



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*“Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina:
Desarrollo de un método de evaluación catalítica
con gasolina sintética”*

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

PANTOJA MAYORGA LIDIA ELISA

MÉXICO, D.F

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Profesor: DR. JORGE FERNANDO RAMIREZ SOLIS

VOCAL: Profesor: DR. LUIS CEDEÑO CAERO

SECRETARIO: Profesor: DR. ROGELIO CUEVAS GARCIA

1er. SUPLENTE: Profesor: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

2° SUPLENTE: Profesor: DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALON

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNICAT. LABORATORIO 225. CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA.
CIUDAD UNIVERSITARIA. UNAM**

ASESOR DEL TEMA: DR. ROGELIO CUEVAS GARCIA

SUSTENTANTE: PANTOJA MAYORGA LIDIA ELISA

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A mi madre que ha sido la mayor motivación para llegar a ser lo que soy, gracias por siempre apoyarme y quererme como tú lo haces, te amo mamá.

A mi padre, que su memoria y recuerdo han hecho que yo me esfuerce día con día, solo espero que donde quiera que este se sienta orgulloso de su hija.

A mis hermanos, Ángel y Juan, que han estado acompañándome en este camino, gracias por las regañadas, consejos y alegrías, los quiero muchísimo.

A mi novio, Vakero, gracias bb por escucharme en todo momento aconsejándome y alentándome para ser una mejor persona y lo que más te agradezco es amarme muchísimo, tú paciencia y aguantarme en todo momento. Mi vida sería diferente si no te hubiera conocido. Te amo cosa fea.

A mi chikita bb, Dany, gracias mami por estar a mi lado y ser mi amiga incondicional, aunque tú sabes que para mi significas más, gracias por vivir intensamente conmigo, en las buenas y en las malas, te lo quiero así bien masivo.

A mis amigos: Claus, Arlene, Axel, Rodolfo, Josafat, Kikin, Chiva y muchas más personitas con los que he compartido momentos increíbles e inolvidables, dándome ánimos cuando lo necesitaba, alegrándome cuando estaba triste, dejando experiencias únicas, risas y lágrimas. Mejores personas no me pude haber encontrado en esta vida.

A los chicos del UNICAT, en especial a Gris, Geovanni y David por hacer amena mi estancia en el laboratorio.

A mi asesor el Dr. Rogelio Cuevas García, por ofrecerme la oportunidad, los consejos y ayuda para realizar este trabajo.

ÍNDICE

Resumen.....	5
Capítulo 1. Introducción	6
Objetivo General	10
Objetivos Particulares.....	10
Capítulo 2. Antecedentes.....	11
2.1 Hidrotratamiento	11
2.2 Gasolina en el proceso de refinación (HDS e HYD)	13
2.4 Catalizadores comúnmente usados en el HDT (HDS y HYD)	18
2.5 Catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	20
2.5.1 Soporte catalítico	21
2.5.2 Fase activa	22
2.6 Experimentos realizados con modelos de gasolina sintética	25
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	32
3.1 Preparación del catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	32
3.2 Activación del catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	33
3.3 Preparación de la gasolina sintética	33
3.4 Preparación de la reacción de HDS.....	34
3.6 Descripción de la técnica para el desarrollo del método	36
cromatográfico	36
Capítulo 4. Resultados y Análisis de resultados.....	40
4.1 Método de evaluación catalítica para la gasolina sintética	40
4.2 Mezclas modelo de gasolina	42
4.3 Selección del disolvente.....	42
4.4 Hidrodesulfuración del Tiofeno.....	44
4.4.1 Espectrometría de masas	45

4.4.2 Estudio cinético	46
4.5 Hidrogenación 1-octeno	50
4.5.1 Espectrometría de masas.....	50
4.5.2 Estudio cinético	53
4.6 Hidrodesulfuración del Benzotiofeno.....	64
4.6.1 Espectrometría de masas	64
4.6.2 Estudio cinético	66
4.7 Hidrogenación del Ciclohexeno.....	71
4.7.1 Espectrometría de masas	71
4.7.2 Estudio cinético	73
4.8 Identificación de las principales rutas de reacción de los compuestos en presencia del catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ para la mezcla de gasolina sintética completa.....	78
Conclusiones generales.....	80
Referencias bibliográficas	82
Apéndice A.....	84
A1. Cálculos para la preparación del catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	84
A2. Cálculos para las mezclas de gasolina sintética utilizada.....	87
A3. Tratamiento de datos del cromatógrafo.....	90
A4. Orden de reacción.....	90
A5. Coeficientes cinéticos para los isómeros del 1-octeno.....	92
A6. Ecuación de Arrhenius.....	94

Resumen

El presente trabajo consiste en la búsqueda de un método cromatográfico que permita evaluar la actividad en diferentes modelos de gasolina sintética, éstos consistieron en la mezcla de compuestos de azufre y olefinas, los modelos utilizados fueron los siguientes: tiofeno, tiofeno + 1-octeno, tiofeno + 1-octeno + benzotiofeno (BT) y tiofeno + 1-octeno + BT + ciclohexeno, para todos el disolvente fue el n-heptano y las reacciones se realizaron bajo la acción del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en un reactor intermitente a condiciones de temperatura y presión similares al HDT específicamente de la HDS.

Se incluye el desarrollo de la metodología adecuada para el método cromatográfico, su configuración, la identificación de los productos mediante los tiempos de retención detectados y las concentraciones de cada uno de ellos. Las conversiones y coeficientes cinéticos se obtuvieron con el tratamiento adecuado de datos. Con estos resultados se dedujeron las principales rutas de reacción y los esquemas de reacción de los cuatro modelos de gasolina sintética, encontrando que la reactividad depende de la estructura de cada compuesto. En los compuestos de azufre con anillo aromático, en ellos la aromaticidad juega un papel importante generando dos rutas de reacción: la desulfuración directa y la HYD, esta última afecta el número de octano de la gasolina. En cuanto a la actividad de la HYD de las olefinas la característica principal es la localización de su doble enlace, una baja reactividad de las olefinas puede llevar a un comportamiento inhibitorio para la reacción de HDS, según a las condiciones de operación a las que se trabaje. Las isomerizaciones identificadas de las olefinas favorecen el octanaje aún en presencia de la remoción parcial de azufre.

El objetivo de lo anterior es poder simular adecuadamente el comportamiento de una corriente real de Nafta proveniente de FCC y contribuir en la mejora de los catalizadores de HDT para la etapa de HDS reducir al mínimo la HYD en las olefinas para mantener un adecuado número de octano en el producto final, gasolina mejorando así su calidad y cumpliendo con los estándares que marca la normatividad y consecutivamente disminuir la contaminación atmosférica.

Capítulo 1. Introducción

Entre los productos que se obtienen de la destilación del petróleo crudo, tal vez el más importante desde el punto de vista económico es la gasolina debido a que es el combustible para transporte que más ampliamente es usado en nuestro país; sin embargo, su elaboración no es fácil ya que para entregar el producto a los consumidores, es necesario el empleo de diversos y complicados procesos y tecnologías, con el fin de tener una mejor calidad en el producto para no agravar la contaminación atmosférica, siendo un problema ambiental que afecta a las ciudades con alta densidad de población.

La presencia de azufre en la gasolina causa en gran medida emisiones de gases como los SO_x debido a la combustión en los motores de los vehículos. De manera adicional, dado que el convertidor catalítico es envenenado por el SO_x, resulta que, posteriormente el convertidor no puede eliminar los NO_x¹. En la gasolina, la mayor parte de azufre (60-95%) se encuentra en la nafta que proviene del proceso FCC ("Fluid Catalitic Cracking").

Hablando del producto gasolina, durante la combustión en el motor, se forman SO₃ y el SO₂, y en la atmósfera, estos interaccionan con el agua contenida en las nubes y forman la lluvia ácida, además de contribuir al smog del ambiente, ocasionando daños en la vegetación, en los metales, la calidad del agua, puede causar trastornos pulmonares permanentes, problemas respiratorios y daños en la visibilidad. De forma general se puede observar el ciclo del azufre en el medio en la figura 1.1. Además se requiere eliminar o reducir la concentración de azufre en la gasolina para no provocar una disminución en la capacidad del convertidor catalítico y así elimine los contaminantes principales en un mayor porcentaje.

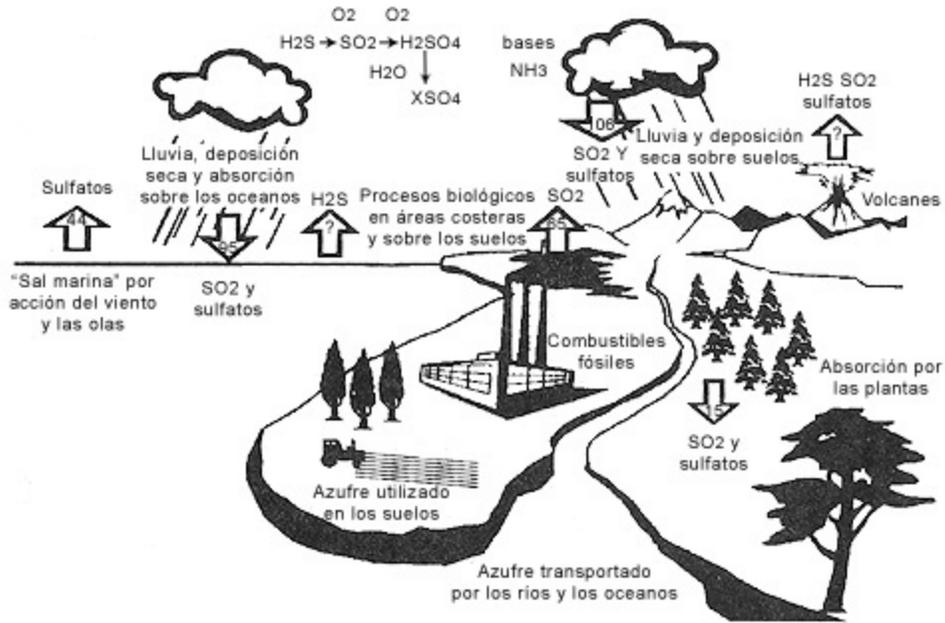


Figura 1.1. El ciclo del azufre en el medio.

Este problema ambiental ha ocasionado la necesidad de que las especificaciones avocadas a reducir el azufre sean cada vez más drásticas.

Aunque hay otras especificaciones para la gasolina, la más importante es la NOM-086-SEMANART-SENER-SCFI-2005 que fue publicada el 30 de enero de 2006, fue puesta en vigor en octubre de 2006 y la obligación de cumplirla completamente fue planeada para iniciar en enero del 2009; sin embargo, se presentó un retraso en el proyecto, por lo que se espera que en el 2011 su obediencia se cumpla en todo el territorio nacional. Véase figura 1.2.

De acuerdo a esa norma, la cantidad de azufre en la gasolina en México debe ser menor de 30 ppm. Para satisfacer este requerimiento, las refinerías tienen el reto creciente tanto de eliminar compuestos de azufre de la gasolina, esencialmente por hidrodesulfuración (HDS) o la mejorar del combustible con la eliminación de compuestos aromáticos, lo cual se lograría a través de la reacción de hidrogenación (HYD) para producir hidrocarburos saturados.



Figura 1.2. Programación de la NOM-086-SEMANART-SENER-SCFI-2005 para las cantidades de azufre que deben de contener los combustibles, donde ZM = zona metropolitana: Valle de México, Guadalajara y Monterrey, RP= Resto del país y ZF = Zona fronteriza norte².

El proceso de HDS proporciona una solución al problema anteriormente descrito, ya que los productos mantienen estructuras químicas similares a las de los reactivos y se cumple con las expectativas para eliminar azufre con uso de hidrogeno y catalizador. Sin embargo, cuando la HDS ocurre, adicionalmente algunos compuestos se hidrogenan causando que el octanaje disminuya, los aromáticos son los compuestos que llegan a hidrogenar más comúnmente, por eso debe de existir un equilibrio en los niveles de aromáticos en la gasolina por dos cuestiones, porque estos compuestos son cancerígenos y causantes de enfermedades respiratorias y la segunda es porque contribuyen al número de octano. Si se tiene un menor número de octano ocasiona una menor calidad en la gasolina (descenso en el número de octano) y por ello un mayor desgaste en el convertidor catalítico.

Para mejorar la eliminación de compuesto azufrados que se procesan en la HDS, existen varias soluciones que van desde manipulaciones operacionales como modificación de parámetros del reactor, aumento de presión de hidrógeno, división del proceso en varias etapas o diseño de catalizadores más efectivos y selectivos

a las condiciones convencionales de HDS. Para mejorar el catalizador de HDS se puede modificar uno o varios de sus componentes: fase activa, promotor, soporte o aditivo³.

El catalizador más común para HDS son cristales de MoS_2 promovidos con Ni o Co y soportados en alúmina; esta última se modifica opcionalmente, con flúor, fósforo o boro. Otra posibilidad es el uso de WS_2 como fase activa o TiO_2 , óxidos mixtos, carbón y zeolitas como soportes⁴.

Estudiar a nivel industrial lo que sucede en las reacciones de HDS resulta muy complicado, debido a que la mezcla inicial es muy compleja y resulta difícil dar seguimiento a algún compuesto en específico; así mismo la identificación y cuantificación de cada compuesto de la muestra podría saturar los equipos de identificación (como pueden ser espectrómetros de masas, cromatógrafos, etc.) por la gran cantidad de compuestos que la integran nos impediría identificar el compuesto de estudio. Por lo tanto, los resultados no serían confiables. Para facilitar el estudio de las reacciones de HDS, se propuso el análisis de compuestos claves que se encuentran en la corriente principal de la gasolina a condiciones similares de presión y temperatura del proceso de HDS y bajo el efecto de un catalizador; proporcionando datos de la cinética de reacción, identificación de productos, esquemas de reacción, efectos del catalizador, etc. Finalmente los resultados nos dan una idea del comportamiento en las reacciones de HDS.

La contribución de este documento se limita al estudio de una mezcla modelo de gasolina sintética, utilizando cuatro compuestos a la vez, representativos todos ellos de compuestos de azufre y olefinas, en presencia del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comúnmente usado en la HDS. Se estudiara la cinética, punto de interés que permitirá encontrar una solución para la mejora del proceso de HDS. Así los procedimientos y resultados implementados se podrán aplicar posteriormente para su uso en el estudio de otros catalizadores u otras condiciones de operación.

Objetivo General

Desarrollar un método cromatográfico que identifique los principales productos de reacción de una mezcla de gasolina sintética propuesta, para describir y dar seguimiento al comportamiento de HDS e HYD en presencia del catalizador CoMo/Al₂O₃.

Objetivos Particulares

- Proponer una mezcla modelo de gasolina sintética compuesta por más de dos componentes claves y representativas de la gasolina proveniente del proceso de FCC.
- Obtener mediante el método cromatográfico datos de relevancia que nos indiquen las rutas de reacción más importantes y los productos predominantes para cada experimento a realizar.
- Plantear esquemas particulares de los compuestos estudiados y por último un esquema de reacción general para la propuesta final de gasolina sintética.

El HDT implica cambios pequeños en la estructura molecular de los hidrocarburos; pero, en ocasiones ocurre simultáneamente la descomposición de los productos obtenidos.

Actualmente, un problema agregado es la necesidad de procesar crudos pesados. Es conocido que el crudo que se extrae en el país contiene altas concentraciones de azufre, Ni y V en compuestos heteroatómicos metálicos y compuestos nitrogenados. Como un ejemplo, en la tabla 2.1 se presentan algunas propiedades del crudo maya. Para refinar este tipo de crudos se requieren condiciones de procesamiento más severas.

Tabla 2.1. Componentes del crudo maya⁶.

Componentes	Crudo Maya
Azufre (wt.%)	3.44
Nitrógeno (wppm)	3700
Residuos de carbono (wt.%)	10.5
Asfaltenos en nC ₇ (wt.%)	12.4

Adicionalmente, los compuestos derivados del azufre como el H₂S y otros elementos como Ni, V, Fe, son corrosivos y/o venenos para algunos de los catalizadores utilizados en los procesos posteriores como la reformación, craqueo e hidro craqueo; causando no solo la disminución en la producción, o la pérdida del catalizador, si no también disminuyendo la calidad de los productos.

Por lo tanto, además de las mejoras en los combustibles, en la refinería la eliminación de estas impurezas es necesaria para⁷:

- a) La protección de los catalizadores en las últimas etapas del proceso de refinación.
- b) La reducción de las emisiones de NO_x y SO₂ que surgen de la combustión de las moléculas orgánicas.
- c) La mejora de las propiedades de los productos finales expedidos desde el refinado.

Es por eso que se emplean diferentes tecnologías y procesos de HDT, para cumplir con el reto de obtener combustibles libres de elementos nocivos para el ambiente u otras etapas consecuentes.

El presente trabajo trata sobre la gasolina, siendo el producto de mayor demanda en el país: en la tabla 2.2 se presenta la producción en México en la década comprendida entre 96 y 06; a continuación describiremos detalladamente cómo se compone esta corriente.

Tabla 2.2. Producción de gasolina por tipo, 1996-2006 (miles de barriles diarios)

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	tmca
Total	415.9	387.7	411.3	405.3	392.6	389.8	398.1	444.9	466	439.5	442.4	0.6
Base ¹	22.3	12.4	48.4	45.9	27.9	22.4	25.9	10.5	3.9	4.8	7.5	-10.4
Nova	177.1	90.4	4.1	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	N.A.
Otras ²	1.4	1.3	1.2	1.0	0.8	0.88	0.5	0.3	0.2	0.8	0.6	-7.6
Pemex Magna	214.7	282.5	347.9	346.6	346	349.4	349.9	396.5	418	395.7	399.3	6.4
Pemex Premium	0.43	1.1	9.7	11.2	17.9	17.3	21.8	37.6	43.8	38.2	35.0	55.3

¹Comprende gasolinas de líquidos más transferencia de Cangrejera

² Incluye gasolvente, gas nafta y gasolina incolora, no incluye gasavión ⁸.

2.2 Gasolina en el proceso de refinación (HDS e HYD)

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos alifáticos derivados del petróleo. Las moléculas de la gasolina normalmente tienen entre 7 y 11 átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno. Regresando a la figura 2.1 es evidente que la gasolina se compone de diferentes corrientes; las principales se muestran a detalle en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Corrientes que componen a la gasolina ⁹.

Corriente	Obtención	Composición	ppm de S	# de octano (MON/RON)
Gasolina o nafta de FCC	Gasoil pesado de vacío	40% aromáticos y 20% olefinas	1000	80/93
Nafta ligera isomerizada	nafta ligera de destilación	libre de azufre, benceno, aromáticos y olefinas		87/89
Gasolina de pirólisis desbencenizada	subproductos del etileno	50% aromáticos (tolueno y xilenos) y 50% olefinas (isobutenos, hexenos)	200	85/105
Alquilato	isobutanos y butenos	libre de azufre, benceno, aromáticos y olefinas		94/95
TAME, MTBE y ETBE	metanol y etanol + isobutenos	Oxígeno en su molécula		

Además, existen otros componentes que se usan en la formulación de una gasolina comercial como son butano, butenos, alquilato y etanol.

Una de las características importantes de la gasolina es el número de octano que se define como una medida de calidad y capacidad antidetonante de los combustibles para evitar las explosiones en las máquinas de combustión interna, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

Para determinar la calidad antidetonante de una gasolina, se efectúan corridas de prueba en un motor, de donde se obtienen dos parámetros diferentes:

- Número de Octano de Investigación (RON o R) y que se determina efectuando una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 51.7°C.
- Número de Octano del Motor (MON o M) y se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire de 149°C.

Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial, como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON), de la siguiente forma:

$$\text{Número de octano comercial} = \frac{RON + MON}{2}$$

Tabla 2.4. Número de octano de algunos compuestos petroquímicos contenidos en las gasolinas^{10,11}.

Hidrocarburo	RON
isobutano	102.1
butano	93.6
isopentano	92.6
pentano	61.7
1-penteno	84.0
ciclohexeno	83.9
ciclohexano	83.0
1-hepteno	60.0
heptano	0.0
n-octano	-10.0
1-octeno	29.0
3-octeno	73.0
isooctano	100.0
Aromáticos C ₈	106.5
Aromáticos C ₉	109.7
Aromáticos C ₁₀	108.0
MTBE	118.3

En el caso de la gasolina, uno de los contribuyentes al número de octano final son las olefinas. Desafortunadamente, la función hidrogenante de los catalizadores de HDS es capaz de reducir el contenido de olefinas y, consecuente, el número de octano. Un ejemplo de este problema se observa en la tabla 2.4. Fijémonos un componente con el mismo número de carbonos, por ejemplo C₅: el 1-penteno presenta un número de octano mayor al pentano; es decir que cuando el 1-penteno se hidrogena su número de octano disminuye. En el caso de la

isomerización esta mejora el número de octano. Por ejemplo, compárese el pentano con el isopentano o en el caso de butano e isobutano.

La demanda de la gasolina se incrementa a través del tiempo y las refinerías deben de satisfacer esta necesidad. A nivel mundial, se han desarrollado varias tecnologías relacionadas entre sí para elevar el octanaje de las gasolinas, destacando el reformado catalítico y la isomerización que permiten obtener gasolinas con elevados números de octano limpios, es decir, sin aditivos.

Regresando al problema del azufre, se puede observar en la tabla 2.3 que la principal corriente en cuanto a la composición del pool de gasolina es la nafta proveniente del proceso FCC. Los principales componentes de azufre en la nafta de FCC son: tioles, sulfuros, tiofeno y alquilotiofenos (C3- y C4-tiofeno), tetrahidrotiofeno, tiofenoles y benzotiofeno. Recientes publicaciones confirman que el tiofeno y sus derivados representan una gran fracción del total de azufre contenido en el FCC de la gasolina⁷. Una fracción de los derivados del tiofeno se muestra en análisis cromatográfico encontrado en la figura 2.2.

Dada la importancia de realizar una desulfurización profunda a la gasolina, analizaremos ahora como sucede esta hidrosulfuración. En la figura 2.3 se presenta un mecanismo propuesto para la hidrosulfuración del tiofeno¹². Como se menciono, derivados del tiofeno son las moléculas típicas encontradas en la corriente de FCC de la gasolina. En el mecanismo se encuentran dos rutas principales de reacción.

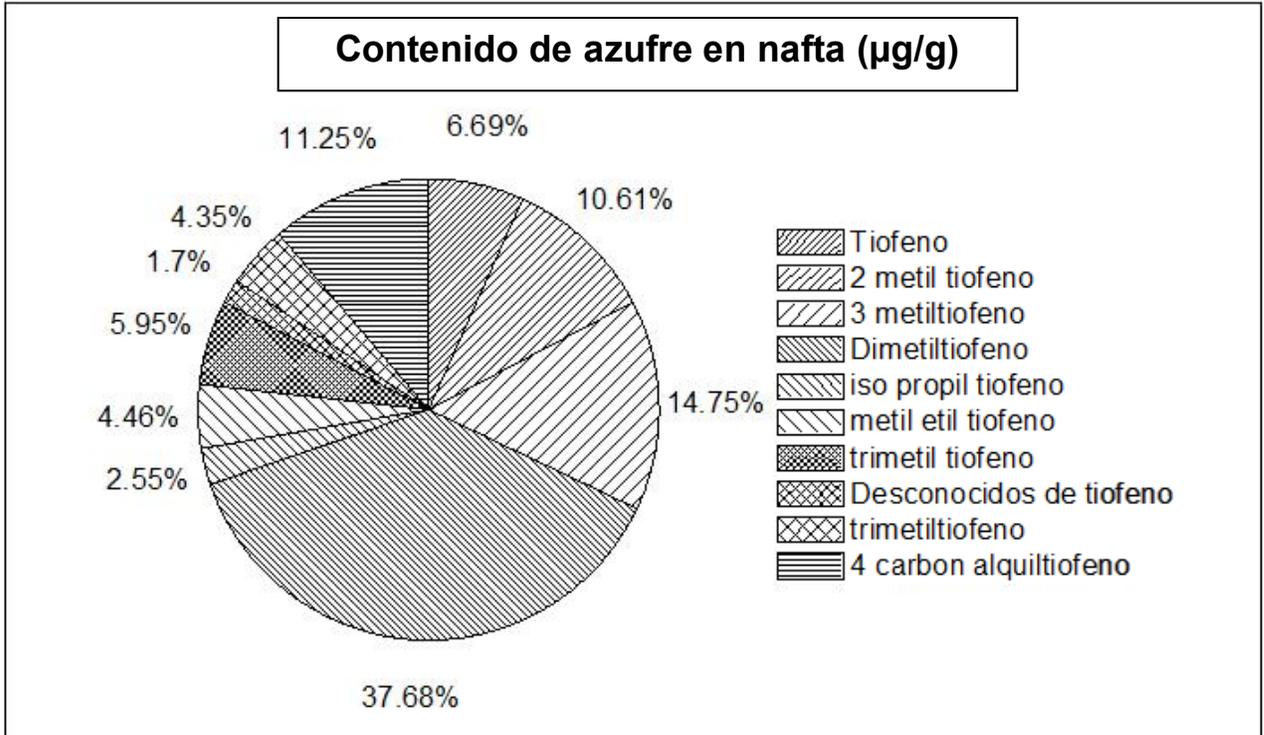


Figura 2.2. Análisis cromatográfico de los derivados del tiofeno en la nafta de FCC⁷.

