



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**INFLUENCIA DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN  
EL DESEMPEÑO DE CATALIZADORES NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
PARA OBTENER DIESEL ULTRABAJO AZUFRE (<15PPM)**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**SAÚL DEL VALLE MORALES**



MÉXICO, D.F.,

2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Carlos Guzmán de las Casas

**VOCAL:** Dr. Luis Cedeño Caero

**SECRETARIO:** Dr. José Antonio Toledo Antonio

**1er. SUPLENTE:** Dr. Rogelio Cuevas García

**2do. SUPLENTE:** Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO**

**EJE CENTRAL LÁZARO CÁRDENAS NORTE 152, COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACAN DEL.**

**GUSTAVO A. MADERO, C.P. 07730 MÉXICO D.F.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. JOSÉ ANTONIO TOLEDO ANTONIO**

**SUSTENTANTE:**

---

**SAÚL DEL VALLE MORALES**





## ÍNDICE

Nomenclatura.....	4
Resumen.....	6
1. Introducción.....	7
2. Antecedentes.....	10
2.1. Diesel.....	10
2.2. Hidrotratamiento (HDT).....	11
2.3. Hidrodesulfuración (HDS).....	11
2.3.1 Variables de operación que afectan el proceso de HDS.....	16
2.4. Hidrodesnitrógenación (HDN).....	18
2.5. Proceso de Adsorción.....	19
2.5.1 Desulfuración y desnitrógenación mediante adsorción.....	21
2.6. Efecto de los compuestos nitrogenados en la HDS.....	22
2.7. Catalizadores utilizados en el proceso de HDS.....	30
2.7.1 Aspectos de los catalizadores utilizados en la HDS.....	33
3. Objetivos.....	36
4. Desarrollo experimental.....	37
4.1. Síntesis de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	37
4.2. Desnitrógenación del Gasóleo Ligero primario (GLP).....	38
4.3. Caracterización del GLP.....	40
4.4. Descripción del catalizador.....	41
4.5. Descripción del sistema de reacción.....	42
4.5.1 Cargado del reactor.....	44
4.5.2 Activación del catalizador.....	45
4.5.3 Estabilización de condiciones de operación para la HDS.....	47
4.5.4 Medición de azufre del diesel producto.....	48
4.5.5 Paro de operación del sistema de reacción.....	49
5. Modelo cinético.....	51
5.1. Cálculos sin tomar en cuenta la concentración de nitrógeno.....	51
5.2. Cálculos tomando en cuenta la concentración de nitrógeno.....	52
5.3. Factor de inhibición.....	52





6. Discusión y análisis de resultados.....	53
6.1. Caracterización de los nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....	53
6.2. Características de las cargas de GLP.....	54
6.3. Evaluación catalítica de los catalizadores NiMoP y CoMoP.....	58
6.4. Características del diesel producto obtenidas después del proceso de HDS.....	63
6.5. Efecto de los compuestos nitrogenados en la constante de rapidez de HDS.....	65
6.6. Factor de inhibición.....	69
7. Conclusiones.....	73
8. Referencias.....	75
9. Anexos.....	78





## Nomenclatura

ACL	Aceite cíclico ligero
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alúmina
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing Materials
Atm	Atmósferas
BF	Bifenilo
Co	Cobalto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CoMo	Cobalto-Molibdeno
CoMoS	Cobalto-Molibdeno-Azufre
C-N	Enlace Carbono-Hidrógeno
C <sub>N</sub>	Concentración de nitrógeno en la carga de alimentación
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DMDS	Dimetildisulfuro
DSD	Desulfuración Directa
GLP	Gasóleo Ligero Primario
HCl	Ácido clorhídrico
HDA	Hidrodesaromatización
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDM	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDT	Hidrotratamiento
HDO	Hidrodeshidrogenación
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sub>2</sub> /H <sub>c</sub>	Relación hidrógeno-hidrocarburo
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
K <sub>N</sub>	Constante de adsorción del nitrógeno





$k_0$	Constante de rapidez de hidrodesulfuración teórica
$k_{HDS}$	Constante de rapidez de hidrodesulfuración
LHSV	LiquidHourlySpaceVelocity
MET	Microscopía electrónica de transmisión
Mo	Molibdeno
$MoS_2$	Sulfuro de Molibdeno
$N_2$	Nitrógeno
NaOH	Hidróxido de Sodio
$NH_3$	Amoniaco
Ni	Níquel
NiMoP	Níquel-Molibdeno-Fósforo
NiMoS	Níquel-Molibdeno-Azufre
nm	Nanómetros
NO	Óxido nítrico
$NO_2$	Dióxido de nitrógeno
ppm	Partes por millón
S	Azufre
SiC	Carburo de Silicio
$TiO_2$	Óxido de Titanio
UBA	Ultrabajo azufre
W	Tungsteno





## Resumen

En este trabajo se estudió la influencia que tienen los compuestos nitrogenados sobre la actividad del catalizador en el proceso de hidrodesulfuración (HDS) del Gasóleo Ligero Primario (GLP). Antes de someter el GLP al proceso de HDS, se desnitrogenó mediante adsorción, para lo cual se utilizó un material adsorbente a base de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , previamente sintetizados. El proceso de adsorción se realizó con el propósito de obtener tres cargas de GLP con diferente concentración de nitrógeno, variando las relaciones adsorbente/GLP. Las concentraciones de nitrógeno obtenidas en las cargas fueron de 315 ppm (GLP original), 215 ppm (0.025 Kg/L), 160 ppm (0.050Kg/L), y 88 ppm (0.1Kg/L).

Una vez preparadas las cargas de GLP, fueron sometidas al proceso de HDS para evaluar un catalizador  $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$  y un catalizador  $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$  con el propósito de estudiar la inhibición que causan los compuestos nitrogenados en la actividad catalítica de cada catalizador. Este proceso fue realizado en una microplanta bajo condiciones de operación similares a las utilizadas a nivel industrial con una temperatura de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , una presión de  $70\text{ Kg/cm}^2$  y un LHSV de  $1.5\text{ h}^{-1}$ .

A partir de los resultados obtenidos, se observó que el catalizador  $\text{CoMoP}$  es el más inhibido, debido a que éste no tiene una capacidad hidrogenante como si la presenta el catalizador  $\text{NiMoP}$ , por eso le es más difícil eliminar los compuestos azufrados en presencia de compuestos nitrogenados. Entonces a una menor concentración de compuestos nitrogenados presentes en el GLP mayor es la constante de rapidez de HDS y por lo tanto también lo es la eficiencia del catalizador, haciendo posible la obtención de diesel de ultrabajo azufre ( $\leq 15\text{ ppm}$  de S).



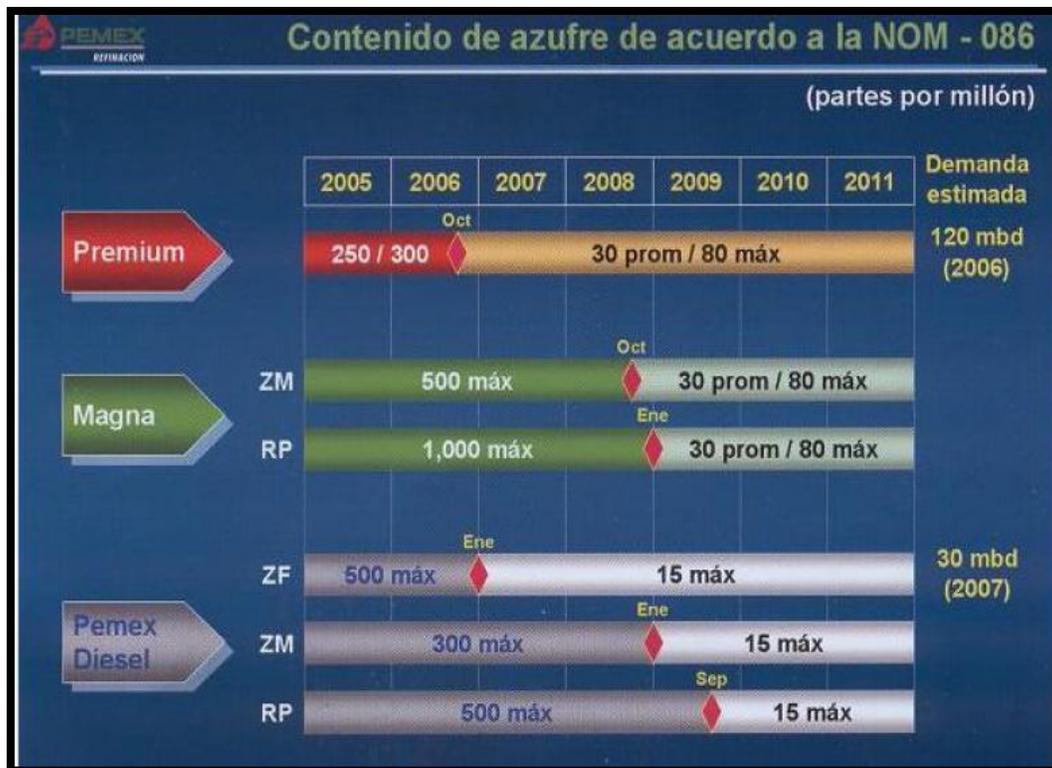


## 1. Introducción

El petróleo y los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes de energía primaria, hecho que involucra apreciables problemas de contaminación. Uno de ellos es la producción de emisiones sulfurosas a la atmósfera, ya que el petróleo tiene una fracción relativamente pesada, la cual contiene una gran cantidad de compuestos azufrados y nitrogenados. Estos, al ser quemados, liberan dióxido de azufre y diversos óxidos de nitrógeno. Para disminuir la descarga de contaminantes por esta combustión existen dos tendencias: las medidas preventivas y las medidas correctivas. Las medidas correctivas involucran el tratamiento de los efluentes que salen de chimeneas y de escapes de los automotores por medio de convertidores catalíticos. Los tratamientos preventivos involucran la remoción de los precursores de los contaminantes durante el proceso de elaboración de los combustibles en las refinerías de petróleo.

Debido a estos problemas de contaminación, el gobierno toma medidas cada vez más estrictas para abatir los niveles de las emisiones contaminantes. Estas demandas populares han provocado que los cuerpos legislativos emitan normas y leyes que fijan las cantidades de compuestos precursores de los contaminantes en niveles cada vez más bajos en los combustibles. Recientemente a nivel mundial se han emitido legislaciones que regulan los niveles de contenido de azufre en el diesel, por ejemplo en México para el año 2005 el contenido de azufre fue reducido de 500 a 50 ppm y para el 2009 el contenido de azufre en diesel se redujo a 15 ppm máxima, manteniendo este nivel de azufre hasta este momento, como se muestra en la Figura 1 (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).





**Figura 1.** Contenido de azufre en combustibles de acuerdo a la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, donde: ZM= Zonas Metropolitanas (Valle de México, Guadalajara y Monterrey); RP= Resto del País; ZF= Zona Fronteriza.

Esta situación orilla a los productores de combustibles a modificar las actuales tecnologías de remoción de estos compuestos en los combustibles. México, más temprano que tarde, tendrá que adecuar todas sus refinerías para cumplir con los nuevos estándares internacionales de calidad de los combustibles [1].

Para remover varios de los compuestos precursores de los contaminantes atmosféricos, existen procesos denominados de hidrotratamiento (HDT). En estos procesos se utiliza hidrógeno para remover el azufre (hidrodesulfuración, HDS), para remover el nitrógeno (Hidrodesnitrogenación, HDN), para la remoción de compuestos aromáticos (hidrodesaromatización, HDA) y para la remoción de metales pesados (hidrodemetalización, HDM).



Todos estos procesos, además de necesitar hidrógeno, requieren de un reactor que tenga un catalizador capaz de acelerar las reacciones de eliminación correspondientes. En la actualidad se buscan catalizadores que puedan desempeñar las funciones de hidrotratamiento de una manera más eficiente, sin disminuir la calidad del combustible. Para lograr obtener diesel de ultrabajo azufre se requiere de catalizadores con alta actividad catalítica, procurando que los catalizadores tengan una gran superficie activa por unidad de volumen, ya que la actividad de un catalizador no sólo depende de su constitución química, sino también de su estructura física o cristalina, porque el catalizador puede perder su actividad por encima de ciertas temperaturas, adicionalmente, los compuestos nitrogenados contenidos en los gasóleos o destilados inhiben fuertemente el desempeño de los sitios activos de dichos catalizadores, lo que hace más difícil alcanzar los niveles de ultrabajo azufre en el diesel producto, y generalmente las condiciones de operación en cuanto a temperatura y LHSV se vuelven más severas, es decir, estas condiciones se deben aumentar con el fin de hacer reaccionar a las moléculas más refractarias para poder cumplir con dichas especificaciones. Los compuestos nitrogenados presentes en los gasóleos mexicanos están constituidos por quinolinas (N básico~25%wt.), indoles y carbazoles (N no básico~75%wt.), considerados comúnmente como inhibidores fuertes de reacciones de HDS [1].

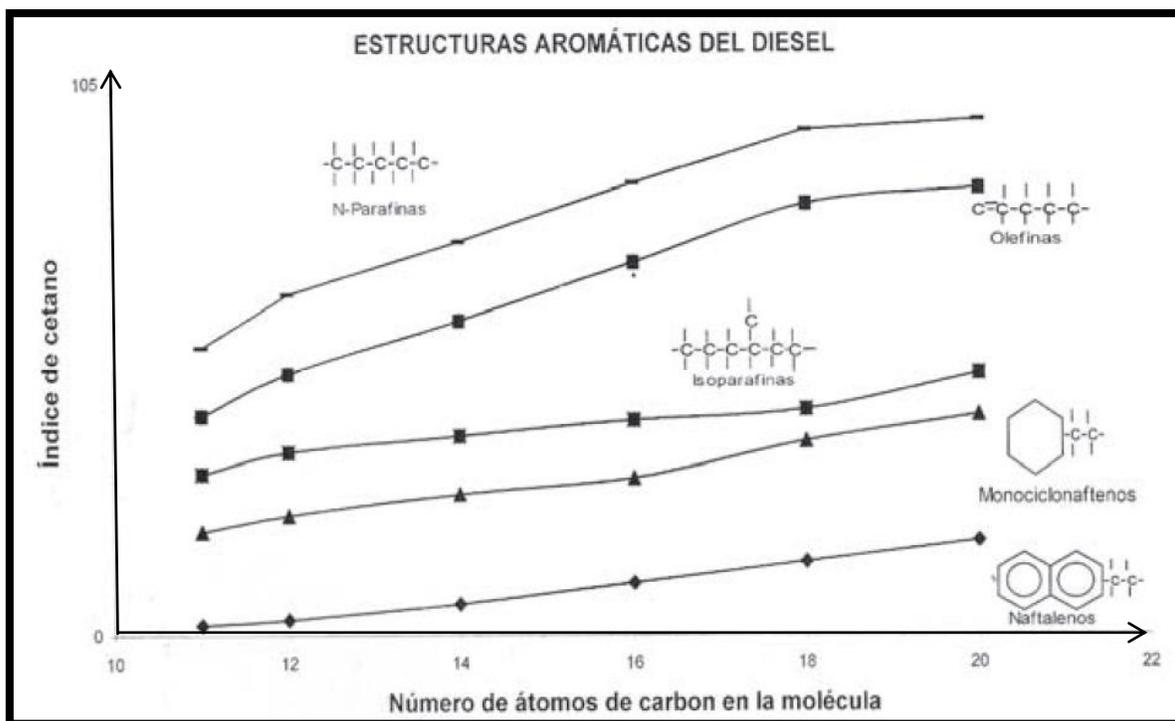
Por todo lo anterior, en este trabajo se estudia el efecto de los compuestos nitrogenados en el desempeño de un catalizador NiMoP y un catalizador CoMoP para obtener Diesel UBA (ultrabajo azufre), para esto, se prepararon tres cargas con diferente concentración de nitrógeno por el método de adsorción, utilizando un adsorbente selectivo a base de nanotubos de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Dichas cargas fueron sometidas al proceso de HDS para observar la inhibición que los compuestos nitrogenados causan en la actividad del catalizador y para establecer las condiciones a las cuales se alcanzan <15 ppm de S en función del contenido inicial de nitrógeno en la carga a desulfurar.



## 2. Antecedentes

### 2.1. Diesel

El diesel se obtiene generalmente a partir del proceso catalítico de HDS de GLP y ACL, proceso que tiene como objetivo principal la eliminación de azufre y nitrógeno en estas corrientes. Se ha observado que los compuestos nitrogenados presentes en el GLP pueden inhibir los sitios activos de los catalizadores. El efecto de esta inhibición en el catalizador es una menor actividad de desulfuración. El diesel está compuesto básicamente de moléculas de  $C_{12}$  a  $C_{25}$  o más, en forma de aromáticos que contienen azufre y nitrógeno, naftenos, iso-parafinas y n-parafinas, olefinas y combinaciones de estas moléculas.



**Figura 2.** Relación entre el índice de cetano y el número de carbonos en las moléculas del diesel [2].

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición del diesel y depende del contenido de parafina o de su estructura molecular de ésta [2], como se muestra en la Figura 2. El índice de



cetano es la medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del diesel y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión de este energético en el motor, de tal forma que produzca la máxima cantidad de energía aprovechable.

## 2.2. Hidrotratamiento (HDT)

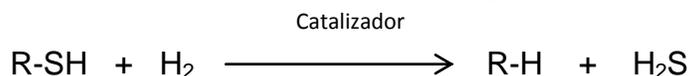
El HDT catalítico consiste en hacer reaccionar determinadas fracciones de petróleo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación severas (temperaturas de alrededor de 340 a 425°C y presión de 50 a 200 atm), con el fin de prepararlas para una conversión posterior o para su uso directo y así mejorar su calidad. En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales, nitrógeno y oxígeno) [3]. Se denomina a cada una de las reacciones dependiendo del heteroátomo que se desea remover, hidrodesulfuración (HDS): eliminación de azufre; hidrodesnitrogenación (HDN): eliminación de nitrógeno; hidrodesoxigenación (HDO): eliminación de oxígeno; hidrodesmetalización (HDM): eliminación de metales; hidrodesaromatización (HDA): eliminación de aromáticos [4].

## 2.3. Hidrodesulfuración (HDS)

De los procesos de HDT, el proceso de HDS es el más importante, ya que tiene como objetivo eliminar el azufre de los combustibles fósiles y así permitir cumplir con las regulaciones ambientales, que cada vez son más estrictas.

La HDS es un proceso de refinamiento catalítico que usa un catalizador selectivo a base de sulfuros de molibdeno promovidos con níquel y/o cobalto, en este proceso se pone a reaccionar una fracción intermedia de hidrocarburo con una corriente rica en hidrógeno, a alta presión y temperatura, para remover el azufre presente en la fracción de hidrocarburos que se desea procesar.

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





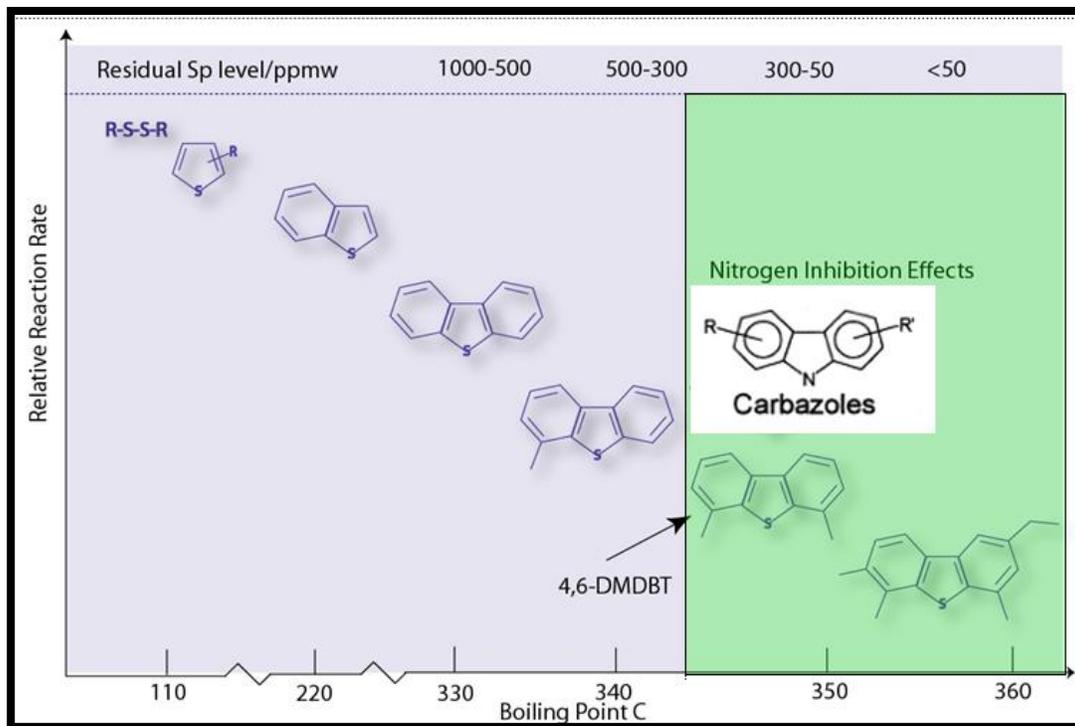
Los principales factores que impiden producir un diesel con bajo contenido de azufre son:

- Las moléculas azufradas refractarias contenidas en la corriente de alimentación.
- La presencia de compuestos que puedan inhibir el desempeño del catalizador como [5]:  $\text{H}_2\text{S}$ , compuestos nitrogenados, compuestos aromáticos y metales pesados [6].

