



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE COMPUESTOS NITROGENADOS EN LA
ODS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

JOAB JESÚS MONSALVO CARPINTEIRO



CIUDAD DE MÉXICO

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Luis Cedeño Caero**

VOCAL: **Profesora: Aída Gutiérrez Alejandre**

SECRETARIO: **Profesor: Hugo Ortiz Moreno**

1er. SUPLENTE: **Profesor: José Gabriel Téllez Romero**

2° SUPLENTE: **Profesor: Miguel Ángel Pimentel Alarcón**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225, EDIFICIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Luis Cedeño Caero

SUSTENTANTE:

Joab Jesús Monsalvo Carpinteiro

El presente trabajo, así como cualquier otro logro académico personal está dedicado enteramente a mi madre, Rosario Carpinteiro Iturbe. Porque todo lo que conlleva esta tesis, así como el resto de mi licenciatura no se compara ni remotamente con el sobrenatural desempeño que ella ha mantenido como jefa de familia, trabajadora gubernamental durante más de treinta años, único sustento económico del hogar, ama de casa y especialmente como madre, ya que las muchas o pocas cualidades que poseo las tengo gracias a su enorme educación, incomparable crianza, pero sobre todo a su inefable amor.

Agradecimientos,

A toda mi familia, en especial a mi madre, Rosario, y a mi papá, Jesús, que me han apoyado durante toda la vida. A mi abuela Enedina que aunque breve, fue muy enriquecedor el tiempo que pase a su lado. A mis tíos paternos y maternos por todos sus consejos y motivaciones. A mi hermana, Mónica, por su cariño. A mis primos. A Anita.

Especialmente a cuatro increíbles personas que conocí a lo largo de estos años, cuyo incondicional apoyo y calidad humana fueron indispensables para mi titulación. Gabriela, Alan, Jesús Vladimir y Rodrigo, verdaderamente fueron fundamentales para que concluyera la carrera, cada uno de ustedes a su manera es invaluable en mi vida.

A las grandes amistades que forjé durante la carrera, desde la FES Zaragoza, Diana, Pablo, Mario, Julio, Eli, Gazpi, hasta la Facultad de Química, Ilian, Daniela, Areli, Charls, Javi, Pam, Jerry Elegante, Isaac, De Ita, Estivalis, Alphons, los campeones Luis, Pablo Iván y Erick. A los amigos que me apoyaron a pesar de no estar en la FQ como Ana, Vicky y Ale, además de las personas presentes en mi vida desde antes de la carrera y que continuaron estándolo para bien, Cadaa, Andrés, el doc Rafa y Alain.

Al Dr. Luis Cedeño por aceptarme, enseñarme, aguantarme y apoyarme durante todo el proceso de titulación, ya que su profesionalidad y buen humor provocaron que este proyecto resultara una experiencia muy agradable.

Al UNICAT por adoptarme en la tesis y permitirme convivir con grandes personas en él que me ayudaron como Miza, Max, Juanito y Marco.

A la DGECI por darme la oportunidad de vivir una experiencia en el extranjero que me cambio la vida.

A los miembros del jurado, profesora Aida Gutiérrez y profesor Hugo Ortiz, por sus comentarios y correcciones.

Al proyecto DGAPA IN-115514 por el apoyo económico proporcionado.

INDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVOS.....	4

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO	5
2.1 COMBUSTIBLES EN MÉXICO	5
2.2 PROCESOS PARA REMOCIÓN DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES	8
2.3 DESULFURACIÓN OXIDATIVA.....	13
2.4 COMPUESTOS NITROGENADOS.....	17
2.5 DESACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR	19

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
3.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	21
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	23
3.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD EN EL REACTOR POR LOTES	25
3.4 PRUEBAS DE ACTIVIDAD EN EL REACTOR CONTINUO A DOS FASES	27
3.5 PRUEBAS DE ACTIVIDAD EN EL REACTOR CONTINUO A TRES FASES	29

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	31
4.1.1 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)</i>	32

4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR).....	34
4.2 DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR CON EL PASO DEL TIEMPO.....	36
4.2.1 Catalizador WVred/Al.....	36
4.2.2 Catalizador WVox/Al.....	40
4.3 EFECTO DE LOS COMPUESTOS NITROGENADOS EN REACTOR POR LOTES	44
4.3.1. Efecto de la quinolina.....	46
4.3.2. Efecto del indol	48
4.3.3. Efecto del carbazol	50
4.3.4. Reacciones con mayor tamaño de partícula.....	52
4.4 PRUEBAS A DOS FASES EN EL REACTOR CONTINUO	55
4.5 PRUEBAS A TRES FASES EN EL REACTOR CONTINUO.....	64
CONCLUSIONES	73
REFERENCIAS.....	75
APÉNDICE I.....	78
APÉNDICE II.....	81
APÉNDICE III.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tipos de crudo en México.....	7
Tabla 4.1. Distribución elemental en WVox/Al.....	34
Tabla 4.2. Conversión y valores de k catalítica para WVred/Al a 3 y 6 meses después de su preparación.....	38
Tabla 4.3. Conversión y valores de k catalítica en WVox/Al a 1 semana y 6 meses después de su preparación.....	42
Tabla 4.4. Valores de k catalítica para DBT de WVred/Al con tamaños de partícula catalítica de 0.25 y 1 mm en presencia de compuestos nitrogenados.....	54
Tabla 4.5. Valores promedio de producción para WVred/Al durante el proceso continuo.....	63
Tabla 4.6. Registro de horas posteriores en que sin estar en la alimentación los compuestos nitrogenados continuaron apareciendo a la salida.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Tecnologías para la desulfuración.....	8
Figura 2.2. Reacción de oxidación de compuestos benzotiofénicos.....	15
Figura 2.3. Estructura de la quinolina.....	18
Figura 2.4. Estructura del indol.....	19
Figura 2.5. Estructura del carbazol.....	19
Figura 3.1. Sistema de caracterización TPR.....	24
Figura 3.2. Reactor por lotes.....	26

Figura 3.3. Reactor continuo.....	27
Figura 4.1. Mapeos de WVox/Al.....	32
Figura 4.2. Micrografías de WVox/Al.....	33
Figura 4.3. Perfil de TPR para el catalizador WV/Al.....	34
Figura 4.4. Conversión de DBT's de WVred/Al 6 meses después de su preparación.....	37
Figura 4.5. Yodometría realizada durante las pruebas de WVred/Al a 3 y 6 meses después de su preparación.....	39
Figura 4.6. Conversión de DBT's WVox/Al 6 meses después de su preparación.....	41
Figura 4.7. Yodometría realizada durante las pruebas de WVox/Al a 1 semana y 6 meses después de su preparación.....	43
Figura 4.8. Conversión de DBT's sin presencia de compuestos nitrogenados.....	45
Figura 4.9. Producción de sulfonas sin presencia de compuestos nitrogenados.....	46
Figura 4.10. Conversión de DBT's en presencia de quinolina.....	47
Figura 4.11. Producción de sulfonas en presencia de quinolina.....	47
Figura 4.12. Conversión de DBT's en presencia de indol.....	48
Figura 4.13. Producción de sulfonas en presencia de indol.....	49
Figura 4.14. Conversión de DBT's en presencia de carbazol.....	50
Figura 4.15. Producción de sulfonas en presencia de carbazol.....	51
Figura 4.16. Yodometría de las pruebas en el reactor por lotes.....	51

Figura 4.17. Resultados de conversión y producción para el DBT con tamaño de partícula catalítica de 1 mm.....	53
Figura 4.18. Producción de sulfonas durante las primeras 24 horas de operación del reactor continuo.....	56
Figura 4.19. Producción de sulfonas de las horas 25 a 56 de operación del reactor continuo.....	58
Figura 4.20. Producción de sulfonas de las horas 57 a 86 de operación del reactor continuo.....	61
Figura 4.21. Remoción de compuestos azufrados de la fase decano en las primeras 23 horas de operación a tres fases del reactor continuo	66
Figura 4.22. Producción de sulfonas en la fase acetonitrilo en las primeras 23 horas de operación a tres fases del reactor continuo	67
Figura 4.23. Remoción de compuestos azufrados de la fase decano en las últimas 25 horas de operación a tres fases del reactor continuo	69
Figura 4.24. Producción de sulfonas en la fase acetonitrilo en las últimas 25 horas de operación a tres fases del reactor continuo	70
Figura A.1. Perfil de TPR para patrón primario de AgO ₂	78

ABREVIATURAS

°API	Escala desarrollada por el Instituto Americano del Petróleo para distinguir la calidad de diversos líquidos del petróleo, expresada en grados. Se calcula restando 131.5 al cociente de 141.5 entre la gravedad específica del fluido a 60 grados Fahrenheit.
BT	Benzotiofeno.
CN	Compuestos nitrogenados.
DBT	Dibenzotiofeno.
EPA	Agencia Estadounidense de Protección al Medio Ambiente.
HDS	Hidrodeshulfuración.
mbd	Miles de barriles diarios.
ODS	Desulfuración oxidativa.
ppm	Partes por millón.
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido.
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
SENER	Secretaría de Energía.
SO _x	Óxidos de azufre.
TCD	Detector de conductividad térmica.
TPR	Reducción a temperatura programada.
USD	Dólares americanos.
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno.
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Desde inicios del siglo XX la industria del transporte experimentó uno de los mayores avances en la historia de la humanidad. Con el desarrollo del petróleo y sus derivados como combustible de motores mucho más eficientes respecto a los existentes de vapor, nació una industria que ascendió exponencialmente durante las décadas siguientes hasta el grado de convertirse en un pilar de la economía mundial. El sector energético adoptó a los combustibles fósiles como una de sus bases debido a que antes de dicho desarrollo, el petróleo no contaba con usos variados, por lo que su obtención era relativamente sencilla gracias a su notable abundancia. Con el transcurso del tiempo y tras años de disfrutar de los beneficios del petróleo, esta fuente de energía vio nacer las primeras consecuencias negativas relacionadas con su explotación.

Además de la eventual carencia que sufren los recursos naturales no renovables y algunos conflictos diplomáticos causados por los hidrocarburos, los mayores problemas provocados por el energético sin lugar a dudas son los relacionados con el medio ambiente.