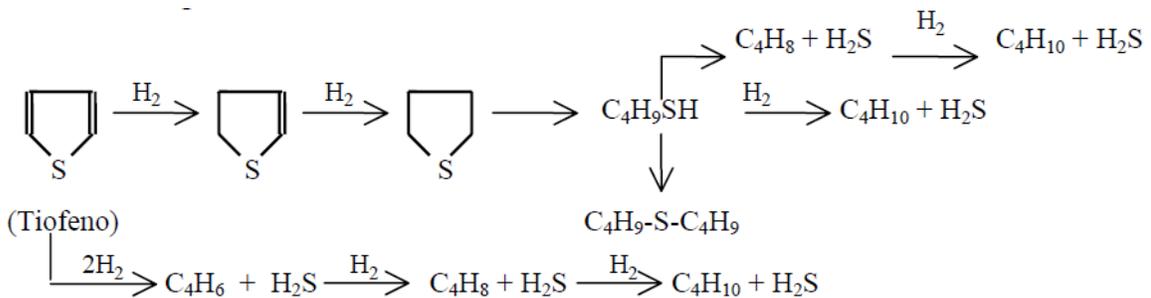


Figura 2.3. Reacción de hidrodesulfuración del tiofeno¹³.

La importancia de las rutas que se presentan en el esquema 2.3 dependen de la selectividad del catalizador que se utiliza en la HDS, qué se estudiará más ampliamente en el capítulo siguiente. La ruta inferior corresponde a una reacción donde se elimina el azufre como primer paso y la llamaremos desulfuración

directa. Los productos obtenidos son butenos, butanos y H_2S . Por otra parte, el H_2S (producto de la reacción de HDS) puede fácilmente reaccionar con una olefina para crear compuestos que contienen azufre, como tioles (RSH).

La ruta superior muestra una hidrogenación del anillo del tiofeno, restándole aromaticidad al compuesto, esto facilita la descomposición de la molécula de azufre; entonces ocurre el rompimiento del enlace C-S, esta ruta es la de hidrogenación. La presencia de esta reacción muestra que los catalizadores sulfurados presentan propiedades hidrogenantes. Como productos de esta ruta se obtienen butenos y butanos.

Es por eso que la actividad de HYD debe inhibirse y al mismo tiempo la actividad de HDS debe ser lo mejor posible. Para que en el caso de la gasolina se conserve un número de octano (octanaje) adecuado y se disminuya el contenido de azufre hasta cumplir con la norma anteriormente mencionada (NOM-086-SEMANART-SENER-SCFI-2005). A continuación se describirán los catalizadores de hidrotratamiento.

2.4 Catalizadores comúnmente usados en el HDT (HDS y HYD)

Todos los catalizadores industriales de hidrotratamiento contienen al menos dos elementos de los grupos VI y VIII de la tabla periódica. Están formados por un metal base, que puede ser molibdeno o tungsteno, compuesta por una fase sulfuro más un metal promotor como el cobalto y el níquel, sobre un soporte de gran área superficial, generalmente gamma alúmina ($\gamma-Al_2O_3$), esta última se utiliza como soporte debido a sus propiedades mecánicas, además de tener un bajo costo y tener la capacidad de proporcionar una alta dispersión de la fase activa del metal.

Los metales adecuados se depositan en el soporte utilizando soluciones acuosas que posteriormente se convertirán en óxidos de dicho metal. Esto se logra por medio de una calcinación.

Para obtener la fase activa (sulfuros de Mo (o W) promovidos con Co (o Ni)), finalmente, se sulfura en una atmósfera reductora, sobre estos catalizadores se han realizado numerosos estudios que van desde la etapa de impregnación, los precursores en estado oxidado, la fase activa sulfurada, la estructura del sitio activo y el efecto promotor ejercido por el Co (o Ni) sobre el Mo (o W). Con dichos estudios se ha identificado la utilidad del catalizador al tratar cortes con características diferentes y adicionalmente que los catalizadores industriales Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W difieren en sus selectividades. Algunas de esas características se presentan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Comparación de la actividad de diferentes catalizadores en determinado proceso¹⁴.

Proceso	Actividad del catalizador
Hidrodesulfuración	Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W
Hidrogenación	Ni-Mo = Ni-W > Co-Mo
Hidroximetilación	Ni-Mo > Co-Mo > Ni-W
Hidrogenación de olefinas y aromáticos	Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo

En cuanto a selectividades de estos catalizadores se pueden distinguir dos tipos¹⁵:

- a) Selectividad hacia la formación de intermediarios (formación de butenos en HDS del tiofeno, dihidrobenzotiofeno en HDS del Benzotiofeno, piperidina en HDN de la piridina), en esquemas de reacciones complejas. Existe relación entre la facilidad de introducir hidrogeno a la molécula y la formación de los intermediarios.
- b) Selectividad en reacciones paralelas (HDS del dibenzotiofeno y HDA del naftaleno, HDS del tiofeno y HDN de la piridina). Esto se refiere a todas las reacciones que pueden presentarse durante procesos de HDT.

En general, los catalizadores de HDT presentan dos tipos de funcionalidades que son necesarias para llevar a cabo las reacciones de hidrodesulfuración. La hidrogenólisis, encargada del rompimiento de enlaces C-S, y al mismo tiempo una actividad hidrogenación. En nuestro caso se requiere una actividad de HDS alta y una actividad de HYD baja. Como puede verse en la tabla 2.5 la actividad de cualquier catalizador que tenga como promotor Ni presenta una alta función hidrogenante es por eso que este catalizador fue descartado; así **el catalizador de elección en nuestro proceso es el CoMo** por tener una mayor actividad en las reacciones de HDS.

La relación metal promotor (Ni o Co) a metal base (Mo o W) depende de lograr la actividad máxima (el conocido como efecto sinérgico)¹⁶. Después de numerosas investigaciones se ha determinado y el consenso actual es que su valor es constante y se observa que es:

$$\frac{Co(Ni)}{[Co(Ni) + Mo(W)]} \approx 0.3$$

Importantes progresos se han realizado sobre la preparación y la caracterización de los catalizadores de sulfuros. Sin embargo, el origen de la sinergia catalítica entre los dos elementos principales de la fase activa es el principal problema para los científicos. A pesar de la intensa labor dedicada al tema de interés industrial de mejores catalizadores, la comprensión de la estructura, la naturaleza de los sitios catalíticos y cómo funcionan todavía no se ha alcanzado del todo.

2.5 Catalizador CoMo/Al₂O₃

Como ya se indicó para el proceso de HDS de la nafta proveniente de gasolina de FCC, el mejor catalizador para ser usado es CoMo/Al₂O₃. Es por eso que en este trabajo abundaremos más sobre la información de este catalizador, además fue el utilizado para realizar los experimentos del presente escrito.

El catalizador CoMo/Al₂O₃ se compone del soporte que es la alúmina (Al₂O₃), después de prepararse este catalizador, comúnmente por el método de impregnación, debe activarse bajo un flujo de H₂S/H₂ a determinada temperatura (sulfuración), esto con el fin de crear una fase promovida para que la reacción sea más favorable.

2.5.1 Soporte catalítico

El soporte utilizado en el catalizador CoMo es la alúmina (Al₂O₃), porque como ya se mencionó el promotor debe depositarse en un soporte de gran área superficial, además de que facilita la preparación del catalizador contando con otras características físicas que permiten mejorar la reacción y por último debido a que es un compuesto económico ayudando a disminuir el costo del proceso.

A continuación se enumeran algunas características de la alúmina como opción para utilizarse como soporte¹⁵:

- 1) Estabilización de los óxidos de los grupos VIB (metales base) y VIII (promotores) en fases altamente dispersas o microcristalinas, sin interacciones que nos lleven a la formación de fases inactivas.
- 2) Estabilización de los sulfuros correspondientes en fases altamente dispersas.
- 3) Alta pureza, o al menos la ausencia de cualquier impureza que tenga una influencia negativa en la fase activa.
- 4) Que no se presenten reacciones indeseables debidas al soporte.
- 5) Estabilidad térmica bajo las condiciones de reacción.
- 6) Resistencia mecánica y facilidad de moldeo para darle la forma de extruidos adecuada.
- 7) Sin efectos adversos en la recuperación de los metales de los catalizadores usados.
- 8) Adecuada estructura de poros y área superficial.

2.5.2 Fase activa

La fase activa de cualquier catalizador es afectada por el soporte que se elija, ya sea para facilitar la dispersión de la fase activa, incrementando la actividad o por otra parte que el soporte pueda mostrar al interaccionar químicamente con la fase activa. También es posible que de un modo estructural, al favorecer la accesibilidad de determinados reactivos o a la salida a determinados productos.

Para el catalizador CoMo/Al₂O₃ la fase activa se forma mediante la sulfuración, el cual es un tratamiento de reducción a alta temperatura en donde el catalizador interactúa en una atmósfera de H₂S/H₂. Se ha encontrado que el método de sulfuración puede afectar fuertemente la distribución del Co entre las formas activas e inactivas.

La teoría CoMoS se basa en el descubrimiento de una señal emitida por espectroscopia Mössbauer que no se identificó con cualquiera de las fases cobalto, conocidas hasta ese momento; por lo que Topsøe lo atribuyó a una fase mixta, en la que el cobalto se encuentra en los bordes de las capas de los cristales de MoS₂ y presentan una coordinación específica, como se muestra en la figura 2.4. Topsøe sugiere que la llamada fase CoMoS presente en los catalizadores de HDS es la fase activa real. Al parecer la fase CoMoS se altera durante la reacción. Esto puede explicar las dificultades de la caracterización, donde se debería de investigar las características físicoquímicas de los catalizadores después de la estabilización de la fase activa en la reacción donde las condiciones pueden ser diversas como una presión alta o una temperatura variable, evitando cualquier transformación o una oxidación si este se pone en contacto con el aire. Otra consideración es que la señal de la fase CoMoS debe ser interpretada con mucho cuidado porque esta misma señal aparece en catalizadores con solo Co⁴.

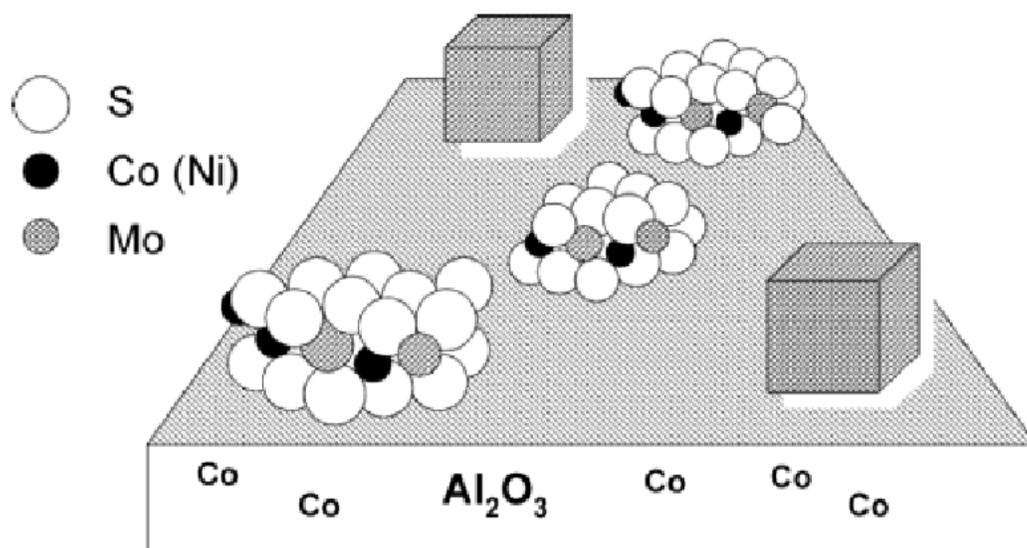


Figura 2.4. Esquema propuesto por Topsøe que muestra la estructura tipo Co-Mo-S, Co sulfurado y sin sulfurar sobre la alúmina¹⁷.

El modelo Co-Mo-S ha sido ampliamente estudiado para entender las propiedades catalíticas en el HDT. Este depende de la interacción del soporte, las estructuras de Co-Mo-S puede presentar dos tipos: I y II cada una participa de distinta manera en la reacción. Actualmente por la STM (por sus siglas en inglés “scanning tunneling microscope” es un instrumento que permite visualizar imágenes de las superficies a nivel atómico), la DFT (“density functional theory” permitiendo estudiar la estructura y los sitios activos promovidos y no promovidos del catalizador) y otros avances, la estructura directa de átomos ha sido proporcionada lo que ha contribuido al conocimiento de las estructuras de MoS_2 y Co-Mo-S¹⁷.

Candia y col.¹⁸ señalan que a medida que se incrementa la temperatura de sulfurización, la naturaleza de la estructura de la fase CoMoS cambia. A temperaturas menores se tiene la fase “CoMoS I”; mientras que a temperaturas altas predomina la fase “CoMo II”. La fase tipo I se encuentra sulfurada incompletamente, con gran dispersión y formando con la alúmina por el anclaje de

Mo-O-Al y cada uno de estos vínculos inducen a una baja actividad de HDS. En contraste la fase tipo II, supuestamente se encuentra sulfurada completamente, apilada e interactúa débilmente con la Al_2O_3 , por las fuerzas de Van der Waals. Este problema de las interacciones entre la fase activa y la alúmina han hecho que surjan numerosas búsquedas en el desarrollo para evaluar otros soportes.

El catalizador de HDS consiste de pequeños cristales de MoS_2 bien dispersados en cobalto soportados en Al_2O_3 . La forma activa de este catalizador es atribuida a los átomos de cobalto localizados en las orillas del MoS_2 .



Figura 2.5. Modelo propuesto por Dujardin y col. ⁴

Para identificar la naturaleza de los sitios activos, los sitios de superficie y los cambios catalíticos, Dujardin⁴ examinó en paralelo la actividad en el HDS del tiofeno en donde se encontró que los sitios promovidos de Co y Mo contribuyen a la actividad catalítica y junto con la cantidad de sitios se calculó el TOF (“turn over frequency”): Se define como el número de moléculas que reaccionan por unidad de tiempo en un sitio activo del catalizador) de sitios de Co promovidos y los no promovidos de Mo para la reacción. Figura 2.5.

Hasta la fecha existen muchas hipótesis acerca de cómo el catalizador se ve afectado por las reacciones de HYD o por la HDS, de los sitios activos, o de la sensibilidad hacia diferentes venenos. La mayoría de los investigadores concuerdan en que existen dos sitios activos: uno para la hidrogenación y otro

para la desulfuración. Sin embargo, Hatanaka y col.^{19,21} sugieren la existencia de tres categorías de sitios activos:

- 1) Para la HDS,
- 2) Para la n-hidrogenación de olefinas y
- 3) Para la isomerización de olefinas y la hidrogenación de sus isómeros.

Cualquiera que sea la naturaleza de los sitios activos la competencia entre hidrogenación de olefinas y compuestos de azufre de desulfuración parece ser difícil de evitar.

Es evidente que la identificación de la fase activa a través de diferentes técnicas fisicoquímicas, la propuesta de un modelo destinado a la correlación de todos los datos experimentales y en algunos casos de predecir algunos comportamientos nuevos e inesperados, y una mejor comprensión de la dinámica de la modificación de la transformación de los catalizadores en funcionamiento son algunas de los principales parámetros para mejorar el catalizador.

2.6 Experimentos realizados con modelos de gasolina sintética

En diversas publicaciones se ha trabajado con algún compuesto que contiene azufre o con olefinas, ya sean ramificadas, terminales o con un doble enlace interno en su estructura con el fin de estudiar lo que sucede en las reacciones de HDS consecuentemente en la HYD también se estudia la competencia de la selectividad de diversos catalizadores en relación al catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ para la mejora del proceso de HDS.

Es lógico pensar que los investigadores usaron en sus experimentos compuestos que se encuentran en mayor proporción en las corrientes para la producción de la gasolina, los más empleado son el tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) o benzotiofeno, compuestos que contienen azufre, para las olefinas son el ciclohexeno, n-octeno, cumeno, 1-hexeno, entre otros, además de usar un disolvente como puede ser

n-heptano, decano, ciclohexano; los catalizadores, las condiciones de presión y temperatura son variadas.

En la figura 2.6 tenemos un análisis de la gasolina de FCC a nivel laboratorio, se realiza para posteriormente tener un programa para la lectura de estos compuestos y finalmente ser de utilidad para futuros experimentos con modelos de gasolina sintética.

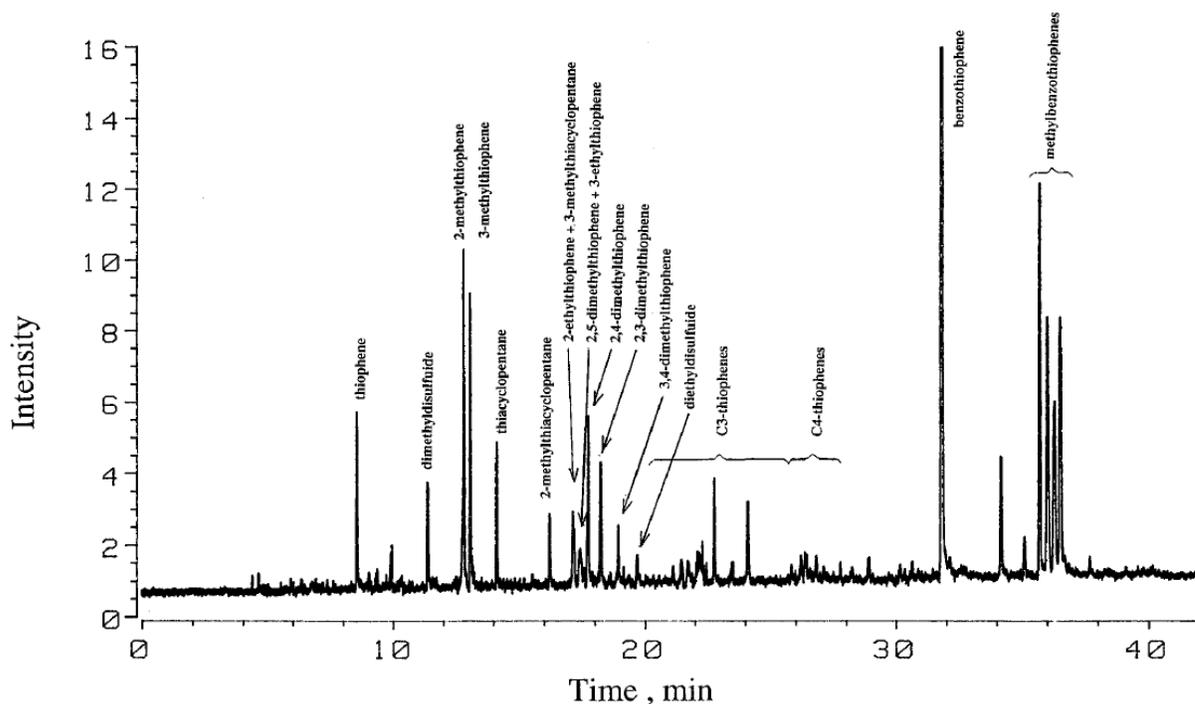


Figura 2.6. Compuestos de azufre identificados en gasolina FCC con GC-AED²⁰.

En los diversos experimentos con olefinas lo que se ha observado es que las características del catalizador influyen totalmente en la HYD, cuando la acidez del catalizador es mayor, entonces la hidrogenación aumenta. También algunas olefinas reaccionan rápidamente ocasionando que los sitios ácidos del catalizador sean ocupados impidiendo que otros reactivos reaccionen de la misma manera.

Los experimentos realizados con gasolina sintética por diversos autores se muestran en la tabla 2.6, tienen características en común, como el uso de disolventes entre 6 y 7 carbonos, olefinas y compuestos con azufre, la mayoría de los artículos publicados sólo lo hacen mezclando una olefina y un compuesto de azufre, usando temperaturas entre 150 y 300 °C, y todos usando como base el catalizador CoMo/Al₂O₃ para la comparación del efecto de otro catalizador con diferente soporte, promotor o dopado con otro metal.

El autor Hatanaka²¹ de la tabla 2.6 es el que ha usado más compuestos mezclados, aunque no menciona un seguimiento en cuanto ir agregando los compuestos uno por uno hasta realizar una mezcla más compleja de gasolina sintética, de esta forma el trabajo estaría más completo y podría verse el efecto progresivo que tiene cada uno de los componentes en la mezcla de gasolina sintética propuesta, ya sea en el catalizador o el avance de la reacción.

Por lo revisado en la bibliografía del tema no se tiene ninguna referencia en donde se haya trabajado con más de tres compuestos a la vez, justificando la realización de este trabajo.

Tabla 2.6. Experimentos realizados con gasolina sintética.

Referencia	Componentes de la gasolina sintética y condiciones de operación	Catalizador	Resultados Generales
21	<p>Tiofeno HDS 1000 ppm de S</p> <p>1-Penteno hidroisomerizado (HYD/ISO) 30% en peso</p> <p>Reactor: fixed-bed</p> <p>Disolvente: n-hexano</p> <p>Condiciones:</p> <p>P= 10 bar y T = 523 K = 250°C</p>	<p>NiS</p> <p>soportado en zeolitas NaY, USY y ZSM-5</p>	<p>Ni/USY (6.6% en peso de Ni) demostró un triple del cociente con respecto al CoMo/Al₂O₃, mayor acidez que la zeolita USY.</p> <p>El soporte NaY y USY (2.7% en peso de Ni) isomerización del enlace doble del penteno. Con el ZSM-5 se observó la isomerización del enlace doble y la isomerización esquelética.</p> <p>Entre más acidez tenga el catalizador este se desactivará en el HDS pero aumenta notablemente la HYD.</p>
22	<p>3-metiltiofeno (3MT) HDS</p> <p>Hexeno HYD</p> <p>Reactor: lecho fijo a alta presión</p> <p>Disolvente: n-heptano</p> <p>Condiciones:</p> <p>T=458 K = 185°C y P=1.15 a 2 MPa</p>	<p>CoMo/Al₂O₃</p>	<p>Adsorción competitiva entre los dos compuestos orgánicos</p> <p>Efecto de H₂S como inhibidor en ambas reacciones.</p> <p>Un modelo cinético basado en la adsorción de ambos compuestos orgánicos en el mismo sitio catalítico.</p> <p>Impacto del complejo H₂S sobre la selectividad de HDS/HYD explicada por una variación de la rapidez determinada por la presión parcial en el sulfuro de hidrógeno en la transformación de 3MT</p>

Tabla 2.6. (Continuación)

<p>23</p>	<p>Cumeno HYD, 5% en peso con y sin sulfuro.</p> <p>Dibenzotiofeno, benzofurano: HDS, a diferentes concentraciones de O₂</p> <p>Disolvente: tetradecano</p> <p>Reactor: de lecho fijo a alta presión</p> <p>Condiciones:</p> <p>1) 723 K por 2 h a Patm. 2) Se enfrió a 523K despresurizando a 5.1 MPa.</p>	<p>β-Mo₂C</p> <p>Mo₂C, MoS₂/Al₂O₃, y Pt/γ- Al₂O₃</p> <p>Mo₂C</p>	<p>HYD del cumeno a isopropilbenceno</p> <p>Desactivación mínima de Mo₂C en un máximo de 30 ppm de azufre, 2000 ppm de oxígeno y 5% en peso de cumeno para más de 80 h. La reactividad del β-Mo₂C indica que hay dos tipos de sitios en la superficie cuando la HDS es simultánea, HYD y HDO se están produciendo.</p> <p>El primer tipo de sitio es un carburo de molibdeno sitio que está activo en HYD y HDO.</p> <p>El segundo sitio es un carbosulfuro de molibdeno sitio que es activo para HYD, HDS y HDO.</p>
<p>24</p>	<p>HYD de 2,3-dimetilbut-2-eno (2,3DMB2N) 20% en peso</p> <p>Disolvente: n-heptano</p> <p>Reactor: lecho fijo</p> <p>Condiciones:</p> <p>P=2 MPa y T= 523K (250°C)</p> <p>Presiones parciales de H₂S a 0, 200, 500 y 1000 ppm de azufre en peso en la alimentación.</p>	<p>MoS₂ promovido o no promovido con Mo o Ni</p> <p>NiMo, CoMo</p>	<p>Catalizador de NiMo muestra más actividad para la hidrogenación del 2,3 DMB2N, sin embargo el NiMo es más sensible al efecto de la presión parcial del H₂S, siendo el CoMo más selectivo en esta reacción.</p>

Tabla 2.6. (Continuación)

<p>25</p>	<p>3-metilfeno: HDS, 10% en peso de 2,3-dimetilbut-2-eno, 1-hexeno: HYD Disolvente: n-heptano. El catalizador fue introducido en un flujo de argón Condiciones: P=2.5 MPa y T=473 K =200°C</p>	<p>CoMo/Al₂O₃ Tratado con SOMC 0.5% Sn 1.6% Sn 2.4% Sn</p>	<p>La HYD del 3-metilfeno mostro un aparente primer orden con y sin dopaje de Sn del catalizador. La HYD del 2,3-dimetil-2-buteno fue una reacción consecutiva de la participación intermedia a 2,3-dimetil-1-buteno. El catalizador dopado con Sn inhibió significativamente la HDS y la HYD de olefinas esto pudo deberse a que disminuye el número de vacante de azufre en las fases sulfuro y una disminución de la HYD por la desaparición del la interacción del los grupos hidroxilos del soporte. Proponiendo que los sitios activos de la HDS tiene poco impacto en la HYD o isomerización de las olefinas y los sitios interfaciales desempeñan un papel importante en la HYD, tal vez por controlar el transporte de la olefinas del soporte al sitio activo.</p>
<p>26</p>	<p>Dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno Disolvente: Ciclohexano Condiciones: T= 330°C y P= 4MPa</p>	<p>Zeolita como soporte HY dealuminato Mo/Z CoMo/Z CoMo/Al₂O₃</p>	<p>Con CoMo/Al₂O₃ conversión de DBT a : difenil (DDS), tetrahidrodibenzotiofeno (HYD), y del 4,6 DMDBT a: 3,3-dimetilbifenil y 4,6 dimetiltetrahidrodibenzotiofeno Con la zeolita el DBT convirtió a metil, dimetil y trimetildibenzotiofeno y el 4,6 DMDBT a: tri-, tetra-, penta- y hexa- metildibenzotiofeno 90% de la conversión con CoMo/Z (desactivación rápida en las dos primeras horas) para CoMo/Al₂O₃ 29.4%de la conversión.</p>

Tabla 2.6. (Continuación)

<p>20</p>	<p>Con CCG (catalytic cracked gasolina) que contiene 11 alquiltiofenos, 2 alquilbenzotiofenos, 3 alquiltiaciclopentanos y 2 disulfuros.</p> <p>Esa mezcla se sometió a distintos tratamientos:</p> <p>CCG-A: producido de una atmosfera residual de azufre.</p> <p>CCG-B: producida de una desulfuración al vacio de gas oil.</p> <p>Y con otra mezcla de tiofeno, 2 y 3 metiltiofeno, 2,4.dimetiltiofeno, 2-etiltiofeno y BT</p> <p>Disolvente: n-heptano/n-octano, 1-octeno/tolueno, diisobutileno/1-octeno</p> <p>Reactor: fixed-bed flow</p> <p>Condiciones:</p> <p>T= 210°C y P= 1.6 MPa</p>	<p>CoMo/γ-Al₂O₃</p>	<p>La cantidad de azufre decreció de 229 a 127 ppm, produciéndose 22 pmm de tioles. Las reacciones de HDS disminuyen con el incremento de grupos alquilos. La reactividad de los componentes de azufre en la mezcla CCG es baja con respecto a reacciones individuales con compuestos puros de azufre, ambas incluían olefinas. Mostrando dos tipos de adsorción de las olefinas, una débil y otra fuerte.</p> <p>Orden de reactividad: BT > tiofeno > 3-metiltiofeno > 2-metiltiofeno > 2-etiltiofeno > 2,5-dimetiltiofeno.</p> <p>Cuando la mezcla contiene una olefina la reacción de HDS se ve afectada en la inhibición de la conversión. Dando lugar al efecto inhibitor de las olefinas que es casi reversible. Sugiere que las olefinas tienen dos tipos de efecto inhibitor. Uno es reversibles que podría deberse al equilibrio en la adsorción y otro irreversible que se debe a los componentes oligoméricos que son fácilmente desorbidos a altas temperaturas.</p> <p>Para CCG se observo que a bajas temperaturas la HYD de las olefinas se inhibe, sugiriendo que la mejora de la selectividad del catalizador en HDS y usado a temperaturas bajas pueda mantener el valor alto de octanaje.</p>
-----------	---	---	---

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1 Preparación del catalizador CoMo/Al₂O₃

El catalizador se preparó al 10% en peso de Mo sobre γ -alúmina Girlder T-126. A partir de la solución acuosa de la sal impregnante siendo (HMA) Heptamolibdato de Amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O] (cálculos al apéndice 1).

