



30  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

PLANTEL ZARAGOZA

“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA  
DE CATALIZADORES Co- Mo A NIVEL  
MICROPLANTA”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

MOISÉS SÁNCHEZ HURTADO

ASESOR INTERNO: I.Q. SALVADOR GALLEGOS RAMALES

ASESOR EXTERNO: M. EN.A. PERSI SCHACHAT HERNÁNDEZ

MÉXICO, D.F.

299 13 23

2001.



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/530/01**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: SANCHEZ HURTADO MOISES**

**P r e s e n t e.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>Presidente:</b>	<b>I.Q.P. Salvador J. Gallegos Ramales</b>
<b>Vocal:</b>	<b>M.C. Persi Schachat Hernández</b>
<b>Secretario:</b>	<b>M. en C. Roberto Mendoza Serna</b>
<b>Suplente:</b>	<b>M. en C. Esteban Minor Pérez</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Juan Zito Reyes Arce</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e**

**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**

México, D. F., 25 de Septiembre del 2001.

**EL JEFE DE LA CARRERA**



**I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ**

---

*“En el amor no hay temor, sino que el perfecto amor echa fuera el temor; porque el temor lleva en sí castigo. De donde el que teme, no ha sido perfeccionado en el amor”.*

*1<sup>a</sup> Juan 4:18*

---

## DEDICATORIAS

*El presente trabajo lo dedico a las siguientes personas:*

*Aprendí a caminar y desde entonces corro; aprendí a volar, y desde entonces no tolero que me empujen para ir de un sitio a otro. Ahora soy ligero, ahora vuelo, ahora ya no soy más algo efímero, ahora un Dios baila en mí. A ti Jesús, mi buen señor, quien me ha dado todo, dedico este trabajo de manera especial.*

*A mis primos y en especial a mis dos hermanos: Leticia y Otoniel, quienes me enseñaron con su ejemplo que entre las montañas el camino más cercano es el que va de cumbre a cumbre, y a quienes debo esta cumbre que he escalado en donde me puedo reír de mis tragedias, de la escena y de la vida real; ¡Que este trabajo sea un laurel más en sus triunfos!*

*A mis amigos del CCH, esas fieras indomables, esos leones rugientes, esos hiperbórcos; quienes siempre me regalaron un mundo completo en el cual yo me deleitaba.*

*A mis tres mamás: Angelita, Elvira y Teresa, quienes han sido el segundo cimiento sobre el cual he sido edificado. A ellas que me enseñaron a no crecer hacia lo ancho sino hacia las alturas donde el éter es más puro y limpio; y quienes me han ayudado a no mirar abajo porque me sostienen en las alturas; ¡Que esta licenciatura sea un monumento de victoria erigido a su esfuerzo y paciencia!*

*A mis sobrinos: Tzurriel, Karla, Aldo Jr., Nancy y Daniel, esas almitas ligeras, locas, encantadoras y revoltosas; que me han dado una felicidad antaño desconocida, ahora levantándose como una nueva aurora.*

*Asimismo, a mis amigos de la facultad, con quienes compartí alegrías, tristeza, desvelos y tantas experiencias. En especial a: Ildefonso, Manuel, Daniel, Chucho, Chiquito, Zavi, Irma, Quechol, Lule, Salomé y a todos los "espermas universitarios", que hicieron de mi estancia en ese lugar menos insoportable.*

---

## AGRADECIMIENTOS

Quiero externar un enorme agradecimiento al Instituto Mexicano del Petróleo por darme la oportunidad de integrarme en este proyecto y por todo el apoyo, interés y facilidades otorgadas durante todo este tiempo; y que han hecho de mi estancia en ese lugar una experiencia grata y llena de profesionalismo.

Al Ing. Salvador Gallegos Rames, quien "tomó el toro por los cuernos" y siempre estuvo dispuesto a dirigir y supervisar con sus conocimientos este trabajo profesional, y por todas las aportaciones que hizo para obtener un buen trabajo.

También un agradecimiento especial al M. en C. Heladio Mendoza por todo este tiempo en el que compartió conmigo su amistad, todo los materiales necesarios y también su "cubículo", para sacar adelante esta tesis.

De forma por demás especial, quiero agradecer al Ing. Persi Schachat Hernández, por todo el apoyo que me dió durante este tiempo, por su profesionalismo y sapiencia; y sobre todo porque no se limitó a compartir sólo sus conocimientos sino también su amistad.

Muchas gracias al técnico Ricardo Ramírez López, por su ayuda y colaboración en el desarrollo de toda la parte experimental y por su gran disposición para sacar adelante esta tesis.

A los restantes miembros del jurado:

D. Roberto Mendoza Serna  
M. en C. Esteban Minor Pérez  
I.Q. Juan Zito Reyes Arce

Por su interés y disposición mostrado en la revisión de esta tesis, y por las correcciones, las sugerencias y comentarios que ayudaron a enriquecerlo.

---

# INDICE

---

	PÁGINAS
<u>RESUMEN</u> .....	I
<u>INTRODUCCIÓN</u> .....	II
<u>OBJETIVOS</u> .....	IV
 <u>CAPÍTULO 1</u>	
1.1 GENERALIDADES.....	1
1.2 POLÍTICAS AMBIENTALES.....	2
1.3 DIESEL.....	3
1.3.1 GENERALIDADES.....	3
1.3.2 CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL.....	4
1.3.3 ELEMENTOS CONTAMINANTES DEL DIESEL.....	4
1.4 HIDROTRATAMIENTO.....	5
1.4.1 HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN).....	5
1.4.2 HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO).....	5
1.4.3 HIDRODESMETALIZACIÓN (HDM).....	6
1.4.4 HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS (HDA).....	6
1.4.5 HIDRODESULFURACIÓN (HDS).....	6
1.4.6 HIDRODESULFURACIÓN DEL DIESEL.....	6
 <u>CAPÍTULO 2</u>	
2.1 GENERALIDADES.....	8
2.2 HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO (DBT).....	9
2.2.1 MECANISMOS DE REACCIÓN.....	9
2.2.2 ASPECTOS TERMODINÁMICOS.....	12
2.2.3 INHIBIDORES DE LA REACCIÓN.....	13
2.2.4 ASPECTOS CINÉTICOS.....	14
2.2.4.1 REACTIVIDAD.....	14
2.2.4.2 VELOCIDADES DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DBT.....	16
2.2.5 ECUACIONES CINÉTICAS.....	17
 <u>CAPÍTULO 3</u>	
3.1 GENERALIDADES.....	22
3.2 CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN.....	22
3.3 NUEVOS CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN.....	23
3.4 PROPIEDADES FÍSICAS.....	23
3.5 PROPIEDADES QUÍMICAS.....	24
3.6 SULFHIDRADO DE CATALIZADORES.....	24
3.7 SOPORTES.....	25
3.7.1 TIPOS DE SOPORTES.....	26
3.7.2 EFECTOS DEL SOPORTE.....	29

CAPÍTULO 4

4.1	GENERALIDADES.....	30
4.2	LAS PLANTAS EXPERIMENTALES.....	30
4.3	ESCALAMIENTO.....	31
4.4	DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN.....	32
4.4.1	SECCIÓN DE ALIMENTACIÓN.....	32
4.4.2	SECCIÓN DE REACCIÓN.....	33
4.4.3	SECCIÓN DE RECUPERACIÓN DE PRODUCTO.....	34
4.5	FILOSOFÍA OPERACIONAL DE LA MICROPLANTA HDS-1.....	36
4.5.1	OBSERVACIONES.....	37
4.5.2	MATERIAL NECESARIO PARA LA RECUPERACIÓN DE CARGA Y PRODUCTOS DE BALANES.....	37
4.5.3	MUESTREO Y FRECUENCIA.....	38

CAPÍTULO 5

5.1	ANTECEDENTES.....	39
5.2	PRUEBAS EXPERIMENTALES.....	39
5.3	MATERIALES.....	40
5.4	PATRÓN DE FLUJO.....	42
5.5	COMPARACIÓN DE LA EVALUACIÓN CON LA ALIMENTACIÓN AL REACTOR EN SENTIDO ASCENDENTE Y DESCENDENTE.....	43
5.6	ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO.....	49
5.6.1	PATRÓN DE FLUJO.....	50
5.6.2	PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN.....	52
5.7	EVALUACIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS CON ALTURA DE LECHO CATALÍTICO DEFINIDO.....	53
5.8	EVALUACIÓN A DIFERENTE PRESIÓN CON ALTURA DE LECHO CATALÍTICO DEFINIDO.....	63
5.9	MODELO CINÉTICO.....	65

CAPITULO 6

6.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	73
-----	-----------------------------	----

<u>CONCLUSIONES</u> .....	75
---------------------------	----

<u>RECOMENDACIONES</u> .....	76
------------------------------	----

<u>BIBLIOGRAFÍA</u> .....	77
---------------------------	----

---

# RESUME

---

## RESUMEN

La reducción requerida de azufre en los combustibles (principalmente diesel), por las nuevas especificaciones y estándares cada vez más estrictos que han impuesto las políticas de protección al ambiente, han originado que recursos significativos tengan que ser dedicados para el mejoramiento de los procesos de hidrotratamiento y para la introducción de catalizadores nuevos más activos.

Un emparejamiento óptimo entre las características de la alimentación y el tipo de catalizador tiene que ser obtenido para alcanzar conversiones óptimas de hidrodesulfuración en un reactor determinado. Conversiones que cumplan con las legislaciones ambientales.

Por tal motivo, la evaluación de nuevas formulaciones catalíticas que puedan favorecer el retiro de las moléculas menos reactivas (o más refractarias), que se encuentran en una mayor concentración en alimentaciones tales como: gasóleo ligero primario (GLP) y aceite cíclico ligero (ACL), necesitan la realización de numerosas determinaciones de su actividad catalítica.

De esta forma, el presente trabajo se enfoca principalmente a definir un sistema de reacción a nivel microplanta, que permita la evaluación de la actividad catalítica de prototipos del tipo CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para lo cual, se realizaron experimentaciones considerando dos tipos de alimentación: una mezcla real constituida por GLP y ACL (75/25% respectivamente), y una molécula modelo (DBT) disuelta en una alimentación real (nafta desulfurada), desarrollando las evaluaciones catalíticas a las condiciones más comunes de la práctica industrial (temperaturas de 280-380°C, presiones de 56-65 Kg/cm<sup>2</sup>, LHSV de 1 y 2.5, relación H<sub>2</sub>/Hc de 2000 y 2500), variando la altura del lecho catalítico (10-30 ml) y utilizando catalizadores comerciales del tipo CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMP-DSD-14).

Los resultados muestran que las evaluaciones deben realizarse con una alimentación al reactor en sentido ascendente, una altura del lecho catalítico de 25 ml (7.7 cm), a temperaturas de 300-350°C (el rango puede variar dependiendo del tipo de alimentación) y a una presión de 56 Kg/cm<sup>2</sup>.

Finalmente, el sistema se puede considerar confiable y repetitivo, además de adecuado para la evaluación de prototipos catalíticos del tipo CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

INFORMATION

---

## INTRODUCCIÓN

Cada día es mayor la exigencia de elaborar combustibles más limpios cuyo propósito es reducir las emisiones contaminantes al medio ambiente. La exigencia de disminuir el contenido de azufre, aromáticos y nitrógeno en el diesel se debe a las políticas de protección al ambiente, ya que este combustible es de gran consumo a nivel mundial y las emisiones generadas durante su combustión [óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados (HC) y materia particulada (MP)] son fuentes considerables de contaminación.

La reducción requerida de azufre tendrá consecuencias grandes para las refinerías y recursos significativos tendrán que ser dedicados para mejorar los procesos y para introducir los catalizadores nuevos y más activos. Así, para optimizar los procesos y los catalizadores, es necesario centrarse en el retiro de las moléculas más reactivas o más refractarias (como son: los benzotiofenos y los dibenzotiofenos); los cuales, son compuestos que se encuentran en una mayor concentración en las alimentaciones tales como Aceite Cíclico Ligero (ACL) y Gasóleo.

Al buscar nuevas y mejoradas maneras de alcanzar los niveles bajos de azufre en los combustibles del futuro, es importante entender la naturaleza de los compuestos de azufre que deben ser convertidos y entender como estos materiales se transforman con interacciones en las superficies catalíticas, los caminos implicados durante estas transformaciones, la cinética asociada y las limitaciones termodinámicas. Tales consideraciones dictan las condiciones del proceso y las configuraciones del reactor que se deben utilizar para alcanzar las transformaciones deseadas.

La identificación de nuevas rutas catalíticas para una hidrodesulfuración eficiente de los dibenzotiofenos son importantes. La HDS de los dibenzotiofenos ocurren vía dos diversos caminos de reacción: el primer camino es la desulfuración directa que conduce al bifenilo, mientras que el segundo implica la hidrogenación que conduce al tetrahidrodibenzotiofeno, antes de la desulfuración para dar ciclohexilbenceno.

Se han propuesto mecanismos para el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y benzonaftatiofeno, en base a las cuales se plantean ecuaciones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood, con constantes de velocidad de primer orden de reacción.

En la mayoría de los trabajos publicados, la evaluación de los parámetros de reacción de hidrodesulfuración de compuestos azufrados se han realizado en condiciones de operación tales como las empleadas en planta industrial, para sistemas modelo con compuestos puros y en disolventes individuales; sin embargo es necesario en la actualidad favorecer los estudios cinéticos de la hidrodesulfuración de fracciones de petróleo complejas, en las cuales se tomen en cuenta los efectos de todos los componentes de la mezcla, lo que si bien incrementa notablemente las dificultades experimentales y de interpretación, permite obtener resultados más representativos de lo que realmente sucede en la operación industrial.

Los catalizadores utilizados en las reacciones de hidrodesulfuración se han obtenido de los sulfuros de los metales de transición, principalmente grupo VI B (Mo, W) promovidos por los sulfuros de los metales del grupo VIII B (Ni, Co) sobre un soporte de gran área superficial que permite su dispersión, generalmente se utiliza la alúmina en la forma gamma ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Se ha tratado de mejorar la actividad depositando los catalizadores en diferentes soportes como por ejemplo: titania, zirconia, carbón, sílica, zeolita, etc., ya que las propiedades físicas y químicas del soporte influyen en la distribución del componente activo y por consiguiente en la actividad catalítica.

La evaluación de nuevas formulaciones catalíticas necesita la realización de numerosas determinaciones de actividad, previamente a su utilización en reactores industriales. En el caso de reacciones que involucran reactivos líquidos y gaseosos, tal como el hidrot ratamiento, las medidas de simulación y comportamiento de los catalizadores en presencia de cargas industriales, hacen que el criterio de evaluación más seguro sea a escala piloto. Sin embargo, las investigaciones recientes han encontrado una gran versatilidad en la utilización de microplantas; su bajo costo, la alta productividad y representatividad de los datos obtenidos, hacen de esta planta una alternativa a los sistemas convencionales.

Uno de los principales problemas en el diseño de reactores industriales, es la falta de datos cinéticos que permitan su modelación; es aquí donde surge la necesidad de realizar estudios a nivel microplanta.

Las microplantas comúnmente se utilizan para realizar estudios en los que se encontrarán los mecanismos de reacción intrínsecos, y a través de estos estudios, corregir la velocidad de reacción.

Estos estudios por lo general se denominan "modelos", debido a que se centran en la investigación o experimentación de una sola molécula, la cual es representativa de una alimentación determinada (GLP, ACL, etc.) y generalmente se utiliza un solvente puro que pueda ser comparable al de una alimentación real.

Con la finalidad de profundizar en el estudio de la hidrodesulfuración de moléculas refractarias y definir un sistema de reacción a nivel microplanta que permita la evaluación de prototipos (o nuevas formulaciones catalíticas), se dividió el presente trabajo en los siguientes capítulos:

**CAPÍTULO 1:** Que presenta un panorama general con respecto al proceso de hidrot ratamiento del diesel, así como las tendencias que las diversas organizaciones de protección ecológica han impuesto en cuanto al contenido de azufre en el combustible.

**CAPÍTULO 2:** Hace un compendio de las investigaciones reportadas en la bibliografía especializada con respecto a la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT).

**CAPÍTULO 3:** Describe los catalizadores y soportes más comunes utilizados en la hidrodesulfuración tanto del diesel como del dibenzotiofeno (DBT).

**CAPÍTULO 4:** Ilustra de forma general los diferentes tipos de plantas experimentales que se han utilizado en la evaluación de los prototipos antes de ser probados en las unidades industriales. Además, se detalla las diversas secciones que conforman a la microplanta HDS-1 y la filosofía operacional de la misma.

**CAPÍTULO 5:** Se presentan los resultados de las evaluaciones de los catalizadores hechas en la microplanta dando una breve interpretación de los mismos

**CAPÍTULO 6:** Se realiza un análisis de los resultados obtenidos en la evaluación de los catalizadores de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la microplanta HDS-1.

Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas del trabajo y se dan unas recomendaciones para posteriores estudios en la microplanta HDS-1.

---

ORIENTAL

## **OBJETIVO GENERAL:**

- Definir un sistema de reacción catalítico y metodología de evaluación a nivel microplanta, que permita determinar el comportamiento de catalizadores con formulación CoMo (molibdato de cobalto) soportados en gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), empleando condiciones de operación similares a planta industrial y cargas reales (mezcla GLP+ACL y mezcla Nafta+DBT).

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Establecer el intervalo de operabilidad y funcionamiento de la microplanta, desarrollando evaluaciones de la actividad catalítica de catalizadores CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Definir el mejor arreglo del sistema de hidrotratamiento, estableciendo un estudio modelo empleando una carga sintética para determinar el comportamiento de moléculas refractarias como el dibenzotiofeno (DBT).
- Calificar el sistema de reacción para su uso como instrumento de evaluación de catalizadores comerciales y prototipos experimentales, en función del grado de hidrodesulfuración (conversión de azufre), empleando cargas reales y sintéticas.

---

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES DEL DIESEL

---

## CAPÍTULO 1

### 1.1 GENERALIDADES

Actualmente, en México se procesa una mezcla de crudo Istmo - Maya en una proporción de 70/30% vol., en promedio, variando el contenido de azufre de 1.8 a 2.5% peso [1][2]; sin embargo, dentro de los planes de Petróleos Mexicanos, se pretende que para el año 2005 se encuentre procesándose en sus centros de refinación una mezcla mayoritaria en crudo Maya el cual presenta un contenido de azufre de 3.6-3.8% peso [2].

El descubrimiento e incremento en la explotación de nuevos yacimientos de crudo pesado en México (el petróleo que se tiene en México es un 60% crudo pesado) ha propiciado se realicen actividades determinantes para considerar un incremento en su procesamiento en los diferentes Centros de refinación del país [2-4].

La tendencia a procesar una mayor cantidad de crudos pesados presenta como consecuencia un mayor contenido de contaminantes (azufre, nitrógeno, aromáticos y metales pesados entre otros), repercutiendo directamente en el tren de refinación y principalmente en los procesos de "cracking", "visbreaking", "coquización", "alquilación", "reformación". Por lo que las refinerías se encuentran reconfigurando la estructura de producción (construyendo unidades costosas de conversión profunda, instalación de controladores sofisticados para las operaciones de la refinería, introduciendo planes de manejo de energía o la instalación completa de nuevas unidades de proceso) hacia combustibles de mayor calidad y valor agregado, que le permitan cumplir con los estándares y especificaciones que demandan las diferentes instancias [2][5][6].

En los últimos cuatro años, PEMEX Refinación ha concedido atención prioritaria al mejoramiento de la calidad de sus combustibles, así como de las condiciones de suministro. Con este propósito adoptó especificaciones para sus combustibles automotrices similares a las más estrictas del mundo (un contenido máximo de 0.05% peso de azufre) [7-9]. Se ha determinado un control más estricto de la calidad del diesel basados en especificaciones establecidas por instituciones de prestigio, tales como la Environmental Protection Agency (EPA), California Air Resources Board (CARB) y otras instituciones europeas y del Japón [7][8][10]. La tendencia por parte de estas instituciones es reducir aún más el límite de 0.05% de azufre [10][11]. En México, de acuerdo con las tendencias internacionales se espera que llegue a establecerse una nueva especificación menor a la actual [12].

En las fracciones como el gasóleo ligero, kerosina y turbosina (destilados intermedios), el azufre se presenta en forma de cuatro tipo de compuestos:

- Mercaptanos
- Sulfuros
- Disulfuros
- Tiofénicos [tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, etc.] las cuales son estructuras dominantes [1][7].

A la suma total de cada una de las concentraciones de los cuatro grupos de compuestos de azufre es lo que se conoce como azufre total.

## 1.2 POLÍTICAS AMBIENTALES

La Hidrodesulfuración (HDS) actualmente atrae la atención de la academia y de la industria. El esforzarse hacia un ambiente más limpio ha conducido al ajuste global del contenido del azufre en combustibles diesel para automotores. Un límite máximo de 500 ppm de azufre ha sido adoptado por los EE.UU., México, Japón, y la Europa Occidental [7][10][13][14]. En México y en varias regiones se cumplió satisfactoriamente con el contenido de azufre en Diesel de acuerdo a la exigencia de la calidad requerida. El contenido máximo de azufre es el mismo para todas las especificaciones, sin embargo la concentración de aromáticos es una restricción fuerte que se está considerando al igual que la concentración de nitrógeno.

La hidrodesulfuración del gasóleo ha alcanzado mucha atención puesto que la concentración tolerada del azufre en combustible diesel se está bajando cada vez más, con el objetivo de disminuir los sulfatos y óxidos de azufre emitidos en los gases de escape del motor originados por la combustión del diesel [7][10][15]. Para disminuir las partículas tales como los NO<sub>x</sub>, HC, CO y MP, se propuso reducir el contenido de aromáticos en diesel a 20% volumen y nitrógeno total a 10 ppm [7].

La reducción del límite máximo de azufre (0.05% peso) es una tendencia alrededor de todo el mundo. En 1998, la Comunidad Europea convino en las especificaciones para la calidad futura del azufre en el combustible diesel del transporte. Según estas especificaciones el contenido permitido máximo de azufre del diesel será 350 ppm a partir del año 2000, y 50 ppm a partir del año 2005 [16][17]. Las especificaciones diesel completas por el año 2005 serán concluidas a finales de 1999 y se espera que estas especificaciones también requieran una densidad más baja, hidrocarburos poliaromáticos más bajos (PAH), un punto de ebullición más bajo (95%), y un número de cetano más alto [7][18-20] (ver tabla 1.1). También en la India hay planes para reducir el azufre en diesel a 350 ppm [18] y en México se espera reducirlo en un rango de 200-50 ppm para el año 2005 [12] (ver Tabla 1.2); en el Japón se están haciendo planes para bajar el contenido de azufre a 50 ppm [18].

TABLA 1.1. ESPECIFICACIONES EUROPEAS PARA DIESEL.

DIESEL	2000			2005		
	Consejo de ministros	Parlamento Europeo	Conciliación	Consejo de ministros	Parlamento Europeo	Conciliación
Número de Cetano	51	51	51	-	54 - 58	-
Densidad a 15 ° C, (kg/m <sup>3</sup> )	0.845	0.845	0.845	-	0.845	-
Temperatura de destilación a 95 % de recuperación (° C)	360	360	360	-	360	-
Aromáticos Policíclicos, (% p)	11	11	11	-	6	-
Contenido de Azufre, (ppm)	350	350	350	-	30 - 50	50

FUENTE: [www.pirvingertz.com/ogj07299.html](http://www.pirvingertz.com/ogj07299.html) [16]  
[www.nprdc.org](http://www.nprdc.org) [17]

TABLA 1.2. ESPECIFICACIONES AMERICANAS Y MEXICANAS PARA DIESEL.

DIESEL	2000			2006		2005	
	EPA	CARB	MEXICO	EPA	MEXICO	EPA	MEXICO
Número de Cetano	43	42	48	-	-	-	-
Densidad API (máxima)	34	33	39	-	-	-	-
Temperatura de destilación a 90 % de recuperación (° C)	338	350	345	-	-	-	-
Aromáticos (%vol)	25.8	28.8	30	10*	30-20	-	-
Contenido de Azufre (ppm)	350	140	500	30-15	200-50	-	-

FUENTE: <http://www.epa.gov/otaq/diesel.htm> [10]

IMP, "Programa: Tratamiento de Crudo Maya", Noviembre 1999. [12]

\*NOTA: Con alimentaciones de 500 ppm de azufre.

En la tabla 1.2 se debe notar que sólo el azufre está definido para las proyecciones hechas para los próximos 5 años y es donde los esfuerzos de refinadores y productores de vehículos se debe concentrar para mejorar la calidad del aire.

La reducción requerida de azufre tendrá consecuencias grandes para las refinerías y recursos significativos tendrán que ser dedicados para mejorar los procesos y para introducir los catalizadores nuevos y más activos. Así para optimizar los procesos y los catalizadores, es necesario centrarse en el retiro de las moléculas menos reactivas o más refractarias (como son: los benzotiofenos y los dibenzotiofenos); los cuales, son compuestos que se encuentran en una mayor concentración en las alimentaciones tales como Aceite Cíclico Ligero (ACL) y Gasóleo.

## 1.3 DIESEL

### 1.3.1 GENERALIDADES

El diesel es un combustible que se consume en grandes cantidades alrededor del mundo. La industria automotriz continuamente ha lanzado al mercado nuevos motores con mayor relación de compresión, potencia y alto rendimiento; exigiendo asimismo, combustibles adecuados a estos equipos. Por lo anterior, el diesel ha sufrido cambios en su calidad. Sin embargo, por los problemas de contaminación, se ha determinado un control más estricto de su calidad [7].

Cada día es mayor la exigencia de elaborar combustibles más limpios cuyo propósito es reducir las emisiones contaminantes al medio ambiente. La exigencia de disminuir el contenido de azufre, aromáticos y nitrógeno en el diesel se debe a las políticas de protección al ambiente, ya que este combustible es de gran consumo a nivel mundial y las emisiones generadas durante su combustión (óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados (HC) y materia particulada (MP)) son fuentes considerables de contaminación [7].

### 1.3.2 CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL

El diesel es un combustible hidrocarburo, derivado de la destilación atmosférica del petróleo crudo. Este compuesto es una mezcla de hidrocarburos dentro de un intervalo de ebullición de 205°C a 360°C; la estructura molecular generalmente es de carbonos C<sub>12</sub>-C<sub>25</sub>, en forma de aromáticos que contienen azufre y nitrógeno, naftenos, iso y n-parafinas, olefinas y combinaciones moleculares de ellas [1][7]. En la tabla 1.3 se muestran algunas propiedades principales del diesel mexicano.

TABLA 1.3. PRINCIPALES PROPIEDADES DEL DIESEL.

PROPIEDAD	DIESEL
NUMERO DE CETANO	58
AROMATICOS (% VOL.)	26
AZUFRE (%P)	0.04
PUNTO DE DESTILACION (90%, 1 atm) [°C]	339

FUENTE: MARROQUÍN SÁNCHEZ GUSTAVO, Tesis de Maestría, IPN, México 1999. [7]

### 1.3.3 ELEMENTOS CONTAMINANTES DEL DIESEL

Los contaminantes presentes en el combustible diesel provienen directamente del petróleo crudo de donde se extrae. Cualquiera que sea su origen, el petróleo crudo viene acompañado de muchos contaminantes de diversos tipos.