La mayoría de las especies azufradas presentes en las fracciones que corresponden al diesel, son compuestos de tipo aromático, predominantes los benzotiofenos, dibenzotiofenos y dialquildibenzotiofenos, y benzonaftotiofenos, estos últimos se encuentran principalmente en las fracciones con alto punto de ebullición, además de algunos compuestos de tipo mercaptánico [7].

La distribución de compuestos azufrados en función de la temperatura de ebullición en los destilados intermedios, como el gasóleo ligero primario ha sido estudiada por numerosos investigadores y se ha encontrado que estos destilados intermedios contienen mayoritariamente compuestos benzotiofenicos y dibenzotiofenicos, estando dentro de estos compuestos el 4,6-DMDBT, el cual es una molécula refractaria difícil de eliminar porque se encuentra impedida estéricamente debido a la posición de sus grupos metilos. Los compuestos benzotiofenicos se encuentran principalmente en la fracción más ligera, entre los 200 y 320°C, y los compuestos dibenzotiofenicos, tal como el 4,6-DMDBT, en la fracción más pesada, entre los 320 y 400°C, en donde también podemos encontrar a los compuestos nitrogenados tipo carbazoles, los cuales son inhibidores del proceso de HDS, esta distribución la podemos observar en la Figura 3 [7].

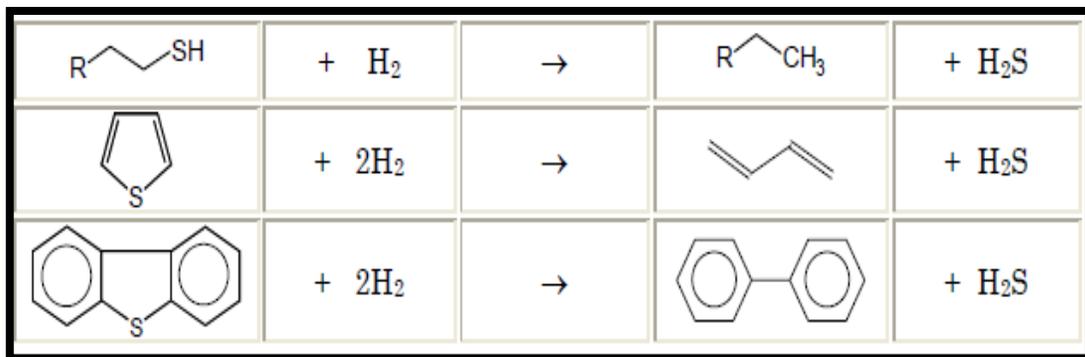




**Figura 3.** Reactividad relativa de compuestos organoazufrados y organonitrogenados en la HDS en relación con el tamaño de la molécula y su punto de ebullición.

La dificultad que presentan las reacciones en la HDS, están relacionadas con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas por lo que la reactividad decrece con el aumento del peso molecular [8]. Se sabe que conforme la fracción de crudo contenga compuestos más pesados, la remoción de azufre será más difícil, por dicha razón se ha dado un gran enfoque al estudio de la disminución de éste en combustibles como el diesel, ya que como se sabe este tipo de combustible contienen compuestos organoazufrados más difíciles de eliminar.

En las reacciones de HDS, los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos se transforman a hidrocarburos saturados, mientras que los benzotiofenos y dibenzotiofenos se transforman en anillos aromáticos ramificados como se muestra en la Figura 4 [9].

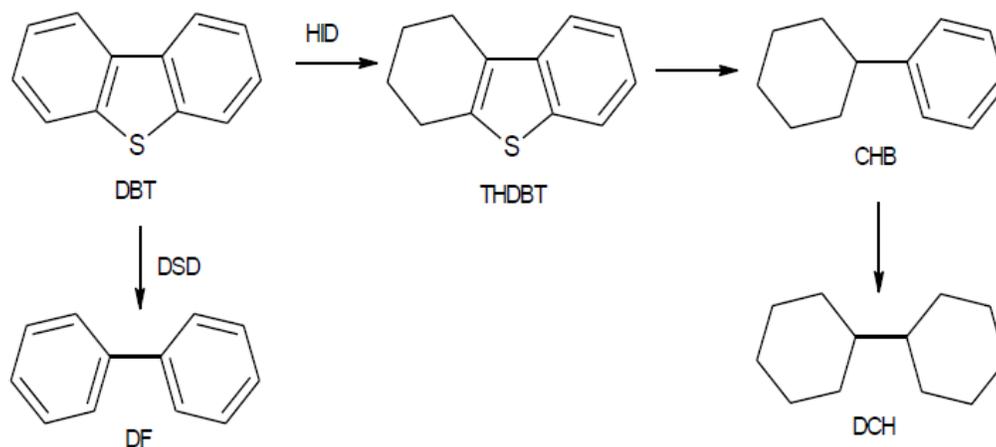


**Figura 4.** Reacciones típicas de HDS de compuestos de azufre presentes en cortes del petróleo [9].

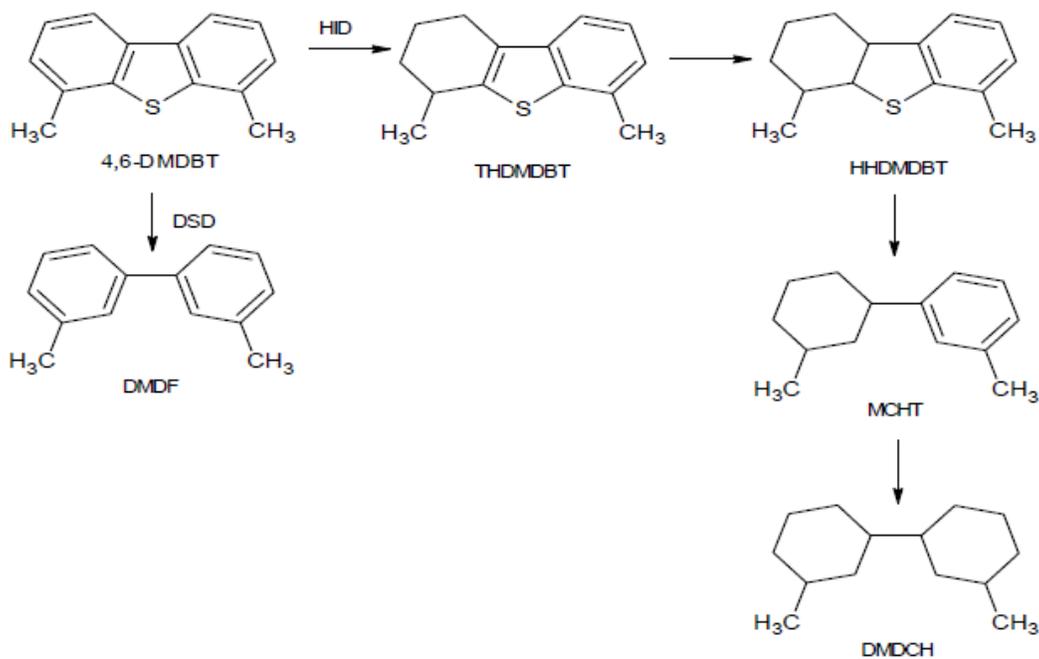
Estas reacciones de HDS son termodinámicamente exotérmicas (10 a 20 Kcal por átomo de H<sub>2</sub> consumido) e irreversibles, como se demuestran en diversos experimentos donde el valor de su constante de equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura de reacción [10].

Gates y Topsøe [5], encontraron que el DBT y el 4,6-DMDBT, son las moléculas modelo mas apropiadas para realizar las investigaciones de la reacción de HDS a nivel laboratorio.

Las trayectorias de reacción de HDS de las moléculas de DBT (Figura 5) y 4,6-DMDBT (Figura 6), presentan dos rutas: desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID), las cuales, se llevan a cabo de forma simultánea, durante la reacción de HDS.



**Figura 5.** Trayectoria de reacción de HDS del DBT (HID- ruta de hidrogenación, DSD- ruta de desulfuración directa)



**Figura 6.** Trayectoria de reacción de HDS del 4,6-DMDBT (HID-ruta de hidrogenación, DSD-ruta de desulfuración directa).



La ruta de hidrogenación consiste en hidrogenar uno de los anillos aromáticos de la molécula de 4,6-DMDBT con lo que se logra rotar espacialmente dicho anillo y de esta manera se elimina el impedimento estérico, quedando el átomo de azufre expuesto para hacer contacto con los sitios activos del catalizador. Además de la ruta de hidrogenación existen otras rutas indirectas no menos importantes para eliminar el azufre de las moléculas refractarias como el 4,6-DMDBT. Sin embargo, no han sido estudiadas tanto como la ruta de HID, entre estas se encuentran: la apertura de anillos, esta consiste en abrir los anillos aromáticos con el propósito de rotar los enlaces de la molécula y que el átomo de azufre quede expuesto para hacer contacto con los sitios activos del catalizador; la isomerización, esta ruta tiene el propósito de mover de posición los grupos metilos de las moléculas refractarias y así eliminar el impedimento estérico de éstas y por ultimo existe la ruta de de-alquilación, esta ruta remueve los grupos alquilo también con el propósito de eliminar el impedimento estérico para la posterior eliminación del átomo de azufre de las moléculas organoazufradas.

### **2.3.1. Variables de operación que afectan al proceso de HDS**

Las condiciones de operación afectan al proceso de HDS, las principales variables que lo afectan son:

- Temperatura del reactor
- Presión parcial de hidrógeno
- Velocidad espacial (LHSV)
- Relación  $H_2/H_c$

Aunque se trate de variables de operación, algunas de ellas han sido fijadas en el diseño para satisfacer los objetivos del proceso. No obstante el operador tiene cierta flexibilidad en el manejo de equipo para regular el grado de desulfuración.





### *Temperatura del Reactor*

La temperatura afecta tanto a la rapidez de reacción como al catalizador, debido a que si se aumenta la temperatura, la rapidez de reacción también aumenta; pero el catalizador se ve afectado debido al incremento del depósito de carbón sobre éste, pero se debe presentar un aumento en la temperatura de operación para compensar la pérdida de actividad por el desgaste del catalizador.

### *Presión parcial de hidrógeno*

El efecto de la presión está directamente ligado con la relación  $H_2/H_c$ ; entonces un incremento en la presión tiene un efecto favorable al limitar el depósito de carbón en el catalizador, debido al incremento en la presión parcial de hidrógeno se favorece la hidrogenación de los compuestos azufrados.

### *Velocidad espacial (LHSV)*

El LHSV indica el flujo volumétrico de carga por volumen de catalizador en el reactor, como el volumen del catalizador en el reactor es fijo, el LHSV varía únicamente por el gasto de alimentación, entonces al disminuir la alimentación en el reactor el LHSV disminuye, ocasionando que el grado de reacción se aumente y viceversa. Sin embargo, el control de la temperatura se dificulta debido a la exotermicidad de las reacciones y favorece el depósito de carbón en el catalizador.

$$LHSV = \frac{\text{Flujo de GLP}}{\text{Volumen de Catalizador}} = \frac{v/t}{v} = t^{-1}$$

### *Relación $H_2/H_c$*

A un mayor valor de relación se obtiene un menor depósito de carbón sobre el catalizador, aumentando de esta manera la vida útil de éste, aunque también las condiciones de operación y los contaminantes de la carga pueden afectar el comportamiento del depósito de carbón.

En el proceso de HDS, se inyecta  $H_2$  para compensar el consumo del mismo y mantener la relación  $H_2/H_c$  en un cierto nivel. Una mayor relación  $H_2/H_c$  origina



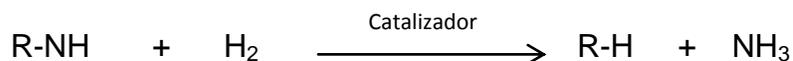


un incremento de la presión parcial  $H_2$  y en consecuencia existe una mayor conversión en las reacciones de HDT, además existe una mayor cantidad de  $H_2$  para saturar los productos, a los cuales se les ha eliminado los heteroátomos, disminuyendo la formación de olefinas.

## 2.4. Hidrodesnitrogenación (HDN)

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

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



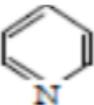
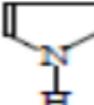
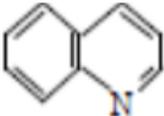
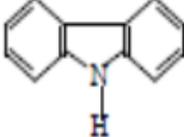
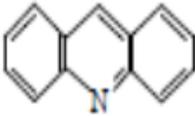
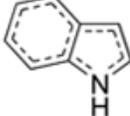
En el proceso de HDN los compuestos nitrogenados se eliminan de las corrientes de hidrocarburos para producir aceites lubricantes y combustibles líquidos estables y aceptables para el medio ambiente. Este proceso ocurre simultáneamente con el de HDS durante el proceso de HDT.

Aunque se ha reconocido desde hace mucho tiempo que la HDN es más difícil que la HDS, debido a que es más difícil romper el enlace C-N y C=N, las refinerías le habían concedido poca importancia debido a las cantidades comparativamente pequeñas de compuestos nitrogenados presentes en las fracciones convencionales de hidrocarburos y al desconocimiento de los efectos negativos de estos compuestos sobre la estabilidad de los productos y a su efecto inhibitor del desempeño de los catalizadores de HDS. Esta situación está cambiando debido principalmente a la necesidad de procesar crudos más pesados o de baja calidad, los cuales son ricos en compuestos nitrogenados [11] y a la necesidad de obtener combustibles con contenidos ultrabajos de azufre (<15 ppm).

Los compuestos nitrogenados que se encuentran en las fracciones del petróleo se ejemplifican en la Figura 7 y se clasifican como sigue [12]:



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

TIPO DE COMPUESTO NITROGENADO			
BÁSICOS		NO BÁSICOS	
	PIRIDINA		PIRROL
	QUINOLINA		CARBAZOL
	ACRIDINA		INDOL

**Figura 7.** Compuestos nitrogenados presentes en los cortes del petróleo

Los compuestos que no contienen heterociclos se encuentran solo en pequeñas cantidades y su reactividad es alta comparada con los compuestos heterocíclicos, de ahí que estos compuestos, frecuentemente con pesos moleculares altos y con impedimento estérico sean de mayor interés para la investigación de la química de la HDN.

## 2.5. Proceso de Adsorción

El proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia de una fase acompañada por su acumulación o concentración en la superficie de otra. En un proceso de adsorción las moléculas, átomos o iones en un fluido se difunden hacia la superficie de un sólido, donde forman enlaces o sólo son retenidas por fuerzas intermoleculares débiles. Las entidades de soluto adsorbidas se denominan “adsorbato”, mientras que el material sólido se le llama “adsorbente”.



El estudio de los aspectos fundamentales de la adsorción involucra la diferenciación entre la adsorción física (fisisorción) y la adsorción química (quimisorción). La fisisorción involucra solamente fuerzas intermoleculares relativamente débiles, tales como las fuerzas de Van der Waals (dispersión-repulsión) e interacciones electrostáticas. Por otro lado la quimisorción involucra, esencialmente, la formación de un enlace químico entre las entidades del adsorbato (moléculas, átomos e iones) y la superficie del adsorbente. Aunque esta diferenciación es conceptualmente útil hay muchos intermedios, los cuales no siempre es posible categorizar como fisisorción o quimisorción.

Para que un proceso de adsorción se desarrolle a nivel comercial se requiere de la disponibilidad de un adsorbente adecuado en grandes cantidades y a un precio económico. El material adsorbente debe cumplir con las siguientes características: alta selectividad, alta capacidad de adsorción, propiedades cinéticas y de transporte adecuadas, estabilidad térmica y química, dureza y resistencia mecánica, una baja propensión al ensuciamiento, no debe promover reacciones químicas indeseables, capacidad de ser regenerado y un bajo costo. La mayoría de los sólidos pueden adsorber diferentes especies contenidas en gases o líquidos. Sin embargo, solo unos pocos tienen la suficiente selectividad y capacidad para considerarlos como candidatos para ser usados comercialmente. A nivel comercial, se prefiere el uso de un sólido poroso ya que provee una alta área superficial específica y un alto volumen poroso.

Los cuatro adsorbentes más utilizados en orden decreciente de importancia comercial son: carbón (tanto el carbón activado como el utilizado como tamiz molecular), zeolitas, sílica gel y alúmina activada. El amplio espectro de adsorción del carbón activado no ha podido ser igualado por otro material, pero los adsorbentes sintéticos pueden ofrecer ciertas ventajas en casos específicos. La necesidad de contar con nuevos y/o mejores materiales adsorbentes ha estimulado el desarrollo de los mismos tanto a nivel de investigación como comercial.





Además de inducir la mejora de los sólidos adsorbentes, también se han hecho esfuerzos para optimizar los procesos de adsorción, los cuales pretenden constituir en muchos casos una alternativa competitiva frente a otros procesos de separación o purificación. Un ejemplo muy importante es la aplicación de los procesos de adsorción para eliminar compuestos indeseables de las corrientes de refinación, tales como las moléculas de azufre y/o nitrógeno.

### **2.5.1. Desulfuración y desnitrógenación por adsorción**

La adsorción es una de las tecnologías con mayor potencial para la eliminación del azufre y del nitrógeno de diferentes corrientes de hidrocarburos. Esta tecnología no requiere de insumos substanciales de hidrógeno y tiene lugar a temperaturas y presiones mucho más bajas que las tecnologías de HDT, además el material adsorbente puede ser regenerado [13].

Tanto la desulfuración como la desnitrógenación por adsorción se basan en la habilidad de un material sólido para adsorber selectivamente los compuestos deseados presentes en las corrientes de refinación. Actualmente, se están llevando a cabo numerosos esfuerzos para desarrollar nuevos y mejores adsorbentes para eliminar los compuestos tanto azufrados como nitrogenados de las corrientes de hidrocarburos. Algunos ejemplos, de acuerdo al material utilizado son:

- Óxidos metálicos
- Metales reducidos
- Sulfuros metálicos
- Zeolitas
- Materiales carbonosos
- Hidrogeles

Particularmente en este trabajo se aplicó un adsorbente hecho a base de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  para la remoción de moléculas organitrogenadas contenidas en el GLP, y así eliminar el efecto inhibitor de dichos compuestos y poder producir diesel ultrabajo azufre. El  $\text{TiO}_2$  es uno de los óxidos metálicos más estudiados





debido a sus características como son: alta estabilidad química, nula toxicidad, alto índice de refracción, interesantes propiedades eléctricas y mecánicas, etc.

Con el surgimiento de la nanotecnología y los descubrimientos de nuevos métodos de síntesis, se ha podido acceder a una gran variedad de nanopartículas de materiales estructuralmente poco viables, las cuales presenten mejores y novedosas propiedades. Particularmente la forma nanotubular del dióxido de titanio es especialmente interesante, ya que esta combina un comportamiento químico versátil con una alta área superficial y una alta relación longitud/diámetro.

Se han desarrollado y probado diferentes tipos de materiales en la adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados presentes, tanto en las corrientes precursoras de combustibles como en ellos mismos. Sin embargo, aún hay poca información en la literatura acerca de la caracterización experimental de los sitios de adsorción a nivel atómico y molecular, del mecanismo de adsorción y desorción, de los fenómenos físicos y químicos superficiales y del proceso de regeneración a nivel molecular. Es muy importante el conocimiento sobre los aspectos mencionados para poder desarrollar de forma predictiva los adsorbentes necesarios para llevar a cabo la desulfuración y desnitrificación ultra profundas.