Al impregnar la alúmina esta se deja madurar por 2 horas, posteriormente se coloca en una estufa Binder modelo IP 20 por 2 horas, para secarlo a una temperatura de 100°C, por último se coloca en la mufla para hacer una calcinación intermedia por 4 horas a una temperatura de 400°C.

Después se realiza una segunda impregnación con la sal Nitrato de Cobalto [Co(NO₃)₂•6H₂O] utilizando la relación molar:

—————

Posteriormente se deja madurar por 2 horas, se seca en el horno 2 horas a una temperatura de 100°C y después se deja en la mufla 4 horas a 400°C para una calcinación final.

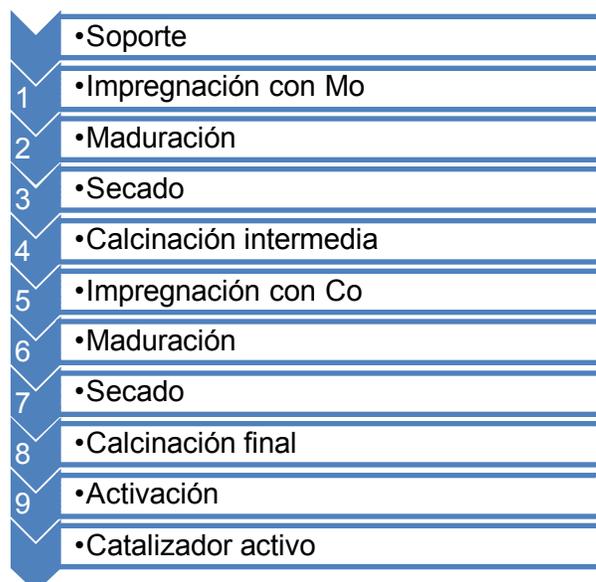


Figura 3.1. Procedimiento general para la preparación del catalizador.

3.2 Activación del catalizador CoMo/Al₂O₃

El proceso de activación para este catalizador fue el siguiente:

1. Calentamiento: el catalizador CoMo/Al₂O₃ fue puesto sobre un flujo de H₂S/H₂ (20% V/V PRAXAIR grado certificado 10 ml/min) mientras se calentaba hasta los 400°C (673 K), la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.
2. La sulfuración fue por un periodo de cuatro horas; en la misma corriente de H₂S/H₂.
3. Enfriamiento con H₂S/H₂ hasta la temperatura ambiente.

Después, el catalizador activado (0.15 g) se trasvasaba al reactor que contenía 50 mL de la gasolina sintética. Evitando en lo posible el contacto con la atmósfera. Ya en el reactor se almacenaba en una atmosfera de hidrogeno a la temperatura ambiente. La presión de carga a esta temperatura variaba desde 100 a 200 psia dependiendo de la temperatura a la que se realizaba la reacción.

3.3 Preparación de la gasolina sintética

El trabajo se realizó por etapas. El disolvente utilizado durante el desarrollo del proyecto fue siempre el n-heptano se prepararon las siguientes mezclas: 0.25% en peso de tiofeno, 0.25% de tiofeno + 0.25% de benzotiofeno, 0.25% de tiofeno + 0.25% de benzotiofeno + 0.25% de 1-octeno y la mezcla final se componía de n-heptano, más 0.25% en peso de tiofeno y 0.25% de benzotiofeno como moléculas representativas del azufre, además de 0.25% 1-octeno y 0.25 % ciclohexeno que representaban las olefinas.

Los datos característicos de cada uno de los reactivos utilizados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2.7. Propiedades físicas de los reactivos utilizados en la experimentación.

Componente	PM	ρ (g/cm ³)	P _{eb} (°C)	Pureza
C ₇ H ₁₆	100.2	0.683	98	96%
C ₄ H ₄ S	84.14	1.063	121-122	98% y contiene ~ 0.2% benceno
C ₈ H ₁₆	112.22	0.715	21	0.01% de BHT
C ₈ H ₆ S	134.2	1.15	222	98+%
C ₆ H ₁₀	82.15	1.446	83	99%

Los cálculos realizados se encuentran en el apéndice A2.

3.4 Preparación de la reacción de HDS

Las reacciones se realizaron a cuatro temperaturas diferentes: 220, 240, 260 y 280°C. Se llevo a cabo en condiciones isotérmicas a una presión de 500 psia.

El procedimiento utilizado en la reacción fue el siguiente:

1. En el reactor seco y limpio se colocaron 50 mL de la gasolina sintética (0.25% en peso de C₄H₄S, 0.25% en peso de C₈H₆S, 0.25% en peso de C₆H₈ y 0.25% en peso de C₈H₁₀), se burbujeaba por unos segundos con H₂, con el fin de remover el oxígeno que se encontraba disuelto en la mezcla y dentro del reactor.
2. Se agregaba el catalizador a la mezcla y se procedía a cerrarlo.
3. Se purga de nuevo el reactor.
4. Después se le agregaba al reactor más hidrógeno a determinada presión (100-200 psig), así se almacenaba hasta el otro día que se realizaba la reacción.
5. Se continuaba con un calentamiento hasta una temperatura específica y 500 psia.
6. Cada hora se tomaba una muestra. La reacción se llevo a cabo durante 7 horas.

3.5 Método Cromatográfico

La cromatografía es una técnica analítica poderosa utilizada para detectar, cuantificar y separar distintos compuestos químicos en función de sus propiedades fisicoquímicas. Esta técnica es usual en la medición del consumo de reactivos bajo la acción del catalizador que se pretende estudiar; así mismo la selectividad, constantes de velocidad, conversión y otros fenómenos cinéticos que puedan ocurrir en la reacción pueden examinarse conforme el catalizador actúa a través del tiempo. El análisis habitual de los cromatogramas consiste en detectar sus picos, cuyo tiempo de retención se asocia a un compuesto determinado, calcular el área bajo cada pico que indica la concentración del compuesto. Resultando de gran ayuda para identificar y cuantificar las concentraciones de los reactivos así como los productos presentes en los diferentes tiempos que ocurre la reacción.

Para el análisis de las muestras se uso este método, cromatografía de gases en columna capilar, utilizando los siguientes cromatógrafos:

- Cromatógrafo HP EDC+ con detector de ionización por electrones para determinar la estructura química de los productos de las diversas reacciones y la identificación y asignación de los picos cromatográficos respectivos conforme al tiempo de retención.
- Cromatógrafo de gases marca Varian Chrompack serie CP-3800 GC Gas Chromatograph para identificar, y calibrar las concentraciones iniciales y asegurarse de que se tienen los compuestos de azufre.
- Cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard serie HP 6890 GC system para el análisis cuantitativo de las diferentes muestras.

3.6 Descripción de la técnica para el desarrollo del método cromatográfico

Lo que se pretende es realizar medidas de gasolinas sintéticas, formadas por mezclas de compuestos con azufre y olefinas. Este método es el más fácil de realizar en cuanto a análisis cromatográficos y dando información precisa de los fenómenos cinéticos y la transformación de los reactivos que ocurren; aunque los resultados pueden ser no representativos para una corriente real. De cualquier forma las moléculas de azufre que se van a utilizar deben ser representativas de la gasolina debido al número de compuestos que se encuentran en las corrientes para su producción.

Se propone que para obtener buenos resultados de los análisis cromatográficos empezar por una mezcla simple y después cambiar a cada vez más complejas, con la finalidad de desarrollar la metodología adecuada incluyendo los programas de análisis y la identificación de los posibles productos.

El método de cromatografía tiene las ventajas de ser sensible, rápido y sencillo, y si se maneja con el debido cuidado suministra información cuantitativa exacta con cantidades pequeñas de muestra. Como se sabe la cromatografía es un método de separación que utiliza diferentes velocidades de migración de los componentes de una mezcla a través de una columna, la perfección de la separación depende de la distribución de los componentes entre una fase móvil y una fase estacionaria, las fases son un gas inerte y un líquido volátil. Al efectuar una separación cromatográfica de gases, la muestra se vaporiza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se lleva a cabo mediante el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es transportar esta última a través de la columna.

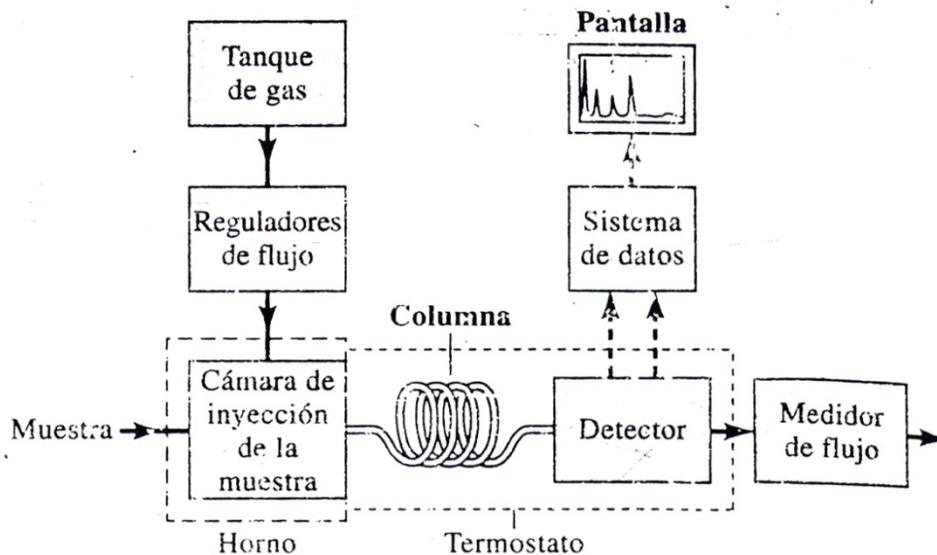


Figura 3.2. Diagrama de bloques de un cromatógrafo de gases típico²⁷.

Suelen emplearse temperaturas ligeramente superiores al punto de ebullición medio de la muestra, con lo que se obtienen tiempos de elución razonables. Sin embargo, para muestras en que los puntos de ebullición de los componentes se presenten en un amplio intervalo, los picos correspondientes al soluto más volátiles estarán muy próximos y los correspondientes a los menos volátiles estarán muy espaciados. Para evitar los inconvenientes suele emplearse una programación de temperatura, aumentando linealmente o por etapa, mientras se realiza la separación, también puede modificarse el caudal de gas portador, habiéndose desarrollado técnicas de programación de esta variable e incluso una programación mixta de temperatura y caudal. Figura 3.2.

Un dispositivo importante en un cromatógrafo de gases es el detector de ionización de llama (FID), el cual se basa en la conductividad eléctrica de los gases. A temperatura y presión normales, los gases se comportan como aislantes, pero si en su interior existen átomos o moléculas cargadas eléctricamente, o electrones libres, se produce un incremento en la conductividad.

El detector de flama, representado en la figura 3.3, consiste de un quemador en el que se tiene una llama de hidrogeno, la cual origina muy pocos iones. Sin

embargo, la energía térmica de la llama es suficiente para ionizar numerosas moléculas, con lo que aumenta la conductividad eléctrica a través de los compuestos de la llama.

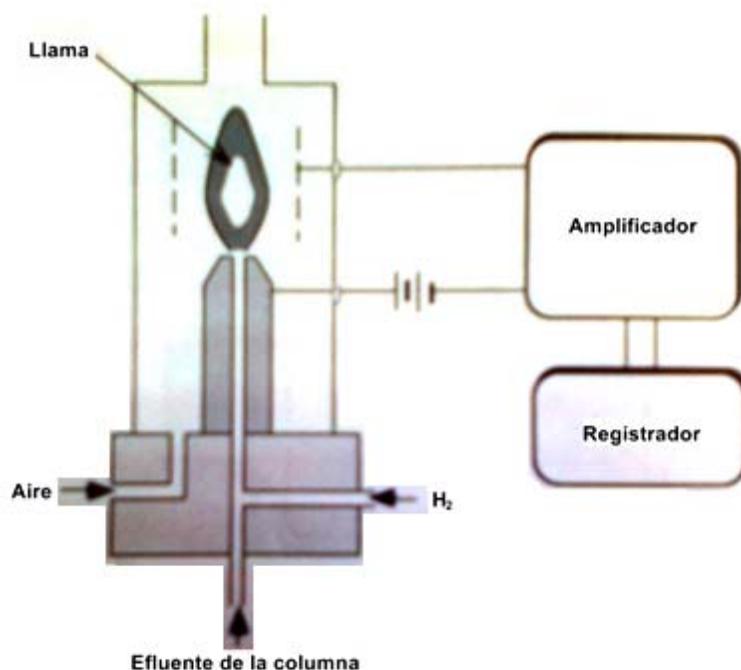


Figura 3.3. Detector de ionización de llama²⁹.

Teóricamente, el tiempo de retención o volumen de retención de un determinado soluto, obtenido en una columna particular a una temperatura y velocidad de flujo controlados cuidadosamente, es una propiedad característica suya, como es el punto de ebullición o el índice de refracción que sirve para identificarlo. Cuando se parte de una muestra totalmente desconocida es necesario el uso de otra técnica como espectrometría de masas.

La asociación cromatografía de gases/espectrometría de masas proporciona una herramienta muy potente para la identificación de los componentes de una mezcla compleja. La figura 3.4 muestra un diagrama de bloques donde se indican los componentes principales de un sistema (CG/EM) controlado por un computador.

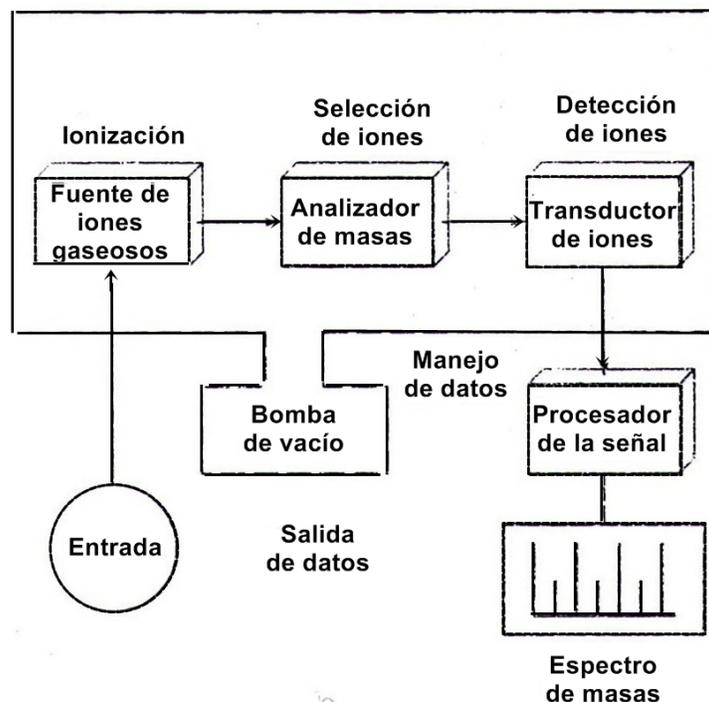


Figura 3.4. Componentes de un espectrómetro de masas²⁸.

La formación de iones se produce en la cámara de ionización, donde los electrones emitidos por un filamento caliente son acelerados y dirigidos hacia un ánodo conector. En su trayectoria chocan con las moléculas orgánicas del analito, originándose iones moleculares y, en muchos casos, iones secundarios como consecuencia del proceso de fragmentación.

El papel que desempeña el analizador de masas es separar los iones emergentes de la cámara de ionización según su relación masa/carga. Empleando detectores que pueden representar los datos de dos formas: a tiempo real y reconstruido por ordenador. Hay que considerar que cada especie que emerge de la columna cromatográfica origina, además del ión molecular, todo un conjunto de picos correspondientes a los distintos tipos de fragmentaciones, por lo que el número de especies detectadas por el espectro puede ser considerable, la identificación de compuestos se hace por comparación con colecciones de espectros de masas de sustancias conocidas.

Capítulo 4. Resultados y Análisis de resultados

4.1 Método de evaluación catalítica para la gasolina sintética

Antes de proseguir con la medición de la actividad de la reacción, primero se realizó un análisis cualitativo tanto de reactivos y productos para la identificación y determinación de los tiempos de retención (Cromatografo HP EDC+). Se continuó en otro cromatógrafo para la calibración de concentraciones iniciales de la mezcla y la cantidad adecuada respecto al volumen de inyección de la muestra en el cromatógrafo para no saturar la columna del mismo y finalmente obtener conteos que fácilmente se puedan distinguir en los tiempos de retención así mismo, estos se encuentren dentro del intervalo encontrado en el análisis cualitativo (Varian Chrompack serie CP-3800 GC Gas Chromatograph). Finalmente, en el último cromatógrafo (HP6890) se reunieron estas características y se mejoró el programa usado para las corridas de la reacción, cuyo nombre es SHYD. Las características del programa mejorado se muestran a continuación en la siguiente tabla, junto con los datos del detector (FID).

Tabla 4.1. Condiciones de la rampa de calentamiento y de operación en el detector del cromatógrafo para el programa SHYD.

Configuración del horno				
Temperatura inicial °C : 40				
Máxima °C : 300				
Rampa del horno	°C/min	Next (°C)	Hold (min)	Tiempo de corrida (min)
Inicial		40	5.00	5.00
Rampa 1	2.50	90	0.00	25.00
Rampa 2	15.00	270	3.00	40.00
Rampa 3	0.00	0	0.00	
Después de la ejecución		90	0.00	40.00

Tabla 4.1. (Continuación)

Front: Detector FID

	Setpoint
Calentamiento, °C	250
Flujo de H ₂ , ml/min	40
Flujo de aire, ml/min	180
Flujo de N ₂ , ml/min	15

En la tabla 4.1 se encuentran los parámetros de configuración del programa que se empleó; se inicia con un periodo isotérmico, seguido de un aumento lineal de temperatura con 5°C/min hasta 90 °C y otro aumento lineal y por etapas mientras se realizaba la separación que duraba un lapso de 40 minutos, la variación de la temperatura con el tiempo puede observarse en la figura 4.1, y corresponde con el tiempo mínimo que permitía mostrar con mejor resolución los picos en el cromatograma.

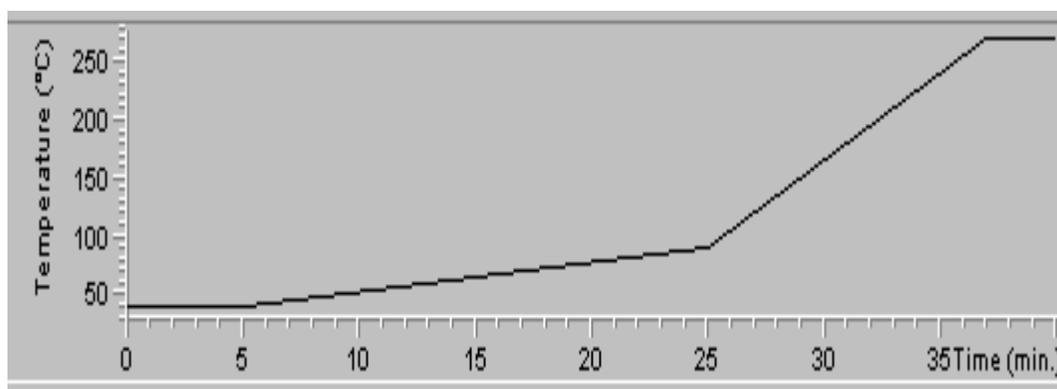


Figura 4.1. Rampa de calentamiento del cromatógrafo para el programa SHYD.

Como se menciona en la parte experimental, se tomaba una muestra líquida cada hora con un volumen de 1 a 1.5 mL. Para el muestreo se utilizó un volumen de 0.6 µL de la muestra para la inyección al cromatógrafo determinado.

En las lecturas que se obtuvieron del cromatógrafo, los datos importantes a considerar son los tiempos de retención, para la identificación de cada componente, y el número de conteos [Área en unidades de Pico Amperes por segundo (Pa*s)]. Con los datos anteriores se obtienen las conversiones (Véase apéndice A2).

4.2 Mezclas modelo de gasolina

Los compuestos que se utilizaron son disolvente (n-heptano), olefinas y moléculas representativas de azufre; se procedió de mezclas simples a cada vez más complejas. Esto se realizó para facilitar el estudio de cada una de las reacciones, reduciendo al mínimo la presencia de compuestos desconocidos y con precisión analizar lo que sucedió.

Las mezclas de reacción que se utilizaron fueron:

1. Tiofeno (HDS) + n-heptano (disolvente)
2. Tiofeno (HDS) + 1-octeno (HYD) + n-heptano
3. Tiofeno (HDS) + 1-octeno (HYD) + benzotiofeno (HDS) + n-heptano
4. Tiofeno (HDS) + 1-octeno (HYD) + benzotiofeno (HDS) + ciclohexeno + n-heptano

4.3 Selección del disolvente

La decisión del disolvente se tomo mediante la revisión bibliográfica (tabla 6).

Para el n-heptano (Aldrich 99% pureza) utilizado, se realizó un análisis por espectrometría de masas se detectaron los siguientes compuestos presentes n-heptano, e isómeros del n-heptano, cis 1,2-dimetilciclopentano, 1-hepteno, decano y trazas n-hepteno y 2 metilciclopenteno. Esto se realizó para evitarnos problemas de identificación de compuestos durante la reacción.

Se evaluó el rompimiento del disolvente en una corriente de disolvente más tiofeno y disolvente más los cuatro reactivos utilizados; ver figuras 4.2 y 4.3 respectivamente. Lo anterior fue realizado para evaluar si este disolvente sufre una transformación hacia los productos de craqueo a las condiciones elegidas o si influye en la formación de nuevos productos bajo la acción de catalizador CoMo/Al₂O₃.

