



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN EL
PROCESO DE HDS DEL GLP.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N:
MARIA GUADALUPE MENDOZA ROJAS
LETICIA ZACAPA SERRANO

ASESOR: Dr. JOSÉ LUÍS GARCÍA GUTIÉRREZ

MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE DE 2008



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/026/08

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: MENDOZA ROJAS MARÍA GUADALUPE
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:

PRESIDENTE	M. en I. Pablo Eduardo Valero Tejeda
VOCAL	Dr. José Luis García Gutiérrez
SECRETARIO	I. Q. Luz Elena Flores Bustamante
SUPLENTE	I. Q. Everardo Antonio Feria Hernández
SUPLENTE	Quím. Federico Jesús Jiménez Cruz

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

México D. F., a 5 de Agosto de 2008

JEFA DE LA CARRERA

I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA
INGENIERIA QUIMICA
SECRETARIA TECNICA



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/027/08

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: ZACAPA SERRANO LETICIA
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:

PRESIDENTE	M. en I. Pablo Eduardo Valero Tejeda
VOCAL	Dr. José Luis García Gutiérrez
SECRETARIO	I. Q. Luz Elena Flores Bustamante
SUPLENTE	I. Q. Everardo Antonio Feria Hernández
SUPLENTE	Quím. Federico Jesús Jiménez Cruz

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México D. F., a 5 de Agosto de 2008

JEFA DE LA CARRERA


I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE



ÍNDICE

Resumen.....	9
Introducción.....	10
Objetivo.....	11

CAPITULO 1 MARCO TEORICO

1.1. Petróleo.....	14
1.1.1. Refinación del petróleo.....	16
1.2. Diesel.....	21
1.2.1. Evolución del diesel en México.....	22
1.3. Hidrodesulfuración.....	25
1.4. Hidrodesnitrogenación.....	28
1.5. Catálisis.....	31
1.5.1. Clasificación de la Catálisis.....	33
1.5.2. Catalizador.....	33
1.5.3. Soportes.....	34
1.5.4. Pasos de una reacción catalítica.....	37
1.5.5. Factores que afectan las reacciones catalíticas.....	38
1.6. Adsorción.....	39
1.6.1. Adsorción física.....	39
1.6.2. Adsorción química.....	40
1.7. Tipos de reactores.....	41

CAPITULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL REPORTADO DE PLANTA PILOTO

2.1. Obtención de las cargas de Gasóleo Ligero Primario.....	44
2.2. Descripción del catalizador.....	44
2.3. Procedimiento de las evaluaciones de Hidrodesulfuración.....	45

CAPITULO 3 DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

3.1. Obtención del modelo del efecto de los compuestos nitrogenados en la Hidrodesulfuración.....	50
---	----

CAPITULO 4 ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

4.1. Propiedades de la carga de Gasóleo Ligero Primario original (sin pretratar con adsorbentes).....	54
4.2. Composición de las cargas de Gasóleo Ligero Primario después del pretratamiento.....	55
Conclusiones.....	65
Anexo.....	67
Bibliografías.....	71

Nomenclatura

HDS	Hidrodeshulfuración
GLP	Gasóleo Ligero Primario
API	Grados API
% peso	Por ciento peso
HDT	Hidrotratamiento
HDN	Hidrodeshnitrogenación
FCC	Fraccionador catalítico
HCR	Hidrocracking
MHCR	Mild hidrocracking
cSt	Centi Stoke
ppmp	Partes por millón en peso
% vol	Por ciento volumen
ACL	Aceite Cíclico Ligero
FIA	Determinación del contenido de aromáticos mediante adsorción con fluorescencia
CoMo	Cobalto-molibdeno
γ -Al ₂ O ₃	Gamma alúmina
LHSV	Velocidad de volumen en unidad de tiempo
H ₂ /HC	Relación Hidrógeno/Hidrocarburo
Å	Amstroms
GLP-A	Carga de Gasóleo ligero primario sin pretratar
GLP-B	Carga de Gasóleo ligero primario pretratada
GLP-C	Carga de Gasóleo ligero primario pretratada
GLP-D	Carga de Gasóleo ligero primario pretratada
GLP-E	Carga de Gasóleo ligero primario pretratada
e.g.	Ejemplo

AGRADECIMIENTO

A nuestro asesor el Dr. José Luis García Gutiérrez por todo el apoyo, el tiempo, consejos y sus conocimientos aportados a este proyecto.

DEDICATORIAS

A MIS PADRES

De manera especial a las personas que han estado a mi lado, por haber guiado mi camino, por su apoyo incondicional y su comprensión.
Quienes me dieron lo más valioso de mi vida y a las que tanto amo.

MIS HERMANAS

Por su compañía, su apoyo y sobre todo su cariño.

A LETICIA

Gracias por tu compañerismo y sobre todo tu amistad.

DEDICATORIAS

A MIS PADRES

Gracias por creer en mí, por todo su esfuerzo, mi eterno agradecimiento por haber hecho posible finalizar mis objetivos.

A MIS HERMANOS

A ustedes por compartir mis tristezas, alegrías, por haberme brindado todo su apoyo.

A MI HERMANA

A ti por tu cariño y tu comprensión.

A MI AMIGA MA. GUADALUPE

Por tu amistad, cariño y apoyo desinteresado.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se estudió el efecto que tienen los compuestos nitrogenados sobre el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) del Gasóleo Ligero Primario (GLP). Para lo cual se aplicó un modelo cinético en el que se usaron los datos experimentales reportados de cinco muestras de GLP que fueron pretratadas antes del proceso de HDS con uno o dos adsorbentes inorgánicos. Las muestras de GLP que se sometieron a un pretratamiento dieron como resultados valores entre un rango de 357 ppmp (muestra sin pretratar) a 20 ppmp (muestra ya pretratada), de un total de nitrógeno.

El estudio de HDS fue realizado en una planta piloto bajo las condiciones a nivel industrial con un LHSV de 2.5 h^{-1} a temperaturas de 623, 633 y 643 K con un catalizador comercial $\text{CoMoP}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a una presión de $56 \text{ Kg}/\text{cm}^2$.

Con los resultados experimentales indicados anteriormente se evaluó un modelo cinético de tipo flujo tapón (reactor tubular) que representó adecuadamente el efecto del contenido de nitrógeno sobre la eficiencia del proceso de HDS.

A partir de los datos generados se observó que a menor concentración de compuestos nitrogenados mayor es la constante de velocidad de HDS observada, es decir, una mayor eficiencia en el proceso de HDS. De esta forma, se puede obtener un diesel con una disminución de concentración de azufre menor de 50 ppmp.

El modelo cinético fue validado y se comprobó que cumplió con las expectativas esperadas ya que reprodujo adecuadamente los resultados experimentales. Asimismo se calcularon valores para las constantes de adsorción y constante de velocidad verdadera.

Introducción

Actualmente, el cuidado del medio ambiente es un tema de interés mundial, lo cual ha originado regulaciones ambientales cada vez más estrictas, especialmente, en los procesos de la industria química. La industria de la refinación del petróleo no es la excepción, ya que se requiere de la eliminación casi total del contenido de azufre en los diversos combustibles como el GLP, generando así un reto a corto y mediano plazo. Se ha impulsado el desarrollo de nuevos proyectos para la disminución del contenido de azufre en el diesel por medio de la eliminación de los compuestos nitrogenados en el Gasóleo Ligerio Primario.

En este contexto, por varias décadas, el proceso de hidrodesulfuración (HDS) ha sido usado para la eliminación del azufre presente en los compuestos organoazufrados contenidos en los diversos cortes de destilados del petróleo (e.g., nafta y gasóleo) que dan origen a la gasolina y diesel. No obstante el gran desarrollo tecnológico que se ha dado en torno al proceso de HDS, aún presenta baja eficiencia cuando se emplea en el tratamiento de destilados provenientes de crudos pesados, los cuales a su vez contienen compuestos organoazufrados más complejos en comparación con aquellos contenidos en crudos ligeros. Se ha observado que este decremento en la eficiencia del proceso de HDS cuando se aplica en cargas provenientes de crudo pesado se debe, entre otros aspectos, a la inhibición de los sitios activos del catalizador donde se lleva a cabo el proceso de HDS por parte de los compuestos nitrogenados presentes en las mismas.

Así, una gran parte de la investigación enfocada al proceso de HDS corresponde a la mejora del desempeño de la actividad catalítica, esto básicamente mediante el desarrollo de nuevas metodologías de preparación y/o formulaciones metálicas del catalizador, la incorporación de aditivos al catalizador, el uso de nuevos soportes catalíticos, evaluación de nuevas condiciones de operación, y el pretratamiento de los destilados sometidos al proceso.

El objetivo principal de este estudio es aplicar un modelo cinético que permita visualizar el comportamiento de los compuestos nitrogenados en el proceso de HDS para el GLP.

Con los datos reportados experimentalmente se comprobará el efecto de los compuestos nitrogenados en el proceso de HDS para la remoción de azufre de GLP a partir de un modelo cinético.

De esta forma, se comprobó por medio de un modelo cinético que la concentración de nitrógeno influye en la remoción de azufre en el proceso de HDS ya que el contenido de azufre actualmente es de 500 ppmp y de acuerdo al modelo se podría reducir a menos de 50 ppmp

Objetivos

Objetivo general

Se aplicará un modelo cinético que permita visualizar el comportamiento de los compuestos nitrogenados en el proceso de HDS para el GLP.

Objetivos particulares:

- 1.- Obtener un GLP con una cantidad mínima de compuestos nitrogenados y azufrados.
- 2.-Conocer las condiciones optimas para tener una buena eficiencia en el proceso de HDS.
- 3.-Comprobar que el modelo cinético es eficiente para analizar el comportamiento del proceso de HDS en función de los compuestos nitrogenados.
- 4.-Establecer la posibilidad de obtener diesel con ultra bajo contenido de azufre mediante el proceso de HDS a nivel industrial, a partir del pretratamiento de GLP para eliminar los compuestos nitrogenados.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Petróleo

El petróleo es la fuente de energía más importante en la actualidad; además es materia prima en numerosos procesos de la industria química. El origen del petróleo es similar al del carbón, en ambos casos, se hallan en las rocas sedimentarias, el petróleo procede de la descomposición de materia orgánica, es un compuesto químico que en términos generales está formado por una mezcla de hidrocarburos. La palabra petróleo proviene del latín de los vocablos *petro = piedra* y *oleum = aceite*, es decir, significa *aceite de piedra*; el petróleo es un líquido de color oscuro, aspecto aceitoso, olor fuerte, formado por una mezcla de hidrocarburos.

Cada yacimiento de petróleo está constituido por una mezcla de miles de hidrocarburos diferentes, formados por la asociación de átomos de carbono e hidrógeno, a esta mezcla se agregan cantidades variables de sustancias que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica los crudos de acuerdo a su densidad API (Parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo), que establece una diferencia de la calidad del petróleo, ver Tabla 1. La cual constituye la medida de la densidad de los productos líquidos del petróleo, derivado de la densidad relativa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad API} = \left(\frac{141.5}{\text{densidad relativa} \left(\frac{g}{cm^3} \right)} \right) - 131.5$$

La densidad relativa de la fórmula corresponde al cociente de la densidad del líquido y la densidad del agua, medidas ambas a una temperatura de 60 grados Fahrenheit.

La densidad API se expresa en grados; la densidad relativa 1.0 es equivalente a 10 grados API. Esta unidad corresponde al antiguo grado Baumé, aún utilizado para caracterizar la concentración en ácido de soluciones acuosas. Los coeficientes 141.5 y 131.5 de la fórmula del grado API han sido

introducidos para compensar el error de calibrado de los primeros aerómetros utilizados, que estaban graduados en escala Baumé.

Crudo	Densidad g/cm³ (60°F)	Densidad grados API
Superligero	<0.83	>39
Ligero	0.83-0.87	31.1-39
Mediano	0.87-0.92	22.3-31.1
Pesado	0.92-1.0	10.0-22.3
Extrapesado	>1.0	10.0

Tabla 1. Clasificación del crudo de acuerdo a su densidad.

Los crudos consisten predominantemente de hidrocarburos que contienen una gran cantidad de heteroátomos, los cuales son distribuidos por el rango de ebullición de las distintas fracciones del petróleo. El contenido de azufre varía dependiendo del origen, por ejemplo en el caso del norte de África e Indonesia se observa un contenido de 1 % peso, mientras que en Arabia Saudita y Venezuela se observa un incremento de 2.5 % peso.

El nitrógeno contenido en el petróleo crudo va de 0.1 a 1 % peso, generalmente se presenta como compuestos de nitrógeno básico que contienen núcleos de piridina y núcleos de pirrol. Por su parte, el oxígeno contenido en el petróleo crudo es usualmente bajo (0.1% peso), el cual se presenta como ácido carboxílico y fenoles, estos predominan en fracciones del petróleo con punto de ebullición bajo y medio.

Los compuestos de hidrocarburos por sus características estructurales y pesos moleculares se clasifican en parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos, nombres genéricos de una enorme variedad de compuestos químicos que se integran en soluciones líquidas, asociadas a un gas al que se conoce como gas natural que esta constituido por hidrocarburos mas sencillos y ligeros como el metano (CH₄), etano (C₂H₄), propano (C₃H₈) y butano (C₄H₁₀).

Se generan además compuestos complejos y pesados, denominados alfatenos que son insolubles en el resto de los componentes y se integran formando una suspensión coloidal estable al rodearse de moléculas de tamaño ligeramente inferior debido a fuertes interacciones entre ellas.

1.1.1 Refinación de petróleo

La refinación del petróleo implica una serie de procesos que nos permiten separar y producir combustibles como: gasolina, turbosina, kerosina, diesel, etc., ver Tabla 2. En el proceso de la refinación del petróleo es común que se tengan grandes cantidades de subproductos, por lo que el rendimiento que se obtiene en la producción de los combustibles va a depender del tipo de crudo que se procese.