Compuestos de Azufre: Los compuesto de azufre que se encuentran en mayor concentración son los benzotiofenos y dibenzotiofenos y en menor concentración los mercaptanos, tiofenos y algunas trazas de ácido sulfhídrico [1][7][21].

Compuestos de Nitrógeno: se encuentran dos tipos de compuestos nitrogenados: los básicos y los no básicos, su clasificación se debe por la constante de disociación de la base  $K_a$ , son básicos si  $pK_a > 2.0$  y no básicos si  $pK_a < 2.0$  [7][21].

- Nitrógeno Básico: Pirrol, carbazol, indol y benzacarbazol.
- Nitrógeno No Básico: piridina, quinolina, indolina, fenantridina, etc.

Compuestos de Oxígeno [7][21]: Los compuestos oxigenados se encuentran en pequeñas trazas en el diesel y entre ellos están: los fenoles, éteres, alcoholes, naftol, etc.

Aromáticos: Los aromáticos se derivan de sustancias que tienen el anillo bencénico en su estructura, algunos ejemplos [7][21]: naftaleno, antraceno, pireno, fluoreno, etc.

Metales [7][21]: los metales que están presentes son V, Fe, Cu, Ni, Na. Sólo se encuentran en pequeñas trazas que prácticamente no son cuantificables.

## 1.4 HIDROTRATAMIENTO

El Hidrotratamiento (HDT) se refiere a la serie de procesos químicos, entre los cuales se encuentran principalmente la Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN), Hidrodesoxigenación (HDO), Hidrodesmetalización (HDM) e Hidrogenación de Aromáticos (HDA); que tienen por objeto modificar la estructura de los hidrocarburos del petróleo basándose en la adición de hidrógeno [2][6][21-23].

La industria del petróleo se enfrenta a exigencias mucho más severas en cuanto a la disminución del contenido de azufre principalmente; los petróleos crudos, que contienen altas concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y aromáticos, los cuales necesitan para su tratamiento de una acción combinada de procesos y catálisis.

Por eso el proceso de hidrotratamiento tiene una importancia mayor al incidir directamente en las alimentaciones que posteriormente entrarán al siguiente tren de refinación (reformación, alquilación, isomerización, etc.).

El proceso de hidrotratamiento se mantiene en auge debido a las crecientes necesidades de eliminar el azufre y otros contaminantes presentes en diversas fracciones del petróleo, ya que originan problemas de [2][13][21][23][24]:

- Corrosión del equipo de proceso
- Disminución de la calidad de producto terminado
- Envenenamiento de los catalizadores del proceso de reformación catalítica
- Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles.

### 1.4.1 HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN)

La hidrodesnitrogenación (HDN) es una serie de reacciones enfocadas hacia la remoción de compuestos nitrogenados presentes en los hidrocarburos. Actualmente, ha aumentado el interés por conocer los mecanismos a través de los cuales ocurren las reacciones de desnitrogenación, debido a que compuestos de nitrógeno como indol y carbazol, envenenan los sitios ácidos de los catalizadores de reformación, hidrodesintegración y FCC, así como en la remoción del nitrógeno total al convertir los residuales a combustibles líquidos [21][25-27].

### 1.4.2 HIDRODESOXIGENACIÓN (HDO)

Las reacciones de hidrodesoxigenación (HDO) tienen por objeto la remoción de compuestos de oxígeno presentes en los hidrocarburos. Comparativamente con otros procesos de hidrotratamiento la investigación sobre HDO es muy poca debido a que el contenido de oxígeno es menor en comparación con el de azufre o nitrógeno en el petróleo [7][21]. Los compuestos organo-oxigenados presentes en las cargas de alimentación a hidrotratamiento, están dentro de dos categorías:

- Derivados de los fenoles y naftafenoles
- Compuestos oxigenados heterocíclicos

### **1.4.3 HIDRODESMETALIZACIÓN (HDM)**

El objetivo primordial en los procesos de Hidrodesmetalización (HDM) es remover por hidrogenólisis aquellos compuestos metálicos y metaloides presentes en las naftas derivadas de la reformación y en algunas fracciones pesadas del petróleo. Estos metales y metaloides son principalmente arsénico, plomo, fósforo y cobre; y que pueden encontrarse en el crudo original o aparecer como parte de los aditivos del producto final de la reformación. En los productos pesados, particularmente en los residuos de la destilación, el níquel y el vanadio se concentran en las resinas y los asfáltenos, principalmente en las porfirinas. Los compuestos metálicos se hidrogenan con facilidad bajo las condiciones de operación recomendadas para HDS de naftas. Los metales de esta hidrogenólisis se depositan en el catalizador y son sulfurados, de manera que se crea una reacción paralela a la HDS [6][7][21][28].

### **1.4.4 HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS (HDA)**

La hidrogenación de aromáticos (HDA) se refiere aquellas reacciones en las que se introduce hidrógeno a los hidrocarburos a través del rompimiento del enlace doble del anillo aromático tipo bencénico [1][21].

La saturación de hidrocarburos es requerida para mejorar las propiedades de ignición de la fracción a hidrotrear. Por otra parte, para la hidrogenación de hidrocarburos mono-aromáticos se requieren condiciones severas de hidrotreamiento ya que los anillos simples son muy estables [7][21].

### **1.4.5 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)**

La hidrodesulfuración catalítica son aquellas reacciones mediante las cuales se reduce el contenido de compuestos de azufre presentes en las diferentes fracciones del petróleo, por reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador a condiciones de operación convenientes. Además de remover el azufre, se tienen importantes remociones de compuestos de nitrógeno, cloro, metales pesados, alcalinos y alcalino térreos. Por otra parte dado que se efectúan reacciones de hidrogenación, se obtienen sustanciales incrementos en la calidad de los productos hidrotreadados debido a la disminución en el contenido de compuestos insaturados tales como: aromáticos y olefinas, entre otros. En el proceso de hidrodesulfuración, los compuestos orgánicos de azufre se convierten a ácido sulfhídrico e hidrocarburos saturados [1][7][16]. Es un hecho que al aumentar el punto de ebullición de la fracción del petróleo a hidrodesulfurar, aumenta su contenido de azufre y peso molecular, esto implica que el hidrotreamiento deberá efectuarse a condiciones de operación más severas [2][13][21].

### **1.4.6 HIDRODESULFURACIÓN DEL DIESEL**

La producción del diesel limpio por medio de la Hidrodesulfuración (HDS) ha atraído la atención recientemente debido a la introducción de nuevas legislaciones ambientales con respecto a especificaciones del combustible. Para resolver las especificaciones es necesario modificar y mejorar los reactores existentes y los procesos; y de introducir catalizadores más activos y más selectivos [6][7][18].

La Hidrodesulfuración (HDS) del azufre que contienen las fracciones del petróleo ha sido una de las operaciones catalíticas principales en la industria petrolera y la mayor parte de las refinerías utilizan actualmente el hidrotratamiento [29]. Este proceso implica la transformación de los compuestos de azufre llevadas a cabo en un catalizador, por medio de varias reacciones incluyendo la hidrogenación y la hendidura [o ruptura] en el enlace del heteroátomo carbono, y ésta en presencia de hidrógeno y de ácido sulfhídrico [1][29]. Para la eliminación de tales moléculas de azufre, ahora se admite generalmente que las reacciones de hidrogenación y de hidrodesulfuración son importantes [5].

Mientras que el progreso de niveles de azufre más bajos en el combustible diesel forzó incrementar las demandas para la HDS profunda del gasóleo en las refinerías, los problemas de los compuestos de azufre refractarios y que retardan los efectos en reacciones de hidrodesulfuración ganan importancia creciente [30].

En el gasóleo se han encontrado una gran influencia en las velocidades de la reacción de los compuestos de azufre. Las velocidades de la reacción se han medido y se han correlacionado predominante con el contenido inicial de azufre total del gasóleo. Las especies que inhiben se visualizan como intermedios estables fuertemente fijados por adsorción, que se forman con la hidrogenación parcial de los compuestos de azufre poliaromáticos [29][30].

Es evidente que varios procesos catalíticos son parte de la misma refinación del petróleo y como resultado de un cambio continuo en las especificaciones de la calidad y del combustible del petróleo crudo, el número de estos procesos continuará aumentando. Los catalizadores mejorados y/o nuevos tendrán que ser desarrollados; así se están reformulando para resolver nuevas regulaciones. Los catalizadores de la nueva generación se han desarrollado para la producción de destilados medios y de combustible diesel [6].

---

# CAPITULO 2

## GENERALIDADES DEL DIBENZOTIOFENO (DBT)

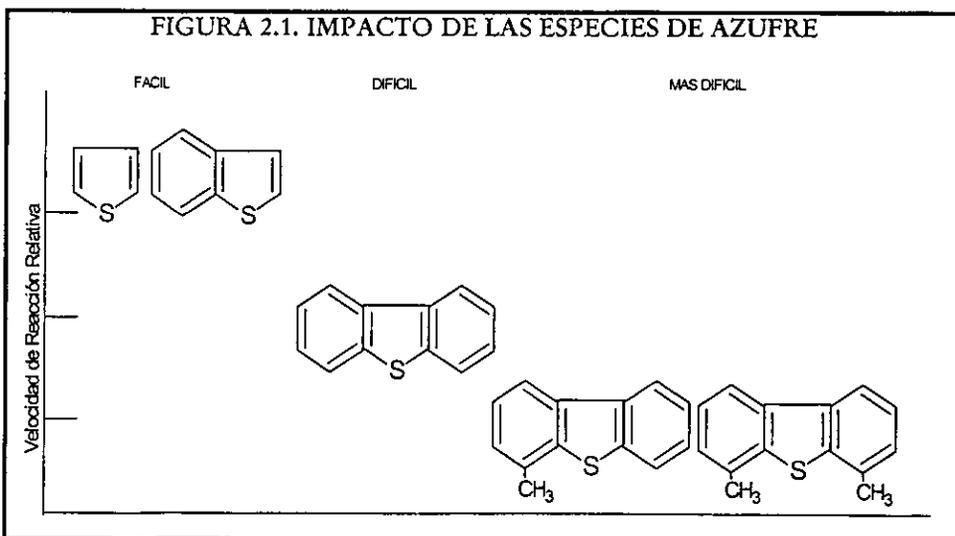
---

## CAPÍTULO 2

### 2.1 GENERALIDADES

En principio el azufre en el petróleo esta distribuido sobre una gran diversidad de compuestos y se ha observado que los más reactivos son convertidos primero y los restantes son los más refractarios [1]. Las alimentaciones para los procesos de Hidrotratamiento son altamente complejas consistiendo de: parafinas, naftenos, compuestos aromáticos (policíclicos), compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre [1-4].

Entre los compuestos de azufre más refractarios se encuentran los Dibenzotiofenos (DBT's), los cuales contienen dos anillos bencénicos conectados por un enlace C-C y dos enlaces C-S (ambos anillos bencénicos están conectados al mismo átomo de azufre), de alto peso molecular y que además contienen encadenamientos laterales cerca del átomo de azufre; de tales compuestos se identifican principalmente dos, como los más difíciles de desulfurar: 4-metil-dibenzotiofeno y 4,6- dimetil-dibenzotiofeno (ver Fig. 2.1). Se espera que este tipo de compuestos estén presentes en una mayor concentración en alimentaciones tales como: Aceites Cíclicos (AC) y Gasóleos [1][2][4-11].



FUENTE: Applied Catalysis A: General, vol.189 (1999) pp.206 [5].

Así, para optimizar los catalizadores y los procesos, es suficiente centrarse en la eliminación de las moléculas menos reactivas como: los benzotiofenos y dibenzotiofenos [4][5][10-12].

La reducción requerida del azufre tendrá consecuencias grandes para las refineras y recursos más significativos tendrán que ser dedicados para mejorar los procesos y para introducir catalizadores nuevos y más activos.

## 2.2 HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO (DBT)

El ajuste reciente de las especificaciones para bajar el contenido de azufre en el combustible Diesel y de estándares más estrictos en el futuro ha incitado un gran interés de entender las limitaciones inherentes de la hidrodesulfuración [7][10][11].

Los compuestos de azufre poliaromáticos, tales como los derivados del dibenzotiofeno, se saben que son los más difíciles de remover [1][2][4][5][7][8][10][11][13][14]. A diferencia de las especies de azufre con un anillo aromático donde es más fácil la remoción directa del azufre, en la hidrodesulfuración (HDS) de los compuestos de azufre aromáticos con multi-anillos, los productos observados se producen a menudo vía más de un camino de reacción. Por lo tanto, la consideración de una red de reacciones secuenciales y paralelas es necesaria en la solución de los análisis cinéticos de estas especies [4][7][10][11][14]. Esta red compleja cinéticamente es difícil de analizar, pero tales análisis son necesarios para la comprensión de cambios en las composiciones que resultan de las formulaciones del catalizador y/o las condiciones de reacción, y la influencia de otros componentes de la alimentación en el avance de la conversión de HDS [7][10][11].

Al buscar nuevas y mejoradas maneras de alcanzar los niveles bajos de azufre en los combustibles del futuro, es importante entender la naturaleza de los compuestos de azufre que deben ser convertidos y entender como estos materiales se transforman con interacciones en las superficies catalíticas, los caminos implicados durante estas transformaciones, la cinética asociada y las limitaciones termodinámicas. Tales consideraciones dictan las condiciones del proceso y las configuraciones del reactor que se deben utilizar para alcanzar las transformaciones deseadas.

### 2.2.1 MECANISMOS DE REACCIÓN

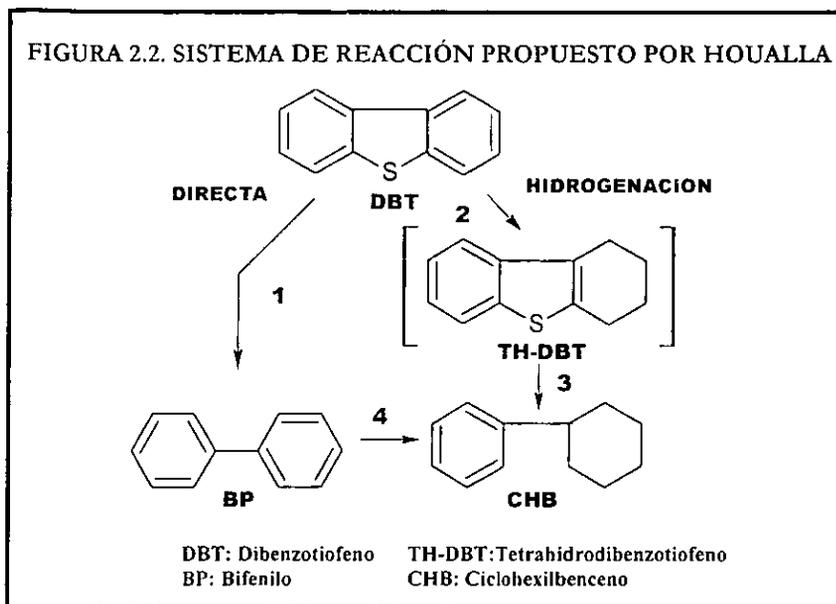
La identificación de nuevas rutas catalíticas para una hidrodesulfuración eficiente de los dibenzotiofenos son importantes. La HDS de los dibenzotiofenos ocurren vía dos diversos caminos de reacción: el primer camino es la desulfuración directa mientras que el segundo implica la hidrogenación antes de la desulfuración [2][5][8-11][13][14].

El esquema de la reacción de la transformación de DBT, considerando los productos y las especies intermediarias durante la hidrogenólisis del DBT, en un esquema de reacción detallado fue señalado por Houalla [5][10][11][13][14] (ver Fig. 2.2). Según este trabajo, la ruptura del enlace C-S puede ocurrir por una ruta de desulfuración directa (DS) que conduce al bifenilo, o por un segundo camino de reacción en el cual el dibenzotiofeno es primero hidrogenado y posteriormente desulfurado (HD) [2][11][15][16].

Un camino de reacción de HDS para el DBT podría considerar los siguientes pasos [13][14]:

1. Desulfuración sin la hidrogenación del anillo (ruta directa)
2. Hidrogenación de un anillo del compuesto de azufre
3. Desulfuración del compuesto de azufre con un anillo hidrogenado.
4. Hidrogenación de un anillo del fenilo del bifenilo desulfurado

FIGURA 2.2. SISTEMA DE REACCIÓN PROPUESTO POR HOUALLA

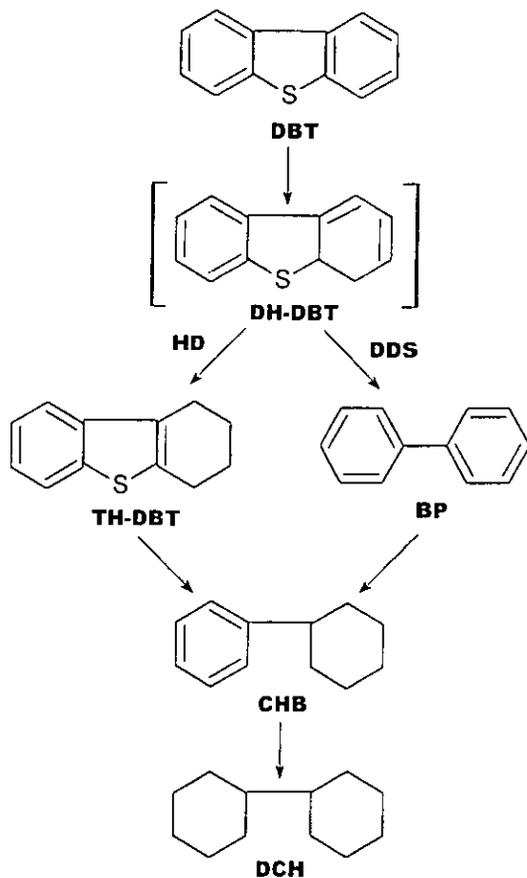


FUENTE: Applied Catalysis A: General, vol.189 (1999) pp 208 [5]; vol.169 (1998) pp. 346 [15].  
 Catalysis Today, vol.59 (2000) pp.427 [11], vol. 50 (1999) pp.51 [14]; vol.45 (1998) pp.350 [16].  
 Ind. Eng. Chem. Res., vol. 36 (1997) pp.5148 [10].

El producto principal de la ruta directa es el Bifenilo, mientras que la ruta de Hidrogenación rinde el Tetrahidrodibenzotiofeno (TH-DBT) y Ciclohexilbenceno (CHB) [8][9][11][12][14][15][17].

De un estudio cinético que se realizó sobre un catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Singhal [13] propuso que la hidrogenación y la hidrodesulfuración serían dos reacciones paralelas que provenían de un intermediario común: un dihidro-dibenzotiofeno [8][9][11][13][14][17]. Estas dos rutas se muestran en la siguiente figura 2.3:

FIGURA 2.3. SISTEMA DE REACCIÓN DE HDS PARA EL DBT PROPUESTO POR SINGHAL



HD: Hidrogenación      DDS: Hidrodesulfuración Directa  
 DBT: Dibenzotiofeno    DH-DBT: Dihidro-dibenzotiofeno  
 TH-DBT: Tetrahidrodibenzotiofeno    BP: Bifenilo  
 CHB: Ciclohexilbenceno      DCH: Diciclohexilo

FUENTE: Applied Catalysis A: General, vol.176 (1999) pp. 3 [12], vol. 170 (1998) pp. 199 [13].  
 Catalysis Today, vol. 48 (1999) pp. 44 [9]; vol.59 (2000) pp.429 [11].  
 Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35 No. 10 (1996) pp.3313 [17], vol. 30 No. 9 (1991) pp.2031 [18].

Estas dos últimas reacciones pudieran ocurrir, a través de la adición de un H<sup>+</sup> y de una reacción de eliminación respectivamente [13].

Por tanto, para la eliminación de tales moléculas ahora se admite que la hidrogenación (HD) y la hidrodesulfuración (HDS) son importantes [9-13][17].

El factor por el cual un catalizador dado hidrodesulfurea vía una ruta directa o ruta de hidrogenación está determinado por el efecto de la presión parcial del H<sub>2</sub>, de la presión del H<sub>2</sub>S y de las características de la alimentación que se va a hidrotratar [5][10][11][13][17].

Los estudios hechos por Knudsen [5], Vradman [9], Michaud [15], y Lecrenay [19] con compuestos modelo han mostrado que la reacción de HDS para el DBT progresa preferencialmente vía la ruta directa de la extracción del átomo de azufre [10][11][17].

### 2.2.2 ASPECTOS TERMODINÁMICOS

La HDS de compuestos organosulfurosos es termodinámicamente completa y esencialmente irreversible bajo condiciones de operación industriales normales (300-450°C y 55-170 atm). Todas las reacciones son exotérmicas (ver Tabla 2.1) con elevadas constantes de equilibrio a las temperaturas empleadas en el proceso [4][11][20][21].

TABLA 2.1. ENTALPIAS DE REACCIÓN PARA ALGUNOS COMPUESTOS DE AZUFRE.

COMPUESTO	REACCIÓN	ΔH (Kcal/mol)
Mercaptanos	$R-SH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$	-17
Sulfuros	$R-S-R + 2H_2 \longrightarrow 2RH + H_2S$	-28
Tiofeno	$C_4H_4S + 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$	-67
Dibenzotiofeno	$C_{12}H_8S + 2H_2 \longrightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	> -67

FUENTE: HERNÁNDEZ TERÁN MARTHA E., Tesis de Licenciatura, ITO, México 1998. [20]

Para un gran número de las reacciones involucradas en el proceso de hidrodesulfuración se conocen los valores de las constantes de equilibrio K (ver Tabla 2.2). Estas reacciones son prácticamente irreversibles en las condiciones experimentales normalmente utilizadas en la industria y sus constantes de equilibrio K, son extremadamente elevadas; debido a la exotermicidad de las reacciones sus constantes de equilibrio disminuyen al aumentar la temperatura, aunque siguen siendo bastante superiores a 1 aún a 450°C, que es un límite superior en las temperaturas empleadas en la práctica, por lo que si hay hidrógeno presente en cantidad suficiente, las reacciones se llevan a cabo hasta completarse; como estas últimas no se efectúan cuando no se utiliza un catalizador, se concluye que se encuentran controladas por consideraciones de tipo cinético [20][21].

TABLA 2.2. CONSTANTES DE EQUILIBRIO PARA LA HDS DE COMPUESTOS DE AZUFRE.

REACCIONES	K <sub>p</sub> (370°C)
$(C_2H_5)_2S + 2H_2 \longrightarrow 2C_2H_6 + H_2S$	$6.3 \times 10^9$
$(CH_3)_2S_2 + 3H_2 \longrightarrow 2CH_4 + 2H_2S$	$1.6 \times 10^{20}$
$C_6H_5SH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2S$	$1.3 \times 10^4$
$C_4H_4S + 4H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S$	$3.2 \times 10^5$
$C_4H_6S + 2H_2 \longrightarrow C_4H_{12} + H_2S$	$1 \times 10^6$

FUENTE: Manual de Hidrodesulfuración, IMP [21].

Estos resultados indican claramente que existe una limitación termodinámica durante la HDS del DBT, especialmente a altas temperaturas. Por lo tanto, es una consideración importante para los investigadores que procuran diseñar los catalizadores para estas reacciones por la ruta de la hidrogenación, ya que termodinámicamente es muy limitada a altas temperaturas [5][11][14].

Por otra parte Song [12] mostró que la hidrogenólisis del enlace C-S para el DBT es favorecida a altas temperaturas sobre un catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Tabla 2.3)

TABLA 2.3. CONVERSIONES Y PROPORCIONES PARA LA HDS DEL DBT

DESCRIPCIÓN	EXPERIMENTO 89*	EXPERIMENTO 87*
Soporte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Catalizador	CoMo	CoMo
Temperatura (°C)	350	375
P H <sub>2</sub> inicial (psig)	1000	1000
Conversión DBT (%)	31.1	58.6
HDS DBT (%)	28.4	56.1
BP/TH-DBT	8.89	17.28
CHB/TH-DBT	3.54	7.79

FUENTE: Applied Catalysis a: General. Vol.176 (1999) pp.6 [12].

\*NOTA: El número de experimento fue identificado por el autor.

### 2.2.3 INHIBIDORES DE LA REACCIÓN

Generalmente se sabe, que las velocidades de la ruta directa y la ruta de hidrogenación de los compuestos de azufre en los procesos de HDS son alteradas por la presencia de ciertos componentes en la alimentación (heterocompuestos orgánicos o bien hidrocarburos poliaromáticos) o los productos (H<sub>2</sub>S) que son fuertes inhibidores de la reacción [1][2][4][5][7][10][11][13][17][19][22]. Schulz [1] encontró el siguiente orden de inhibición de algunos compuestos en el gasóleo:

*Hidrocarburos mono-aromáticos y saturados < aromáticos condensados ≈ compuestos oxigenados ≈ H<sub>2</sub>S < compuestos orgánicos de azufre < compuestos básicos de nitrógeno*

Las especies que inhiben se visualizan como intermedios estables fuertemente fijados por adsorción, que se forman con la hidrogenación de los compuestos de azufre poliaromáticos [1][10][11][13][16][17].

Se ha señalado que el H<sub>2</sub>S es un fuerte inhibidor para el sitio activo de la ruta directa de HDS de los compuestos de azufre, pero no inhibe el sitio activo de la hidrogenación [2][5][7][10][11][13][19]; la ruta de hidrogenación sufre su mayor inhibición principalmente por los compuestos aromáticos heterocíclicos [5][9-11][13][19].

En un estudio hecho por Whitehurst [7], para el Dibenzotiofeno, la ruta directa de la desulfuración sufre la inhibición más grande de H<sub>2</sub>S, solamente el 4% de la actividad original permanecía en el caso inhibido. Sin embargo la ruta hidrogenativa, también fue seriamente inhibida por H<sub>2</sub>S, sólo permanecía el 25% de la actividad original. La inhibición más grande, estaba de hecho, en la hidrogenación del Bifenilo (BP). Estos resultados muestran claramente que el sitio de la hidrogenación está sujeto a la inhibición del H<sub>2</sub>S.

La influencia del efecto inhibitor del H<sub>2</sub>S, según Olguin [11][13] depende del tipo de fase activa empleada y del nivel de la presión parcial de H<sub>2</sub>S presente en el medio de reacción.

Por lo tanto, es de suprema importancia cuantificar y establecer la naturaleza de los efectos competitivos entre la Hidrodesulfuración, la Hidrodesnitrogenación y la Hidrodearomatización en las concentraciones de interés bajo condiciones representativas para la operación comercial [2][9-11][17].

## **2.2.4 ASPECTOS CINÉTICOS**

La gran mayoría de los estudios de hidrodesulfuración, se han hecho utilizando compuestos puros o modelos [3][5-7][9-15][17][19][22]; sin embargo, es necesario en la actualidad favorecer los estudios cinéticos de la hidrodesulfuración de fracciones de petróleo complejas, en las cuales se tomen en cuenta los efectos de todos los componentes de la mezcla, lo que si bien incrementa notablemente las dificultades experimentales y de interpretación, permite obtener resultados más representativos de lo que realmente sucede en la operación industrial.

