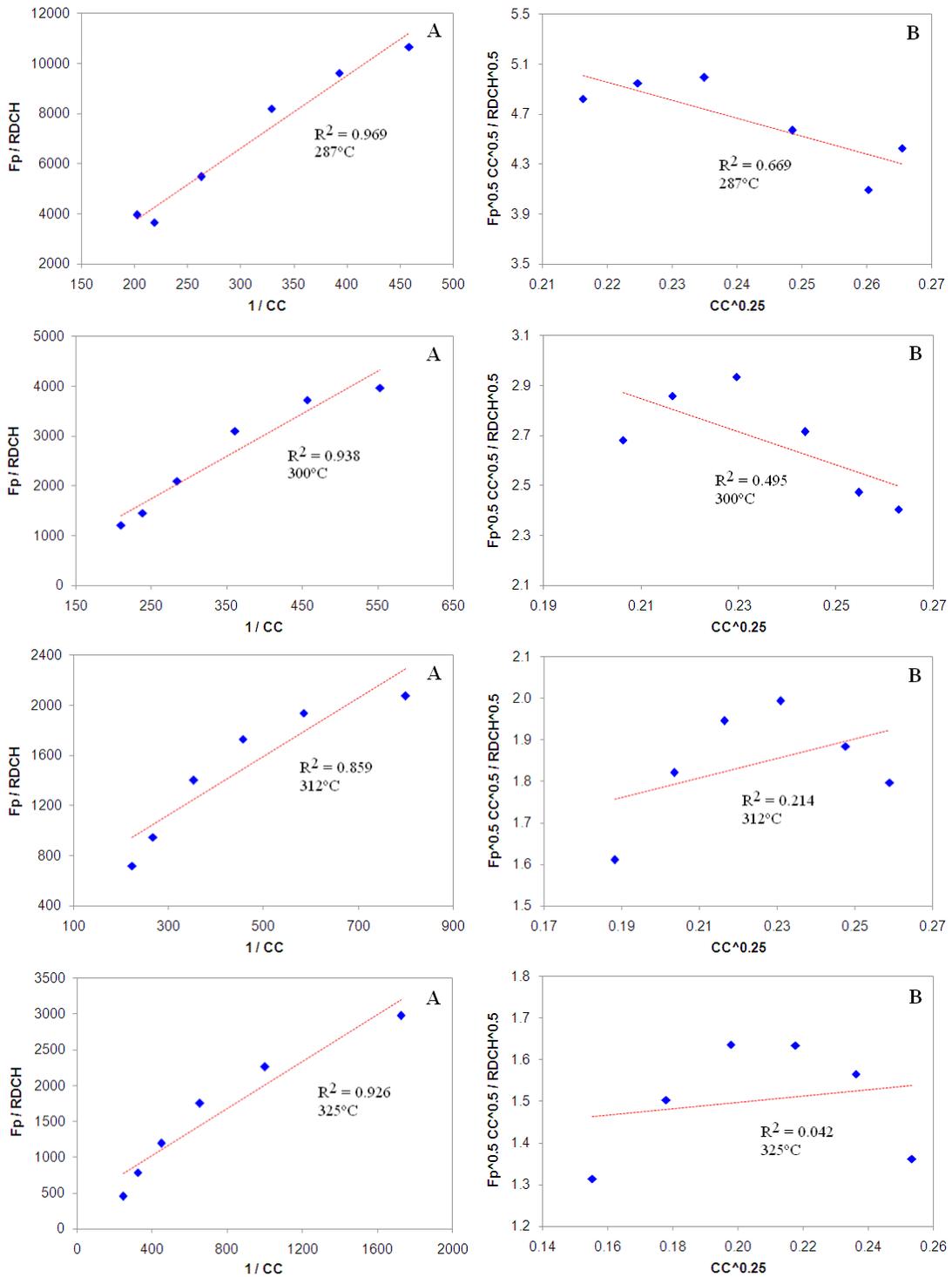
**APENDICE C3.3**

Análisis de CHB, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



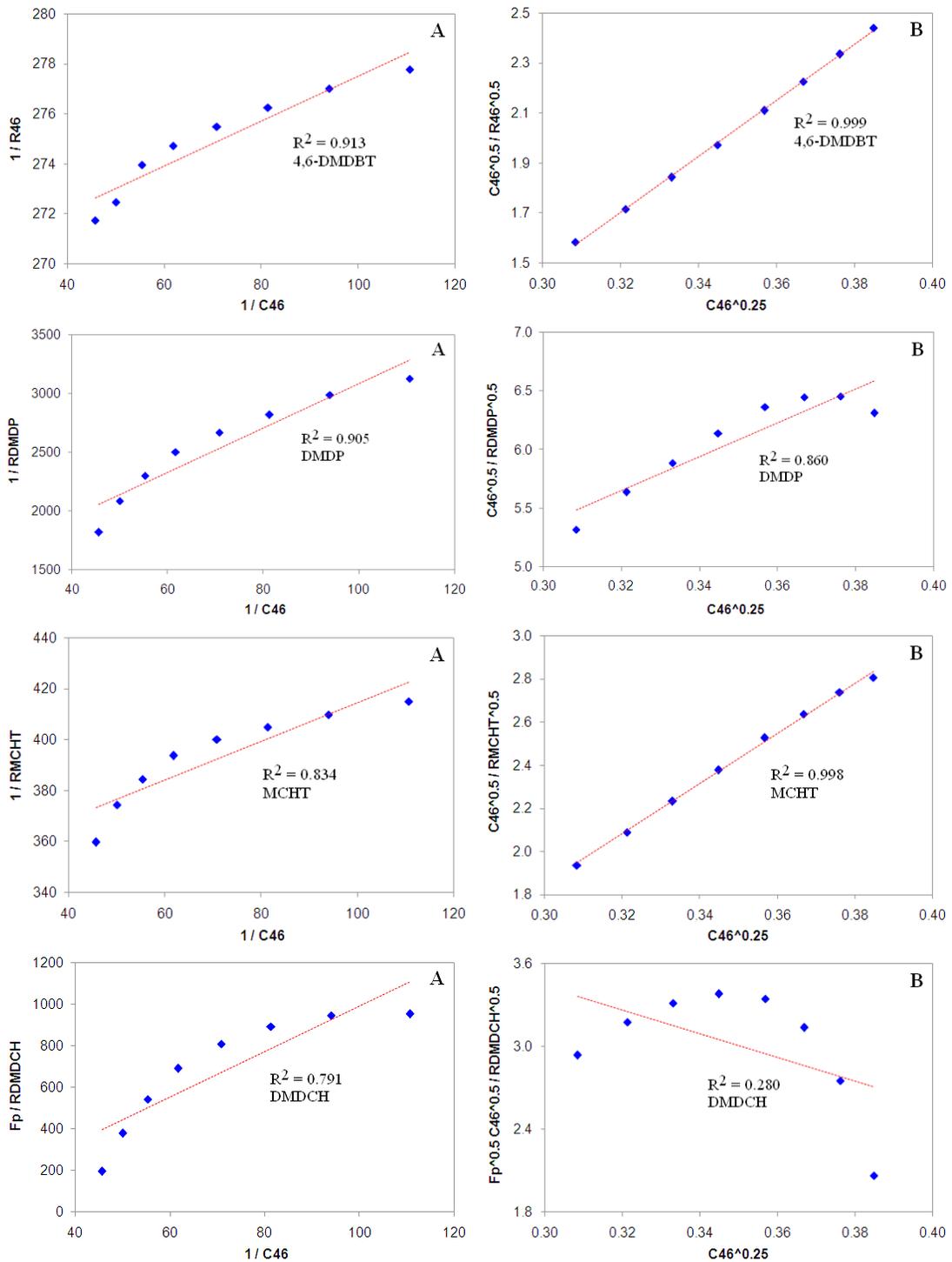
**APENDICE C3.4**

Análisis de DCH, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 0