## **2.6. Efecto de los Compuestos Nitrogenados en la HDS**

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

La similitud estructural (aromaticidad) entre los heterociclos de azufre y los compuestos de nitrógeno presentes en una carga a hidrotreatmento, sugiere que todos estos compuestos pueden interactuar con los sitios activos en más o menos la misma forma. Por consecuencia, existe una fuerte competencia entre las diferentes reacciones de hidrogenólisis y las de hidrogenación de los anillos





aromáticos. Estos efectos competitivos juegan un importante papel durante el HDT de las diferentes cargas para la producción de combustibles limpios.

Las interacciones entre la HDS y otras reacciones competitivas pueden resumirse de la siguiente manera: los compuestos nitrogenados, debido a su alto grado de adsorción [14], ejercen un fuerte efecto inhibitorio sobre las otras reacciones de hidrogenación, mientras que los compuestos azufrados solo inhiben moderadamente la HDN y en algunos casos pueden promoverla. La presencia de ácido sulfhídrico inhibe moderadamente la reacción de hidrogenación pero incrementa significativamente la rapidez de la reacción de hidrogenólisis al incrementar la rapidez de ruptura del enlace C-N, lo que da como resultado un aumento en la rapidez de reacción global de HDN [15].

Anteriormente se realizó un análisis sobre el efecto inhibitorio de la quinolina en la reacción de HDS del DBT y se encontró que la quinolina inhibe fuertemente todo el sistema reaccionante. Este análisis se llevó a cabo correlacionando los resultados obtenidos, en forma de constantes de pseudo-primer orden para cada etapa del mecanismo, con la cantidad de quinolina añadida a la carga. Se encontró que se inhibe en mayor proporción la reacción de hidrogenación que la de hidrogenólisis y se consideró este resultado como una evidencia de la existencia de dos tipos de sitios activos del catalizador para hidrogenación e hidrogenólisis [15].

En 1981 Lo [16] usó los datos obtenidos por Bhide [15] y propuso una ecuación cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood para cada fase, considerando los dos tipos de sitios. Para simplificar este modelo se propuso que los parámetros de inhibición de los hidrocarburos y del  $H_2S$  fueran equivalentes en ambos tipos de sitios, lo cual reduce el número de parámetros a ser estimados. Además, la suposición de dos tipos de sitios activos fue justificada con la buena aproximación de datos experimentales pero no considera la aproximación con un modelo de un tipo de sitio, además el eliminar el efecto del  $H_2S$  puede ser aventurado, ya que su concentración puede inhibir más una vía de reacción que otra. Así que lo





observado por Lo [16] no es necesariamente una condición de la existencia de dos tipos de sitios.

Sin embargo, Nagai y Kabe[17] en 1983 realizaron experimentos de HDS de DBT en presencia de acridina, carbazol, fenotiacina, dicitclohexilamina y fenantreno en un catalizador de 12.5% en peso de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos autores encontraron que la adición de compuestos nitrogenados a la HDS de DBT inhibe la producción de CHB pero por el contrario incrementa la producción de BF, es decir, se inhibe la vía de hidrogenación y se aumenta la vía de DSD, además la inhibición de la vía de HID no se puede relacionar con la HID de BF. Aunque la producción de BF se ve incrementada no existe una evidencia real de que se deba a una promoción del compuesto nitrogenado hacia la DSD. Estos autores también consideran que los compuestos nitrogenados se adsorben principalmente en los sitios de HID y por eso no afectan la DSD.

Gutberlet y Bertolacini [18] estudiaron el grado de inhibición de la HDS de los compuestos azufrados de la nafta de petróleo por compuestos nitrogenados como función del impedimento estérico alrededor del átomo de nitrógeno, utilizando piridinas metil y etil-substituidas. En su trabajo no fue posible distinguir entre remoción de azufre vía hidrogenólisis directa de las especies organoazufradas o vía previa hidrogenación. Estos autores concluyen que la inhibición depende del tipo y estructura de los compuestos nitrogenados.

Más tarde, en 1998 se presentaron los resultados de experimentos de HDS de tiofeno en presencia de diferentes piridinas substituidas con un catalizador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se encontró que la intensidad de adsorción de los compuestos nitrogenados disminuye de la siguiente forma [19]:

Quinolina > Piridina > Anilina > Amoniaco

Además se piensa que la inhibición depende de la basicidad y del impedimento estérico del compuesto. También se encuentra que la inhibición de la HDS de tiofeno y de HDO de dibenzofurano por amoniaco, tienen características





similares y se obtienen constantes de adsorción también similares. Lo anterior hace pensar que la inhibición por compuestos nitrogenados en HDS y HDO es del mismo tipo (en el mismo tipo de sitios, tal vez sitios de HID) así que algunas de las constantes de adsorción calculadas pueden aplicarse más generalmente, solo se debe considerar que la reacción es de cinética simple y que se da en un solo tipo de sitio.

Más tarde Zeuthen y col [20] encontraron que la inhibición por los intermediarios (tales como la indolina o la ortoetilnilina, en la HDN del indol) de compuestos nitrogenados puede ser más importante que la de los compuestos mismos (aunque este no fue el caso de las anilinas). Además, encontraron que los carbazoles inhiben ligeramente la HDS de la alimentación y en menor medida aún, carbazoles alquilsustituídos en los carbonos adyacentes al átomo de nitrógeno. Los carbazoles alquilsustituídos en las posiciones 1 y 8 son compuestos con muy baja reactividad, por el impedimento estérico y por lo tanto son los que menos inhiben. En conclusión, estos autores encuentran que la inhibición de la HDS se da principalmente por compuestos básicos (generados por los indoles) y que los carbazoles prácticamente no inhiben la reacción y más aún cuando se encuentran de manera individual.

Altamirano [21] realizó experimentos de HDS de DBT en presencia de indol, y encontró que la mayor inhibición es debida a los productos de HDN, es decir, que la inhibición en este caso disminuye de la siguiente manera:

Ortoetilnilina > Indolina > Indol

De esta manera se puede observar que a pesar de que el indol es un compuesto no-básico presenta una inhibición tan alta como un básico; luego entonces, los compuestos no-básicos como el indol reaccionan para dar compuestos altamente básicos como la ortoetilnilina que inhibe fuertemente la HDS. El autor distingue entre sitios de hidrogenación y sitios de hidrogenólisis, proponiendo que el indol se adsorbe sobre los sitios de hidrogenación principalmente y la ortoetilnilina sobre un sitio de hidrogenólisis (considerando un





sitio de acidez de Lewis). También encuentra que al modificar la concentración inicial en la HDN de indol, la distribución de productos se modifica, lo que puede interpretarse que la adsorción de compuestos nitrogenados no llega al equilibrio, así que pueden existir intermediarios adsorbidos irreversiblemente y ser estos los que estén provocando la inhibición. Sin embargo, al tratarse la red de la HDN de indol, se puede observar que se trata de una red con reacciones sucesivas y paralelas, es por eso que la diferente distribución de productos puede explicarse si consideramos que la rapidez de reacción de los compuestos intermediarios también se ve modificada por la concentración de los mismos, además se pueden tener problemas de transferencia de masa de los intermediarios, principalmente a bajas concentraciones.

Se han realizado diversos experimentos de HDS de DBT en presencia de quinolina, indol, carbazol y una mezcla de los tres compuestos. Y se ha encontrado que la fuerza de la inhibición desciende según el siguiente orden [22]:

Mezcla > Indol > Quinolina > Carbazol

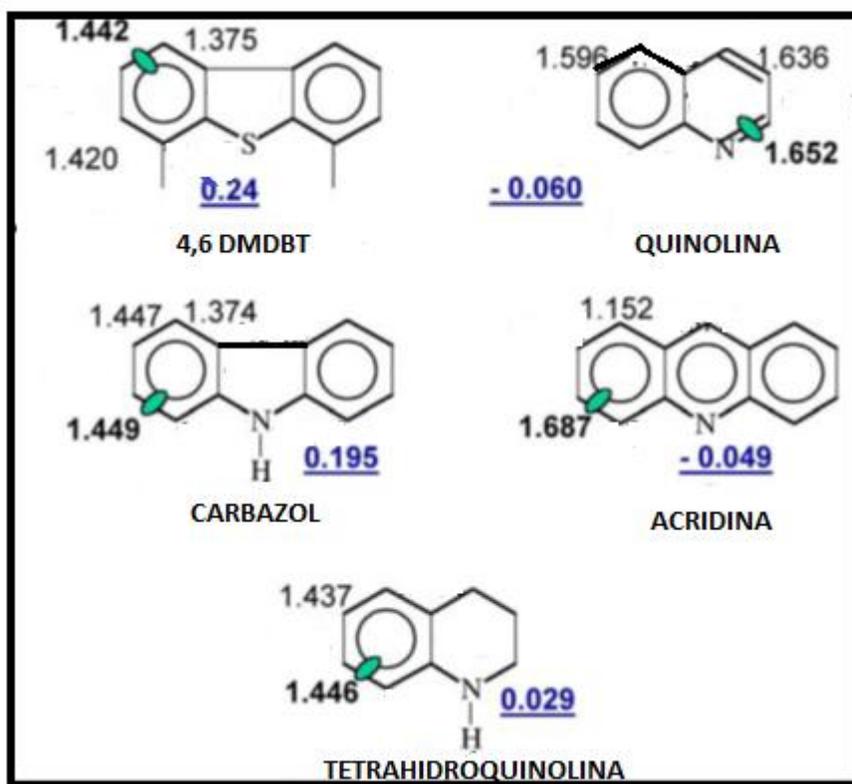
Además, en este estudio se considera que la inhibición se relaciona con las características básicas del compuesto nitrogenado y con la fuerza con que se adsorben sobre la superficie, que es de tal intensidad que acaparan su uso. De los compuestos individuales, el indol es el que presenta la mayor inhibición, se piensa que es debido a la formación del ion indolato, compuesto básico que se adsorbe fuertemente en los sitios ácidos.

Turaga y col. [23] realizaron experimentos de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de compuestos nitrogenados, tanto básicos (quinolina) y no básicos (carbazol), con el fin de evaluar la actividad catalítica de un catalizador comercial  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se encontró que la actividad del catalizador fue severamente inhibida por la presencia de la quinolina, debido a que se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos del catalizador, responsables de la HID, en cambio la presencia del carbazol tuvo poca influencia sobre dicha actividad. La presencia de los



compuestos básicos declina los productos asociados con la ruta de HID e incrementa la selectividad catalítica de HDS por la ruta de DSD.

Estos autores, correlacionaron el orden de enlace y la carga electrónica de los heteroátomos de nitrógeno con la actividad para HID y DSD, respectivamente. Entre un grupo de moléculas, se espera que la molécula que presente un alto orden de enlace, tenga una mayor reactividad por la ruta de HID. Las moléculas que se muestran en la Figura 8, tienen un enlace con alto orden.



**Figura 8.** Modelo molecular de varios compuestos azufrados y nitrogenados. Los valores de orden de enlace se encuentran resaltados en negro al lado de cada molécula, mientras el número subrayado indica la carga electrónica de cada heteroátomo [23].

El orden de decrecimiento del orden de enlace de estas moléculas es la siguiente:

Acridina > quinolina > carbazol ~ 4,6-DMDBT



La quinolina, en virtud de que tiene un enlace con alto orden comparado con el carbazol y el 4,6-DMDBT, puede esperarse que tenga una alta reactividad por la vía de HID. En otras palabras, de estas moléculas, la quinolina será la primera en experimentar HID. Además, también se espera que la quinolina se adsorba primero y más fuertemente sobre los sitios de hidrogenación del catalizador. Consecuentemente, en una carga que contenga 4,6-DMDBT y quinolina, ambas competirán entre sí para adsorberse sobre los sitios de hidrogenación y se espera que la quinolina ocupe la mayoría de ellos porque posee un mayor orden de enlace que el 4,6-DMDBT, debido a esto la HDS del 4,6-DMDBT será severamente inhibida.

De otra manera, los órdenes de enlaces del carbazol y del 4,6-DMDBT tienen valores similares, por eso, la competencia del carbazol con el 4,6-DMDBT por los sitios de hidrogenación del catalizador sería mucho más suave que con la quinolina. Además, el átomo de nitrógeno en el carbazol no está fácilmente disponible para interactuar con los sitios de hidrogenación debido al impedimento causado por el átomo de hidrógeno colindante. Además, los enlaces en el carbazol son mucho más homogéneos y similares entre ellos en comparación con los enlaces de la quinolina. En consecuencia, esto no polariza la molécula de carbazol en la medida observada en la quinolina reduciendo así la tendencia de la primera a adsorberse sobre los sitios de hidrogenación. Esto explica la poca inhibición del carbazol en la HDS del 4,6-DMDBT sobre los catalizadores CoMo.

La carga electrónica sobre los heteroátomos (nitrógeno o azufre) es otro parámetro importante para entender el comportamiento de los componentes heterocíclicos. Al igual que el orden de enlace, se ha reportado en la literatura la correlación entre la carga electrónica y la actividad de hidrogenólisis de un catalizador de HDS [24]. Entre mayor es la carga electrónica en el heteroátomo, mayor es la tendencia molecular para interactuar con los sitios responsables de la hidrogenólisis.





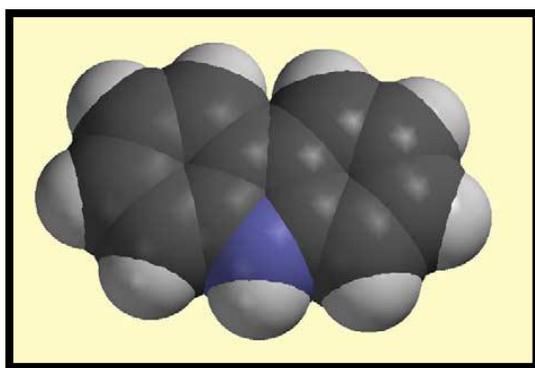
La carga electrónica en el heteroátomo de las moléculas enlistadas anteriormente decrece en el siguiente orden:



El átomo de azufre en el 4,6-DMDBT posee una mayor carga electrónica que los átomos de nitrógeno en el carbazol y en la quinolina.

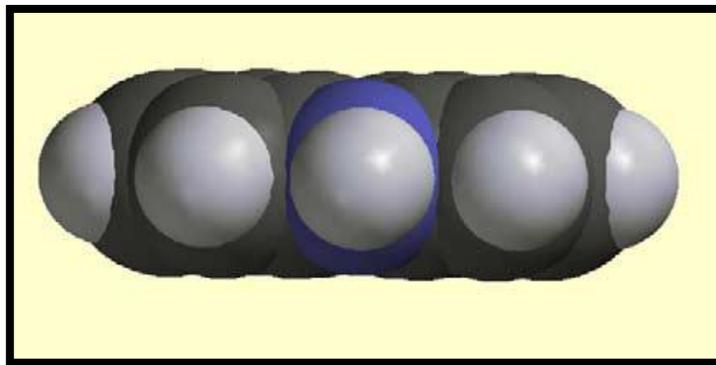
En consecuencia, el 4,6-DMDBT tendría una mucho más alta tendencia de experimentar hidrogenólisis en comparación con el carbazol y la quinolina. De las moléculas enlistadas en la Figura 8, el átomo de nitrógeno en la quinolina tiene la carga electrónica más baja con un valor de -0.06 que indica una pobre reactividad de las moléculas por hidrogenólisis.

El carbazol tiene una mayor carga electrónica en el átomo de nitrógeno en comparación con la quinolina. Por eso, el carbazol debería inhibir los sitios de hidrogenólisis más fuertemente que la quinolina. Aunque la carga electrónica en el átomo de nitrógeno del carbazol es mas alta que el de la quinolina, un átomo de hidrógeno bloquea al átomo de nitrógeno del carbazol. Además, el carbazol tiene una estructura molecular plana como se muestra en las Figuras 9 y 10. La estructura plana reduce la tendencia de adsorción del átomo de nitrógeno sobre los sitios de hidrogenólisis. Así, una combinación de estructura y factores electrónicos resultan en una baja reactividad de hidrogenólisis.



**Figura 9.** Molécula del carbazol [23].





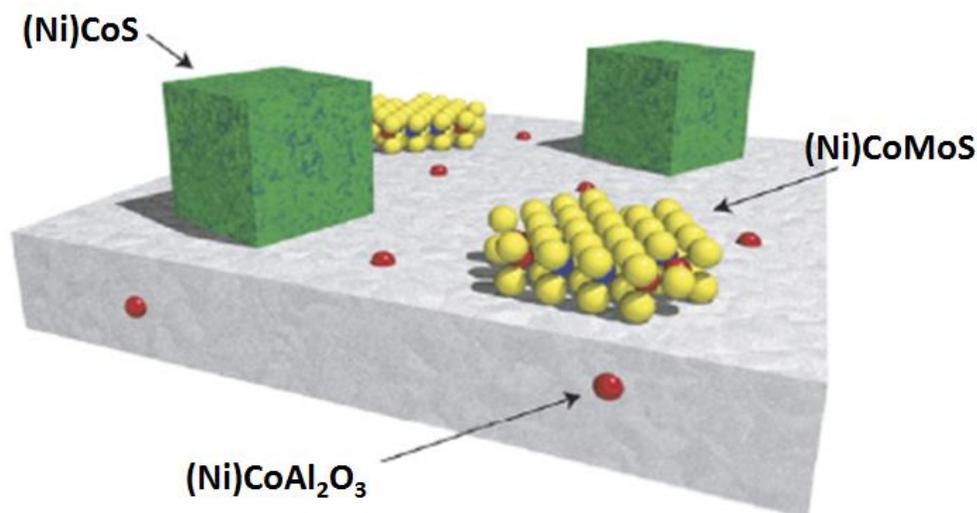
**Figura 10.** Vista horizontal de la molécula del carbazol [23].

La diversidad en relación a los experimentos reportados sobre la inhibición de compuestos nitrogenados en HDS es amplia. Todavía no se tienen conclusiones concretas en el tema, pero en el material disponible se pueden destacar principalmente que los compuestos nitrogenados inhiben de manera importante las reacciones de hidrogenación aún a bajas concentraciones. Se tiene la sospecha de que los inhibidores son compuestos intermediarios adsorbidos, que implica que los equilibrios de adsorción-desorción no se cumplen y la existencia de dos tipos de sitios, uno para HID y otro para DSD, parece ser la explicación más simple a los resultados encontrados en inhibición, pero todavía no se tiene un reporte contundente que permita llegar a una conclusión clara al respecto.

## **2.7. Catalizadores utilizados en la HDS**

Los catalizadores utilizados en el proceso de HDS se constituyen de los siguientes tres componentes principales, los cuales se ilustran en la Figura 11:

- Soporte
- Fase activa
- Promotor



**Figura 11.** Representación esquemática de diferentes fases presentes en un catalizador Ni(Co)Mo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[7].

Como se puede observar en esta Figura, además de la fase activa (MoS<sub>2</sub>) y el promotor (Co (Ni)), durante la etapa de activación del catalizador se pueden formar otras fases en el soporte, como Co-Mo-S (fase activa promovida), sulfuros del promotor (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), o el promotor introducido en la estructura del soporte.

Soporte: Tiene la función principal de soportar las especies activas y aditivos que forman el catalizador encontrándose entre los de uso más común las alúminas activas y en especial la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una gran variedad de formas, tamaño de partículas del soporte, así como propiedades texturales diversas, se combinan para lograr un mayor aprovechamiento de los metales activos al disponer de elevadas áreas de contacto con el hidrocarburo, cuidando los requerimientos del proceso, como son tamaño de molécula a hidrotratar, diseño del reactor, capacidad térmica del reactor, caídas de presión máximas permisibles en el sistema, etc. Estos aspectos son plasmados en la tabla de propiedades físicas y químicas de los soportes de los catalizadores de HDS.



Fase activa: es el elemento que imparte la actividad catalítica de mayor efecto en las reacciones de hidrogenación, encontrándose entre estos al molibdeno como uno de los más activos, y de mayor aplicación a nivel industrial.

Promotores catalíticos: Se les denomina así a los agentes que actúan en forma sinérgica con el metal activo, permitiendo incrementar selectivamente una reacción en especial, encontrándose entre estos al níquel, cobalto, fósforo y silicio.

Las funciones del promotor catalítico son:

- Incremento en la dispersión del metal activo
- Incremento en la reducción del  $\text{MoO}_3$  para su posterior sulfuración
- Control de la actividad mediante su presencia en las estructuras del  $\text{MoS}_2$
- Disminución de la rapidez de desactivación del catalizador

Los catalizadores también pueden contener algunos aditivos, los cuales los dividiremos en dos grupos, como son:

Aditivos de estabilidad mecánica: Mediante su interacción con la estructura del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) permiten controlar las propiedades estructurales como son: área superficial, volumen de poro y densidad, permiten controlar la resistencia a la fractura. Ejemplo de estos aditivos son el boro, titanio, grafito y zirconio.