En México se producen principalmente cuatro tipos de crudo, cada uno de estos crudos presentan distintas propiedades, en cuanto a la producción del crudo Olmeca (39.3°API) y Marino (38°API) se obtienen los mayores rendimientos de fracciones ligeras; los rendimientos en la producción de ligeros que se obtienen del crudo Istmo (33.6°API) es menor comparado con la producción de ligeros que se obtiene de los crudo Olmeca y Marino, del crudo Istmo se obtiene una buena producción de intermedios y mayor cantidad de residuales; del crudo Maya (22°API) se obtienen menores rendimientos de destilados intermedios y una mayor cantidad de residuales, ver Tabla 3.

En general, la concentración de parafinas disminuye en las fracciones que tienen alto punto de ebullición. En las fracciones de bajo punto de ebullición como por ejemplo nafta, el azufre se presenta en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros, o tiofenos; en la fracciones como el gasóleo ligero, kerosina y destilados intermedios, el azufre se presenta en forma de tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, las cuales son estructuras dominantes, en la Figura 1 se muestran los compuestos aromáticos así como los heteroátomos presentes en las fracciones del petróleo [1].

Actualmente en las refinerías de nuestro país se procesan mezclas de crudo Istmo y Maya; así mismo se dispone del crudo Olmeca, el cual por sus características particulares, presenta la mejor cotización y normalmente se exporta. Las refinerías de México han introducido de manera gradual una mezcla de crudos comerciales, eliminando en la actualidad los crudos ligeros, debido a la disminución de sus reservas y a la aparición de yacimientos de crudo de tipo pesado. Las proporciones del crudo Istmo y Maya utilizadas varían en cada una de las refinerías. Las propiedades de estos crudos se muestran en la Tabla 3.

	NAFTA	KEROSINA	GASÓLEO LIGERO	RESIDUO ATMOSFERICO	GASOLEO LIGERO DE VACIO	RESIDUO DE VACIO
Punto de ebullición °C	40-180	180-230	230-260	343+	343-500/550	500+
% peso de las fracciones contenidas en un crudo	20	10	20	50	30	20
Composición orgánica de las fracciones del crudo (%peso)	50% de alcanos	20% de alcanos	10% de alcanos	30% de alcanos y asfáltenos	40 % de alcanos y naftenos	15 % de asfaltenos
	40% de naftenos	60 % de naftenos	60 % de naftenos	65 % de aromáticos	60 % de aromáticos	
	10 % de aromáticos	20 % de aromáticos	30 % de aromáticos	5 % de asfáltenos		
S % peso	0.01-0.05	01-0.3	0.5-1.5	2.5-5	1.5-3	3-6
N % peso	0.001	0.01	0.01-0.05	0.2-0.5	0.05-0.3	0.3-0.6
V % peso				20-1000		50-1500
Ni % peso				5-200		10-400
H/C	2.0-2.2	1.2-1.9	1.8-1.9	1.6	1.7	1.4
Objetivo principal de HDT	Mejorar el olor		Mejorar el índice de cetano	Reducción de azufre en aceite combustible pesado	Pretratamiento mediante FCC(HDN,HDS, reducción de aromáticos polinucleares)	Pretratamiento por procesos de conversión (HDS, HDN, HDM)
	(HDS)	Reducción de aromáticos	Reducción de aromáticos	Reducción de asfalteno	Conversión (HCR, MHCR)	
	Pretratamiento (HDS, HDN)	Reducción de azufre	Reducción de azufre en Diesel	Reducción de metales		
	Proteger el catalizador de reformación					

Tabla 2. Propiedades de diversas fracciones del petróleo.

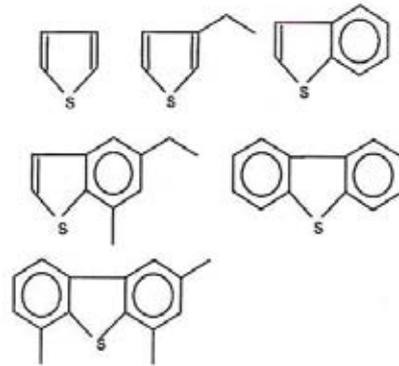
CARACTERISTICA	OLMECA	ISTMO	MAYA	30% MAYA 70% ISTMO	40% MAYA 60% ISTMO
Peso específico, a 20/40 °C	0.8259	0.8593	0.9197	0.85	0.864
Azufre total % peso	1.1	1.3	3.2-3.7	2.4	2.6
Viscosidad cinemática, Centi Stoke (cSt) a 20 °C	4.1	7.4	205	94.5	
Vanadio, ppmp	5	46.7	250	120	85
Níquel, ppmp	1.8	7.7	24.4	21	32
Asfaltenos, % peso	1.0	0.2	12.0	6.8	4
Carbón % peso	1.5	4.0	12.0	6.4	5.6
Rendimiento de destilados % vol., °C					
Gasolina (65-175)	28.0	25.6	15.6	22.6	
Kerosina (260-360)	18.5	16.0	11.6	14.7	
Diesel (260-360)	16.8	15.0	14.6	14.9	
Gasóleo (360-540)	25.7	23.5	19.7	22.3	
Residuo (540)	10.0	19.5	38.5	25.2	
Grados API	39.2	32.8	21.9		31.4

Tabla 3. Características de los crudos.

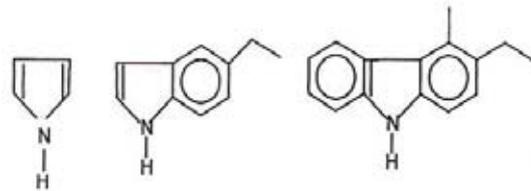
Compuestos de azufre:
Tiol(mercaptanos), sulfuros y disulfuros

R-SH R-S-R' R-S-S-R'

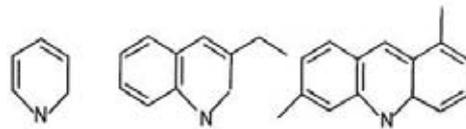
Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos



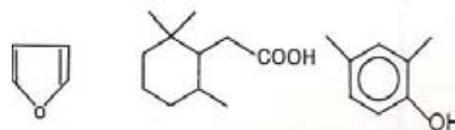
Compuestos de nitrógeno: Pirrol, indol y carbazol



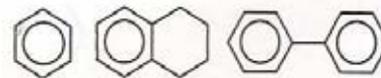
Piridina, quinoleína y acridina



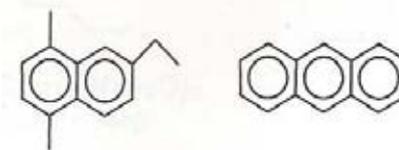
Compuestos de oxígeno: Furano, ácidos carboxílicos y fenoles



Aromáticos: Benceno, tetralina, y bifenilo



Naftalenos y antracenos



Fenantrenos y pirenos

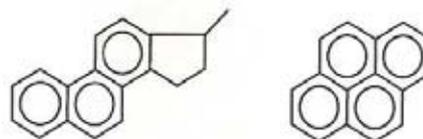


Figura 1. Heteroátomos y compuestos aromáticos presentes en las distintas fracciones del petróleo.

El crudo Olmeca presenta el menor contenido de azufre (1.1 % peso) y menor contenido de metales (1.8 ppmp de níquel 5 ppmp de vanadio) por lo tanto es el que se comercializa a mayor costo a nivel internacional.

La mezcla de crudos Istmo-Maya que se procesa en México esta en una proporción de 70/30 % vol., en promedio, variando el contenido de azufre de 1.8 a 2.5 % peso, en base a las características específicas de esta mezcla, la fracción residual con la cual se prepara el combustóleo es la que contiene del 60 al 75 % del total de azufre que trae consigo el crudo, distribuyéndose la cantidad restante de azufre en los diversos productos que se obtienen y en la producción de la misma de este compuesto en plantas recuperadoras de azufre.

1.2 Diesel

Las exigencias cada vez mayores de las normas ambientales a nivel internacional, han sido un motor de desarrollo para nuevas tecnologías. La industria de la refinación del petróleo no es la excepción, por lo que actualmente se trabaja en la disminución del contenido de azufre en el diesel. El diesel se obtiene generalmente a partir del proceso catalítico de hidrodesulfuración de GLP y Aceite Cíclico Ligeró (ACL), proceso que tiene como objetivo principal la eliminación de azufre y nitrógeno en estas corrientes. El aceite cíclico ligeró es una fracción que se obtiene como subproducto en plantas de desintegración catalítica (FCC); algunas de sus propiedades principales son: alto contenido de aromáticos < 40% vol. (FIA), las olefinas varían entre 3% peso y 8 % peso , la densidad varía entre 0.94 y 0.97 kg/l a 15 ° C, el intervalo de destilación varía entre 220 y 375 °C , su viscosidad a 3.8 °C varía entre 37-40 cSt; su grado API es del orden de 19 a 20, sus propiedades dependen del tipo de carga, de las condiciones de operación y del tipo de catalizador empleado en las unidades de FCC. Debido a la gran cantidad de aromáticos el ACL tiene una deficiencia de hidrógeno, una densidad muy alta y un bajo punto de anilina.

Se ha observado que los compuestos nitrogenados presentes en el GLP o ACL pueden inhibir parcialmente los sitios activos de los catalizadores. El efecto neto de esta inhibición en el catalizador es una menor actividad de desulfuración. El Diesel está compuesto básicamente de moléculas de C₁₂ a C₂₅ o más, en forma de aromáticos que contienen azufre y nitrógeno, naftenos, iso-parafinas y n-parafinas, olefinas y combinaciones moleculares de ellas. Los componentes del diesel generalmente tienen un punto de ebullición de 220 °C a 300°C.

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel y depende del contenido de parafina o de su estructura molecular [2], ver Figura 2. El índice de cetano es la medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del Diesel y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión de este energético en el motor, de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía aprovechable.

1.2.1 Evolución del diesel en México

En México antes de 1986 se tenían dos tipos de Diesel comercial, a saber: a) el Diesel 2-D, que contenía 1% peso de azufre e índice de cetano de 40, y b) el No. 1 que contenía 2% peso de azufre y un índice de cetano de 40; pero debido a que han surgido a nivel mundial nuevas normas de carácter ambiental; en 1986 fue sustituido en diesel 2-D por el diesel No.1, y se comercializó uno nuevo, el especial ZMVM, el cual contenía 0.5% peso de azufre. En 1986 es sustituido el diesel nacional por el especial para reducir las emisiones de SO_x .

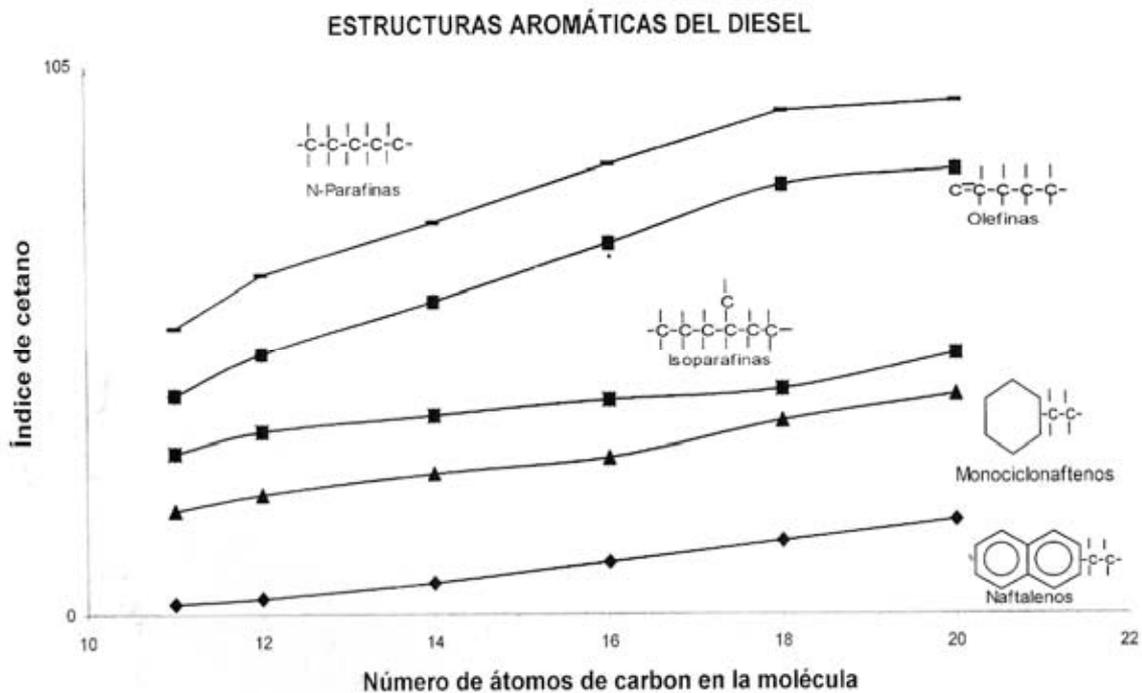


Figura 2. Relación entre el índice de cetano y número de átomos de carbono en el diesel.

Recientemente, debido a la situación de la calidad del aire en las principales ciudades de México se requirió de más atención y medidas de control ambiental, dado que más de 27 millones de habitantes están expuestos a concentraciones de ozono y que frecuentemente exceden las normas de calidad del aire, establecidas por la Secretaría de Salud. Lo que originó que el 30 de enero de 2006 la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales

(SEMARNAT) en conjunto con las Secretarías de Energía y Economía, publicaron la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que establece nuevas especificaciones para los combustibles que se venden en México, en términos de contenido de azufre y también de olefinas y benceno, entre otros. De esta forma se estableció un calendario de reducción gradual de azufre en gasolinas y diesel con la meta de alcanzar un máximo de 15 ppmp en el 2008 para el diesel. En la Tabla 4 se presentan las especificaciones más comunes del diesel mexicano, mientras en la Tabla 5 presentan las correspondientes para el mismo en diversos países.