Un problema que enfrenta la actual situación de contaminación atmosférica, es la generación de óxidos de azufre a causa de la combustión de compuestos azufrados que se pueden encontrar en gran variedad como componentes naturales dentro de los combustibles utilizados cotidianamente [Waldo, 1991]. Debido a esta situación, se han establecido normas que rigen los límites en el contenido de azufre presente en los combustibles más utilizados como son la

gasolina y el diésel. En México, la NOM-086 se encarga de que el contenido de azufre total en el diésel no rebase las 15 ppm, así como para las gasolinas Premium y Magna no supere las 30 ppm.

Para resolver esta problemática la industria petrolera realiza la desulfuración del crudo y sus fracciones. Uno de los procesos más utilizados para este fin es la hidrodesulfuración (HDS), la cual se lleva a cabo tratando el combustible con hidrógeno a altas presiones y temperaturas. Puntualmente la HDS es un proceso en el cual el combustible ligero es calentado, mezclado con hidrógeno y alimentado a un reactor empacado con pellets catalíticos. Para la producción de diésel o keroseno la HDS necesita presiones de hasta 30 bar, además, se ha reportado que para esta tecnología, algunos compuestos dibenzotiofénicos como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son difíciles de remover debido a su impedimento estérico, incluso a condiciones extremas [Song, 2003].

Aunado a lo anterior, los compuestos nitrogenados usualmente contenidos en las corrientes de producción de diésel, son considerados como responsables de la formación de goma en el proceso de hidrodesulfuración. Su presencia afecta de manera adversa la estabilidad del combustible durante su almacenamiento y han sido identificados como fuertes inhibidores de la actividad catalítica en la HDS, inclusive estando presentes en bajas concentraciones.

Como un complemento eficaz a la hidrodesulfuración ha surgido un proceso llamado desulfuración oxidativa (ODS), capaz de obtener una mayor eficiencia de desulfuración, para obtener diésel de ultra bajo azufre. La ODS se compone normalmente de dos etapas: la oxidación de los compuestos azufrados presentes en las corrientes y su extracción con un disolvente orgánico altamente polar. Además de que las condiciones de operación requieren temperaturas y presiones bajas, este proceso ha dado resultados muy prometedores para reducir el contenido de compuestos que contienen azufre refractario como el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT [Ismagilov, 2011].

Para lograr la desulfuración, se utiliza un agente oxidante como peróxido de hidrógeno, perácidos, hidroperóxidos orgánicos, óxidos de nitrógeno u ozono, que pueda donar átomos de oxígeno al azufre presente en los compuestos dibenzotiofénicos con la finalidad de formar sulfonas. Los compuestos ya oxidados (sulfonas) son extraídos del combustible con un disolvente inmiscible, que debe ser selectivo con respecto a la polaridad relativa de los compuestos oxidados que contienen azufre. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores metálicos para favorecer su actividad, mientras que la presencia de compuestos nitrogenados en los combustibles, como en la HDS, puede llegar a inhibirla [Ishihara, 2005].

En esta tesis se explora el efecto de diversos compuestos nitrogenados sobre la desulfuración oxidativa en un proceso tanto intermitente como continuo. En el marco teórico se presenta una recopilación de información necesaria para entender las características del trabajo que incluyen un panorama general de los combustibles a nivel mundial y nacional, una breve descripción de las técnicas existentes para la desulfuración de combustibles y las características generales de los compuestos nitrogenados estudiados. Posteriormente se detalla la metodología experimental seguida durante la realización del proyecto, describiendo desde la preparación de un catalizador bimetálico adecuado para el proceso hasta la realización de diversas pruebas de actividad en un reactor por lotes y en otro continuo, a dos y tres fases.

Finalmente se exponen y discuten los resultados más relevantes obtenidos durante el trabajo; al principio se presenta la caracterización del catalizador y su desactivación a causa del tiempo y después se concentra la atención en las pruebas de actividad realizadas con los diversos procesos. Tratando de manejar un orden coherente de ideas, se comienzan presentando los resultados de actividad desde una perspectiva general, que se trata de acercar conforme se avanza a las condiciones de un proceso a mayor escala, realizando comparaciones entre secciones que ayuden a una mejor comprensión en la discusión de los resultados.

1.1 Objetivos

Objetivo general

Evaluar el efecto de la quinolina, el indol y el carbazol, sobre la actividad catalítica de oxidación de compuestos dibenzotiofénicos presentes en el diésel en un proceso tanto intermitente como continuo.

Objetivos particulares

- Sintetizar por el método de impregnación incipiente catalizadores de tungsteno y vanadio con diferente especiación soportados en alúmina.
- Caracterizar los catalizadores preparados mediante las técnicas de análisis térmico de reducción a temperatura programada y microscopía electrónica de barrido.
- Evaluar la actividad de los catalizadores tanto en un reactor por lotes como continuo y analizar su desactivación debido al paso del tiempo.
- Comparar el proceso intermitente y continuo de ODS, para evaluar el efecto de los compuestos nitrogenados en la producción de sulfonas para cada caso.
- Comparar los procesos a dos y tres fases en el sistema continuo para evaluar el efecto de los compuestos nitrogenados en el paso de extracción del proceso de desulfuración.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta un breve panorama actual de las reservas y utilización de los hidrocarburos a nivel nacional y mundial. Se exponen los motivos por los que desde principios de siglo, se ha intensificado la investigación en la búsqueda de combustibles con ultra bajo contenido de azufre. Se explican las principales técnicas de desulfuración, destacando a la HDS por ser la principal y a la ODS por ser la base de estudio para esta tesis. Se mencionan los compuestos nitrogenados utilizados en este trabajo y se finaliza con una sección dedicada a la pérdida de actividad en los catalizadores con el paso del tiempo.

2. 1 Combustibles en México

En 2014, las reservas de petróleo a nivel mundial sumaron 1,700 miles de millones de barriles, para el caso de México las reservas fueron de 9.7 miles de millones de barriles, lo cual lo colocó como el país 18 a nivel mundial. Durante ese año el sector transporte generó una demanda de 1,193 miles de barriles diarios, de los cuales, 1,100 mbd fueron utilizados en la modalidad de autotransporte, tanto para transporte de pasajeros, como de carga, para ejemplificar la magnitud, se compara con la demanda de las operaciones aéreas, marítimas y ferroviarias que fueron de 66.5, 14 y 12.8 mbd respectivamente. El precio promedio total de las exportaciones mexicanas de crudo cayó durante 2015 de 54.06 USD que tenía en

mayo, a 28.68 USD en diciembre, esto significa una devaluación de 47% en tan sólo 7 meses [SENER, 2015].

Estableciendo la producción de crudo en 2,288 mbd en 2015, la Secretaria de Energía estima para 2029 una producción mínima de 2,117 mbd y máxima de 3,325 mbd. La Secretaría también asegura que las gasolinas seguirán siendo el principal combustible de consumo en el autotransporte hasta dicho año.

Ya que la necesidad de combustible fósil seguirá siendo mayúscula en los próximos años, desde principios del siglo XXI la preocupación por la contaminación generada a partir de dichos combustibles ha crecido, y los organismos gubernamentales mundiales encargados de proteger al medio ambiente han creado políticas más estrictas que obligaron a la industria petrolera a manufacturar un producto mucho más limpio.

Uno de los mayores contaminantes presentes en los combustibles es el azufre, por esto, en diciembre del año 2000 la Agencia Estadounidense de Protección al Medio Ambiente (EPA) publicó un anuncio regulatorio en el cual estableció un programa de comprensión nacional que instituyó nuevas medidas para reducir el nivel de azufre en el diésel a 15 ppm para el 2006. México por su parte publicó la norma NOM-086-SEMARNAT-2006 en la cual se fijaron los nuevos niveles máximos de azufre permitidos en la gasolina (30 ppm) y el diésel (15 ppm).

El azufre es el tercer elemento más abundante en el petróleo sólo por debajo del carbono y del hidrógeno, estando presente en forma de sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y mercaptanos [Waldo y col., 1991]. En el proceso natural de combustión en el diésel y la gasolina se genera, entre otros contaminantes, dióxido de azufre que al entrar en contacto con la atmósfera tiende a oxidarse para formar trióxido de azufre, el cual al disolverse en agua produce ácido sulfúrico que al momento de una precipitación se manifiesta en la superficie terrestre como lluvia ácida. La lluvia ácida tiene consecuencias bastante nocivas para el medio ambiente, entre las cuales destaca la acidificación de medios acuáticos, la contaminación de selvas, la deterioración de árboles y el daño de

suelos. En el ser humano las principales consecuencias a la salud son problemas cardiacos y pulmonares, como el asma o la bronquitis, que pueden desencadenar una muerte prematura.

Puntualmente en México se extraen cuatro variedades de crudo especificados en la tabla 2.1. Para satisfacer la demanda de combustibles en el país se debe trabajar bastante sobre la reducción en el contenido de azufre de estas variedades para cumplir las normas de la SEMARNAT, ya que se puede observar que su contenido inicial es alto.

Tabla 2.1 Tipos de crudo en México [*Cedeño, 2013*]

Reserva	Gravedad (°API)	Contenido de azufre (% en peso)
Olmeca	38	0.9
Istmo	33	1.4
Maya	22	3.6
Ku-Maloob-Zaap	12	5

Es por lo anterior que cobran una gran importancia las técnicas para producir combustibles con ultra bajo contenido de azufre y su estudio se debe profundizar para encontrar procesos que logren esto de una manera más eficiente y económica.