### **2.2.4.1 REACTIVIDAD**

La eliminación del azufre de los compuestos heterocíclicos está relacionado con el concepto de reactividad. Diversos autores implícitamente han definido la reactividad como la facilidad con que reaccionan diferentes compuestos de la misma clase, comparativamente entre sí, en condiciones semejantes. La reactividad, básicamente, es función de la estructura química y, en una familia de compuestos derivados, de la complejidad de la misma [10][12-14][22].

Whitehurst [7][10-12] consideró a los compuestos de azufre en cuatro grupos de reactividades: los benzotiofenos (Grupo 1), los dibenzotiofenos sin la sustitución en las posiciones 4 y/o 6 (Grupo 2), los dibenzotiofenos con un sustituto en la posición 4 (Grupo 3) y los dibenzotiofenos con sustituciones en las posiciones 4 y 6 (Grupo 4). Este es el orden en que los grupos disminuyen la reacción de HDS y en donde el grupo 4 es el menos reactivo.

La mayoría de los autores asocian la reactividad a la constante de velocidad de reacción, definiendo para ello una ecuación cinética [1][15][23].

Las reactividades de numerosos compuestos poliaromáticos de azufre han sido reportadas como constantes de velocidad de primer orden. Schulz [1] presentó las reactividades de las familias de los benzotiofenos y dibenzotiofenos en la forma de constantes de velocidad relativas de primer orden (Tabla 2.4):

TABLA 2.4. REACTIVIDADES RELATIVAS DE DIBENZOTIOFENOS Y BENZOTIOFENOS EN EL GASÓLEO PESADO

COMPUESTOS DE AZUFRE	REACTIVIDAD RELATIVA (277°C)
Dibenzotiofeno	1.00
1-Metil-Dibenzotiofeno	0.52
2- + 3- Metil-Dibenzotiofeno	1.47
4- Metil-Dibenzotiofeno	0.30
Todos los Dibenzotiofenos <sup>a</sup>	0.37
Todos los Benzotiofenos <sup>b</sup>	4.00

FUENTE: Catalysis Today 49 (1999) pp.96 [1].

NOTAS: <sup>a</sup> Incluye pequeñas cantidades de compuestos de azufre

<sup>b</sup> Incluye pequeñas cantidades de compuestos de azufre más bajos.

Particularmente debe ser notado que los dibenzotiofenos son cerca de 10 veces menos reactivos que los benzotiofenos [1]. Takatsuka [23] encontró las siguientes reactividades para los compuestos de azufre en el gasóleo (Tabla 2.5):

TABLA 2.5. REACTIVIDADES RELATIVAS DE LOS COMPUESTOS DE AZUFRE EN EL GASÓLEO

COMPUESTO	% EN GASOLEO	REACTIVIDAD RELATIVA
DISULFURO	23	>> 1
DIMETILDISULFURO		
TIOFENOS	1	1
BENZOTIOFENOS	35	1/2
DIBENZOTIOFENOS	37	1/10
OTROS COMPUESTOS	4	1/100

FUENTE: Catalysis Today 39 (1997) pp. 73 [23].

Los dibenzotiofenos sustituidos con grupos metilo en la posición 4 o en las posiciones 4 y 6 (las posiciones más cercanas al átomo), son los compuestos menos reactivos (ver Tablas 3 y 4), debido a que primero se debe hidrogenar el anillo antes de remover el azufre.

Se ha demostrado recientemente que las diferencias en las reactividades de varios dibenzotiofenos se podrían explicar solamente por el obstáculo estérico que inhibe su adsorción en la superficie del catalizador y previene así la interacción entre el átomo de azufre y los centros activos en los catalizadores [7][8][10-14][17][22].

Por otra parte, Michaud [15] encontró que el dibenzotiofeno era casi seis veces más reactivo que el 4,6-dimetildibenzotiofeno (Tabla 2.6).

TABLA 2.6. ACTIVIDADES PARA EL DBT Y EL 4,6-DMDBT

COMPUESTO	$A_T$ (mol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	$A_{HDS}$ (mol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	$A_{HD}$ (mol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )
DBT	9.7	7.7	2.0
4,6-DMDBT	1.7	0.3	1.4

FUENTE: Applied Catalysis A: General vol. 169 (1998) pp. 346 [15].

\* 340°C y 3.0 Mpa H<sub>2</sub>A<sub>T</sub>: Actividad Total; A<sub>HDS</sub>: Actividad ruta HDS directa; A<sub>HD</sub>: Actividad ruta HDS con hidrogenación

### 2.2.4.2 VELOCIDADES DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DBT

En la mayoría de los trabajos publicados, la evaluación de los parámetros de reacción de hidrodesulfuración de compuestos azufrados se han realizado en condiciones de operación tales como las empleadas en planta industrial, para sistemas modelo con compuestos puros y en disolventes individuales

Las velocidades de reacción se han medido y correlacionado predominantemente con el contenido inicial de azufre total [1][21]. Desafortunadamente, la complejidad de la red de reacción que contiene numerosas constantes de velocidad no permite que uno defina un conjunto único de constantes de velocidad (ver Tabla 2.7).

TABLA 2.7. VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA DIFERENTES SUSTANCIAS MODELO

SUSTANCIA MODELO	GLP (1.19% PESO S)	AGL (0.18% PESO S)	DBT+GLP
CATALIZADOR	CoMo	CoMo	CoMo
SOPORTE	TiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0, 8, 25%)	TiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0, 8, 25%)	TiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0, 8, 25%)
TEMPERATURA	340°C	340°C	340°C
PRESIÓN H <sub>2</sub>	2.4 MPa	2.4 MPa	2.4 MPa
CONSTANTES DE VELOCIDAD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.0265(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.023(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.033(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (8%)= 0.020(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (8%)= 0.0225(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (8%)= 0.019(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (25%)= 0.0175(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (25%)= 0.018(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (25%)= 0.016(min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )

FUENTES: Applied Catalysis B: Environmental 18 (1998) 328-329 [6].

TABLA 2.7. VELOCIDADES DE REACCIÓN PARA DIFERENTES SUSTANCIAS MODELO (CONTINUACIÓN)

SUSTANCIA MODELO	ACEITE CICLICO LIGERO (0.18% PESO S)	GASOLEO (1.19% PESO S)	ACEITE CICLICO LIGERO (0.18% PESO S)	GASOLEO (1.19% PESO S)
CATALIZADOR	CoMo (4.2%CoO, 15%MoO <sub>3</sub> )	CoMo (4.2%CoO, 15%MoO <sub>3</sub> )	CoMo (4.1%CoO, 20.5%MoO <sub>3</sub> )	CoMo (4.1%CoO, 20.5% MoO <sub>3</sub> )
SOPORTE	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TEMPERATURA	340°C	340°C	340°C	340°C
PRESION H <sub>2</sub>	2.4 MPa	2.4 MPa	2.4 MPa	2.4 MPa
CONSTANTES DE VELOCIDAD	0.023 min <sup>-1</sup>	0.044 min <sup>-1</sup>	0.021 min <sup>-1</sup>	0.061 min <sup>-1</sup>

FUENTE: Catalysis Today, vol.39 (1997) pp.18 [19].

## 2.2.5 ECUACIONES CINÉTICAS

El Efecto en la actividad del catalizador de las variables de proceso tales como LHSV, temperatura, presión parcial del hidrógeno, presión parcial del ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) y relación H<sub>2</sub>/Hidrocarburo, puede ser expresada por una ecuación cinética conveniente.

Se han propuesto mecanismos para el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y benzonaftotiofeno [10][11][13][16-18][22][24-26], en base a las cuales se plantean ecuaciones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood, con constantes de velocidad de primer orden de reacción.

En estos mecanismos, el compuesto azufrado y el hidrógeno se adsorben en sitios adyacentes de la superficie del catalizador generando productos.

Knudsen [4][5] encontró la siguiente expresión que describe la cinética para la hidrodesulfuración profunda del diesel:

$$- \frac{dC_S}{dt} = \frac{k \cdot C_S^n \cdot P_{H_2}^\alpha}{1 + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}} + \frac{k \cdot C_S^m \cdot P_{H_2}^\beta}{1 + K_F \cdot C_F}$$

En donde:

k, K<sub>H2S</sub>, K<sub>F</sub>: son constantes de velocidad, las cuales solo varían con la temperatura

C<sub>S</sub>: es la concentración de azufre total

P<sub>H2</sub> y P<sub>H2S</sub>: son las presiones parciales

C<sub>F</sub>: es la concentración total de compuestos aromáticos

n, m, α, β: son constantes

En la expresión para la velocidad de hidrodesulfuración ( $-dC_s/dt$ ), el primer término representa la ruta de extracción directa, que se incrementa por un aumento en la presión parcial del  $H_2$  y es inhibida por la presencia de  $H_2S$ . El segundo término representa la ruta de la hidrogenación, la cual se incrementa también por la presión del  $H_2$ , pero inhibida por la presencia de compuestos aromáticos (representados por F).

Las diferencias estructurales entre las diferentes moléculas que contienen azufre no permiten tener una expresión sencilla aplicable para todas las reacciones de HDS. Cada molécula que contiene azufre tiene su propia cinética de hidrogenólisis que es usualmente compleja porque muchas etapas sucesivas de equilibrio están involucradas.

Vanrysselberghe [17] estudió la cinética del DBT en una mezcla denominada "Parapur" (la cual consiste en una mezcla parafínica que contiene 5.23% P de n-decano, 48.42% P de n-undecano, 33.64% P de n-dodecano, 12.52 % P de n-tridecano y 0.19% P de n-tetradecano). Los experimentos fueron realizados a presiones entre 50 y 80 bar y temperaturas entre 513 y 573°K, utilizando un catalizador comercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKZO Kefjentine 742). Haciendo un análisis de sus resultados, encontró las siguientes expresiones cinéticas para la HDS del DBT correspondiente a las dos rutas de reacción:

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2} + K_{BP,\sigma} C_{BP} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S}})^3}$$

$$r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{H,\tau} K_{DBT,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2} + C_{H_2} + K_{BP,\tau} C_{BP}})^3}$$

En donde:

$r_{DBT,\sigma}$ : Velocidad de hidrodesulfuración del DBT hacia el BP (Kmol/(Kg<sub>cat</sub> h))

$r_{DBT,\tau}$ : Velocidad de hidrodesulfuración del DBT hacia el TH-DBT (Kmol/(Kg<sub>cat</sub> h))

$\sigma$ : Representa el sitio de la ruta directa

$\tau$ : Representa el sitio de la ruta de hidrogenación

$k_{DBT,\sigma}$  y  $k_{DBT,\tau}$ : Coeficientes de velocidad del DBT en las dos rutas respectivamente (Kmol/(Kg<sub>cat</sub> h))

$K_{DBT,\sigma}$ ,  $K_{H,\sigma}$ ,  $K_{BP,\sigma}$  y  $K_{H_2S,\sigma}$ : Constantes de adsorción de los componentes en el sitio  $\sigma$  (m<sup>3</sup>/Kmol)

$K_{DBT,\tau}$ ,  $K_{H,\tau}$ ,  $K_{BP,\tau}$  y  $K_{H_2S,\tau}$ : Constantes de adsorción de los componentes en el sitio  $\tau$  (m<sup>3</sup>/Kmol)

$C_{DBT}$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_{BP}$ ,  $C_{H_2S}$ : Concentración de cada uno de los componentes (Kmol/m<sup>3</sup>)

En forma general, Vanrysselberghe demostró que los mecanismos de reacción difieren por la manera en que el hidrógeno es adsorbido, atómicamente o molecularmente. Por otro lado, existen dos tipos de sitios activos, correspondientes a los sitios de hidrogenación e hidrogenólisis, en donde la competitividad de los reactantes y el  $H_2$  fue determinante para ambos tipos de reacción.

El mismo autor propuso una ecuación cinética del tipo Hougen-Watson, considerando la adsorción de las diferentes especies de compuestos organosulfurosos [22]. Las experimentaciones fueron realizadas con Aceite Ciclico Ligero (1.8% P de azufre) a las siguientes condiciones de operación: temperaturas de 513 y 593°K; y presiones de 60-80 bar). Cabe destacar, que para la realización del modelo cinético asumió que la estructura de las ecuaciones de velocidad para toda la familia de los benzotiofenos y dibenzotiofenos son idénticas, en donde las velocidades de reacción involucradas en los compuestos sustituidos (metildibenzotiofeno, dimetildibenzotiofeno, etc.) están relacionadas con aquellos compuestos sin sustitución a través de contribuciones estructurales; por lo que la ecuación de velocidad queda de la siguiente forma:

$$r_{sDBT} = C_{sDBT} C_{H_2} \left[ \frac{f_{sDBT,\sigma} k_{DBT,\sigma} K_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma}}{DEN \sigma} + \frac{f_{sDBT,\tau} k_{DBT,\tau} K_{DBT,\tau} K_{H,\tau}}{DEN \tau} \right]$$

$$DEN \sigma = (1 + \sum K_{i,\sigma} C_i + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}})^3$$

$$DEN \tau = (1 + \sum K_{i,\tau} C_i + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}})^3$$

En donde:

$r_{s, DBT}$ : Velocidad de hidrodesulfuración total (Kmol/(Kg cat/h))

$\sigma$ : Representa el sitio de la ruta directa

$\tau$ : Representa el sitio de la ruta de hidrogenación

$k_{DBT,\sigma}$  y  $k_{DBT,\tau}$ : Coeficientes de velocidad del DBT en las dos rutas respectivamente (kmol/(Kg cat/h))

$K_{DBT,\sigma}$ ,  $K_{H,\sigma}$ : Constantes de adsorción de los componentes en el sitio  $\sigma$  (m<sup>3</sup>/Kmol)

$K_{DBT,\tau}$ ,  $K_{H,\tau}$ : Constantes de adsorción de los componentes en el sitio  $\tau$  (m<sup>3</sup>/Kmol)

$C_{s, DBT}$ ,  $C_{H_2}$ ,  $C_i$ : Concentración de cada uno de los componentes (Kmol/m<sup>3</sup>)

$s_{DBT}$ : Dibenzotiofeno con sustitución metilo

$DEN \sigma$  y  $DEN \tau$ : Concentraciones de todas las especies adsorbidas multiplicadas por su constante de adsorción.

$f_{s, DBT,\sigma}$  y  $f_{s, DBT,\tau}$ : Constantes que representan las contribuciones electrónicas y los efectos de impedimento estérico de los compuestos sustituidos en las velocidades de hidrogenólisis e hidrogenación respectivamente.

Dada la forma de la ecuación de velocidad encontrada por Vanrysselberghe, las contribuciones estructurales consideradas en los denominadores permitirán aplicarse a cualquier alimentación real. De tal forma, que estas ecuaciones representan los primeros acercamientos al comportamiento de la familia de los DBT's y BT's para la hidrodesulfuración de una alimentación real.

En el compendio realizado por Shafi [11] la ecuación cinética para la conversión del DBT fue propuesta en la forma de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood:

$$-\frac{d(DBT)}{dt} = \frac{k_1 K_{DBT} K_{H_2} P_{DBT} P_{H_2}}{(1 + k_{DBT} P_{DBT} + K_{prod} P_{prod})(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$$

La Ecuación de velocidad para la hidrodesulfuración directa, correspondiente al mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, la velocidad límite inicia en la superficie de reacción entre el hidrógeno absorbido en un sitio con el DBT adsorbido en otro y tomando en consideración los efectos de inhibición ocasionados por el H<sub>2</sub>S y los reactantes.

El trabajo realizado por Broderick y Gates [11][18][24-26] ha sido uno de los más representativos y aceptados en cuanto a estudios de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT). Los experimentos se realizaron usando una mezcla de n-hexadecano + DBT (con concentraciones entre 0.008-0.13 Kg mol/m<sup>3</sup>), las temperaturas de reacción fueron de 275, 300 y 325°C y una presión de 1.8X10<sup>7</sup> Pa.

Así, Broderick y Gates propusieron dos expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood para las dos rutas de reacción en la hidrodesulfuración del DBT:

1. Para la HDS directa

$$r = \frac{k K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})}$$

2. Para la HDS con Hidrogenación:

$$r = \frac{k' K'_{DBT} K'_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K'_{DBT} C_{DBT}}$$

Donde:

$k$  y  $k'$ : son constantes de velocidad para la hidrólisis e hidrogenación (Kg mol/Kg<sub>cat</sub> s)

$K_{DBT}$ ,  $K_{H_2}$ ,  $K_{H_2S}$ : Son los parámetros de adsorción del DBT, H<sub>2</sub>S Y H<sub>2</sub> (m<sup>3</sup>/Kg mol)

$C_{DBT}$ ,  $C_{H_2S}$ ,  $C_{H_2}$ : Son las concentraciones de cada uno de los componentes (Kg mol/m<sup>3</sup>)

$r$ : Velocidad de reacción (Kg mol/ Kg<sub>cat</sub> s)

Es difícil hacer una comparación de estas ecuaciones, debido a la diferencia en las condiciones de reacción y la sustancia modelo empleada, sin embargo con el fin de entender la naturaleza de la reacción y enfatizar las diferencias y semejanzas en tales expresiones, es necesario realizar un análisis de los términos planteados en dichas ecuaciones.

La velocidad de reacción es de primer orden con respecto al compuesto de azufre [9-13][17-19][22][24-26]; cuando la concentración de este aumenta, la velocidad de reacción disminuyen haciéndose inclusive inversamente proporcional a concentraciones suficientemente altas. Este resultado se interpretó atribuyendo la disminución en la velocidad de reacción a una saturación de la superficie activa del catalizador al aumentar la concentración del compuesto de azufre.

La forma de estas ecuaciones difiere por la noción de que ambas reacciones se llevan a cabo en sitios diferentes en la superficie del catalizador, aunque todavía no se ha esclarecido esta diferencia.

Todas las ecuaciones concuerdan con un término cinético ( $\kappa$ ) y términos de desplazamiento de la reacción ( $P_D$ ,  $P_H$  y  $P_{H_2S}$ ; o bien  $C_{DBT}$ ,  $C_{H_2}$  y  $C_{H_2S}$ ), se considera también el término de adsorción de las especies, el cual se presenta como una resistencia en el denominador de las ecuaciones.

Las expresiones de Broderick y Vanryselberghe son muy semejantes, ambas consideran una firme dependencia de la reacción con la adsorción del  $H_2$ . También se toma en cuenta la dependencia de la velocidad de hidrogenólisis con el efecto inhibitor del  $H_2S$  o de otro tipo de compuesto.

Cabe agregar que las expresiones cinéticas propuestas se encuentran diferencias apreciables, las cuales se atribuyen a si el hidrógeno es adsorbido en forma molecular o disociada. Al parecer, la adsorción disociada es la más cercana a la realidad. Independientemente de estas diferencias, tanto para la hidrogenólisis como para la hidrogenación, la etapa limitante es la reacción en la superficie del hidrógeno adsorbido molecular o disociadamente en un sitio activo y el compuesto organosulfurado en otro, en competencia con el ácido sulfhídrico.

---

# CAPITULO 3

CATALIZADORES PARA  
LA  
HIDRODESULFURACIÓN  
DEL DIESEL

---

## **CAPÍTULO 3**

### **3.1 GENERALIDADES**

Las nuevas especificaciones en los combustibles han originado que catalizadores nuevos o mejorados deberán ser desarrollados. Un emparejamiento óptimo entre las características de la alimentación y el catalizador tiene que ser obtenido para alcanzar conversiones óptimas de Hidrodesulfuración en un reactor determinado [1-8].

La composición química y las características físicas del catalizador son importantes [1-7]. Una base de datos adecuada en las características químicas y físicas de la alimentación tiene que ser establecida. Así, las características de los catalizadores usados en alimentaciones ligeras pueden diferenciar marcadamente de los utilizados en alimentaciones pesadas [1][7][8]. El tipo de reactor catalítico elegido para la operación tiene que ser también tomado en cuenta al seleccionar al catalizador [1][7].

Esto sugiere que no exista un catalizador universal o un sistema catalítico conveniente para la Hidrodesulfuración de las alimentaciones derivadas del petróleo crudo [1][2][7].

Actualmente numerosos investigadores [2][5][6][9-17], han enfocado sus estudios en desarrollar nuevos catalizadores de hidrodesulfuración, considerando el uso de nuevas fases activas (metales) y la introducción de aditivos (zeolitas, fosfatos, etc.) que conduzcan a mejores condiciones de proceso y mejoren los beneficios otorgados por la alúmina.

### **3.2 CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN**

Los catalizadores utilizados en las reacciones de Hidrodesulfuración se han obtenido de los sulfuros de los metales de transición, principalmente de I grupo VI B (Mo, W) promovidos por los sulfuros de los metales del grupo VIII B (Ni, Co) sobre un soporte de gran área superficial que permite su dispersión, generalmente se utiliza la alúmina ( $Al_2O_3$ ) [2][4-10][13].

En la práctica para la reacción de eliminación del azufre por la hidrogenólisis del enlace C-S, se utilizan en forma casi exclusiva los conocidos bajo el nombre genérico de "Molibdato de Cobalto (CoMo)" [1-3][7][8]. Estos catalizadores que antes de su utilización en la planta son pretratados en una corriente de hidrógeno y de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), están constituidos de una mezcla compleja de trióxido de molibdeno ( $MoO_3$ ) y el óxido de cobalto (CoO), depositado sobre trióxido de aluminio o mejor conocido como alúmina ( $Al_2O_3$ ) generalmente bajo la forma alotrópica gama o eta [3][9][10].

La composición en óxidos y las proporciones relativas de éstos en los catalizadores, es muy variable. Existen diferencias de opinión acerca de cuál es la composición más eficiente, pero en general se acepta que la actividad aumenta con la concentración de óxidos, hasta un cierto límite arriba del cual el incremento de actividad es mínimo. Engel y Hoog sugirieron que la actividad máxima se logra con un contenido total de óxidos de 10% y porcentajes no mayores consiguen resultados mejores. Nahin y Hoffman, recomiendan un porcentaje total de óxidos activos entre 12 y 14% y en la utilización comercial se conocen catalizadores con porcentajes totales de óxidos que pueden llegar hasta 20% [3][11].

Se sabe que los catalizadores tipo CoMo tienen una actividad más alta que los catalizadores tipo NiMo, pero estos últimos tienen una gran capacidad para eliminar los compuestos de azufre y además poseen una alta actividad de hidrogenación; por lo cual, se recomienda utilizar este tipo de catalizadores cuando la fracción a hidrotratar sea rica en compuestos nitrogenados [1][2][9].

Se ha tratado de mejorar la actividad depositando los catalizadores en diferentes soportes como por ejemplo: titanía, zirconia, carbón, sílica, zeolita, etc., ya que las propiedades físicas y químicas del soporte influyen en la distribución del componente activo y por consiguiente en la actividad catalítica [1][4-10][17].

En lo que se refiere a la manufactura de estos catalizadores, hay aspectos de interés, siendo indudable que la actividad de un catalizador depende estrechamente del método utilizado en su preparación, pues de esta dependen algunas de sus propiedades físicas más importantes, como lo son: el área de la superficie, el tamaño de los poros, la estructura cristalográfica de los componentes activos y del soporte, etc. [1-3][5-10][17].

### 3.3 NUEVOS CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN

La investigación sobre nuevos catalizadores de hidrodesulfuración conduce a la aparición constante de nuevas formulaciones, más activas y resistentes.

Se ha establecido que varios metales de transición presentan actividad catalítica para la hidrodesulfuración [7-9][16]. El rutenio y el platino parecen ser lo más solicitados, el platino es el más activo de los catalizadores de metales de transición en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno; además, ya se utiliza en pequeña escala para la hidrodesulfuración avanzada en ciertos casos [7][8][16].

Por otro lado, se ha ensayado algunos catalizadores que incorporan vanadio en su formulación, con lo que se imprime al sistema catalítico una notable resistencia al envenenamiento por este metal, cuyo contenido es apreciable en las fracciones pesadas [8].

Se estudian también nuevos catalizadores bimetálicos: Co-Ru, Ni-Ru, Fe-Ru y Ru-Mo [7][8][16]. Queda además por determinar las condiciones experimentales que permitan a estos catalizadores adquirir propiedades verdaderamente útiles y determinar los soportes más adecuados para estos nuevos metales o asociaciones de metales.

### 3.4 PROPIEDADES FÍSICAS

Los catalizadores deben también presentar una buena resistencia a la abrasión y erosión. El flujo de gas a través de la masa catalítica, las vibraciones y el manejo, provocan la formación de finos y como consecuencia altas caídas de presión en los sistemas.

Las características de la carga y del proceso en el que se emplean estos catalizadores, imponen a los mismos una morfología determinada, es decir, los catalizadores deben producirse con la forma y tamaño que resulten más convenientes a las particularidades del proceso, teniendo formas esféricas, tribulares, tetragonales, etc. cuyos tamaños pueden variar de 1/32 a 1/8 de pulgada [1].

### 3.5 PROPIEDADES QUÍMICAS

Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantiene casi invariables al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse.

Los promotores, cuya presencia en el catalizador, aún en pequeñas cantidades, aumentan la velocidad de reacción en forma considerable. Su acción es muy específica y su actividad catalítica se encuentra asociada a la actividad de otro metal.

Los promotores cambian la estructura y composición química de la fase activa, su papel se reduce posiblemente a la síntesis de centros activos de nueva naturaleza química sobre la superficie del catalizador.

### 3.6 SULFHIDRADO DE CATALIZADORES

La etapa de sulfhidrado tiene como objetivo básico: lograr la actividad óptima en el catalizador de tal forma que se alcancen altos niveles de hidrotratamiento y se tengan ciclos de operación prolongados. Para lograr esto, se requiere convertir los óxidos metálicos de Mo, Ni, o Co (estado inactivo) contenidos en el catalizador, a sulfuros metálicos (estado activo) [7][12][18]. La omisión de la etapa de sulfhidrado representa una pérdida del 10-20% de la actividad del catalizador, patente en menores rendimientos y duración del ciclo de operación.

La mejora continua de la formulación en el contenido de metales, centros activos y área superficial de los catalizadores de hidrotratamiento, ha favorecido el desarrollo de métodos de sulfhidrado y el uso de compuestos orgánicos de azufre que son empleados como agentes sulfhidrantes [7][12][18].

Los compuestos usados como agentes sulfhidrantes y sus principales características físicas, se listan en la tabla 3.1.

El agente sulfhidrante deberá ser un compuesto que se descomponga fácilmente y libere una cantidad alta de azufre a temperaturas de 230°C.

TABLA 3.1. PROPIEDADES DE AGENTES SULFHIDRANTES.