Nombre del Producto			PEMEX DIESEL	DIESEL ⁽¹⁾
Propiedad	Unidad	Método de Prueba		
Peso específico a 20°C	-----	Densidad, densidad relativa (gravedad específica o gravedad de petróleo crudo y productos líquidos de petróleo por el método hidrométrico). (ASTM D 1298-99e2)	informar	informar
Temperaturas de destilación: Temp. inicial de ebullición: el 10 % destila a el 50 % destila a el 90 % destila a Temp. final de ebullición	°C	Destilación de productos de petróleo. (ASTM 086-05)	informar 275 máximo informar 345 máximo informar	– informar – 350 máximo –
Temperatura de inflamación	°C	Temperatura de inflamabilidad: Prueba Pensky-Martens de copa cerrada (ASTM 093-02 ^a)	45 mínimo	60 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	Punto de fluidez de productos (ASTM 097 -05a)	Marzo a octubre: 0°C máximo; Noviembre a febrero: -5°C máximo	
Temperatura de nublamiento	°C	Punto de enturbamiento de combustibles de petróleo (ASTM D 2500-05)	informar(2)	informar
Número de cetano	-----	Número de cetano del diesel (ASTM 0613-05)	48 mínimo	40 mínimo
Índice de cetano		Cálculo del índice de cetano de combustibles destilados (ASTM 0976-04be1)	48 mínimo	40 mínimo
Azufre total	ppmp	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros. (ASTM D 5453-05)	500 máximo Zona Fronteriza Norte(5) Enero 2007: 15 máximo ZMVM, ZMG, ZMM Enero 2009: 15 máximo Resto del País Septiembre 2009: 15 máximo	5000 máximo
Residuos de carbón (en 10% del residuo)	% peso	Residuos de carbón Ramsbottom de productos de petróleo. (ASTM 0524-04)	0.25 máximo	0.25 máximo
Agua y sedimento	% vol	Agua y sedimento en combustibles de destilación media por centrifugado	0.05 máximo	0.05 máximo

		(ASTM D 2709-06 (2001)e1)		
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (cálculo de viscosidad dinámica) (ASTM 0445-04e2)	1.9 a 4.1	1.9 a 4.1
Contenido de aromáticos	% vol	Tipos de hidrocarburos en productos líquidos de petróleo por absorción de indicador fluorescente. (ASTM D 1319-03)	30 máximo	-----
Lubricidad(3)	micrones	HFRR Test (ISO 12156)	520 máximo	

(1) Producto para motores a diesel para servicio agrícola y marino. No debe utilizarse en motores a diesel para uso automotriz.

(2) La temperatura máxima debe ser menor o igual que la temperatura ambiente mínima esperada.

(3) El valor de 520 máximo es aplicable sólo para diesel de importación. Para el diesel de producción nacional la especificación de lubricidad entrará en vigor considerando el mismo calendario establecido para la especificación de azufre.

(4) Las especificaciones aplican a centros de producción

(5) Zona Fronteriza Norte: Se refiere a la Zona Noreste y Pacífico y a la Terminal de Almacenamiento y Distribución de Ciudad Madero.

Tabla 4. Especificaciones del diesel ⁽⁴⁾.

Especificaciones	Pemex Diesel*	EUA	España	Canadá	Alemania
Azufre %peso máximo	0.021	0.03	0.035	0.027	0.03
Número de Cetano min.	53	46	51	44	50.6
Viscosidad Cinemática a 40°C cSt	3.0	2.5	2.0-4.5	2.0	2.58
Densidad g/cm ³			0.820-0.845		0.820-0.860
Aromáticos	22	37	---	---	--

*Mayo 2001

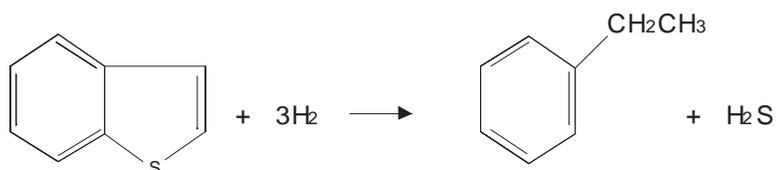
Tabla 5. Especificación del diesel en otros países.

1.3 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es un proceso de refinación que utiliza un catalizador selectivo (productos químicos granulados utilizados para acelerar una reacción), en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, alta temperatura y catalizadores para eliminar los compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, cloruros y compuestos metálicos, así como para saturar las olefinas presentes en el GLP o ACL.

En este proceso se efectúan reacciones para eliminar compuestos que contienen azufre, de las diferentes fracciones del petróleo a condiciones adecuadas (presión y temperatura), en el proceso de hidrodesulfuración los compuestos de azufre se convierten a ácido sulfhídrico e hidrocarburos saturados. La principal característica es el rompimiento del enlace C-S seguido por la saturación de los enlaces olefínicos y la formación de ácido sulfhídrico. Entre los compuestos que se encuentran en el ACL se tienen benzotiofeno, dibenzotiofeno, etc. A continuación en la Figura 3 se describen algunas de las reacciones que se llevan a cabo en la hidrodesulfuración. [3].

a) Benzotiofeno



b) dibenzotiofeno

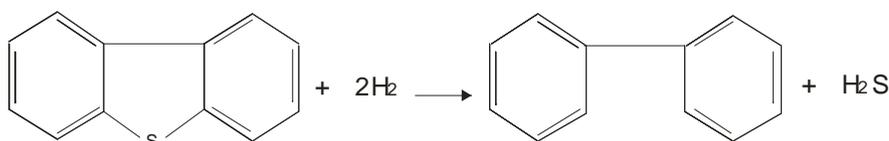


Figura 3. Reacciones en la hidrodesulfuración.

La reacción de HDS incluye dos vías: hidrogenación e hidrogenólisis.

- La etapa de hidrogenación es la saturación de un doble enlace. El primer paso es la adsorción del hidrógeno en la superficie, seguido por la interacción entre el catalizador y el alqueno por medio de los orbitales libres del metal que se ocupan, a su vez, por los orbitales π del alqueno [4].

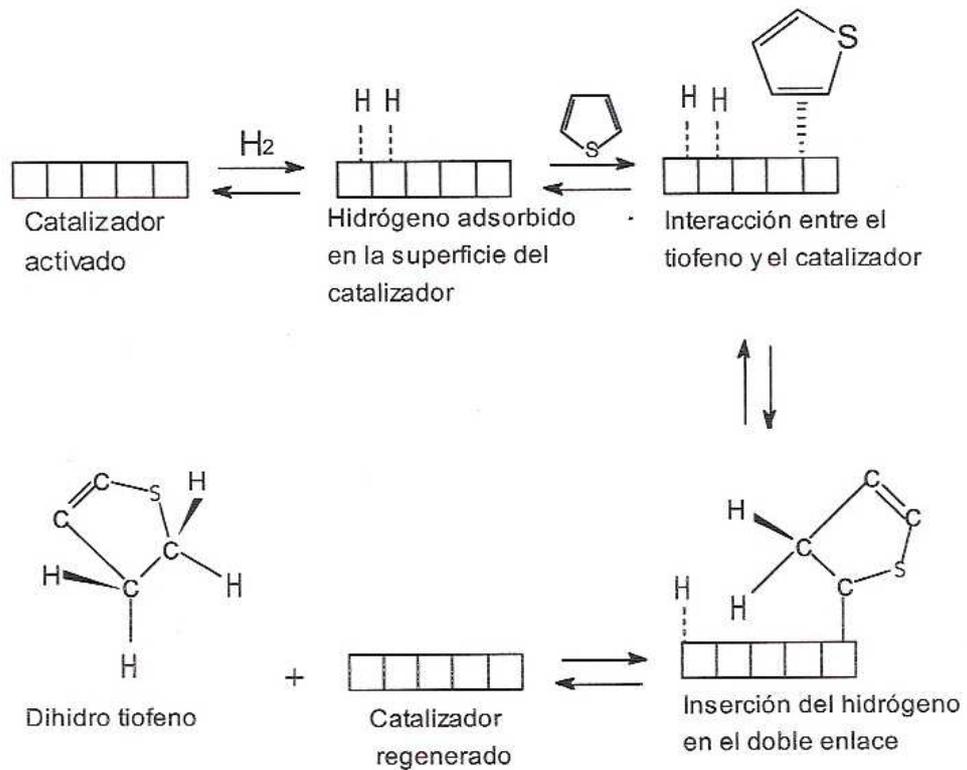


Figura 4. Mecanismo simplificado de hidrogenación.

- La hidrogenólisis se lleva a cabo sobre el enlace C-S que requiere hidrogeno para permitir la eliminación del átomo de azufre [5].

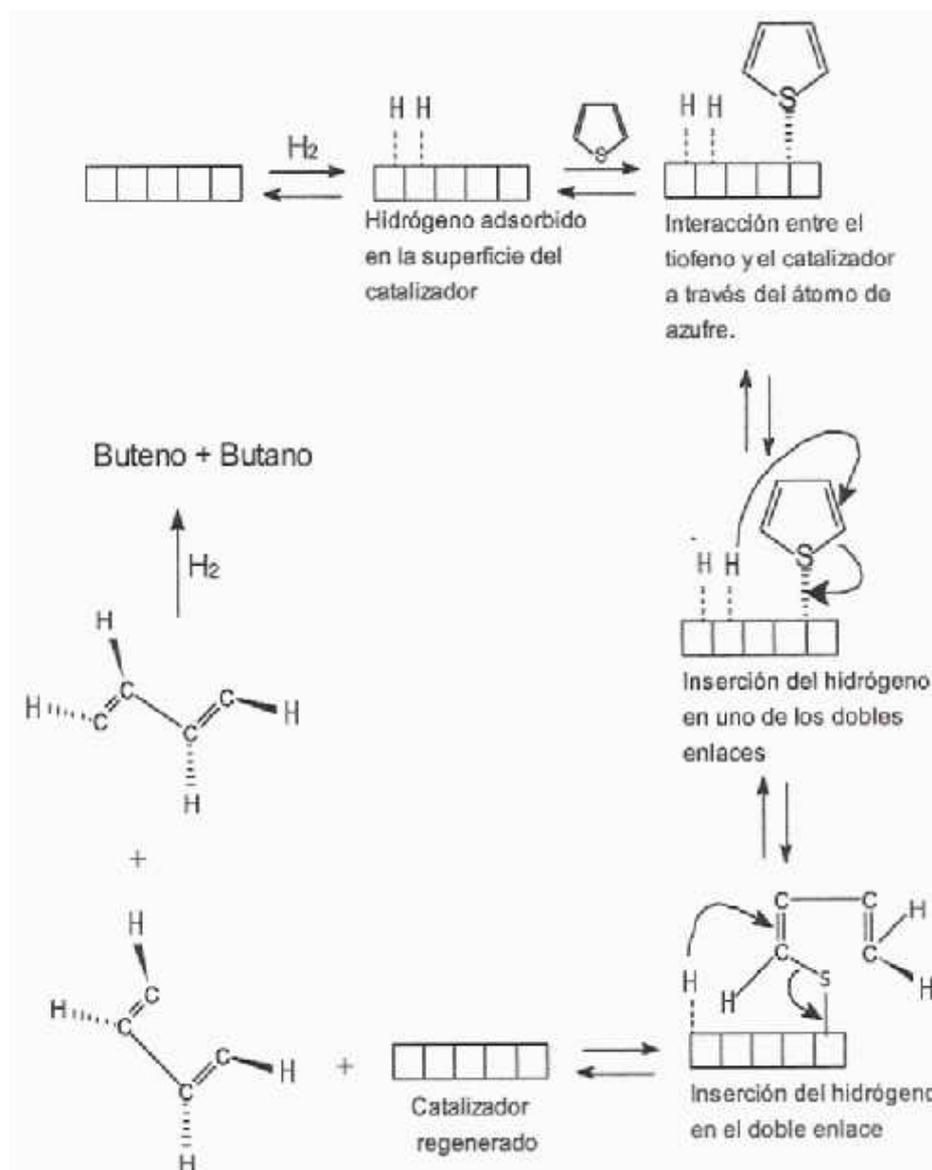


Figura 5. Mecanismo simplificado de la hidrogenólisis

Los compuestos nitrogenados básicos son los inhibidores más fuertes de la HDS y, por lo tanto, los más investigados. La ventaja de los estudios sobre los inhibidores con carácter básico es que, de alguna forma, nos ayuda a plantear, con cierta certeza, el comportamiento de otras moléculas nitrogenadas heterocíclicas distintas en naturaleza (no básica). Estas moléculas con sólo una hidrogenación parcial del heteroanillo dan origen a moléculas con carácter básico.

1.4 Hidrodesnitrogenación

El nitrógeno presente en las fracciones más pesadas del petróleo se encuentra formando principalmente compuestos heterocíclicos aromáticos [6]. También se encuentra en compuestos nitrogenados no heterocíclicos tales como: aminas y nitrilos alifáticos en cantidades considerablemente pequeñas, que son más fáciles de desnitrogenar que los compuestos heterocíclicos [7].

Las moléculas heterocíclicas nitrogenadas pueden clasificarse como básicas y no básicas. Por ejemplo el indol y el carbazol tienen un par de electrones libres en el átomo de nitrógeno los cuales se encuentran deslocalizados en un anillo aromático, y no están disponibles para una donación a un ácido Lewis como se muestra en la Figura 6.

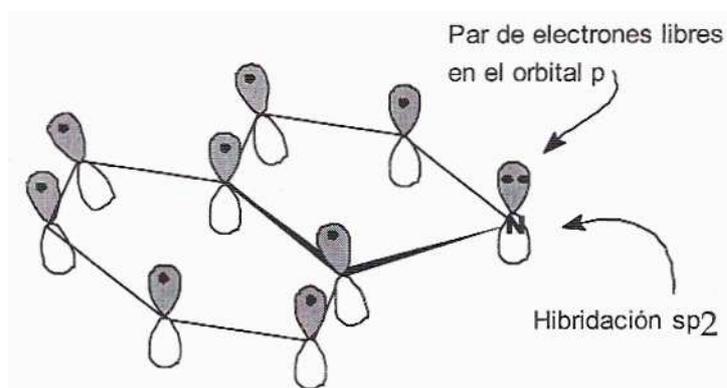


Figura 6. Molécula heterocíclica con 10 electrones π

La eliminación del nitrógeno es comúnmente necesaria para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsiguientes. Las moléculas nitrogenadas especialmente aquellas que son básicas, pueden ser generadoras de coque en el craqueo catalítico y, además, son fuertes envenenadores de la funcionalidad ácida del catalizador y de otros tipos de catalizadores [8].

Termodinámica.