2.2 Procesos para remoción de azufre en combustibles

Los procesos de desulfuración pueden ser clasificados de varias maneras, una que resulta bastante útil es basándose en el proceso principal que utilizan para la remoción de azufre. Las tecnologías más desarrolladas y comercializadas son aquellas que convierten catalíticamente compuestos organoazufrados y conllevan la eliminación del azufre. Existe un segundo tipo de tecnologías que separan y/o transforman los compuestos organoazufrados mediante la aplicación de procesos físico-químicos diferentes. En la figura 2.1 se muestran las tecnologías clasificadas por el proceso que utilizan para la remoción de azufre [Babich, 2003]

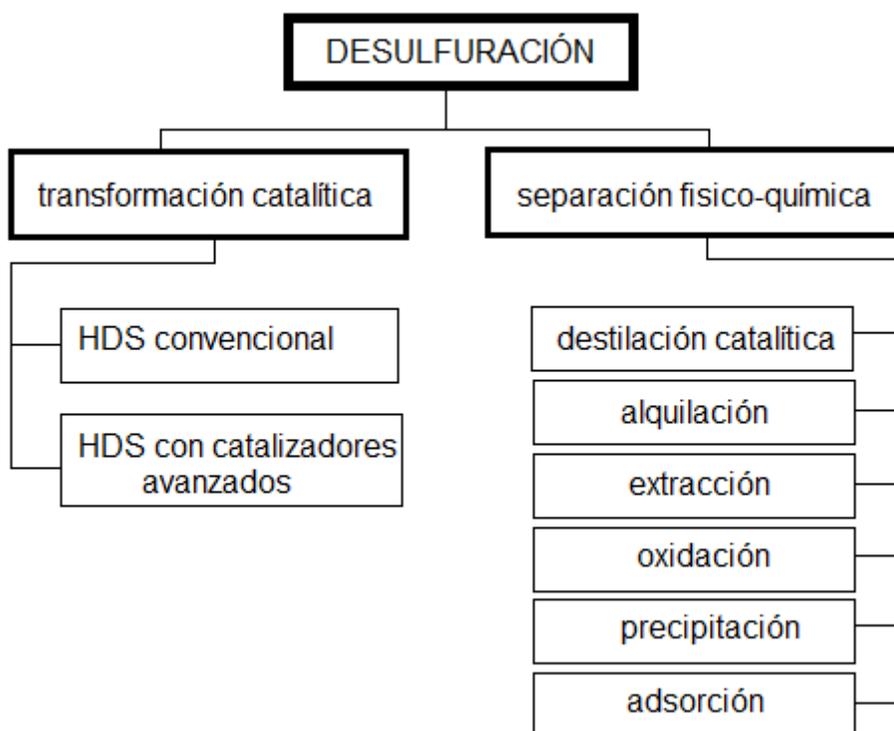


Figura 2.1 Tecnologías para la desulfuración.

Aunque la HDS es el método más común para la eliminación de azufre en los diferentes cortes petroleros, los demás métodos sirven como alternativas en caso de que este proceso no resulte viable, además, la HDS requiere de condiciones difíciles para satisfacer los requerimientos para obtener un combustible con ultra

bajo contenido de azufre, es por eso que se utiliza también algún proceso complementario para alcanzar este objetivo, a continuación se detallan las tecnologías de desulfuración

HDS

La HDS catalítica del crudo y otras corrientes de refinería llevada a cabo a una temperatura elevada y presión parcial de hidrógeno alta, convierte los compuestos organoazufrados a sulfuro de hidrógeno (H_2S) e hidrocarburos.

El proceso típico de HDS es conducido por catalizadores de $CoMo/Al_2O_3$ y $NiMo/Al_2O_3$. Su desempeño en términos de niveles de desulfuración, actividad y selectividad depende de las propiedades de cada catalizador utilizado en específico, de las condiciones de reacción, de la naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en la alimentación, y del diseño del proceso y del reactor. Los compuestos organoazufrados están presentes normalmente en casi todas las fracciones de la destilación del crudo, las fracciones con un punto de ebullición más elevado contienen relativamente más compuestos azufrados y de mayor peso molecular.

La reactividad de los compuestos organoazufrados varía ampliamente dependiendo de su estructura. Para las fracciones de crudo con bajo punto de ebullición los compuestos organoazufrados presentes son principalmente alifáticos, que resultan altamente reactivos en los procesos convencionales de hidrotratamiento y por lo tanto pueden ser removidos fácilmente del combustible. Se pueden aplicar otros procesos para extraer mercaptanos y disulfuros de la gasolina. Para las fracciones de crudo con alto punto de ebullición, los compuestos organoazufrados predominantes contienen anillos aromáticos; entre estos compuestos se encuentran los benzotiofenos con sus respectivos derivados alquilados. Dichos compuestos tiofénicos resultan mucho más difíciles de convertir por hidrotratamiento.

La reactividad de los compuestos azufrados en la HDS sigue el orden: tiofeno > tiofeno alquilado > BT > BT alquilado > DBT y DBT alquilado sin sustituyentes en las posiciones 4 o 6 > DBT alquilado con un sustituyente en la posición 4 o 6 > DBT con sustituyentes alquil en las posiciones 4 y 6 [Meille y col., 1998]. Una desulfuración profunda implica que se convertirán más los compuestos azufrados menos reactivos.

Alquilación

Cuando la temperatura de ebullición de los compuestos organoazufrados es desplazada hacia un valor mayor, estos pueden ser removidos de las fracciones ligeras por destilación. El proceso emplea la alquilación de compuestos tiofénicos mediante la reacción con olefinas presentes en la corriente que da como resultado un aumento en la temperatura de ebullición del ahora compuesto azufrado alquilado.

British Petroleum utiliza esta técnica en un proceso con tecnología avanzada llamado OATS (*Olefinic Alkylation of thiophenic sulfur*), que emplea catalizadores BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 o SbCl_5 soportados en sílice y alúmina. Empleando la tecnología de OATS, se puede remover más del 99.5% de azufre de una corriente de gasolina, sin embargo, una de las desventajas del proceso es que los compuestos azufrados alquilados producidos requieren de condiciones de hidrotratamiento más severas para la eliminación del azufre.

Extracción

La desulfuración por extracción se basa en el hecho de que los compuestos organoazufrados son más solubles que los hidrocarburos en un disolvente apropiado.

En un proceso general, los compuestos azufrados en un tanque de mezclado son transferidos del combustible hacia un disolvente, la mezcla completa se alimenta a un separador en el que los hidrocarburos son apartados del disolvente. La corriente desulfurada de hidrocarburos es usada ya sea para combinarse con el producto final o como alimentación para transformaciones posteriores. Los compuestos organoazufrados son separados por destilación y el disolvente es reciclado. La mayor ventaja de la desulfuración por extracción son sus condiciones de operación (baja temperatura y presión), ya que el tanque de mezclado puede operar a condiciones ambientales. El proceso no cambia la estructura química de los componentes del combustible. El equipo necesario es muy común, por lo que puede ser fácilmente integrado en una refinería.

Para hacer el proceso eficiente, el disolvente tiene que ser escogido muy cuidadosamente para que cumpla con ciertos requisitos, como que los compuestos organoazufrados sean altamente solubles en él, que cuente con una temperatura de ebullición diferente a la de los compuestos azufrados que contendrá y que sea económico. Entre los solventes que han mostrado un nivel razonable de desulfuración (entre 50 y 90% de remoción de azufre dependiendo del número de ciclos de extracción), se encuentran acetona, etanol y polietilenglicoles.

Precipitación

La desulfuración por precipitación se basa en la formación y subsecuente remoción de un complejo de transferencia de carga insoluble. Experimentos preliminares fueron reportados para un modelo de compuesto organoazufrado (4,6-DMDBT) en hexano y gasóleo, utilizando 2,4,5,7-tetranitro-9-fluoreno (TNF) como el más eficiente aceptor- π . Una suspensión del aceptor- π y azufre conteniendo gasóleo fue agitada en un reactor por lotes en donde se formaron los complejos de transferencia de carga insoluble entre los aceptores- π y los derivados del dibenzotiofeno. Los pasos siguientes incluyeron la filtración para

remover el compuesto formado del gasóleo y la recuperación del exceso de aceptores- π utilizando un adsorbente sólido.

Desafortunadamente la eficiencia del proceso es muy baja, ya que un tratamiento remueve solo el 20% del azufre presente. Además existe una competencia de formación de complejos entre los compuestos del DBT y otros aromáticos no azufrados que se refleja en una baja selectividad en la remoción de DBT.

Adsorción

La desulfuración con esta técnica se basa en la habilidad que tiene un adsorbente sólido para adsorber selectivamente compuestos organoazufrados de corrientes de refinería. Basado en el mecanismo de interacción del compuesto azufrado con el adsorbente, la desulfuración por adsorción puede ser separada en dos grupos: adsorción física o adsorción química (también conocida como reactiva).

La adsorción física se lleva a cabo en la superficie del adsorbente sólido, la regeneración del adsorbente se hace normalmente lavando este con un disolvente, provocando un flujo con alta concentración de compuestos organoazufrados. La adsorción reactiva emplea una interacción química entre los compuestos azufrados y el adsorbente, el azufre se enlaza al adsorbente, normalmente como sulfuro y se libera al hidrocarburo sin azufre en la corriente de combustible purificada, la regeneración del adsorbente resulta en la eliminación del sulfuro como ácido sulfhídrico, azufre u óxido de azufre dependiendo del proceso que se aplicó. La eficiencia de esta técnica de desulfuración está determinada principalmente por las propiedades del adsorbente: capacidad de adsorción, selectividad de los compuestos organoazufrados, durabilidad y regeneración. Los adsorbentes típicos usados en esta técnica son: carbón activado, zeolitas, complejos de metales de transición y óxidos metálicos de zinc, molibdeno, níquel, cobalto o manganeso.

2.3 Desulfuración oxidativa

Un proceso alternativo de gran importancia para la remoción de azufre en los combustibles es la desulfuración oxidativa (ODS). A diferencia del proceso de HDS, la ODS puede realizarse en condiciones mucho menos severas, como temperaturas menores a 120 °C y presión atmosférica. También evita los efectos negativos producidos por un proceso profundo de HDS, como son la reducción de la vida de los catalizadores y un alto consumo de hidrógeno, lo que provoca costos de operación mucho más elevados [Babich, 2003]

A pesar de esto, en la búsqueda de diésel de ultra bajo azufre (con menos de 10 ppm), la desulfuración oxidativa se propone como un proceso complementario y no sustituto de la HDS, debido a que los compuestos más refractarios de la HDS, como los dibenzotiofenos sustituidos, son los más reactivos en la ODS gracias a la alta densidad electrónica en el átomo de azufre [Otsuki y col., 2000].