Aditivos de estabilidad térmica: Participa directamente sobre el soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como almacenadores de iones oxígeno permitiendo que las estructuras cristalinas de la red de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permanezcan estables, permiten que los catalizadores puedan ser expuestos a temperaturas superiores a las convencionales. Como aditivos de este tipo podemos mencionar al lantano y cerio.





### 2.7.1. Aspectos de los Catalizadores de HDS

Los catalizadores industriales que se utilizan en reacciones de HDT son compuestos de sulfuros de Mo o W, promovidos por Co o Ni y soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De estos catalizadores las fases que se utilizan en la industria son el CoMo y el NiMo soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de estas dos, la fase activa NiMoS es más hidrogenante y la fase CoMoS es más desulfurante. Actualmente en las refinerías, en especial en la HDS con cargas pesadas se ha comenzado a implementar también catalizadores del tipo NiMoP/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

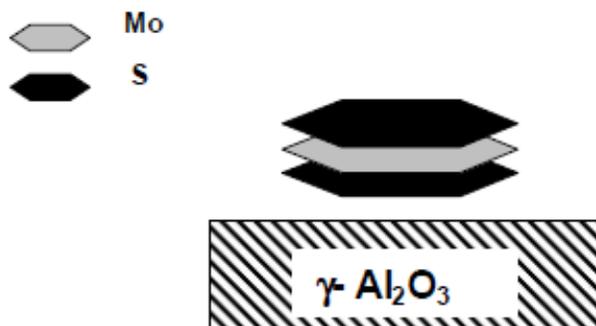
Los catalizadores de NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CoMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , son operados a las mismas condiciones, observado que el catalizador CoMo es capaz de eliminar los compuestos fáciles de remover, teniendo baja dependencia con la presión parcial de hidrógeno; pero el catalizador NiMo es capaz de remover los compuestos refractarios, mostrando una alta dependencia a la presión parcial del hidrógeno ya que se inhibe el desempeño de catalizador en la presencia de ácido sulfhídrico. El catalizador CoMo desulfura vía extracción directa al átomo de azufre, y el NiMo desulfura vía hidrogenación, la cual consiste en hidrogenar un anillo aromático seguido por la extracción del átomo de azufre.

En la investigación de Topsøe y col. [7] mencionan que la actividad de los catalizadores Ni(Co)-Mo soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depende de al menos dos estructuras activas llamadas Tipo-I y Tipo-II. Estas estructuras de  $\text{MoS}_2$  consisten de láminas en forma de hexágonos en donde el Co, o en su caso el Ni, ocupa posiblemente posiciones entre las láminas o más seguramente en las esquinas de éstas generando mayor cantidad de sitios activos. El Co tiene un efecto promotor que aumenta la actividad del catalizador. Estos autores reportan que durante la síntesis del catalizador el Co o el Ni pueden incrustarse en el soporte, o bien sulfurarse como  $\text{Co}_9\text{S}_8$  sin llegar a formar la fase CoMoS o NiMoS, como se mostró anteriormente en la Figura 11.



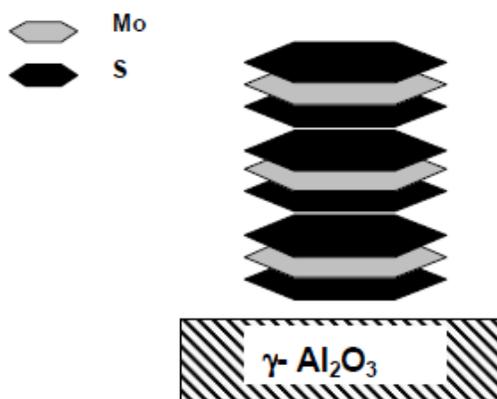


La estructura Tipo-I está formada por cúmulos de láminas simples de MoS<sub>2</sub> unidas al soporte por su plano basal, como se observa en la Figura 12. Esta estructura tiene una fuerte interacción electrónica con el soporte, por lo que su actividad es menor que en la estructura Tipo-II.



**Figura 12.** Representación esquemática de la estructura Tipo-I

La estructura Tipo-II en la Figura 13, esta formada por cúmulos multi-láminas de MoS<sub>2</sub> y está unida al soporte por su plano basal inferior, y por presentar un mayor número de láminas de MoS<sub>2</sub> le permite tener una menor interacción con el soporte, haciéndola más activa que la Tipo-I.



**Figura 13.** Representación esquemática de la estructura Tipo-II.

Además de tener una alta actividad en el catalizador, éste también debe presentar una mejor resistencia al envenenamiento y a la inhibición, por lo tanto, hay que tomar en cuenta diferentes soportes, ya que los catalizadores comerciales





están compuestos por una fase activa (CoMoS o NiMoS) soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , esto ha sido conocido por mas de 15 años y se piensa que otros soportes pueden conducir a la mejora de propiedades catalíticas [5].

Por esta razón se hace el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor actividad catalítica en las reacciones de hidrotratamiento de fracciones ligeras e intermedias del petróleo, para lograr el objetivo propuesto sin detrimento en la capacidad de procesamiento.





### 3. Objetivos

#### Objetivo General

Establecer la influencia de los compuestos nitrogenados presentes en el Gasóleo Ligero Primario (GLP), en el desempeño catalítico de dos catalizadores prototipo sintetizados en el IMP, un catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un catalizador CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el fin de obtener diesel con contenidos ultrabajos de azufre (< 15 ppm).

#### Objetivos Particulares

- a) Realizar la síntesis de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su posterior uso como material adsorbente de compuestos nitrogenados presentes en el GLP.
- b) Con los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, preparar cargas de GLP con diferente concentración de compuestos nitrogenados mediante adsorción.
- c) Evaluar el desempeño de dos prototipos de catalizadores, NiMoP y CoMoP con cargas de GLP con diferente concentración de compuestos nitrogenados en un sistema de microrreacción de lecho fijo.
- d) Realizar el análisis fisicoquímico del producto obtenido.
- e) Determinar la constante de HDS ( $k_{HDS}$ ) y el factor de inhibición.





## 4. Desarrollo experimental

En la siguiente sección se describe el procedimiento empleado para la síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y el uso de estos nanotubos como material adsorbente para la preparación de varias cargas de GLP con diferente grado de desnitrógenación y su posterior hidrot ratamiento en la evaluación catalítica de un catalizador  $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y un catalizador  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en un sistema de reacción de lecho fijo.

### 4.1. Síntesis de nanotubos de $\text{TiO}_2$

La primera etapa de este trabajo consistió en la síntesis del material adsorbente basado en nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , para lo cual se utilizó un precursor comercial en fase anatasa marca Hombikat K03 obtenido de la compañía Sachtleben Chemic GmbH con un tamaño de cristal de 20 nm y un área superficial específica de  $101 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La síntesis se realizó a una temperatura de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por ser la más adecuada en la obtención de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y en la cual se producen los materiales con las características físicas y químicas apropiadas para su aplicación en la adsorción de moléculas nitrogenadas presentes en el GLP [25].

El procedimiento consistió en suspender el polvo de anatasa en una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  10 M, dicha disolución se preparó utilizando agua desionizada y  $\text{NaOH}$  marca Aldrich con una pureza  $\geq 98\%$ , posteriormente la suspensión resultante se colocó en una autoclave con recubrimiento interno de teflón marca Parr modelo 4575<sup>a</sup> de 500 mL de capacidad equipada con agitación mecánica y control automático de temperatura. La autoclave se selló y se realizó el proceso de reacción hidrotérmico a una temperatura de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , presión autógena y agitación de 200 rpm durante un periodo de tiempo de 24 h. El producto resultante de la reacción fue filtrado y lavado repetidas ocasiones con agua desionizada para eliminar el  $\text{NaOH}$  residual; después la suspensión obtenida se sometió a intercambio iónico utilizando una disolución acuosa de  $\text{HCl}$  1 M, esta última se





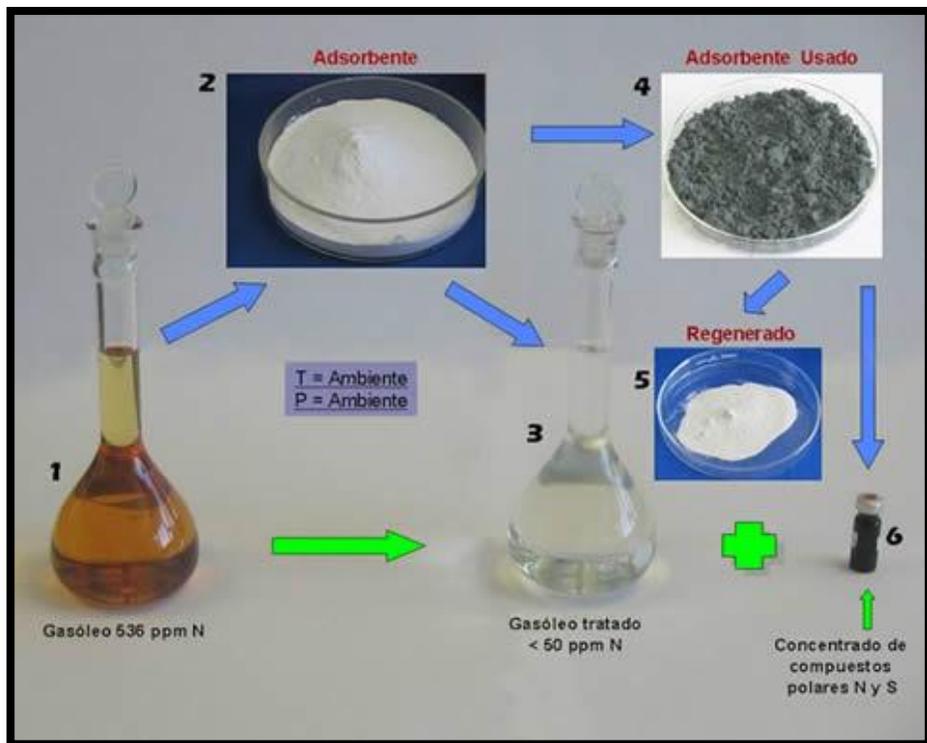
preparó utilizando agua desionizada y HCl marca J. T. Baker con una pureza de 40%, hasta alcanzar un valor de pH alrededor de 3. La suspensión ácida se dejó en agitación por una noche, pasado este tiempo el sólido presente se lavó con abundante agua desionizada hasta eliminar los iones cloruro, se filtró y se secó a una temperatura de 100 °C y a presión atmosférica.

Una vez sintetizada la muestra de nanotubos fue necesaria su activación, para lo cual fue tratada térmicamente a 300 °C durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno utilizando un horno tubular. Cabe señalar que la activación a esta temperatura en atmósfera inerte se llevó a cabo con el propósito de eliminar impurezas presentes en la superficie de los materiales, así como agua fisisorbida y de estructura. Además se consideró el hecho de que alrededor de esta temperatura, en estudios previos, no se observó una transformación tanto estructural como morfológica de los nanotubos, lo cual no es deseable [26].

## **4.2. Desnitrogenación del Gasóleo Ligero Primario (GLP)**

Se muestreó una carga de GLP 2012 de la refinería Francisco I. Madero, y a partir de esta se desnitrogenaron tres muestras de GLP, a las cuales se denominaron DN-25, DN-50 y DN-100, esto con el fin de obtener cargas con diferente contenido de compuestos nitrogenados para su posterior evaluación en la reacción de HDS. Para la remoción de dichos compuestos presentes en el GLP se utilizó el adsorbente, sintetizado como se describe en la sección 4.1, dicho adsorbente está hecho a base de óxido de titanio con morfología nanotubular, lo que permite incrementar el área de contacto y generar sitios específicos que al entrar en contacto con el GLP atraen a aquellas moléculas de nitrógeno contenidas en el mismo. De esta manera, los combustibles reducen sustancialmente el contenido de dichos contaminantes, como se ilustra en la Figura 14.



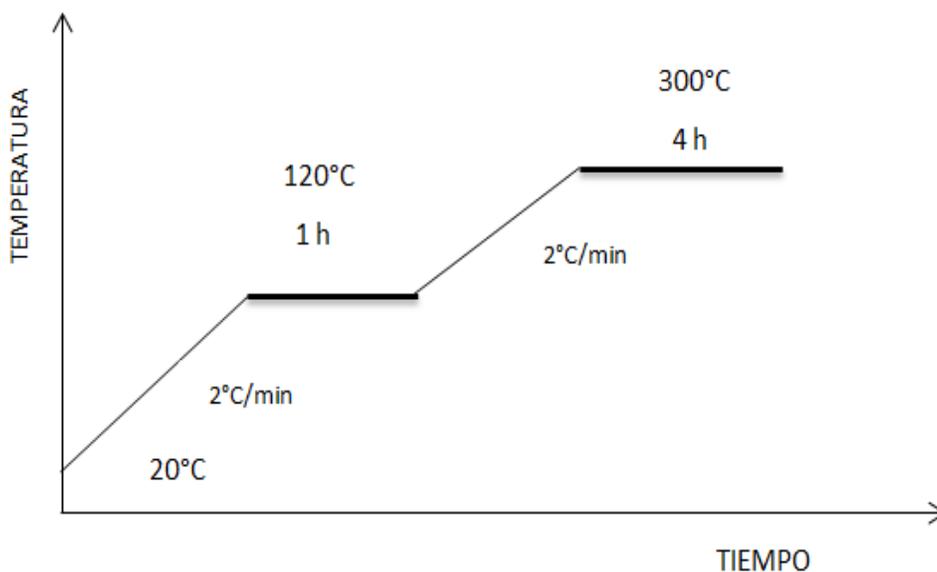


**Figura 14.** Esquema de adsorción de compuestos nitrogenados contenido en GLP utilizando como adsorbente nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Las relaciones de adsorbente-GLP para obtener las cargas con diferente concentración de Compuestos Nitrogenados Totales fueron:

- 1) 25g adsorbente/L de GLP (DN-25)
- 2) 50g adsorbente/L de GLP (DN-50)
- 3) 100g adsorbente/L de GLP (DN-100)

Para lograr obtener diferentes concentraciones de nitrógeno en el GLP, se calcinaron 100g de adsorbente en un horno tubular horizontal (THERMOLYNE 79400) a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , para poder remover la humedad y cualquier compuesto orgánico que este pudiera contener, esta calcinación se realizó de acuerdo a las siguientes rampas de temperatura que se muestran en la Figura 15.



**Figura 15.** Rampas de temperatura para la calcinación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Ya calcinado el adsorbente, los 100g se mezclaron con un litro de GLP Madero 2012 y se sometió la mezcla a agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente, para obtener una concentración de compuestos nitrogenados de <100 ppm. Finalmente se filtró la mezcla, recolectando el GLP desnitrogenado para su posterior hidrotreamiento. El adsorbente usado se lavó con alcohol isopropílico para su regeneración. Se realizó este mismo procedimiento con 50g y 25g de adsorbente, para obtener las cargas desnitrogenadas con diferente concentración de compuestos nitrogenados.

### **4.3. Caracterización de las cargas de Gasóleo Ligero Primario (GLP)**

Se realizó la caracterización física y química del GLP proveniente de la Refinería de Francisco I. Madero, (denominado GLP Madero 2012) y de las cargas de gasóleos con diferente concentración de nitrógeno, mediante las metodologías que se indican en la Tabla 1.



**Tabla 1.** Métodos para la caracterización de los Destilados Intermedios

COMPUESTO	MÉTODO
AZUFRE (%PESO)	ASTM D 4294-98
N Total (mg/Kg)	ASTM D 4629-08
N Básico (mg/Kg)	UOP 313-70
N No Básico (mg/Kg)	UOP 313-70
M-AROM (%PESO)	ASTM D 5186-03
DI-AROM (%PESO)	ASTM D 5186-03
TRI-AROM (% PESO)	ASTM D 5186-03
GRAVEDAD ESPECÍFICA (20/4 °C)	ASTM-D-1298-12
DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA (°C)	ASTM-D-86

#### 4.4. Descripción del catalizador

Las evaluaciones de HDS se realizaron empleando un catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un catalizador CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con las características (sin sulfurar) que se muestran en las Tablas 2 y 3:

**Tabla 2.** Composición química del catalizador NiMoP

Catalizador: NiMoP								
Elemento	Oxígeno	Aluminio	Silicio	Fósforo	Molibdeno	Azufre	Níquel	Total
% Peso	36.97	31.79	1.98	2.62	18.73	2.67	5.24	100



**Tabla 3.** Composición química del catalizador CoMoP

Catalizador: CoMoP								
Elemento	Oxígeno	Aluminio	Silicio	Fósforo	Molibdeno	Azufre	Cobalto	Total
% Peso	41.44	31.12	2.08	2.53	15.58	2.58	4.68	100

#### 4.5. Descripción del Sistema de Reacción

Para la evaluación de los catalizadores se utilizó una microplanta (MICRO-210), este sistema está constituido básicamente por un reactor tubular de lecho fijo, una bomba dosificadora (Hurst Modelo PA-ET) y un condensador, como se ilustra en el esquema de la Figura 16.

En este sistema se hace pasar una carga de alimentación de GLP que se encuentra contenida en un tanque de almacenamiento y ésta es impulsada por una bomba dosificadora, la cual aumenta la presión y mezcla con una corriente rica en hidrógeno. Una vez mezcladas ambas corrientes entran al reactor de lecho fijo con flujo ascendente, en el cual se lleva a cabo la reacción de HDS. En el reactor la corriente Hc-H<sub>2</sub> reacciona exotérmicamente y el azufre es eliminado, convirtiéndose en H<sub>2</sub>S, cabe mencionar que la temperatura del lecho catalítico esta controlada mediante un termopar que se encuentra a lo largo del reactor y este manda la señal a un controlador de temperatura. Después de la reacción de HDS el efluente pasa a un condensador y posteriormente entra a un separador, en donde se separa el diesel producto y el H<sub>2</sub>S. El H<sub>2</sub>S se hace pasar por una trampa de NaOH para no ser descargado directamente a la atmósfera. En este sistema de reacción se encuentra instalado un regulador de presión con el propósito de mantener constante la presión de operación dentro del reactor.



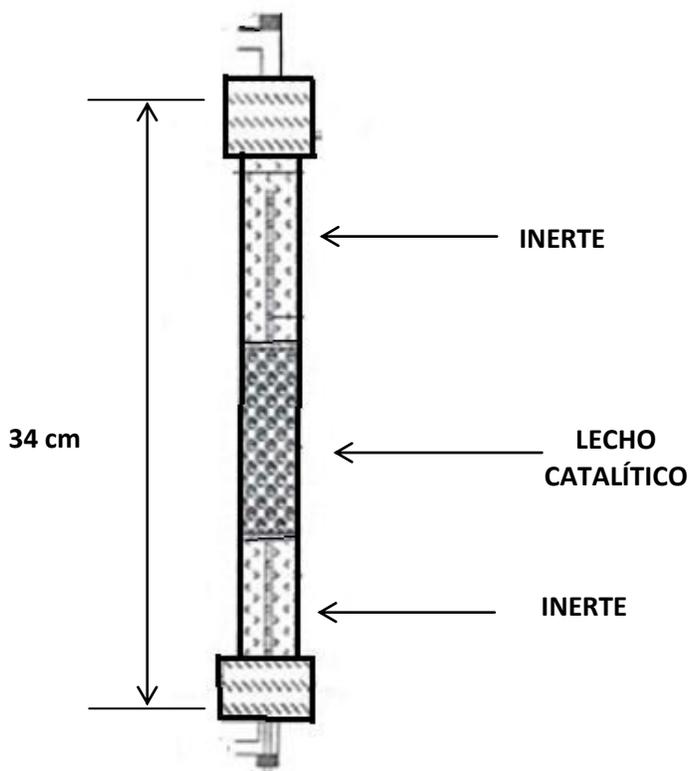


### 4.5.1. Cargado del Reactor

El reactor utilizado consiste, en un tubo de acero inoxidable de 34 cm de longitud y 0.9 cm de diámetro interno ( $L/D = 37.7$ ), calentado por un horno eléctrico controlado independientemente

Antes de cargar el reactor se lavó y se lijó cuidadosamente para remover impurezas incrustadas en éste. Ya estando limpio el reactor, se cargó con 2 mL de catalizador NiMoP para la primera evaluación y CoMoP para la segunda evaluación, tamizados con una malla Tyler 80/100.