PROPIEDADES	DMDS	DMS	TNPS	NBM	EM	CS <sub>2</sub>
PESO MOLECULAR	94.2	62.1	414	90.2	62.4	76.0
TEMP. DE EBULLICIÓN (°C)	229.5	36-39	160	96-100	34-36	46
CONT. DE AZUFRE (% PESO)	67.2	51.1	37.0	34.8	51.2	84.2
DENSIDAD ESP. 20/4 °C	1.063	51.1	37.0	34.8	51.2	84.2
PRESIÓN DE VAPOR (PSIA) A 38 °C	0.54 A 25	14.9	-	1.60	16.2	11.1
TEMPERATURA DE INFLAMACIÓN (°C)	24	<0	121	-7	<0	-30.
VISCOSIDAD, (cps) A 20 °C	0.62	0.28	4.1-6.6	0.50	0.23	0.36
TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)	200	250	160	225	200	175
SOLUBILIDAD EN AGUA	0.25	0.63	INSOLUBLE	0.057	0.67	0.001

DMDS = DIMETIL DISULFURO

NBM= N-BUTIL MERCAPTANO

DMS = DIMETIL SULFURO

EM = ETIL MERCAPTANO

TNPS = TERNONIL POLISULFURO

CS<sub>2</sub>=DISULFURO DE CARBONO

Estas reacciones se ven favorecidas con presencia de ácido sulfhídrico o un agente sulfurante que proporcione el azufre necesario para convertir los óxidos metálicos a sulfuros metálicos. El sulfhidrado se debe efectuar en presencia de hidrógeno para favorecer el desplazamiento del oxígeno y formar agua; de lo contrario, la tendencia será formar óxidos menores o metales puros, los que fácilmente son convertidos a sulfuros metálicos [12][18].

Durante el sulfhidrado se genera agua y calor, los cuales crean un peligro potencial de daño al catalizador ya que pueden llegar a causar una distribución anómala de los sulfuros metálicos o proporcionar una modificación de la estructura del soporte catalítico; por lo cual, se deberá tener un cuidado especial en el control de las condiciones de operación para asegurar una buena actividad, estabilidad y selectividad catalítica y prolongar la vida del catalizador [7][18].

La etapa de sulfhidrado puede efectuarse tanto fuera del reactor como en la unidad de proceso [1][12][18].

### 3.7 SOPORTES

Los sólidos, para poder ser utilizados como soportes, deben tener elevada área superficial y buena estabilidad térmica. Los mejores soportes son aquellos que pueden ser fácilmente preparados y que sus propiedades sean reproducibles, tales como: su área específica, volumen de poro, distribución de tamaño de poro, resistencia mecánica y acidez [11][12].

Los soportes juegan un papel importante en los catalizadores en infinidad de reacciones catalíticas. Entre las funciones de los soportes esta el mantener las especies superficiales estables, protegiéndolos de la sinterización, así también el de mantener una alta dispersión del componente activo [7][8][11].

Actualmente se sabe que muchos soportes aparentemente inertes, forman parte vital del catalizador [1-5][9]. Por ejemplo, el molibdeno y el cobalto mejoran considerablemente sus propiedades catalíticas cuando se encuentran soportados en la alúmina, otro ejemplo similar se encuentra en el níquel [1-5].

Se ha mencionado a la alúmina como soporte, pero se encuentra que es grande la variedad de sustancias que han sido utilizadas con este fin y se ha visto que es conveniente clasificarlas de acuerdo con su área específica y su porosidad, y así se encuentran soportes de alta y baja área.

El papel que juega el soporte es de suma importancia ya que el comportamiento catalítico depende del tipo de óxido que sea el soporte [1-5][9][17].

### **3.7.1 TIPOS DE SOPORTES**

#### **BOEHMITA**

Hay dos clases de boehmita, la boehmita bien cristalizada y la boehmita gel o pseudo boehmita. La primera puede obtenerse bajo condiciones hidrotérmicas o como producto del tratamiento del hidróxido de aluminio a 80 °C y un pH mayor de 12. La boehmita gel es el principal constituyente de las bauxitas europeas y puede ser preparada por varios métodos [12].

#### **CARBONO**

La posibilidad de utilizar carbono como soporte ofrece la ventaja de la interacción débil del metal-soporte, lo que resulta que todo el metal presente en estado precursor puede ser convertido a la forma sulfurada. Además el soporte de carbón presenta menor acidez en comparación con la alúmina [5][17][18].

El carbono permite una dispersión muy alta de los sulfuros y facilita el reciclaje de los metales activos: basta quemar completamente los catalizadores usados para obtener óxidos mixtos de molibdeno, cobalto y níquel, los cuales se pueden transformar fácilmente en sales puras de calidad comercial [7][14].

Sin embargo, el soporte de carbón presenta una elevada cantidad de microporos y unas propiedades mecánicas considerablemente inferiores a las de la alúmina y por eso es poco útil en la hidrodesulfuración de fracciones pesadas ya que estas contienen moléculas grandes y metales de transición que tapan los microporos, lo que origina que exista la desactivación catalítica [5][17][18].

Por otro parte, otros tipos de carbón ofrecen más mesoporos pero baja resistencia a la fractura, baja densidad y baja área superficial [5].

El carbón tiene propiedades químicas de la superficie (baja acidez) que garantizan la sulfuración fácil y completa de la fase activa y la hidrodesulfuración selectiva, pero su textura y baja resistencia mecánica no permiten usarlo a nivel industrial [5].

## ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con elementos del grupo IA y IIA, tales como: sodio, potasio, magnesio, calcio. Son complejos poliméricos cristalinos inorgánicos basados en una red tridimensional, son estructura tetraédrica de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  conectadas entre sí por iones de oxígeno compartidos. Estas estructuras tienen cavidades y canales interconectados que son ocupados por los cationes y moléculas de agua [9].

Las zeolitas son de gran interés debido a sus propiedades estructurales y ácidas muy definidas. Una de sus características principales, es la regularidad y uniformidad de sus cavidades o poros (a las zeolitas también se les conoce como tamices moleculares), su gran estabilidad térmica; y en comparación con la alúmina, poseen una mayor área interna y superficial [11][17].

La importancia que han alcanzado las zeolitas en los procesos de refinación de petróleo se debe a que la superficie exterior es pequeña comparada con el área interna (muy grande) [11].

Las zeolitas naturales se presentan como una buena alternativa en la preparación de soporte de catalizador, ayuda a mejorar la disipación del calor de una reacción e incrementa la resistencia al envenenamiento de esta, por tales razones las zeolitas naturales soportadas son ampliamente utilizadas en los procesos químicos.

La zeolita puede ser sintetizada con relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en el intervalo de 5 a 100. Por lo general la actividad catalítica de las zeolitas aumenta a medida que se incrementa la relación de los óxidos de silicio y aluminio [11][12]. Hernández [11], modificó soportes comerciales de  $\gamma$ -alúmina introduciendo zeolita; encontrando una diferencia del 10% en la hidrodesulfuración de una mezcla de GLP y ACL (80/20% vol.) al utilizar una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$ , en comparación con otro soporte que contenía una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$ . Por otra parte, Song [19] encontró una mayor hidrodesulfuración del DBT en n-tridecano (casi del 30%) en un catalizador del tipo  $\text{CoMo}/\text{MCM-41}$  ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40.7$ ) en comparación con un catalizador comercial del tipo  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La diferencia en la relación Si/Al entre diversos tipos de zeolitas es la causa de la variación de la selectividad. Así para relaciones bajas de Si/Al la zeolita prefiere a los cationes más pequeños, mientras que la zeolita de relación Si/Al alta prefiere los cationes más grandes [11][12].

## ARCILLAS

Las arcillas se han venido empleando como catalizadores desde hace bastante tiempo, en especial los folisilicatos expandibles conocidos como esmectitas [17]. Los minerales naturales denominados comúnmente "bentonitas" están constituidas mayoritariamente por montmorillonita, y esta pertenece a la familia de las esmectitas dioctahédricas. Su estructura laminar está compuesta por dos capas de silicio tetraédrico y una de aluminio octaédrico en el medio de las anteriores [6]. Estas laminillas individuales suelen presentar sustituciones isomorfas en sus capas (fundamentalmente en la capa octaédrica  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  y menos y menos frecuentemente  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la tetraédrica), los cuales le confieren a la estructura una carga negativa permanente que es contrabalanceada por cationes alojados en el espacio intercapa. Estos cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc.) son fácilmente intercambiables y pueden hidratarse extensivamente [6][12][17].

Los catalizadores soportados sobre arcillas pilareadas representan una alternativa para llevar a cabo el Hidroprocesamiento de compuestos pesados, debido a que los soportes se pueden modificar por la introducción de especies entre las láminas de las arcillas [6].

## TITANIA

La titania ha atraído mayor atención debido a que la actividad de los catalizadores con soportes de este material son superiores a los de los catalizadores con soportes de alúmina [9][10][13].

La titania existe en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. En la anatasa y rutilo los átomos están coordinados en sitios octaédricos, mientras que los oxígenos son triagonalmente coordinados a tres átomos de titanio. La anatasa es la forma estable bajas temperaturas (arriba de 700°C cambia a rutilo) lo que hace que su estabilidad térmica sea muy baja [9].

La estabilidad térmica de la titania es más baja que la alúmina. Sus propiedades físicas como son la extrudabilidad, resistencia a la abrasión, resistencia a la presión y densidad, así como su área superficial presentan desventajas en comparación con la alúmina [2][9][10]. Por lo que la titania debe estar soportada en alúmina o sílica, utilizando la alta estabilidad térmica de la alúmina inerte o de la sílica para soportar la estructura cristalina de la titania, modificando así los estados de dispersión en la superficie [7][9][17][18].

## ALÚMINA

La alúmina es utilizada como soporte en varios campos, debiéndose ello a su capacidad de adsorción, su porosidad, su naturaleza química, su acidez, su estructura porosa superior, que tiene una estrecha relación con la actividad del catalizador, la selectividad y vida del mismo; y sus notables propiedades mecánicas [2][5][9][11][14][15][17].

Varias son las fases cristalinas en las cuales se presentan los trihidróxidos de aluminio  $Al(OH)_3$ , pero las más comunes son la gibbsita, la bayerita y la nordstrandita; también es importante el oxi-hidróxido de aluminio  $AlO(OH)$ , del que se conocen dos variedades: la diáspora y la bohemita [12].

Las alúminas son materiales especialmente resistentes a altas temperaturas, el aumento de la temperatura solo origina la transición de las fases de la alúmina. Esta presenta seis fases:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  y  $\kappa$ -alúminas, todas ellas presentan diferentes arreglos cristalinos y sucesión de capas; por tal motivo también presentan resistencia a la tensión [2].

Las alúminas obtenidas a bajas temperaturas (600°C) son:  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ , y  $\gamma$  denominadas serie  $\gamma$ . Las alúminas obtenidas a altas temperaturas (900-1000°C) de forma anhidra son:  $\kappa$ ,  $\theta$  y  $\delta$  denominadas serie  $\delta$  [11].

La serie  $\gamma$ -alúmina consiste en la descomposición de los hidróxidos: bayerita, boehmita, etc., y se dividen en  $\gamma$ -alúmina a baja temperatura ( $\eta$  y  $\gamma$  alúmina) y en  $\delta$ -alúmina a alta temperatura ( $\delta$  y  $\theta$  alúmina). La  $\rho$  es amorfa [2][11].

---

# CAPÍTULO 4

## DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

---

Las estructuras cristalinas gamma y eta presentan las propiedades más convincentes para el uso de estos materiales como soportes catalíticos, debido a su habilidad para dispersar la fase activa y para regenerar la actividad catalítica después de su uso intenso bajo las condiciones de HDS [5][9][11][17].

### 3.7.2 EFECTOS DEL SOPORTE

Las principales funciones de un soporte son las de proporcionar a la fase catalítica de un armazón estructural que incremente el área superficial por unidad de peso de la sustancia catalítica sobre aquellas que no están soportadas [11][12].

Otros efectos que se persiguen al usar el soporte son: incrementar la estabilidad de los cristales de la fase catalítica manteniéndoselos suficientemente separados para prevenir la sinterización y tener una mayor resistencia al envenenamiento [11][12].

Para poder escoger un soporte es necesario tomar en cuenta el propósito para el cual se desea el catalizador, así por ejemplo, soportes de área baja se usan exclusivamente cuando el metal es extremadamente activo, los soportes porosos y de área específica alta se seleccionan cuando se requiere máxima actividad y estabilidad. El efecto del soporte sobre el grado de selectividad que requieren ciertas reacciones también debe tomarse en cuenta [12].

Si la reacción es lenta el soporte debe tener resistencia mecánica elevada ya que los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las pastillas deben soportar el peso y roce entre ellas; un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la desintegración de las partículas y asegurando así una mayor vida útil. También debe tener buena resistencia mecánica por si se usan flujos muy rápidos [11].

Debe tener resistencia térmica si la reacción es llevada a altas temperaturas, además facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador [11].

Por todo lo anterior es necesario conocer perfectamente las propiedades del soporte para poder prever la relación que existirá entre éste y el catalizador y por tanto los efectos que producirá en una reacción.

## **CAPÍTULO 4**

### **4.1 GENERALIDADES**

La evaluación de nuevas formulaciones catalíticas necesita la realización de numerosas determinaciones de actividad, previamente a su utilización en reactores industriales. Las medidas a escala laboratorio se efectúan frecuentemente en fase gaseosa, con sustancias modelos, supuestamente representativas de las reacciones estudiadas. Ese enfoque puede difícilmente suministrar informaciones válidas cuando la carga industrial o las condiciones de proceso estudiado son de mayor complejidad. Es el caso de las reacciones que involucran reactivos líquidos y gaseosos, como es el caso del hidrotreamiento, en las cuales las discrepancias frecuentemente mencionadas entre las medidas de simulación y el comportamiento de los catalizadores en presencia de cargas industriales, hacen que el criterio de evaluación más seguro se obtenga mediante la realización de tests (pruebas) a escala piloto.

Si se considera que la evaluación de la actividad de un catalizador prototipo abarca un determinado rango de condiciones de temperatura, de flujo de reactivos y de presión, la productividad de las unidades pilotos clásicas es necesariamente limitada por el tiempo de respuesta del sistema a los cambios de condiciones de operación.

Las unidades microplanta (miniplanta) presentan características originales que le permiten alcanzar una alta productividad, obtenida por una reducción drástica del tiempo de estabilización inherente a los cambios de parámetros [1].

### **4.2 LAS PLANTAS EXPERIMENTALES**

Las plantas experimentales son una parte inestimable de las operaciones técnicas de la mayoría de los fabricantes. Son una herramienta para investigar un proceso o un problema de proceso, en una escala manejable y de una manera realista y oportuna. Se opera normalmente con recursos limitados, y su equipo es lo bastante grande para que todos los factores importantes sean evaluados y lo bastante pequeño y simple a fin de que sea económicamente viable [2].

En una planta experimental se estudia en forma general principalmente los efectos de las variaciones de las condiciones de operación, para diagnosticar problemas y la determinación de las acciones correctivas. Una planta experimental se diseña para adquirir el conocimiento fundamental sobre un proceso. El carácter de los datos requeridos y el tipo de investigación que se perseguirá determina el diseño de este tipo de planta experimental [2].

Se utilizan en varias etapas del escalamiento antes de llevar un producto o proceso a su comercialización. Las plantas experimentales son también útiles en la mejora o el reajuste de los productos o procesos existentes [3]. Las operaciones de las plantas experimentales se utilizan para reducir al mínimo costos y para maximizar la calidad de los productos, mejorar los rendimientos y remover los subproductos de las corrientes principales y de recirculación [3].

La mayoría de estas plantas puede ser categorizadas en descripciones tales como: capacidad (ver Tabla 4.1), flexibilidad del diseño y el grado de integración entre las etapas del proceso [3].

TABLA 4.1. CAPACIDADES REPRESENTATIVAS PARA LAS PLANTAS EXPERIMENTALES

ESCALA	BATCH	CONTINUA
LABORATORIO BANCO	0.1 - 1000g	10 - 100 g/h
MINIPILOTO	1 - 100 kg.	0.1 - 10 kg./h
PLANTA PILOTO	100 - 1000 kg.	10 - 100 kg./h
PLANTA SEMI-INDUSTRIAL	1000 - 10000 kg.	100 - 1000 kg./h

FUENTE: Chemical Engineering, pp.137, APRIL 1993. [3]

Las plantas experimentales varían en cuanto a espacio que puede ser desde ocupar varias plataformas hasta ocupar un edificio pequeño, cubriendo un área de 20 a 150 ft<sup>2</sup> (con excepción de las unidades banco o micro cuya área abarca de 5 a 10 ft<sup>2</sup>), Las unidades de proceso están conectadas por tubing que varía de 1/16 a 1/4 in y por tubería de 1/4 a 1 in. Las unidades semi-industriales son más grandes que 10000 ft<sup>2</sup> con el equipo conectado por tubería del tamaño comercial [3].

### 4.3 ESCALAMIENTO

Los resultados experimentales a nivel laboratorio (físicos y químicos) se utilizan para formular y seleccionar los modelos predictivos para el diseño de la siguiente escala del reactor. La regeneración de cada etapa sucesiva se utiliza para confirmar, refinar o alterar el modelo predictivo antes del diseño del siguiente sistema de tamaño consecutivo [3].

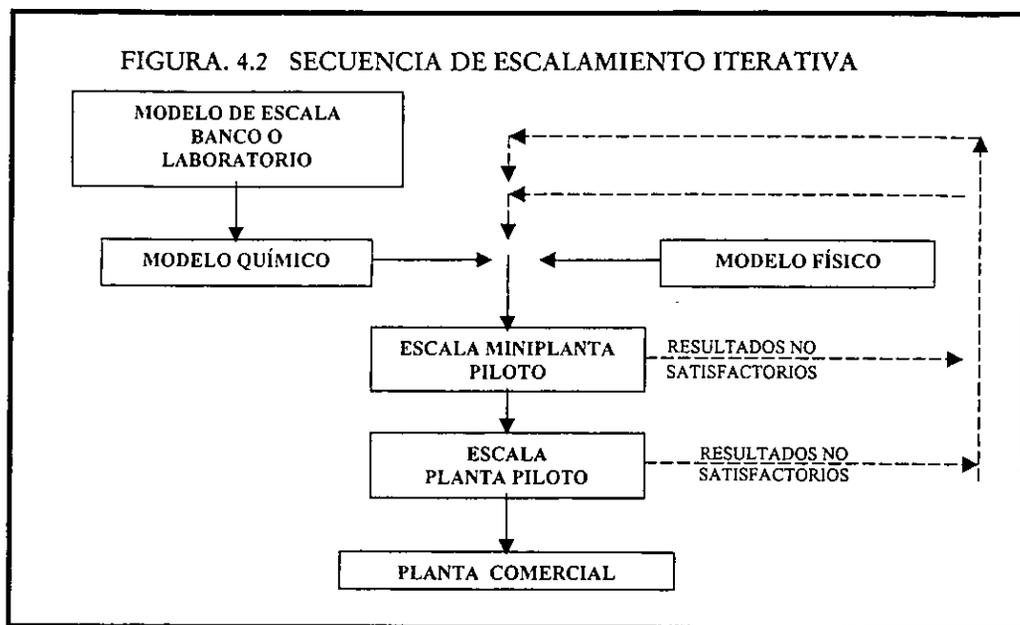
La secuencia tradicional a través de varios pasos ofrece una alta probabilidad para el logro técnico y rendirá probablemente lo mejor del proceso (ver Fig. 4.1); sin embargo, esta metodología es costosa y en algunos casos consume mucho tiempo [3].

FIGURA 4.1 SECUENCIA TRADICIONAL DE ESCALAMIENTO



FUENTE: Chemical Engineering, pp.139, APRIL 1993. [3]

Sin embargo, el número de etapas ha disminuido para ahorrar tiempo y dinero. Para minimizar el número de etapas asociado con el escalamiento, se ha propuesto un modelo iterativo. En este modelo los datos experimentales son usados para refinar continuamente el modelo predictivo. No sólo rinde en tiempo, también minimiza los riesgos y reduce costos (ver Fig. 4.2).



FUENTE: Chemical Engineering, pp.139, APRIL 1993. [3]

## 4.4 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE REACCIÓN

El sistema de reacción consiste en una microplanta en la que se lleva a cabo la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) (ver Fig. 4.4). La microplanta se opera a condiciones lo más cercanas a las que se presentan y recomiendan en la planta industrial. Por otra parte, la microplanta puede dividirse en tres secciones: Sección de alimentación, sección de reacción y sección de recuperación de productos.

### 4.4.1 SECCIÓN DE ALIMENTACIÓN

La microplanta cuenta con recipientes de carga destinados para cada uno de los reactivos (naftas, gasóleos ligeros y aceites cíclicos ligeros). Las cargas utilizadas en la microplanta son cargas reales provenientes de las refinerías, por lo cual se deben tener las mismas precauciones en su manejo; debido a esto, las corrientes de alimentación fluyen a través de filtros para eliminar las posibles partículas sólidas presentes en los flujos.

Además de este sistema de filtros, la corriente de hidrocarburos es enviada por una pequeña bomba de alimentación a la sección de reacción, mientras pasa por los elementos de control y medición de flujos.

El hidrógeno es suministrado por recipientes a presión, para controlar adecuadamente la presión en las líneas y equipo, pasará a través de controladores y reguladores de presión. Esta corriente rica en hidrógeno se combina con la corriente de hidrocarburos antes de entrar al reactor.

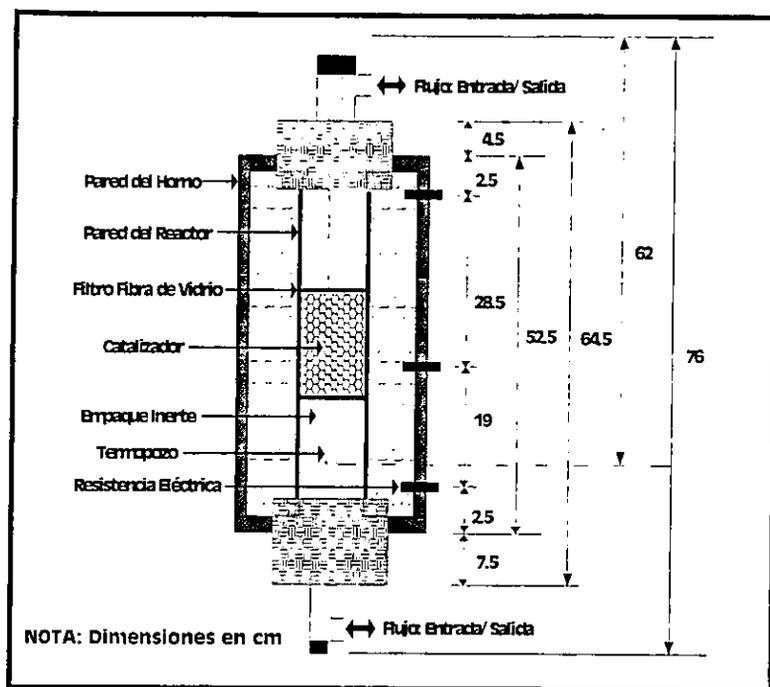
#### **4.4.2 SECCIÓN DE REACCIÓN**

El hidrocarburo es precalentado a una temperatura aproximada de 250°C y mezclado con la corriente rica en hidrógeno antes de entrar al reactor, en donde se llevarán a cabo las reacciones de Hidrodesulfuración que van desde 280° a 350°C y 56 a 65Kg/cm<sup>2</sup>. La mezcla de reacción puede ser alimentada al lecho catalítico tanto en flujo descendente como ascendente.

La parte medular del proceso la constituye el reactor diferencial de lecho fijo (Fig. 4.3). El reactor es tubular de acero inoxidable de 2.54 cm de diámetro interno con tres zonas de control de temperatura (superior, media e inferior). El reactor está inmerso en un horno eléctrico, equipado con controles de temperatura que opera sobre tres resistencias localizadas a lo largo del horno y que producen el calor necesario para elevar la temperatura de la carga y llevar a cabo las reacciones de Hidrodesulfuración. Los termopares y el termopozo están soldados a tope y poseen material aislante apropiado para conectar el alambre del termopar al cable de extensión y estos tienen a su vez aislamiento.

El lecho catalítico se encuentra localizado en la zona media del reactor y está diseñada para operar a un intervalo de 250°-400°C y presiones que van desde 56-68 Kg/cm<sup>2</sup>.

FIGURA. 4.3 ESQUEMA DEL REACTOR PARA LA MICROPLANTA HDS-1

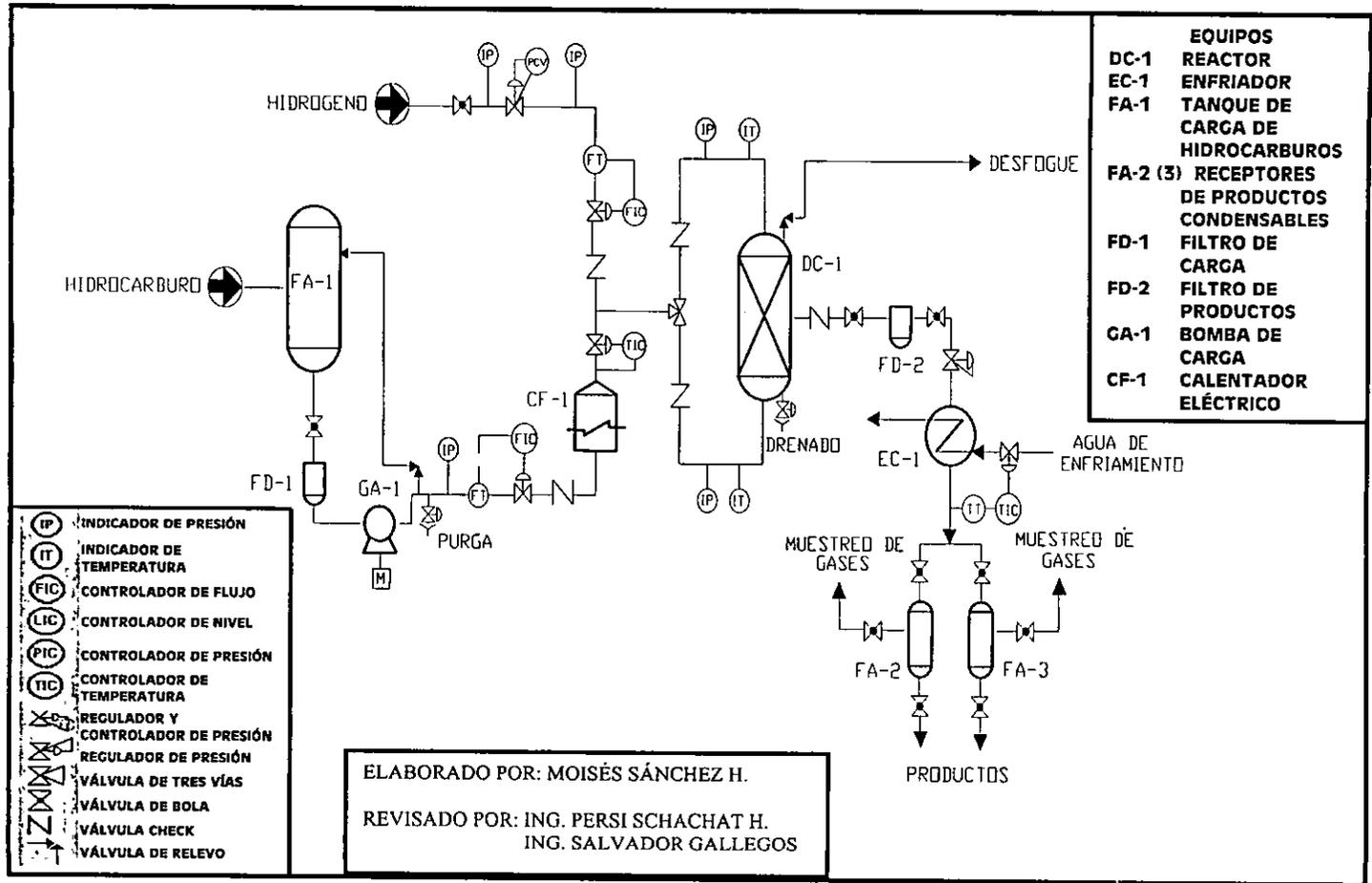


#### 4.4.3 SECCIÓN DE RECUPERACIÓN DE PRODUCTO

El efluente del reactor pasa a través de un enfriador que utiliza agua de enfriamiento para condensar los compuestos que se encuentran en fase gaseosa debido a la temperatura de reacción y para recuperar los líquidos a una temperatura aproximada de 40°C.