La termodinámica de reacción puede ayudar a distinguir la diferencia entre la reacción de HDN y HDS. La hidrogenación del anillo es necesaria para reducir la energía relativa de los enlaces C=N y esto permite que el rompimiento del enlace C-N sea más fácil, lo que no es necesario en la HDS. Las energías del doble enlace carbono – nitrógeno y de un enlace son 147 y 73 kcal /mol, respectivamente, debido a estas energías, la reacción en la que se lleva a cabo el rompimiento del enlace C-N requiere de una energía de activación alta, lo que hace viable la previa saturación del heteroanillo.

Existen algunas investigaciones como las de Gutberlet y Bertolacini [9] que se enfocan al potencial de inhibición de los compuestos nitrogenados como una función de los impedimentos estéricos alrededor del átomo de nitrógeno, así como la concentración de estas especies. En los experimentos realizados por los autores, una adición de 2,5 dimetilpirrol después de que el catalizador alcanzó el estado estacionario de operación (al cabo de 7 días), provocó un decaimiento del 16% de actividad. Después de lo anterior y para demostrar que la estructura de las moléculas nitrogenadas influye sobre la HDS del DBT, los autores agregaron tres moléculas distintas en diferentes corridas, una por una. Se encontró que mientras la 4-etilpiridina presentaba un efecto de inhibición muy fuerte, la 2,6dimetilpiridina y la 2,4,6 -trimetilpiridina no presentaban efecto alguno sobre la HDS. ver Figura 7.

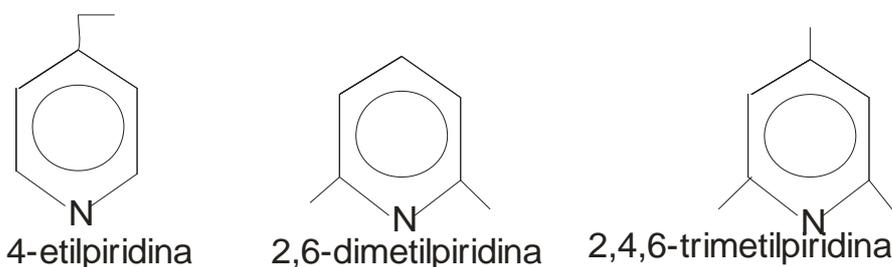
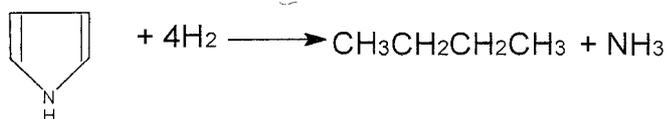


Figura 7. Estructura de algunas moléculas nitrogenadas.

En una serie de compuestos nitrogenados heterocíclicos con sustituyentes alquil adyacentes al átomo de nitrógeno, los efectos estéricos muestran una nula inhibición de la HDS. Esta evidencia, según los autores, sustenta la idea de que la adsorción se lleva acabo a través del átomo de nitrógeno y de que los sitios catalíticos afectados tienen propiedades de un ácido de Lewis.

Entre los compuestos en los que se efectúan reacciones químicas de hidrogenación se pueden mencionar al pirrol, piridina, quinoleína, acridino, índol, carbazol, etc. A continuación se describen algunas reacciones [3].

a) Pirrol



b) Piridina

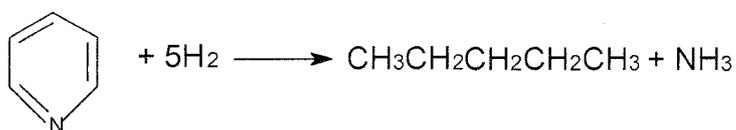


Figura 8. Reacciones de hidrogenación.

1.5 Catálisis

El término catálisis fue empleado por Berzelius en 1836 para describir el efecto en un sistema reactivo de la presencia de una sustancia capaz de modificar la rapidez de la reacción sin que dicha sustancia aparezca en la ecuación estequiométrica. La palabra catálisis viene de dos palabras griegas; el prefijo *Kata* que significa disminución y el verbo *lysis* cuyo significado es romper. Berzelius probablemente utilizó el vocablo catálisis para denotar la ruptura de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas.

Para que una reacción se lleve a cabo es necesario suministrar una cantidad de energía a las moléculas del reactivo Figura 9. La energía de activación E se ha considerado como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción. Según la teoría cinética de los gases el factor $e^{-E/RT}$ muestra la fracción de las colisiones entre moléculas que juntas tienen la energía mínima E . La velocidad de la reacción depende de esta última energía, a través de la constante de velocidad (k), la cual se relaciona con la forma de representarla a través de la llamada ley de Arrhenius [10,11], a partir de la cual se observa que la dependencia de la velocidad con respecto a la barrera energética (E_a) es inversamente exponencial:

$$k=A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Donde

k =Constante de velocidad

A = Factor preexponencial

E_a = Energía de activación

R =Constante de los gases ideales

T = Temperatura en grados Kelvin

El estudio cinético establece la relación cuantitativa entre las concentraciones de los reactivos y la velocidad de la reacción. Por lo general este estudio permite determinar el orden cinético de la reacción con respecto a cada reactivo.

Adicionalmente a lo ya citado, se puede decir que un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, a favor o en contra, pero se mantiene en el proceso sin sufrir cambios, por lo regular altera la velocidad de una reacción promoviendo un camino molecular diferente (“mecanismo”) para la reacción. En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador esta en reducir la barrera de energía potencial que los reactantes deben superar para formar productos y en consecuencia reduce el tiempo en que esto se lleva a cabo. Si el catalizador incrementa la velocidad de la reacción a la nueva trayectoria le corresponde por lo tanto una energía de activación menor. Esto se ilustrara en la Figura 9.

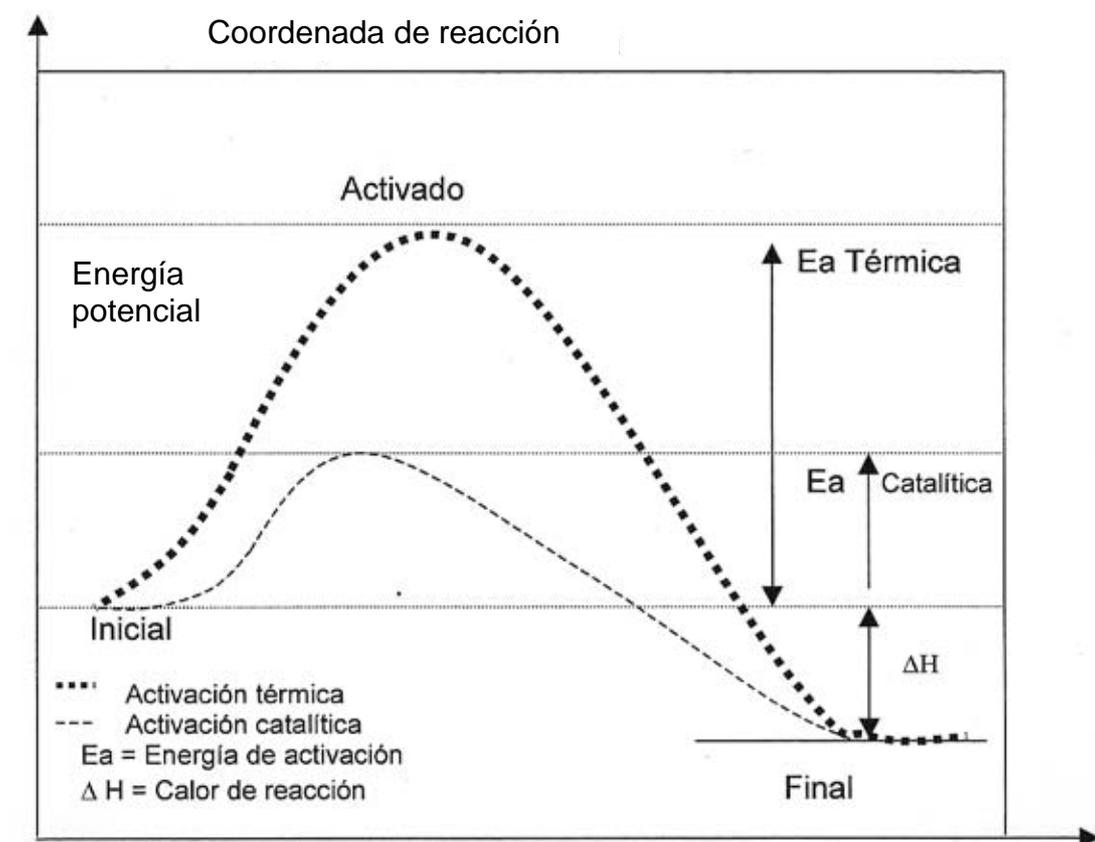


Figura 9. Perfil energético para una reacción típica mostrando la energía de activación.

1.5.1. Clasificación de la catálisis

La catálisis básicamente puede clasificarse en dos grupos: a) catálisis homogénea, y b) catálisis heterógena.

La catálisis homogénea se refiere al caso en que tanto el catalizador como la mezcla reaccionante se encuentra en la misma fase. Con una velocidad de reacción similar en todos los puntos, en este tipo de catálisis, la velocidad es generalmente elevada, los venenos inofensivos y la posibilidad del estudio del mecanismo de reacción es más fácil para poder aislar a las especies intermedias. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales [12].

En un proceso catalítico heterogéneo interviene más de una fase; por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa. La reacción se lleva a cabo en una superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron; las reacciones catalíticas de esta clasificación comprenden sistemas con dos o más fases entre gaseosas, líquidas y sólidas. La mayoría de los sistemas catalíticos heterogéneos son de tipo sólido-gas en cuya interfase ocurre la reacción; puede ser también de tipo sólido-líquido o líquido-gas [10,12].

1.5.2. Catalizador

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero sale del proceso sin sufrir cambios; un catalizador por lo regular altera la velocidad de una reacción. Por ejemplo el hidrógeno y oxígeno gaseosos son prácticamente inertes a temperatura ambiente pero reaccionan rápidamente si entran en contacto con platino. La coordenada de reacción que se muestra en la Figura 10 es una medida del avance a lo largo del camino de reacción cuando H_2 y O_2 se acercan uno al otro y superan la barrera de energía de activación para formar H_2O . El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la constante búsqueda de nuevas formas de incrementar el rendimiento del producto y la selectividad de las reacciones químicas.

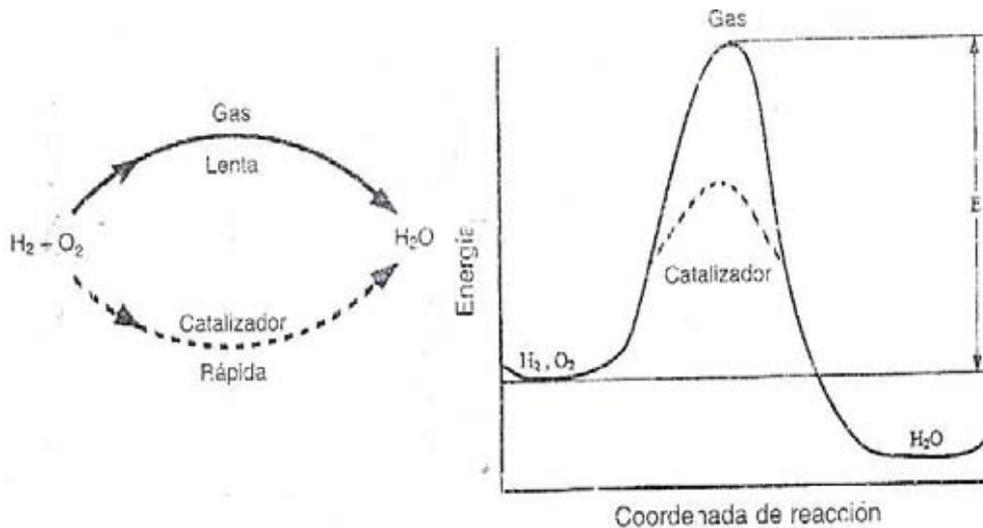


Figura 10. Diferentes caminos de reacción.

Cuando hablamos de un catalizador nos referimos a uno que acelera una reacción, aunque en términos estrictos un catalizador puede acelerar o frenar la formación de una especie en particular. Un catalizador modifica solo la velocidad de una reacción; no afecta el equilibrio [58].

1.5.3. Soportes

Los soportes tienen como función principal el fungir como matriz estructural de las especies activas y aditivos que forman el catalizador. El soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada, que proporcionan altas concentraciones de centros activos por unidad de peso de catalizador. Entre estos materiales se incluyen alúminas, silicas y aluminosilicatos.

El área superficial total disponible depende de su estructura cristalina y del método de preparación del soporte. Esto es importante, 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 y resistencia térmica si la reacción es llevada a las altas temperaturas.

El soporte mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efectos de la alta temperatura, facilita la transferencia de calor en reacciones exotérmicas fuertes, evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad de catalizador.

La acción catalítica del soporte, en la mayoría de los catalizadores es mínima e inexistente, su participación se reduce a servir de base o esqueleto de la fase activa. Algunos soportes como la alúmina gamma, silico-alúmina, MgO, TiO₂, ó ZnO₂, manifiestan propiedades catalíticas ácidas que se suman a la acción del metal y dan lugar a un catalizador bifuncional. Los soportes tienen efecto catalítico, es posible un tratamiento adicional para elevar la acidez como halógenos, Cl y F, o introducir aditivos como zeolitas, fosfatos y fluoruros.

La forma del soporte también se define por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, lobulares, trilobulares, extruidos cilíndricos, anillos, mallas, hojuelas e incluso monolitos en forma de panel. Los soportes pueden ser amorfos (carbón) o cristalinos como las zeolitas o alúmina. En la **Tabla 6** se muestran los soportes de uso más frecuentes.

Soporte	Superficie Específica m²/g
Carbón activado	500-1500
Gel sílice	200-800
Alúminas activadas (gamma y eta)	100-500
Silico-Alúminas (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	200-500
Arcillas naturales	100-200
Gel de sílice (Alemán)	1
Alúmina alfa	<1

Tabla 6. Soportes más frecuentes.

De manera general, las características físicas que poseen los soportes se pueden clasificar dentro de las siguientes propiedades:

- a) Porosidad (área superficial, volumen de poro, distribución de volumen de poro).
- b) Mecánicas (fractura, estabilidad térmica e hidrotérmica).
- c) Físicas (forma, tamaño y densidad).
- d) Químicas (acidez y contaminantes).