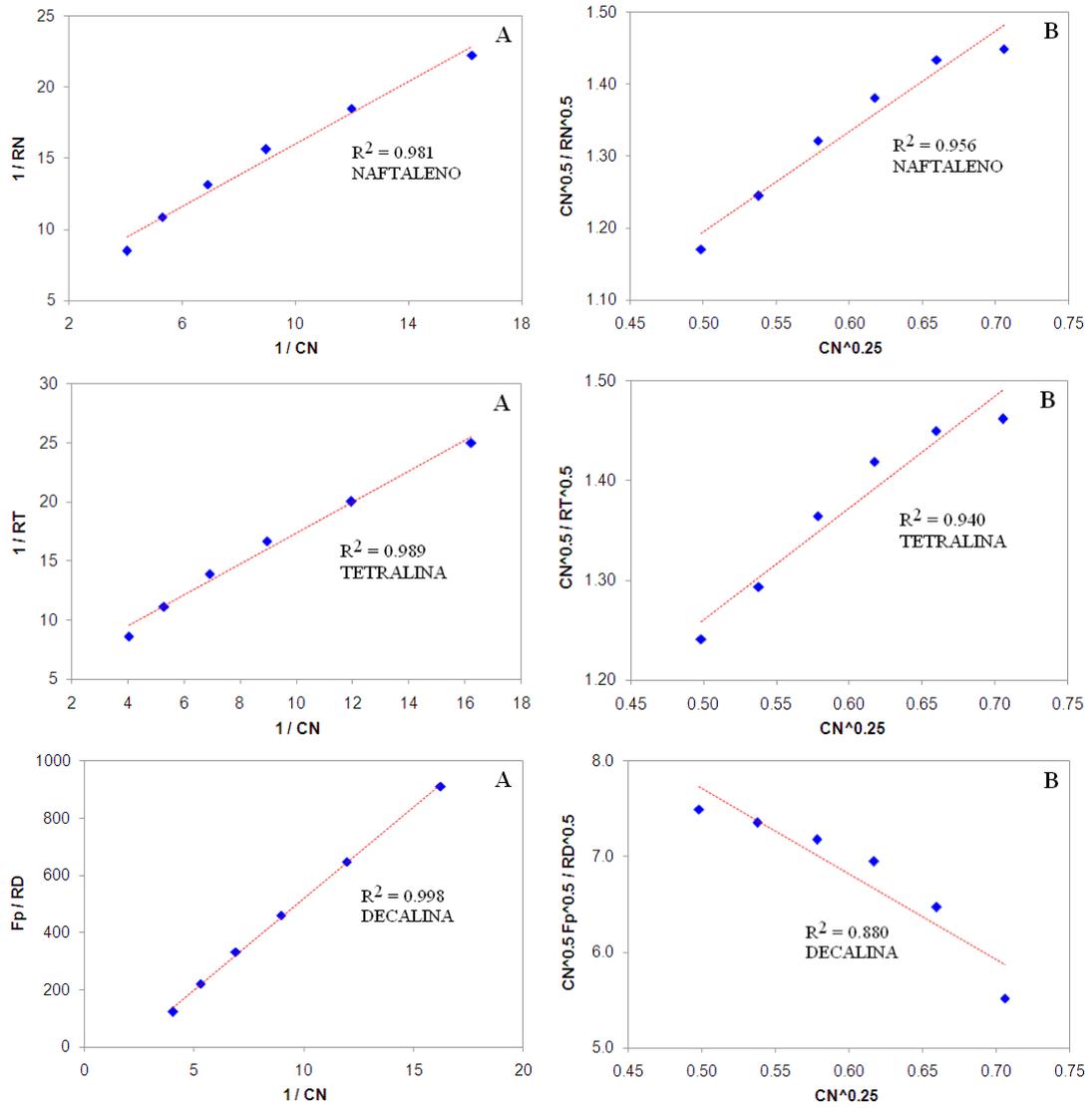
**APENDICE C3.4**

Análisis de DCH, uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, NiMo-SAC 10



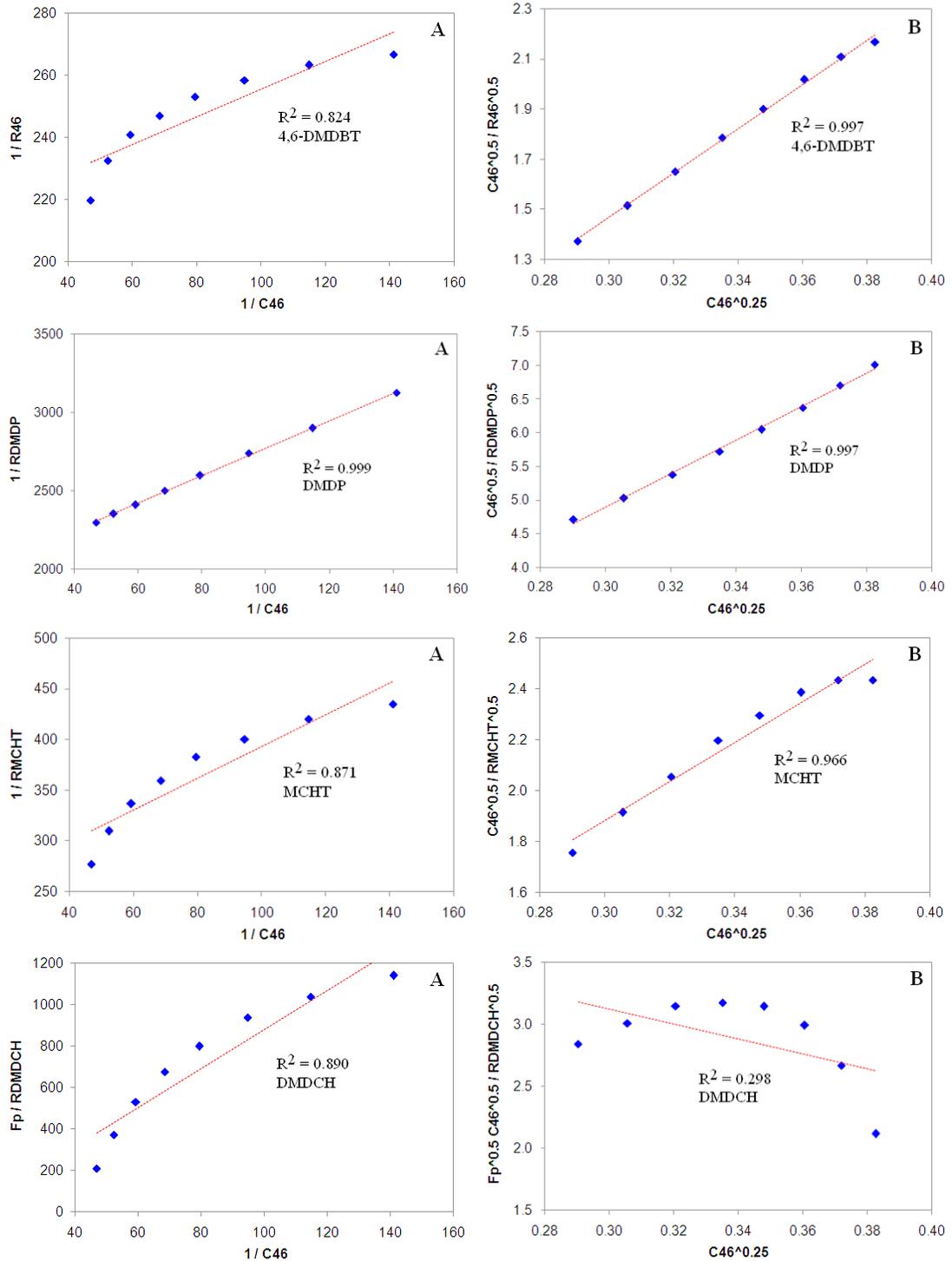
**APENDICE C4**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 0 (4,6-DMDBT+NAFTALENO)