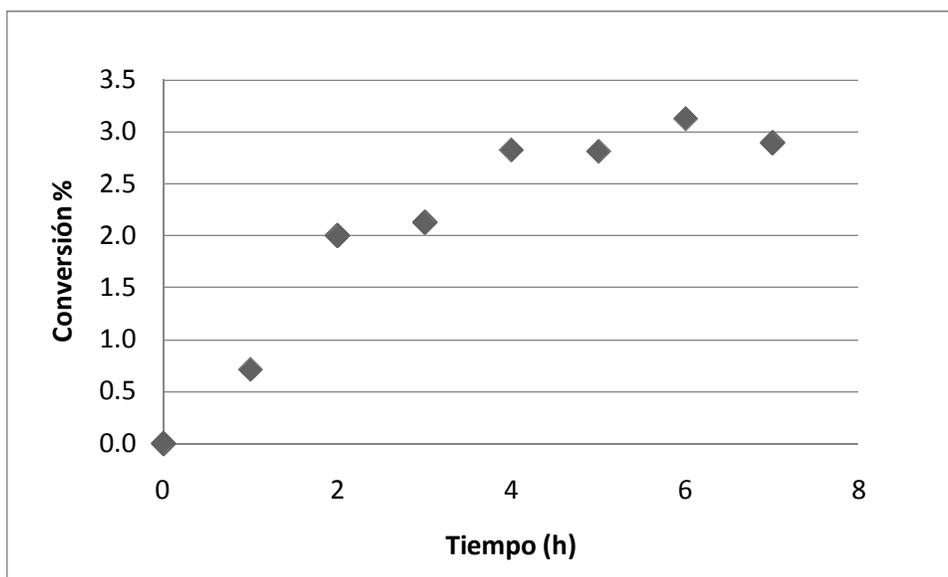


Figura 4.2 Evaluación del porcentaje de conversión global para la reacción tiofeno en *n*-heptano. Reactor intermitente a $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{ MPA}$.

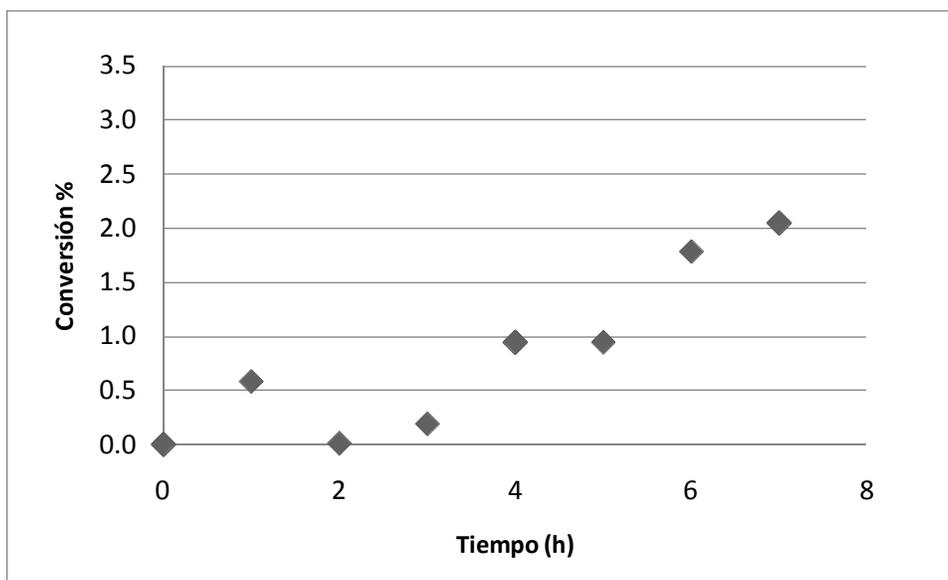


Figura 4.3. Evaluación del porcentaje de conversión global para la reacción tiofeno + 1-octeno + BT + ciclohexeno en n-heptano. Reactor intermitente a $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{MPa}$.

Con la evaluación para la mezcla de n-heptano y tiofeno a 280°C se obtiene una conversión máxima 2.89%, esto es para la mezcla más simple, véase figura 4.2., en cambio para la que contiene más compleja tenemos una conversión máxima de 2.05%, figura 4.3. Se deduce que si bien el disolvente si se transforma, lo hace en una cantidad mínima.

4.4 Hidrodesulfuración del Tiofeno

La primera molécula elegida fue el tiofeno. Pues es uno de las principales compuestos de azufre presentes como tal en la gasolina.

4.4.1 Espectrometría de masas

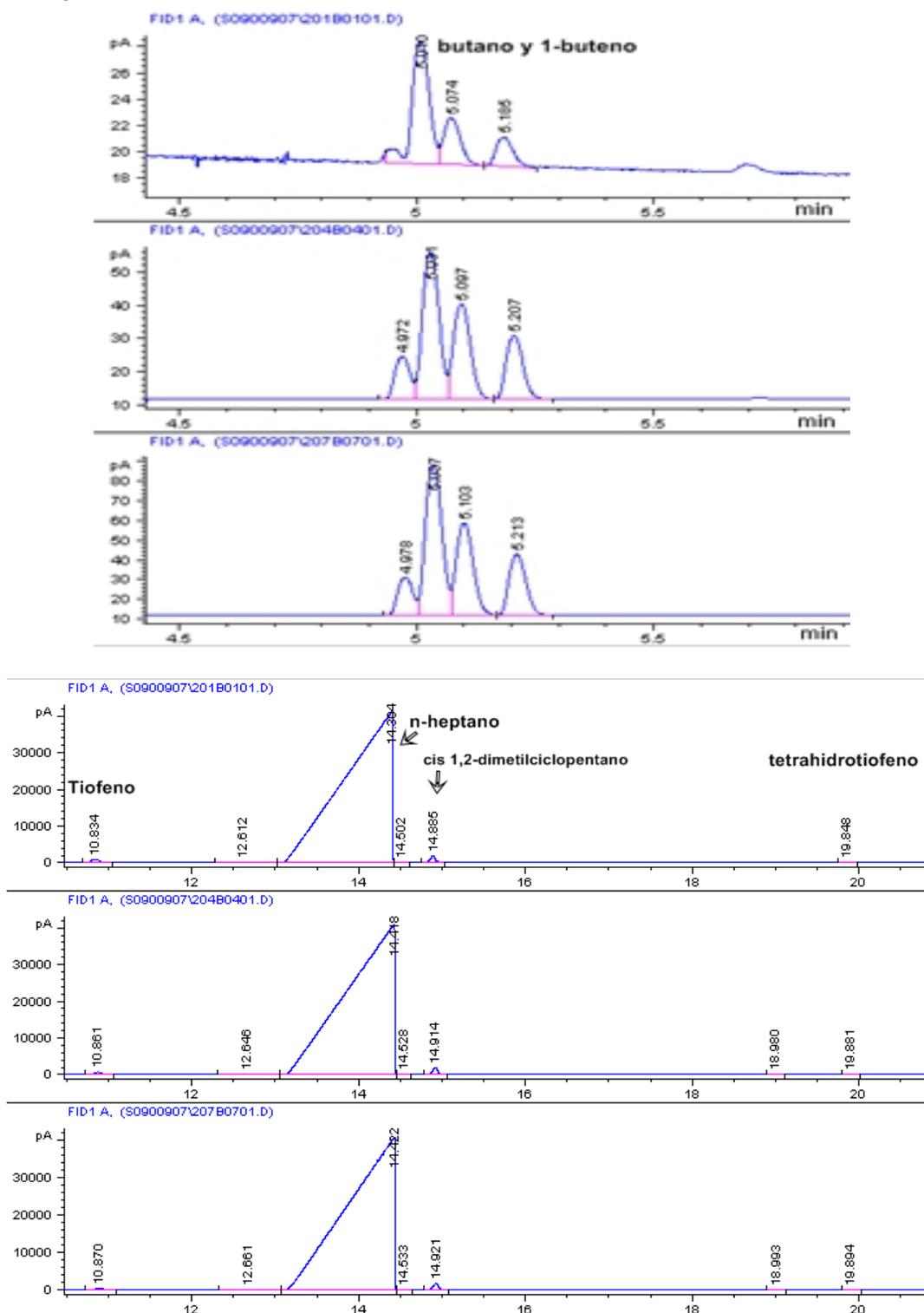


Figura 4.4. Cromatograma para la reacción de tiofeno en *n*-heptano al tiempo 1, 4 y 7 h. Reactor intermitente a $T=280$ °C, $P=3.1$ MPa, catalizador $CoMo/Al_2O_3$.

Para la reacción del tiofeno y del análisis de espectrometría de masas de las muestras de reacción $t=0, 1, 3$ y 5 h, a las temperaturas elegidas, se detectó la presencia de los siguientes compuestos: butano, 1-buteno, ácido sulfúrico (H_2S), tetrahidrotiofeno y trazas de tolueno, mostrados en la figura 4.4. Todos estos productos corresponden con los que se muestran en la figura 2.3 que se encuentra en los antecedentes^{13,29}. Por lo tanto, se coincide con el mecanismo ahí propuesto.

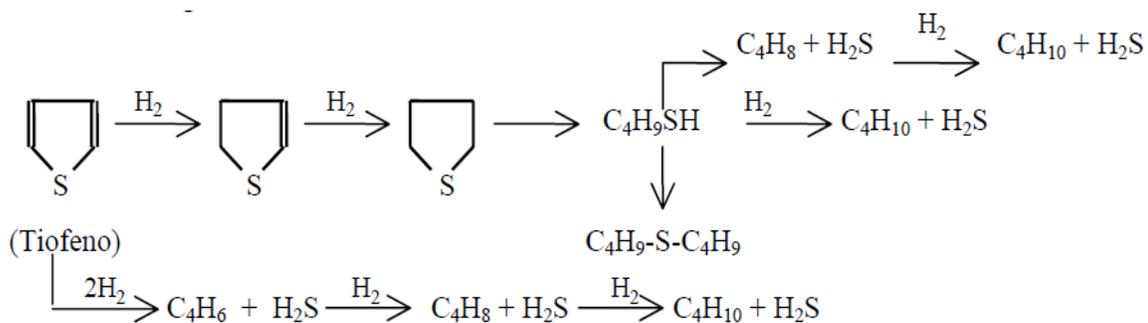


Figura 4.5. Esquema de reacción para la mezcla tiofeno en *n*-heptano, en presencia de $CoMo/Al_2O_3$.

4.4.2 Estudio cinético

Los resultados de una corrida típica de conversión del tiofeno en presencia de un catalizador $CoMo/Al_2O_3$ se muestran en la figura 4.6.

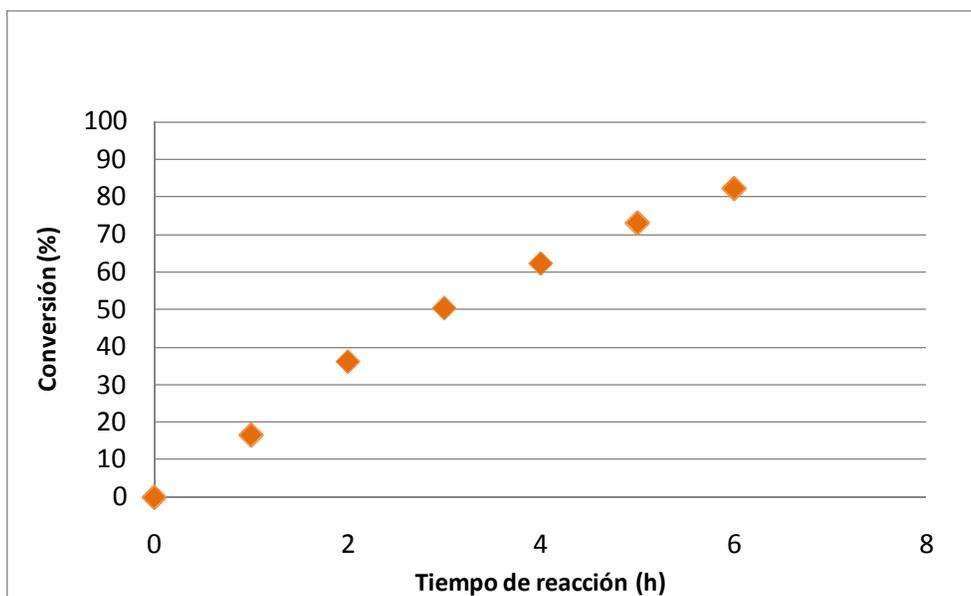


Figura 4.6. Comportamiento típico de la evaluación de porcentaje de conversión global de la reacción de tiofeno en n-heptano. Reactor intermitente a $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{MPa}$, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De acuerdo a la literatura³⁰, la conversión del tiofeno presenta un orden de reacción de uno. Nuestros resultados confirman esto (ver cálculos en apéndice A4). En la figura 4.7. Se presentan los ajustes respectivos para las evaluaciones a las temperaturas de reacción de 220, 240, 260 y 280 °C.

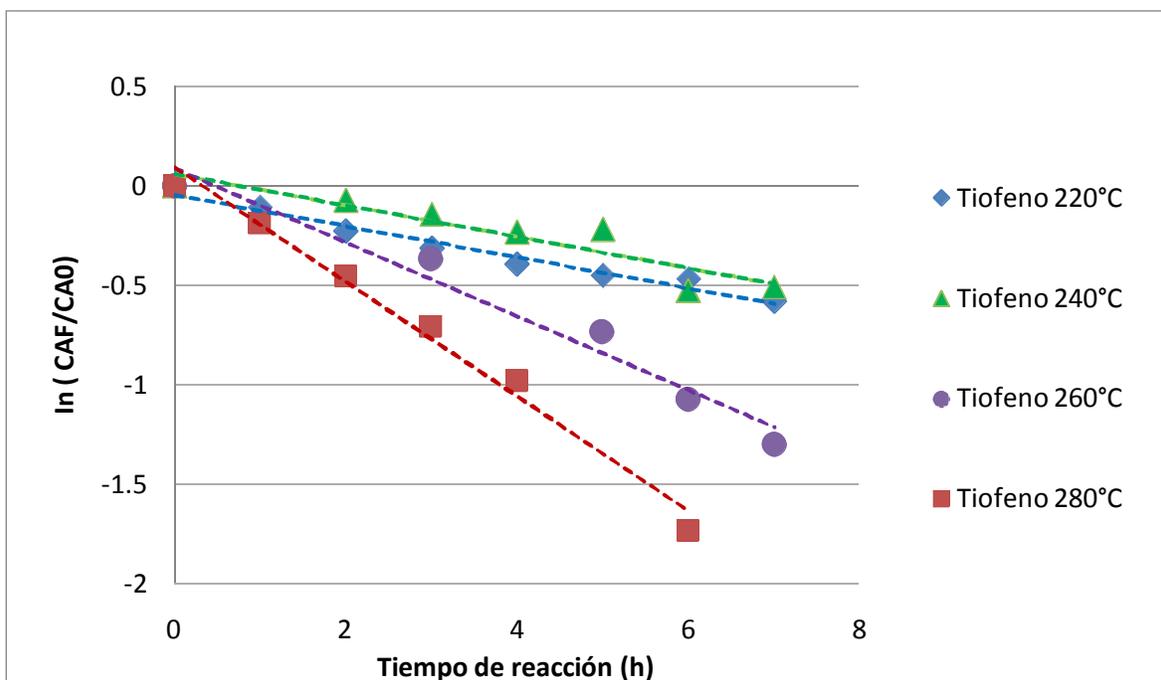


Figura 4.7. Análisis estadístico del orden de reacción para el tiofeno en *n*-heptano a diversas temperaturas en un reactor intermitente a $P=3.1$ MPA, catalizador $CoMo/Al_2O_3$.

Tabla 4.2. Valores de las concentraciones iniciales (C_{A0}) y finales (C_{AF}), conversiones (%) y coeficientes cinéticos (k) a 220, 240, 260 y 280 °C en un reactor intermitente. Reactivos tiofeno en *n*-heptano.

T (°C)	C_{A0} ppm (Tiofeno)	C_{AF} ppm (tiofeno)	Conversión % (tiofeno)	k ($mol \cdot cm^3/h \cdot g_{cat}$)
220	250	143.9250	42.43	0.4993
240	250	140.2250	43.91	0.5227
260	250	73.1250	70.75	1.3707
280	250	45.5500	81.78	1.8873

En la tabla 4.2 se observa la dependencia del coeficiente cinético (k) con la temperatura. De los valores obtenidos de las constantes, se construyó la grafica de Arrhenius representada en la figura 4.8, a fin de obtener los valores respectivos para la energía de activación y factor preexponencial para esta reacción. La expresión del coeficiente cinético obtenido fue:

$$k_{\text{tiof}} = 351160.97e^{-13351.0504/RT} ; E_a = \text{cal/mol}, A = \text{h}^{-1}$$

Los valores obtenidos concuerdan bien con los reportados en la literatura del tema, para una reacción de tiofeno en fase líquida³¹.

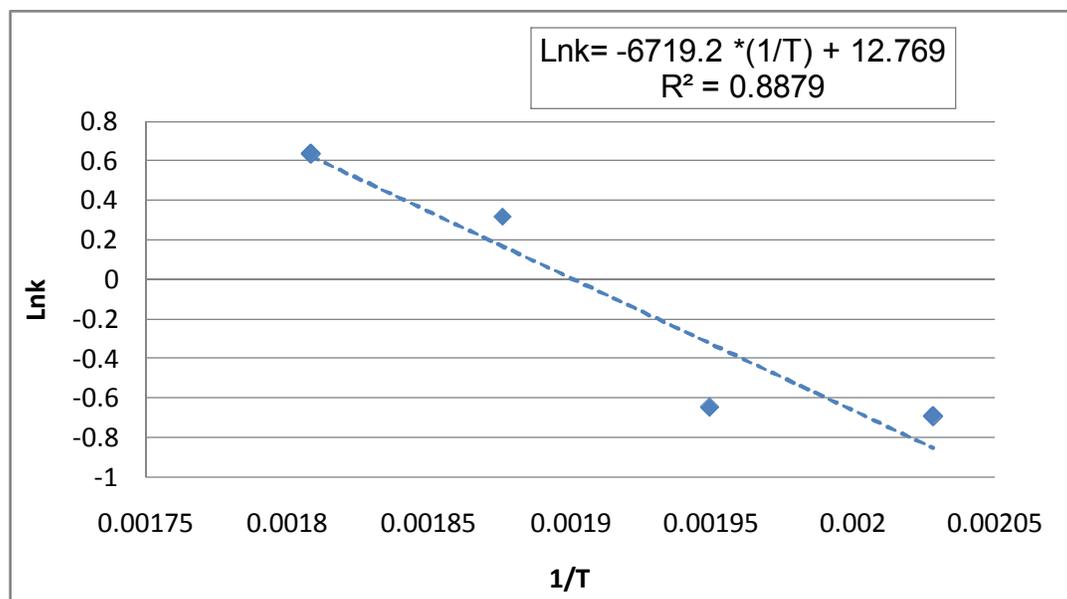


Figura 4.8. Gráfica para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius del tiofeno en n-heptano. Reactor intermitente a P=500 psia, catalizador CoMo/Al₂O₃.

4.5 Hidrogenación 1-octeno

La segunda mezcla de reacción estudiada fue tiofeno + 1-octeno en presencia de n-heptano. El 1-octeno representa a las olefinas en la gasolina de FCC; es una olefina terminal y por lo tanto es muy reactiva. Si bien se pudo haber trabajado con una olefina ramificada, la diferencia es que estas no son muy reactivas, aunque mejoran bastante el número de octano. Por lo tanto, el trabajar con 1-octeno nos permite estimar el peor escenario, en cuanto a la reacción de hidrogenación.

4.5.1 Espectrometría de masas

Desde el análisis de espectrometría de masas, figuras 4.10, 4.11 y 4.12, encontramos que en contraste con lo reportado en la literatura que esta olefina se isomerizaba con relativa facilidad; se detectaron 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno y octano; por lo tanto, se sugiere que el esquema de reacción es el representado en la figura 4.9.

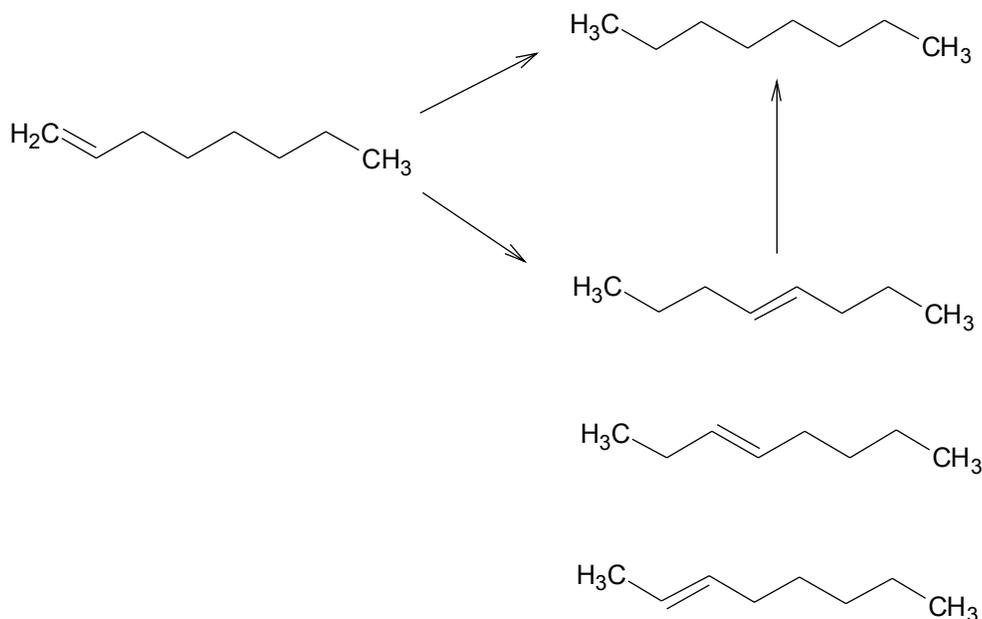


Figura 4.9. Esquema de reacción para la mezcla 1-octeno + tiofeno en n-heptano, en presencia de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La formación de estos compuestos se observan en los cromatogramas que se presentan en las figuras 4.10, 4.11 y 4.12.

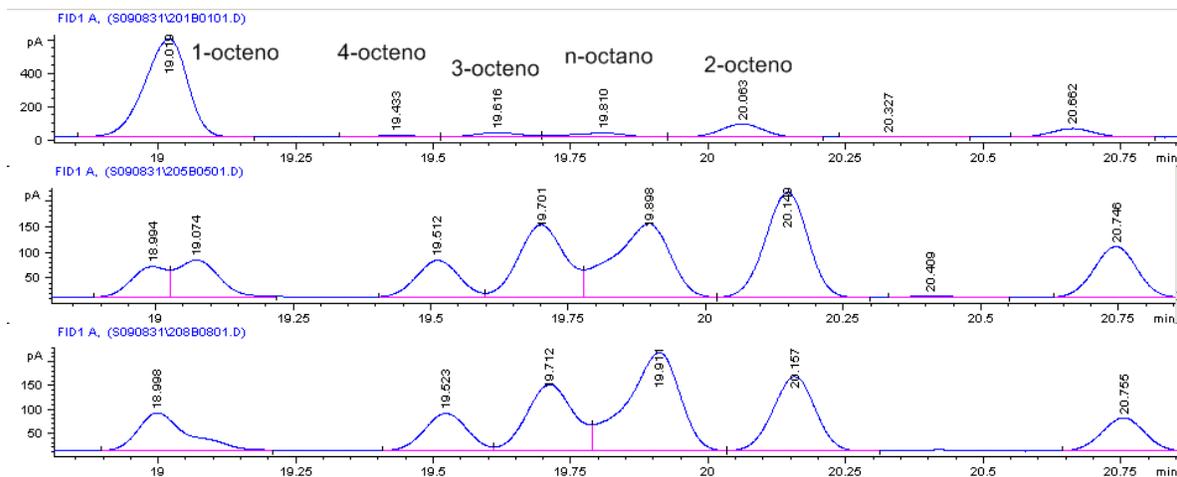


Figura 4.10. Cromatograma para la reacción de 1-octeno + tiofeno en *n*-heptano al tiempo 0, 4 y 7 h. Reactor intermitente a $T=220$ °C, $P=3.1$ MPa, catalizador $CoMo/Al_2O_3$.

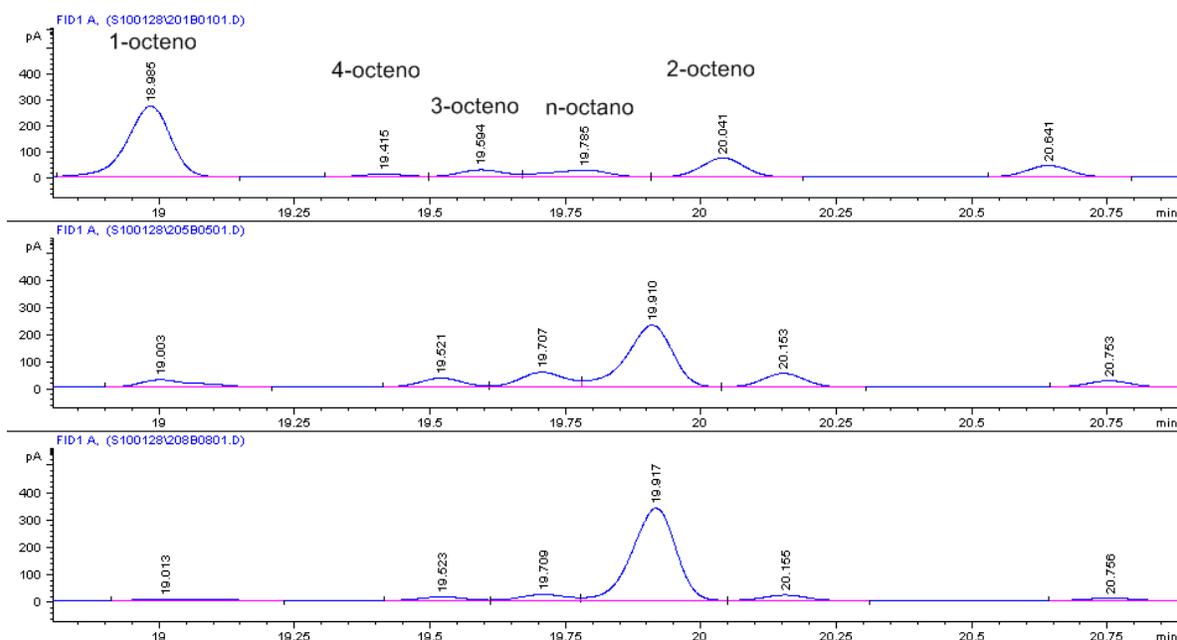


Figura 4.11. Cromatograma para la reacción de 1-octeno + tiofeno en *n*-heptano al tiempo 0, 4 y 7 h. Reactor intermitente a $T=260$ °C, $P=3.1$ MPa, catalizador $CoMo/Al_2O_3$.