Particularmente, las alúminas son importantes por las propiedades que poseen, como la capacidad de adsorción, actividad catalítica, estructura cristalina, propiedades texturales, la porosidad, su naturaleza química, acidez y su superficie. Las alúminas se clasifican de la siguiente manera:

- a) alúminas obtenidas a bajas temperaturas: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $0 < n < 0.6$; se obtiene por deshidratación a temperaturas no mayores de 600 °C (alúmina gamma y alúmina eta).
- b) Alúminas obtenidas a altas temperaturas: Anhidros Al_2O_3 se obtiene a temperaturas de 900 y 1000 °C (alúmina delta y alúmina teta).

Para el caso de la HDS de destilados intermedios, los catalizadores están constituidos por un elemento del grupo (Mo ó W) asociado a un metal del grupo (Co ó Ni), generalmente en forma de sulfuros. La elección del par Co-Mo, Mo-Ni, W-Co ó W-Ni dependen del contenido de heteroátomos. Para todos los casos se necesitan catalizadores metálicos, puesto que sin su presencia el H_2 no consigue reaccionar con ningún compuesto orgánico a velocidad apreciable.

1.5.4. Pasos de una reacción catalítica.

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (ej., especie A) desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión del reactivo desde la boca del poro, a través de los poros del catalizador hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo A en la superficie del catalizador.
4. Reacción en la superficie del catalizador (ej., $A \rightarrow B$)
5. Desorción de los productos (ej., B) de la superficie.
6. Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior.
7. Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido.

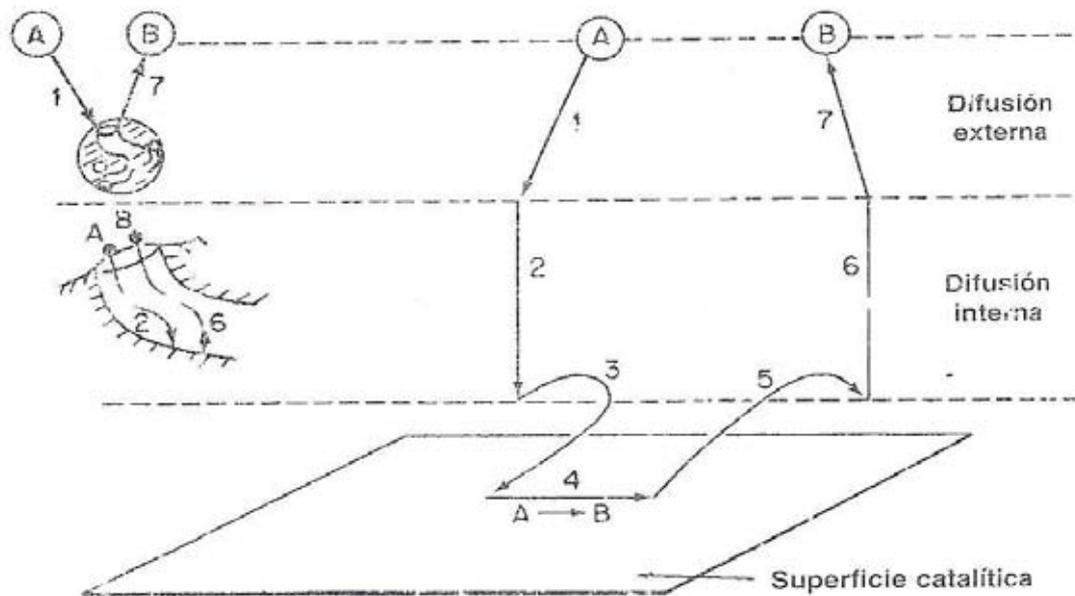


Figura 11. Pasos de una reacción.

1.5.5. Factores que afectan las reacciones catalíticas

Las reacciones catalíticas pueden ser afectadas por diferentes factores, por ejemplo:

- a) Factores de dinámica de fluidos.
- d) Características de difusión de los reactivos y productos fluidos.
- e) La energía de activación de la reacción superficial.
- f) La desactivación.
- g) Factores térmicos como temperatura, características de transporte de calor, etc.

En general, si las resistencias a la transferencia de masa y calor son significativas, la concentración de reactivos decae fuertemente en el interior de la partícula catalítica. La temperatura dentro de ésta será una función del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción. Cuando estos procesos controlan la velocidad de reacción pueden verse seriamente afectadas [10].

1.6 Adsorción

En todo sistema catalítico heterogéneo gas-sólido se presentan interacciones entre la superficie y las moléculas en fase gas. Estas interacciones, que contribuyen a explicar la cinética de las reacciones catalíticas a escala molecular, han sido descritas mediante el fenómeno de adsorción.

La adsorción de las moléculas de una fase fluida en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea, todos los sólidos tienen la propiedad de fijar o adsorber en la superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran alrededor. Existen dos tipos de adsorción, física y química, las cuales a continuación se describen:

1.6.1. Adsorción Física

La adsorción física (fisorción) es exotérmica y el calor de adsorción es relativamente pequeño, del orden de 1 a 15 Kcal/gmol. Las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas y la superficie sólida son débiles. Estas fuerzas corresponden a las denominadas de Van der Waals, que consisten en interacciones entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, y/o entre un átomo o una molécula neutras. Así, la energía implicada es del mismo orden de magnitud que un calor latente de condensación (relativamente baja).

La cantidad de gas que se adsorbe físicamente disminuye rápidamente al aumentar la temperatura, y por arriba de la temperatura crítica solo se adsorben físicamente cantidades muy pequeña de sustancia. En este tipo de adsorción no se modifica el estado electrónico del gas ni del sólido, por lo que las especies no se alteran, y solo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. En general, las moléculas fisorbidas presentan características muy similares a las de la fase gaseosa, por lo que en este caso no puede hablarse de un proceso químico. Sin embargo, en algunos casos especiales se ha podido atribuir a la adsorción física un efecto acelerador en el acto catalítico, ya que permite aumentar la concentración de moléculas en las cercanías de la superficie del sólido, lo que representa una mayor posibilidad para efectuar adsorción química [10].

Otras características de este tipo de adsorción son: i) Es un fenómeno rápido aunque puede verse disminuida su velocidad por efectos de difusión del gas en poros. ii) Forma una o más capas de moléculas adsorbidas. iii) Puede acompañarse de condensaciones capilares (efecto negativo) cuando los sólidos son porosos.

1.6.2. Adsorción Química

El tipo de adsorción que afecta la velocidad de una reacción química es la adsorción química (quimisorción). Los átomos o moléculas adsorbidos se sujetan a la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. El resultado es que la estructura electrónica de la molécula quimisorbida se perturba y se vuelve en extremo reactiva. En la Figura 12 se muestran los enlaces de la adsorción de etileno en una superficie de platino para formar etilidina quimisorbida.

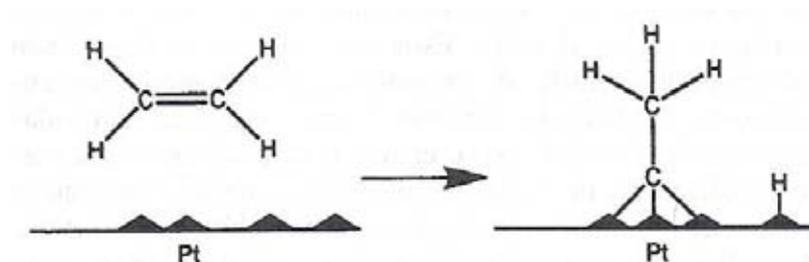


Figura 12. Etilidina quimisorbida en platino.

La quimisorción es un proceso exotérmico, pero los calores de adsorción suelen ser de la misma magnitud que el calor de una reacción química, es decir, de 10 a 100 Kcal /g mol.

1.7 Tipos de reactores

Reactores por lote

Un reactor por lote no tiene flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras la reacción se está efectuando. Cuando la mezcla de reacción es perfectamente homogénea, no hay variación en la velocidad de reacción en todo el volumen del reactor.

Reactores de flujo continuo

Reactor de tanque con agitación continua

Es un tipo de reactor de uso común en procesos industriales, también conocido como reactor de retromezcla. Normalmente se opera en estado estacionario y muy bien mezclado, por lo que se modela sin variaciones espaciales en la concentración, temperatura o velocidad de reacción en todos los puntos del recipiente. Puesto que la temperatura y la concentración son idénticas en todo el interior, son también las mismas en el punto de salida. Así pues, la temperatura y la concentración en el flujo de salida se modelan como iguales a las que imperan en el interior del reactor.

Reactor Tubular (Flujo Tapón)

Se elige el reactor tubular de flujo cuando se desea operar de forma continua pero sin mezcla de retroceso de reaccionantes y productos. En el caso de un reactor tubular ideal, la mezcla de reacción pasa a través del mismo en un estado de flujo tapón que, como el nombre indica, significa que el fluido se mueve como un tapón sólido o pistón. En el reactor ideal se supone, además, que no solo la velocidad local de flujo másico sino también las propiedades de fluido, temperatura, presión y composiciones son uniformes en cualquier sección transversal normal al movimiento del fluido. Obviamente las composiciones, e incluso también la temperatura y la presión, varían desde la entrada a la salida del reactor en la dirección longitudinal. En un estudio elemental de los reactores tubulares se despreja la dispersión longitudinal, es decir, la mezcla por difusión y otros procesos en la dirección del flujo.

El tipo de flujo del fluido es solamente uno de los criterios, que determinan la forma que se elija para un reactor tubular. Los factores que han de tenerse en cuenta son:

- a) si se consigue el flujo de tapón
- b) Caída de presión en el reactor
- c) Soporte del catalizador
- d) Facilidad y coste de construcción.

Una de las formas más baratas de encerrar un volumen determinado es utilizar una carcasa cilíndrica sencilla. Si la carcasa contiene relleno, estos movimientos se amortiguan y este reactor es el adecuado para reacciones catalíticas en que no exista transmisión de calor.

Reactor de lecho empacado

La principal diferencia entre los cálculos de diseño de reactores en los que intervienen reacciones homogéneas, y aquellos en los que intervienen reacciones heterogéneas fluido-sólido, en el segundo caso la velocidad de reacción se basa en la masa de catalizador sólido, y no en el volumen del reactor. Se la masa del sólido porque lo que importa para la velocidad de reacción es la masa del catalizador. El volumen de reactor que contiene el catalizador tiene importancia secundaria.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL REPORTADO DE PLANTA PILOTO

2.1 Obtención de las cargas de GLP

En el presente trabajo de tesis se empleó como carga un Gasóleo ligero primario (GLP) obtenido de la Refinería "Miguel Hidalgo" de Tula, Hgo., la cual presentó un intervalo de destilación de 510-631 K; esta carga se denominó como GLP-A.

A partir de la carga GLP-A se prepararon cuatro muestras de GLP, denominadas como B, C, D y E, respectivamente, las cuales presentaron un contenido similar de azufre y diferente de nitrógeno. Estas cargas de GLP fueron obtenidas a partir de la adsorción selectiva de los compuestos organonitrogenados presentes en el GLP-A mediante el uso de adsorbentes inorgánicos comerciales, del tipo silíceos. El proceso de adsorción se realizó mediante la adición adecuada (tanto cualitativamente como cuantitativamente) de uno o dos adsorbentes a un determinado volumen de GLP-A. La mezcla resultante se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente (298 K) por el tiempo requerido para llegar a una adsorción al equilibrio, entonces el material adsorbente fue separado del GLP por filtración.

2.2 Descripción del catalizador

Las evaluaciones de HDS se realizaron empleando un catalizador comercial del tipo MoCoP/ γ -Al₂O₃ (3.5 % peso de Co, 14.7 % peso de Mo, 1.8 % peso de P) con las siguientes características: densidad 0.75 g/cm³, volumen de poro 0.45 cm³/g, área superficial 150 m²/g, y tamizado con mallas 20-30.

2.3 Procedimiento de las evaluaciones de HDS

El proceso de hidrotratamiento fue realizado en una microplanta (Figura 13) con un reactor de lecho fijo y flujo continuo ascendente (Figura 14), en ausencia de efectos difusionales o de transferencia de masas, bajo condiciones de operación usadas en refinería. Dicha planta está conformada por los siguientes equipos:

- Recipiente para la alimentación del hidrocarburo.
- Horno para suministrar el calor requerido, el cual cuenta con tres zonas de calentamiento con un intervalo de temperaturas de 298-873 K.
- Reactor tubular de acero inoxidable SS316 de 14.3 mm de diámetro interno y una longitud total de 52.5 mm, equipado con un termopozo con objeto de conocer la temperatura del reactor de manera axial.
- Bureta de 240 ml para medición del hidrocarburo.
- Minibomba de acero inoxidable SS316 que opera a presión máxima de 421.8 kg/cm^2 a temperatura ambiente, para la dosificación del hidrocarburo.
- Regulador y medidor de flujo másico de acero inoxidable SS316 para una presión máxima de 70.3 kg/cm^2 a temperatura ambiente con un intervalo de flujo de 0 a 2 L/min, para controlar el hidrógeno que se alimenta al reactor.
- Regulador de contrapresión de acero inoxidable SS316 para una presión máxima de 105.5 kg/cm^2 a temperatura de 343 K y un gasómetro para medir los gases a la salida de la planta.
- Gabinete de control para temperaturas y presiones en diferentes puntos de la planta.

El procedimiento de operación de la microplanta fue el siguiente:

1.- Se realizó el cargado del catalizador, para lo cual la parte superior del reactor se llenó con material inerte (heli pak) alcanzando una longitud en el intervalo de aproximada de 18.5 cm.

2.- Se colocó una capa de fibra de vidrio; posteriormente en la sección intermedia (lecho catalítico), se cargó aproximadamente 10 cm^3 del catalizador y otra capa de fibra de vidrio; finalmente, la sección inferior se llenó nuevamente con heli pak hasta el límite permitido.

3.- Una vez cargado el catalizador, se procedió a realizar la prueba de hermeticidad del sistema a 1.1 veces la presión de operación.