La corriente condensada pasará a un tanque acumulador, en donde los líquidos serán recolectados por la parte inferior y los gases serán recolectados por la parte superior. Tanto el líquido como el gas serán cuantificados y llevados posteriormente a su respectivo análisis químico y físico.

FIGURA 4.4. DIAGRAMA GENERAL DE LA MICROPLANTA HDS-1



#### 4.5 FILOSOFÍA OPERACIONAL DE LA MICROPLANTA HDS-1

- Cargar el catalizador distribuyéndolo uniformemente en la zona que presente un mejor perfil isotérmico en el reactor (por lo regular se encuentra en la zona media que corresponde a la segunda resistencia del reactor), como se indica en el diagrama de distribución (Fig. 4.3). Primero se coloca un soporte para el lecho catalítico, el cual consiste en un empaque del tipo Helypack, posteriormente se carga el lecho catalítico y finalmente se vierte una segunda capa de empaque Helypack. El empaque además de función como soporte, servirá también como un medio para mejorar la difusión de la corriente reactiva asegurando que ésta se distribuya uniformemente en el lecho catalítico.
- Cerrar herméticamente el reactor
- Elaborar el diagrama de localización del lecho catalítico y ubicar la zona térmica para el desplazamiento del termopar axial en la parte central del mismo.
- Cargar los recipientes (balas) con las respectivas cargas preparadas en el área de evaluación de catalizadores
- Toma de muestra, previa homogeneización de la carga para análisis.
- Realizar la prueba de hermeticidad, presionando la microplanta a 1.1 veces arriba de la presión de operación ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ), corrigiendo las fugas que se presenten en el sistema.
- Verificar el buen funcionamiento de los manómetros, gasómetros y los demás instrumentos. En caso de que se detecte alguna falla de lectura, el instrumento deberá ser calibrado o cambiado antes de iniciar el arranque con flujo de carga.
- Depresionar la microplanta a la presión indicada en el programa respectivo ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) y establecer el flujo del fluido gaseoso ( $\text{lt}/\text{h}$ ) medidos a  $20^\circ\text{C}$  y 586 mmHg.
- Proceder a incrementar la temperatura del lecho catalítico según lo indicado en el programa ( $^\circ\text{C}$ ), con una velocidad aproximada de  $40\text{-}50^\circ\text{C}/\text{h}$ .
- Iniciar la alimentación del hidrocarburo (GLP+ACL o Nafta+DBT) con el flujo indicado en el programa ( $\text{ml}/\text{h}$ ).
- Estabilizar las condiciones de operación
- Mantener las condiciones arriba mencionadas durante un periodo de estabilización establecido en 2 hrs.
- Iniciar los balances de acuerdo a las condiciones de operación establecidas y la frecuencia que se establecen en la parte del desarrollo experimental, tomando las lecturas correspondientes de los parámetros de control respectivos. Entre los balances se tiene un periodo de estabilización de aproximadamente de 1 hora para alcanzar la siguiente temperatura programada.

- Antes de terminar el periodo del balance, es decir, en etapa de reacción alinear la corriente gaseosa al cromatógrafo en línea y realizar el análisis correspondiente. Si no se cuenta con un cromatógrafo en línea, el gas de reacción se debe atrapar de preferencia en jeringa de cristal o dispositivo inerte impermeable, bala metálica completamente limpia o en balones de látex, considerando que en éste último se absorben algunos compuestos de la reacción, dando resultados confusos.
- Al término de cada balance efectuar las siguientes indicaciones:
  - ✧ Drenar los recipientes de productos condensables y obtener su volumen y peso.
  - ✧ Cuantificar el flujo total de la corriente gaseosa.
  - ✧ Ajustar el indicador (set point) del medidor másico de gas, según curva de calibración.
  - ✧ Cuantificar la lectura del medidor (gasómetro) para corregirlo a condiciones estándares.
  - ✧ Llevar un registro de la temperatura ambiente.
- Al finalizar el último balance realizar paro normal, suspender flujos de carga líquida y gaseosa, y disminuir la temperatura del reactor a razón de 50°C/h.
- Una vez alcanzada la temperatura ambiente en el reactor proceder a descargar el catalizador, pesarlo y depositarlo en un frasco con tapa e identificarlo como catalizador usado, número de proyecto y fecha.
- Por último, efectuar una revisión y limpieza del reactor, filtros, válvulas check, back-pressure, termopares y controladores de temperatura; con el objeto de tener en disponibilidad la microplanta para la siguiente evaluación.

#### **4.5.1 OBSERVACIONES**

En cada cambio de temperatura programada:

- Incrementar el parámetro de temperatura a una velocidad de 20°C/h, manteniendo constantes las otras condiciones de operación.
- Estabilizar las nuevas condiciones de operación en estudio, 1 h máximo.
- Drenar perfectamente el reactor y recipientes de productos condensables.

#### **4.5.2 MATERIAL NECESARIO PARA LA RECUPERACIÓN DE CARGA Y PRODUCTOS DE BALANCES**

- Estimar la cantidad de material requerido de acuerdo al número de balances, ejemplo: 6
- Siete recipientes de 500 ml (limpios) para el muestreo de carga y productos de balance.
- Catorce recipientes de 250 ml (limpios) para la distribución de carga y productos para análisis (Físicos y Químicos).
- Seis balones de látex para el muestreo de gases de reacción, si se requiere del análisis.

---

# CAPÍTULO 5

ESTUDIO DE LA  
ACTIVIDAD  
CATALÍTICA

---

### 4.5.3 MUESTREO Y FRECUENCIA

- El producto de cada balance se cuantifica casi en su totalidad (productos líquido y gaseoso).
- Para fines de estabilización de las muestras, se recuperará el producto de cada balance y se codificará como se indica en la Tabla 4.2.

TABLA 4.2. CODIFICACIÓN DE CARGA Y PRODUCTOS

BALANCE	IDENTIFICACIÓN
1	HDS-PL-1
2	HDS-PL-2
3	HDS-PL-3
4	HDS-PL-4
5	HDS-PL-5
6	HDS-PL-6
CARGA	HDS-1-CARGA-PROG.-1

- La cantidad mínima requerida de muestra de cada balance para la prueba de estabilización de productos es de 250 ml recuperado en recipiente color ámbar, éstas se enviarán al Área de Destilaciones (Plantas Piloto) para su estabilización.
- Se procederá a codificar los productos estabilizados (en Plantas Piloto) como se indica en la Tabla 4.3, para su envío a análisis.

TABLA 4.3. CODIFICACIÓN DE PRODUCTOS ESTABILIZADOS

HDS-PLE-1
HDS-PLE-2
HDS-PLE-3
HDS-PLE-4
HDS-PLE-5
HDS-PLE-6

- Se tomará una muestra representativa de la carga y productos estabilizados y se enviarán a los respectivos laboratorios de Análisis Químicos (Vía Húmeda), Análisis Físicos (Laboratorio del Petróleo) y Análisis Cromatográfico (Cromatografía).

## CAPÍTULO 5

### 5.1 ANTECEDENTES

Los reactores de tres fases (trickle) son lechos empacados de catalizador sobre los cuales fluyen los reactantes líquido y gas en la misma dirección en sentido descendente. En el caso de reactores con flujo ascendente, éstos se han usado en estudios a escala laboratorio para evaluar catalizadores y cargas para procesos comerciales que utilizan este tipo de reactores.

En la bibliografía no se han reportado estudios que comparen el desempeño de una operación en flujo ascendente contra descendente sobre un intervalo amplio de condiciones de operación, principalmente la presión del reactor. Los pocos estudios disponibles no relacionan el desempeño observado con el tipo sistema de reacción, ni concluyen sobre cuál es preferido para estudios de escalamiento.

Una alternativa para estudios de escalamiento, es utilizar lechos catalíticos diluidos con finos (inertes más pequeños que el catalizador). Las partículas finas desligan la hidrodinámica y la cinética, y proporcionan un estimado del desempeño real del catalizador [1].

Por otro lado, la cinética de reacción de HDS de fracciones del petróleo puede seguirse por cualquiera de estas dos opciones [2]:

- a) Estudiar un compuesto modelo que originalmente se encuentre en la materia prima industrial, medir el azufre total removido y plantear una ecuación cinética global
- b) Usar la aproximación de parámetros agrupados para fracciones de la carga o para grupos de compuestos.

En el estudio del comportamiento de moléculas modelo, el DBT ha sido utilizado por diversos autores, ya que es parte importante de las corrientes derivadas del petróleo y se muestra como de los menos reactivos respecto a otros compuestos azufrados; por lo tanto, puede utilizarse para representar el comportamiento de su familia [2][3].

### 5.2 PRUEBAS EXPERIMENTALES

Con el fin de establecer el procedimiento de operación más adecuado para evaluar la actividad catalítica de catalizadores de HDT del tipo  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en el sistema catalítico descrito en el capítulo 4, se efectuaron experimentos considerando diferentes cantidades de catalizador en el reactor, correspondientes a los volúmenes que se pueden ubicar dentro de la zona de mejor control térmico del reactor. El sentido de la alimentación se probó de manera ascendente y descendente para definir la operación con la mínima presencia de efectos de difusión externa y la mejor utilización del catalizador debido a la humidificación adecuada de las partículas catalíticas.

Además, se realizaron pruebas con diferentes alturas de lecho catalítico que van desde: 10, 15, 20, 25 y 30 ml de volumen del catalizador, con el fin de estimar la altura adecuada para la realización de pruebas experimentales.

A diferencia de otros estudios en los que predominan el manejo de hidrocarburos puros tales como: n-decano, n-dodecano, n-hexadecano, etc. [3-5]; se decidió utilizar nafta desulfurada como el "solvente modelo", el cual representa para este estudio una alimentación más real en cuanto al proceso de hidrodesulfuración y por lo tanto puede dar resultados más representativos.

Finalmente, se realizaron pruebas experimentales con una altura de lecho catalítico definido por los resultados de la experimentación anterior, variando la temperatura y la presión de nuestro sistema de reacción.

### 5.3 MATERIALES

En el presente trabajo se utilizó como carga una mezcla de Gasóleo Ligero Primario (GLP) y Aceite Cíclico Ligero en una proporción de 75%/25% proveniente de la refinería "Miguel Hidalgo" de Tula, Hgo., cuyas propiedades principales se encuentran en la Tabla 5.1.

TABLA 5.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA DE GASÓLEO LIGERO PRIMARIO Y ACEITE CÍCLICO LIGERO (GLP + ACL)

PROPIEDAD	MÉTODO ASTM	VALOR
Peso Específico 20/4°C	D-1298	0.873
Gravedad API	D-287	30.0
Familias de Azufre (%Peso)	D-5186	
Saturados		0.193
Monoaromáticos		0.473
Diaromáticos		0.730
Poliaromáticos		0.304
Azufre Total (%Peso)	D-4294	1.700
Aromáticos Totales (%Peso)	D-1319	44.5
Destilación Atmosférica (°C)	D-86	
TIE/5 %vol.		153/282
10/20/30/40/50 %vol.		297/310/317/322/327
60/70/80/90/95 %vol.		332/337/343/353/361
TFE		365

La alimentación empleada para el desarrollo de las reacciones de hidrodesulfuración una vez establecida la altura del lecho catalítico y el sentido de la alimentación al reactor (descendente o ascendente), fue una mezcla de Nafta desulfurada + Dibenzotiofeno (DBT), la cual tiene las siguientes propiedades:

TABLA 5.2. CARACTERIZACIÓN DE LA NAFTA DESULFURADA CON DIBENZOTIOFENO

PROPIEDAD	MÉTODO ASTM	VALOR
Destilación Atmosférica (°C)		79
TIE		97.3 / 101.7 / 107.1
5/10/20 % vol.	D-86	113.9 / 120.0 / 127.2
30/40/50 % vol.		132.9 / 141.7 / 150.7
60/70/80 % vol.		162.6 / 182.9
90/95 % vol.		
Gravedad API	D-287	55.54
Peso Específico 20/4°C	D-1298	0.7527
Azufre (ppm)	D-4294	7589

La razón de tener una concentración alta de azufre, es debido a que en alimentaciones reales tales como GLP y ACL la concentración de los compuestos poliaromáticos de azufre entre los que se encuentra el DBT es mayor a 6000 ppm [1][2][6][7].

El Dibenzotiofeno utilizado para contaminar la nafta fue provisto por Aldrich y tiene las siguientes características:

TABLA 5.3. CARACTERÍSTICAS DEL DIBENZOTIOFENO (DBT)

PROPIEDAD	VALOR
Peso Molecular	184.26 g/mol
Punto de Fusión	97-100°C
Punto de Ebullición	333°C
Densidad	1.128 g/cm <sup>3</sup>
Pureza	98%

El material inerte que se utilizó para soportar el lecho catalítico fue  $\gamma$ -alúmina, cuyas características se presentan en la tabla 5.4. El catalizador utilizado en las evaluaciones es a base de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (IMP-DSD-14) desarrollado comercialmente por el IMP; las propiedades principales de este catalizador se encuentran en la tabla 5.5.

TABLA 5.4. PROPIEDADES DEL SOPORTE  $\gamma$ -ALÚMINA

PROPIEDADES FÍSICAS	$\gamma$ -ALÚMINA
Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	200
Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	0.47
Densidad del lecho Empacado (g/l)	900 – 1050
Diámetro de poro promedio (Å)	53.7
IMPUREZAS	ppm (max.)
Na <sub>2</sub> O	50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200
SiO <sub>2</sub>	250

TABLA 5.5. PROPIEDADES DEL CATALIZADOR IMP-DSD-14

PROPIEDADES FÍSICAS	IMP-DSD-14
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	207
Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0.46
Diámetro de poro promedio (Å)	56
Resistencia a la fractura (Kg/partícula)	7.4
Densidad compacta (g/cm <sup>3</sup> )	0.80
PROPIEDADES QUÍMICAS	IMP-DSD-14
Molibdenuo	12.3 (%P)
Cobalto	2.8 (%P)
Fósforo	1.6 (%P)

El hidrógeno de alta pureza (99.9%) se obtuvo de la compañía PRAXAIR y se utilizó en la realización de todas las pruebas de HDT.

#### 5.4 PATRÓN DE FLUJO

Para un reactor de tres fases, la relación L/Dp debe ser mayor o igual a 100 para evitar la presencia de retomezclado en el reactor [1].

$$\frac{L}{D_p} \geq 100$$

En donde:

L: Representa la longitud del lecho catalítico

Dp: Representa el diámetro de partícula

Para el caso de la relación D/Dp, se recomienda un valor mínimo de 25 para no enfrentar los efectos de pared [1].

$$\frac{D}{D_p} \geq 25$$

En donde:

D: Representa el diámetro interno del reactor

Dp: Representa el diámetro de partícula

El reactor utilizado en la Microplanta tiene un diámetro interno (D) de 25.4 mm. El catalizador fue triturado y tamizado, pasando por un tamiz de malla No.40 (0.42 mm) y retenido en una malla No.60 (0.25mm), obteniéndose partículas con un tamaño promedio de 0.33 mm. Por lo tanto, el cálculo correspondiente a estos datos es el siguiente:

TABLA 5.6. CÁLCULO DE LA RELACIÓN D/D<sub>p</sub> PARA LAS EXPERIMENTACIONES.

D / D <sub>p</sub> (Teórico)	D / D <sub>p</sub> (Experimental)
≥ 25	(25.4/0.33)= 76.9

Como se puede apreciar en el cálculo anterior, el valor excede al valor mínimo requerido para la relación de los efectos de pared mostrada anteriormente. Por lo cual, no existe la posibilidad de que se presente los efectos de pared en el reactor al momento de realizar las evaluaciones. Además, es de notarse que los efectos de pared estarán ausentes en todas las experimentaciones dado que no se varió el diámetro de partícula del catalizador.

### 5.5 COMPARACIÓN DE LA EVALUACIÓN CON LA ALIMENTACIÓN AL REACTOR EN SENTIDO ASCENDENTE Y DESCENDENTE.

Las condiciones de una planta Hidrosulfuradora dependen del tipo de carga a procesar y del grado de tratamiento requerido, para el tratamiento del Gasóleo Ligerio Primario y Aceite Cíclico Ligerio (que son las materias primas para la producción del Diesel), y aún para el hidrotreatmento del Diesel se han reportado los siguientes intervalos de operación en la bibliografía especializada para las unidades industriales[8][9]:

TABLA 5.7. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA UNIDADES INDUSTRIALES

VARIABLE	DIESEL	GLP	ACL
Temperatura (°C)	330-375	350-390	350-380
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	50-60	>52	>52
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1-2.5	<1.5	1-2
Relación H <sub>2</sub> /Hc (ft <sup>3</sup> /bl)	1500-3000	2000-3000	2000-3000

De acuerdo con estas condiciones de operación reportadas se decidió llevar las experimentaciones con respecto a la dirección del flujo de alimentación al reactor de la siguiente manera: tres niveles de temperatura (340, 360 y 380°C), una presión de operación de 56 Kg/cm<sup>2</sup> que es la mínima de operación para la Microplanta, y dos relaciones de LHSV (1.0 y 2.5) que corresponden al valor mínimo y máximo de operación. Además se utilizaron tres alturas de lecho catalítico dentro de la zona de mejor control de la operación del reactor.

TABLA 5.8. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA MICROPLANTA

VARIABLE	VALORES
Temperatura (°C)	340, 360 y 380
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	56
LHSV (h <sup>-1</sup> )	1.0 y 2.5
Relación H <sub>2</sub> /Hc (ft <sup>3</sup> <sub>STD</sub> /bl)	2000
Volumen del Lecho catalítico (ml)	15, 20 y 30

La tabla 5.9 reporta las cantidades de catalizador utilizado, la altura de lecho catalítico respectivo y la relación L/Dp:

TABLA 5.9. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA RELACIÓN L/Dp

VOLUMEN (ml)	Cantidad (g)	ALTURA (cm)	L/Dp (Experimental)	L/Dp (Teórica)
15	12.70	5.0	151.5	≥100
20	18.47	6.5	196.9	
30	27.40	8.5	257.5	

Como se observa en la tabla 5.9, para la relación de L/Dp todos los valores exceden al valor mínimo de 100 que se necesita para evitar el retromezclado; por lo tanto se puede asegurar que éste no se presentó en todas las experimentaciones realizadas.

Los datos obtenidos de la evaluación catalítica para los sentidos de alimentación ascendente y descendente, a diferentes temperaturas y volúmenes para la mezcla gasóleo y aceite cíclico ligero descrito anteriormente se enlistan en las tablas 5.10 - 5.21. Las gráficas 5.1, 5.2 y 5.3 corresponden a los resultados descritos en estas tablas.

TABLA 5.10. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO ASCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 15ml Y LHSV=1.0.

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE			
ALIMENTACIÓN: ASCENDENTE		VOLUMEN = 15ml	LHSV = 1.0
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS	
340	0.533	68.7	
360	0.312	81.7	
380	0.158	90.7	

TABLA 5.11. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO DESCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 15ml Y LHSV=1.0

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE			
ALIMENTACIÓN: DESCENDENTE		VOLUMEN = 15ml	LHSV = 1.0
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS	
340	0.558	67.2	
360	0.337	80.2	
380	0.160	90.5	

TABLA 5.12. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO ASCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 15ml Y LHSV=2.5

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: ASCENDENTE VOLUMEN = 15ml LHSV = 2.5		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESOS)	% HDS
340	0.499	70.7
360	0.348	79.6
380	0.188	88.9

TABLA 5.13. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO DESCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 15ml Y LHSV=2.5

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: DESCENDENTE VOLUMEN = 15ml LHSV = 2.5		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESOS)	% HDS
340	0.518	69.6
360	0.370	78.3
380	0.202	88.1

TABLA 5.14. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO ASCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 20ml Y LHSV = 1.0

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: ASCENDENTE VOLUMEN = 20ml LHSV = 1.0		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESOS)	% HDS
340	0.324	80.9
360	0.197	88.4
380	0.099	94.1

TABLA 5.15. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO DESCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 20ml Y LHSV = 1.0

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: DESCENDENTE VOLUMEN = 20ml LHSV = 1.0		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESOS)	% HDS
340	0.349	79.5
360	0.213	87.5
380	0.116	93.2

TABLA 5.16. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO ASCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 20ml Y LHSV = 2.5

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: ASCENDENTE VOLUMEN = 20ml LHSV = 2.5		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS
340	0.432	74.6
360	0.258	84.8
380	0.127	92.5

TABLA 5.17. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO DESCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 20ml Y LHSV = 2.5

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: DESCENDENTE VOLUMEN = 20ml LHSV = 2.5		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS
340	0.457	73.2
360	0.258	84.8
380	0.129	92.4

TABLA 5.18. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO ASCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 30ml Y LHSV = 1.0

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: ASCENDENTE VOLUMEN = 30ml LHSV = 1.0		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS
340	0.192	88.7
360	0.076	95.5
380	0.043	97.4

TABLA 5.19. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO DESCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 30ml Y LHSV = 1.0

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P. DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: DESCENDENTE VOLUMEN = 30ml LHSV = 1.0		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS
340	0.196	88.5
360	0.087	94.8
380	0.042	97.5

TABLA 5.20. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO ASCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 30ml Y LHSV=2.5

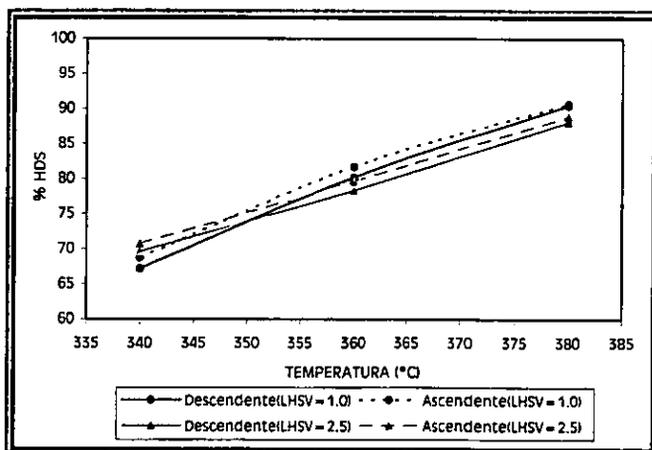
CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: ASCENDENTE VOLUMEN = 30ml LHSV = 2.5		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS
340	0.323	81.0
360	0.176	89.6
380	0.075	95.6

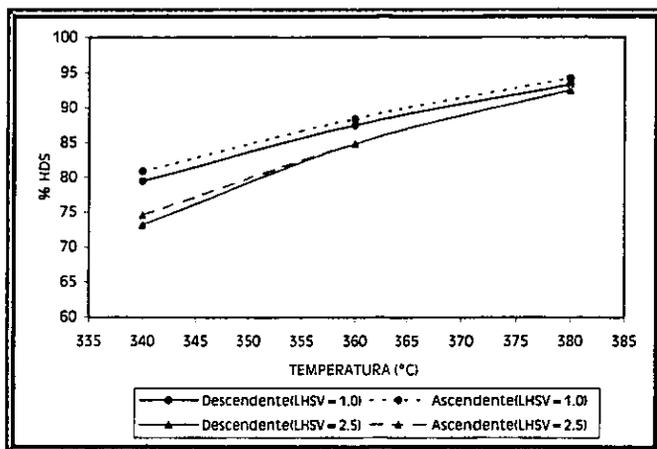
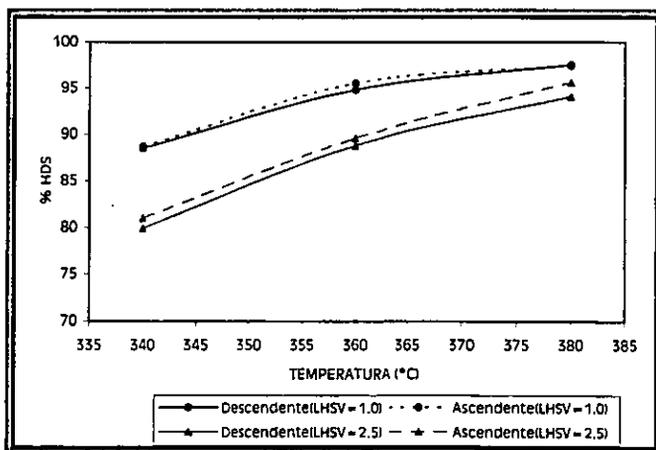
TABLA 5.21. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN EN SENTIDO DESCENDENTE PARA UN VOLUMEN DE 30ml Y LHSV=2.5

CARGA: MEZCLA GLP + ACL CON 1.700% P DE AZUFRE		
ALIMENTACIÓN: DESCENDENTE VOLUMEN = 30ml LHSV = 2.5		
TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO (% PESO S)	% HDS
340	0.341	79.9
360	0.189	88.8
380	0.099	94.1

Las gráficas 5.1, 5.2 y 5.3 muestran el desempeño de la reacción de HDS en función de dos niveles de espacio velocidad (LHSV) o tiempos de residencia (1 y 2.5 h<sup>-1</sup>), para tres niveles de altura de lecho catalítico evaluados en la microplanta con la mezcla gasóleo ligero primario (GLP) y aceite cíclico ligero (ACL), cuyas propiedades fueron descritas en la tabla 5.1.

GRÁFICA 5.1. %HDS vs LHSV (1 y 2.5 h<sup>-1</sup>) PARA UN VOLUMEN DE 15ml.



GRÁFICA 5.2. %HDS vs LHSV (1 y 2.5 h<sup>-1</sup>) PARA UN VOLUMEN DE 20ml.GRÁFICA 5.3. HDS vs LHSV (1 y 2.5 h<sup>-1</sup>) PARA UN VOLUMEN DE 30ml.

Las gráficas 5.1, 5.2 y 5.3 muestran el desarrollo común de las reacciones de HDS, en las cuales una disminución en el LHSV (espacio velocidad) trae como consecuencia un aumento en el grado de hidrodesulfuración, debido al aumento del tiempo de residencia en el reactor. Este aumento en el grado de hidrodesulfuración se va incrementando conforme la temperatura de reacción se eleva.

Como se puede apreciar también en las gráficas 5.1, 5.2 y 5.3, las líneas siguen tendencias muy similares y cercanas entre sí; esta situación de acercamiento y de traslape entre ellas es un indicativo de que el sistema de reacción se encuentra libre de limitantes difusionales.