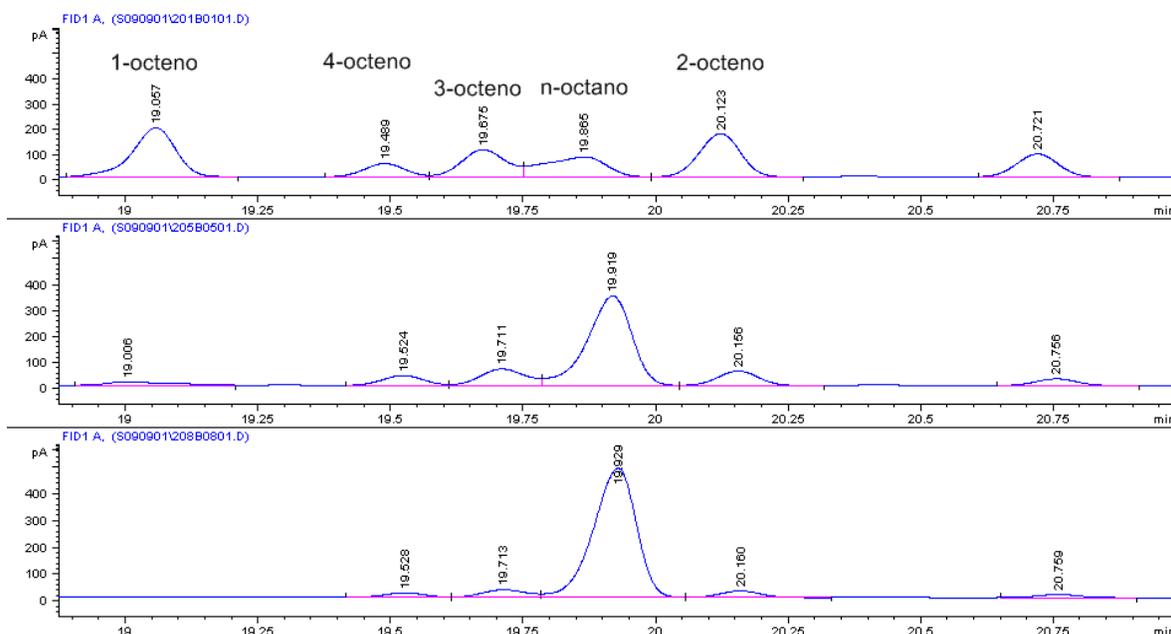


Figura 4.12. Cromatograma para la reacción de 1-octeno + tiofeno en *n*-heptano al tiempo 0, 4 y 7 h. Reactor intermitente a $T=280$ °C, $P=3.1$ MPA, catalizador $CoMo/Al_2O_3$.

De los resultados es evidente que el 1-octeno es muy reactivo; Esto está de acuerdo a lo reportado por Hatanaka³¹; pero a diferencia de lo dicho por el autor no todos los productos son de la hidrogenación. Conforme pasa el tiempo la cantidad de 1-octeno va disminuyendo para dar paso a la formación de sus isómeros, como puede verse en la figura 4.13, causando un incremento del número octano, característica importante para la calidad de la gasolina. Para tiempos más largos, se presenta una disminución de la concentración de los isómeros con el doble enlace interno, indicativa de que estos productos podrían participar en una reacción en serie.

4.5.2 Estudio cinético

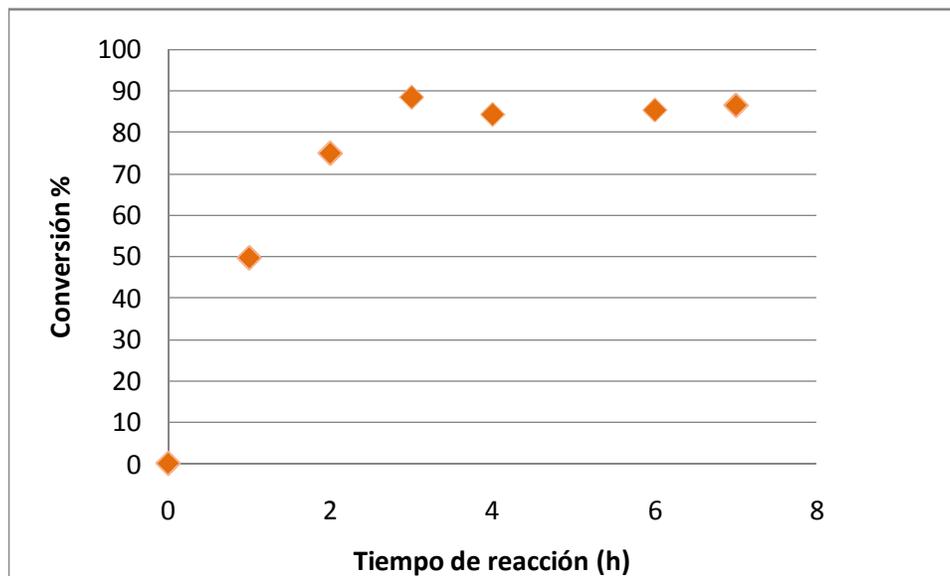


Figura 4.13. Comportamiento típico de la evaluación de porcentaje de conversión global en la reacción de 1-octeno + tiofeno en *n*-heptano. Reactor intermitente a $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{MPa}$, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

PROPUESTA 1.

En la figura 4.13 se presenta el comportamiento típico experimental para la hidroconversión del 1-octeno. Recuérdese como ya se indicó líneas arriba, que se presenta la hidrogenación y formación de isómeros del doble enlace.

En base al esquema planteado (figura 4.9), Se realiza la primera propuesta de análisis cinético. Nos basamos en las siguientes premisas, de acuerdo al esquema de reacción de la figura mencionada: se consideran todas las reacciones paralelas competitivas. La velocidad global está dada por la conversión de 1-octeno, las diferentes isomerizaciones por la conversión del isómero respectivo.

Los resultados son los siguientes: conforme aumenta la temperatura para la reacción del 1-octeno no se ajusta a una ecuación de primer orden, figura 4.14, es decir que su comportamiento no puede explicarse con estas ecuaciones. Esta suposición también es notable en la construcción de la gráfica de Arrhenius como se observa en la gráfica 4.15.

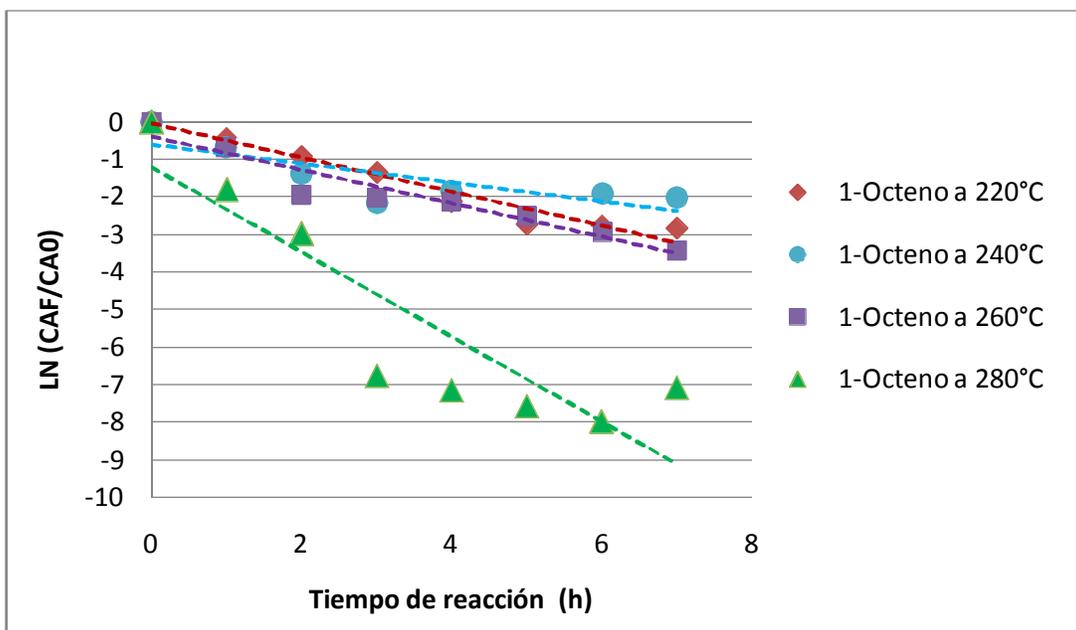


Figura 4.14. Análisis estadístico para el orden de reacción del 1-octeno en presencia de tiofeno en n-heptano a diversas temperaturas en un reactor intermitente a $P = 3.1$ MPA.

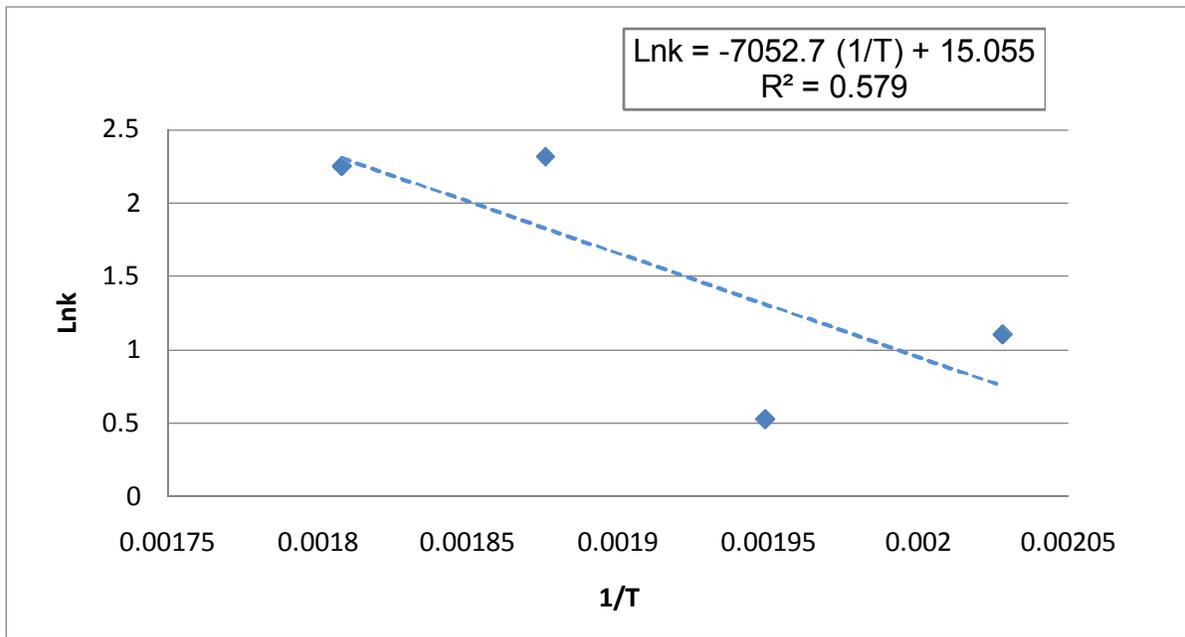


Figura 4.15. Gráfica para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius del 1-octeno en presencia de tiofeno en n-heptano. Reactor intermitente a P=500 psia, catalizador CoMo/Al₂O₃.

La expresión del coeficiente cinético obtenido para cada componente de la gasolina sintética es:

$$k_{1\text{-octeno}} = 3.45 \times 10^6 e^{-14013.7149/RT}$$

$$k_{\text{tiofeno}} = 1.62 \times 10^8 e^{-19773.8292/RT}$$

Donde: Ea = cal/mol, A= h⁻¹

PROPUESTA 2

Se utiliza el esquema de reacción de la figura la 4.16. Respecto a la propuesta 1, la diferencia es que ahora se plantea el sistema simultáneo de ecuaciones diferenciales, mismo que se resuelve de manera simultánea (Apéndice A5). Resulta, entonces, que la concentración de los isómeros depende ahora de la concentración del 1-octeno en ese momento. Para resolver las ecuaciones diferenciales y ajustar las concentraciones en función del tiempo y obtener los

coeficientes cinéticos respectivos se utilizó el método de Levenberg-Marquardt, suponiendo un pseudo primer orden.

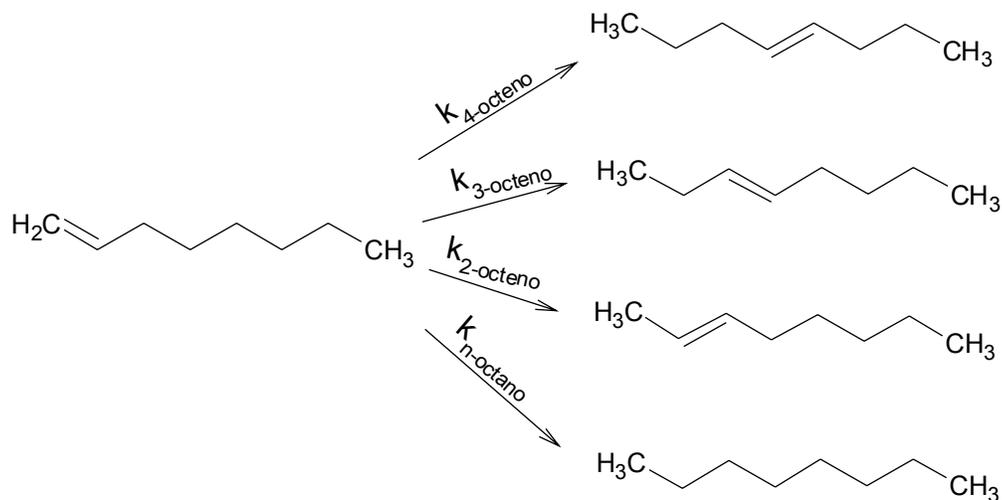


Figura 4.16. Propuesta 1 y 2, esquema de reacción del 1-octeno para obtener los coeficientes cinéticos.

Tabla 4.6. Coeficientes cinéticos ($\text{mol}\cdot\text{cm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$) para la propuesta 1, la mezcla se compone de tiofeno+1-octeno en n-heptano a 220, 240, 260, 280°C. Reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

T (°C)	$k_{3\text{-octeno}}$	$k_{2\text{-octeno}}$	$k_{n\text{-octano}}$	$k_{4\text{-octeno}}$	% error
220	0.4797	0.7298	1.2308	0.3965	0.7378
240	0.2698	0.0162	1.2426	0.1826	5.9000
260	0.7341	1.1143	8.6901	0.5811	10.0303
280	1.0888	2.1596	5.0331	0.1289	11.2147

Los resultados obtenidos por el método de Levenberg-Marquardt se muestran en la tabla 4.6 claramente se observa que el coeficiente cinético de HYD del 1-octeno en comparación a la isomerización es mayor, manifestando el problema cuando ocurre la HDS en que las olefinas hidrogenan y el número de octano disminuye, la tabla 4.7 presenta el porcentaje de conversión del 1-octeno que reacciona casi en su totalidad.

*Tabla 4.7 Valores de las concentraciones iniciales (C_{A0}) y finales (C_{AF}), conversiones (%) y coeficientes cinéticos a 220, 240, 260 y 280 °C. Reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $CoMo/Al_2O_3$. Reactivos 1-octeno + tiofeno en *n*-heptano.*

T (°C)	C_{A0} Ppm (1-octeno)	C_{AF} ppm (1-octeno)	Conversión % (1-octeno)	k (mol*cm ³ /h*g _{cat})
220	250	33.5091	86.59	1.6986
240	250	14.5130	94.19	3.0146
260	250	8.1698	96.73	10.1060
280	250	4.1034	98.35	9.4726

*Tabla 4.8 Comparativo de conversiones (%) y coeficientes cinéticos a 220, 240, 260 y 280 °C. Reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $CoMo/Al_2O_3$. Para las mezclas tiofeno en *n*-heptano (1) y tiofeno + 1-octeno en *n*-heptano (2), respectivamente.*

T (°C)	% Conversión (1)	% Conversión (2)	k (mol*cm ³ /h*g _{cat}) (1)	k (mol*cm ³ /h*g _{cat}) (2)
220	42.43	25.68	0.4993	0.2880
240	43.91	47.16	0.5227	0.5527
260	70.75	77.30	1.3707	1.4513
280	81.78	92.94	1.8873	2.3720

La tabla 4.8 muestra un comparativo de la reacción de HDS de tiofeno y de tiofeno en presencia de 1-octeno, ambos en *n*-heptano, la segunda mezcla aumenta ligeramente su actividad comparada con el tiofeno solo. Es posible que la cantidad de olefina utilizada sea más pequeña que la necesaria para que se muestre un efecto inhibitor en la HDS asociado a las dobles ligaduras.

En la tabla 4.9 se muestran los resultados de las conversiones, tomando la suma de todos los isómeros, para tener el total que debería de ser cercano a $X_{1-octeno}$, es decir, $X_{1-octeno} > 1$, se piensa que una pequeña cantidad de *n*-heptano contribuyó a la formación de los isómeros del 1-octeno, por alquilación.

Tabla 4.9. Conversiones finales (X) para la mezcla 1-octeno + tiofeno en n-heptano a 220, 240, 260, 280°C. Reactor intermitente a P=500 psia, catalizador CoMo/Al₂O₃.

T (°C)	X _{4-octeno}	X _{3-octeno}	X _{2-octeno}	X _{n-octano}	X _{1-octeno}	X _A Total tomando isómeros
220	0.1327	0.2580	0.2601	0.4321	0.9419	1.0829
240	0.1086	0.1958	0.1624	0.7065	0.8660	1.1734
260	0.0459	0.0818	0.0688	1.2386	0.9673	1.4668
280	0.0318	0.0088	0.0439	0.9186	0.9902	1.0520

Hasta aquí, se tiene que la primera propuesta, figura 4.16, que presenta reacciones en paralelo se eligió por ser un modelo sencillo. Realizando los cálculos se nota un porcentaje de error considerable y aumenta conforme la temperatura se incrementa, ver tabla 4.6, por eso se propuso otro modelo, con el fin de tener un menor porcentaje de error y así mismo poder explicar el esquema de la reacción. Con la segunda propuesta y revisando el porcentaje de error el ajuste mejoró aunque no lo suficiente, tabla 4.7. Por lo tanto se propone un siguiente modelo.

PROPUESTA 3

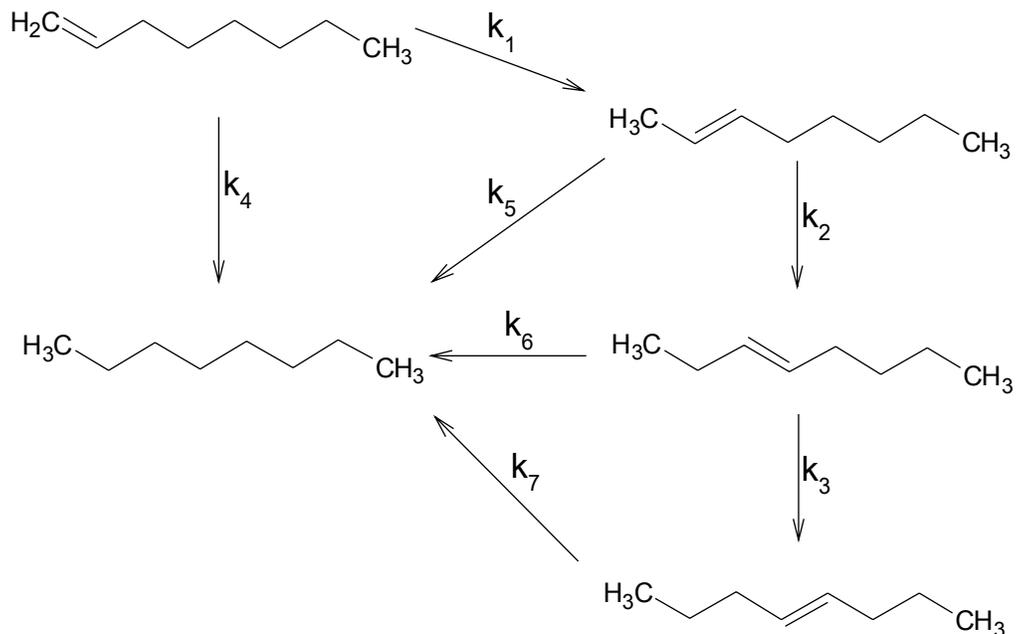


Figura 4.17. Propuesta 3: Esquema de reacción del 1-octeno para obtener los coeficientes cinéticos.

La tercera propuesta para el esquema de reacción se presenta en la figura 4.17, se refiere a reacciones simultáneas e introduce la interconversión de los isómeros. Además, a la vez esos isómeros contribuirán en el aumento de concentración de n-octano. Cumpliendo con el comportamiento observado de una posible reacción en serie para la formación de isómeros con un doble enlace interno. De igual manera se trabajó con el método de ajuste Levenberg-Marquardt. Los resultados para este esquema de reacción muestran que este modelo se ajusta mejor que los anteriores, tabla 4.10.

Tabla 4.10. Constantes de velocidad para la propuesta 3, la mezcla se componen de 1-octeno + de tiofeno en n-heptano a 220, 240, 260, 280°C. Reactor intermitente a P=500 psia, catalizador CoMo/Al₂O₃.

Temperatura (°C)	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	% error
220	0.2299	0.4041	0.0124	0.6954	0.2280	0.1056	0.0137	0.5638
240	0.3892	0.4746	0.0978	1.2709	0.2034	0.2909	0.1825	3.4939
260	0.8291	0.7746	0.3655	5.1774	0.6037	0.6475	0.5142	5.9190
280	1.2783	0.9714	0.5659	5.5777	0.8109	1.0634	0.6422	7.9540

PROPUESTA 4.

En las tres propuestas es evidente que el valor de los coeficientes cinéticos de hidrogenación es mayor que las demás. Por otra parte se ha mostrado que existe la interconversión sucesiva de los isómeros y que esta aumenta con la temperatura (resultado en cierta forma esperado). Finalmente, y tomando en consideración que se sabe las isomerizaciones en algunos procesos son bastante rápidas, se introduce en la propuesta 4 (ver figura 4.18), la posibilidad de que las isomerizaciones alcancen el equilibrio. Los resultados se presentan en la tabla 4.11.

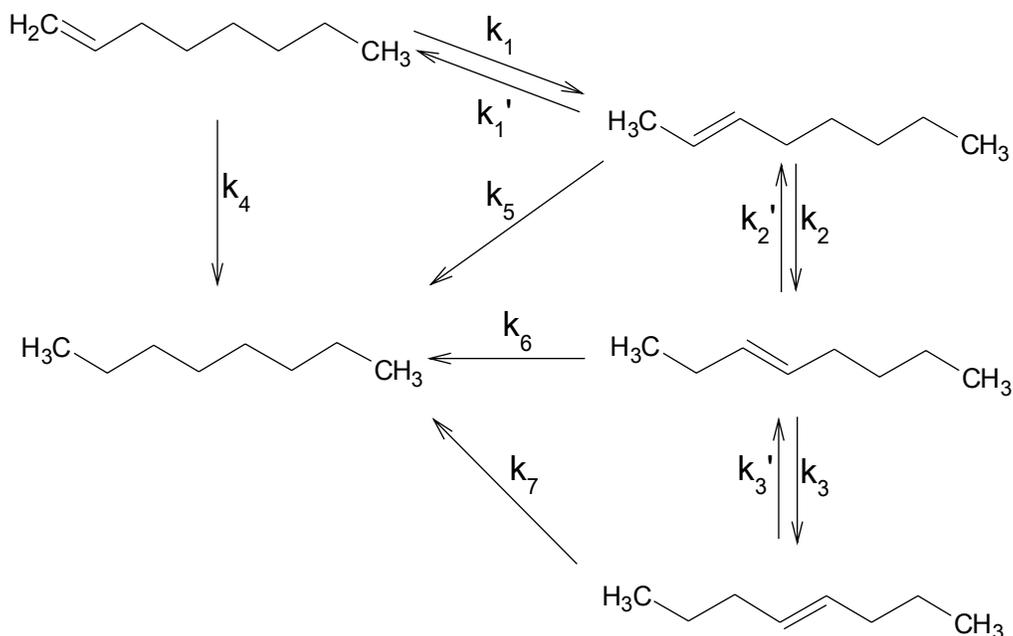


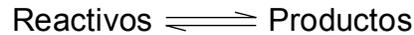
Figura 4.18. Propuesta 4: Esquema de reacción del 1-octeno para obtener las constantes de velocidad.