4.- Se llevó a cabo la activación del catalizador (sulfhidración del catalizador), para lo cual se ajustó la presión a 56 kg/cm^2 , se alimentó nafta (368-466 K, $<0.5 \text{ ppmp}$ de azufre) contaminada con 0.6 % peso de azufre (CS_2 , 97%, Aldrich) a un LHSV de 3 h^{-1} y estableció el flujo de hidrógeno (99.999%, Praxair) según la relación H_2/CH de $2500 \text{ ft}^3/\text{bbl}$. Simultáneamente se incrementó la temperatura desde la ambiente hasta 503 K a 323 K/h . Una vez alcanzada la temperatura programada, se mantuvo la sulfhidración durante aproximadamente 32 h.

5.- Posteriormente a la etapa de activación del catalizador, se incrementó la temperatura a razón de 313 K/h hasta alcanzar la temperatura programada para la evaluación del catalizador y se ajustó el flujo de hidrocarburo a un LHSV de 2.5 h^{-1} . Finalmente, se estabilizaron las condiciones de operación durante 3 horas e inició la recuperación de los productos de reacción. Cada una de las cargas de GLP fue evaluada a tres diferentes temperaturas de HDS, 623, 633 y 643 K.

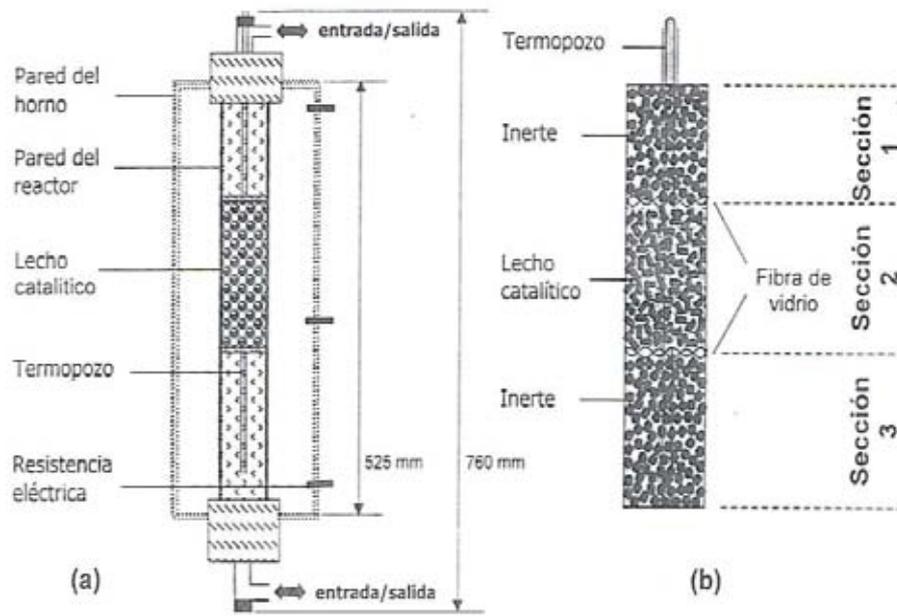


Figura 14. Microreactor: (a) Partes principales; (b) Cargado de lecho catalítico.

CAPITULO 3

DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO

3.1 Obtención del modelo del efecto de los compuestos nitrogenados en la HDS

Cálculos cinéticos sin tomar en cuenta la concentración de nitrógeno

Con objeto de analizar cuantitativamente el resultado de HDS, se empleó una ecuación de reactor tipo flujo-tapón y una expresión de velocidad de tipo exponencial:

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

Donde **S** corresponde al % peso de azufre en el GLP, **k_N** es la constante de velocidad de HDS del GLP observada (h⁻¹ (% peso de azufre)¹⁻ⁿ), **T** es la temperatura K, **C_N** es la concentración de los compuestos de nitrógeno en el GLP, **LHSV** es la velocidad del liquido de un espacio por hora (h⁻¹), y **n** es el orden de reacción observado (n≠1). Así, a una temperatura y C_N determinadas, la constante de velocidad observada puede ser obtenida mediante la integración de la ecuación anterior.

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

En esta ecuación **S_p** es la concentración de azufre en el GLP producto de la HDS (% peso) y **S_f** es la concentración de azufre en el GLP antes de ser sometido a HDS (% peso). Por otra parte, la determinación del valor de n para las cargas de GLP, fue mediante una correlación establecida entre esta variable y el contenido de azufre [44].

$$n = 0.2156 * \%S + 1.2823 \dots\dots\dots 3$$

Esta ecuación es valida en el intervalo de 1.3 a 5.3 % peso de azufre. Los valores de **n** calculados son próximos a 1.5, y están de acuerdo con lo establecido en la literatura [46], (ver Tabla 9).

Una vez determinados los valores de n , se realizó el cálculo de k_N mediante la ecuación 2. Los valores obtenidos para las diferentes temperaturas evaluadas son presentados en la Tabla 9.

Las energías de activación observadas fueron determinadas asumiendo una dependencia tipo Arrhenius de k_N sobre la temperatura (ver Capítulo 1.5).

Cálculos cinéticos tomando en cuenta la concentración de nitrógeno

Como se observara en el siguiente capítulo, los resultados de HDS y los parámetros globales cinéticos obtenidos sugieren que la concentración de los compuestos de nitrógeno juegan un papel importante en la actividad de los catalizadores empleados en el proceso de HDS. Con objeto de tomar en cuenta el efecto inhibitorio de los compuesto organonitrogenados se modificó la expresión de velocidad de HDS:

$$-\frac{dS}{d\frac{1}{LHSV}} = \frac{k_o(T)S^n}{1+K_N(T)C_{No}} \dots\dots\dots 4$$

En esta ecuación, k_o es la constante de velocidad verdadera de HDS (en ausencia de compuestos organonitrogenados en el GLP de alimentación), K_N es la constante de adsorción para los compuestos organonitrogenados, y C_{No} es la concentración de compuestos organonitrogenados en el GLP de alimentación. Así, a partir de las ecuaciones 1 y 4 es claro que k_N corresponde a:

$$k_N = \frac{k_o}{1+K_N C_{No}} \dots\dots\dots 5$$

Donde k_o y K_N son obtenidas usando el algoritmo de mínimos cuadrados no lineales (NLLS) Marquard-Levenberg. En la Tabla 10 se presentan los valores calculados para k_o y K_N a las temperaturas usada en este estudio.

Factor de inhibición

Con objeto de apreciar mejor el efecto de los compuestos organonitrogenados sobre k_o , se definirá un factor de inhibición, Θ , como:

$$\theta = \frac{1}{1+K_N C_{NO}} = \frac{k_N}{k_O} \dots\dots\dots 6$$

De tal forma que la constante de velocidad de HDS observada se puede expresar como:

$$k_N(C_{NO}, T) = \theta(C_{NO}, T) * k_O(T) \dots\dots\dots 7$$

CAPITULO 4
ANALISIS Y DISCUSIÓN DE
RESULTADOS

4.1 Propiedades de la carga de GLP original (sín pretratar con adsorbentes)

La carga de GLP-A se consideró como la carga original, a la cual no se le aplicó el proceso de adsorción para ser nuestra base inicial. Las propiedades de esta carga se presentan en la Tabla 7; las técnicas de caracterización empleadas se citan en Anexo de esta Tesis.

Propiedad	
Total de Nitrógeno (ppmp)	357
Nitrógeno Básico (ppmp)	104
Nitrógeno no básico (ppmp)	253
Total de Azufre (ppmp)	13985
Total de aromáticos (% peso)	35.3
Peso específico 20/4 °C	0.858
Viscosidad dinámica 37.8 °C (cP)	4.10
Gravedad API (API)	32.7
Peso molecular	250
Rango de destilación (°C)	237.6 -358.4

Tabla 7. Propiedades del GLP (GLP-A) procedente de la refinera de Tula, Hgo.

4.2 Composición de las cargas de GLP después del pretratamiento

Algunos de los compuestos de las cargas de GLP pretratadas se pueden observar en la Tabla 8. De estos resultados se observa que el proceso de adsorción de los compuestos nitrogenados procedió de manera selectiva para las cargas B a D, ya que el contenido de azufre se mantiene prácticamente sin cambiar en cada una de ellas con respecto al GLP-A, esto es, solo se observa un cambio en el contenido de azufre no mayor al 4 %. En el caso del GLP-E donde la remoción de nitrógeno total fue de aproximadamente el 94 %, se observa una eliminación del 13.3 % peso para azufre, donde menos del 1 % peso corresponde a azufre de compuestos refractarios. Asimismo, la pérdida en compuestos aromáticos no excedió el 15 % con respecto al inicial (35 %), ver Tabla 8.

Comparando las cargas de GLP-B a GLP-E, en las que se aplicó el proceso de adsorción, se observó una tendencia alta de eliminación de nitrógeno básico entre 12.5-98.1 % peso, lo mismo ocurrió para el contenido total de nitrógeno que fue de 3.6-94.4 % peso.

	GLP-A*	GLP-B	GLP-C	GLP-D	GLP-E
Total de Nitrógeno (ppmp) (C _{NO})	357	344	240	176	20
Nitrógeno Básico (ppmp)	104	91	60	41	2
Nitrógeno no básico (ppmp)	253	253	180	135	18
Total de Azufre (ppmp) (Sp)	13985	13501	13458	13955	12130
Total de aromáticos (% peso)	35.3	-	32.6	30.0	-
Principales compuestos organoazufrados refractario (ppmp)					
4,6-dimetildibenzotiofeno	431	-	-	-	353
1,4,6-trimetildibenzotiofeno	48	-	-	-	43
2,4,6-trimetildibenzotiofeno	91	-	-	-	82
3,4,6-trimetildibenzotiofeno	113	-	-	-	101
4-etil-6-metildibenzotiofeno	238	-	-	-	208
Total de principales compuestos organoazufrados refractarios (ppmp)	921	-	-	-	787

Tabla 8. Caracterización de las cargas de GLP sometidas a pretratamiento. * GLP sin pretratamiento.

Efecto del contenido de nitrógeno en el GLP sobre la eficiencia de HDS

En la Figura 15 se presenta el contenido de azufre para las cargas de GLP-A a GLP-D después de ser sometidas al proceso de HDS como una función de la temperatura. Se observa que un bajo contenido de nitrógeno en la carga de alimentación y una alta temperatura de operación favorece la eficiencia del HDS. Bajo las condiciones de operación de este trabajo experimental se tiene que el efecto de la temperatura no es importante para un bajo contenido de nitrógeno en el GLP de alimentación (GLP-E).

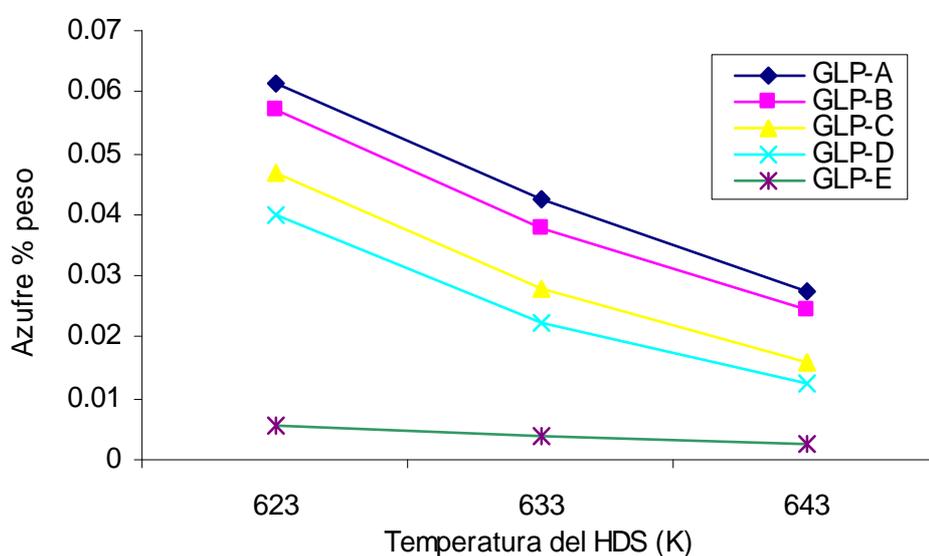


Figura 15. Efecto del contenido de nitrógeno en el GLP sobre la eficiencia del HDS.

En la Tabla 9 se presentan los valores de orden de reacción y constante de velocidad observada de HDS sin tomar en cuenta la concentración de nitrógeno, los cuales fueron calculados de acuerdo a la ecuación 2 (Capítulo 3.1).

		GLP-A	GLP-B	GLP-C	GLP-D	GLP-E
Orden de Reacción (n)		1.58	1.57	1.57	1.58	1.54
	Temperatura, K					
k_N, h^{-1}	623	18.3	18.9	21.5	24.5	77.9
	633	23.5	24.8	30.1	35.7	91.1
	643	31.4	32.9	42.9	51.7	115.4
Ea (energía de activación aparente), kcal/mol		21.5	22.1	27.6	29.7	15.6

Tabla 9. Orden de Reacción y constante de velocidad observada de HDS para las muestras de GLP a diferentes concentraciones de nitrógeno y temperaturas.

Se puede apreciar para las primeras cuatro muestras de GLP (A-D) que los valores de la constante de velocidad observada presentan una relación lineal entre éstas y la concentración de nitrógeno en la carga, hasta un valor mínimo aproximado de 176 ppmp; sin embargo, para una concentración de nitrógeno menor, e.g. 20 ppmp, dicha relación no se mantiene. Este comportamiento se aprecia mejor en la Figura 16. Asimismo, se aprecia que la energía de activación del proceso de HDS para las diferentes cargas presenta un valor similar al reportado en la literatura [58]; no obstante, para la carga GLP-E, 20 ppmp de nitrógeno, el valor es menor al esperado.