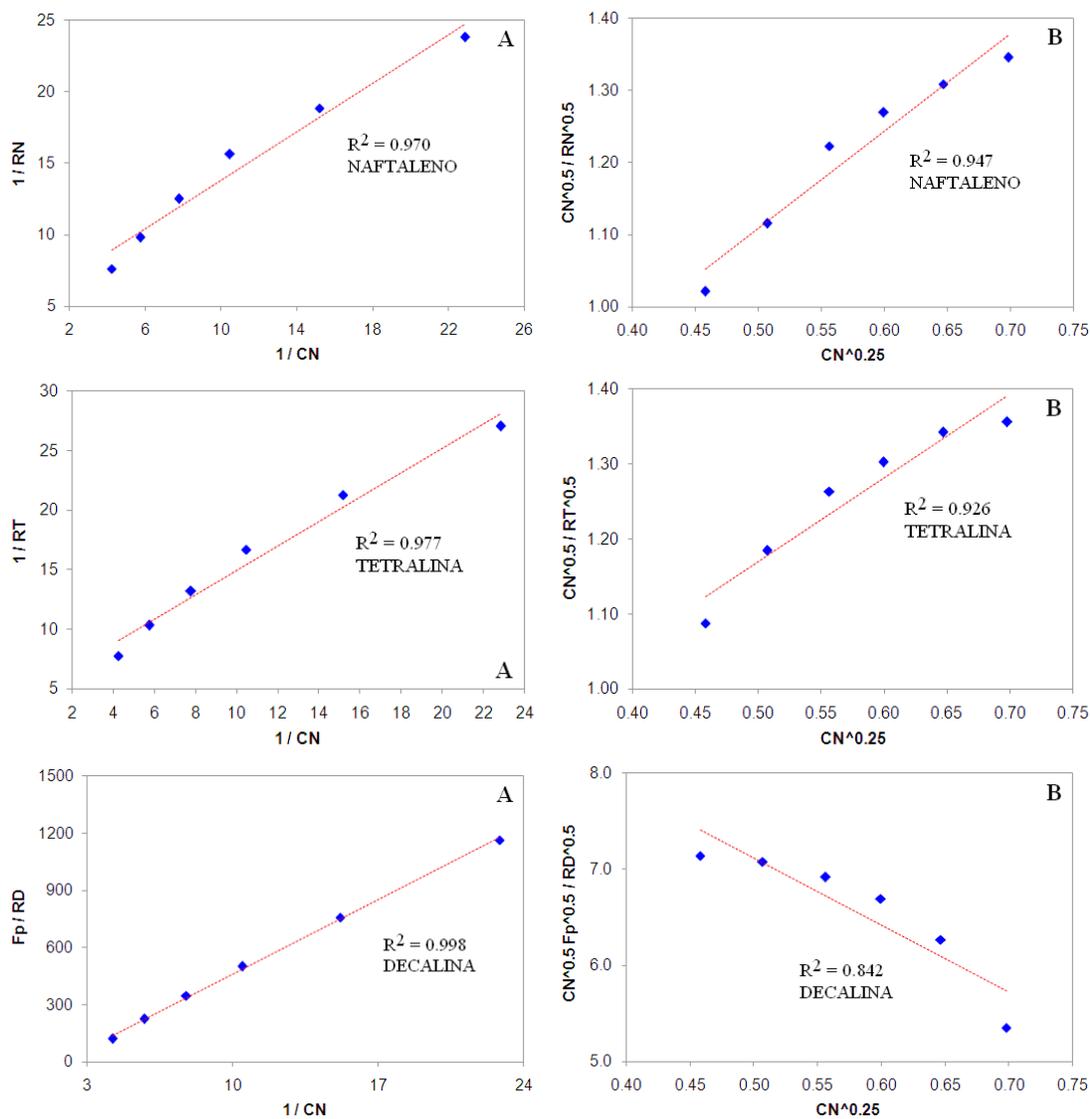
**APENDICE C4**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 0 (4,6-DMDBT+NAFTALENO)



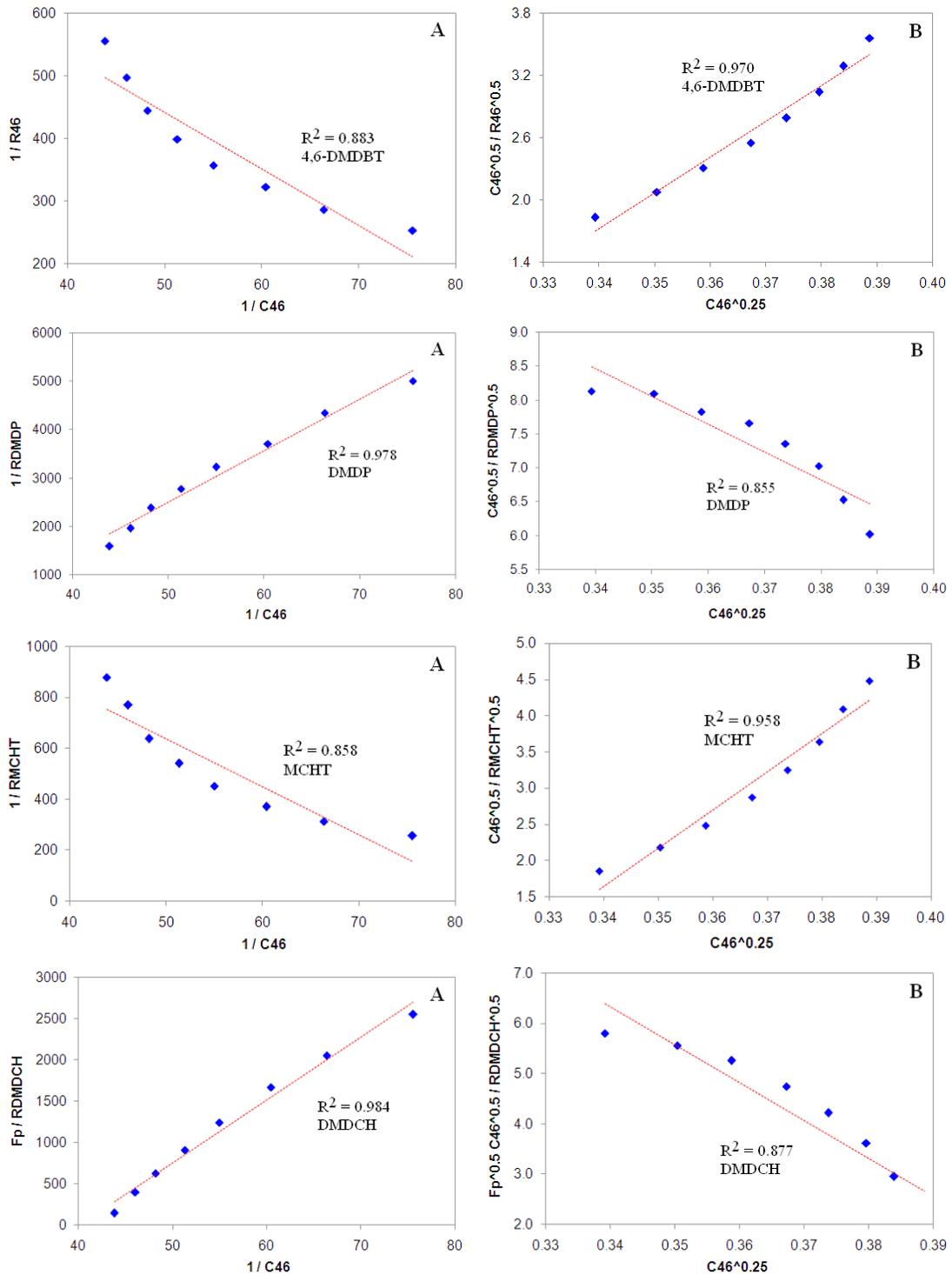
**APENDICE C4**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 10 (4,6-DMDBT+NAFTALENO)