Tabla 4.11. Constantes de velocidad para la propuesta 3, la mezcla se compone de 1-octeno + tiofeno en *n*-heptano a 220, 240, 260, 280°C. Reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Temperatura (°C)	220	240	260	280
k_1	0.1967	0.2641	1.0223	1.0759
k_1'	0.2366	0.3110	0.7901	0.8114
k_2	0.1839	0.4638	0.5831	0.6542
k_2'	0.2447	0.2192	0.6020	0.7711
k_3	0.1305	0.2190	0.4368	0.4244
k_3'	0.0891	0.1262	0.7158	0.7177
k_4	0.4444	0.8359	3.4020	3.5312
k_5	0.0036	0.2483	0.7481	0.7366
k_6	0.0976	0.1568	0.5518	0.6183
k_7	0.0677	0.1317	0.2681	0.2394
% error	0.2234	1.2835	3.7223	5.2019

Las ecuaciones para obtener las constantes de velocidad de las tres propuestas se localizan en el apéndice A3.

Para comprobar si las reacciones de isomerización se encuentran cerca del equilibrio empezaremos por definir lo que ocurre cuando la reacción cumple con eso:



$$(-r_A) = (r_A)$$

$$kC_A = k'C_B$$

$$K_{eq} = \frac{C_B}{C_A} = \frac{k_{\text{productos}}}{k_{\text{reactivos}}}$$

Por ejemplo la interconversión de 1-octeno a 2-octeno:

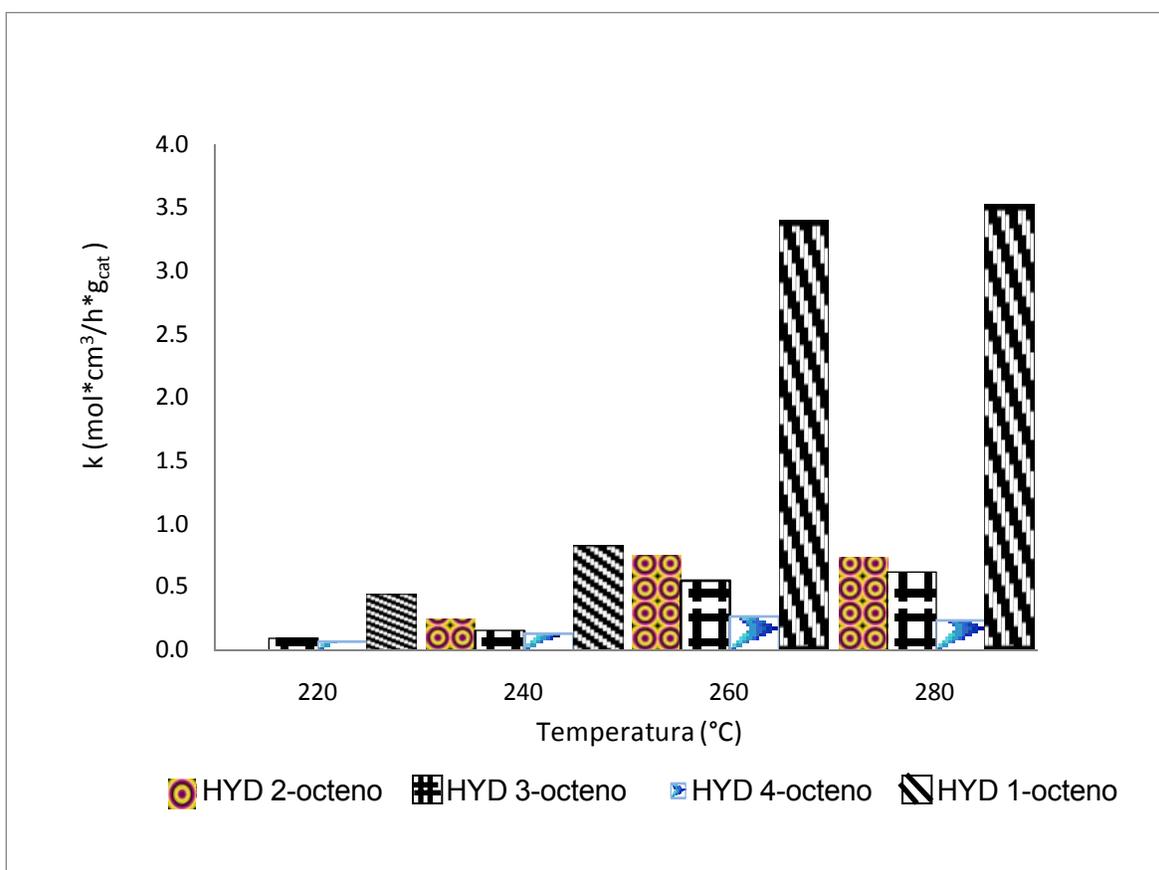
$$K_{eq} = \frac{k_{2\text{-octeno}}}{k_{1\text{-octeno}}} = 1$$

Tabla 4.12. Coeficientes cinéticos ($k_{\text{reactivos}} = [\text{mol}\cdot\text{cm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}]$) y suma de coeficientes cinéticos de productos ($k_{\text{productos}} = [\text{mol}\cdot\text{cm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}]$) para la obtención de la constante de equilibrio ($K_{eq} = [\text{adimensional}]$).

T (°C)	$k_{\text{productos}}$	$k_{\text{reactivos}}$	K_{eq}
220	1.6949	1.6986	0.9978
240	2.9760	3.0146	0.9872
260	9.1201	10.106	0.9024
280	9.5803	9.4726	1.0114

Con los resultados obtenidos mostrados en la tabla 4.12 podemos señalar que las reacciones de isomerización se encuentran cerca del equilibrio debido a que la relación de coeficientes de formación de productos y el coeficiente cinético de formación de reactivo son similares y al dividirlos dan como resultado un valor cercano a la unidad.

Otro punto interesante sobre el que es posible discutir con los resultados cinéticos obtenidos, se refiere a la reactividad de HYD de acuerdo a la posición del doble enlace. En la figura 4.19 se presenta la actividad para la hidrogenación con las diferentes posiciones del enlace y para diversas temperaturas. La estructura de la olefina tiene una importancia definitiva en la actividad de la HYD, es decir, la olefina terminal, 1-octeno, se satura más rápidamente que las olefinas con enlaces internos, Por otra parte, mientras más interno es el enlace, la actividad continua en descenso; así el orden de reactividad obtenido es: 1-octeno > 2-octeno > 3-octeno > 4-octeno, confirmando los resultados que divulgaron Meerbott e Hinds³² el resultado anterior es de importancia con respecto a la HDS contra la selectividad de HYD.



*Figura 4.19. Comparación de los coeficientes cinéticos [=] mol*cm³/h*g_{cat}, para la HYD de las ramificaciones internas con la olefina terminal. Reactor intermitente a P=500 psia, catalizador CoMo/Al₂O₃.*

4.6 Hidrodesulfuración del Benzotiofeno

El tercer compuesto elegido fue el benzotiofeno (BT). Se debe recordar que la mezcla de reacción es entonces tiofeno+BT+1-octeno en presencia de n-heptano. Se eligió el BT por que constituye uno de los principales compuestos en gasolina proveniente de la FCC.

4.6.1 Espectrometría de masas

Para la determinación del esquema de reacción se evaluaron las muestras respectivas a los tiempos de 0, 3 y 5 horas. Con el análisis de espectrometría de masas se encontraron tetrahidrotiofeno (en mayor proporción respecto al experimento donde solo se utilizaba tiofeno), 1,3-dihidrobenzotiofeno, metilbenceno. Una característica importante y no esperada fue la identificación de compuestos alquilados del BT, así se detectaron 4 metilbenzotiofeno, 3 metilbenzotiofeno y 5 metilbenzotiofeno, véase figura 4.20. Aparentemente estas alquilaciones provienen del hidrocraqueo que sufre el disolvente (n-heptano). Esos isómeros detectados no se consideraran en los análisis cinéticos debido a que solo se detectaron trazas. Como puede observar en el cromatograma los picos obtenidos son muy pequeños comparados contra el de benzotiofeno. Conforme el tiempo de reacción se incrementa, se encontró un aumento en la concentración del tetrahidrotiofeno. Esta reacción no está usualmente reportada en la literatura; pero para otros compuestos como el DBT y el 4,6 DMDBT la formación de intermediarios hidrogenados está plenamente identificada.

El esquema de reacción propuesto para el BT se ejemplifica en la figura 4.21 y coincide con los reportados en la literatura³³.

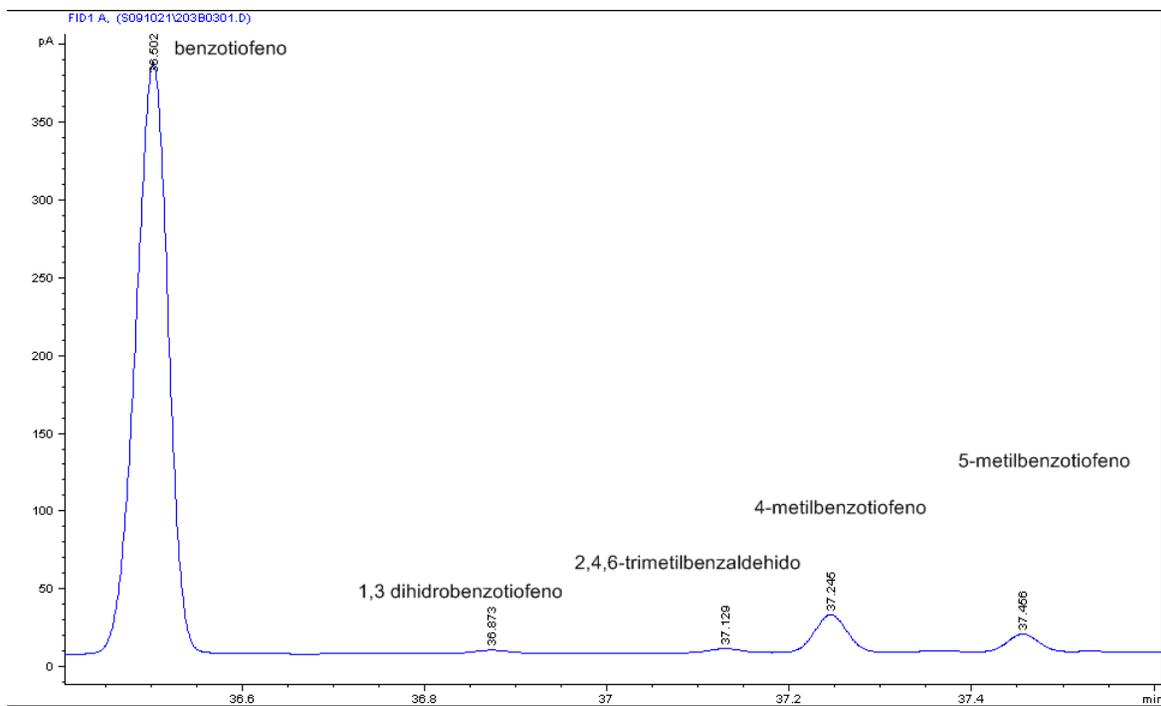


Figura 4.20. Cromatograma para la reacción de BT + tiofeno + 1-octeno en *n*-heptano al tiempo de 4 horas. Reactor intermitente a $T=260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{ MPA}$.

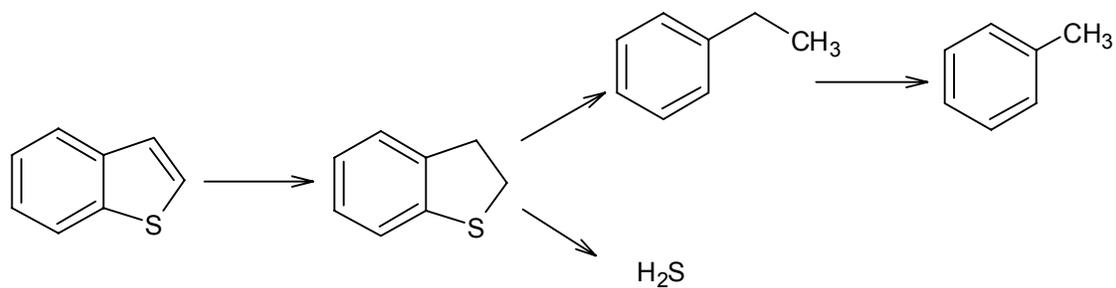


Figura 4.21. Esquema de reacción el BT para la mezcla tiofeno + 1-octeno en *n*-heptano en presencia de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Reactor intermitente a $P=500\text{ psia}$, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.6.2 Estudio cinético

Aunque se utilizó la mezcla tiofeno+ BT + 1-octeno, nos centraremos en el comportamiento del BT. En la figura 4.22 tenemos el comportamiento de la conversión del BT a través del tiempo y en la figura 4.23 se encuentra el ajuste para los coeficientes cinéticos, suponiendo primer orden en la reacción.

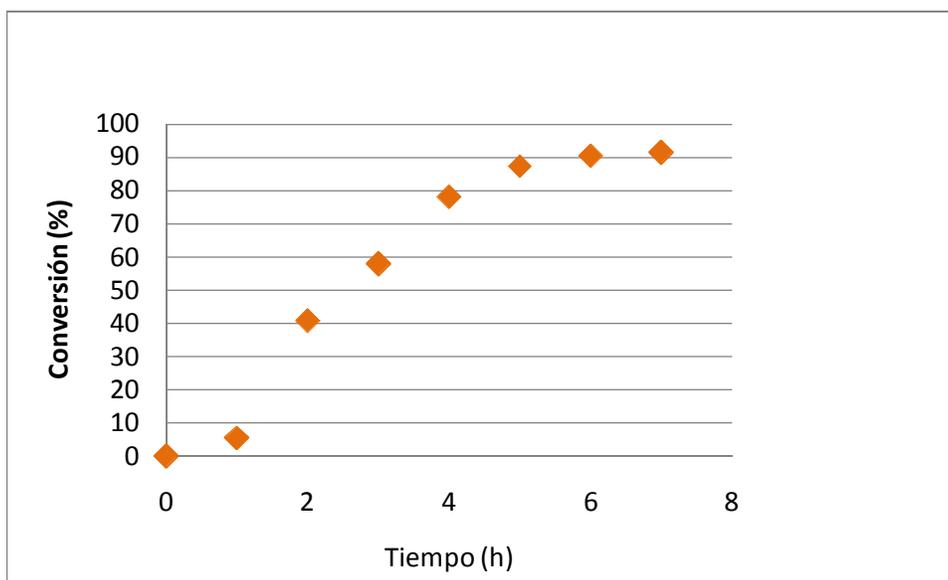


Figura 4.22. Comportamiento típico de la evaluación del porcentaje de conversión global para la reacción del BT en tiofeno + 1-octeno + n-heptano. Reactor intermitente a $T=260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{MPa}$.

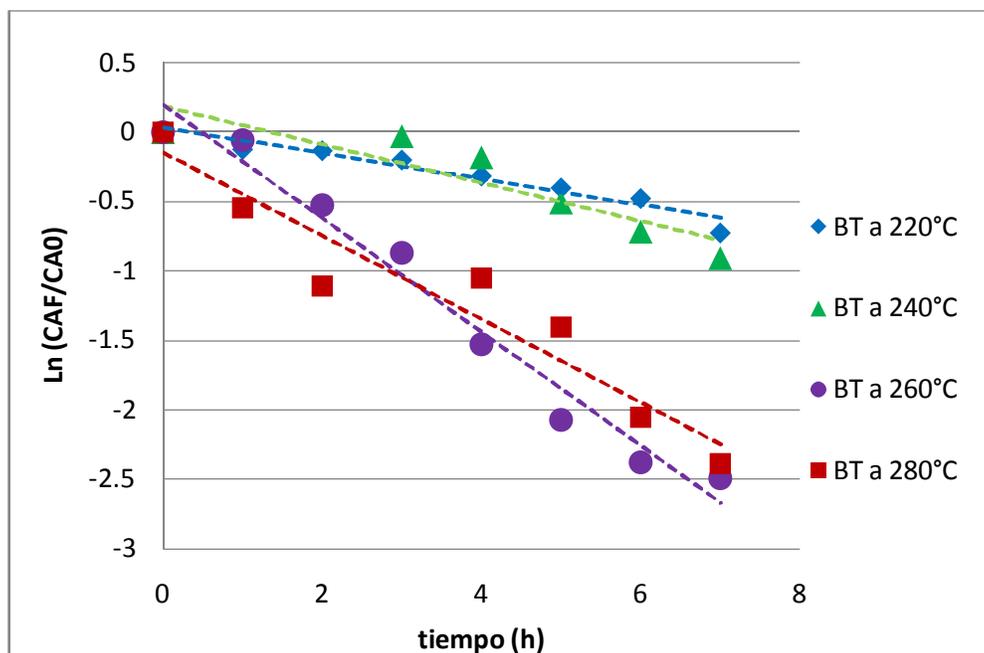


Figura 4.23. Análisis estadístico para el orden de reacción de BT en presencia del tiofeno + 1-octeno + n-heptano a diversas temperaturas en reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 4.13 Valores de las concentraciones iniciales (C_{A0}) y finales (C_{AF}), conversiones (%) y coeficientes cinéticos a 220, 240, 260 y 280 °C. Reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Reactivos BT + 1-octeno + tiofeno en n-heptano.

T (°C)	C_{A0} ppm (benzotiofeno)	C_{AF} ppm (benzotiofeno)	Conversión % (benzotiofeno)	k ($\text{mol}\cdot\text{cm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$)
220	250	121.1508	51.54	0.6180
240	250	100.9270	59.63	0.9180
260	250	22.9506	90.82	1.9973
280	250	20.6699	91.73	2.7260

En la tabla 4.13 nos muestra los valores obtenidos de los coeficientes cinéticos a partir de la figura 4.23. Posteriormente en la tabla 4.14 tenemos un comparativo entre los coeficientes cinéticos para el tiofeno y el BT observando que los valores del coeficiente cinético del BT son mayores.

Tabla 4.14. Comparación de los coeficientes cinéticos para el tiofeno y BT + 1-octeno + n-heptano a diferentes temperaturas en un reactor intermitente a P=500 psia, catalizador CoMo/Al₂O₃.

T (°C)	k (mol*cm ³ /h*g _{cat}) tiofeno	k (mol*cm ³ /hg _{cat}) BT
220	0.1613	0.6180
240	0.2340	0.9180
260	0.3080	1.9973
280	0.4387	2.7260

Entonces el BT es más reactivo que el tiofeno. Aunque este resultado no se reporte en la literatura del tema. Es hasta cierto punto lógico, y puede explicarse considerando que el anillo del BT que contiene el grupo de azufre reacciona más rápidamente que el anillo aromático del tiofeno. Para sustentar este resultado se propuso una hipótesis con la ayuda de la resonancia de los grupos aromáticos de cada uno de los componentes, mostrado en la figura 4.24 se observa que la resonancia del tiofeno inicial (estructura I) con el movimiento del par de electrones libres del azufre se generan la estructura II con enlaces C=S, con el movimiento electrónico al final regresan a la estructura I. Así las estructuras como la II, III, IV refuerzan el carácter aromático del tiofeno. En cambio con el BT el par de electrones libres de azufre se encuentran en su última capa donándolos; pero como no pueden quedarse en el carbono alfa emigran al beta, convirtiéndola en estructura de resonancia (I) provocando rompimiento en el doble enlace del grupo benceno, ver estructura IV, que constituyen al BT, perdiendo aromaticidad y por lo tanto quitándole estabilidad a la molécula haciéndola más reactiva.

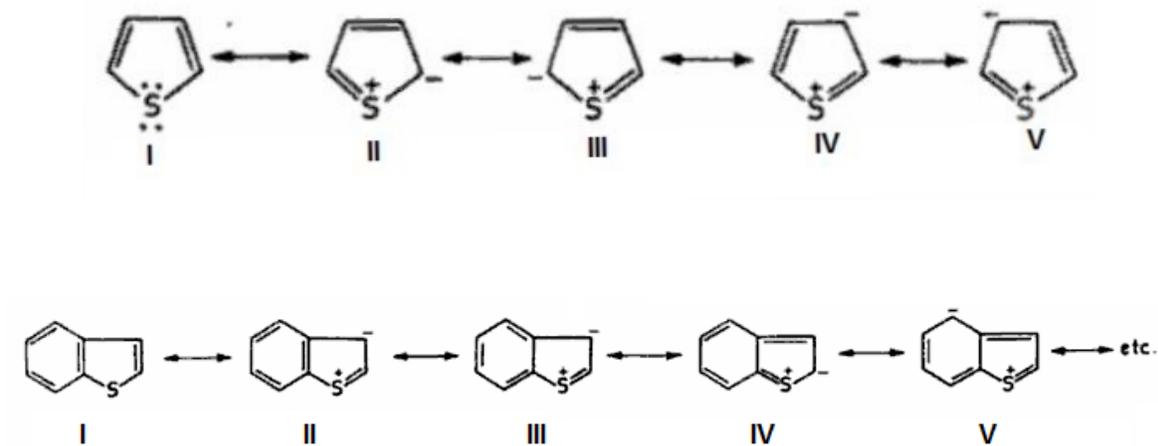


Figura 4.24 Estructuras de (a) Resonancia del tiofeno, (b) Resonancia del BT³⁴.

Finalmente se construyó el gráfico de Arrhenius $\ln k$ vs $1/T$, figura 4.25 donde solo se muestra para el benzotiofeno, y se obtuvieron los coeficientes cinéticos para cada componente de la mezcla.

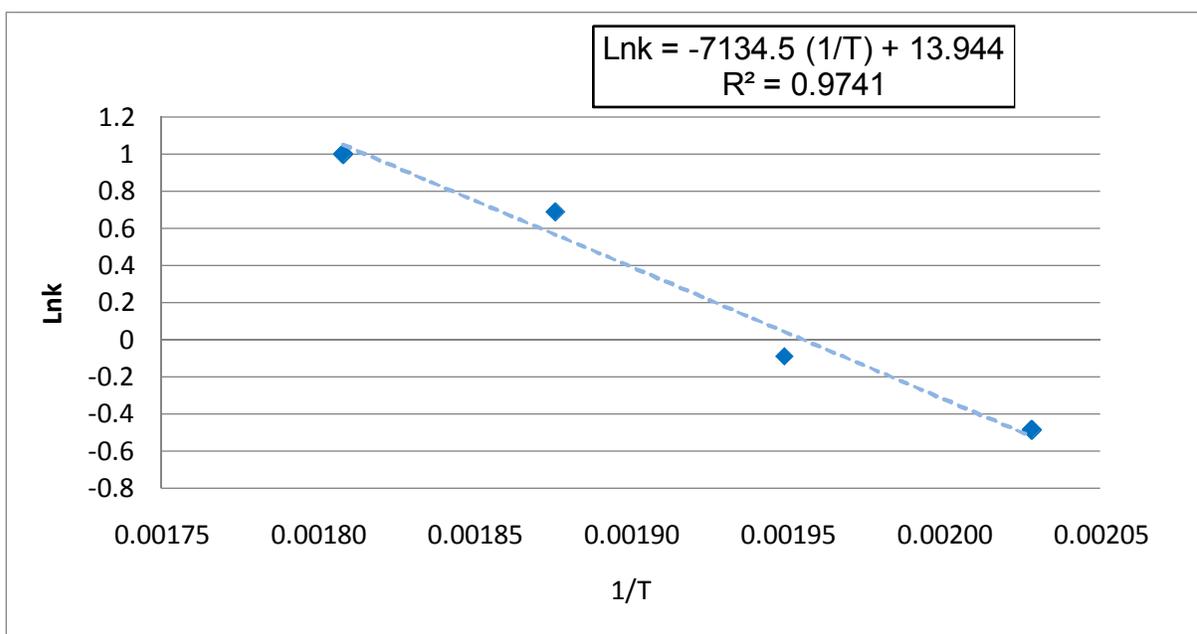


Figura 4.25. Gráfica para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius del BT en presencia de tiofeno + 1-octeno + n-heptano. Reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Expresiones de los coeficientes cinéticos para las reacciones simultáneas de la mezcla tiofeno + BT + 1-octeno disueltos en n-heptano.

$$k_{\text{tiofeno}} = 8.6980e^{-3613.5582/RT}$$

$$k_{1\text{-octeno}} = 2976.4899e^{-7453.237/RT}$$

$$k_{\text{BT}} = 1137109.416e^{-14176.252/RT}$$

Donde: E_a =cal/mol, A = h^{-1}

4.7 Hidrogenación del Ciclohexeno

Por último se trabajó con ciclohexeno. Este fue elegido porque al ser una olefina con un doble enlace interno en su estructura. En la figura 4.26 se presentan un cromatograma típico dada la reacción de HDS-HYD de la mezcla tiofeno + BT + 1-octeno + ciclohexeno. De los análisis de comportamiento del disolvente solo, a las mismas condiciones de reacción, y de la espectrometría de masas se sabe que los isómeros presentes se derivan de n-heptano.