Las diferencias más importantes que existen entre las dos formas de alimentación de la carga principalmente se muestran en los tiempos de contacto bajos ( $LHSV=2.5 \text{ h}^{-1}$ ). Para los tiempos de contacto superiores ( $LHSV=1 \text{ h}^{-1}$ ) los niveles de HDS son más cercanos, tendiendo a estrecharse conforme se incrementa la temperatura.

Con estas experimentaciones se observa una ligera ventaja para la alimentación en sentido ascendente, por lo cual, éste se establece como la dirección del flujo de la alimentación de la microplanta.

## 5.6 ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO

Dado que la composición de la alimentación para los procesos de hidrotratamiento son altamente complejas, consistiendo de: parafinas, naftenos, compuestos aromáticos (policíclicos), compuestos de nitrógeno y compuestos de azufre; el entendimiento de los mecanismos de reacción involucrados en cada molécula, son de gran importancia para el mejoramiento de los procesos catalíticos, los catalizadores y la calidad de los productos.

Uno de los principales problemas en el diseño de reactores industriales, es la falta de datos cinéticos que permitan su modelación; es aquí donde surge la necesidad de realizar estudios a nivel microplanta [10][11].

Las Microplantas comúnmente se utilizan para realizar estudios en los que se encontrarán los mecanismos de reacción intrínsecos, y a través de estos estudios, corregir la velocidad de reacción [10][11].

Estos estudios por lo general se denominan "modelos", debido a que se centran en la investigación o experimentación de una sola molécula, la cual es representativa de una alimentación determinada (GLP, ACL, etc.) y generalmente se utiliza un solvente puro que pueda ser comparable al de una alimentación real.

En el presente estudio se ha mostrado que para nuestra molécula modelo o representativa, como es el caso del Dibenzotiofeno (DBT); los estudios de mecanismos de reacción están bien entendidos; además las velocidades de reacción se han calculado para diversos solventes (n-hexadecano [3][4], n-dodecano [3], n-decano [3][5], etc.), por lo que no se profundizará más en estos estudios. Sin embargo, para lograr datos más representativos y de beneficio para la operación futura de la microplanta, se efectuó un estudio modelo (Nafta + DBT) para poder determinar la altura del lecho catalítico adecuado para la evaluación de catalizadores de Co-Mo.

Los experimentos se realizaron a las siguientes condiciones de operación:

**TABLA 5.22. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA MICROPLANTA PARA LA EVALUACIÓN DE LA ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO**

VARIABLE	VALOR
Temperatura (°C)	350
Presión (Kg/cm <sup>2</sup> )	56
LHSV (h <sup>-1</sup> )	2.5
Relación H <sub>2</sub> /Hc (ft <sup>3</sup> <sub>STD</sub> /bl)	2500
Volumen del lecho catalítico (ml)	10, 15, 20, 25 y 30

NOTA: La duración por cada balance fue de 2 horas.

El catalizador utilizado fue el comercial IMP-DSD-14 (malla 40-60) cuyas características se mencionaron anteriormente en la Tabla 5.5, mismo que se encuentra previamente sulfhidrado y listo para su evaluación en la Microplanta. El material inerte en el cual se soportó el catalizador fue  $\gamma$ -Alúmina, las características del soporte fueron descritas en la Tabla 5.4.

### 5.6.1 PATRÓN DE FLUJO

Para demostrar que no existe retromezclado ni efectos de pared, se calculan los respectivos factores para cada altura de lecho catalítico, los resultados se muestran en la tabla 5.23.

TABLA 5.23. CÁLCULO DE LOS EFECTOS DE PARED Y RETROMEZCLADO PARA LAS DIFERENTES ALTURAS DE LECHO CATALÍTICO.

VOLUMEN (ml)	PESO (g)	ALTURA (cm)	L/D*	L/Dp (Teórica)	L/Dp (experimental)
10	8.28	3.5	1.4	≥100	106.0
15	12.70	5.0	2.0		151.5
20	18.47	6.5	2.6		196.9
25	22.46	7.7	3.0		233.3
30	27.40	8.5	3.3		257.5

\*NOTA: La relación L/D correspondiente a la longitud del lecho catalítico con el diámetro interno del reactor, fue calculada para un diámetro del mismo de 2.5 cm.

Como se puede apreciar en la tabla 5.23, el valor excede al valor mínimo requerido para relación de L/Dp (ver punto 5.4). Por lo cual, no se presentó los efectos de pared en el reactor y efectos de retromezclado al momento de realizar las evaluaciones.

Los resultados mostrados en la tabla 5.24 representan las evaluaciones hechas para la determinación de la altura de lecho catalítico, las cuales se desarrollaron con las condiciones mencionadas anteriormente y con una cantidad de azufre en la carga de 7589 ppm.

TABLA 5.24. RESULTADOS OBTENIDOS PARA DEFINIR LA ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO.

NUMERO DE PROGRAMA	VOLUMEN (ml) / ALTURA DEL LECHO (cm)	NUMERO DE BALANCE	CONTENIDO DE AZUFRE (PPM) (CONDICIONES DE OPERACIÓN: T=350°C, P=56.Kg/cm <sup>2</sup> y LHSV= 2.5h <sup>-1</sup> )		
1	10 / 3.5	1	193.27	201.16	203.16
		2	210.32	213.22	203.04
		3	194.39	204.27	201.88
		4	202.32	210.15	200.76
2	15 / 5.0	5	121.80	124.70	121.89
		6	123.43	121.98	118.45
		7	119.74	123.95	119.84
		8	122.40	122.47	123.56
3	20 / 6.5	9	79.49	81.06	80.58
		10	80.86	80.36	79.39
		11	82.90	80.71	80.27
		12	80.74	80.88	79.78
4	25 / 7.7	13	36.33	37.52	36.93
		14	35.86	36.12	36.02
		15	37.23	36.49	35.48
		16	36.78	37.09	36.29
5	30 / 8.5	17	34.26	32.49	34.95
		18	33.52	33.53	33.72
		19	34.40	34.20	33.88
		20	32.20	33.47	32.68

Los resultados que se muestran en la tabla 5.24 indican que a mayor altura del lecho catalítico se obtiene un mayor grado de remoción del azufre, lo cual está directamente ligado al área de contacto que hay en el reactor. En otras palabras, a mayor altura del lecho catalítico el hidrógeno y el solvente modelo tienen mayor superficie de contacto para interactuar y por lo tanto se logra una mayor remoción del azufre.

Por otro lado, se debe notar que las diferencias entre cada uno de los balances realizados no son grandes y que guardan el mismo comportamiento, de tal forma que solo será necesario tomar un balance para cada altura o volumen del lecho catalítico y realizar su análisis respectivo para comprender su comportamiento general.

## 5.6.2 PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN

Cabe destacar que en las reacciones de hidrotratamiento es frecuente expresar las conversiones de azufre como un porcentaje de hidrodesulfuración, la cual se puede calcular a partir de la siguiente expresión [1][12][13]:

$$\%HDS = \frac{Sc - Sp}{Sc}$$

Donde:

Sc: Es la concentración inicial de azufre en la carga

Sp: Es la concentración en el producto

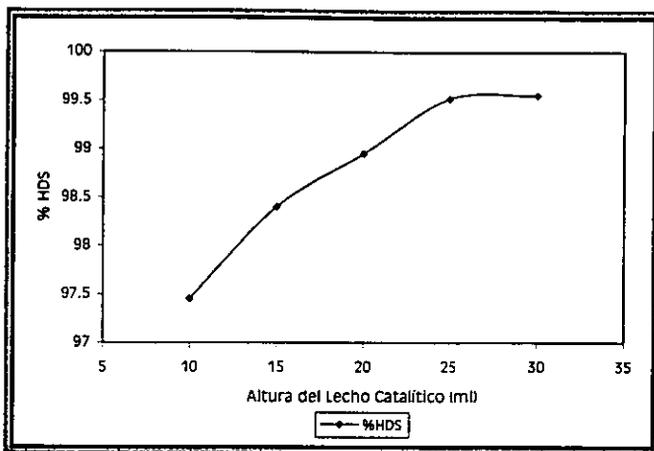
Esta expresión es aplicable cuando se quiere conocer el porcentaje de hidrodesulfuración de una determinada alimentación en función del azufre total; sin embargo, en el presente estudio se puede aplicar considerando que el único compuesto de azufre que se encuentra contaminando la nafta es el dibenzotiofeno, el cual representa al azufre total del solvente modelo.

Los datos representados en la siguiente tabla 5.25 corresponden a la primera columna de la tabla 5.24 y a los balances 1, 5, 9, 13 y 17.

TABLA 5.25. CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE HIDRODESULFURACIÓN

BALANCE	VOLUMEN (ml) / ALTURA DEL CATALIZADOR (cm)	AZUFRE (PPM)	% HDS
1	10 / 3.5	193.27	97.45
5	15 / 5.0	121.80	98.40
9	20 / 6.5	79.49	98.95
13	25 / 7.7	36.33	99.52
17	30 / 8.5	34.26	99.55

### GRÁFICA 5.4. RESULTADOS OBTENIDOS PARA DEFINIR LA ALTURA DEL LECHO CATALÍTICO



Como se puede observar en la gráfica 5.4, la línea sigue la tendencia típica para las reacciones de HDS, en este caso particular a medida que se incrementa la altura del lecho catalítico aumenta el porcentaje de hidrodesulfuración; debido a una mayor superficie de contacto entre el gas y el líquido.

Por otra parte, se debe notar que a partir de una altura de 7.7 cm (25 ml) la conversión del DBT no sufre cambios considerables. El mayor porcentaje de hidrodesulfuración obtenido fue de 99.55 a una altura de 8.5 cm.

En conclusión, la altura de lecho catalítico de 8.5 cm (30 ml) debe ser la adecuada para la evaluación de prototipos, sin embargo, al analizar la altura del lecho catalítico de 7.7 cm (25ml) se observa que no existe una diferencia significativa en cuanto el grado de hidrodesulfuración. Además, la utilización de una menor altura del lecho catalítico influye directamente sobre los costos de operación de la microplanta, al disminuir la cantidad de catalizador utilizado para obtener un grado de hidrodesulfuración similar; por lo tanto la altura de 7.7 cm (25ml) es la adecuada para la evaluación de prototipos catalíticos.

### 5.7 EVALUACIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS CON ALTURA DE LECHO CATALÍTICO DEFINIDO

Una vez establecido la altura del lecho catalítico, se procedió a la realización de las evaluaciones del catalizador variando la temperatura

La temperatura se considera una de las principales variables que deben ser controladas en los reactores de hidrodesulfuración, por ejemplo, un incremento de 10°C en la temperatura incrementa notablemente la velocidad de reacción (algunas veces llega a duplicarse con este incremento); además, un incremento en la temperatura aumenta también la conversión de los compuestos de azufre [12-14].

De tal manera, la realización de estas pruebas establecerá un intervalo de temperaturas de operación adecuadas en la microplanta.

Los experimentos se realizaron a las siguientes condiciones de operación:

TABLA 5.26. CONDICIONES DE OPERACIÓN

VARIABLE	VALOR
Temperatura (°C)	280, 300 y 350
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	56
LHSV (h <sup>-1</sup> )	2.5
H <sub>2</sub> /Hc (ft <sup>3</sup> <sub>STP</sub> /bl)	2500
Volumen / altura del lecho catalítico (ml/cm)	25 / 7.7
Tiempo de balance (hrs)	2

El catalizador utilizado fue el comercial IMP-DSD-14 el cual estaba previamente sulfhidrado. El material inerte en el cual se soportó el catalizador fue  $\gamma$ -alúmina. Las características tanto del catalizador como del soporte fueron descritas en las tablas 5.4 y 5.5 respectivamente.

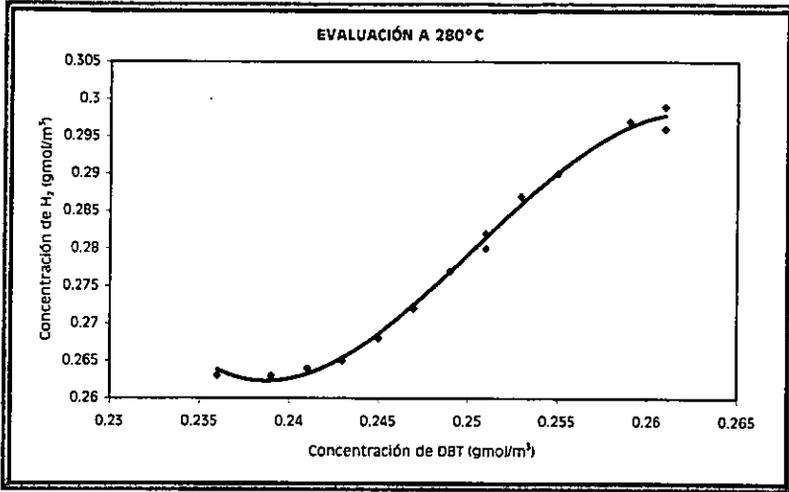
Asimismo, para la realización de las evaluaciones en la microplanta se utilizó una carga sintética consistente en nafta con dibenzotiofeno, cuyas características se mencionaron en la tabla 5.2.

En las tablas 5.27, 5.28 y 5.29 se muestran los resultados de las evaluaciones realizadas a diferentes temperaturas, los cuales fueron graficados para observar el comportamiento de la concentración final del dibenzotiofeno con respecto a la concentración final del hidrógeno y del ácido sulfhídrico (gráficas 5.5 – 5.10).

TABLA 5.27. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN A UNA TEMPERATURA DE 280°C

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA = 280°C		
	CONCENTRACIÓN DBT (gmol/m <sup>3</sup> )	CONCENTRACIÓN H <sub>2</sub> S (gmol/m <sup>3</sup> )	CONCENTRACIÓN H <sub>2</sub> (gmol/m <sup>3</sup> )
1	0.261	0.0192	0.296
2	0.261	0.0195	0.299
3	0.259	0.0192	0.297
4	0.255	0.0194	0.290
5	0.253	0.0195	0.287
6	0.251	0.0196	0.282
7	0.251	0.0200	0.280
8	0.249	0.0205	0.277
9	0.247	0.0201	0.272
10	0.245	0.0204	0.268
11	0.243	0.0207	0.265
12	0.241	0.0211	0.264
13	0.239	0.0210	0.263
14	0.239	0.0215	0.263
15	0.236	0.0224	0.263

GRAFICA 5.5. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE HIDRÓGENO CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DIBENZOTIOFENO.



GRAFICA 5.6. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE ÁCIDO SULFÚDRICO CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DIBENZOTIOFENO.

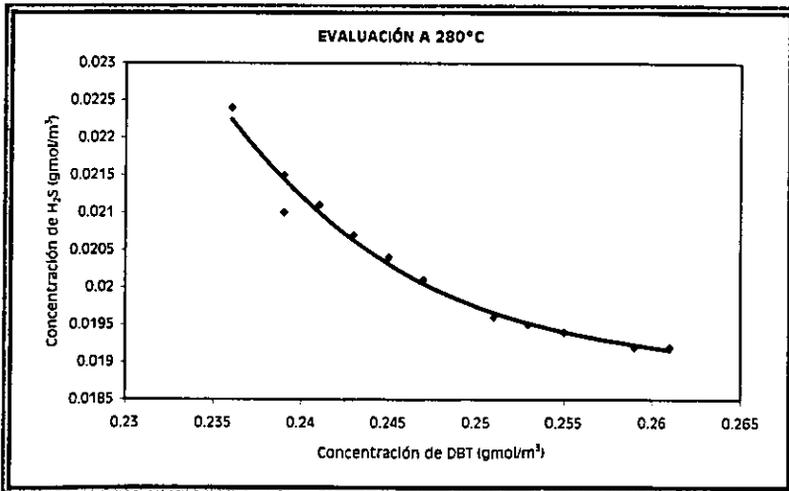
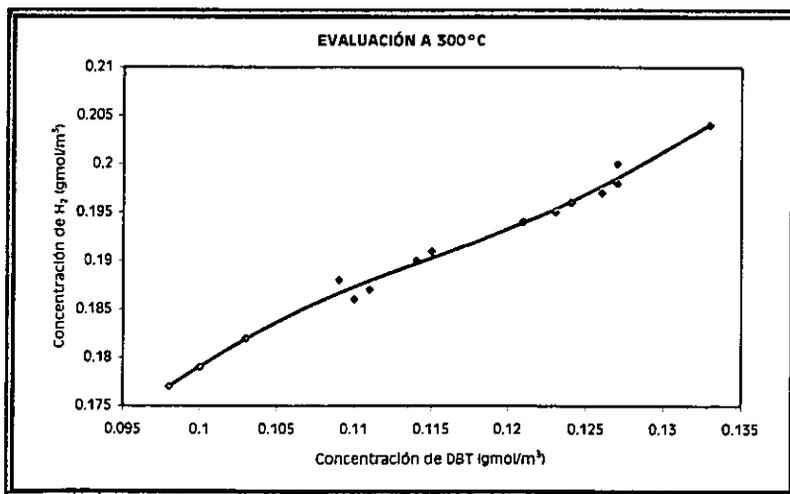


TABLA 5.28. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN A UNA TEMPERATURA DE 300°C

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA = 300°C		
	CONCENTRACIÓN DBT (gmol/m <sup>3</sup> )	CONCENTRACIÓN H <sub>2</sub> S (gmol/m <sup>3</sup> )	CONCENTRACIÓN H <sub>2</sub> (gmol/m <sup>3</sup> )
1	0.133	0.0399	0.204
2	0.127	0.0401	0.198
3	0.127	0.0402	0.200
4	0.126	0.0400	0.197
5	0.124	0.0401	0.196
6	0.123	0.0404	0.195
7	0.121	0.0402	0.194
8	0.115	0.0405	0.191
9	0.114	0.0406	0.190
10	0.111	0.0408	0.187
11	0.110	0.0409	0.186
12	0.109	0.0409	0.188
13	0.103	0.0415	0.182
14	0.100	0.0419	0.179
15	0.098	0.0421	0.177

GRAFICA 5.7. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE HIDRÓGENO CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DIBENZOTIOFENO.



GRAFICA 5.8. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE ÁCIDO SULFÚRICO CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DIBENZOTIOFENO.

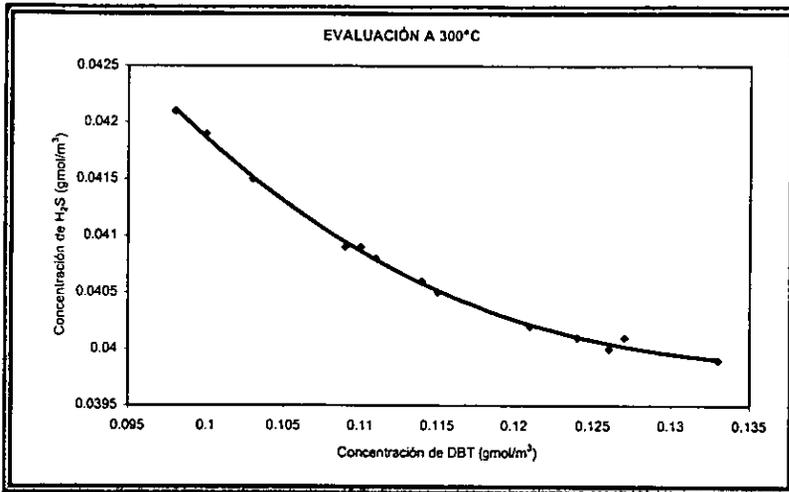
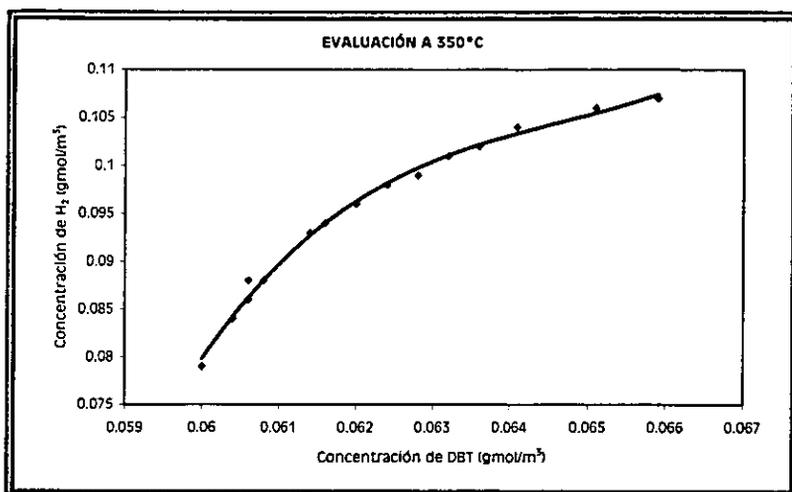


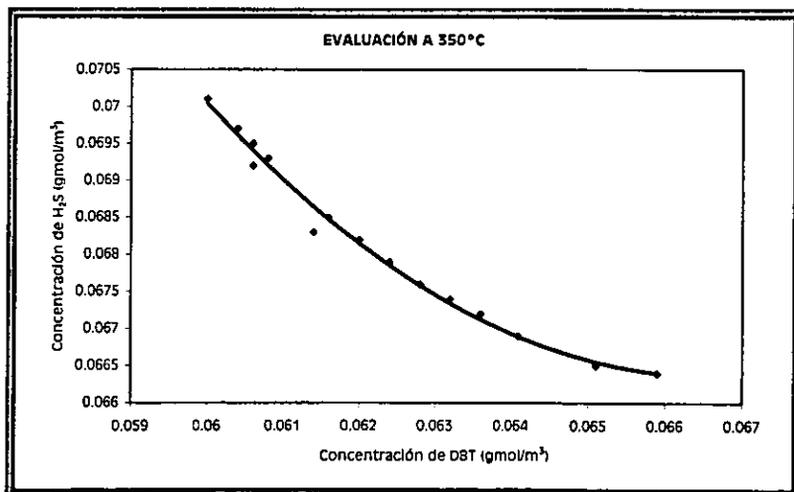
TABLA 5.29. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN A UNA TEMPERATURA DE 350°C

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA = 350°C		
	CONCENTRACIÓN DBT (gmol/m³)	CONCENTRACIÓN H <sub>2</sub> S (gmol/m³)	CONCENTRACIÓN H <sub>2</sub> (gmol/m³)
1	0.0659	0.0664	0.107
2	0.0651	0.0665	0.106
3	0.0641	0.0669	0.104
4	0.0636	0.0672	0.102
5	0.0632	0.0674	0.101
6	0.0628	0.0676	0.099
7	0.0624	0.0679	0.098
8	0.0620	0.0682	0.096
9	0.0616	0.0685	0.094
10	0.0614	0.0683	0.093
11	0.0608	0.0693	0.088
12	0.0606	0.0695	0.086
13	0.0606	0.0692	0.088
14	0.0604	0.0697	0.084
15	0.0600	0.0701	0.079

GRAFICA 5.9. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE HIDRÓGENO CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DIBENZOTIOFENO.



GRAFICA 5.10. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE ÁCIDO SULFÚRICO CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DIBENZOTIOFENO.



Las gráficas 5.5, 5.7 y 5.9, muestran que al requerirse una menor concentración de dibenzotiofeno en el producto final el consumo de hidrógeno se incrementa considerablemente; por lo tanto, mientras que el dibenzotiofeno y el hidrógeno eran consumidos la producción de ácido sulfhídrico se incrementó (gráficas 5.6, 5.8 y 5.10).

De acuerdo a la bibliografía reportada [12][13], un aumento en la presión parcial del hidrógeno puede incrementar la conversión de los compuestos de azufre. La presión parcial de hidrógeno es función de la temperatura, la presión, espacio velocidad (LHSV), la relación de H<sub>2</sub>/Hc y la composición de la carga, estas variables determinan el consumo de hidrógeno en la reacción de hidrodesulfuración.

Es de notar que en el desarrollo de estas evaluaciones se observan variaciones en la presión parcial de hidrógeno (que se pueden apreciar en los valores de concentración), las cuales afectaron directamente sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y en la producción de ácido sulfhídrico.

Finalmente, para apreciar el comportamiento que siguió cada una de las concentraciones de los respectivos compuestos, estos se agruparon de tal forma que pudieran analizarse en función de las tres temperaturas de operación; estos resultados se muestran en las tablas 5.30, 5.31 y 5.32. En las gráficas 5.11, 5.12 y 5.13 se presentan solo datos representativos de las experimentaciones, ya que analizando por simple inspección los resultados provistos en las tablas antes mencionadas se observa que estos siguen una misma tendencia.