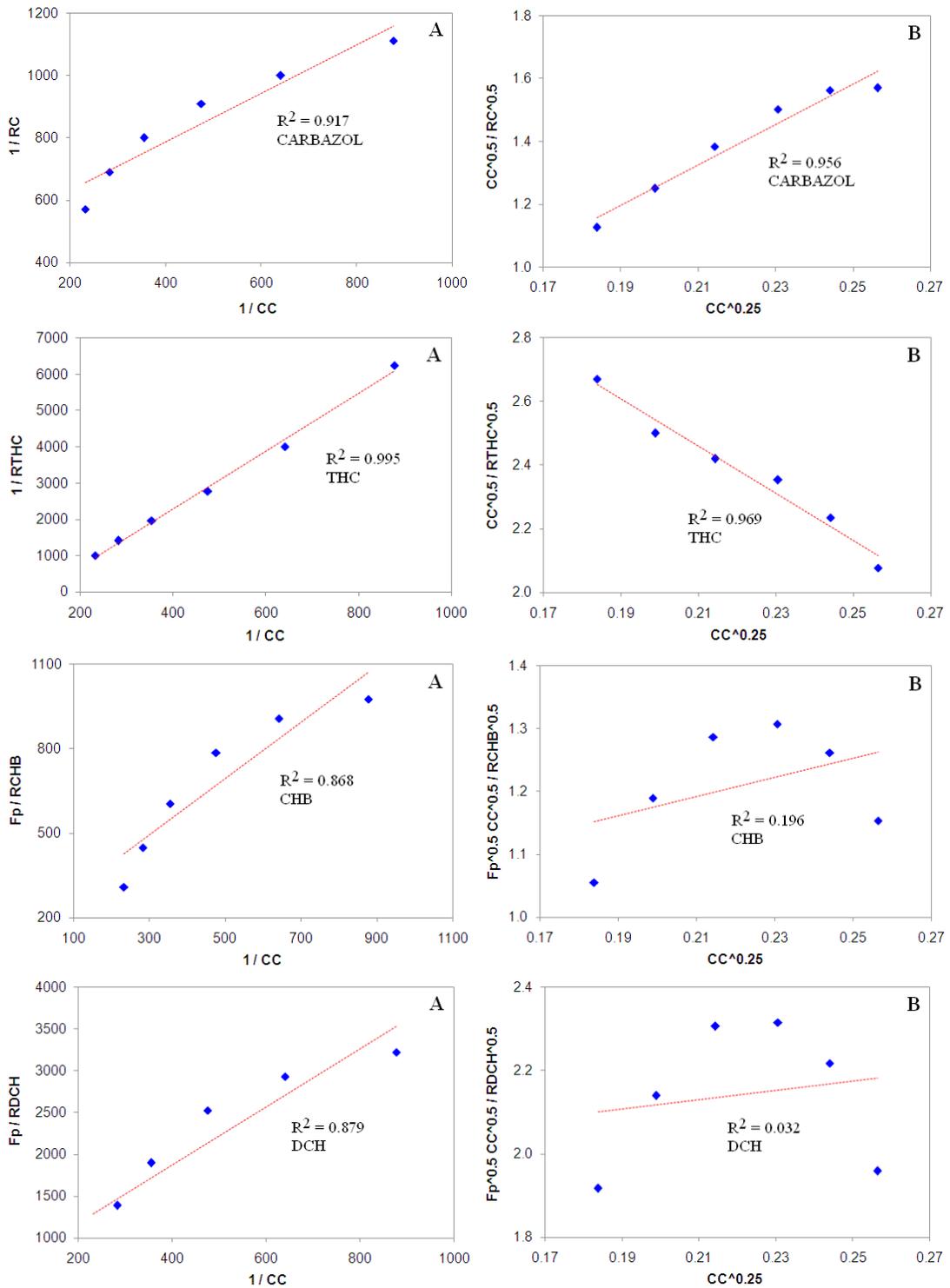
#### APENDICE C4

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 10 (4,6-DMDBT+NAFTALENO)



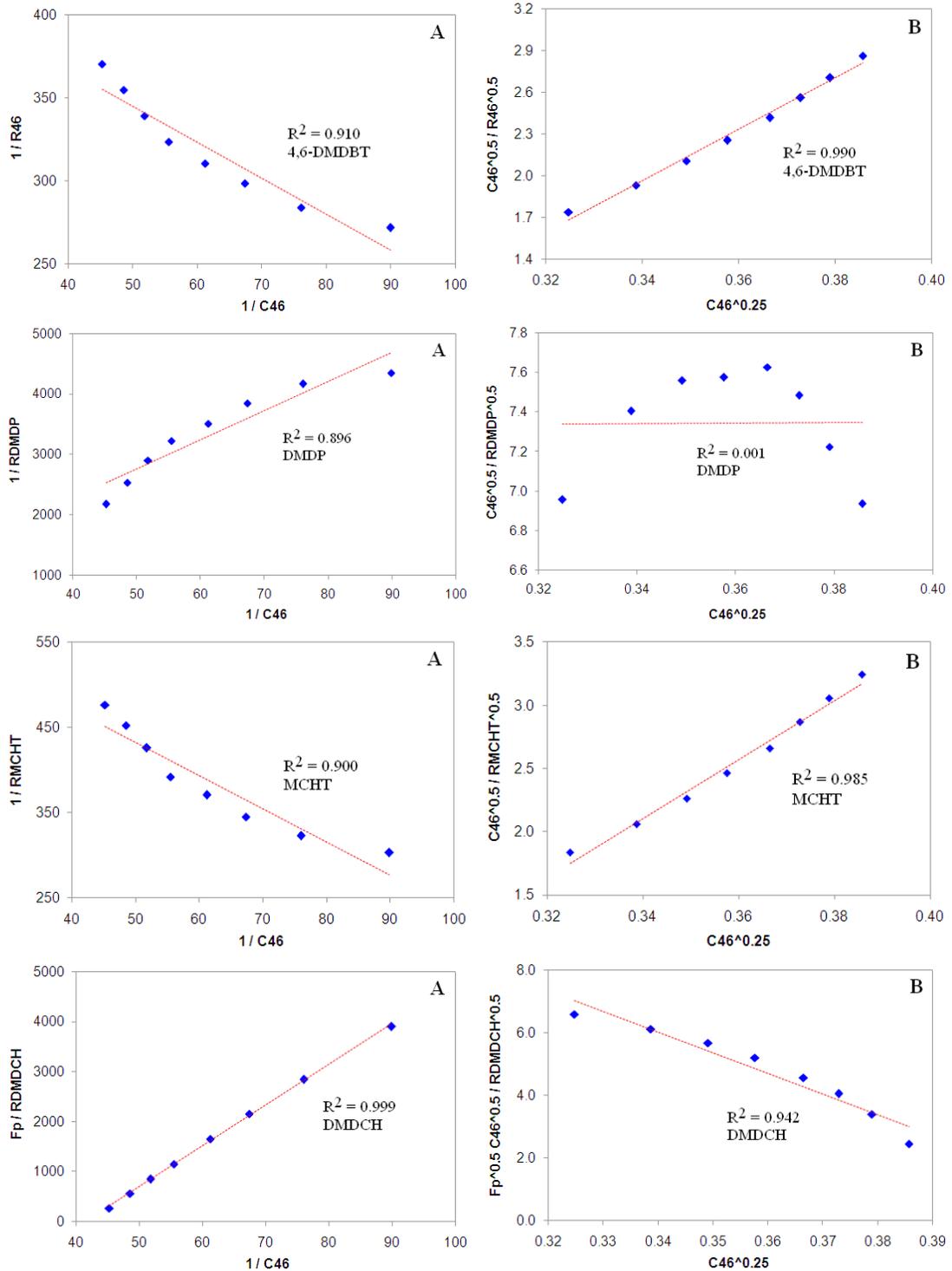
**APENDICE C5**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 0 (4,6-DMDBT+CARBAZOL)