4.7.1 Espectrometría de masas

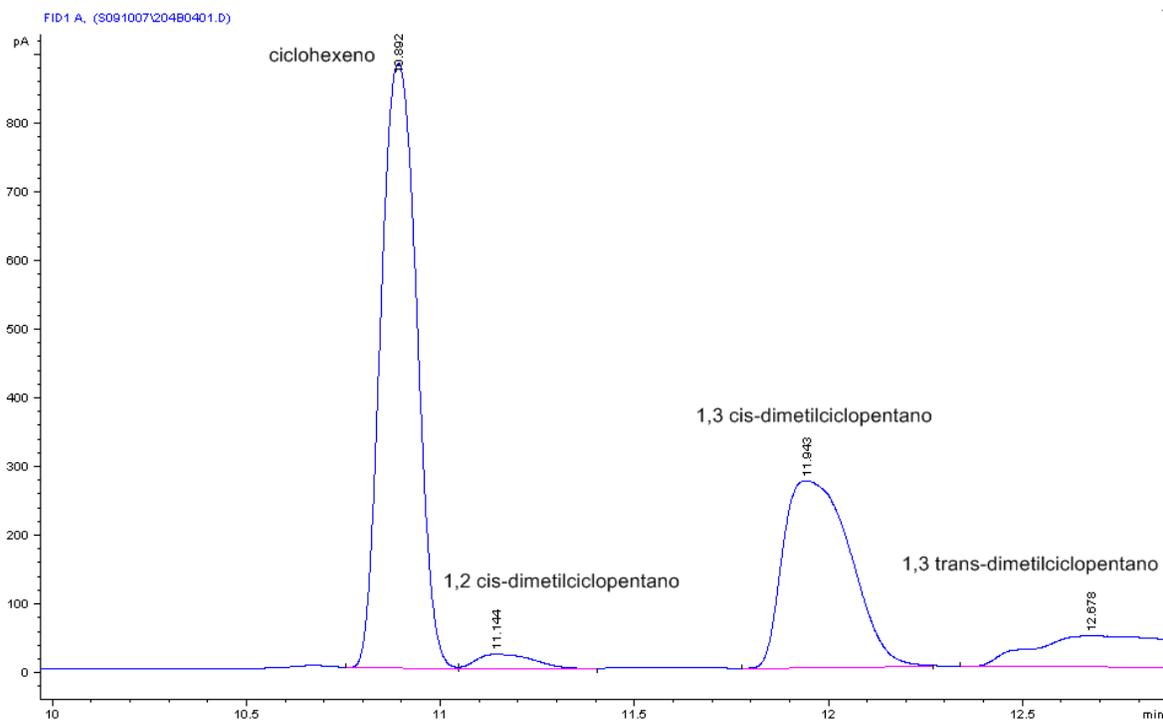


Figura 4.26. Cromatograma para la reacción de ciclohexeno al tiempo de 5 horas. Reactor intermitente a $T=260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{MPa}$. Catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Por otra parte en otra zona del cromatograma, y con el análisis de espectroscopia de masas, se detectó la presencia de reacciones de isomerización del ciclohexeno; pues se determinó la presencia de 1,2 cis-dimetilciclopentano, 1,3 cis-dimetilciclopentano y 1,3 trans-ciclopentano. Pero la reacción significativa es la hidrogenación del doble enlace interno y la literatura confirma esto⁶.

Como dato adicional, se observó en que presencia del ciclohexeno, el BT ya no sufrió una alquilación, justificándose que en los sitios ácidos que componen al catalizador el ciclohexeno, al ser una olefina muy reactiva, ocupe preferentemente estos sitios impidiendo la transformación del BT.

En la figura 4.27 se muestra el esquema de reacción del ciclohexeno, mostrando dos rutas, la primera ruta es la principal, en cambio en la segunda ruta, la inferior, se detectaron esos productos; pero en concentraciones mínimas, es por eso que la principal ruta es la viable en nuestras condiciones de reacción.

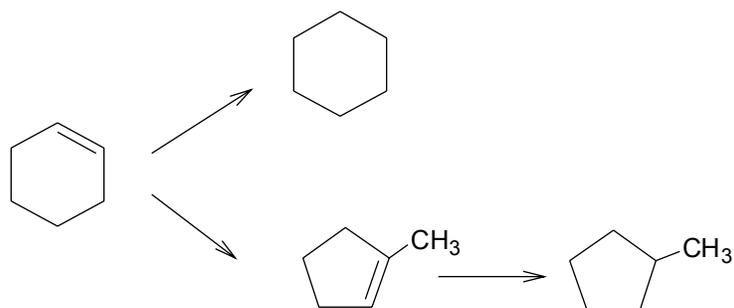


Figura 4.27. Esquema de reacción para la mezcla ciclohexeno + tiofeno + 1-octeno + BT en n-heptano. Reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $CoMo/Al_2O_3$.

4.7.2 Estudio cinético

El comportamiento de una corrida típica se presenta en la figura 4.28.

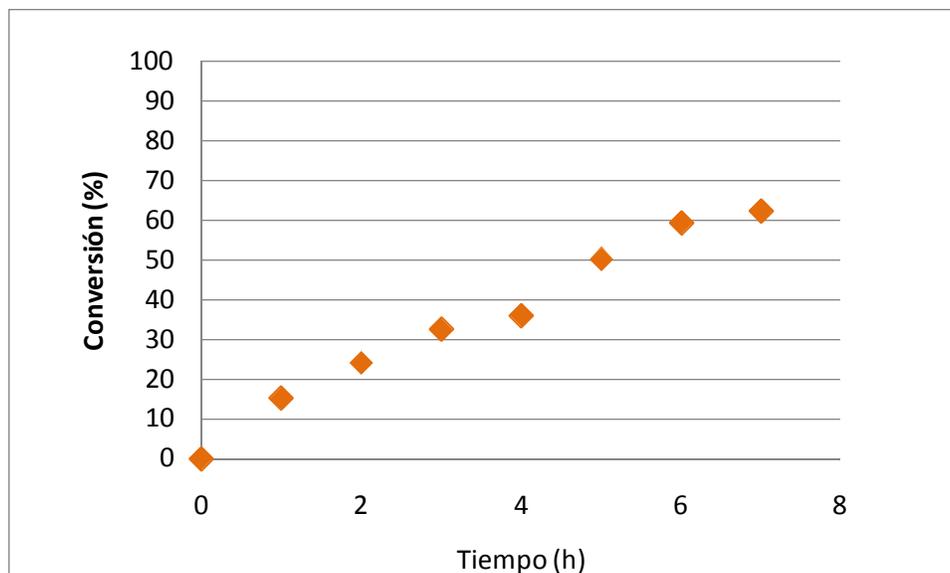


Figura 4.28. Comportamiento típico de la evaluación de la reacción de conversión global del ciclohexeno. Reactor intermitente a $T=280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=3.1\text{MPa}$, catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 4.15. Valores de las concentraciones iniciales (C_{A0}) y finales (C_{AF}), conversiones (%) y coeficientes cinéticos a 240, 260 y 280 $^{\circ}\text{C}$ en un reactor intermitente. Reactivos ciclohexeno + BT + 1-octeno + tiofeno en *n*-heptano.

T ($^{\circ}\text{C}$)	C_{A0} ppm (ciclohexeno)	C_{AF} ppm (ciclohexeno)	Conversión % (ciclohexeno)	k ($\text{mol}\cdot\text{cm}^3/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}}$)
240	250	168.5892	32.56	0.2513
260	250	149.1750	40.33	0.6686
280	250	94.3750	62.25	0.9373

Como se muestra en la tabla 4.15, para el ciclohexeno la temperatura de 260 $^{\circ}\text{C}$ no es la mejor condición ya que este compuesto no isomeriza como se espera, lo que puede llevar a que el número de octano disminuya; corroborando con la literatura que a condiciones de trabajo severas se obtiene un menor contenido de azufre pero a la vez se afecta las reacciones de isomerización e hidrogenación³⁵.

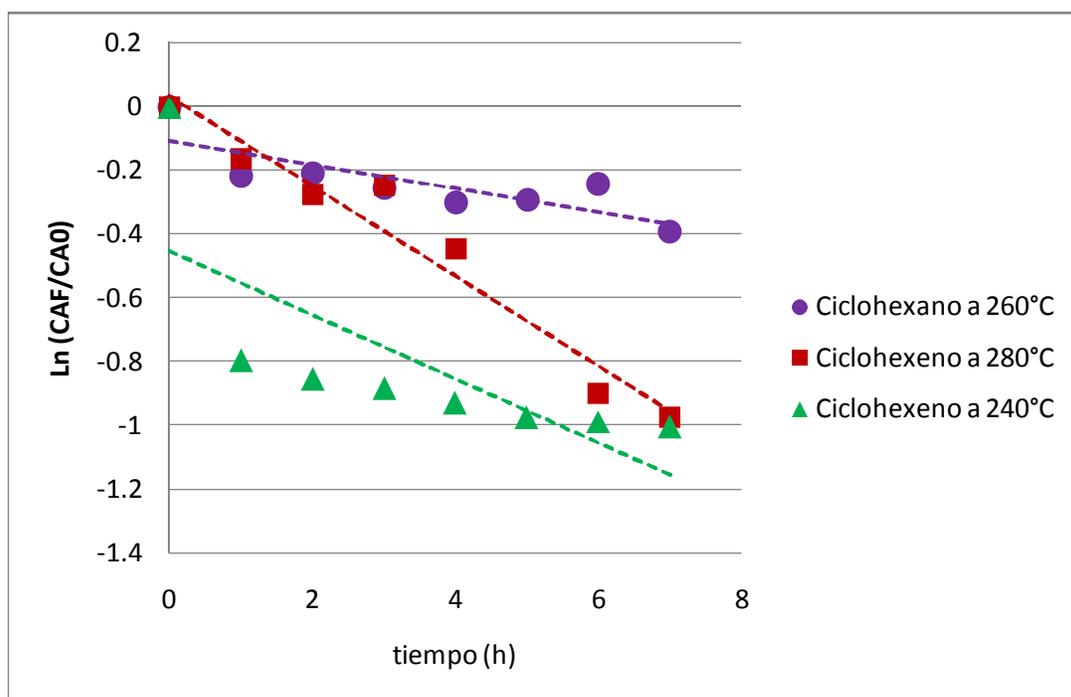


Figura 4.29. Análisis estadístico para el orden de reacción para el ciclohexeno en presencia de BT + tiofeno + 1-octeno en *n*-heptano a diversas temperaturas, Reactor intermitente a $P = 3.1$ MPA.

Tabla 4.16. Comparación de conversiones y constantes de velocidad para el ciclohexeno y el 1-octeno en presencia de tiofeno + BT en *n*-heptano, en un reactor intermitente.

T (°C)	Conversión % (ciclohexeno)	ciclohexeno k (mol*cm ³ /h*g _{cat})	Conversión % (1-octeno)	1-octeno k (mol*cm ³ /h*g _{cat})
240	32.56	0.2513	84.32	1.9632
260	40.33	0.6686	96.30	3.0556
280	62.25	0.9373	98.60	4.8282

Comparando el ciclohexeno y el 1-octeno como era esperado la conversión y la actividad de esta última olefina es mucho mayor. Lo cual valida la suposición sobre la alta reactividad de las olefinas terminales, respecto a otra posición del doble enlace³⁶. Véase tabla 4.16.

Tabla 4.17. Comparación de actividades del tiofeno y el BT en la mezcla de ciclohexeno + 1-octeno en *n*-heptano a diversas temperaturas en un reactor intermitente.

T (°C)	k (mol*cm ³ /h*g _{cat})	k (mol*cm ³ /h*g _{cat})
	tiofeno	BT
240	0.2673	1.122
260	0.196	1.724
280	2.5373	7.1193

Con los datos obtenidos es posible analizar el efecto de esta olefina (ciclohexeno) sobre la HDS del tiofeno y BT. Para ello se presenta la tabla 4.17 con los coeficientes cinéticos para la HDS de estos compuestos. Se detecta que con la presencia del ciclohexeno el valor de los coeficientes cinéticos disminuye. Este comportamiento muestra la posibilidad de que el ciclohexeno actué como inhibidor de la HDS del tiofeno y el BT. El comportamiento está de acuerdo a lo que menciona Hatanaka y col.⁶

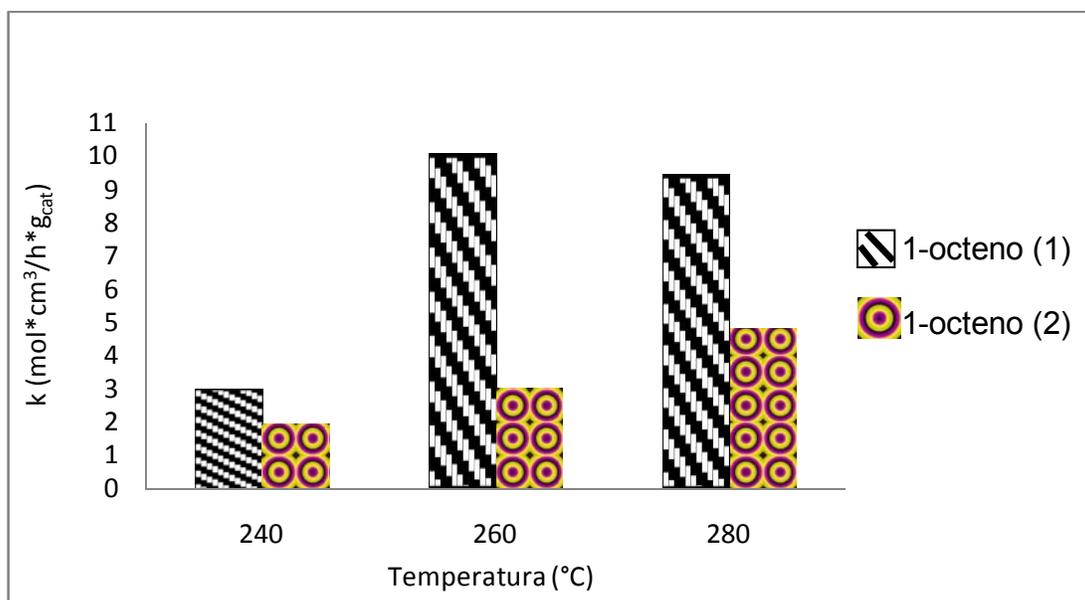


Figura 4.30. Comparación de coeficientes cinéticos, k [=] mol*cm³/h*g_{cat}, de HYD, en un reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador CoMo/Al₂O₃, para el 1- octeno. (1) en presencia de tiofeno en *n*-heptano, (2) en presencia de tiofeno + BT + ciclohexano en *n*-heptano.

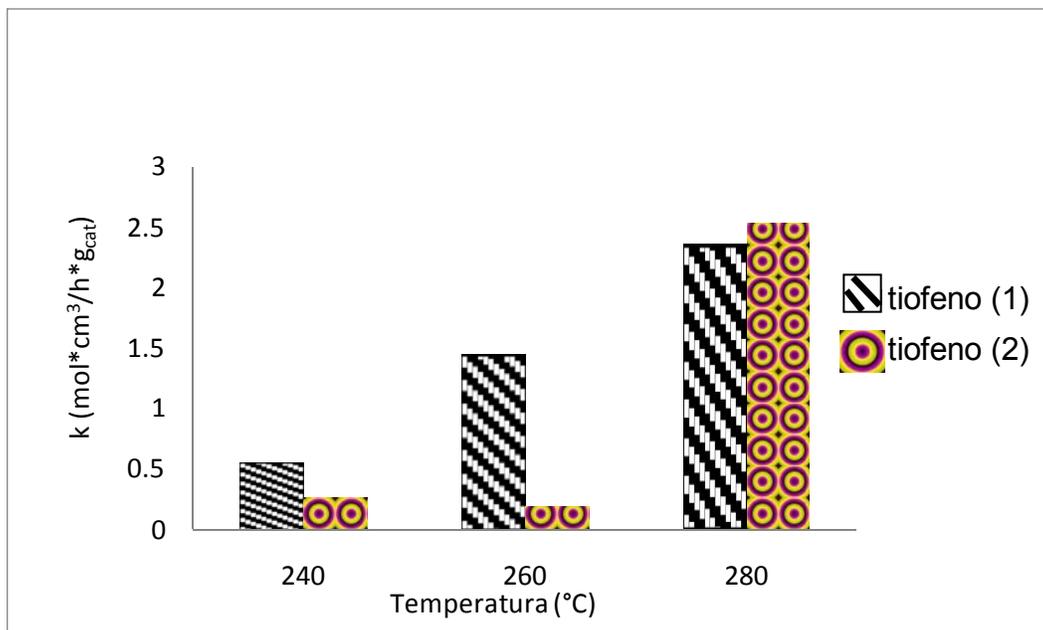


Figura 4.31. Comparación de coeficientes cinéticos de HDS, en un reactor intermitente a $P=500$ psia, catalizador $CoMo/Al_2O_3$, para el tiofeno.
 (1) en presencia de 1-octeno en *n*-heptano,
 (2) en presencia de 1-octeno+ BT + ciclohexano en *n*-heptano.

Se podría especular, observando la figura 4.30 ocurre respecto a la reactividad de las diferentes olefinas, fijémonos primero en el 1-octeno, esta olefina no parece alterar la actividad de HDS del tiofeno; por otra parte, los datos demuestran que es muy reactiva. Otra cuestión que se observa es que el ciclohexeno permanece más tiempo en los sitios activos causando un efecto inhibitor, mostrado en el valor de los coeficientes cinéticos de la figura 4.31. Con el aumento de la temperatura aumenta el coeficiente cinético del ciclohexeno y por lo tanto su concentración será bastante menor y el efecto inhibitor disminuye.

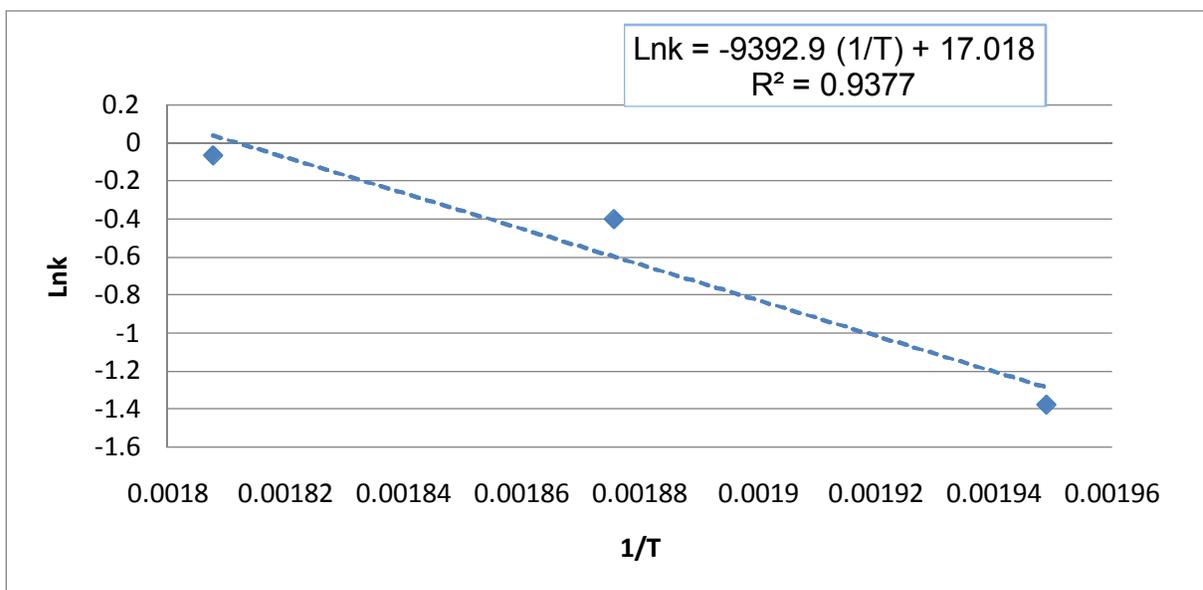


Figura 4.32. Gráfica para determinar la ecuación de Arrhenius del Ciclohexeno en presencia del tiofeno + 1-octeno + BT en n-heptano. Reactor intermitente a P=500 psia, catalizador CoMo/Al₂O₃.

Las expresiones de los coeficientes cinéticos para los diferentes componentes de la gasolina sintética, en la reacción simultánea de tiofeno + BT + 1-octeno + ciclohexeno en n-heptano, se muestran a continuación:

$$k_{\text{ciclohexeno}} = 160.6936e^{-5105.7952/RT}$$

$$k_{\text{tiofeno}} = 8.6980e^{-3613.5582/RT}$$

$$k_{\text{1-octeno}} = 2976.4899e^{-7453.237/RT}$$

$$k_{\text{BT}} = 1137109.416e^{-14176.252/RT}$$

Donde: Ea =cal/mol, A= h⁻¹

4.8 Identificación de las principales rutas de reacción de los compuestos en presencia del catalizador CoMo/Al₂O₃ para la mezcla de gasolina sintética completa.

Con la información recopilada es posible construir un esquema de la reacción para la mezcla de gasolina sintética propuesta: tiofeno + benzotiofeno + 1-octeno + ciclohexeno en el disolvente n-heptano.

La transformación del 1-octeno da como resultado la reacción de hidrogenación hacia n-octano y las reacciones de isomerización. A su vez, los isómeros también participan en la generación de n-octano. Todas las reacciones de hidrogenación significan una pérdida en el número de octano. Aunque se comprueba que la reacción más activa es la hidrogenación a n-octano, resulta que la formación de isómeros es considerable. Desde el punto de vista económico estas isomerizaciones son deseables.

Se encontró que la HYD ciclohexeno es la ruta principal. Se encontraron isómeros pero en concentraciones muy pequeñas.

En la HDS del tiofeno se representan dos rutas principales:

- 1) La hidrodesulfuración directa encontrando como producto ácido sulfhídrico a las pocas horas de reacción y en concentraciones muy pequeñas.
- 2) La HYD del grupo aromático que compone al tiofeno para facilitar la formación de tetrahidrotiofeno y finalmente butenos y butanos.

Ambos resultados coinciden con la literatura del tema.

Por último la HDS del BT sucede que el BT hidrogena el enlace que compone a la parte donde se encuentra el azufre para finalmente obtener H₂S.

Como resumen de lo aquí escrito se tiene que existen diferentes rutas que pueden ocurrir en la HDS y HYD de la gasolina sintética propuesta, se muestran en la figura 4.33.

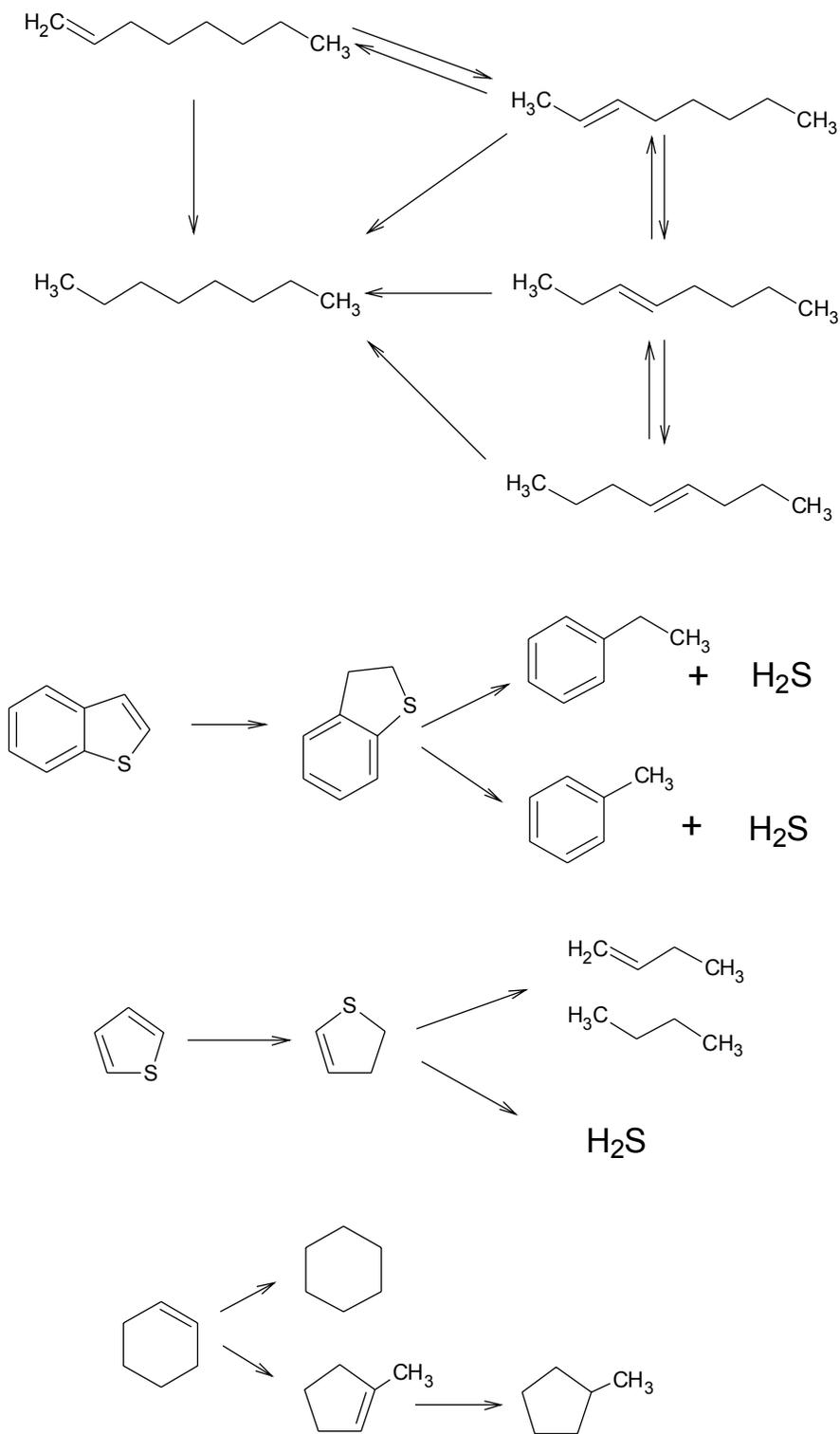


Figura 4.33. Esquema general de reacción para el modelo de la gasolina sintética final, en un reactor intermitente, catalizador CoMo/Al₂O₃

Conclusiones generales

Se desarrolló un método cromatográfico adecuado para la identificación y seguimiento de los principales productos de reacción de un modelo de mezcla de gasolina sintética compuesta de: tiofeno, 1-octeno, benzotiofeno, ciclohexeno y como disolvente n-heptano, cumpliendo así el objetivo principal.