El proceso de ODS, consiste en la oxidación selectiva de compuestos azufrados heterocíclicos contenidos en fracciones de diésel en presencia de oxidantes, convirtiéndolos en sulfóxidos y sulfonas que posteriormente se remueven mediante extracción con disolventes polares, adsorción, destilación o descomposición térmica con formación de dióxido de azufre. La ODS es posible gracias a la fuerte afinidad del azufre por el oxígeno, lo que permite la unión selectiva de sulfuros orgánicos y derivados tiofénicos sin la ruptura de enlaces C-C y C-S. La oxidación selectiva de los compuestos azufrados a sulfóxidos y sulfonas, cambia bruscamente su polaridad por lo que pueden ser separados por extracción con la ayuda de un disolvente polar, por adsorción o por algún otro método.

El agente oxidante utilizado en la ODS debe ser muy selectivo del azufre para prevenir la oxidación de olefinas o compuestos aromáticos presentes en la

alimentación, ya que la oxidación de dichos compuestos puede reducir el octanaje en la gasolina. Los agentes oxidantes típicos en la ODS son peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos y perácidos, siendo el primero de estos el que posee mayores cualidades de oxidación ya que aunque es lento en ausencia de catalizador resulta altamente efectivo en presencia del mismo [Stanislaus y col. 2010], aunque también se pueden utilizar ozono, óxidos de nitrógeno, oxígeno, ácido nítrico y ácido sulfúrico como agentes oxidantes.

El proceso se realiza en presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos soportados en Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 o ZrO_2 sulfatada. Para el caso puntual de sistemas heterogéneos, los grupos metilo contenidos en los compuestos dibenzotiofénicos generan un impedimento estérico que dificulta la formación de intermediarios antes de la reacción de oxidación [Pawelec y col., 2010] por lo que el orden de reactividad de dichos compuestos resulta: $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$. Por su parte, para la elección del disolvente de extracción se debe tomar en cuenta su polaridad, su capacidad de extracción de los compuestos azufrados y que permitan de buena manera la reacción de oxidación, Gómez y col. (2005) estudiaron varios disolventes y reportaron al acetonitrilo y a la gama-butirolactona como los que más favorecen el proceso, obteniendo con este último una mejor extracción, y con el acetonitrilo una mayor oxidación.

Cabe mencionar que cuando la reacción de ODS se realiza en dos etapas, en la primera de ellas los compuestos organoazufrados son extraídos desde la fase del combustible, hacia la fase del disolvente más polar. En la segunda etapa la oxidación de compuestos organoazufrados se realiza en la fase del disolvente y se da por una adición electrofílica en los dibenzotiofenos por parte de los átomos de oxígeno presentes en el peróxido de hidrógeno, que completa los electrones de valencia del azufre con la subsecuente formación de la sulfona correspondiente, como se muestra en la Figura 2.2.

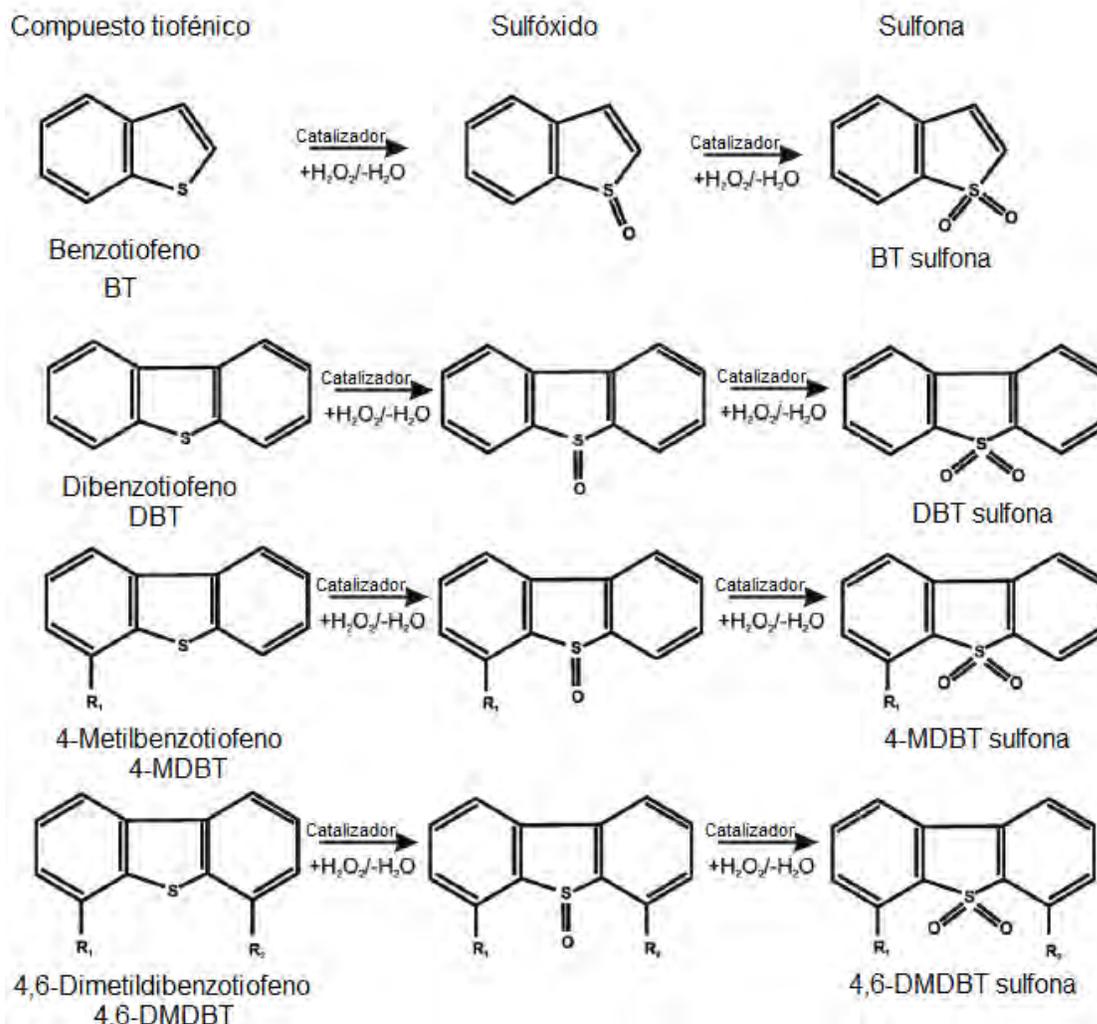


Figura 2.2 Reacción de oxidación de compuestos benzotiofénicos [Ismagilov, 2011]

Como se puede observar, la relación estequiométrica entre oxígeno y azufre es de 2 ($O/S=2$), sin embargo, Cedeño y col. [2005] reportan que dicha relación no es la óptima para la reacción y que el aumento en la relación O/S tiene dos efectos en la misma; el primero de ellos es benéfico ya que un exceso de agente oxidante contrarresta aquel que se pierde por descomposición térmica y provoca por consiguiente una mayor producción de sulfonas, en cambio el segundo efecto es

negativo ya que el peróxido descompuesto se transforma en agua que es propensa a afectar los sitios activos del catalizador y esto inhibe la actividad.

Ya que la reacción de oxidación se realiza en el disolvente, las sulfonas producidas se encuentran en esta fase. Los compuestos tiofénicos se encuentran tanto en la fase del combustible, como en la fase del disolvente en la fase del combustible están los que no se lograron extraer, mientras que en la fase del disolvente están los que se lograron extraer, pero no se lograron oxidar. Para cuantificar la reactividad en los diferentes procesos de ODS en esta tesis se ocupó la siguiente nomenclatura, en donde DBT o sulfona indican la concentración de la sustancia respectiva a un tiempo determinado, indicado en el superíndice (0 = inicial, t = tiempo t) y en una fase determinada indicada en el subíndice:

Remoción:

Es la fracción de compuestos tiofénicos totales que se extraen de la fase del combustible respecto al valor inicial:

$$\text{Remoción} = \left(\frac{DBT^0 - DBT^t}{DBT^0} \right)_{\text{combustible}}$$

Extracción:

Es la fracción de compuestos tiofénicos que se lograron extraer hacia la fase del disolvente, pero no se lograron convertir a sulfonas:

$$\text{Extracción} = \frac{DBT_{\text{disolvente}}^t}{DBT_{\text{combustible}}^0}$$

Producción:

Es la fracción de sulfonas producidas en la fase del disolvente respecto a la cantidad inicial de compuestos tiofénicos presentes en la fase del combustible:

$$Producción = \frac{Sulfona_{disolvente}^t}{DBT_{combustible}^0}$$

Con la finalidad de estudiar más a detalle el proceso de oxidación, varias reacciones de esta tesis se realizaron solamente en la fase disolvente, simulando que la extracción de la fase del combustible se llevó a cabo previamente de manera total. Por lo tanto para dichas reacciones no es válido aplicar los conceptos de extracción y remoción, más si el de producción en donde la fórmula se ajusta ya que la concentración de compuestos tiofénicos inicial se toma de la única fase existente (disolvente) y en cambio para este tipo de reacciones aplica otro concepto.

Conversión:

Es la fracción de compuestos tiofénicos transformados en un tiempo determinado respecto a su concentración inicial:

$$Conversión = 1 - \frac{DBT^t}{DBT^0}$$

2.4 Compuestos nitrogenados

Para la reacción de ODS es importante también estudiar el efecto que tienen sobre la reacción otros compuestos que puedan estar presentes en las fracciones de petróleo. Otsuki y col. (2001) indicaron que los hidrocarburos, tanto aromáticos como alifáticos, no tienen injerencia en la reacción de oxidación del DBT, y por el contrario, la presencia de indol retarda la reacción de oxidación indicando que los compuestos nitrogenados sí afectan a la ODS.

Kim y col. (2006) hicieron un estudio en el que demostraron la adsorción de quinolina e indol en varios materiales incluida la alúmina activada, que fue el soporte del catalizador utilizado para las reacciones de esta tesis. Es común que

las fracciones de crudo contengan compuestos nitrogenados y aunque se ha reportado que es posible una desnitrogenación en el proceso de oxidación [Ishihara y col., 2005], resulta fundamental saber de qué manera afectan los compuestos nitrogenados al proceso de desulfuración oxidativa, por lo que en esta tesis se estudia el efecto que tienen tres de estos:

Quinolina

La quinolina es un compuesto nitrogenado heterocíclico formado por un anillo de benceno y uno de piridina fusionados (figura 2.3). Tiene carácter básico, debido a que puede donar sus electrones, aunque las reacciones de sustitución electrofílica aromática se llevan a cabo sobre el anillo bencenoide debido a que la densidad electrónica del anillo pirinoide disminuye por la presencia del átomo de nitrógeno. También posee un par de carbonos que pueden desprotonarse y llevar a cabo reacciones de alquilación.