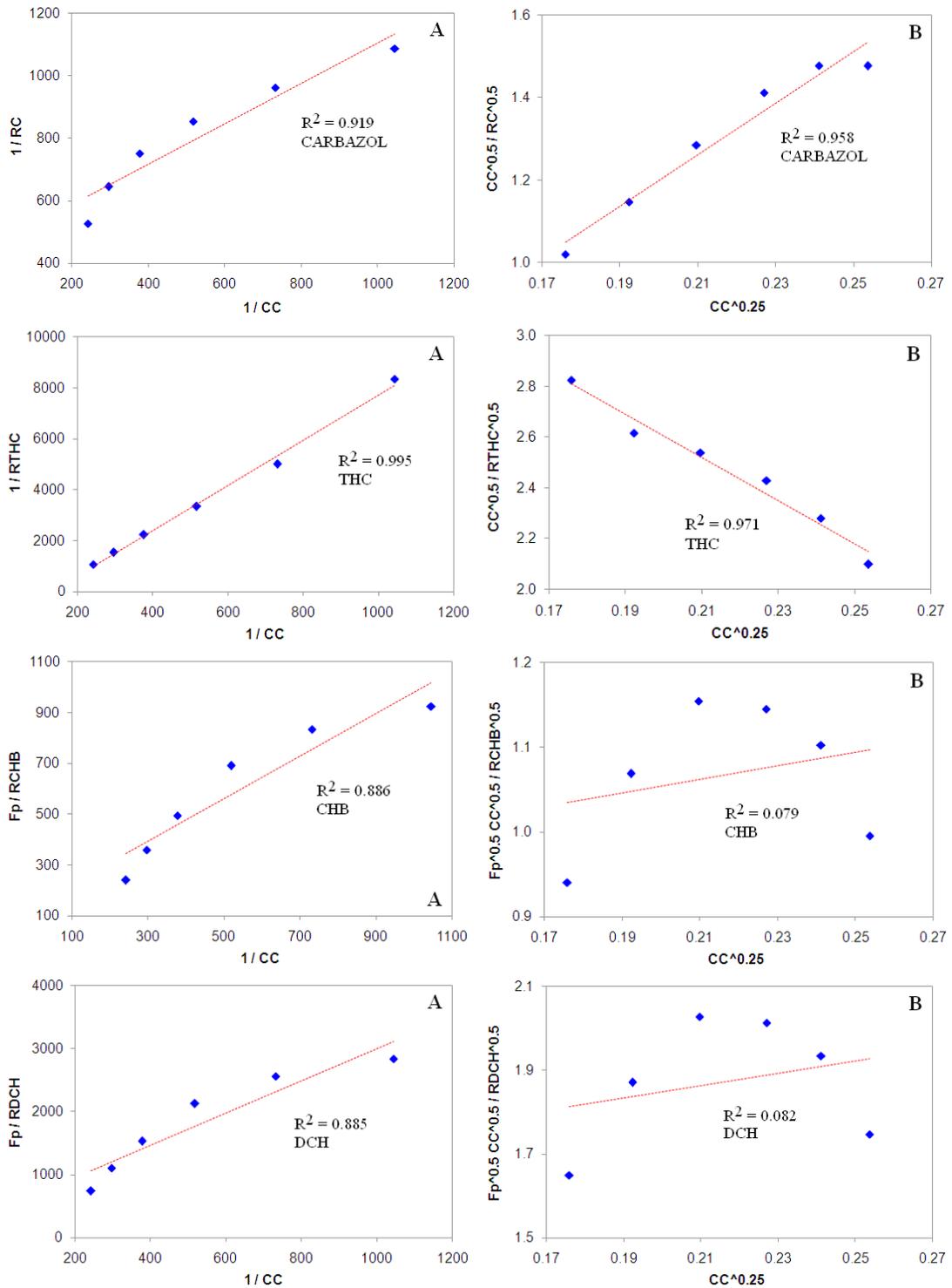
**APENDICE C5**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 0 (4,6-DMDBT+CARBAZOL)