El cargado del reactor se realizó, agregando una cama de Carburo de Silicio (SiC) como inerte, hasta una medida de **16 cm**, seguido de esto, se agregan los 2mL de catalizador hasta una medida de **22 cm** (6 cm) para asegurar operación isotérmica, y finalmente se vuelve a agregar Carburo de Silicio hasta una medida de **34 cm** (14 cm), quedando distribuido como se observa en la Figura 17:



**Figura 17.** Distribución del catalizador dentro del reactor.



Ya cargado el reactor se conectó sellando perfectamente cada conexión. Se realizó la prueba de hermeticidad inyectando gas nitrógeno hasta alcanzar una presión de 85 Kg/cm<sup>2</sup>, dejando el sistema bajo esta presión durante un periodo de 24 horas. Observando que después de este periodo de tiempo la presión permaneció constante, la planta quedó lista para iniciar operación.

#### 4.5.2. Activación del Catalizador

Para activar el catalizador se utilizó GLP enriquecido con Dimetil-Disulfuro (DMDS), (2.5% peso de azufre en total) ya que los catalizadores deben ser activados o preparados antes de iniciar la operación, pues originalmente se presentan en su forma oxidada y son inertes o inactivos. Para esta activación es necesario hacer pasar una cantidad suficiente de azufre por la superficie catalítica, no solo con el fin de activarlos, sino también de mejorar su eficiencia durante su tiempo de vida y alargar sus ciclos de operación. Para lograr esto, se requiere convertir los óxidos metálicos de Mo, Ni o Co contenidos en el catalizador (estado inactivo) a sulfuros metálicos (estado activo).

En la sulfuración del catalizador los óxidos metálicos se transforman en sulfuros metálicos de acuerdo a las siguientes reacciones:



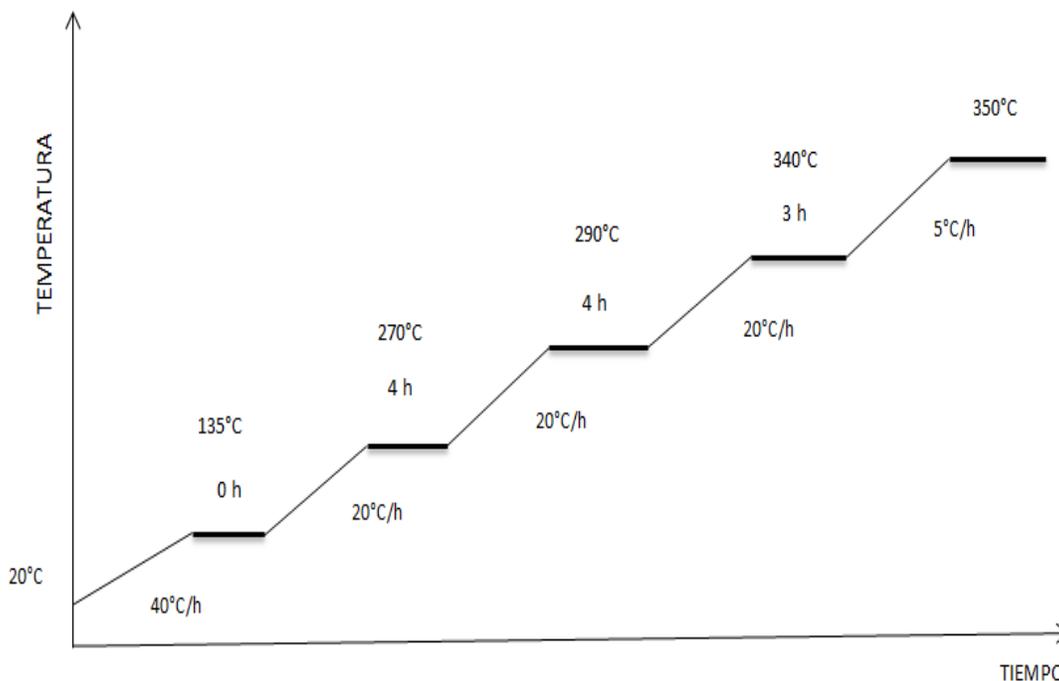
La sulfuración del catalizador se debe efectuar en presencia de hidrógeno para favorecer el desplazamiento de oxígeno y formar agua, de lo contrario, la tendencia será a formar óxidos menores o metales puros los que difícilmente son convertidos en sulfuros metálicos [27].

La etapa de activación (sulfuración del catalizador) se llevó a cabo de forma in-situ, ajustando el flujo de gas hidrógeno e inyectándolo al reactor a razón de 1L/h hasta alcanzar una presión de 27.2 Kg/cm<sup>2</sup>. Alcanzada esta presión se introduce la





carga de GLP + DMDS a razón de 3.0 mL/h ( $LHSV = 1.5 \text{ h}^{-1}$ ) por un periodo de 3 horas, esto con el fin de inundar el reactor y que el catalizador quede completamente mojado por esta mezcla. Para completar la etapa de activación, el catalizador fue sometido a las rampas de temperatura que se muestran en la Figura 18 y que se describen posteriormente.



**Figura 18.** Rampas de temperatura para la etapa de activación del catalizador.

Después de establecido el flujo de GLP + DMDS, se incrementó la temperatura del lecho catalítico desde temperatura ambiente hasta 135 °C con una velocidad de 40 °C/h.

Alcanzada esta condición, se volvió a incrementar la temperatura desde 135 °C hasta 270 °C a razón de 20 °C/h. Una vez alcanzadas estas condiciones, se dejó estabilizar el sistema por un periodo de 4 horas.

Finalizada la etapa anterior, se volvió a incrementar la temperatura desde 270 °C hasta 290 °C a razón de 20 °C/h, dejando estabilizar el sistema por un periodo de 4 horas.





Alcanzada la temperatura de 290 °C, se volvió a incrementar la temperatura hasta 340 °C a razón de 20 °C/h, dejando estabilizar el sistema durante 3 horas. Estabilizado el sistema, se dejó bajo las condiciones de operación que se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Condiciones de operación para la etapa de activación del catalizador.

PARÁMETRO	CARGA	CONDICIÓN	VALOR
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	---	---	27.2
Temperatura (°C)	---	---	340
Flujo de la carga de gas (L/h)	H <sub>2</sub>	Std	1.0
Flujo de la carga líquida (mL/h)	GLP + DMDS	Condición Ambiental	3.0
LHSV (h <sup>-1</sup> )	---	---	1.5
Relación H <sub>2</sub> /Hc	---	---	333.3

#### 4.5.3. Estabilización de Condiciones de Operación para la HDS

Una vez terminada la etapa de activación, se ajustó el flujo de gas hidrógeno a 1.332 L/h, se cambió el flujo de alimentación de GLP + DMDS por flujo de GLP Madero 2012 a razón de 3.0 mL/h y la presión del sistema se fijó en 70 Kg/cm<sup>2</sup>.

Alcanzadas las condiciones anteriores, se incrementó la temperatura de operación hasta 350 °C a una razón de 5 °C/h. Estabilizado el sistema, se dejó bajo las condiciones de operación que se muestra en la Tabla 5 hasta el término de la evaluación del catalizador.



**Tabla 5.** Condiciones de Operación para el proceso de HDS

PARÁMETRO	CARGA	CONDICIÓN	VALOR
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	---	---	70
Temperatura (°C)	---	---	350
Flujo de la carga de gas (L/h)	H <sub>2</sub>	Std	1.0
Flujo de la carga líquida (mL/h)	GLP	Condición Ambiental	3.0
LHSV (h <sup>-1</sup> )	---	---	1.5
Relación H <sub>2</sub> /Hc	---	---	333.3

Con las condiciones de operación establecidas, se realizó la evaluación del catalizador con las diferentes cargas de GLP. La primera evaluación se realizó con la carga de GLP Madero 2012, y esta finalizó cuando la cantidad de azufre (ppm) al final del análisis de cada muestra permaneció constante. Posteriormente se inyectó el flujo de DN-25 para su hidrotreamiento. Este procedimiento siguió para el DN-50 y DN-100.

#### 4.5.4. Medición de Azufre en Diesel Producto

Estando estabilizado el sistema bajo las condiciones de operación mencionadas anteriormente, se muestreó el diesel cada 24 horas para posteriormente llevar a cabo el análisis de azufre del diesel producto. Del diesel recolectado se tomó una muestra de 15 mL, esta muestra se puso a burbujear con gas nitrógeno por un periodo de 2 horas, con el fin de remover el H<sub>2</sub>S disuelto.

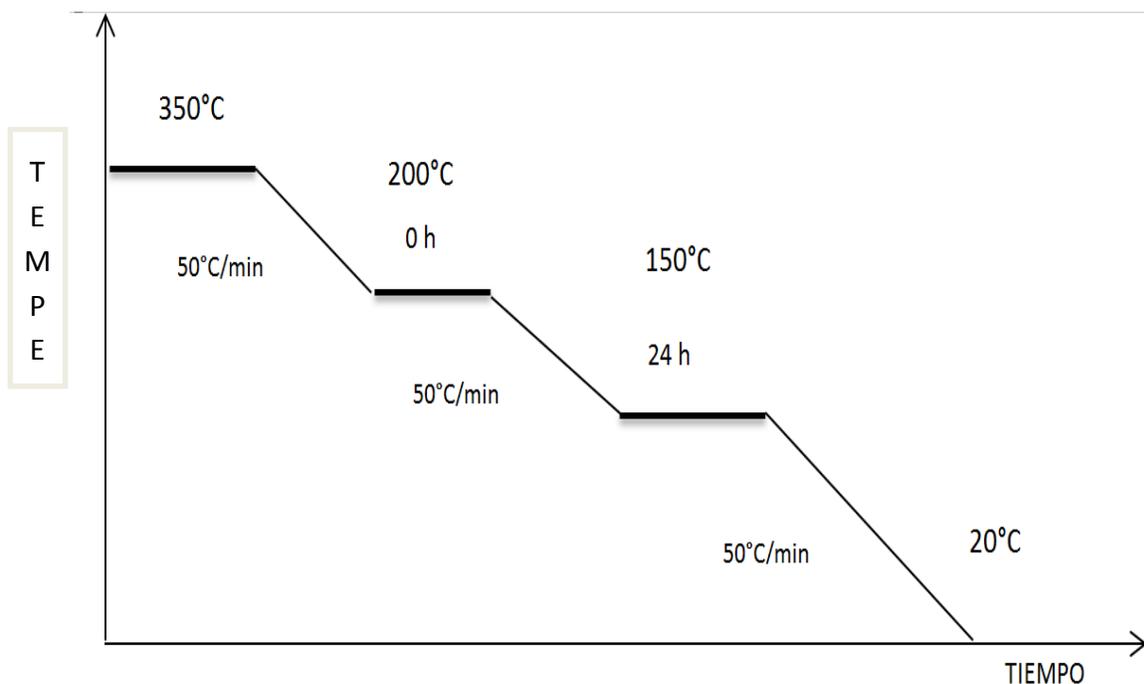
El diesel burbujeadado se lavó con 17 mL de NaOH 1 M, para remover el H<sub>2</sub>S remanente y los mercaptanos. El diesel se separó por decantación y finalmente se tomaron 5 mL de diesel lavado y se colocaron en una celda, para su posterior análisis de azufre en un analizador de azufre de fluorescencia de Rayos X (Sindie 7039), el cual cumple con el método ASTM D4294-08.





#### 4.5.5. Paro de Operación del Sistema de Reacción

Para el paro de operación de la planta se necesitaron las siguientes rampas de temperatura mostradas en la Figura 19.



**Figura 19.** Rampas de temperatura para el paro de Operación de la Planta

La temperatura del lecho catalítico se disminuyó de 350 °C hasta 200 °C a una razón de 50 °C/min, una vez alcanzada esta temperatura, se cambió el flujo de GLP por nafta desulfurada (3 mL/h) para limpiar las líneas de la microplanta, y el flujo de hidrógeno se bajó hasta 0.6 L/h, manteniendo la presión en 70 Kg/cm<sup>2</sup>.

Después de establecido el flujo de nafta y el flujo de hidrógeno, se disminuyó la temperatura de 200 °C hasta 150 °C, alcanzada esta temperatura, se disminuyó la presión hasta 27 Kg/cm<sup>2</sup>, y se dejó bajo estas condiciones hasta que la nafta quedó limpia (S<68 ppm).





Habiendo quedado limpia la nafta, se cambió el flujo de esta y el flujo de hidrógeno suministrando sólo flujo de nitrógeno a una razón de 1 L/h por un periodo de 5 horas, con el fin de secar el catalizador y eliminar residuos de azufre en las líneas.

Después de la limpieza de la planta, se disminuyó la temperatura y la presión a condiciones atmosféricas, para la descarga posterior del reactor.





## 5. Modelo cinético

### 5.1. Cálculos cinéticos sin tomar en cuenta la concentración de nitrógeno

Con el objetivo de analizar cuantitativamente el resultado de HDS, se empleo una ecuación de reactor de flujo continuo y una expresión de rapidez de tipo exponencial [28]:

$$-\frac{ds}{d\frac{1}{LHSV}} = k(T, C_N)S^n \dots\dots\dots 1$$

Donde S corresponde a la concentración de azufre en el GLP, k es la constante de rapidez de HDS del GLP observada ( $h^{-1}(mol/L)^{1-n}$ ), T es la temperatura (K),  $C_N$  es la concentración de los compuestos nitrogenados en el GLP, LHSV ( $h^{-1}$ ) y n es el orden de reacción observado. Así, a una temperatura y  $C_N$  determinadas, la constante de velocidad observada puede ser obtenida mediante la integración de la ecuación anterior [28].

$$k_{HDS} = \frac{LHSV}{n - 1} \left[ \frac{1}{S_p^{n-1}} - \frac{1}{S_f^{n-1}} \right] \dots\dots\dots 2$$

En esta ecuación  $S_p$  es la concentración de azufre en el diesel producto de la HDS (mol/L) y  $S_f$  es la concentración de azufre presente en el GLP antes de ser sometido al proceso de HDS (mol/L). El valor de n para cada catalizador evaluado fue determinado en experimentaciones realizadas anteriormente [29].

Una vez obtenidos los resultados de  $S_p$ , se realizaron los cálculos de  $K_{HDS}$  mediante la ecuación 2.





## 5.2. Cálculos cinéticos tomando en cuenta la concentración de nitrógeno

Los resultados de HDS y los parámetros cinéticos sugieren que la concentración de compuestos nitrogenados juega un papel muy importante en la actividad de los catalizadores empleados en el proceso de HDS. Con el propósito de tomar en cuenta el efecto inhibitorio de los compuestos nitrogenados, se modificó la expresión de HDS resultando [30]:

$$-\frac{ds}{d\frac{1}{LHSV}} = \frac{k_o(T, C_N)S^n}{1 + K_N(T)C_{No}} \dots\dots\dots 3$$

En esta ecuación,  $k_o$  es la constante de rapidez teórica de HDS (en ausencia de compuestos nitrogenados en el GLP de alimentación),  $K_N$  es la constante de adsorción para los compuestos nitrogenados y  $C_{No}$  es la concentración de nitrógeno en el GLP de alimentación (mol/L). Igualando las ecuaciones 1 y 3 queda claro que  $k_{HDS}$  corresponde a [30]:

$$k_{HDS} = \frac{k_o}{1 + K_N C_{No}} \dots\dots\dots 4$$

## 5.3. Factor de inhibición

Con el propósito de apreciar el efecto inhibitorio de los compuestos nitrogenados sobre la velocidad de HDS, se define un factor de inhibición ( $\theta$ ) y se expresa de la siguiente forma [30]:

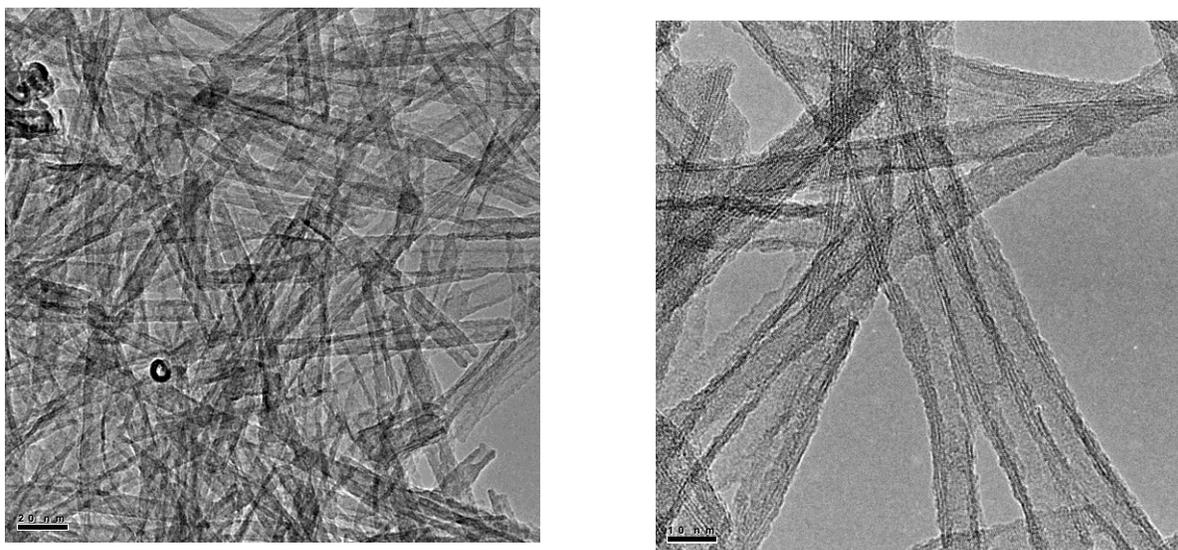
$$\theta = \frac{1}{1 + K_N C_{No}} = \frac{k_{HDS}}{k_o} \dots\dots\dots 5$$



## 6. Análisis y discusión de Resultados

### 6.1. Síntesis y Caracterización de nanotubos de $\text{TiO}_2$

En este trabajo se sintetizaron nanotubos basados en  $\text{TiO}_2$  de acuerdo al procedimiento experimental descrito anteriormente en la sección 4.1. Estos nanotubos fueron utilizados como material adsorbente de compuestos nitrogenados presentes en el GLP. Para comprobar la formación de los nanotubos, se caracterizó la muestra sintetizada utilizando microscopía electrónica de transmisión (MET). Las estructuras obtenidas fueron huecas, abiertas por ambos extremos y formadas por varias paredes según se observa en las siguientes imágenes de la Figura 20:



**Figura 20.** Imágenes MET de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados.

Las características físicas de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  calcinados a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  se muestran en la Tabla 6, las cuales fueron obtenidas mediante el método de Fisisorción de nitrógeno:



**Tabla 6.** Características físicas de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$

<b>Características de los nanotubos de <math>\text{TiO}_2</math></b>	
Diámetro de poro (nm)	5
Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.65
Área Superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	353

Después de la síntesis de los nanotubos, estos se activaron mediante un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Este tratamiento se realizó con el propósito de eliminar tanto impurezas presentes en la superficie de los materiales como el agua fisisorbida.

Después del tratamiento térmico dado a los nanotubos, estos fueron utilizados como material adsorbente para remover los compuestos nitrogenados presentes en el GLP y así preparar tres cargas con diferente concentración de nitrógeno para su posterior hidrotreamiento de acuerdo a las siguientes relaciones:

- 25g de adsorbente /L de GLP
- 50g de adsorbente /L de GLP
- 100g de adsorbente /L de GLP

## **6.2. Características de las cargas de GLP**

Las características de las cargas de GLP original y de las cargas desnitrógenadas con el adsorbente a base de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  antes de ser sometidas al proceso de HDS para la evaluación de los catalizadores NiMoP y CoMoP, se encuentran en la Tabla 7 y la Tabla 8 respectivamente; las técnicas de caracterización empleadas se encuentran en el Anexo de esta tesis.