La propuesta de la gasolina sintética es rica en compuestos que se encuentran en mayor proporción en la corriente de FCC, éstos elementos fueron representativos para la reacciones de HDS y se eligieron olefinas características que permitieran distintos resultados de la HYD cuando sucede la HDS, este modelo fue capaz de dar una descripción muy a fondo de las reacciones de HDS e HYD.

En base a los resultados obtenidos es posible concluir que:

- El análisis de los cuatro modelos de gasolina sintética fue esencial para una evaluación precisa de lo que acontecía con cada uno de los reactivos empleados.
- El catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostró una elevada selectividad para la reacción de HDS.
- Para las olefinas (1-octeno y ciclohexeno) la HYD no es la ruta principal de la reacción, ya que existen isomerizaciones que se encuentran cerca del equilibrio, una pequeña concentración de los isómeros contribuye a la formación de la olefina hidrogenada. La existencia de isómeros de la olefina es viable para la conservación de un número de octano adecuado para la gasolina. Para la selectividad del catalizador resulta útil este hallazgo.
- Los esquemas de reacción para la HDS e HYD de la gasolina sintética muestran los productos encontrados en mayor concentración (tetrahidrotiofeno, 1-buteno, butano, octano, 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno, 1,3-dihidrobencotiofeno, metilbenceno, 4, 3 y 5 metilbencotiofeno y ciclohexano) además los coeficientes cinético suponen un comportamiento de formación para la HDS e HYD del tiofeno, 1-octeno, BT y ciclohexeno.

- La estructura de los reactivos resultó ser un factor relevante para este trabajo:
 - En los compuestos de azufre la reactividad depende de si una molécula es más aromática o no (benzotiofeno > tiofeno) además de evidenciar que el mecanismo de HDS está dado por dos rutas la hidrodesulfuración directa y la HYD del grupo aromático,
 - En las olefinas la posición del doble enlace (terminal o interno de acuerdo a la estructura) es determinante. En el caso del 1-octeno, la presencia de reacciones de isomerización nos permitió establecer que la reactividad para las diferentes olefinas del octeno es: 1-octeno > 2-octeno > 3-octeno > 4-octeno. Además el ciclohexeno mostró una baja reactividad con respecto al 1-octeno, reafirmando los resultados.
- La baja reactividad de las olefinas puede ser perjudicial para la reacción de HDS existiendo la posibilidad de que actúen como inhibidores, como se observó con la presencia del ciclohexeno, este resultado dependerá de las condiciones a las que se lleve a cabo la reacción.
- La existencia de tres categorías de sitios activos propuesta por Hatanaka y col.³¹ resulta errónea, los resultados evidenciaron que dependerá de la reactividad de la molécula y de las características del catalizador. La ruta de HYD del 1-octeno y ciclohexeno (HYD directa e isomerización) reportada permite aclarar la supuesta existencia de tres sitios activos.

El método cromatográfico desarrollado será de gran utilidad, no solo para estudios en presencia del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, también para otros catalizadores mejorados, es decir, que presenten una elevada selectividad a la reacción de HDS y que puedan evitar la HYD de las olefinas, mejorando los estándares de la gasolina. El método cromatográfico propuesto permite aumentar el número de componentes de la gasolina sintética si fuese necesario ya que puede adecuarse a un mayor número de componentes, esto resulta de gran interés si se requiere modelar una corriente real de gasolina de FCC.

Referencias bibliográficas

1. Rogelio Cuevas García "Catalizadores de hidrotratamiento" Tesis Profesional, FES-C, Cuatitlán UNAM, Edo. De México, México 1989.
2. NOM-086-SEMANART-SENER-SCFI-2005. (2006). Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial, lunes 30 de enero de 2006.
3. José Felipe Sánchez Minero "Modelamiento cinético del sistema de reacción 4,6 MDBT-naftaleno-carbazol utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂" Tesis Doctorado, Facultad de Química, UNAM, México, 2009.
4. C. Dujardin, M.A. Lélías, J.van Gestel, Appl. Catal. A: Gen. (2007), 322 pp.
5. Prospectiva de Petrolíferos 2007-2016. A. Jiménez, V. Doniz y H. López. Secretaría de Energía. Primera Edición, México 2007.
6. J. Ancheyta, G. Bentacourt, G. Marroquín, Appl. Catal. A: Gen. 233 (2002) 159.
7. S. Brunet, D. Mey, G. Pe´rot, C. Bouchy, F. Diehl, Appl. Catal. A: Gen. 278 (2005), 143.
8. Petróleos Mexicanos: <http://www.pemex.com> (marzo 2010)
9. Becker J.S, LaCour M.J., Davey S.W., Haley J.T., Oil and Gas Journal, (1997), 76 pp.
10. T. A. Albahri, M. R. Riazi and A. A. Alqattan "Analysis of Quality of the Petroleum Fuels". Chemical Engineering Department, Kuwait ,October 27, 2002.
11. Petróleo y gas natural reservas, procesamiento y usos. A. Borgna, J. di Cosimo, N. Figoli, Propuesta didáctica para el 3er ciclo de la EGB y la Educación Polimodal. Santa Fé : Universidad Nacional del Litoral, Centro de Publicaciones, 2001, pag. 22.
12. Jiménez C. B. (2002) La contaminación ambiental en México: casusas, efectos y tecnología apropiada. Editorial Limusa, México 202. Segunda edición.
13. M. Pinzón, Centro de Investigaciones en Cátalisis. A.A.678 (2008).
14. P. Grange, X. Vanhaeren, Appl. Catal Today 36 (1997) 375-391
15. Cuevas G.R., "Catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con flúor". Tesis Maestría Facultad de Química, UNAM, 1993.
16. C. Dujardin, M.A. Lélías, J.van Gestel, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 46-57.
17. H. Topsøe, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 3-8.
18. R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, Bull. Soc. Chim. Belg. 93 (1984) 763.
19. S. Hatanaka, O. Sadakane, S. Hikita, T. Miyama, US Patent 5,853,570 (1998)
20. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind, Eng. Chem. Res. 37 (1998) 1748.
21. B. Pawelec, et al., Appl. Catal. A: Gen. 262 (2004) 155-166.

22. N. Dos Santos, H. Dulot, Appl. Catal. A: Gen. 352 (2009) 114-123.
23. B. Dhandapani, T. St. Clair, S.T. Oyama, Appl. Catal. A: Gen 168 (1998) 219.
24. A.-F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, Appl. Catal. A: Gen 344 (2008) 198-204.
25. J. Choi, F. Maugé, Appl. Catal. A: Gen. 267 (2004) 203-216.
26. F. Bataille, J.L. Lemberton, et al. Appl. Catal. A: Gen. 220 (2001) 191-205.
27. Introducción al análisis instrumental. Lucas Hernández Hernández y Claudio González Pérez. Editorial Ariel Ciencia. España 2002, pag. 359, 360, 371,378.379, 380,384 y 385.
28. Fundamentos de química analítica. Douglas A. Skoog. Cengage Learning. México. Sexta edición. 2008, pag. 788 y 790.
29. B.C. Gates, J.R. Katzer y G.C.A. Schuit, "Chemistry of catalytic processes", 1st edition, Mc Graw-Hill, New York, 390-442 (1979).
30. A. Van Parijs, G.F. Froment, Ind. Eng. Chem 25 (1986), 431-436.
31. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind, Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5110.
32. W.K. Meerbott, G.P. Hinds, Ind. Eng. Chem. 47 (4) (1955) 749.
33. A. Van Parijs, L. H. Hoslen, Ind. Eng. Chem 25 (1986), 437-443.
34. Heterocyclic Chemistry. Bansal R.K, third edition, 1999, New Delhi, India. Pág.311, 190.
35. M. Toba, et al. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49(2), 509.
36. A. Daudin, S. Bruney, G. Perot, Journal of catal. , 248 (2007) 111.

Apéndice A

A1. Cálculos para la preparación del catalizador CoMo/Al₂O₃.

El catalizador se preparó al 10% en peso de Mo para 3 gramos de γ -alúmina Gielder T-126 con los siguientes cálculos:

$$\frac{Mo}{Mo + Al_2O_3} = 10\%$$

$$\frac{Mo}{Mo + 3g} = 0.1$$

$$Mo = 0.1(Mo + 3)$$

$$Mo = 0.1Mo + 0.3$$

$$Mo - 0.1Mo = 0.3$$

$$0.9Mo = 0.3$$

$$Mo = 0.33$$

Sabiendo la cantidad de Mo posteriormente se preparó la solución de la sal impregnante siendo (HMA) Heptamolibdato de Amonio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O] conociendo los siguientes datos:

γ -alúmina Girdler T-126

Área superficial = 188m²/g_{sup}

Volumen de poro = 0.8cm³/g_{sup}

Para los 3 gramos de Al_2O_3 se calcula el volumen de impregnación:

$$\text{Volumen de impregnación} = \text{Volumen de poro} * \text{Cantidad de } Al_2O_3$$

$$\text{Volumen de impregnación} = 0.8 \text{ cm}^3 / g_{sup} * 3g \text{ de } Al_2O_3$$

$$\text{Volumen de impregnación} = 2.4 \text{ mL}$$

Concentración de la sal impregnante:

$$0.33g \text{ Mo} * \frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94g} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} = 4.91 \times 10^{-4} \text{ mol HMA}$$

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{4.91 \times 10^{-4} \text{ mol HMA}}{2.4 \times 10^{-3} L} =$$

$$\text{Concentración} = 0.2047 \text{ M}$$

Al impregnar la alúmina esta se deja madurar por 2 horas, posteriormente se coloca en el horno 2 horas para secar al catalizador a una temperatura de 100°C , por último, se coloca en la mufla para hacer una calcinación intermedia por 4 horas a una temperatura de 500°C .

Después se realiza una segunda impregnación con una relación molar 0.33 de cobalto utilizando la sal Nitrato de Cobalto $[Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ realizando los siguientes cálculos:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.33$$

$$\frac{Co}{Co + 3.43 \times 10^{-3}} = 0.33$$

$$Co = 0.33(Co + 3.43 \times 10^{-3})$$

$$Co = 0.33Co + 1.135 \times 10^{-3}$$

$$Co - 0.33Co = 1.135 \times 10^{-3}$$

$$0.67Co = 1.135 \times 10^{-3}$$

$$Co = 1.6941 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Al realizar la primera impregnación el volumen de poro cambio a $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{sup}}$ por lo que el volumen de impregnación ahora es de 2.1 mL, se obtuvo la concentración de la sal impregnante:

$$1.6941 \times 10^{-3} \text{ mol Co} * \frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}}$$

$$= 1.6941 \times 10^{-3} \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{Volumen}} = \frac{1.6941 \times 10^{-3} \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2.1 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

$$\text{Concentración} = 0.8067 \text{ M}$$

Después de agregar $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se deja madurar por 2 horas, se seca en el horno 2 horas a una temperatura de 100°C y después se deja en la mufla 4 horas a 400°C para una calcinación final.

A2. Cálculos para las mezclas de gasolina sintética utilizada

Se empieza por conocer el peso de 200 mL de n-heptano:

$$m = \rho * V = 200\text{ml} * 0.683 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 136.6\text{g de n - Heptano}$$

Posteriormente se agrega Tiofeno ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) en % de azufre (S):

$$0.0025 = \frac{S}{S + n - \text{Heptano}}$$

$$0.0025 = \frac{S}{S + 136.6 \text{ g}}$$

$$0.0025(S + 136.6\text{g}) =$$

$$0.0025S + 0.03415 \text{ g} = S$$

$$S = \frac{0.3415}{1 - 0.0025} = 0.3423\text{g}$$

$$0.3423\text{g S} * \frac{1\text{mol de S}}{32.066\text{g}} * \frac{1 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_4\text{S}}{1 \text{ mol de S}} * \frac{84.14 \text{ g}}{1 \text{ mol de } \text{C}_4\text{H}_4\text{S}} = 0.8983\text{g de } \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0.8983\text{g}}{1.063\text{g/ml}} = 0.8450\text{ml de } \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$$

Densidad de la mezcla tiofeno + n-heptano:

$$\rho_{TH} = \frac{\left(0.8450\text{mL} * \frac{1.063\text{g}}{\text{mL}}\right) + \left(200\text{mL} * \frac{0.683\text{g}}{\text{mL}}\right)}{200.8450\text{mL}} = 0.6846\text{g/mL}$$

Agregar 0.25% de n-octeno (C_8H_{16}):

$$m = \rho * V = 200.8450 \text{ mL} * 0.6846 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 137.4988 \text{ g de n - heptano} + C_4H_4S$$

$$0.0025 = \frac{C_8H_{16}}{C_8H_{16} + (n - heptano + C_4H_4S)}$$

$$0.0025 = \frac{C_8H_{16}}{C_8H_{16} + 137.4988 \text{ g}}$$

$$0.0025(C_8H_{16} + 137.4988) = C_8H_{16}$$

$$0.0025C_8H_{16} + 0.3437 = C_8H_{16}$$

$$C_8H_{16} = \frac{0.3437}{1 - 0.0025} = 0.3446 \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0.3446 \text{ g}}{0.715 \text{ g/mL}} = 0.4820 \text{ mL de } C_8H_{16}$$

Densidad de la mezcla tiofeno + 1-octeno + n-heptano:

$$\rho_{THO} = \frac{\left(0.4819 \text{ mL} * 0.715 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) + \left(200.8453 \text{ mL} * 0.6846 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right)}{201.3277 \text{ mL}} = 0.6846 \text{ g/mL}$$

Adicionar 0.25% de ciclohexeno (C_6H_{10}):

$$m = \rho V = 0.6846 \frac{\text{g}}{\text{mL}} * 201.3277 \text{ mL} = 137.8431 \text{ g de n - heptano} + C_4H_4 + C_8H_{16}$$

$$0.0025 = \frac{C_6H_{10}}{C_6H_{10} + (n - heptano + C_4H_4 + C_8H_{16})}$$

$$0.0025 = \frac{C_6H_{10}}{C_6H_{10} + 137.8431 \text{ g}}$$

$$0.0025(C_6H_{10} + 137.8431) = C_6H_{10}$$

$$0.0025C_6H_{10} + 0.3446 = C_6H_{10}$$

$$C_6H_{10} = \frac{0.3446}{1 - 0.0025} = 0.3454g$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{0.3454g}{0.811mL} = 0.4259mL \text{ de } C_6H_{10}$$

Densidad de la mezcla tiofeno + n-heptano + 1-octeno + ciclohexeno:

$$\rho_{THOC} = \frac{(0.4259mL * 0.811 \frac{g}{mL}) + (201.3277mL * 0.6846 \frac{g}{mL})}{201.7537mL} = 0.6849g/mL$$

Adicionar 0.25% de benzotiofeno (C_8H_6S):

$$m = \rho V = 0.6849 \frac{g}{mL} * 201.3277mL$$

$$= 138.1885g \text{ de } n - \text{heptano} + C_4H_4S + C_8H_{16} + C_6H_{10}$$

$$0.0025 = \frac{S}{S + (n - \text{heptano} + C_4H_4S + C_8H_{16} + C_6H_{10})}$$

$$0.0025 = \frac{S}{S + 138.1885g}$$

$$0.0025(S + 138.1885) = S$$

$$0.0025S + 0.3454 = S$$

$$S = \frac{0.3454}{1 - 0.0025} = 0.3463g$$

$$0.3463g S * \frac{1 \text{ mol de } S}{32.066g} * \frac{1 \text{ mol de } C_8H_6S}{1 \text{ mol de } S} * \frac{134.2 g}{1 \text{ mol de } C_8H_6S} = 1.4494g \text{ de } C_8H_6S$$

A3. Tratamiento de datos del cromatógrafo.

Anteriormente se realizó una curva de calibración donde se obtuvo que la conversión se puede calcular de la siguiente manera:

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \approx \frac{C_{C0} - C_C}{C_{C0}}$$

Donde C_{C0} son los conteos iniciales y C_C son los finales, es decir, los conteos que se obtuvieron en determinado tiempo para cada muestra.

Se realizan las gráficas conversión % vs tiempo (h) para cada uno de los experimentos.

Posteriormente conociendo la conversión, debemos hallar la Concentración (C_A) en cualquier punto de la reacción esto se hace mediante la fórmula:

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$$

A4. Orden de reacción.

Conociendo la concentración los tiempos que se llevo a cabo la reacción, se podrá conseguir un valor del coeficiente cinético (k), suponiendo un primer orden de la reacción con la ecuación cinética

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k * t$$

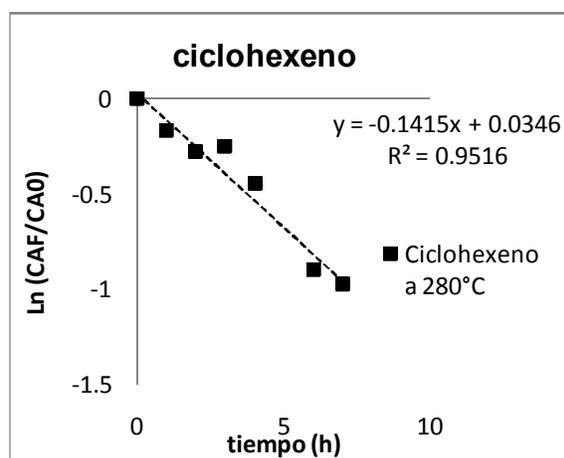
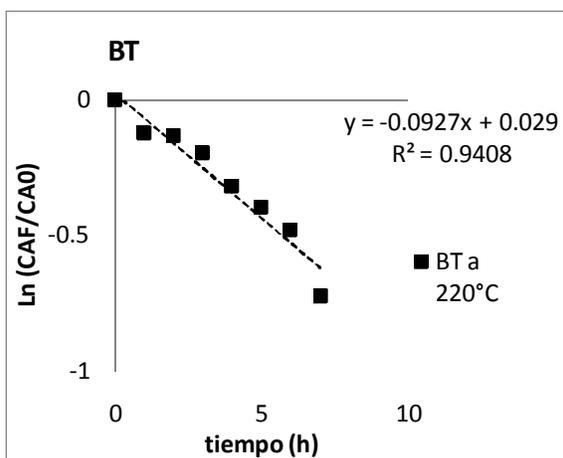
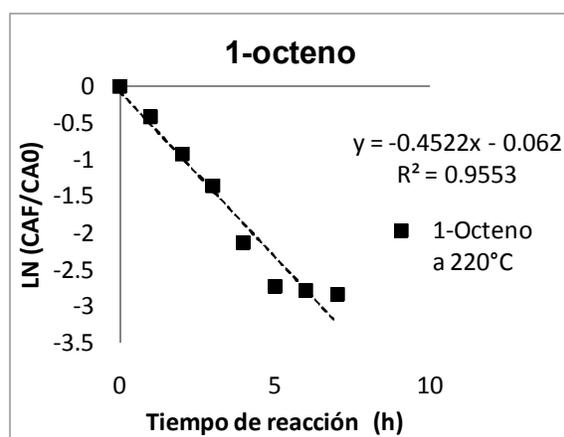
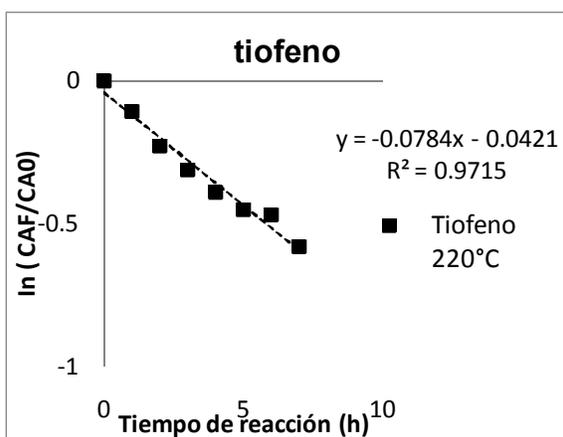
Que corresponde a la ecuación de una línea recta

$$y = mx + b$$

Donde $y = \ln(C_A/C_{A0})$, $-m = k$, $x = t$ y b es la ordenada al origen.

Se gráfica $\ln(C_A)$ vs tiempo (h), k será la pendiente es el valor del coeficiente cinéticos como la pendiente es negativa y en la fórmula tenemos un signo menos, al final el coeficiente cinético da un valor positivo.

De cualquier manera se comprobó que las gráficas tuvieran un ajuste a la ecuación, tomando en cuenta que debe estar cercano a 1.



Las constantes de rapidez corresponden al catalizador $CoMo/Al_2O_3$. Cada constante se divide entre la masa del catalizador (0.15g) y se obtiene la constante reportada por 1 g de catalizador.

A5. Coeficientes cinéticos para los isómeros del 1-octeno.

Propuesta 2: Suponiendo un orden de reacción de uno y que la reacción es irreversible y en paralelo, considerando los siguientes valores a la frontera $\{t=0, C=C_0\}$ y $\{t=t, C=C\}$.

$$\int_{C_{O_{4-octeno}}}^{C_{4-octeno}} dC_{4-octeno} = k_{4-octeno} C_{1-octeno} \int_0^t e^{-(k_{n-octeno} + k_{4-octeno} + k_{3-octeno} + k_{2-octeno} + k_{n-octano})t}$$

$$K = k_{n-octeno} + k_{4-octeno} + k_{3-octeno} + k_{2-octeno} + k_{n-octano}$$

$$C_{4-octeno} = C_{O_{4-octeno}} * \frac{k_{4-octeno} C_{1-octeno}}{K} [1 - e^{(-Kt)}]$$

Linealizando la ecuación aplicando logaritmo obtenemos

$$\ln C_{4-octeno} = \ln C_{O_{4-octeno}} * \ln \frac{k_{4-octeno} C_{1-octeno}}{K} [1 - (-Kt)]$$

Reacomodando términos

$$\frac{\ln C_{4-octeno}}{\ln C_{O_{4-octeno}}} = -\ln \frac{k_{4-octeno} C_{1-octeno}}{K} [1 - (Kt)]$$

Para $k_{3-octeno}$, $k_{2-octeno}$ y k_{octano} se procede de la misma manera.

Propuesta 3: Reacciones simultaneas e interconversión de isómeros, considerando los siguientes valores a la frontera $\{t=0, C=C_0\}$ y $\{t=t, C=C\}$.

$$-\frac{dC_{1-octeno}}{dt} = k_1 C_{1-octeno} + k_4 C_{1-octeno} = (k_1 + k_2)C_{1-octeno}$$

$$\frac{dC_{2-octeno}}{dt} = k_1 C_{1-octeno} - (k_2 + k_5)C_{2-octeno}$$

$$\frac{dC_{3-octeno}}{dt} = k_2 C_{2-octeno} - (k_3 + k_6)C_{3-octeno}$$

$$\frac{dC_{4-octeno}}{dt} = k_3 C_{4-octeno} - k_7 C_{4-octeno}$$

$$\frac{dC_{octano}}{dt} = k_4 C_{1-octeno} + k_5 C_{2-octeno} + k_6 C_{3-octeno} + k_7 C_{octano}$$

Propuesta 4: Reacciones simultaneas, interconversión de isómeros y reversibles, considerando los siguientes valores a la frontera $\{t=0, C=C_0\}$ y $\{t=t, C=C\}$.

$$\frac{dC_{1-octeno}}{dt} = k_1 C_{1-octeno} + k_4 C_{1-octeno} = (k_1 + k_2)C_{1-octeno}$$

$$\frac{dC_{2-octeno}}{dt} = k_1 C_{1-octeno} - (k_2 + k_5)C_{2-octeno}$$

$$\frac{dC_{3-octeno}}{dt} = k_2 C_{2-octeno} - (k_3 + k_6)C_{3-octeno}$$

$$\frac{dC_{4-octeno}}{dt} = k_3 C_{4-octeno} - k_7 C_{4-octeno}$$

$$\frac{dC_{octano}}{dt} = k_4 C_{1-octeno} + k_5 C_{2-octeno} + k_6 C_{3-octeno} + k_7 C_{octano}$$

Para la propuesta 3 y 4 se tiene un sistema de ecuaciones diferenciales que se resolvieron consecutivamente y posteriormente se sustituyeron los resultados con las concentraciones obtenidas, finalmente se consiguieron los valores de los coeficientes cinéticos.

A6. Ecuación de Arrhenius.

Con los valores de los coeficientes cinéticos a las cuatro temperaturas empleadas, se procede con la siguiente ecuación:

$$k = Ae^{-\left(\frac{Ea}{RT}\right)}$$

Donde:

A es el factor exponencial [h^{-1}]

Ea es la energía de activación [cal/mol]

R es la constante de los gases [cal/mol*K]

T es la temperatura en Kelvin [K]

Linealizando la ecuación de Arrhenius

$$\ln k = \ln A - \frac{1}{T} \left(\frac{Ea}{R} \right)$$

La anterior ecuación corresponde a la de una línea recta de la forma

$$y = mx + b$$

Donde:

y = ln k;

b = ln A;

m = (1/T) y

x = (Ea/R)