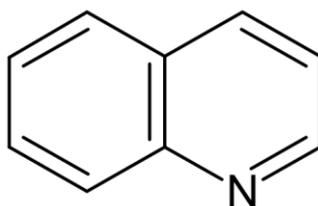


Figura 2.3 Estructura de la quinolina

Indol

El indol es un compuesto nitrogenado heterocíclico formado por un anillo de benceno y uno de pirrol fusionados (figura 2.4). A diferencia de la quinolina, no tiene carácter básico y el anillo del heterociclo es más rico en densidad electrónica comparado al anillo de benceno. Su hidrógeno N-H es el más ácido y puede desprotonarse para formar un anión que puede reaccionar con electrófilos.

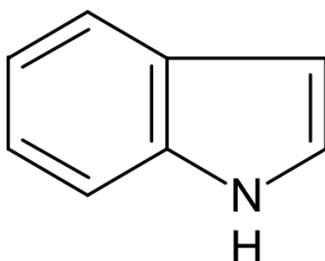


Figura 2.4 Estructura del indol

Carbazol

El carbazol es un compuesto nitrogenado heterocíclico formado por un anillo de pirrol fusionado a dos anillos de benceno (figura 2.5). Al igual que el indol, no tiene carácter básico.

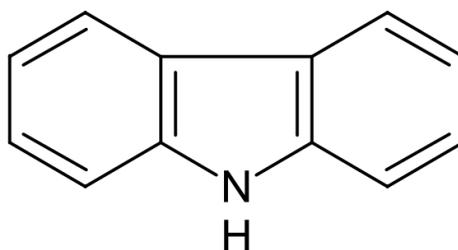


Figura 2.5 Estructura del carbazol

2.5 Desactivación de un catalizador

Casi la totalidad de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos de tiempo indefinidos, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo experimentando una desactivación. Dicha desactivación puede ocurrir de varias maneras que se describen a continuación.

La contaminación o coquificación se da cuando un material presente en el reactor se deposita sobre el sitio catalítico, normalmente se presenta con materiales carbonosos y se conoce como coque.

El envenenamiento se da cuando compuestos presentes en las corrientes de procesos bloquean o modifican la naturaleza de la fase activa, esto ocurre normalmente debido a la presencia de alguna impureza en la corriente de alimentación aunque también puede ser un producto de la reacción. Cuando el enlace entre el veneno y el catalizador es muy fuerte, este último se desactiva permanentemente, aunque si el enlace es débil se puede recuperar la actividad.

La sinterización ocurre debido al crecimiento o aglomeración de los microcristales, que provoca un nuevo arreglo estructural que resulta en un decremento en el número de sitios activos del catalizador. La sinterización se puede dar debido al crecimiento de partículas metálicas cerca de la temperatura de Hütting (temperatura donde átomos y defectos en la superficie del metal se vuelven móviles) o Tamman (temperatura donde los átomos en el seno del sólido presentan cierta movilidad). La sinterización puede darse también directamente en el soporte cuando se sobrepasa la temperatura en la cual una fase cristalográfica es estable.

La desactivación por lixiviación es un proceso físico de transferencia de masa, y ocurre cuando el disolvente líquido pasa por el catalizador sólido disolviendo algún componente del catalizador soluble en él.

Finalmente la desactivación por falla mecánica se puede dar de varias maneras: el triturado provocado por la carga de grandes cantidades de catalizador, la atrición que es la reducción del tamaño o rompimiento de las partículas del catalizador debido al choque entre ellas mismas, la erosión provocada en reactores de monolito con flujo de gas elevado o las fracturas debidas al estrés térmico químico o mecánico.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología del trabajo experimental realizado. Al inicio se detalla cómo fue la preparación de los catalizadores, después se mencionan brevemente las técnicas con que se les caracterizó y finalmente se describen las pruebas de actividad, detallando los equipos utilizados, así como los pasos del proceso realizado tanto para el reactor intermitente, como para el reactor continuo a dos y tres fases.

3.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon dos catalizadores bimetálicos con fases activas de diversas especies de tungsteno y vanadio soportados en alúmina mediante el método de impregnación incipiente o llenado a volumen de poro, el cual consiste en preparar una solución con la sal precursora de cada fase activa e impregnarla al soporte para después retirar el disolvente secándolo y calcinar el catalizador para oxidar su fase activa. Para preparar un segundo catalizador, se realiza un proceso adicional de reducción a temperatura programada con el cual se obtienen diferentes especies en la fase activa.

Para preparar inicialmente un catalizador con contenido teórico de 10% de tungsteno, se disolvieron 0.6 g de la sal precursora de (metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{H}_2\text{O}$) en 1.7 mL de agua destilada, esta solución se impregnó al

soporte elegido, el cual fue alúmina marca “Sasol” en una presentación esférica de aproximadamente 1.5 mm de diámetro. Terminada la impregnación se realizó una etapa de maduración de 6 horas, y posteriormente un proceso de secado durante 12 horas a 120 °C. Después del secado se realizó la calcinación a 500 °C durante 4 horas en una mufla con una rampa de calentamiento de 5°F (2.7°C) por minuto, pasada la calcinación se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Al catalizador con contenido teórico de 10% de tungsteno se le realizó una impregnación sucesiva de otros 0.6 g de metatungstato de amonio diluido en 1.7 mL de agua destilada, siguiendo los mismos pasos de maduración de 6 horas, secado a 120 °C durante 12 horas, calcinación de 4 horas a 500 °C y enfriamiento a temperatura ambiente para obtener ahora un catalizador con contenido teórico de 20% de tungsteno

Finalmente, se le realizó una tercera impregnación sucesiva con 0.138 g de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) disueltos en 2 mL de agua destilada, debido a que esta sal es difícil de disolver en agua, se agregó poco a poco ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), que aumenta la solubilidad, hasta que se disolvió completamente el metavanadato. Dicha solución se agregó al catalizador con 20% de tungsteno y se dejó madurar por 6 horas, después se secó en la estufa a 120 °C durante 12 horas y posteriormente se realizó la calcinación a 500 °C durante 4 horas con la misma rampa de calentamiento de 5 °F por minuto. Finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente y así se obtuvo el primer catalizador bimetálico, con fase activa de trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio soportado en alúmina, que por razones de simplificación se conocerá a lo largo de esta tesis como catalizador WVox/Al.

La preparación del segundo catalizador fue exactamente igual a la del primero, sólo que al final de todos los pasos se le sometió a un proceso de reducción a temperatura programada hasta 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El proceso redujo las especies de WO_3 y V_2O_5 principalmente en W^0 y V_2O_3 , y así se obtuvo un segundo catalizador con fase activa de tungsteno

metálico y trióxido de vanadio, que por razones de simplificación se conocerá a lo largo de esta tesis como WVred/Al.

3.2 Caracterización de los catalizadores

Con el propósito de conocer el contenido de tungsteno y vanadio, así como las especies presentes en la fase activa, se caracterizó al catalizador WVox/Al mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y reducción a temperatura programada (TPR):

- Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX):

En esta técnica, sobre la muestra a analizar se hace incidir un haz de electrones que origina la aparición de diversas señales que, al ser captadas y analizadas dan información sobre la muestra analizada. Se realiza con un equipo llamado microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) que está equipado con un detector de energía dispersiva EDX, que capta las señales de rayos X provocadas por el haz de electrones, y gracias a que cada elemento posee una estructura atómica característica, con dichas señales se puede analizar la distribución elemental en la superficie de la muestra.

Para esta tesis se realizaron micrografías y mapeos con el fin de observar la distribución superficial del catalizador WVox/Al, en cuanto a su análisis elemental, se tomaron veinte puntos analizados en el microscopio en zonas aleatorias de la muestra y se obtuvo un promedio de composición.

- Reducción a temperatura programada (TPR):

Esta técnica permite conocer las especies presentes en la fase activa que hay en el catalizador y la interacción que mantiene esta con el soporte, se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo con forma de “U”, en el que se colocaron 0.25 g de la muestra. Se le hizo pasar una mezcla de H₂/Ar (30% H₂ v/v) con un flujo de 25

mL/min y se calentó con un aumento constante de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta los 900 °C, el equipo donde se hizo la prueba se muestra en la figura 3.1.

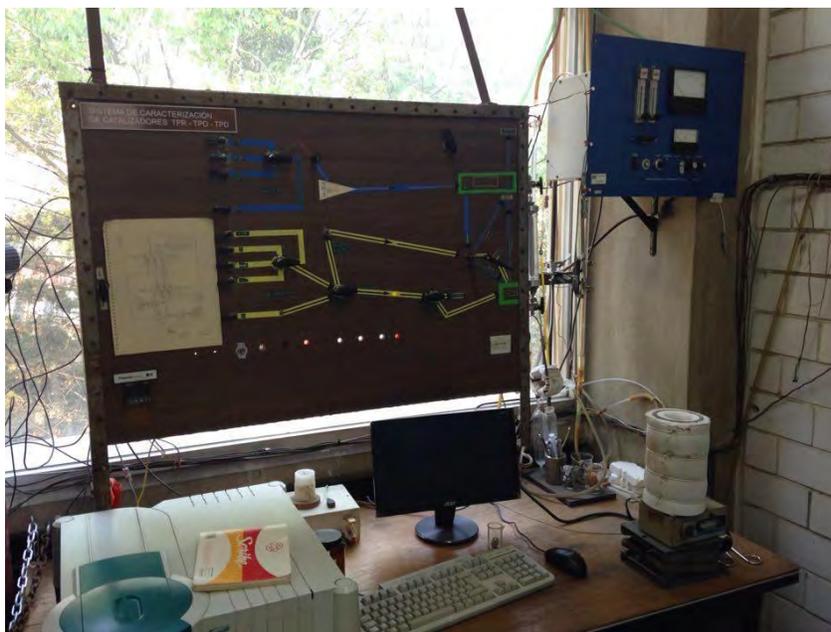


Figura 3.1 Sistema de caracterización TPR

Mediante un detector de conductividad térmica se registró la diferencia de conductividad térmica en la mezcla de gases para cada tiempo y temperatura, dicha conductividad se modifica en función del consumo de hidrógeno en la mezcla debido a la reducción del pentóxido de vanadio y del trióxido de tungsteno del catalizador. Los datos obtenidos se grafican en un termograma de conductividad contra temperatura y utilizando una muestra patrón, se compara el área bajo la curva de la muestra y se calcula la cantidad de fase activa soportada en el catalizador.