**Tabla 7.** Características de las cargas de GLP para la evaluación del catalizador NiMoP

COMPUESTO	MUESTRA			
	GLP-MAD-2012	DN-25	DN-50	DN-100
AZUFRE (%PESO)	2.082	2.087	2.073	2.048
N Total (mg/Kg)	315	215	166	96.8
N Básico (mg/Kg)	150	144	57.3	34.5
N No Básico (mg/Kg)	165	71	108.7	62.3
AROM-TOTALES (% PESO)	36.6	33.6	34.5	35.4
M-AROM (%PESO)	21.3	21.1	21.2	21.1
DI-AROM (%PESO)	11.5	10.4	10.8	11.1
TRI-AROM (% PESO)	3.8	2.1	2.5	3.2
GRAVEDAD ESPECÍFICA (20/4 °C)	0.8648	0.8641	0.8643	0.8633
<b>RANGO DE DESTILACIÓN (°C)</b>				
TIE	243.6	256.3	252.1	259.2
10 (% VOL)	282.0	281.3	280.3	283.1
50 (%VOL)	310.2	309.2	309.7	309.9
90 (% VOL)	340.4	338.2	339.7	340.1
TFE	354.6	352.6	355.4	353.9



**Tabla 8.** Características de las cargas de GLP para la evaluación del catalizador CoMoP

COMPUESTO	MUESTRA			
	GLP-MAD-2012	DN-25	DN-50	DN-100
AZUFRE (%PESO)	2.082	2.087	2.073	2.048
N Total (mg/Kg)	315	234	205	88
N Básico (mg/Kg)	150	142	105	32
N No Básico (mg/Kg)	165	92	100	56
AROM-TOTAL (% PESO)	36.6	34.2	33.8	33.1
M-AROM (%PESO)	21.3	20.8	20.7	20.7
DI-AROM (%PESO)	11.5	9.4	9.2	8.7
TRI-AROM (% PESO)	3.8	4.0	3.9	3.7
GRAVEDAD ESPECÍFICA (20/4 °C)	0.8648	0.8641	0.8643	0.8633
<b>RANGO DE DESTILACIÓN (°C)</b>				
TIE	243.6	256.3	252.1	259.2
10 (% VOL)	282.0	281.3	280.3	283.1
50 (%VOL)	310.2	309.2	309.7	309.9
90 (% VOL)	340.4	338.2	339.7	340.1
TFE	354.6	352.6	355.4	353.9





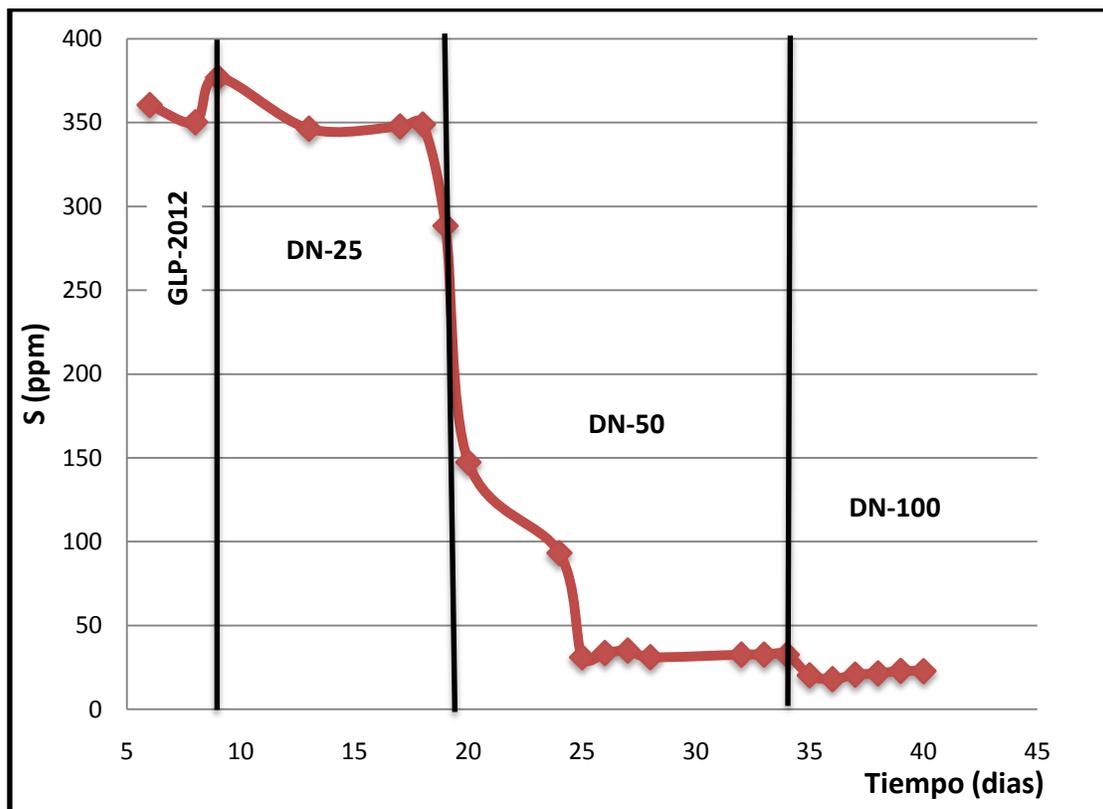
En la Tabla 7 y Tabla 8 se observa la disminución de la concentración de compuestos nitrogenados totales en las diferentes cargas pre-tratadas con el adsorbente, siendo evidente que la adsorción de dichos compuestos fue muy buena. Sin embargo, la concentración de azufre se mantiene casi constante en cada carga pre-tratada con respecto al GLP-MAD-2012, es decir, solo se observa una remoción en la concentración de azufre total de 1.6%. Esto es porque la cantidad de compuestos azufrados es muy grande comparada con la cantidad de compuestos nitrogenados presentes en el GLP. Así mismo, la remoción en compuestos aromáticos fue de 3.2 % con respecto a la carga original.

Comparando las cargas de DN-25 a DN-100, las cuales fueron pre-tratadas mediante el proceso de adsorción, se observó un aumento en la remoción de nitrógeno total de 30 % en DN-25 hasta 70 % en DN-100, pero de esta eliminación de nitrógeno total, la mayor remoción fue de nitrógeno básico de 4 % hasta 78 %, en las mismas cargas.

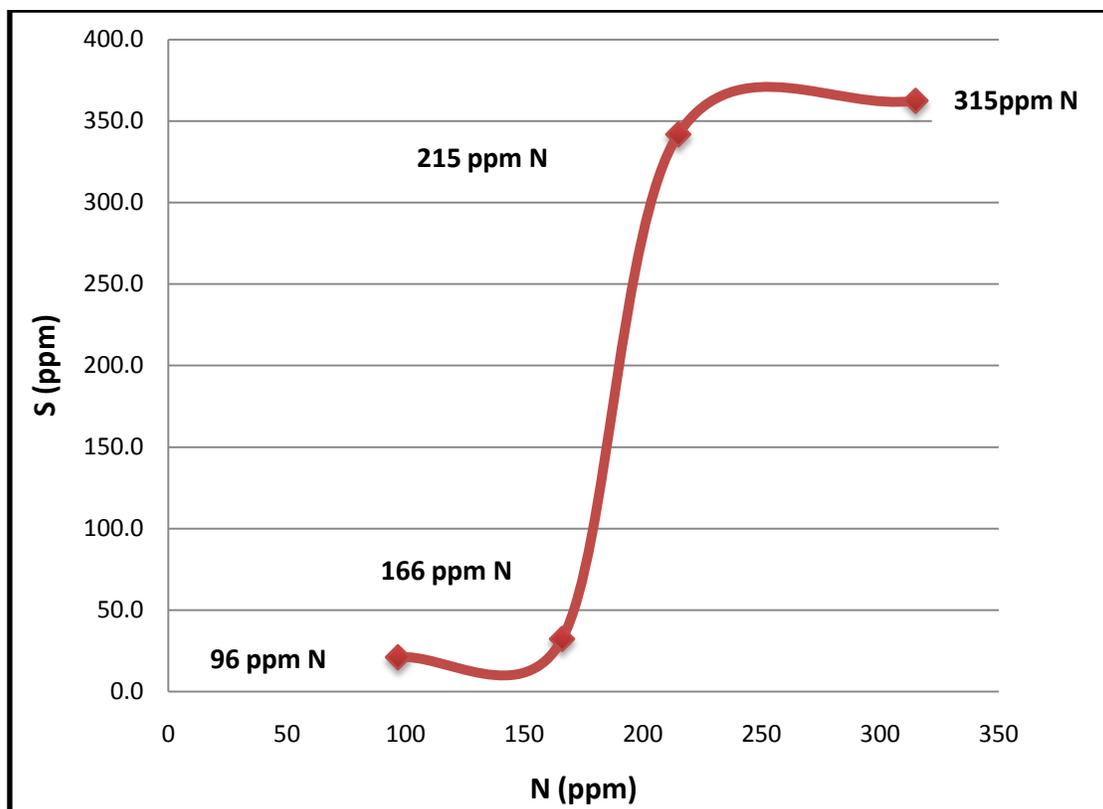


### 6.3 Evaluación catalítica de los catalizadores NiMoP y CoMoP

En la Figura 21 y 22 se presenta el comportamiento del catalizador NiMoP en cuanto al contenido de azufre en el diesel producto durante el proceso de HDS con las diferentes cargas de GLP en las que varía el contenido de nitrógeno.



**Figura 21.** Comportamiento de la concentración de azufre en el diesel producto con respecto a la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación durante el proceso de HDS en la evaluación del catalizador NiMoP.



**Figura 22.** Concentración de azufre en el diesel producto de acuerdo a la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación para la evaluación del catalizador NiMoP.

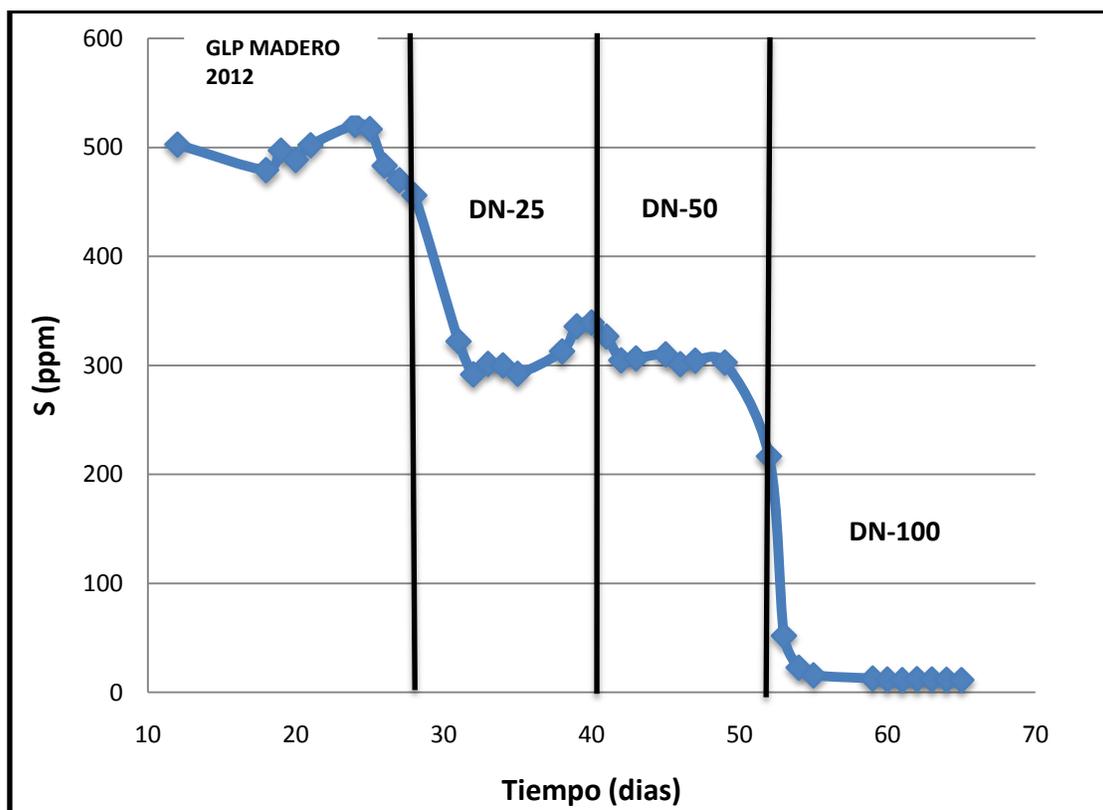
En las Figuras 21 y 22, se observa que a un bajo contenido de nitrógeno en la carga de alimentación se favorece la eficiencia del proceso de HDS. Además, es evidente que al pasar de 315 a 215 ppm de nitrógeno, la concentración de azufre en el diesel producto en la evaluación del catalizador NiMoP no tiene una disminución significativa, esto debido a que este catalizador está moderadamente inhibido y por su capacidad hidrogenante es capaz de remover al mismo tiempo las moléculas más pesadas, tales como el 4,6-DMDBT y los compuestos nitrogenados, los cuales compiten por ocupar un sitio activo del catalizador, siendo los compuestos nitrogenados los que se adsorben en el mayor número de sitios y los primeros en ser removidos. Sin embargo, al pasar a una concentración de nitrógeno de 160 ppm la concentración de azufre en el producto disminuye drásticamente, pues pasa de una concentración de 341 a 32 ppm, pero al disminuir





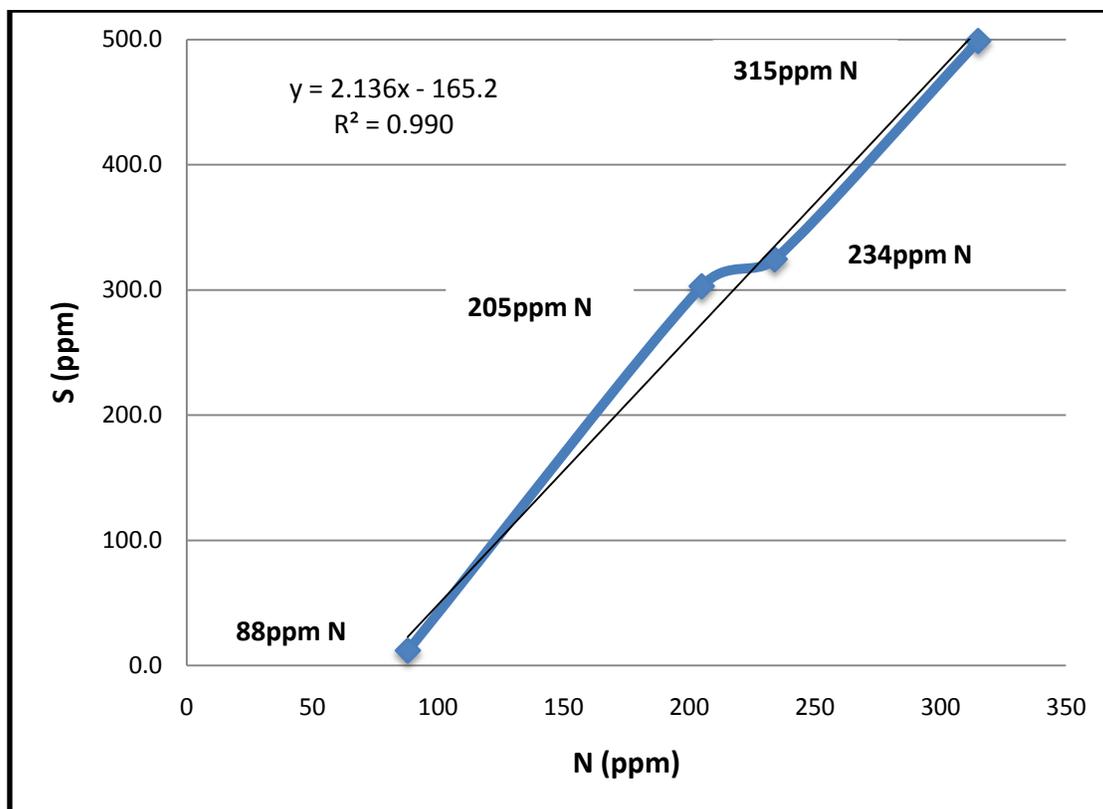
a 90 ppm de nitrógeno se llega a 21 ppm de azufre en el mismo. Es decir, no se vuelve a ver un cambio significativo en la concentración de azufre en el diesel producto, por lo que se puede decir que el catalizador se ve inhibido con concentraciones de nitrógeno  $\geq 200$  ppm. Además, aunque el catalizador NiMoP es capaz de eliminar los compuestos azufrados y nitrogenados, estos últimos inhiben la actividad del catalizador haciendo más difícil alcanzar niveles de ultrabajo azufre en el diesel.

En las Figuras 23 y 24 se presenta el comportamiento del catalizador CoMoP en cuanto a la concentración de azufre en el diesel producto durante el proceso de HDS en relación al contenido de nitrógeno en la carga de alimentación.



**Figura 23.** Comportamiento de la concentración de azufre en el diesel producto con respecto a la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación durante el proceso de HDS en la evaluación del catalizador CoMoP.



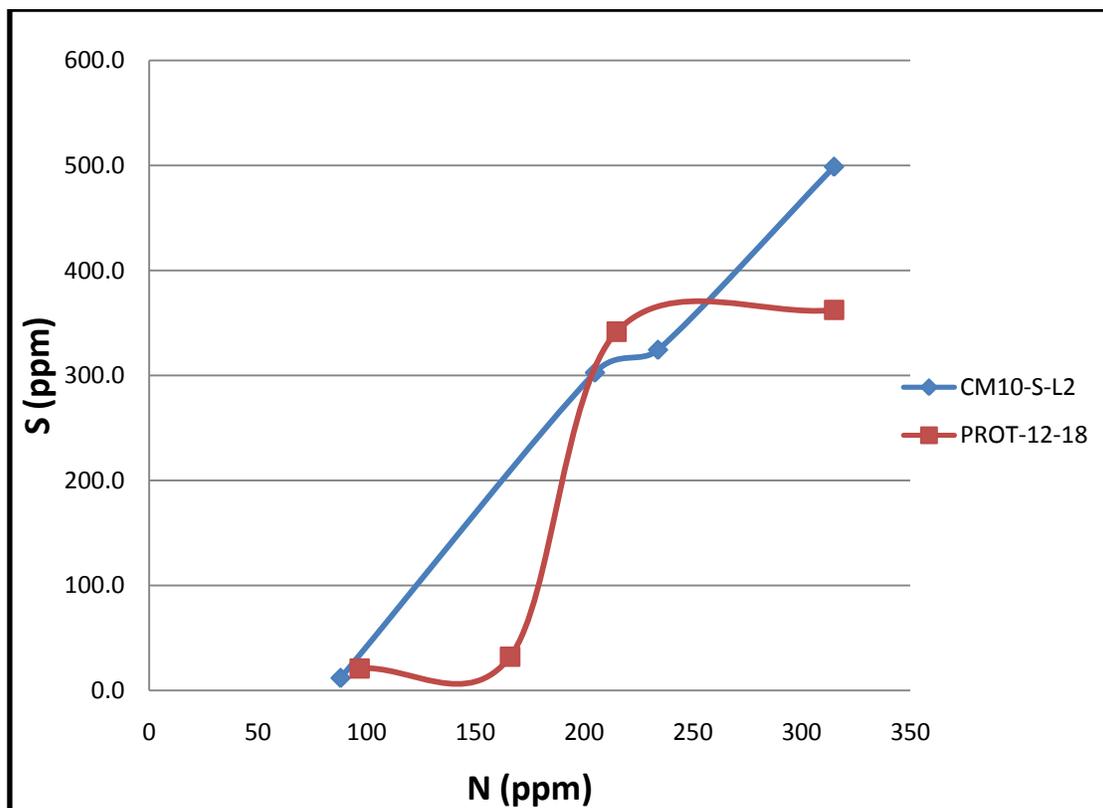


**Figura 24.** Concentración de azufre en el diesel producto de acuerdo a la concentración de nitrógeno en la alimentación para la evaluación del catalizador CoMoP.

Las Figuras 23 y 24 muestran que al emplear un catalizador CoMoP para el proceso de HDS, este se ve fuertemente inhibido desde el inicio de la reacción, en comparación con el catalizador NiMoP, como se puede observar en la Figura 25, pues se observa que con una concentración de 315 ppm de nitrógeno se obtiene un diesel con una concentración de azufre de 489 ppm y al disminuir la concentración de nitrógeno en la carga a 234 o 205 ppm no se observa una gran disminución en la concentración de azufre pues se obtiene un diesel con 300 ppm de este compuesto, por lo que es evidente que este catalizador es fuertemente afectado por los compuestos nitrogenados debido a que no tiene una capacidad hidrogenante y le es imposible eliminar este tipo de moléculas, las cuales presentan una reactividad muy baja por la vía de DDS y es por eso que al disminuir



la concentración de nitrógeno a  $\leq 90$  ppm se favorece la vía de DDS y se puede llegar a concentraciones de ultrabajo azufre ( $\leq 15$  ppm).