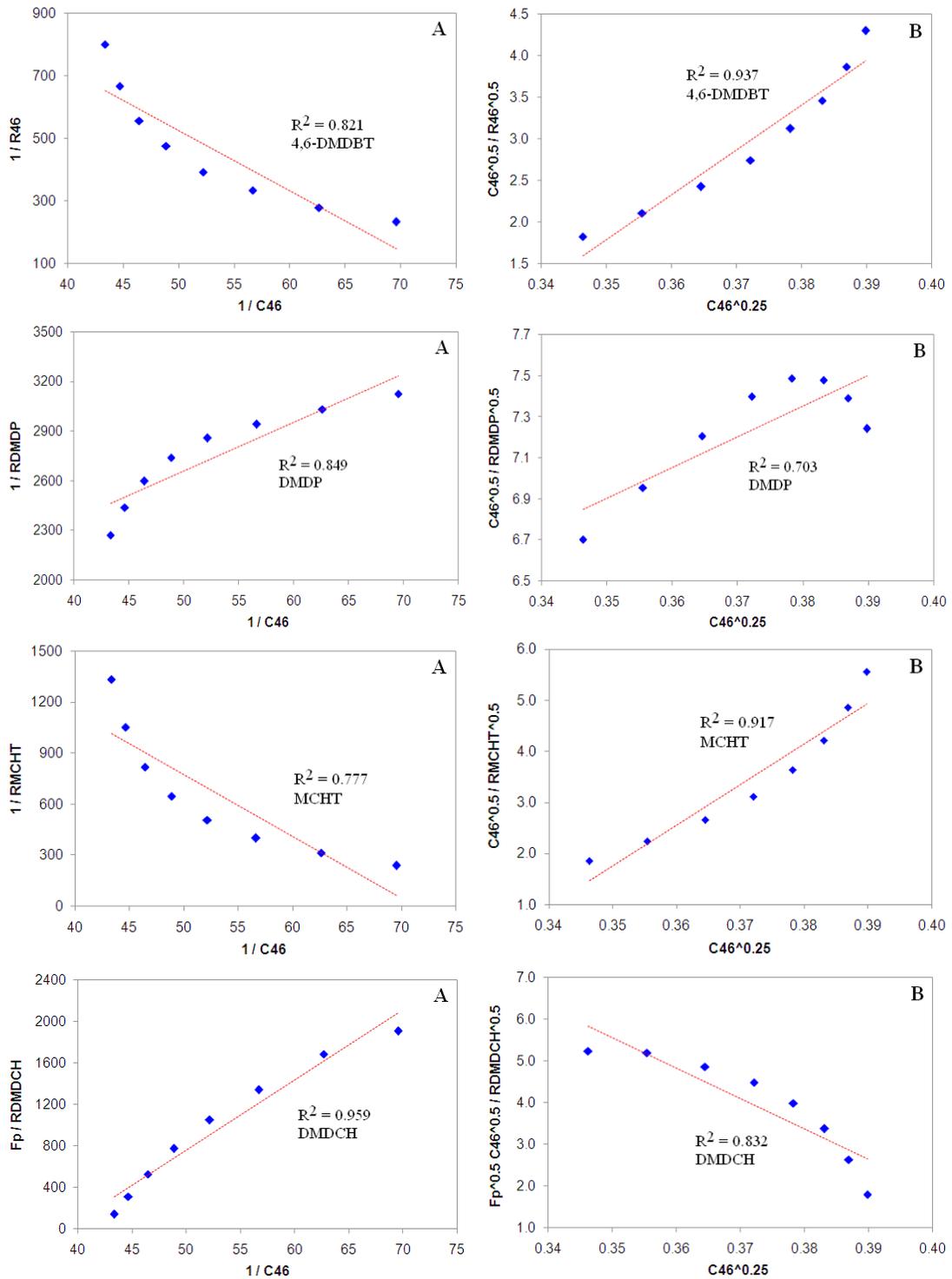
**APENDICE C5**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 10 (4,6-DMDBT+CARBAZOL)



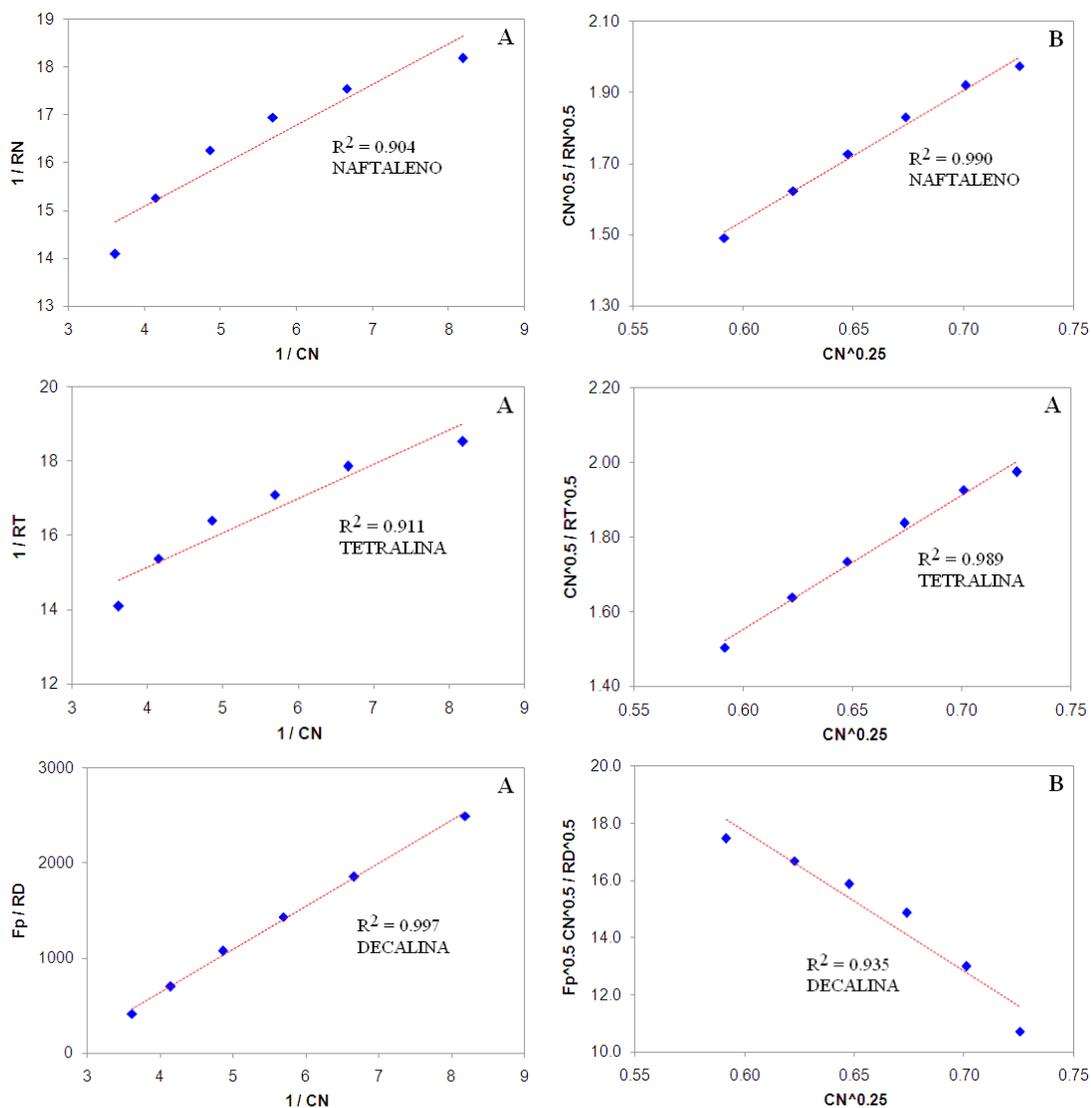
**APENDICE C5**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 10 (4,6-DMDBT+CARBAZOL)