3.3 Pruebas de actividad en el reactor por lotes

Para conocer tanto la actividad del catalizador $WVred/Al$, como la variación de esta en presencia de compuestos nitrogenados, inicialmente se realizaron pruebas en un reactor intermitente.

El sistema (figura 3.2) consta de un matraz de 250 mL con tres bocas; en la primera de ellas se tiene conectado un sistema de refrigeración vertical que sirve para condensar los vapores generados durante la reacción evitando que se pierda el disolvente para mantener la presión del sistema constante, en la segunda boca se mantiene un termómetro que llega al seno de la reacción y se puede leer externamente para monitorear la temperatura en todo momento y la última boca se utiliza para introducir los reactivos, el catalizador, y el agitador magnético en el sistema, así como para sustraer las muestras necesarias, por lo que se mantiene cerrada durante el resto de la reacción. El reactor se encuentra enchaquetado y para mantener su temperatura constante se utiliza un flujo de recirculación de agua caliente controlado por un termostato, además el sistema se encuentra sobre una parrilla de agitación magnética.

En una prueba típica en el reactor por lotes primero se agregan 0.1 g del catalizador y 50 mL de mezcla reactiva que contiene 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT disueltos en 1 L de acetonitrilo (además de algún compuesto nitrogenado en caso de que se esté estudiando su efecto).

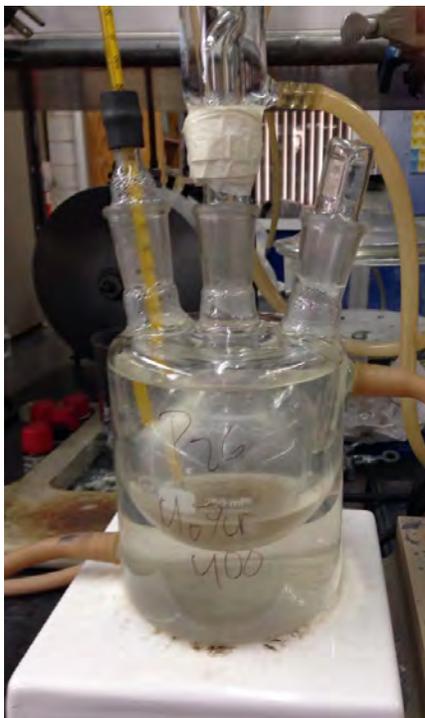


Figura 3.2 Reactor por lotes

Una vez alcanzada la temperatura constante a la cual se realizará la reacción (normalmente 60 °C) se comienza la agitación magnética y se añaden 0.5 mL de peróxido de hidrógeno, el cual funciona como agente oxidante con una relación O/S = 6. La reacción comienza en cuanto se agrega el agente oxidante al sistema y es en este punto que empieza a correr el tiempo de reacción.

Se toman dos muestras con una pipeta transcurridos los 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción, en la primer muestra se llena el inserto de un vial para su análisis en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras Hewlett Packard 7673 y una columna capilar PONA (goma de metil silicona, 50m x 0.2 mm x 0.5 μ m de grosor de película), identificando los reactivos y productos de reacción con base en su tiempo de retención.

En la segunda muestra se toma una alícuota de medio mililitro que se coloca en un matraz previamente preparado para su análisis por yodometría (Apéndice II).

La yodometría es un parámetro que nos indica cuánto peróxido de hidrógeno está desapareciendo del reactor, ya sea por descomposición o por reacción, es por eso que si en una determinada yodometría se observa que el valor de peróxido se encuentra cerca del valor estequiométrico, se debe agregar más inmediatamente.

3.4 Pruebas de actividad en el reactor continuo a dos fases

Se sabe que los cortes de petróleo contienen compuestos tiofénicos, que en el proceso de desulfuración oxidativa se extraen a una fase más polar para oxidarse en ella. Como una aproximación a un proceso de mayor escala, se realizaron pruebas con el catalizador WVred/Al en un proceso continuo. Inicialmente la reacción se realizó solamente a dos fases, simulando que la extracción hacia el disolvente es total, siendo la primera de estas fases el catalizador sólido, y la segunda fase líquida en donde está presente tanto el disolvente (acetonitrilo), como el agente oxidante (peróxido de hidrógeno).

El sistema donde se realizaron las pruebas se puede observar en la figura 3.3 y consiste en un reactor tubular vertical de vidrio de 29 cm de largo con un diámetro interno de 6 mm, cuyo interior fue empacado con un gramo del catalizador WVred/Al con tamaño de partícula aproximado de 1 mm, repartido en cinco camas catalíticas equivalentes de 0.2 g separadas por empaques de plástico inertes en forma de anillos. Para obtener el tamaño de partícula deseado se partió ligeramente el catalizador y se decidió repartir en cinco camas catalíticas debido a que en pruebas anteriores esta configuración demostró mejorar la actividad respecto a otras.

El reactor se encuentra enchaquetado y para mantener su temperatura constante se utiliza un flujo de recirculación de agua controlado por un termostato y cuenta con tres bocas; la boca axial inferior sirve para alimentar al reactor mediante la ayuda de una bomba peristáltica con control de flujo, la salida de la muestra se

produce por la boca lateral superior del reactor, mientras que la boca axial superior del reactor funciona como entrada para un termopar que monitorea la temperatura durante toda la reacción.

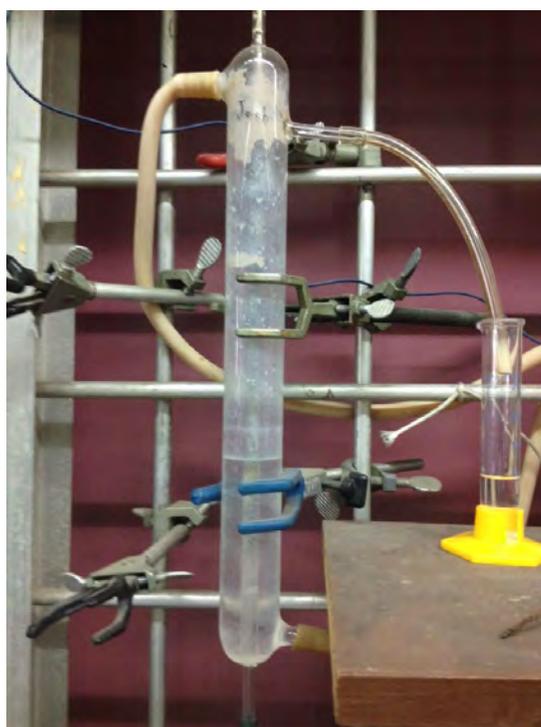


Figura 3.3 Reactor continuo

En una prueba típica en el reactor continuo, primero se ajusta el sistema de recirculación a la temperatura de reacción deseada (de 60 °C en la mayoría de los casos), posteriormente se coloca la manguera de entrada al reactor dentro de la alimentación, que consta de una mezcla reactiva que contiene 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT disueltos en 1 L de acetonitrilo que totalizan 616 ppm de azufre (además de algún compuesto nitrogenado en caso de que se esté estudiando su efecto) y 1%v/v de peróxido de hidrógeno, que funciona como agente oxidante con una relación O/S = 6. Ya que se colocaron los reactivos en una probeta se hace funcionar la bomba peristáltica para que comience la alimentación del reactor, se mide el flujo a la salida y se ajusta al deseado, en la

gran mayoría de las reacciones de esta tesis el flujo utilizado fue de 0.5 mL/min, específicamente para dicho flujo el tiempo de residencia es de 19.2 min. Cada hora, se toma una muestra de aproximadamente 4 mL a la salida del reactor, de la cual 0.5 mL se colocan en un matraz previamente preparado para su análisis por yodometría y el resto se utiliza para llenar un vial que se analiza por cromatografía de gases como se explica en la sección anterior (3.3). Usualmente durante un día de trabajo se toman 8 muestras.

3.5 Pruebas de actividad en el reactor continuo a tres fases

Para completar el estudio de una reacción de ODS, se realizaron pruebas en donde se incluyó el paso de extracción omitido intencionalmente en la sección anterior. Con esta modificación, la reacción estuvo compuesta por tres fases: una sólida (la del catalizador), y dos líquidas. La primera de ellas conformada por una mezcla diésel modelo con los DBT's disueltos en decano, y la segunda por el acetonitrilo que se eligió como disolvente de extracción.

El equipo donde se realizaron las pruebas es idéntico al utilizado en las pruebas continuas a dos fases, con la excepción de que en vez de una, se utilizaron dos bombas peristálticas independientes para la alimentación, cuyos flujos fueron unidos a la entrada del reactor con ayuda de una "Y" de plástico. Cabe mencionar que el catalizador $WVred/Al$ empacado fue el mismo que se utilizó en las pruebas a dos y tres fases, es decir, las pruebas a tres fases se realizaron inmediatamente después de las pruebas a dos fases, sin desempacar el reactor entre estas.