**Figura 25.** Comparación entre el contenido de azufre en el diesel producto para la evaluación del catalizador NiMoP y el catalizador CoMoP.

Entonces, la vía de DDS no es capaz de eliminar en mayor cantidad los compuestos azufrados en presencia de compuestos nitrogenados como si lo hace el catalizador NiMoP, y es por eso que al remover la mayor concentración de nitrógeno favorecemos la DDS y con esto también se favorece una HDS profunda en el diesel. Esto también puede ser explicado de acuerdo a la carga electrónica que los compuestos nitrogenados heterocíclicos presentan. Entre mayor sea la carga electrónica sobre los heteroátomos (nitrógeno o azufre), mayor será la tendencia molecular para interactuar con los sitios responsables de la hidrogenólisis [24]. En la Figura 8, se observa que los compuestos nitrogenados tienen una menor carga electrónica en comparación con los compuestos azufrados,





es por eso que los compuestos nitrogenados tienen poca reactividad por DDS y debido a esto el catalizador CoMoP es severamente inhibido, de acuerdo a los resultados obtenidos.

#### 6.4 Características de las muestras de diesel obtenidas después del proceso de HDS

En las Tablas 9 y 10 se muestran las características de las muestras de diesel obtenidas después del proceso de HDS en la evaluación del catalizador NiMoP y del catalizador CoMoP.

**Tabla 9.** Características de las muestras de diesel obtenidas después de la evaluación del catalizador NiMoP.

COMPUESTO	MUESTRA			
	DIESEL GLP-2012	DIESEL DN-25	DIESEL DN-50	DIESEL DN-100
AZUFRE (%PESO)	0.039	0.025	0.0034	0.0022
N Total (mg/Kg)	1.0	1.1	0.9	0.5
N Básico (mg/Kg)	0.3	0.2	0.3	0.3
N No Básico (mg/Kg)	0.7	0.9	0.6	0.2
AROM-Total (% PESO)	28.6	26.6	25.3	24.9
M-AROM (%PESO)	23.6	21.8	21.2	21.1
DI-AROM (%PESO)	4.2	4.1	3.7	3.4
TRI-AROM (% PESO)	0.8	0.7	0.4	0.4





**Tabla 10.** Características de las muestras de diesel obtenidas después de la evaluación del catalizador CoMoP.

COMPUESTO	MUESTRA			
	DIESEL GLP-2012	DIESEL DN-25	DIESEL DN-50	DIESEL DN-100
AZUFRE (%PESO)	0.049	0.033	0.030	0.0011
N Total (mg/Kg)	6.2	5.5	5.7	0.3
N Básico (mg/Kg)	2.8	2.4	2.3	0.3
N No Básico (mg/Kg)	3.4	3.1	3.4	0
AROM-Total (% PESO)	30.6	28	27.8	25.1
M-AROM (%PESO)	23.8	23.4	23.3	22.2
DI-AROM (%PESO)	5.6	3.9	3.8	2.6
TRI-AROM (% PESO)	1.2	0.7	0.7	0.3

Los resultados anteriores muestran las características del diesel producto obtenido después del proceso de HDS, el cual se llevó a cabo evaluando un catalizador NiMoP y un catalizador CoMoP con cargas de GLP con diferente concentración de nitrógeno. En los resultados obtenidos de la evaluación del catalizador NiMoP, se observa que este es capaz de remover los compuestos azufrados como compuestos nitrogenados, por lo que se puede decir que el catalizador no está fuertemente inhibido aún cuando estos compuestos se adsorben en los sitios hidrogenantes que presenta este tipo de catalizador, en donde dichos sitios se remueven las moléculas más refractarias. Sin embargo, no se llegó a concentraciones de ultrabajo azufre en el diesel, tal vez porque, como se mencionó anteriormente, los compuestos azufrados y nitrogenados compiten fuertemente por ocupar los sitios activos del catalizador, siendo estos últimos los





que acaparan el mayor número de sitios y los primeros en ser removidos, pues como muestra la Tabla 9, el nitrógeno es totalmente eliminado en todas las cargas. Entonces los compuestos nitrogenados dejan a algunos de los compuestos azufrados sin oportunidad de ocupar un sitio activo y por lo tanto éstos no pueden ser removidos del GLP.

Para el catalizador CoMoP es más difícil remover el azufre del GLP en presencia de compuestos nitrogenados en la carga de alimentación, pues el catalizador CoMoP presenta sitios desulfurantes, los cuales no son de preferencia para los compuestos nitrogenados debido a que estos presentan una baja reactividad por la vía de DDS. Esto puede ser comprobado observando que el contenido de nitrógeno no es completamente removido como si se observa con el catalizador NiMoP, es por eso que al eliminar la mayor concentración de nitrógeno en el GLP se favorece la vía de DDS, haciendo que el catalizador remueva el azufre del GLP con una mayor facilidad.

### **6.5. Efecto de los compuestos nitrogenados en la constante de rapidez de HDS ( $k_{HDS}$ )**

Las constantes de rapidez experimentales fueron calculadas de acuerdo con la ecuación 2 y la constante teórica fue calculada mediante la ecuación 4 usando la herramienta Solver del programa Excel.

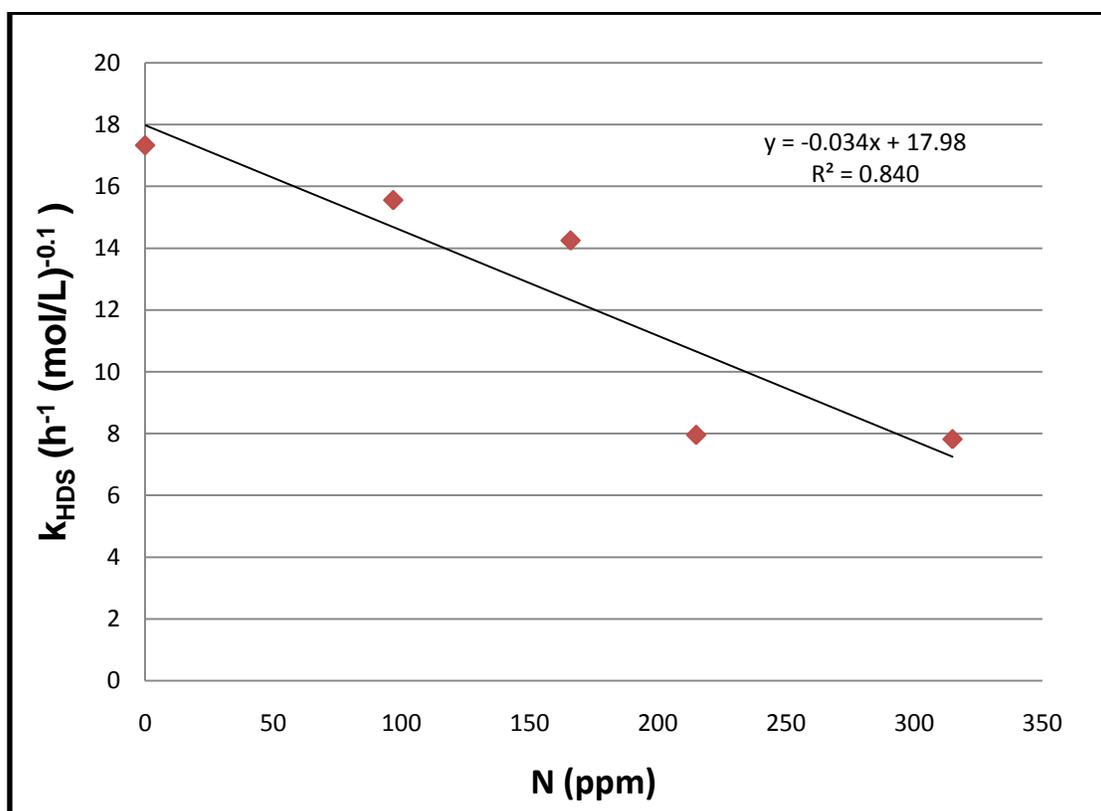
En las Figuras 26 y 27, se muestra el comportamiento de la constante de rapidez, con respecto a la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación, y en las Tablas 11 y 12 se encuentran los valores de dichas constantes para la evaluación del catalizador NiMoP y CoMoP, respectivamente.





**Tabla 11.** Valores de la constante de rapidez de HDS y de la constante de adsorción para evaluación del catalizador NiMoP

Constante de rapidez de HDS ( $k_{HDS}$ ) ( $h^{-1}(mol/L)^{-0.1}$ )			Constante de adsorción ( $K_N(mol/L)^{-1}$ )
CARGA	EXPERIMENTAL	CALCULADA	CALCULADA
GLP-MAD-2012	7.82	17.33	11.82
DN-25	7.96		
DN-50	14.25		
DN-100	15.56		



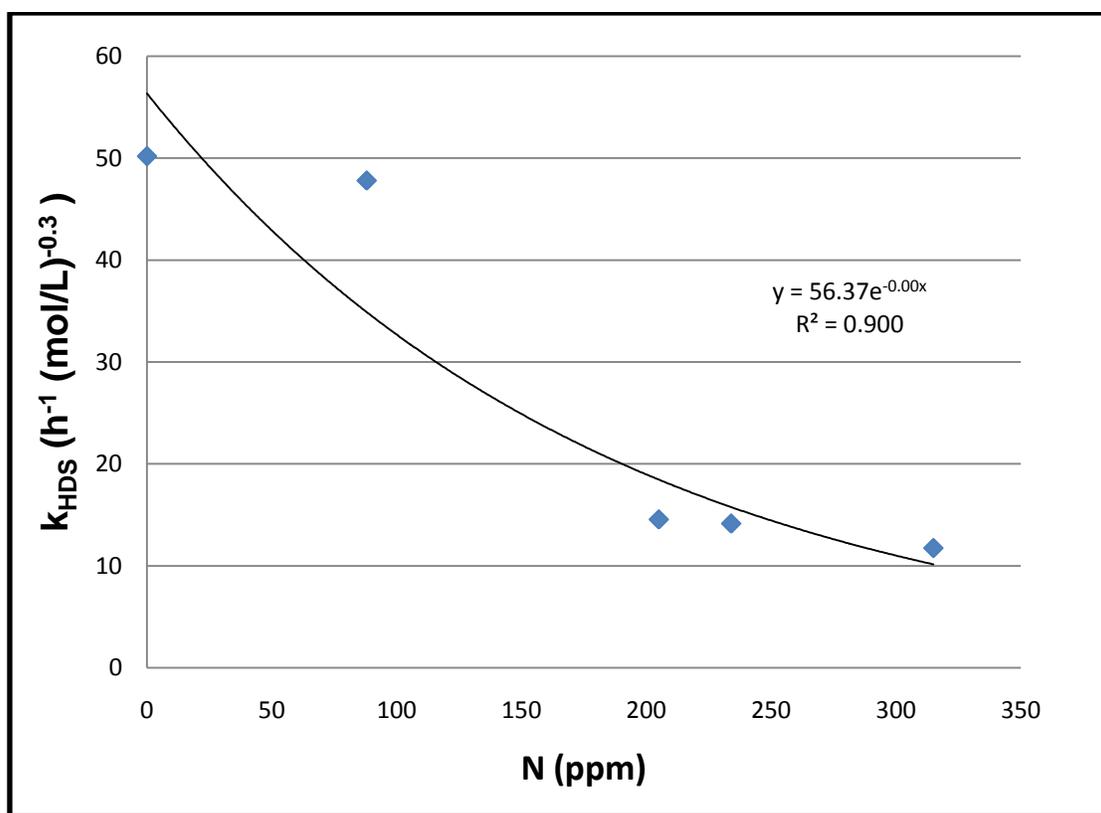
**Figura 26.** Comportamiento de la  $k_{HDS}$  con respecto al contenido de nitrógeno en la carga de alimentación en la evaluación del catalizador NiMoP.





**Tabla 12.** Valores de la constante de rapidez de HDS y de la constante de adsorción para evaluación del catalizador CoMoP.

Constante de rapidez de HDS ( $k_{HDS}$ ) ( $h^{-1}(mol/L)^{-0.3}$ )			Constante de adsorción ( $K_N(mol/L)^{-1}$ )
CARGA	EXPERIMENTAL	CALCULADA	CALCULADA
GLP-MAD-2012	11.74	50.20	7.97
DN-25	14.15		
DN-50	14.55		
DN-100	47.81		



**Figura 27.** Comportamiento de la  $k_{HDS}$  con respecto al contenido de nitrógeno en la carga de alimentación en la evaluación del catalizador CoMoP.

En las Figuras anteriores se observa un aumento en la constante de rapidez al disminuir la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación. Sin embargo, en la Figura 26, donde se presenta la constante de rapidez en la evaluación del catalizador NiMoP, ésta aumenta constantemente, presentando un





mayor cambio a partir de 160 ppm de nitrógeno porque la constante de rapidez aumenta el doble, por lo que se puede decir que este catalizador se ve inhibido a partir de concentraciones de nitrógeno  $\geq 200$  ppm, ya que al disminuir la concentración de nitrógeno  $\leq 90$  ppm, el aumento en la constante de rapidez es mínimo. Esto se debe a que los compuestos nitrogenados se encuentran adsorbidos en los sitios activos del catalizador NiMoP, pudiéndose observar en la constante de adsorción de dichos compuestos, la cual es mayor en este catalizador que la constante de adsorción para el catalizador CoMoP, por lo que vuelve a ser evidente que los compuestos nitrogenados son adsorbidos fuertemente en los sitios hidrogenantes que presenta el catalizador NiMoP.

Además, en la Figura 27 se observa el comportamiento de la constante de rapidez en la evaluación del catalizador CoMoP, la cual es casi constante, es decir, no se nota un aumento significativo en un rango de concentración de 315 a 200 ppm de nitrógeno, este comportamiento es por que el catalizador esta fuertemente inhibido debido a que los compuestos nitrogenados se encuentran adsorbidos en los sitios de hidrogenólisis, pero dichos compuestos presentan una baja reactividad por la vía de DDS, haciendo una difícil eliminación del azufre, pero a una concentración de 90 ppm el aumento en la constante es muy pronunciado debido a que los sitios de hidrogenólisis del catalizador han dejado de estar ocupados y por lo tanto el catalizador deja de estar fuertemente inhibido favoreciendo a la reacción de HDS por la vía de DDS, y con esto hacer posible la obtención de diesel UBA.

Además se puede observar que la constante de adsorción de los compuestos nitrogenados en la evaluación del catalizador CoMoP es más baja que la constante de adsorción del catalizador NiMoP, esto es porque los compuestos nitrogenados tienen poca afinidad por los sitios desulfurantes del catalizador CoMoP haciendo que su desorción de los sitios activos sea más rápida y al contener el GLP menos compuestos nitrogenados la inhibición de la actividad del catalizador es mucho menor, haciendo más rápida y eficiente la reacción de HDS, como se puede ver en los valores experimentales de la constante de rapidez de HDS. Aunque la adsorción de los compuestos nitrogenados es más baja en el





catalizador CoMoP, estos compuestos tienen una baja reactividad por la vía de DDS, afectando la actividad catalítica del catalizador e impidiendo así alcanzar concentraciones de ultrabajo azufre en el diesel.

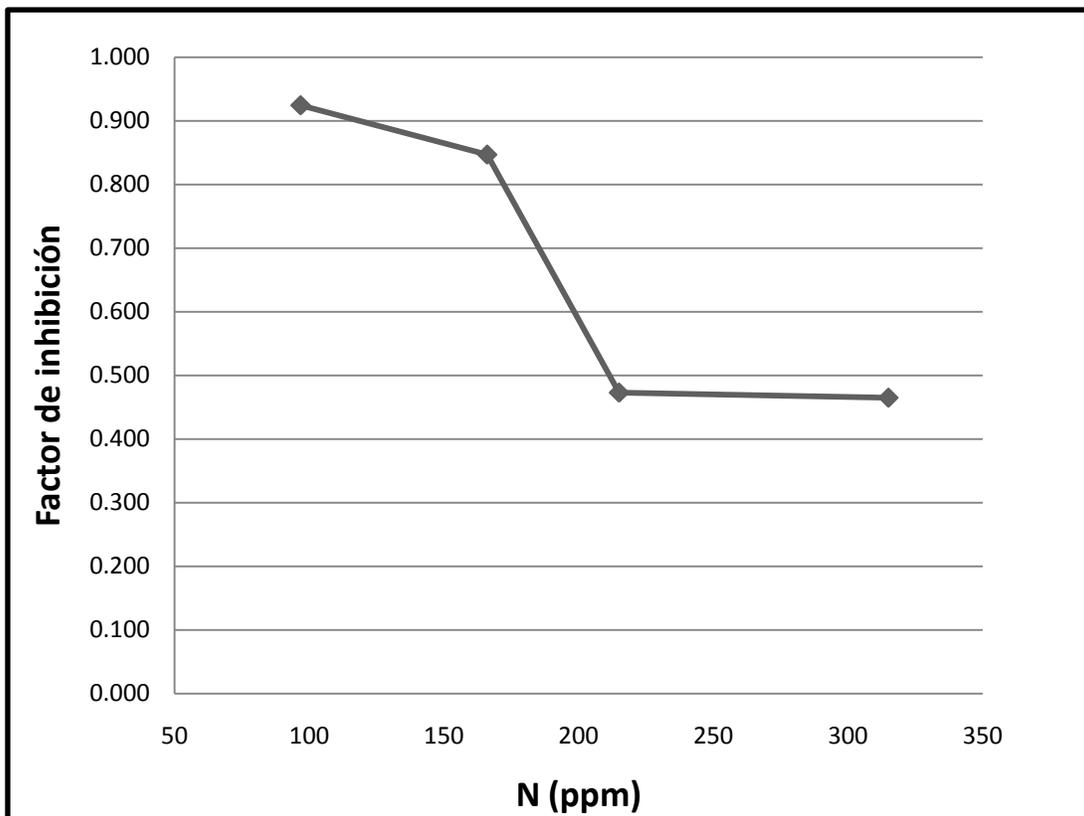
## 6.6. Factor de inhibición

El factor de inhibición fue calculado mediante la ecuación 5, en donde para un valor de 0 corresponde a una reacción totalmente inhibida y un valor de 1 corresponde a una reacción en ausencia de inhibidores. Los resultados para la evaluación del catalizador NiMoP se muestran en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Valores del factor de inhibición para el catalizador NiMoP

<b>FACTOR DE INHIBICION</b>	
GLP-MAD-2012 (315ppm N)	0.465
DN-25 (215ppm N)	0.473
DN-50 (166ppm N)	0.847
DN-100 (96ppm N)	0.924





**Figura 28.** Comportamiento de la inhibición con respecto a la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación

En la Figura 28 se observa que la inhibición de los compuestos nitrogenados es del 54% sobre la rapidez de reacción de HDS con una concentración de nitrógeno de 315 ppm, siendo constante hasta concentraciones superiores a 200 ppm. Sin embargo, a concentraciones de aproximadamente 160 ppm de nitrógeno la rapidez se inhibe en un 15% y al disminuir la concentración a 90 ppm de nitrógeno la rapidez se inhibe en un 8%, por lo que a concentraciones bajas de nitrógeno la actividad del catalizador NiMoP aún es inhibida, lo que hace pensar que la vía de HID es inhibida debido a que los compuestos nitrogenados se adsorben fuertemente sobre los sitios hidrogenantes del catalizador, ocupando así el mayor número de sitios activos. Sin embargo, el catalizador NiMoP por su alta capacidad hidrogenante es capaz de eliminar simultáneamente las moléculas tanto azufradas refractarias (4,6-DMDBT) como nitrogenadas, las cuales se encuentran en el mismo rango de temperatura de ebullición (Figura 7) y debido a esta



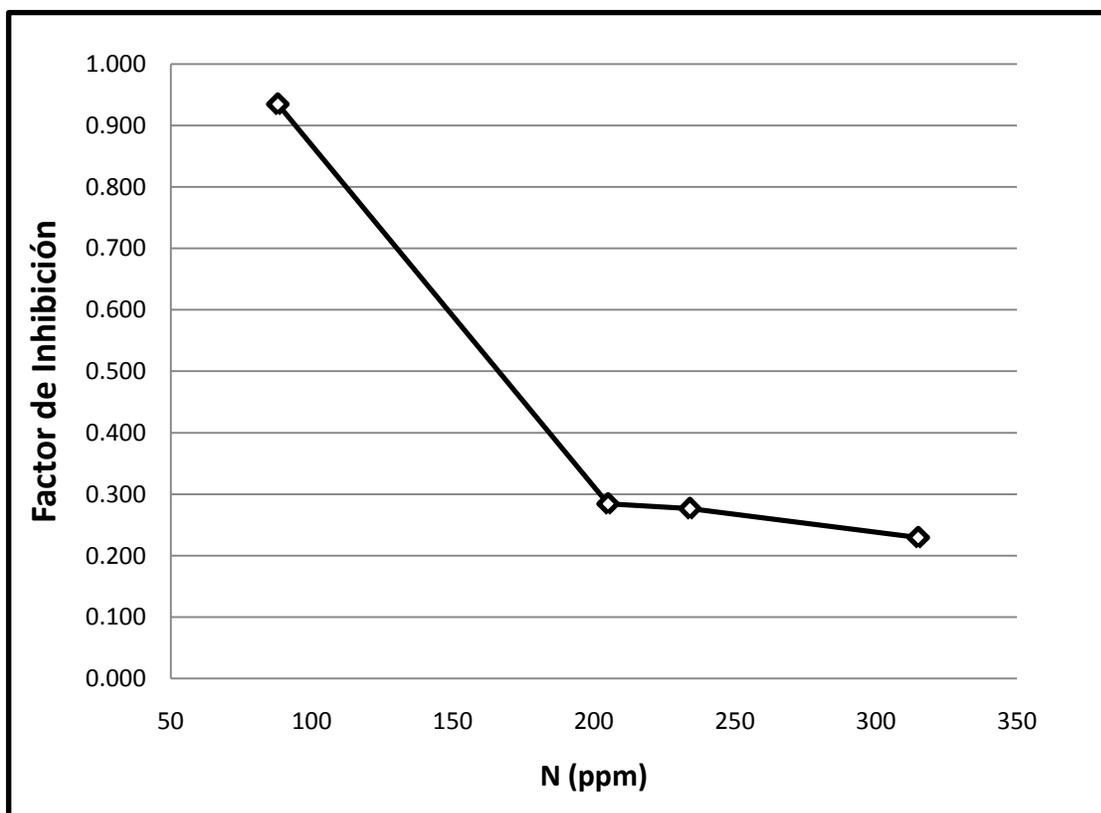


capacidad el catalizador se ve menos inhibido por los compuestos nitrogenados, en comparación con el catalizador CoMoP.