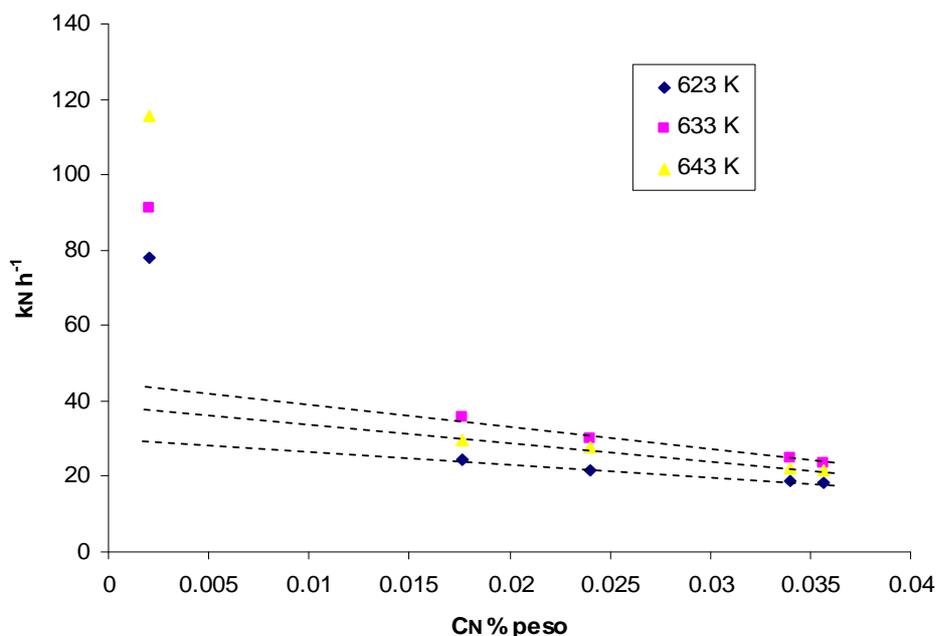


Figura 16. Valores de k_N en función de C_N a partir de la ecuación 2.

A partir de las observaciones establecidas en el párrafo anterior referente a la carga GLP-E se puede inferir que el modelo cinético establecido no representa correctamente el proceso de HDS (Ecuación 2), de esta forma proponemos el incluir un término referente a la concentración de nitrógeno en el modelo cinético. Esta modificación está considerada en la Ecuación 4 y 5 (Capítulo 3.1). Los valores de la constante de velocidad verdadera (k_0) y la constante de adsorción (K_N) en función de la temperatura tomando en cuenta la concentración del nitrógeno se presentan en la Tabla 10.

Se observa que los valores de las constantes de velocidad verdaderas se incrementan proporcionalmente a la temperatura, lo cual debe de favorecer la eliminación de azufre. Por otra parte, los valores de las constantes de adsorción para los compuestos nitrogenados disminuyen al incrementar la temperatura, este comportamiento esta de acuerdo con el fenómeno de fisisorción como ya se explico en la Capítulo 1.6 referente al marco teórico.

	Temperatura de HDS (K)		
	623	633	643
Constante de velocidad verdadera de HDS k_0 ($\text{h}^{-1}(\% \text{ peso S})^{1-n}$)	101.05	111.06	136.75
Contante de adsorción de compuestos de nitrógeno K_N ($(\% \text{ peso N})^{-1}$)	150.45	110.81	92.57

Tabla 10. Valores de K_0 y K_N en función de la temperatura.

Con objeto de apreciar mejor el ajuste al modelo cinético se presenta la Figura 17, donde se muestran los valores estimados para k_N como una función de C_N obtenidos con dicho modelo y los valores experimentales. El cálculo obtenido es bueno en todos los casos. Además, se observa que conforme es menor la concentración de nitrógeno la constante de velocidad es mayor.

A partir de los valores de k_o y K_N , se calcularon los correspondientes para las energías de activación y entalpías de adsorción, obteniéndose así, las siguientes expresiones, las cuales dan la posibilidad de poder usar el modelo cinético a diferentes temperaturas.

$$k_o = 1.631 \times 10^6 e^{\frac{6048.26}{T}} \dots\dots\dots 8$$

$$K_N = 2.398 \times 10^{-5} e^{\frac{9738.98}{T}} \dots\dots\dots 9$$

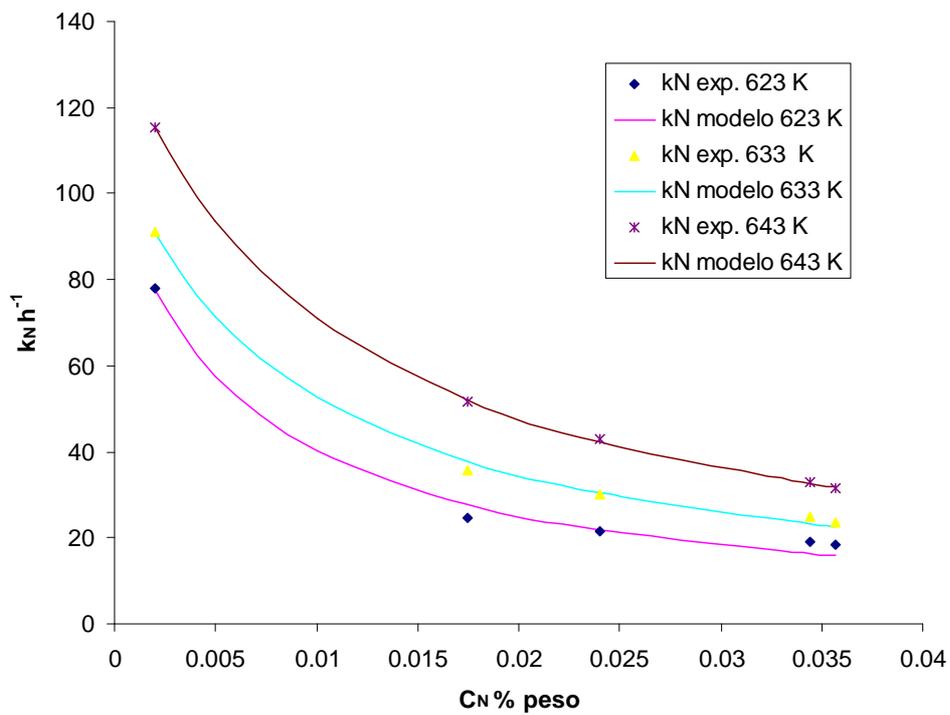


Figura 17. Valores experimentales y calculados k_N como una función de la concentración de nitrógeno en el GLP a tres temperaturas.

Predicción del nivel de azufre

Con base en los valores obtenidos para k_o y K_N (Tabla 10) y las ecuaciones 2, 3 y 5, se determinaron los niveles de azufre en diesel al variar el nivel de nitrógeno en la corriente de alimentación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 11 y la Figura 18. Es un hecho de que el modelo cinético nuevamente predice adecuadamente la concentración experimental de azufre en diesel después del proceso de HDS para las cargas GLP-A-GLP-E. Cabe indicar que, se puede observar una significativa desviación de los resultados de contenido de azufre en el diesel para la simulación a temperatura baja (623 K).

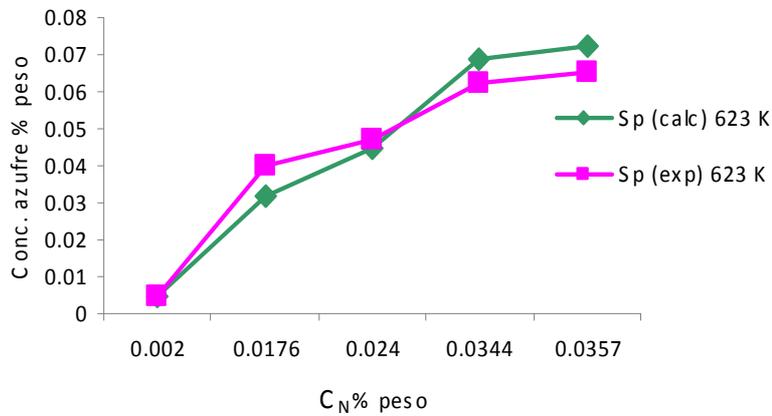
De la comparación de los datos experimentales con relación a los calculados con el modelo cinético se observa un mínimo margen de error, aún a las tres temperaturas evaluadas. Los valores de los coeficientes de correlación son 0.963, 0.9936 y 0.999 para 623, 633 y 643 K, respectivamente. Asimismo, los valores calculados para la desviación estándar correspondientes a las temperaturas de 623, 633 y 643 K, son 0.02, 0.0135 y 0.0089.

Valores experimentales para Sp % peso=f(C _{NO} . % peso)					
	GLP-A	GLP-B	GLP-C	GLP-D	GLP-E
Sp % p 623 K	0.0615	0.057	0.047	0.04	0.005
633 K	0.0425	0.038	0.028	0.0225	0.0038
643 K	0.0275	0.0245	0.016	0.0125	0.0025
C _{NO} .% p	0.0357	0.0344	0.0240	0.0176	0.0020
Valores calculados para Sp % peso=f(C _{NO} . % peso) con el modelo cinético					
S _f . % p	1.3985	1.3501	1.3458	1.3955	1.2130
n	1.58	1.57	1.57	1.58	1.54
k ₀ (h ⁻¹ (% peso S) ¹⁻ⁿ)					
623 K	101.05				
633 K	111.06				
643 K	136.75				
K _N ((% peso N) ⁻¹)					
623 K	150.45				
633 K	110.81				
643 K	92.57				
k _N modelo (h ⁻¹ (% peso S) ¹⁻ⁿ)					
623 K	15.86	16.36	21.92	27.7	77.67
633 K	22.41	23.08	30.35	37.64	90.91
643 K	31.76	32.68	42.44	52.01	115.38
Sp % p 623 K	0.074	0.069	0.045	0.032	0.0048
633 K	0.045	0.041	0.027	0.02	0.0037
643 K	0.026	0.024	0.016	0.012	0.0024

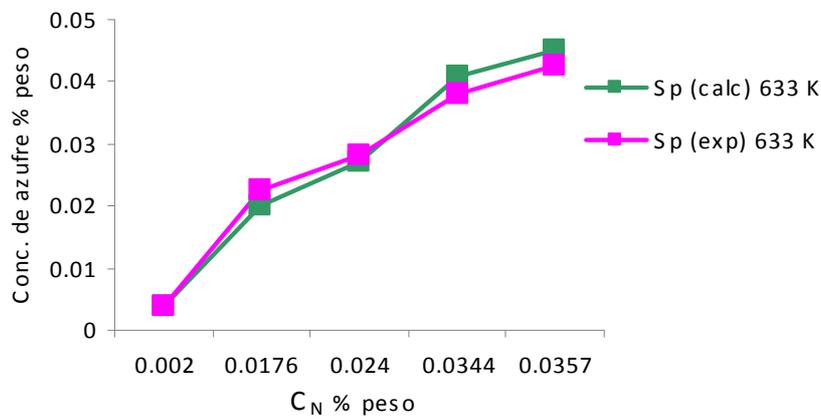
Tabla 11. Valores experimentales y calculados para la concentración de azufre en diesel después del HDS.

Cabe indicar que de acuerdo al modelo cinético una eliminación de compuestos nitrogenados menor a 10 ppmp promovería la generación de un diesel con un contenido de azufre de 0.0039 - 0.0017 % peso en el rango de temperatura de 623 a 643 K. De lo antes indicado, es un hecho el que para generar diesel con ultra bajo contenido de azufre (<15 ppmp), requerido a largo plazo en México, se requiere además de eliminar el nitrógeno presente en la carga de GLP el emplear un LHSV menor a 2.5 h⁻¹ y/o una presión mayor a 56 Kg/cm², o un catalizador con mayor actividad.

a)



b)



c)

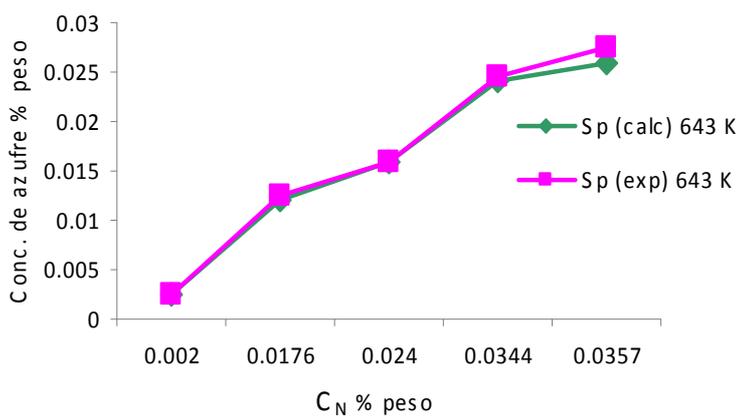


Figura 18. Comparación de la concentración de azufre en diesel después del HDS para las cargas GLP-A-GLP-E de acuerdo a los resultados experimentales y al modelo cinético desarrollado ($LHSV=2.5 \text{ h}^{-1}$). a) 623 K, b) 633 K y c) 643 K.

Resultados del factor de inhibición

De acuerdo a las ecuaciones 6 y 7, en la Figura 19 se presentan los valores para Θ como una función de la C_N a las temperaturas estudiadas, esto es 623, 633 y 643 K. La forma de la curva indica que aún la presencia de compuestos organonitrogenados en cantidades mayores a 0.01% peso genera un gran impacto en la eficiencia de la HDS. Así mismo, se infiere que para lograr un valor de Θ alto se requiere tener una concentración de nitrógeno en el GLP menor a 0.01 % peso. Aunado a lo antes indicado, se debe de tomar en cuenta que el uso de una temperatura de HDS alta tiene como efecto una disminución del efecto inhibitorio de los compuestos organonitrogenados.

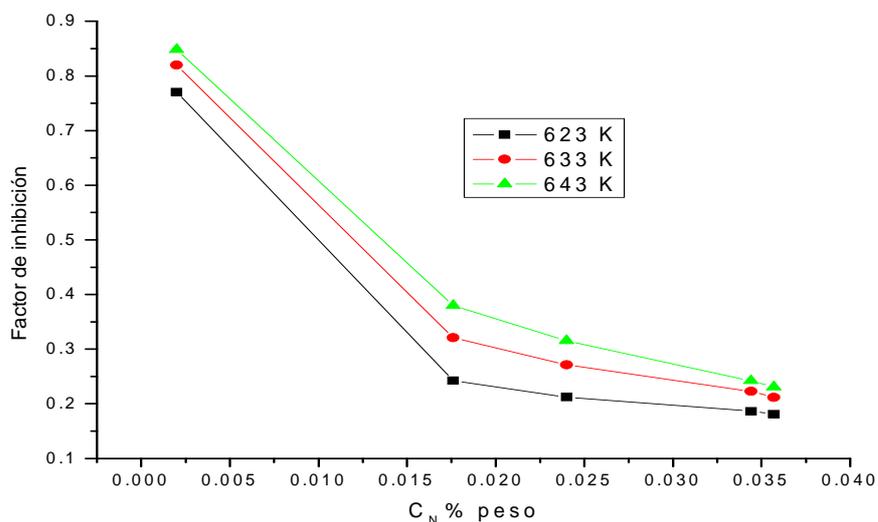


Figura 19. Factor de inhibición como una función de la concentración de los compuestos de nitrógeno y temperatura.