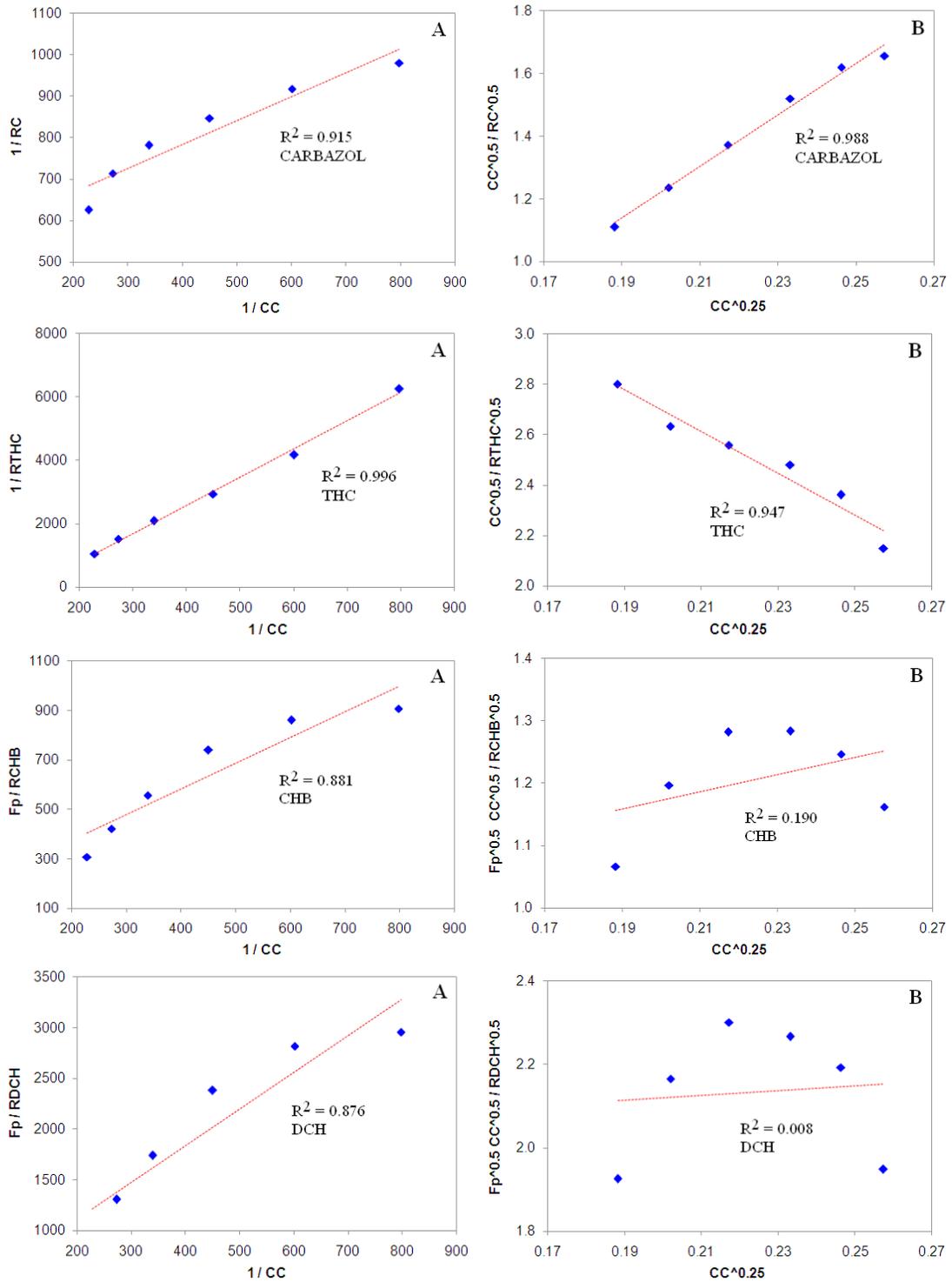
**APENDICE C6**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 0 (4,6-DMDBT+NAFTALENO+CARBAZOL)



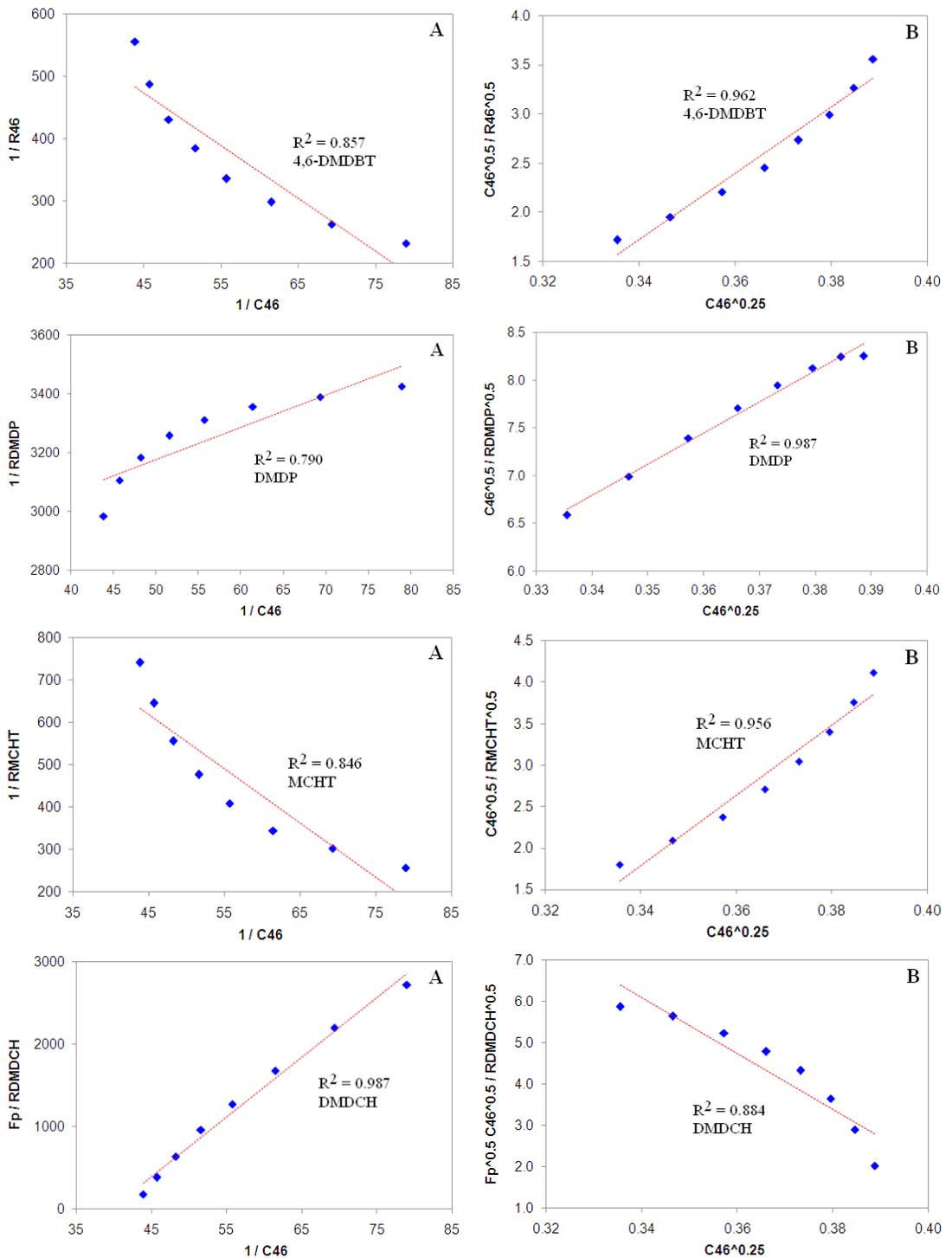
**APENDICE C6**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 0 (4,6-DMDBT+NAFTALENO+CARBAZOL)