Los resultados de inhibición para el catalizador CoMoP se muestran en la Tabla 14 y el comportamiento de la inhibición del catalizador con respecto a la concentración de nitrógeno en la carga se muestra en la Figura 29.

**Tabla 14.** Valores del factor de inhibición para el catalizador CoMoP

FACTOR DE INHIBICIÓN	
GLP-MAD-2012 (315ppm N)	0.234
DN-25 (234ppm N)	0.282
DN-50 (205ppm N)	0.290
DN-100 (88ppm N)	0.952



**Figura 29.** Inhibición del catalizador con respecto a la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación.





De acuerdo a los resultados obtenidos para la evaluación del catalizador CoMoP, se puede apreciar que la actividad del catalizador es fuertemente inhibida desde el inicio de la reacción, pues en un rango de 315 a 200 ppm de nitrógeno la actividad se ve inhibida en un 75%, esto significa que los compuestos nitrogenados se adsorben sobre los sitios de hidrogenólisis, aunque no tan fuerte como en los sitios activos del catalizador NiMoP, pero si inhiben fuertemente el desempeño del catalizador debido a que los compuestos nitrogenados tienen una baja reactividad por la vía de hidrogenólisis, la cual es orientada por el catalizador CoMoP, haciendo más difícil la remoción de azufre en el diesel.

Sin embargo, a concentraciones de 90 ppm de nitrógeno en el gasóleo, la rapidez de HDS es inhibida muy levemente, solo en un 5%, es decir, al disminuir la concentración de nitrógeno en la carga se mejora la actividad del catalizador CoMoP, debido a que la mayoría de sitios de hidrogenólisis dejan de estar ocupados por los compuestos nitrogenados, haciendo así que dichos sitios eliminen directamente el átomo de azufre de las moléculas azufradas por una desulfuración directa y así poder obtener diesel con concentraciones de ultrabajo azufre.





## 7. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización de las diferentes cargas de GLP, los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  resultaron ser un material adsorbente excelente para la desnitrificación del GLP, pues se observó que este material removió un 70% de los compuestos nitrogenados con una relación de 0.1 Kg adsorbente/L GLP. La concentración de nitrógeno en las cargas desnitrificadas de GLP fue de 315 ppm (carga original de GLP) hasta 88 ppm.

Al llevar a cabo la evaluación catalítica variando la concentración de nitrógeno en la carga de alimentación, se observó que el catalizador NiMoP fue moderadamente inhibido por los compuestos nitrogenados debido a que este catalizador tienen una alta capacidad hidrogenante y es capaz de remover las moléculas más refractarias, tanto el 4,6-DMDBT como los compuestos nitrogenados, es por eso que este catalizador se ve menos afectado, es decir, no depende de la concentración de nitrógeno presente en la carga cuando ésta es menor a 200 ppm. Sin embargo, el catalizador CoMoP fue severamente inhibido, ya que su constante de rapidez de HDS se ve disminuida alrededor de un 75% desde el inicio de la reacción haciendo evidente que los compuestos nitrogenados afectan más a el catalizador CoMoP, pues a concentraciones de nitrógeno  $\geq 100$  ppm la actividad del catalizador disminuye haciendo imposible alcanzar concentraciones de ultrabajo azufre en el diesel producto.

Comparando la constante de adsorción de los compuestos nitrogenados en el catalizador NiMoP con la del catalizador CoMoP, se observa que dicha constante es mayor en el catalizador NiMoP debido a que los compuestos nitrogenados se adsorben preferentemente sobre los sitios hidrogenantes y al adsorberse fuertemente dichos compuestos sobre dichos sitios del catalizador hace que los compuestos azufrados compitan por ocupar esos sitios, siendo los compuestos nitrogenados los que acaparan la mayoría de éstos, afectando el desempeño del catalizador e impidiendo que éste elimine una mayor concentración de azufre del GLP. Aunque la adsorción de los compuestos nitrogenados sobre los sitios activos





del catalizador CoMoP es menor, estos compuestos tienen mayor efecto negativo sobre el desempeño catalítico del catalizador debido a que dichos compuestos tienen baja reactividad por la vía de hidrogenólisis, la cual es orientada por dicho catalizador, por lo que al remover los compuestos nitrogenados del GLP se mejora la actividad del catalizador, haciendo posible la obtención de diesel UBA, pues con una carga de GLP con concentración de nitrógeno alrededor de 90 ppm se obtuvo diesel UBA con una concentración de 11 ppm de azufre, haciendo posible cumplir con lo especificado en las regulaciones ambientales.

La inhibición del catalizador es observada aún a bajas concentraciones de nitrógeno, por lo que es necesario poner mayor atención sobre los mecanismos de adsorción que tienen los compuestos nitrogenados y su efecto en las velocidades de reacción de HDS, con el propósito de llevar a cabo el desarrollo de catalizadores capaces de tolerar dichos compuestos y/o el desarrollo de un proceso que elimine los compuestos nitrogenados del GLP antes de ser sometido al proceso de HDS.





## 8. Referencias

- [1] Alvarez A., Escobar J., Toledo J.A, Cortés M.A. HDS of run gas straight- oil at various nitrogen contents. Comparison between different reaction systems. Fuel (2006).
- [2] Arthur J., Catalytic routes to low-aromatics diesel look promising, Criterion CatalystCo. L. P., Houston, Oil & Gas Journal, (1990).
- [3] Novaro O., Catálisis y Petroquímica. Coordinación editorial: Campos de la Rosa. Mexico pp. 3-21, 77(1997).
- [4] Kabe T., Ishishara A., Qian W., Hydrodesulfurization andHydrodenitrogenation, Chemistry and Engineering, Wiley-VCH, Kodansha Ltd., Tokio (1999).
- [5] Gates B. C., Topsoe H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4 methylidibenzothiophene and 4,6-dimethylidibenzothiophene. Polyhedron, 16 (1997).
- [6] Laredo G., Reyes A., Cano L., Castillo J., Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, App. Catal. 207 (2001).
- [7] Gates B.C., Katzer J.R., Shuit G.C.A., "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw Hill, New York (1979)
- [8] Topsøe H., Clausen S., Massoth H., Hydrot. Catal.-Sci. and Tech., Vol. 11, Berlin(1996).
- [9] Song C., Ma X.,New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep desaromatization, Appl. Catal. B: 41 (2003).
- [10] Speight J. G., The desulfurization of heavy oils an d residua; Marcel Dekker: New york (1981).
- [11] Xiao T., York A., Al-Megren, et al, Preparation of molybdenum carbide-based catalysts for deep HDN, Chemistry, 3 (2000).





- [12] Le Page J. F., Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J. P., Jacquin Y., Juguin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J. Montarnal R., Sugier A., Van Landeg H., *Applied Heterogeneous Catalysis*, publicaciones del Instituto Francés del Petróleo.
- [13] Babich I. V., Moulijn J. A., *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. Fuel*, Vol. 82, (2003).
- [14] Furimsky E., Massoth F. E., *Catal. Today*, 52 (1999).
- [15] Bhide M. V., *Quinoline hydrodenitrogenation kinetics and reaction inhibition*, Ph. D., University of Delaware, Newark, DE (1979).
- [16] Lo H. S. *Disertación post-doctoral Delaware, Newark*, (1981)
- [17] Nagai M., Kabe T. J. *Catal.* 81 (1983).
- [18] Gutberlet L. C., Bertolacini R. J., *Inhibition of hydrodesulfurization by nitrogen compounds*, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22 (1983).
- [19] La vopa V., Satterfield C. N., *J. Catal* 110 (1988).
- [20] Zeuthen P., Knudsen K. G., Whitehurst D. D., *Catal. Today* 65 (2001).
- [21] Altamirano E. *Tesis de Maestría "Análisis cinético de las reacciones competitivas en la HDS de DBT en presencia de indol y sus derivados"*, Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F., (2000).
- [22] Laredo G. C., *Tesis Doctoral "Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno"*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D.F. (2000).
- [23] Turaga U., Ma X., Song C., *Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts*, *Catal. Today* 86 (2003).





[24] Ma X., Sakanishi X., Isoda T., Mochida I., Quantum chemical calculation on the desulfurization reactivities of heterocyclic sulfur compounds, *Energy Fuels* 9 (1995).

[25] Toledo Antonio J. A., AngelesChavez C., Cortes Jacome M. A., AlvarezRamirez F., Ruiz Morales Y., Ferrat Torres G., Flores Ortiz L. F., Lopez Salinas E., Lozada y Cassou M. (2010) Patente US7799313.

[26] Rendón Rivera A., Tesis de doctorado en ciencias, “Nanomateriales de  $Ti_2O_3$  como adsorbentes de compuestos azufrados y nitrogenados presentes en combustibles líquidos”, Instituto Mexicano del Petróleo, Mexico, D.F., (2013)

[27] Presulfiding. Instructions for hydrotreating catalysts. United catalysts Inc. Technical Bulletin C20-0184.

[28] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S., Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production, *Catal. Today* (2010).

[29] Vicenteño Lozada C. A., Tesis de Licenciatura de Ingeniería Química, “Evaluación de catalizadores de hidrodesulfuración para la obtención de diesel de ultrabajo azufre (10 ppm) a partir de gasóleos provenientes de la Refinería Francisco I. Madero”, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México, D.F., (2013).

[30] Mendoza Rojas M. G., Zacapa Serrano L., Tesis de Licenciatura de Ingeniería Química, “Estudio del efecto de los compuestos nitrogenados en el proceso de HDS del GLP”, UNAM, FES Zaragoza, México, D.F., (2008).





## 9. Anexos

### Anexo 1

#### Métodos de caracterización del GLP

- **ASTM D-4294-08.** Método estándar de prueba para la determinación de azufre en el petróleo y productos del petróleo por fluorescencia de rayos X.

En método consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra de GLP. Los átomos que adsorben la radiación pasan de un estado basal a un estado excitado, es decir, un estado de mayor energía. Los estados excitados son inestables por lo que el átomo tiende a volver a su estado basal emitiendo la energía excedente en este caso en forma de rayos X, lo cual sucede en la etapa de emisión. Al ser la energía de los distintos niveles atómicos característica de cada tipo de átomo, la radiación X emitida será característica para cada elemento, en este caso el azufre. El análisis cuantitativo se obtiene mediante la medida de intensidades de las energías emitidas por la muestra. Debido a que en este estudio se esperaba concentraciones bajas de azufre, el equipo se calibró en un intervalo de 0 a 500 ppm.

- **ASTM D-4629-08.** Método estándar de prueba para la determinación de trazas de nitrógeno en hidrocarburos líquidos del petróleo por combustión oxidativa y detección de quimiluminiscencia.

En este método la muestra de gasóleo se introduce al sistema de medición a través de una corriente de gas inerte (helio o argón). La muestra es vaporizada y es transportada a una zona de alta temperatura donde se introduce oxígeno y el nitrógeno orgánico reacciona convirtiéndose en NO. El NO entra en contacto con ozono y se convierte en NO<sub>2</sub>. La radiación emitida, conforme el NO<sub>2</sub> excitado decae, se detecta y la señal resultante es una medida del nitrógeno contenido en la muestra. El intervalo de medición abarca de 0.3 a 500 mg/Kg de nitrógeno total.





- **ASTM D-5186-03.** Método estándar de prueba para la determinación de contenido de aromáticos y aromáticos polinucleares presentes en el diesel y en combustibles para la aviación por medio de cromatografía de un fluido supercrítico.

En este método una pequeña alícuota de una muestra de combustible es inyectada dentro de una columna de adsorción empacada con sílica y es mezclada usando  $\text{CO}_2$  supercrítico como fase móvil. Los monoaromáticos y los aromáticos polinucleares en la muestra son separados de los no aromáticos y detectados usando un detector con flama de ionización.

La reacción del detector para los hidrocarburos es grabada a lo largo del tiempo de análisis. Las áreas en el gráfico del cromatógrafo correspondientes a los monoaromáticos, aromáticos polinucleares y a los componentes no aromáticos son determinados y el porcentaje en masa presente de cada uno de estos compuestos en el combustible es calculado por normalización del área.

- **ASTM D-1298-99.** Método estándar de prueba para la determinación de la densidad, densidad relativa (gravedad específica), o gravedad API del petróleo y los productos líquidos del petróleo mediante el método hidrométrico.

En este método la muestra de combustible es llevada a una temperatura específica y una porción de prueba es transferida a un cilindro hidrométrico que ha sido llevado aproximadamente a la misma temperatura. El hidrómetro apropiado, también en una temperatura similar, es bajado dentro de esta porción de prueba y permitido para restablecerse. Después que la temperatura de equilibrio ha sido alcanzada, la escala del hidrómetro es leída y la temperatura de esta porción de prueba es tomada.

Si es necesario, el cilindro hidrométrico y su contenido son colocados en un baño de temperatura constante para evitar variación excesiva de temperaturas durante la prueba.





- **ASTM D-86-09.** Método estándar de prueba para la destilación de productos del petróleo en presión atmosférica.

Este método esta basado sobre la composición del combustible, presión de vapor, punto de ebullición inicial o punto de ebullición final, o la combinación del mismo, la muestra es colocada en uno de los cuatro grupos.

## Anexo 2

### Uso de la herramienta Solver del programa Excel para el cálculo la constante de rapidez de HDS teórica ( $k_o$ ) y la constante de adsorción ( $K_N$ )

El cálculo de  $k_o$  y de  $K_N$  se llevó a cabo utilizando la herramienta solver de Excel. Para esto se tuvo la Ecuación 4 desarrollada para el modelo cinético en presencia de los compuestos nitrogenados.

$$k_{HDS} = \frac{k_o}{1 + K_N C_{No}}$$

En esta ecuación los valores de  $k_{HDS}$  y de  $C_{No}$  son conocidos, por lo que se tiene una sola ecuación con dos incógnitas ( $k_o$  y  $K_N$ ) y para poder calcularlas se fijó una celda objetivo, para lo cual se iteraron los valores de las incógnitas con el objeto de calcular una  $k_{HDS}$  igual a experimental. Entonces la celda objetivo quedó como:

$$k_{HDS}(\text{experimental}) - k_{HDS}(\text{calculada}) = 0$$

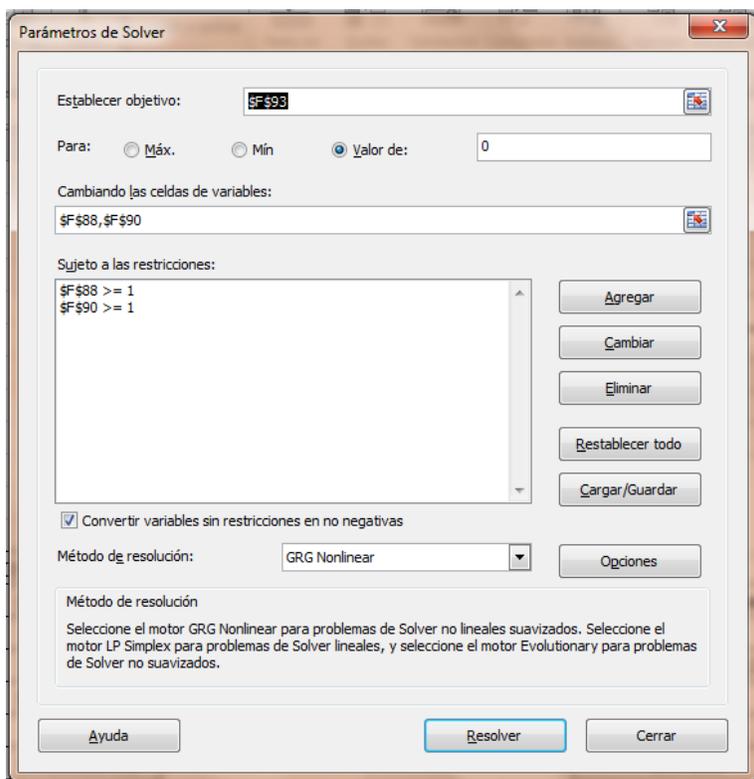
Por ejemplo, para el cálculo de  $k_{HDS}$  y  $K_N$  en la evaluación del catalizador PROT-12-18 la programación fue la siguiente:





	D	E	F	G
85				
86		GLP		
87		CN	0.006910978	
88		k <sub>o</sub>	10	
89		k <sub>N</sub> (experimental)	15.55592471	
90		K <sub>N</sub>	4	
91				
92		k <sub>N</sub> (calculada)	9.730997159	
93		ERROR	-5.824927554	
94				

Primero se colocan en una columna las variables involucradas y los datos conocidos, y si no se les conoce se les asigna valores arbitrarios, en este caso a  $k_o$  y  $K_N$ , después se crea una celda objetivo, la cual se describió anteriormente. Posteriormente se programa con la herramienta solver, la cual se encuentra en el icono “Datos” al darle click en el icono solver aparece la siguiente ventana:





En esta ventana se coloca la celda objetivo y se le da click en donde dice “valor de” y se da un valor de 0. En la parte donde dice “Cambiando las celdas de variables” se colocan las celdas que contienen los valores de  $k_o$  y  $K_N$ , aplicando las siguientes restricciones:  $k_o \geq 1$  y  $K_N \geq 1$ . Ya estando programado todo esto, se le da click en el icono “Resolver” y aparecerá la siguiente ventana:

	D	E	F
85			
86		GLP	
87		CN	0.006910978
88		ko	16.82625434
89		kn	15.55592471
90		KN	<b>11.81628793</b>
91			
92		kn	15.55592471
93		ERROR	7.9903E-10
94			
95			
96			
97	CN		GLP-MAD-2012
98	0.022489237		CN 0.01
99	0.015349797		ko 16.82625434

**Resultados de Solver**

Solver encontró una solución. Se cumplen todas las restricciones y condiciones óptimas.

Conservar solución de Solver

Restaurar valores originales

Volver al cuadro de diálogo de parámetros de Solver

Informes de esquema Solver

Informes: Responder, Confidencialidad, Límites

Aceptar Cancelar Guardar escenario...

Solver encontró una solución. Se cumplen todas las restricciones y condiciones óptimas.  
Al usar el motor GRG, Solver ha encontrado al menos una solución óptima local. Al usar Simplex LP, significa que Solver ha encontrado una solución óptima global.

En esta imagen se observa que nuestra celda objetivo tiene un valor de  $7.9 \times 10^{-10}$ , lo cual es un valor aproximado de 0 y además cumple con nuestras restricciones, dándonos unos resultados congruentes.