CONCLUSIONES

Conclusiones

Se realizó el proceso de HDS bajo condiciones de reacción típicas de una refinería: LHSV de 2.5 h^{-1} , a tres diferentes temperaturas de 623, 633 y 643 K, empleando un catalizador comercial tradicional del tipo MoCoP/ γ -Al₂O₃ y un GLP con aproximadamente 1.3 % p de azufre pero con diferente contenido de nitrógeno, 0.0040-0.0357 % peso. Los resultados en la remoción de azufre fue bastante buena, 0.0025-0.0615 % peso de azufre remanente; además de que nos permiten observar que el proceso de HDS depende del contenido de nitrógeno en la carga de GLP. Esto es, si se eliminan los compuestos nitrogenados presentes en el GLP, éste GLP al ser sometido a la HDS dará lugar a un diesel más limpio como producto. De esta forma, se puede cumplir con las exigencias en las normas ambientales que establecen a corto plazo un contenido de azufre en diesel menor a 500 ppmp.

El modelo cinético demostró ser adecuado para predecir el efecto de los compuestos nitrogenados (357-20 ppmp) en la remoción de azufre en el diesel mediante el proceso de HDS, ya que se obtuvieron valores de azufre remanente muy similares a los obtenidos experimentalmente. Los valores de la desviación estándar y el coeficiente de correlación de los resultados de remoción de azufre tanto experimental como calculado a diferentes temperaturas fueron bastante altos, lo cual ratifica la validez del modelo cinético.

En general los resultados obtenidos a nivel microplanta de este trabajo aunado al modelo cinético indican altas posibilidades de tener un proceso de HDS a nivel refinería que genere un combustible compatible con el medio ambiente, sin azufre, mediante la implementación de un proceso de pretratamiento de la carga con objeto de eliminar los compuestos nitrogenados, y el empleo de un LHSV menor a 2.5 h^{-1} y/o una presión mayor a 56 Kg/cm^2 , o un catalizador con mayor actividad.

ANEXO

Elección de adsorbentes para el pretratamiento

La elección de estos adsorbentes fue debido a que presentan alta área superficial y una acidez de Lewis moderada, lo que da la posibilidad de una adsorción reversible y eficiente de los compuestos organonitrogenados, principalmente los de carácter básico, que se encuentran en el GLP, ver Tabla 12.

Estos tipos de adsorbentes presentan un porcentaje de remoción de nitrógeno bueno de 59.1%. Así mismo, contribuyen en las condiciones del proceso de adsorción de la siguiente manera:

- Funcionalidad con la temperatura y tamaño de partículas
- Velocidades de flujo en las columnas de adsorción
- Regeneración del adsorbente por medio de un lavado con disolventes
- Selectividad en la remoción de los compuestos azufrados y nitrogenados

Propiedad	Adsorbente -A	Adsorbente-B	Adsorbente-C
Tamaño de partícula (mm)	0.50-0.25	0.50-0.20	-
Tamaño de Poro (Å)	57.5	43.4	20.8
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.77	0.64	0.38
Área superficial (m ² /g)	535	595	742
Principales elementos	Si, Zr, S, Cl, Ti, Mg	Si, S, Mg, Na,	Si, S, Na
Acidez por adsorción de piridina (µmol/g)			
Tipo temperatura (°C)			
Lewis 50	786	9641	1399
100	149	4908	862
200	4	0	1
300	0	0	0
Brönsted 50	0	0	0

Tabla 12. Características de los materiales adsorbentes silíceos

Técnicas utilizadas para las cargas de GLP y productos de HDS

La caracterización de todas las cargas de alimentación y de los productos obtenidos en la hidrodesulfuración se realizaron mediante las siguientes técnicas:

- i) El análisis cuantitativo de azufre total fue determinado en un analizador de azufre Horiba SFLA-1800 con un detector fluorescente de rayos X conforme al método ASTM D-4294.
- ii) El contenido de nitrógeno total se realizó de acuerdo al método ASTM D-4629 usando un equipo Antek modelo 771 con detector de quimiluminiscencia.
- iii) El contenido de nitrógeno básico fue determinado por titulación de acuerdo al método UOP-313.
- iv) El análisis de especiación de azufre se realizó siguiendo una modificación de la norma ASTM D-5623-04, la cual incluye varias técnicas instrumentales, cromatografía de intercambio de ligante, espectrometría de masas acoplado a cromatografía de gases, cromatografía de gases con detector de emisión atómica.
- v) La determinación del peso específico 20/4°C y gravedad API fueron de acuerdo a las normas ASTM D-1298 ASTM D-287, respectivamente.
- vi) Por su parte, los aromáticos totales se determinaron de acuerdo al método IP-391190.
- vii) La prueba de destilación se realizó siguiendo la norma ASTM D-2502

Técnicas utilizadas para determinar los materiales silíceos y el catalizador

Las principales características del catalizador fueron determinadas de la siguiente manera:

- i)* La cuantificación de metales y de fósforo en el catalizador se realizó por espectrometría de absorción atómica mediante un equipo Perkin Elmer 5000.
- ii)* La determinación de elementos en los materiales silíceos fue mediante la técnica de fluorescencia de rayos-x.
- iii)* La acidez de los adsorbentes se determinó mediante la técnica de adsorción de piridina-infrarrojo.
- iv)* Las propiedades texturales del catalizador y los materiales silíceos fueron determinadas por fisisorción de N₂ en un equipo Micromeritics ASAP-2000 usando el método BET.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] Henrik Topsoe, Bjerne S. Clausen, Franklin E. Mássoth., "Hydrotreating Catalysis Science and Technology", Springer. Dept. of chemical and fuels engineering, Salt Lake City 84112 Utah, 2003.
- [2] Arthur J. Suchanek., "Catalytic routes to low-aromatics diesel look promising", Criterion Catalyst Co. L. P., Houston., Oil & Gas Journal, pp.109-119., May 7 1990.
- [3] Manual de catalizadores de HDS IMP.
- [4] McMurry J. "Organic Chemistry". Brooks/Cole Publishing Company, 3rd Edition. Belmont, California, 1992.
- [5] Kwart H, Schuit GCA, Gates BC. "Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: the reaction mechanism". J. Catal. 1980 pp. 61,128-134.
- [6] Girgis MS, Gates BC. "Reactivities, reaction networks and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing". Ind. Eng. Chem. Res. 1991 pp. 30, 2021-2058.
- [7] Katzer JR, Sivasubramanian R. "Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation". Cat. Rev-Sci. Eng. 1979 pp. 20, 155-208.
- [8] Satterfield CN, Cocchetto JF. "Reaction network and kinetics of the vapor-phase catalytic hydrodenitrogenation of quinoline", Ind. Eng. Chem. Process Des Dev. 1981 pp. 20, 53-62.
- [9] Gutberlet LCH, Bertolacini RJ. "Inhibition of hydrodesulfurization by nitrogen compounds", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983 pp. 22, 246-250.
- [10] Jean Miquel, Martín Hernández Luna, J. Luis Herce Vigil., "Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos", UNAM, México 1983.
- [11] R. H. Perry and C. H. Chilton., "The Chemical Engineer's Handbook", 6^a Ed., McGraw-hill, Nueva York., 1995.
- [12] Sergio Fuentes, Gabriela Díaz., "Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?", Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 1991.
- [13] S.F. Venner, "Hydrocarbon Processing 51" 2000 pp. 5.
- [14] S. Mayo, N. J. Gudde, E. Brevoord, F. Plantenga and G. Hoekstra, Paper AM-02-38, "Presented at the National Petroleum and Refiners Association Annual Meeting", San Antonio, Tex, 17-19 March 2002.

- [15] M. J. Girgis, B.C. Gates, "Ind. Eng. Chem". Res. 30 1991 2021 and references therein.
- [16] E. Furimsky, F.E. Massoth, "Catal. Today 52" 1999 381 and references therein.
- [17] Perot G. "Catalysis Today 86" 2003 pp. 111.
- [18] Ch. Song, X. Ma, Appl. "Catal. B: Env. 41" 2003 pp. 207.
- [19] M. V. Bhide. "Quinoline Hydrodenitrogenation Kinetics and Reaction Inhibition". Ph. D. Dissertation, University of Delaware, Newark, 1979.
- [20] M. Nagai, T. Kabe, "J. Catal. 81" 1983 pp. 440.
- [21] M. Nagai, T. Sato, A. Aiba, "J. Catal. 97" 1986 pp. 52.
- [22] M. M. Ramírez de Agudelo, C. Galarraga, M. Pimentel in: "Proceedings of Symposium on the Mechanism of HDS/HDN Reactions presented before the Division of Petroleum Chemistry", Inc., 206th National Meeting, ACS, Chicago, IL, 22-27 August 1993, pp. 700
- [23] F. Van Looij, P. Van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo, J. Swain, Appl. "Catal. A: General 170" 1998 pp. 1.
- [24] C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae, S. H. Moon, Appl. "Catal. B: Environmental 35" 2001 pp. 59.
- [25] G. C. Laredo S., J. A. De los Reyes H., J. L. Cano D., J. J. Castillo M. Appl. "Catal. A: General 207" 2001 pp. 103.
- [26] G. C. Laredo, E. Altamirano, J. A. De los Reyes. Appl. "Catal. A: General 243" 2003 pp. 207.
- [27] G. C. Laredo, A. Montesinos, J. A. De los Reyes. Appl. "Catal. A: General 265" 2004 pp. 171.
- [28] U. T. Turaga, X. Ma, C. Song, "Catal. Today 86" 2003 pp. 265.
- [29] V. M. Kogan, R. G. Gasiev, S. W. Lee, N.N. Rozhdestvenskaya, Appl. "Cat. A: General 251" 2003 pp. 187.
- [30] M. Egorova, R. Prins, "Catal. Letters, 92" 2004 pp. 87.
- [31] M. Egorova, R. Prins, J. Catal. 221" 2004 pp. 11.
- [32] M. S. Rana, R. Navarro, J. Leglise, "Catal. Today 98" 2004 pp. 67.
- [33] P. Zeuthen, K. G. Knudsen, D. D. Whitehurst, "Catal. Today 65" 2001 pp. 307.
- [34] C. Marin, J. Escobar, E. Galvan, F. Murrieta, R. Zarate, V. Cortes, "Can J. Chem. Eng.", 80 2002 pp. 903.

- [35] S. D. S. Murti, H. Yang, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, Appl. "Catal. A : General 252" 2003 pp. 331.
- [36] J. Chen, M. Te, H. Yang, Z. Ring, "Petroleum Science and Technology", 21 2003 pp. 911.
- [37] J. Chen, Z. Ring, "Fuel 83" 2004 pp. 305.
- [38] S. Lee, J. W. Ryu, W. Min, "Catálisis Surveys from Asia 7" 2003 pp. 271.
- [39] K. H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, J. Ryu, W. Min, Appl. "Catal. B: Environmental 50" 2004 pp. 9.
- [40] Y. Sano, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, Appl. "Cat. B: Environmental 53" 2004 pp. 169.
- [41] H. Yang, J. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y. J. Zhu, Z. Ring. "Fuel Process. Techn". 85 2004 pp. 1415.
- [42] G. C. Laredo, J. Castillo, J. L. Cano, J. A. García. "Rev. Inst. Mex. Petr". 27 1991 pp. 22-29.
- [43] J.L. Gutiérrez-García, F. Murrieta, M. Hernández-Cortázar, "manuscript in preparation" 2004.
- [44] J. Ancheyta-Juarez, E. Aguilar-Rodríguez, D. Salazar-Sotelo, G. Betancourt-Rivera, M. Leyva-Nuncio, Appl. "Catal. A: General 180" 1999 pp. 195.
- [45] H. De Bruijn, In "Proceedings of the 6th International Symposium on Catalysis"; Eds. Bond G. C., Wells, P. B., Tomking, F. C., Ed. The Chemical Society Publishers: London 1976, pp. 372.
- [46] J. Ancheyta, M. J. Angeles, M. J. Macias, G. Marroquin, R. Morales, "Energy & Fuels" 16 2002 189-193.
- [47] S.T. Sie, "AIChE J. 42" 1996 pp. 3498.
- [48] V. La Vopa, C.N. Satterfield, "J. Catal. 110" 1988 pp. 375
- [49] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, "Fuel Proc. Tech. 61" 1999 pp. 5.
- [50] H. Schulz, W. Böhringer, P. Waller, F. Ousmanov, "Catal. Today 49" 1999 pp. 87.
- [51] I. V. Babich, J.A. Moulija, "Fuel 82" 2003 pp. 607.
- [52] I. Merdrignac, F. Behar, P. Albrecht, P. Briot, M. Vanderbroucke, "Energy and Fuels" 12 1998 pp. 1342.

- [53] P. Wiwel, K.G. Knudsen, P. Zeuthen, D. Whitehurst, "Ind. Eng. Chem. Res. 39" 2000 pp. 533.
- [54] K. Lewandows, M. Sarbak, "Fuel and Energy abstracts 38" 1997 pp. 146.
- [55] D. Whitehurst, K.G. Knudsen, I.V. Nielsen, P. Wiwel, P. Zeuthen, Am. "Chem. Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem. 45" 2000 pp. 692.
- [56] A. N. Startsev, Catal. "Rev. Sci. Eng. 37" 1995 pp. 353.
- [57] H. Farag, K. Sakanishi, I. Mochida, D.D. Whitehurst, "Energy and Fuels 13" 1999 pp. 449.
- [58] H. Scott Fogler. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3rd edición. Ed. Pearson Educación. México. 2001.
- [59] [http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/30012006\(1\).pdf](http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/30012006(1).pdf)
- [60] <http://www.ref.pemex.com>