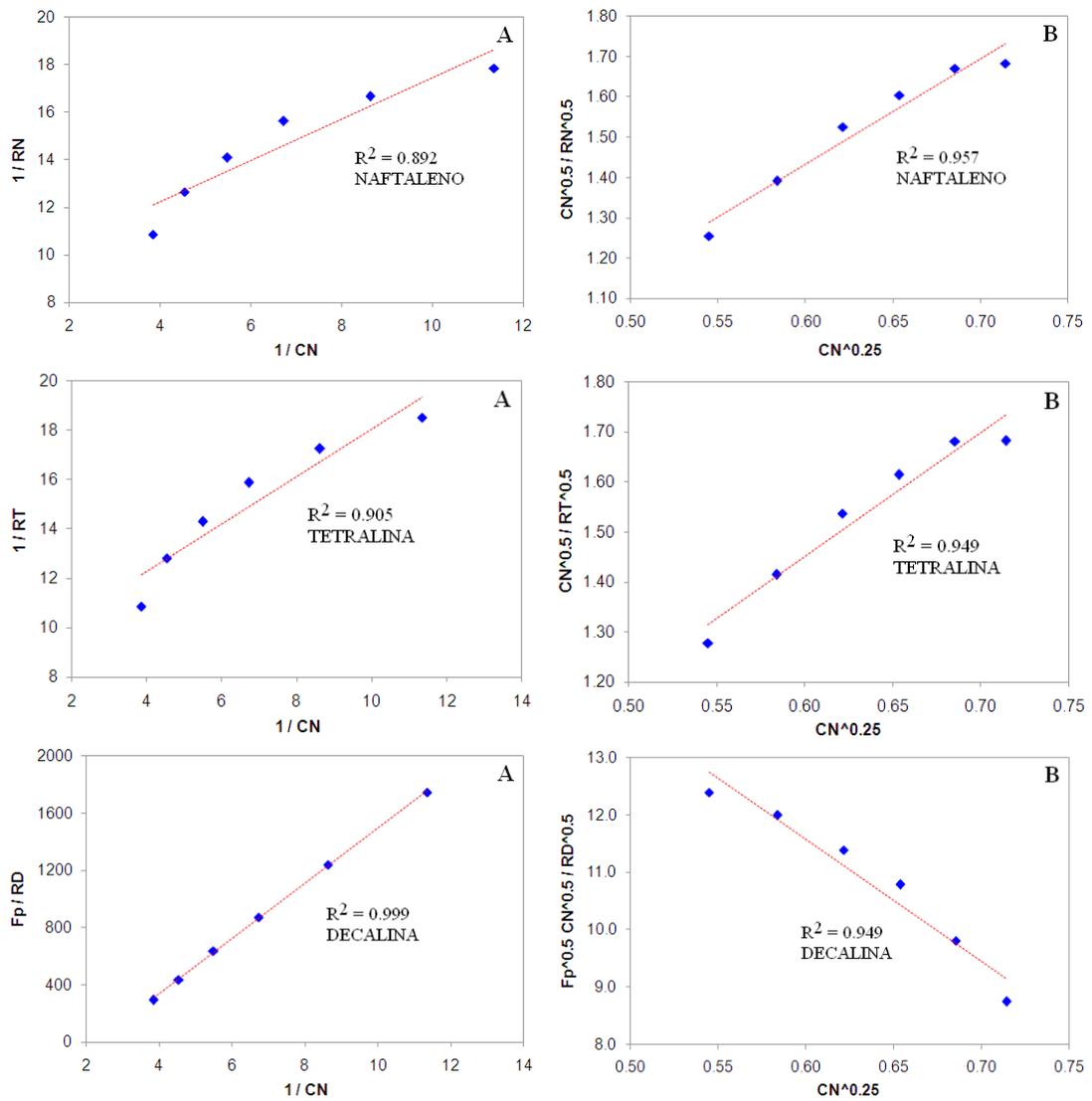
**APENDICE C6**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 0 (4,6-DMDBT+NAFTALENO+CARBAZOL)



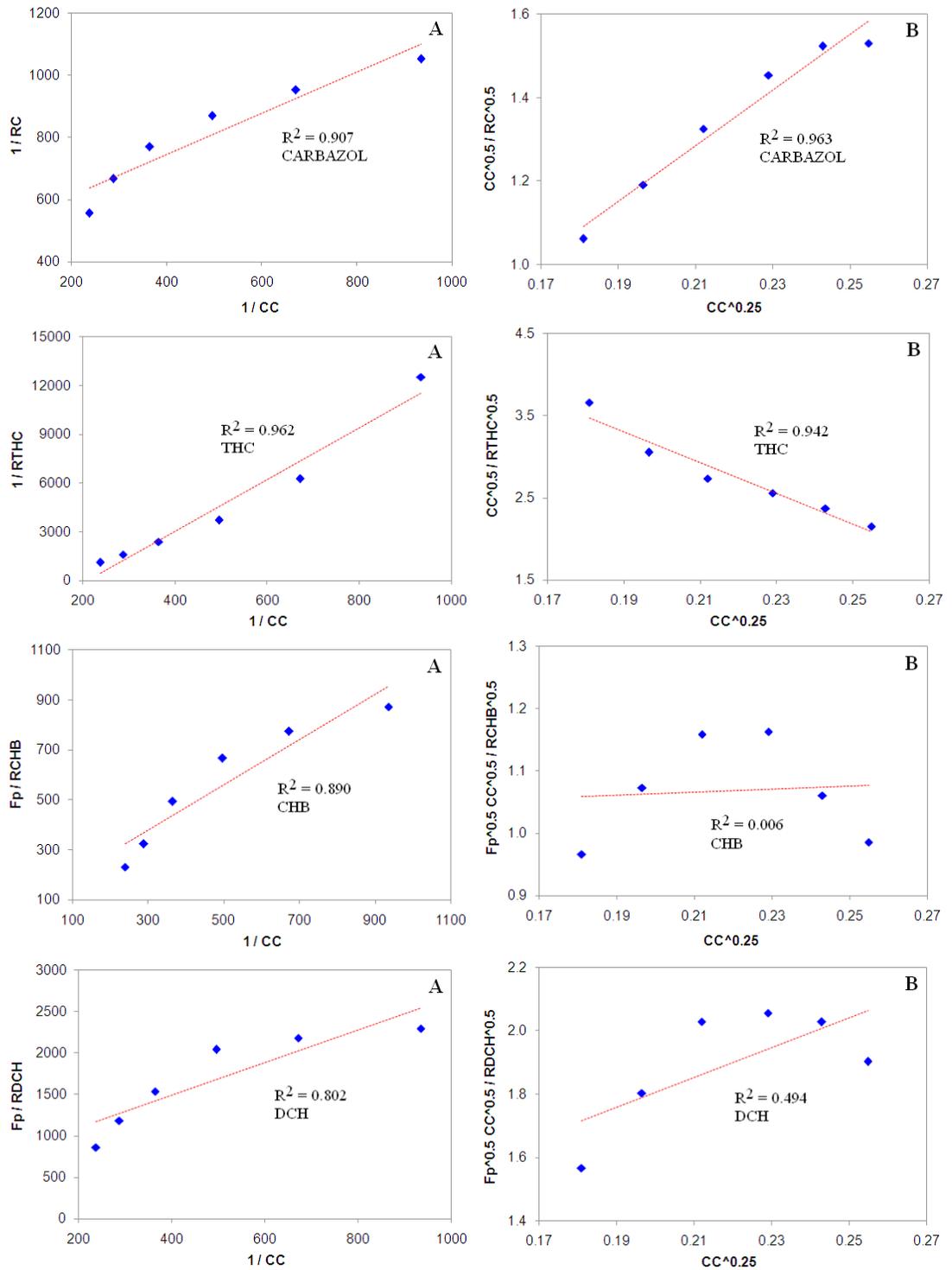
**APENDICE C6**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 10  
(4,6-DMDBT+NAFTALENO+CARBAZOL)



**APENDICE C6**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 10  
(4,6-DMDBT+NAFTALENO+CARBAZOL)



**APENDICE C6**

Análisis para uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, 325°C, NiMo-SAC 10  
(4,6-DMDBT+NAFTALENO+CARBAZOL)