TABLA 5.30. RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DIBENZOTIOFENO EN LA EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE HDS A DIFERENTES TEMPERATURAS

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA (°C)		
	CONCENTRACIÓN (gmol/m <sup>3</sup> )		
	280	300	350
1	0.261	0.133	0.0659
2	0.261	0.127	0.0651
3	0.259	0.127	0.0641
4	0.255	0.126	0.0636
5	0.253	0.124	0.0632
6	0.251	0.123	0.0628
7	0.251	0.121	0.0624
8	0.249	0.115	0.0620
9	0.247	0.114	0.0616
10	0.245	0.111	0.0614
11	0.243	0.110	0.0608
12	0.241	0.109	0.0606
13	0.239	0.103	0.0606
14	0.239	0.100	0.0604
15	0.236	0.098	0.0600

GRÁFICA 5.11. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DBT CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

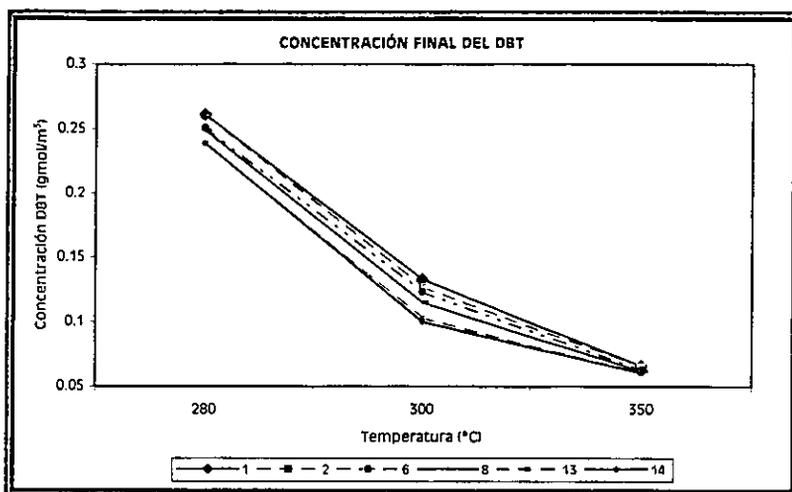


TABLA 5.31. RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE HIDRÓGENO EN LA EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE HDS A DIFERENTES TEMPERATURAS

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA (°C)		
	CONCENTRACIÓN (g/mol/m <sup>3</sup> )		
	280	300	350
1	0.296	0.204	0.107
2	0.299	0.198	0.106
3	0.297	0.200	0.104
4	0.290	0.197	0.102
5	0.287	0.196	0.101
6	0.282	0.195	0.099
7	0.280	0.194	0.098
8	0.277	0.191	0.096
9	0.272	0.190	0.094
10	0.268	0.187	0.093
11	0.265	0.186	0.088
12	0.264	0.188	0.086
13	0.263	0.182	0.088
14	0.263	0.179	0.084
15	0.263	0.177	0.079

GRÁFICA 5.12. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub> CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

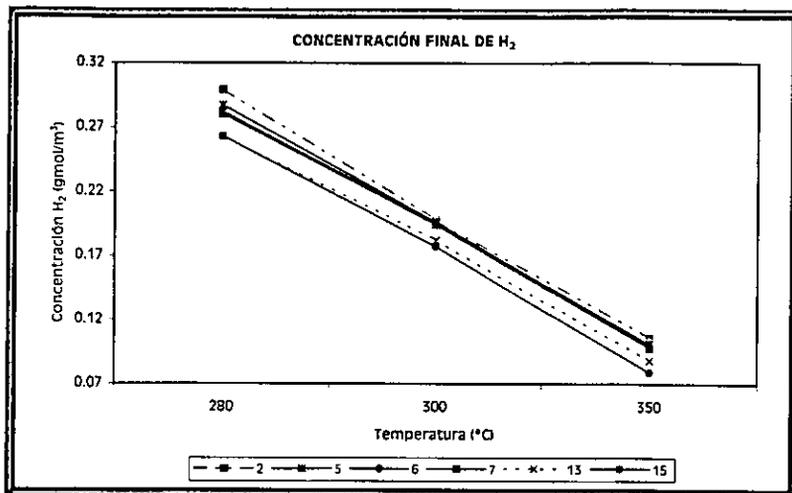
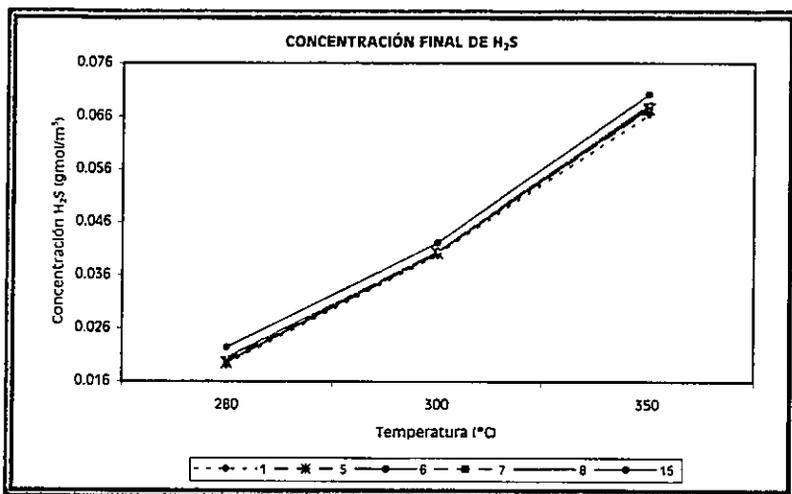


TABLA 5.32. RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE ÁCIDO SULFÚRICO EN LA EVALUACIÓN DE LA REACCIÓN DE HDS A DIFERENTES TEMPERATURAS

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA (°C)		
	CONCENTRACIÓN (gmol/m <sup>3</sup> )		
	280	300	350
1	0.0192	0.0399	0.0664
2	0.0195	0.0401	0.0665
3	0.0192	0.0402	0.0669
4	0.0194	0.0400	0.0672
5	0.0195	0.0401	0.0674
6	0.0196	0.0404	0.0676
7	0.0200	0.0402	0.0679
8	0.0205	0.0405	0.0682
9	0.0201	0.0406	0.0685
10	0.0204	0.0408	0.0683
11	0.0207	0.0409	0.0693
12	0.0211	0.0409	0.0695
13	0.0210	0.0415	0.0692
14	0.0215	0.0419	0.0697
15	0.0224	0.0421	0.0701

GRÁFICA 5.13. COMPORTAMIENTO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub>S CON RESPECTO A LA TEMPERATURA

Un aumento en la temperatura incrementa considerablemente la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y con ello la producción de ácido sulfhídrico es mayor (gráficas 5.11 y 5.13).

Como se observa en la gráfica 5.12, se requiere sustancialmente una mayor cantidad de hidrógeno para dar un producto que contenga una concentración menor de azufre que la alimentación original o bien para dar una concentración menor de azufre requerida en el producto.

### 5.8 EVALUACIÓN A DIFERENTE PRESIÓN CON ALTURA DE LECHO CATALÍTICO DEFINIDO

Posteriormente se realizaron pruebas considerando un aumento en la presión, para determinar los efectos causados en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en la nafta.

Los experimentos se realizaron a las siguientes condiciones de operación:

TABLA 5.33. CONDICIONES DE OPERACIÓN

VARIABLE	VALOR	VALOR
Temperatura (°C)	280, 300 y 350	280, 300, 320 y 350
Presión (kg/cm <sup>2</sup> )	56	65
LHSV (h <sup>-1</sup> )	2.5	2.5
H <sub>2</sub> /He (ft <sup>3</sup> <sub>STD</sub> /bl)	2500	2500
Volumen/altura del lecho catalítico (ml/cm)	25 / 7.7	25 / 7.7
Tiempo de balance (hrs)	2	2

Tanto el catalizador, el soporte y la alimentación fueron los mismos.

Los resultados obtenidos al aumentar la presión del sistema a 65 Kg/cm<sup>2</sup> se muestran en las tablas 5.34 y 5.36, los cuales fueron graficados para observar el comportamiento con respecto a una presión menor (cuyos resultados se mostraron en la tabla 5.30), y que se muestran en las gráficas 5.14 A y B.

TABLA 5.34. RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN FINAL DE DBT AL AUMENTAR LA PRESIÓN DEL SISTEMA

EXPERIMENTOS	PRESIÓN = 65 Kg/cm <sup>2</sup>			
	CONCENTRACIÓN (gmol/m <sup>3</sup> )			
	TEMPERATURA (°C)			
	280	300	320	350
1	0.199	0.0870	0.078	0.0563
2	0.195	0.0101	0.083	0.0606
3	0.212	0.0910	0.085	0.0507

TABLA 5.35. RESULTADOS DE LA CONVERSIÓN (%HDS) DEL DBT A UNA PRESIÓN DEL SISTEMA DE 56 Kg/cm<sup>2</sup>.

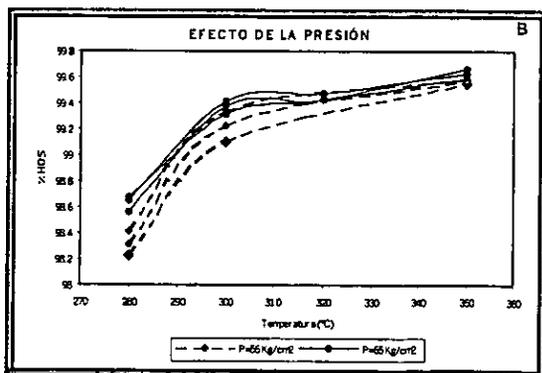
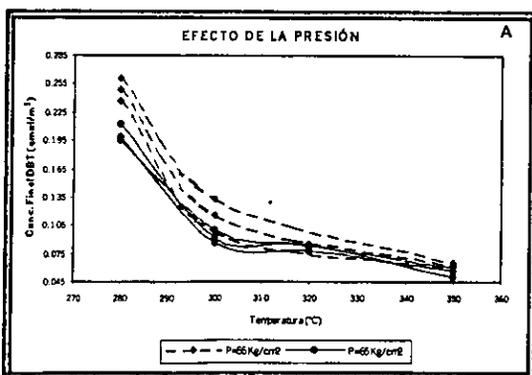
EXPERIMENTOS	PRESIÓN = 56 Kg/cm <sup>2</sup>		
	%HDS		
	TEMPERATURA (°C)		
	280*	300*	320*
1	98.23	99.10	99.55
2	98.31	99.22	99.58
3	98.41	99.34	99.59

\*NOTA: Los valores presentados en esta tabla, provienen de los datos de la tabla 5.30; los cuales presentan una misma tendencia, y por tal motivo sólo se tomaron tres valores representativos para correlacionarlos.

TABLA 5.36. RESULTADOS DE LA CONVERSIÓN (%HDS) DEL DBT A UNA PRESIÓN DEL SISTEMA DE 65 Kg/cm<sup>2</sup>.

EXPERIMENTOS	PRESIÓN = 65 Kg/cm <sup>2</sup>			
	%HDS			
	TEMPERATURA (°C)			
	280	300	320	350
1	98.65	99.41	99.47	99.62
2	98.68	99.31	99.43	99.59
3	98.56	99.38	99.42	99.66

GRÁFICA 5.14 A Y B. COMPORTAMIENTO DEL EFECTO DE LA PRESIÓN SOBRE LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DBT Y LA CONVERSIÓN (%HDS) DEL MISMO



La gráfica 5.14 A y B muestra que un incremento en la presión disminuye la concentración del dibenzotiofeno y por lo tanto la conversión del mismo es mayor. Sin embargo, se observa que a temperaturas mayores de 300°C el aumento en la conversión del dibenzotiofeno en la nafta prácticamente no es significativo.

Por lo que no es factible llevar a cabo las reacciones de hidrodesulfuración de una alimentación ligera en la microplanta a una presión tan alta (65 Kg/cm<sup>2</sup>). Ejemplo de esto es el trabajo desarrollado por Knudsen [15], al hidrodesulfurar una mezcla de GLP y ACL (75/25% vol.); encontrando una diferencia de más de 100 ppm en el producto final cuando aumento la presión de H<sub>2</sub> de 100 a 160 psig. Por otra parte, Vanrysselberghe [16], obtuvo una diferencia de aproximadamente 15% en la conversión del DBT (disuelto en una mezcla que contenía: n-decano, n-undecano, n-dodecano, n-tridecano y tetradecano), al aumentar la presión de 500 a 1000 psig.

## 5.9 MODELO CINÉTICO

Tomando como referencia la ecuación cinética planteada por Broderick and Gates para la cinética de hidrogenólisis e hidrogenación del dibenzotiofeno (DBT)[3][13][14], que se basa en el mecanismo de reacción descrito en el capítulo 2 del presente estudio, se determinaron las velocidades de reacción para cada una de las temperaturas de operación, considerando las concentraciones obtenidas de las experimentaciones y mostradas en las tablas 5.27, 5.28 y 5.29 respectivamente.

Para el cálculo de la velocidad de reacción se consideraron las siguientes ecuaciones:

$$r_{\text{HIDROGENOLISIS}} = \frac{k' K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}} + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}})^2 (1 + K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2})}$$

$$r_{\text{HIDROGENACIÓN}} = \frac{k' K_{\text{DBT}} K_{\text{H}_2} C_{\text{DBT}} C_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{DBT}} C_{\text{DBT}})}$$

En donde:

C<sub>DBT</sub>, C<sub>H<sub>2</sub></sub> y C<sub>H<sub>2</sub>S</sub>: son las concentraciones de los respectivos compuestos (Kg/mol/m<sup>3</sup>)

r: velocidad de reacción (Kg/mol / Kg<sub>CAT</sub> s)

k': constante de velocidad de reacción (Kg/mol/ Kg<sub>CAT</sub> s)

K<sub>DBT</sub>, K<sub>H<sub>2</sub></sub> y K<sub>H<sub>2</sub>S</sub>: constantes de adsorción (m<sup>3</sup>/Kg/mol)

Los parámetros de adsorción y la constante de velocidad de reacción para la hidrogenólisis se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones:

$$k' = 7.87 \times 10^5 \exp(-1.26 \times 10^8 / RT) \text{ (Kg/mol/ KgCATs)}$$

$$K_{\text{DBT}} = 1.8 \times 10^{-1} \exp(1.9 \times 10^7 / RT) \text{ (m}^3/\text{Kg/mol)}$$

$$K_{\text{H}_2} = 4.0 \times 10^3 \exp(-3.5 \times 10^7 / RT) \text{ (m}^3/\text{Kg/mol)}$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 7.0 \times 10^{-1} \exp(2.2 \times 10^7 / RT) \text{ (m}^3/\text{Kg/mol)}$$

Para la hidrogenación, los parámetros de adsorción con la constante de velocidad de reacción se calcularon a partir de las ecuaciones:

$$k' K_{\text{H}_2} = 4.22 \times 10^4 \exp(-1.16 \times 10^8 / RT) \text{ (Kg/mol/KgCATs)}$$

$$K_{\text{DBT}} = 2.0 \exp(6.0 \times 10^6 / RT) \text{ (m}^3/\text{Kg/mol)}$$

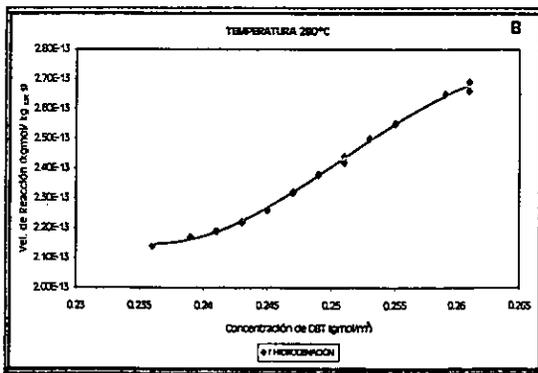
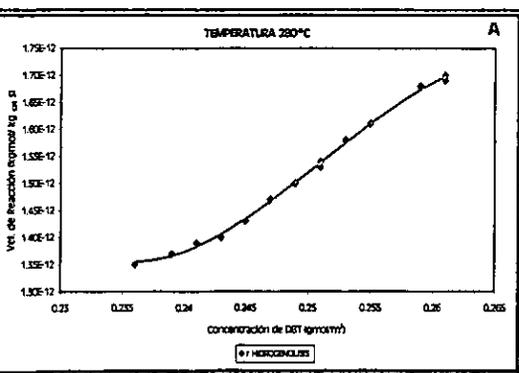
En ambas ecuaciones, la temperatura está dada en (°K) y la constante R en (Joules/Kgmol °K).

Los resultados se muestran en la tabla 5.37. Para observar el comportamiento de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de las especies se tienen las gráficas 5.15 – 5.23 A (Hidrogenólisis) y B (Hidrogenación).

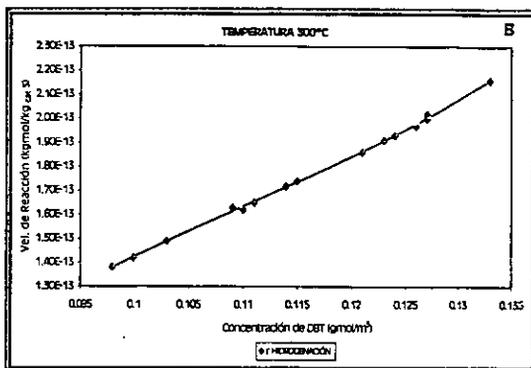
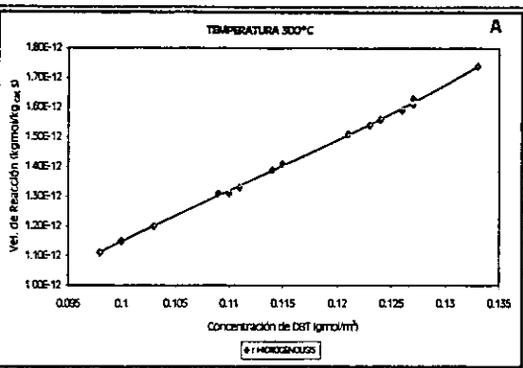
TABLA 5.37. VELOCIDAD DE REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS

EXPERIMENTOS	TEMPERATURA (°C)					
	280		300		350	
	r (HIDROGENOLISIS)	r (HIDROGENACIÓN)	r (HIDROGENOLISIS)	r (HIDROGENACIÓN)	r (HIDROGENOLISIS)	r (HIDROGENACIÓN)
1	1.69E-12	2.66E-13	1.74E-12	2.16E-13	4.95E-12	3.58E-13
2	1.70E-12	2.69E-13	1.61E-12	2.00E-13	4.85E-12	3.50E-13
3	1.68E-12	2.65E-13	1.63E-12	2.02E-13	4.68E-12	3.38E-13
4	1.61E-12	2.55E-13	1.59E-12	1.97E-13	4.56E-12	3.29E-13
5	1.58E-12	2.50E-13	1.56E-12	1.93E-13	4.48E-12	3.24E-13
6	1.54E-12	2.44E-13	1.54E-12	1.91E-13	4.37E-12	3.15E-13
7	1.53E-12	2.42E-13	1.51E-12	1.86E-13	4.29E-12	3.10E-13
8	1.50E-12	2.38E-13	1.41E-12	1.74E-13	4.18E-12	3.02E-13
9	1.47E-12	2.32E-13	1.39E-12	1.72E-13	4.07E-12	2.94E-13
10	1.43E-12	2.26E-13	1.33E-12	1.65E-13	4.01E-12	2.89E-13
11	1.40E-12	2.22E-13	1.31E-12	1.62E-13	3.76E-12	2.71E-13
12	1.39E-12	2.19E-13	1.31E-12	1.63E-13	3.66E-12	2.64E-13
13	1.37E-12	2.17E-13	1.20E-12	1.49E-13	3.74E-12	2.70E-13
14	1.37E-12	2.17E-13	1.15E-12	1.42E-13	3.56E-12	2.57E-13
15	1.35E-12	2.14E-13	1.11E-12	1.38E-13	3.33E-12	2.40E-13

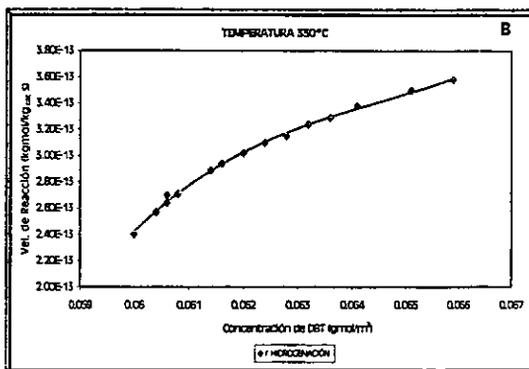
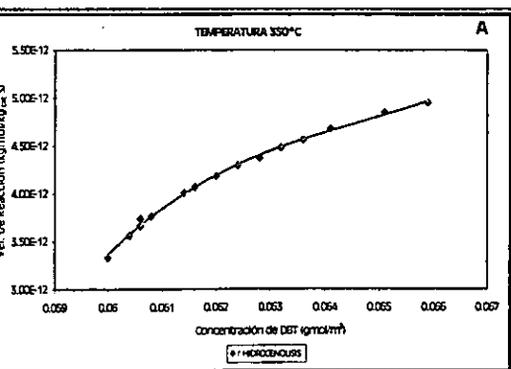
GRÁFICA 5.15 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DBT PARA UNA TEMPERATURA DE 280°C



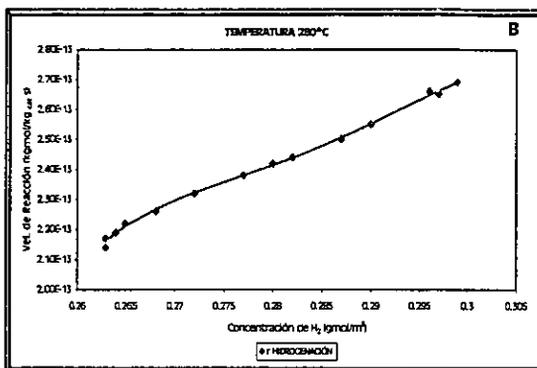
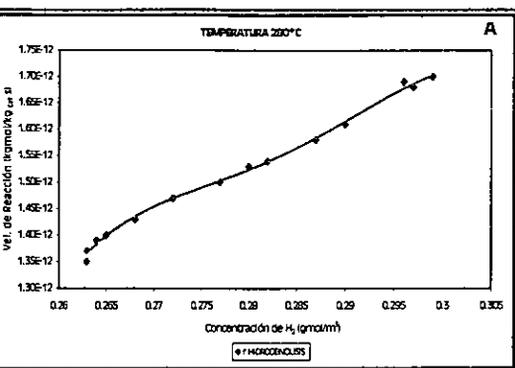
GRÁFICA 5.16 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DBT PARA UNA TEMPERATURA DE 300°C



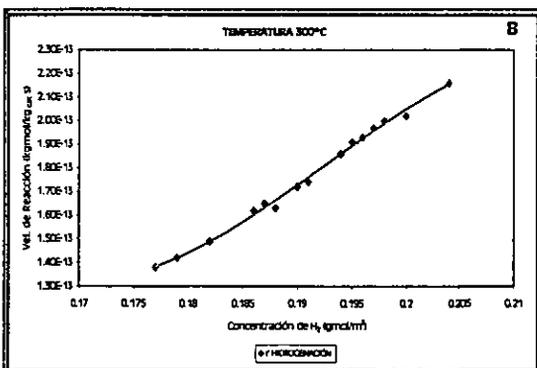
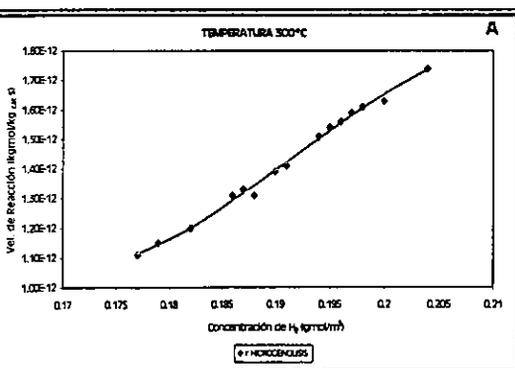
GRÁFICA 5.17 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL DBT PARA UNA TEMPERATURA DE 350°C



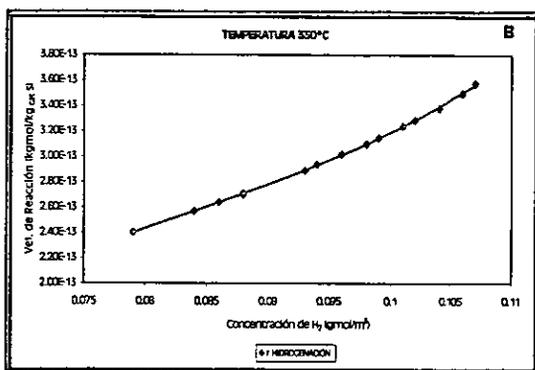
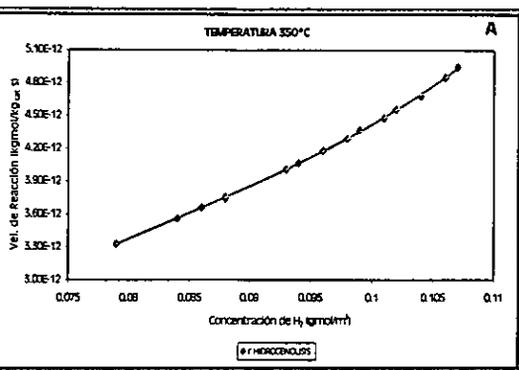
GRÁFICA 5.18 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub> PARA UNA TEMPERATURA DE 280°C



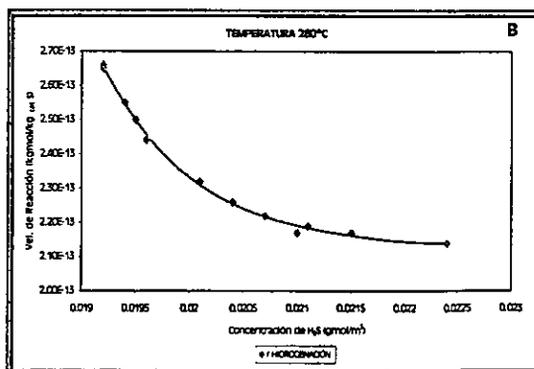
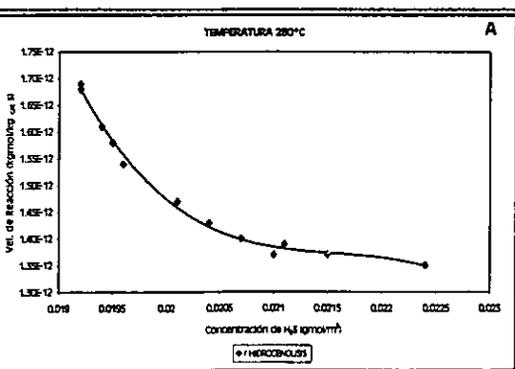
GRÁFICA 5.19 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub> PARA UNA TEMPERATURA DE 300°C



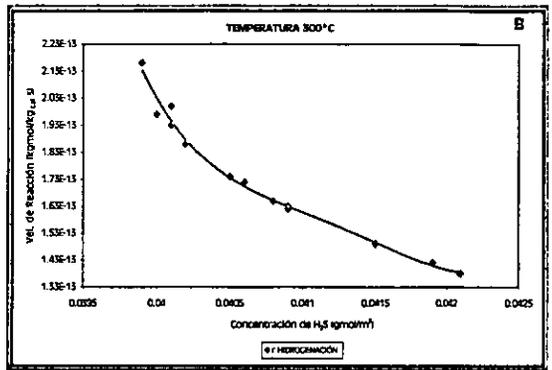
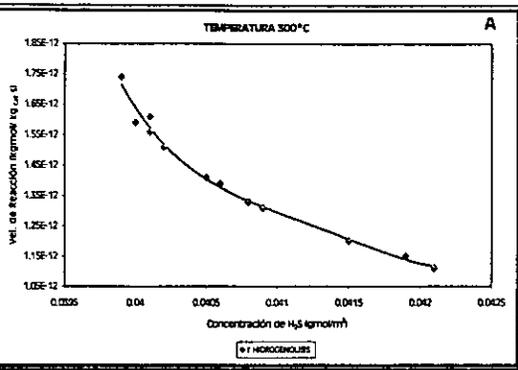
GRÁFICA 5.20 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub>, PARA UNA TEMPERATURA DE 350°C



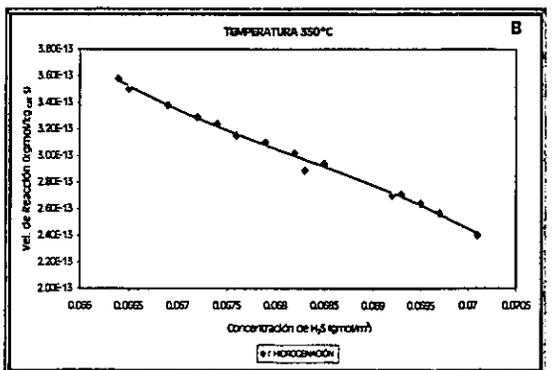
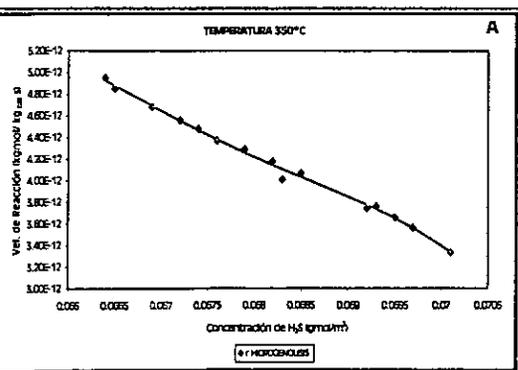
GRÁFICA 5.21 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub>S PARA UNA TEMPERATURA DE 280°C



GRÁFICA 5.22 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub>S PARA UNA TEMPERATURA DE 300°C



GRÁFICA 5.23 A Y B. COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN FINAL DEL H<sub>2</sub>S PARA UNA TEMPERATURA DE 350°C



Observando el comportamiento de las gráficas 5.15 al 5.17 A y B, a medida que la concentración final de dibenzotiofeno es mayor la velocidad de reacción tanto de hidrogenólisis como de hidrogenación se incrementan. Se puede apreciar que la ruta de hidrogenólisis tiene una mayor preferencia que la hidrogenación, lo cual está de acuerdo a las investigaciones reportadas en la literatura y como se ha establecido desde el capítulo 2 del presente estudio.