En una prueba típica en el reactor continuo a tres fases, primero se ajusta el sistema de recirculación a la temperatura de reacción deseada (de 60 °C en la mayoría de los casos), posteriormente se coloca la alimentación para cada bomba, en la primera de ellas (fase diésel modelo) se añade mezcla reactiva que contiene 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1g de 4,6-DMDBT disueltos en 1 L de decano que

totalizan 665 ppm de S (además de algún compuesto nitrogenado en caso de que se esté estudiando su efecto), para la segunda fase (disolvente) se añade 1%v/v de peróxido de hidrógeno en acetonitrilo puro . Ya que se colocaron los reactivos se ajusta el flujo de cada bomba para que sea el mismo y posteriormente se hacen funcionar ambas para que comience la alimentación del reactor. Cada hora, se toma una muestra de aproximadamente 8 mL (4 mL de cada fase) a la salida del reactor. Por sus propiedades de densidad el decano se encuentra en la parte superior y el acetonitrilo es la fase inferior, por lo que con una pipeta se llena un vial de la fase superior para su análisis cromatográfico, y con otra pipeta diferente se extraen 0.5 mL de la fase inferior y se colocan en un matraz previamente preparado para su análisis por yodometría, de la misma fase inferior se llena otro vial que también se analiza por cromatografía de gases. Durante un día de trabajo normalmente se toman muestras durante 8 horas lo que equivale a un total de 16 muestras (8 de la fase decano y 8 de la fase de acetonitrilo).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan los resultados del trabajo experimental desarrollado. En un principio se muestra la caracterización de los catalizadores utilizados durante toda la tesis y se expone la desactivación que sufrieron a causa del tiempo. Después se presentan las pruebas de actividad realizadas con el propósito de estudiar el efecto que tienen los compuestos nitrogenados quinolina, indol y carbazol en la reacción de ODS. Los resultados se presentan primero en un proceso intermitente a dos fases y después en un reactor continuo simulando una total transferencia de compuestos benzotiofénicos hacia la fase del disolvente, finalmente se realiza el experimento a tres fases con un diésel modelo para incluir el paso de extracción en el estudio y se menciona la permanencia por adsorción de los compuestos nitrogenados durante el proceso continuo.

4.1 Caracterización de los catalizadores

El catalizador WVox/Al fue caracterizado por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), y fue reducido con la técnica de reducción a temperatura programada.

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Se realizó un análisis elemental del catalizador WVox/Al mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

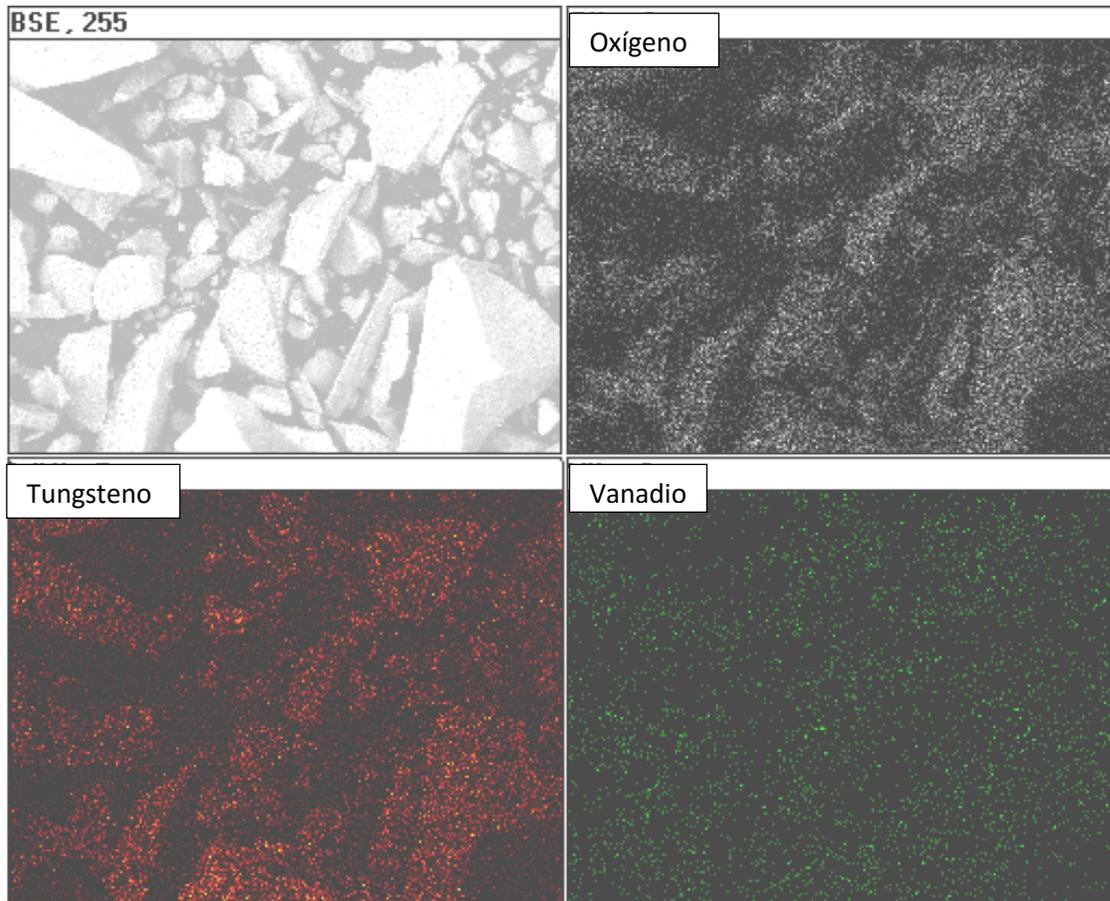


Figura 4.1 Mapeos de WVox/Al

En la figura 4.1 se observan los mapeos elementales, en los cuales se aprecia una buena distribución de las especies de tungsteno y vanadio en la superficie del catalizador, lo cual indica una adecuada preparación del mismo.

En la figura 4.2 las micrográficas a diferentes aumentos muestran en el catalizador una gran variedad en el tamaño de partícula desde los 20 hasta cerca de los 500 micrómetros.

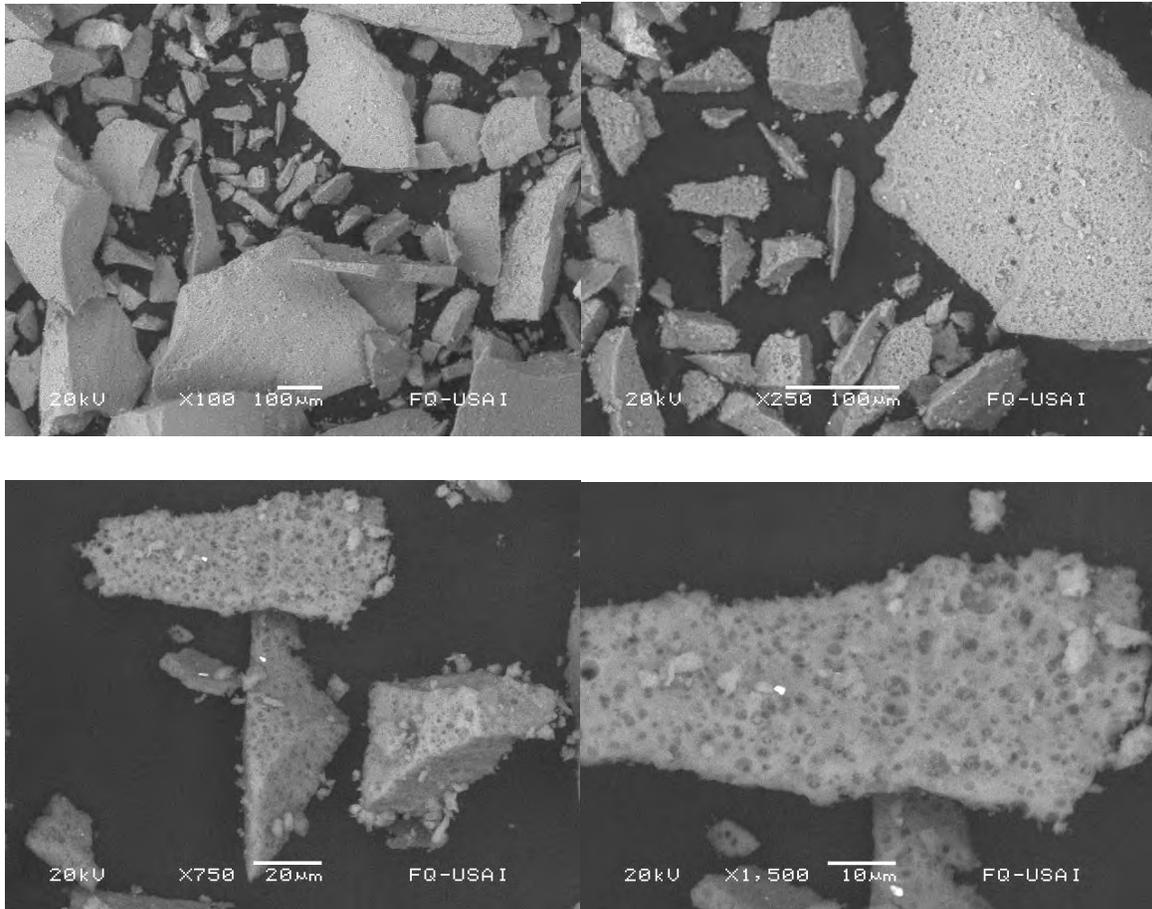


Figura 4.2 Micrografías de WVOx/Al con aumentos x100 (*sup.izq.*), x250 (*sup.der.*), x750 (*inf.izq.*) y x1500 (*inf.der.*)

Finalmente la técnica SEM-EDX nos proporciona también la composición del catalizador, mediante el análisis de los elementos en diferentes secciones de la partícula, los cuales se promediaron para dar una estimación adecuada del porcentaje elemental del catalizador WVOx/Al.

Tabla 4.1 Distribución elemental en WVox/Al

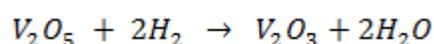
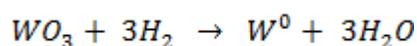
Elemento	%
Oxígeno	43
Aluminio	42
Tungsteno	14.4
Vanadio	0.6

En la Tabla 4.1 se presenta el promedio de los resultados del análisis elemental en el catalizador WVox/Al, los resultados muestran que el contenido de Vanadio es de 0.6% y el de Tungsteno de 14.4%. Cabe recordar que el valor nominal de Tungsteno con que se preparó el catalizador fue de 20%, por lo que existe una notable diferencia respecto a los resultados del análisis elemental que puede deberse a una mala impregnación.

4.1.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

Además de la microscopía electrónica de barrido se realizó una prueba de reducción a temperatura programada para conocer el tipo de especies de tungsteno y vanadio presentes en el catalizador WVox/Al mediante la relación entre el hidrógeno utilizado en la reacción como reductor y los oxidantes que son los metales del catalizador.