Esta tendencia de incremento de la velocidad de reacción mostradas en las gráficas antes mencionadas implican una dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración del DBT, indicando que los sitios catalíticos se aproximan a una saturación en DBT.

Solo temperaturas de 300°C se observa un comportamiento lineal de la reacción con respecto a la concentración del DBT, además se tiene una disminución en la velocidad de reacción, debida al desarrollo de otras reacciones paralelas y/o secundarias a la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en la nafta, como pueden ser el craqueo de naftenos y la hidroaromatización de algunos aromáticos.

Ambas reacciones se favorecen conforme la temperatura se incrementan. Un incremento en la temperatura de 50°C puede aumentar entre dos o tres veces más la velocidad de reacción.

Las gráficas 5.18 al 5.20 A y B, muestran que a una mayor concentración final de H<sub>2</sub> la velocidad de reacción se incrementa. A temperaturas mayores de 300°C la dependencia de la concentración final de H<sub>2</sub> con respecto a la velocidad de reacción prácticamente es lineal. Esto sugiere que a estas temperaturas la velocidad de reacción no muestra una dependencia en la saturación de los sitios catalíticos con el H<sub>2</sub>.

Finalmente, las gráficas 5.21 al 5.23 A y B, muestran un decrecimiento en las velocidades de reacción tanto de hidrogenólisis como de hidrogenación conforme la concentración final de H<sub>2</sub>S aumenta. Esto indica que el H<sub>2</sub>S tiene un efecto inhibitor en ambos mecanismos de reacción, debido a que las moléculas del H<sub>2</sub>S compiten por los sitios activos del catalizador con las moléculas del DBT, lo cual ya había sido mostrado en otros estudios y confirmado en éste.

Aunque es difícil establecer una forma comparativa entre las velocidades de reacción de hidrogenólisis e hidrogenación utilizando una misma gráfica, debido a las diferencias grandes en los valores determinados para cada una de ellas, en la gráfica 5.23 A y B, se puede apreciar de una forma más clara, que a una temperatura de 350°C y a concentraciones finales de H<sub>2</sub>S mayores de 0.066 gmol/m<sup>3</sup>; la velocidad de hidrogenólisis sufre mayor inhibición por parte del H<sub>2</sub>S.

En la mayoría de los estudios realizados sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno se ha encontrado que el H<sub>2</sub>S no inhibe la ruta de hidrogenación, nuestros resultados difieren al encontrar ese efecto inhibitor en el desarrollo de este mecanismo. Este efecto inhibitor en la ruta de hidrogenación también fue observado en las experimentaciones realizadas por Whitehurst [17].

En alimentaciones pesadas donde los compuestos refractarios de azufre están presentes en grandes concentraciones, la velocidad global de hidrodesulfuración disminuye. Este tipo de alimentaciones, en las cuales los compuestos pertenecientes a la familia del dibenzotiofeno están presentes, las velocidades de hidrogenólisis e hidrogenación pueden ser iguales y el consumo de H<sub>2</sub> es mayor que la cantidad estequiométrica requerida para remover tales compuestos.

Es de destacar que en la práctica industrial, las alimentaciones que contienen fracciones pesadas consumen más H<sub>2</sub> que aquellas en las que se encuentran fracciones ligeras.

En este caso, aunque sólo se dió seguimiento al comportamiento del dibenzotiofeno mezclado en un solvente ligero (en comparación con GLP, ACL, etc.) como es la nafta, se observó que se requirió una mayor cantidad de H<sub>2</sub> para llevar a cabo su hidrodesulfuración, lo cual se puede apreciar en las gráficas 5.5, 5.7 y 5.9. En ellas se observa, una disminución importante en la concentración final de H<sub>2</sub> a medida que la concentración de DBT disminuía.

Además, se vuelve a recalcar que el desarrollo de reacciones paralelas a la hidrodesulfuración, pueden contribuir al consumo de H<sub>2</sub> como siempre se ha observado en la práctica industrial y que en el presente trabajo no fueron estudiadas.

Las alimentaciones ligeras que se someten a condiciones de proceso de hidrodesulfuración no tan extremas, muchas reacciones de hidrogenación son insignificamente bajas en comparación con la hidrodesulfuración de compuestos ligeros de azufre y compuestos de azufre altamente reactivos.

Se reconoce que la competencia entre el compuesto de azufre (dibenzotiofeno) que sirvió para dar seguimiento a la reacción de hidrodesulfuración y los otros compuestos que se encuentran en la nafta utilizada (naftenos y aromáticos principalmente) no fue examinada en este trabajo. Sin embargo, se puede asegurar con base en los resultados mostrados en las gráficas 5.16, 5.19 y 5.22, A y B, estas reacciones influyen en el desarrollo de ambos mecanismos de reacción (hidrogenólisis e hidrogenación) al disminuir considerablemente la velocidad de reacción.

Esta disminución debida al desarrollo de reacciones tales como la hidrodearomatización y el craqueo durante el desarrollo de la hidrodesulfuración en este intervalo de operación (300°C y 56 kg/cm<sup>2</sup>).

Considerando que solamente las reacciones antes mencionadas pudieron desarrollarse debido a la alimentación empleada (nafta), éstas afectaron únicamente en la disminución de la velocidad de reacción sin llegar a afectar la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en la nafta.

Es de importancia mencionar que todavía no está bien definido el efecto que pudiera causar el tipo de solvente empleado para la realización de este tipo de experimentaciones, los pocos estudios realizados sobre el efecto del solvente, han demostrado que sólo tienen repercusión sobre la velocidad de reacción y no sobre el sistema y el mecanismo de reacción [3][13][14]. Bajo esta consideración, la mayoría de los estudios realizados sobre la hidrodesulfuración del DBT, en los que se han utilizado solventes puros (n-hexadecano, dodecano, etc.), no pueden ser directamente comparados; sin embargo, muestran aspectos importantes en el desarrollo de la hidrodesulfuración sobre los compuestos más refractarios. Es aquí donde el presente trabajo es de interés, al utilizar una alimentación real que solo contenía como compuestos de azufre al dibenzotiofeno.

Por tanto, es de vital importancia desarrollar estudios en donde los efectos relacionados al tipo de solvente empleado, al desarrollo de otras reacciones paralelas y los inhibidores de la reacción, puedan ser cuantificados, para mejorar en los principales aspectos (condiciones de operación y catalizador) al proceso de HDS.

---

# CAPÍTULO 6

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

## **CAPITULO 6**

### **6.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS**

Dado que dentro de los objetivos del presente trabajo, no se consideró el realizar un análisis de las diferentes ecuaciones cinéticas que en la literatura han sido reportadas; sin embargo, fue necesario considerar una ecuación cinética para lograr un estudio que pueda validarse y así poder dar una mejor interpretación a los resultados obtenidos experimentalmente.

Por lo tanto, de los anteriores capítulos se pueden dar las siguientes observaciones:

- ✧ El estudio de moléculas refractarias tales como el Dibenzotiofeno (DBT) son de vital importancia si se quiere cumplir con las legislaciones ambientales que son muy estrictas en cuestión a combustibles más limpios. Por tanto, el entendimiento de los mecanismos de reacción, las interacciones en las superficies catalíticas, la cinética asociada y las limitaciones termodinámicas, tendrán como consecuencia el desarrollo de catalizadores nuevos y el mejoramiento de las condiciones de operación para el proceso de Hidrodesulfuración (HDS).

En cuestión de la operación de la microplanta, se estableció lo siguiente:

- ✧ Se confirmó que en los estudios de escalamiento, la utilización de lechos catalíticos diluidos (inertes más pequeños que el catalizador), en donde también el tamaño del catalizador es pequeño y la longitud del lecho catalítico es grande, se notó una ausencia de los efectos de pared y de retromezclado. Cabe destacar, que mientras se incrementaba la altura del lecho catalítico estos efectos eran prácticamente descartados.
- ✧ Se realizaron pruebas para observar los efectos que tendrían el sentido de alimentación al reactor, estableciéndose el sentido ascendente por presentar una ligera ventaja en la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno en la nafta.
- ✧ Se observó un incremento en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en la nafta conforme se incrementaba la altura del lecho catalítico; sin embargo, cuando la altura del lecho catalítico es mayor a 25 ml (7.7 cm) la diferencia en el grado de hidrodesulfuración no es significativa; por lo que no es conveniente la realización de experimentos en la microplanta a alturas de lecho catalítico mayores que ésta. De tal forma que ésta altura es la adecuada para la evaluación de prototipos catalíticos.
- ✧ Se observó que la temperatura es una de las principales variables para el proceso de hidrodesulfuración (HDS), notándose que un incremento en esta variable incrementaba considerablemente la hidrodesulfuración (HDS) del Dibenzotiofeno (DBT) en la Nafta. A este respecto debe enfatizarse que en el presente estudio la mayor temperatura fue de 350°C, esto debido al tipo de alimentación empleada (Nafta); de tal manera que, en estudios posteriores se debe considerar que esta variable se puede incrementar o disminuir dependiendo del tipo de carga que se emplee.

---

# CONCLUSIONS

- ☆ Otra variable de gran importancia en el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) es la presión, notándose un incremento en la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno en la Nafta cuando la presión se incrementó de 56 Kg/cm<sup>2</sup> a 65 Kg/cm<sup>2</sup>; sin embargo, cuando la temperatura es mayor a 300°C, el efecto de la presión en la Hidrodesulfuración no era significativo. De tal manera que, para alimentaciones ligeras no es factible realizarlas a presiones altas en la microplanta, pero se deben considerar que estos efectos pueden ser notorios si se pretende realizar experimentaciones con alimentaciones más pesadas.
- ☆ Se comprobó que la Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno ocurre a través de dos caminos de reacción: la Hidrogenólisis y la Hidrogenación, en donde la ruta de hidrogenólisis tiende a ser la principal ruta de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.
- ☆ Se analizó cualitativamente en el Capítulo 2 del presente trabajo, las ecuaciones cinéticas más representativas que se han hecho sobre estudios de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en diferentes sistemas de reacción, estableciéndose que la ecuación propuesta por Broderick and Gates, es la que mejor se ajusta a los mecanismos de reacción y por tanto la que mejor puede adaptarse a los resultados obtenidos en nuestro sistema de reacción.
- ☆ Se determinó que a mayores concentraciones finales de dibenzotiofeno (que implican un menor grado de hidrodesulfuración), las velocidades de reacción tanto de hidrogenólisis como de hidrogenación se incrementan. Indicando que los sitios catalíticos se aproximan a una saturación en dibenzotiofeno y por tanto, existe una dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración de dibenzotiofeno.
- ☆ Se demostró que a mayores concentraciones finales de hidrógeno (menor grado de hidrodesulfuración) las velocidades tanto de hidrogenólisis como de hidrogenación se incrementan.
- ☆ Se determinó que el ácido sulfhídrico tiene un efecto inhibitor en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en la nafta, al competir por los sitios activos del catalizador. Esto marca una diferencia con la mayoría de los estudios reportados en la literatura especializada, principalmente en la inhibición producida por el ácido sulfhídrico en la ruta de hidrogenación; sin embargo, Whitehurst también encontró el mismo efecto en sus experimentaciones.
- ☆ Se comprobó que a temperaturas mayores de 300°C, las velocidades de reacción tanto de hidrogenólisis como de hidrogenación sufren una decrecimiento, el cual es debido al desarrollo de reacciones paralelas (principalmente de hidrodearomatización y craqueo) a la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en la nafta.

## **CONCLUSIONES**

La importancia del presente trabajo radica en la utilización de una alimentación real (nafta + DBT), en comparación con la mayoría de los estudios reportados en la literatura especializada en los que se utilizó un solvente puro. Por tanto, se concluye que esta diferencia marca una mayor representatividad en cuanto al desarrollo de la hidrosulfuración de los compuestos refractarios entre los que se encuentra al dibenzotiofeno.

De acuerdo a los resultados de las experimentaciones se puede concluir que la unidad microplanta HDS-1 presenta un comportamiento repetitivo para realizar estudios de evaluación, comportamiento y discriminación de nuevas formulaciones o prototipos experimentales.

Se concluye que los resultados obtenidos de la hidrosulfuración del azufre en las cargas sirvieron para evaluar el comportamiento catalítico de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a nivel microplanta.

Hemos visto, que con el sistema de reacción que se ha planteado en este trabajo, se presenta la posibilidad de efectuar evaluaciones catalíticas con catalizadores comerciales y prototipos experimentales, empleando un intervalo de condiciones de operación semejante al utilizado en plantas industriales; así como, la posibilidad de emplear cargas reales de refinería y sintéticas, obteniéndose resultados altamente satisfactorios.

---

REINFORCES

---

## **RECOMENDACIONES**

El presente trabajo se enfocó principalmente al estudio de la hidrosulfuración del azufre empleando cargas reales y sintéticas, en una unidad microplanta HDS-1. Sin embargo, siendo este trabajo el fundamento para la realización de otros estudios que profundicen aún más en cuanto al estudio del proceso de hidrosulfuración, se recomienda realizar lo siguiente:

- ✧ Estudios de la actividad catalítica con catalizadores comerciales del tipo CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando el espacio velocidad (LHSV).
- ✧ Evaluación de la actividad catalítica de prototipos experimentales y comerciales para estudiar la hidrosulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodearomatización (HDA) empleando cargas reales y sintéticas.
- ✧ Evaluaciones de la actividad catalítica con catalizadores comerciales y prototipos experimentales, considerando otras moléculas refractarias, como por ejemplo el 4,6- Dimetildibenzotiofeno.

Estos estudios ofrecerán aspectos que todavía no han sido cuantificados (efecto del solvente, desarrollo de reacciones paralelas, inhibidores de la reacción, etc.) y que son necesarios para el mejoramiento del proceso de hidrosulfuración.



## BIBLIOGRAFÍA

### CAPÍTULO 1

1. HERNÁNDEZ TERÁN Ma. EUGENIA, "Estudio de Soportes Modificados con Zeolita y Alúmina Beta Para el Hidrotratamiento de Destilados Intermedios con Alto Contenido de Compuestos Aromáticos", Tesis Licenciatura, Instituto Tecnológico de Oaxaca, 1998.
2. <http://www.imiq.org/leon99/memorias/stjt08.htm#2>.
3. <http://www.iie.org.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>.
4. RAMÍREZ ORTÍZ JOSÉ ANTONIO, "Evaluación Tecnológica para el Tratamiento de Crudos Pesados y su Integración con los Procesos de Gasificación", Tesis Licenciatura, UNAM, 1994.
5. <http://www.shell.com.ar/petroleo/refin1.htm>.
6. EDWARD FURIMSKY, "Selection of Catalysts and Reactors for Hydroprocessing", Applied Catalysis A: General, 171 (1998) 177-206.
7. MARROQUÍN SÁNCHEZ GUSTAVO, "Reducción de Aromáticos en Combustible Diesel Mediante Hidrotratamiento Catalítico", Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, 1999.
8. <http://www.franquiciapemex.com/productos/cuatrdies.html>.
9. [http://www.unam.mx/serv\\_hem/nacional/1997/feb97/03feb97/03ec263.html](http://www.unam.mx/serv_hem/nacional/1997/feb97/03feb97/03ec263.html).
10. <http://www.epa.gov/otaq/diesel.htm>
11. <http://www.che.com/ce-9811/html/11sn4.htm>.
12. INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, "Proyecto TCM-2: Programa de tratamiento de Crudo Maya", México D.F., Noviembre de 1999.
13. GONZÁLEZ CRUZ MARTHA EUGENIA, "Desarrollo y Caracterización de Catalizadores de Hidrotratamiento Soportados sobre Alúmina Recubierta con Titania", Tesis de Maestría, UNAM, Fac. de Química, México, 1996.
14. NABOR SERRANO MARCIAL, "Asignación de Recursos de Ingeniería Básica en la Explotación de Hidrocarburos", Tesis de Licenciatura, Universidad de Puebla, 1999.
15. <http://web.energia.gob.mx/publicaciones/benergia4.html>.
16. <http://www.pirvingertz.com/ogj07299.html>.
17. <http://www.npradc.org>.
18. KIM G. KNUDSEN, BARRY H. COOPER, et. al., "Catalyst and Process Technologies for Ultra Low Sulfur Diesel", Applied Catalysis A: General, 189 (1999) 205-215.
19. F. VAN LOOIL, P. VAN DER LAAN, et.al., "Key Parameters in Deep Hydrodesulfurization of Diesel Fuel", Applied Catalysis A: General, 170 (1998) 1-12.
20. DAVID N. NAKAMURA, "U.S.Refiners' low-sulfur Proposal", Hydrocarbon Processing, vol.77 #4, April 1998.

21. INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, "Manual de Hidrodesulfuración", México, 1997.
22. R. ROSAL, F.V. DIEZ, H. SATRE, "Catalizadores de Hidrotratamiento", Dpto. Ingeniería Química, Universidad de Oviedo, Mayo, 1993.
23. J. GRIMBLOT, "Genesis, Architecture and Nature of Sites of Co(Ni)-MoS Supported Hydroprocessing Catalyst", *Catalysis Today*, 41 (1998) 111-128.
24. VÁSQUEZ L. ELOY, "Hidrodesulfuración: Informe de Trabajo", IMP, 1980.
25. YASOU MIKI and YOSHIKAZU SUGIMOTO, "Hydrodenitrogenation of Isoquinoline", *Applied Catalysis A: General*, 180 (1999) 133-140.
26. SENZI LI, JAE SUNG LEE, et. al., "Catalytic Hydrodenitrogenation of Indole over Molybdenum Nitride and Carbide with Different Structures", *Applied Catalysis A: General*, 184 (1999) 1-9.
27. B. DHANDAPANI, T. St. CLAIR, et. al., "Simultaneous Hydrodesulfurization, Hydrodeoxygenation and Hydrogenation with Molybdenum Carbide", *Applied Catalysis A: General*, 168 (1998) 219-228.
28. JEAN-PAUL JASSENS, A. DICK VAN LANGEVELD, et. al., "Characterization of Alumina and Silica Supported Vanadium Sulphide Catalyst and Their Performance in Hydrotreating Reactions", *Applied Catalysis A: General*, 179 (1999) 229-239.
29. E. OLGUIN OROZCO, M. VRINAT, "Kinetics of Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Over MoS<sub>2</sub> Supported Catalyst: Modelization of the H<sub>2</sub>S Partial Pressure Effect", *Applied Catalysis A: General*, 170 (1998) 195-206.
30. HANS SCHÜLZ, WALTER BÖHRINGER, et. al., "Gas Oil Deep Hydrodesulfurization: Refractory Compounds and Retarded Kinetics", *Catalysis Today*, 49 (1999) 87-97.

## **CAPÍTULO 2**

1. HANS SCHÜLZ, WALTER BÖHRINGER, et.al., "Gas Oil Deep Hydrodesulfurization: Refractory Compounds and Retarded Kinetics", *Catalysis Today*, 49 (1999) 87-97.
2. F. VAN LOOIJ, P. VAN DER LAAN, et.al., "Key Parameters in Deep Hydrodesulfurization of Diesel Fuel", *Applied Catalysis A: General*, 170 (1998) 1-12.
3. VÁSQUEZ L. ELOY, "Hidrodesulfuración: Informe de Trabajo", IMP, 1980.
4. <http://www.epa.gov/otaq/regsfuels/diesel/ria/ria-iv.pdf>.
5. KIM G. KNUDSEN, et.al., "Catalyst and Process Technologies for Ultra Low Sulfur Diesel", *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 205-215.
6. EMMANUEL LECRENAY, KINYA SAKANISHI, et.al., "Hydrodesulfurization Activity of CoMo and NiMo Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> for Some Model Compounds and Gas Oils", *Applied Catalysis B: Environmental*, 18 (1998) 325-330.
7. D.D. WHITEHURST, H. FARAG, et.al., "Assessment of Limitations and Potentials for Improvement in Deep Desulfurization Through Detailed Kinetic Analysis of Mechanistic Pathways", *Catalysis Today*, 45 (1998) 299-305.

8. C. POPHAL, F. KAMEDA, et.al., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Derivates over  $TiO_2-Al_2O_3$  Supported Sulfided Molybdenum Catalyst", *Catalysis Today*, 39 (1997) 21-32.
9. L. VRADMAN, et.al., "Deep Desulfurization of Diesel Fuels: Kinetic Modeling of Model Compounds in Trickle-Bed", *Catalysis Today*, 48 (1999) 41-48.
10. TOSHIAKI KABE, KAZUO AKAMATSU, et.al., "Deep Hydrodesulfurization of Light Gas Oil. 1.Kinetics and Mechanisms of Dibenzothiophene Hydrodesulfurization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.36 (1997) pp.5146-5152.
11. RAHEEL SHAFI and GRAHAM J. HUTCHINGS, "Hydrodesulfurization of Hindered Dibenzothiophenes: An Overview", *Catalysis Today*, vol.59 (2000) pp. 423-442.
12. CHUNSHAN SONG, KONDAM M. REDDY, "Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Supported CoMo Catalyst for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene in Distillate Fuels", *Applied Catalysis A: General*, 176 (1999) 1-10.
13. E. OLGUIN OROZCO, M. VRINAT, "Kinetics of Dibenzothiophene Hydrodesulfurization over  $MoS_2$  Supported Catalysts: Modelization of the  $H_2S$  Partial Pressure Effect", *Applied Catalysis A: General*, 170 (1998) 195-206.
14. HAMDY FARAG, D.D. WHITEHURST, et.al., "Improving Kinetic Analysis of Sequential and Parallel Reactions of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophenes by Establishing Reasonable Boundaries for Reaction Rate Constants", *Catalysis Today*, 50 (1999) 49-56.
15. P. MICHAUD, et.al., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene: Effect of an Acid Component on the Activity of a Sulfided NiMo on Alumina Catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 343-353.
16. J. LEGLISE, J.N.M. VAN GESTEL, et.al., "Kinetics of Sulfur Model Molecules Competing with  $H_2S$  as a Tool for Evaluating the HDS Activities of Commercial CoMo/ $Al_2O_3$  Catalyst", *Catalysis Today*, 45 (1998) 347-352.
17. VALÉRIE VANRYSSELBERGHE and GILBERT F. FROMENT, "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/ $Al_2O_3$  Catalyst: Reaction Network and Kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.35 (1996) pp. 3311-3318.
18. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, No 9, (1991) pp. 2027-2032.
19. EMMANUEL LECRENAY, et.al., "Catalytic Hydrodesulfurization of Gas Oil and Model Sulfur Compounds over Comercial and Laboratory-made CoMo and NiMo Catalysts: Activity and Reaction Scheme", *Catalysis Today*, 39 (1997) 13-20.
20. GONZÁLEZ CRUZ MARTHA EUGENIA, "Desarrollo y Caracterización de Catalizadores de Hidrotratamiento Soportados Sobre Alúmina Recubierta por Titania", Tesis de Maestría, UNAM, Fac. de Química, México, 1996.
21. INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, "Manual de Hidrodesulfuración", México 1997.
22. VALÉRIE VANRYSSELBERGHE and GILBERT F. FROMENT, "Kinetic Modeling of Hydrodesulfurization of Oil Fractions: Light Cycle Oil", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.37 (1998) pp. 4231-4240.
23. TORU TAKATSUKA, et. al., " Deep Hydrodesulfurization Process for Diesel Oil", *Catalysis Today*, 39 (1997) 69-75.

24. PEDRO VEGA MERINO, "Simulación de un Reactor Para la Hidrodesulfuración del Diesel", Tesis de Maestría, ESQUIE, IPN, México, 1998.
25. CARLOS MARTÍN CORTES ROMERO, "Cinética de Hidrodesulfuración de los Dimeltildibenzotiofenos Presentes en Diesel", Tesis de Maestría, UAM, México, 1999.
26. MARÍA JOSÉ CASTELLANOS ARROYO, "Estudio de la Cinética de las Reacciones de Hidrodesulfuración del Diesel, Análisis de Modelos Termodinámicos, Simulación y Optimización del Proceso", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, 1999.

### **CAPÍTULO 3**

1. EDWARD FURIMSKY, "Selection of Catalysts and Reactors for Hydroprocessing", Applied Catalysis A: General, vol.171 (1998) pp.177-206.
2. RIVERA CABRERA SUSANA, "Preparación y Caracterización de Alúminas Modificadas con Silica Como Soportes Para Catalizadores de Hidroconversión de Residuales del Petróleo", Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, México, D.F., 1999.
3. VÁSQUEZ L. ELOY, "Hidrodesulfuración: Informe de Trabajo", IMP, 1980.
4. ORTIZ CARBALLO VIRGINIA, "Caracterización por Infrarrojo de Catalizadores de Hidrotratamiento Utilizando (NO) Como Molécula Sonda", Tesis de Licenciatura, Universidad Veracruzana, Fac. de Ciencias Químicas; Poza Rica, Ver., 1995.
5. RUIZ NAVA JOSÉ, "Alúmina Modificadas Para Hidroprocesamiento", Tesis de Licenciatura, UNAM, Fac. de Química, México, D.F., 2000.
6. MARTÍNEZ ORTIZ MARÍA DE JESÚS, "Síntesis de Arcillas Pilareadas Para la Hidrodesulfuración", Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM, México D.F., 2000.
7. BERNARD DELMON, "Nuevos Desafíos Técnicos y Recientes Avances en la Catálisis de Hidrotratamiento", Elsevier, Amsterdam, pp.1-25, 1990.
8. R. ROSAL, F.V. DIEZ, et.al., "Catalizadores de Hidrotratamiento: Estructura y Propiedades (1)", Dpto. ingeniería Química, Universidad de Oviedo, España, 1993.
9. GONZÁLEZ CRUZ MARTHA EUGENIA, "Desarrollo y Caracterización de Catalizadores de Hidrotratamiento Soportados Sobre Alúmina Recubierta por Titania", Tesis de Maestría, UNAM, Fac. de Química, México D.F., 1996.
10. GUTIÉRREZ ALEJANDRE AÍDA, "Caracterización de Catalizadores de W Soportados sobre Óxidos Mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$ ", Tesis de Maestría, UNAM, Fac. de Química, México D.F., 1995.
11. HERNÁNDEZ TERÁN MARÍA EUGENIA, "Estudio de Soportes Modificados con Zeolita y Alúmina Eta para el Hidrotratamiento de Destilados Intermedios con Alto Contenido de Compuestos Aromáticos", Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Oaxaca; Oaxaca, Oax. 1998.