El experimento de TPR produce un termograma cuyos picos muestran zonas de reducción acordes a las especies catiónicas de los metales W y V. Se realizaron dos reacciones en el TPR:



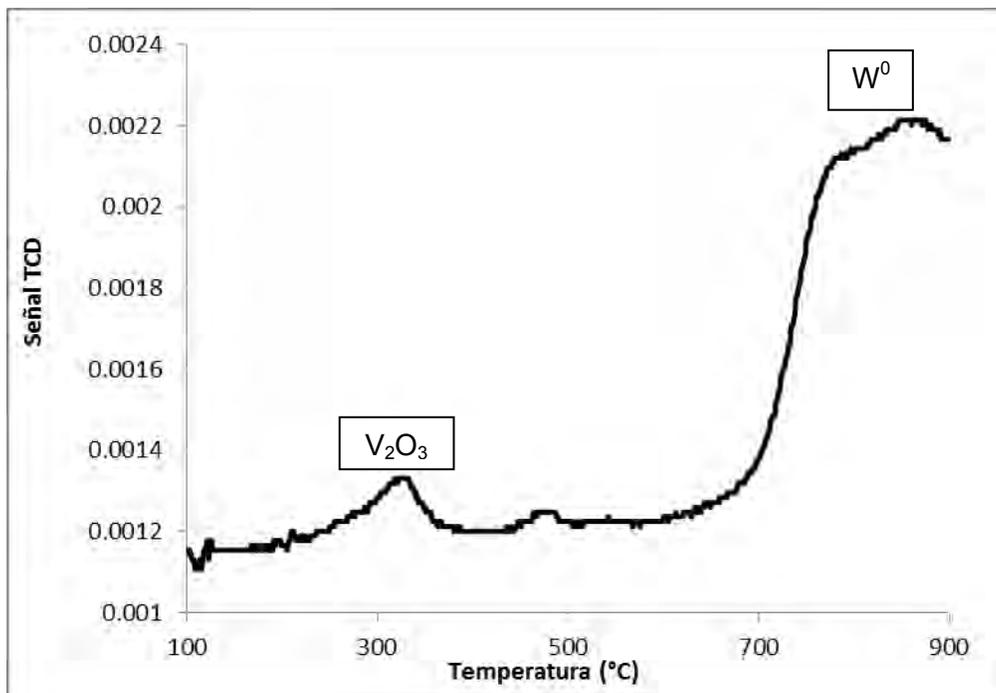


Figura 4.3 Perfil de TPR para el catalizador WV/Al

El termograma obtenido se puede observar en la figura 4.3 en la que se presentan dos zonas de reducción. La primera de estas es un pico de reducción simétrico y no muy intenso que se encuentra en el rango de 280-380°C aproximadamente y se atribuye a la reducción del pentóxido de vanadio a trióxido de vanadio. La segunda zona de reducción es mucho más notoria, comienza después de los 700°C y es atribuible a la reducción de trióxido de tungsteno a tungsteno metálico, cabe recordar que el catalizador se preparó por impregnación incipiente.

Al integrar el área bajo la curva de cada zona de reducción y con la ayuda de una prueba de referencia de AgO_2 , se calculó la cantidad de cada especie presente en el catalizador. Los cálculos completos se muestran en el Apéndice I, e indican que el porcentaje elemental es de 18.9% para el tungsteno y de 0.5% para el vanadio.

Cabe recordar que en el análisis con la técnica SEM-EDX el porcentaje elemental fue de 14.4% para tungsteno y 0.6% para el vanadio. Existe una diferencia de

4.5% entre el porcentaje de tungsteno obtenido mediante las dos técnicas de caracterización, sin embargo, hay que recordar que el análisis SEM-EDX es una técnica de superficie que se realiza en veinte secciones aleatorias del catalizador, por lo que el promedio de dichas secciones es solo una aproximación al valor del catalizador completo, a diferencia del análisis por TPR en donde sí se analiza la muestra completa.

4.2 Desactivación del catalizador con el paso del tiempo

Un catalizador utilizado en la ODS al igual que cualquier otro, es propenso a perder su actividad con el paso del tiempo; la rapidez y medida en que suceda este fenómeno varía entre un catalizador y otro, es por eso que se realizaron pruebas en el reactor intermitente para comprobar si dicho fenómeno ocurrió en los catalizadores $WVox/Al$ y $WVred/Al$ y de ser así, saber de qué magnitud fue dicha desactivación. A continuación se presentan las comparaciones de las pruebas realizadas a los catalizadores con diferencia de antigüedad.

4.2.1 Catalizador $WVred/Al$

Para probar la actividad del catalizador $WVred/Al$ seis meses después de su preparación, se le realizó una prueba en el reactor por lotes con las condiciones de operación que favorecen a la reacción: temperatura constante de $60^{\circ}C$, presión atmosférica y una relación inicial $O/S=6$.

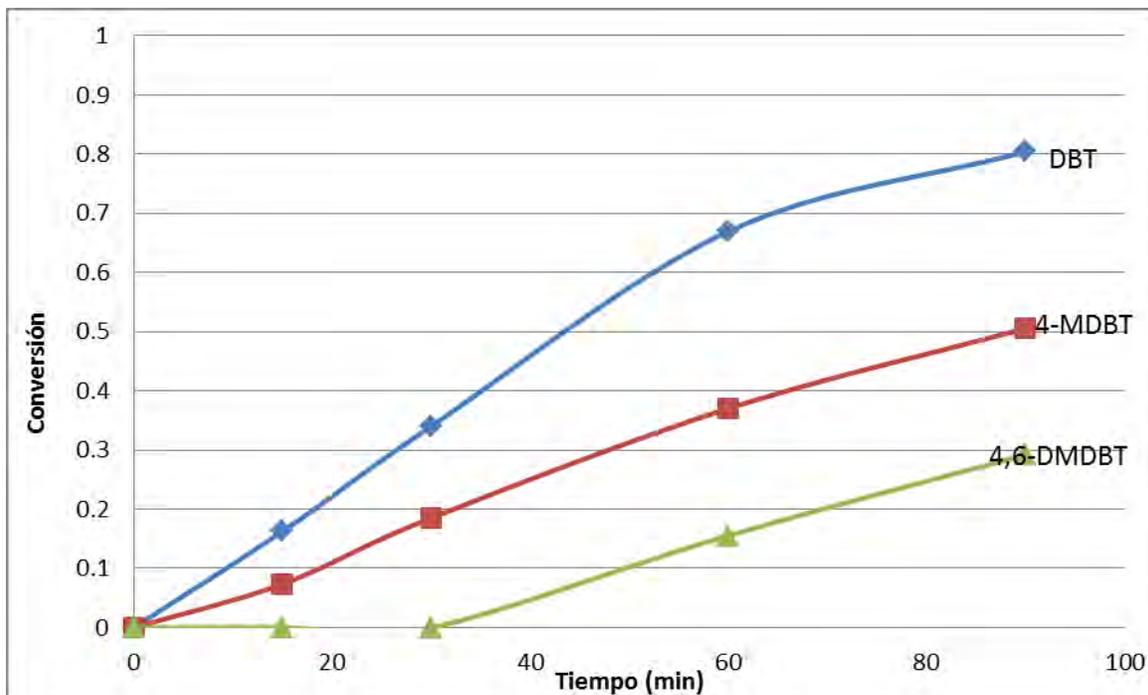


Figura 4.4. Conversión de DBT's de WVred/Al 6 meses después de su preparación.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados de conversión de DBT's para el catalizador WVred/Al preparado seis meses antes, cuya reducción en el sistema TPR se le realizó el mismo día de la prueba. Se puede observar que no se alcanzó una transformación total de ninguno de los compuestos azufrados ya que los valores de conversión después de 90 minutos de operación fueron de 80, 50 y 30% para el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT respectivamente, además, en el caso de este último durante la primera media hora de operación no existió conversión alguna.

Una prueba de actividad bajo las mismas condiciones se le había realizado tres meses antes al mismo catalizador. Cabe recalcar que la única variable distinta entre ambas pruebas fue la antigüedad del catalizador, reiterando que el que se utilizó fue exactamente el mismo, sólo que el espacio entre estas dos pruebas fue un lapso de tres meses, por lo que al momento de las pruebas el catalizador tenía una antigüedad de tres y seis meses respectivamente.

Tabla 4.2. Conversión y valores de k catalítica para WVred/Al a 3 y 6 meses después de su preparación.

		DBT		4-MDBT		4,6-DMDBT	
		3 meses	6 meses	3 meses	6 meses	3 meses	6 meses
t(min)	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	15	0.196	0.162	0.065	0.074	0.037	0.000
	30	0.459	0.340	0.225	0.185	0.158	0.000
	60	0.881	0.669	0.698	0.370	0.457	0.155
	90	1.000	0.804	0.945	0.506	0.803	0.292
k cat. (min⁻¹)		0.0364	0.0175	0.0224	0.0076	0.0126	0.0034

En la tabla 4.2 se tiene la comparación de conversión y k's catalíticas (Apéndice III) en una reacción de pseudoprimer orden para los tres DBT's entre las reacciones realizadas con tres meses de diferencia. Al contrario de la prueba mostrada en la figura 4.4, en la reacción realizada 3 meses antes si se logró una conversión total del DBT, para el 4-MDBT el valor fue de 94% marcando una diferencia muy notable de 44% respecto a la otra prueba, sin embargo, la caída de actividad mayor se dio en el caso del 4,6-DMDBT cuya diferencia en el porcentaje de conversión fue de más de 50%, además de que en la prueba del catalizador de 3 meses se puede observar como existió conversión desde los primeros 15 minutos, a diferencia de la prueba de 6 meses, cuya primer muestra de conversión se logró hasta pasada una hora del experimento. En los valores de las constantes catalíticas se puede apreciar más claramente la caída de actividad en los tres meses de diferencia para cada DBT.

Al inicio de cada reacción se agrega 3 veces la cantidad estequiométrica necesaria de peróxido de hidrógeno para que se lleve a cabo la oxidación (O/S = 6), esto con el fin de que el agente oxidante se encuentre en exceso en todo

momento y no limite en algún punto la producción de sulfonas, en cada muestra se monitorea la cantidad de peróxido restante por medio de yodometría.

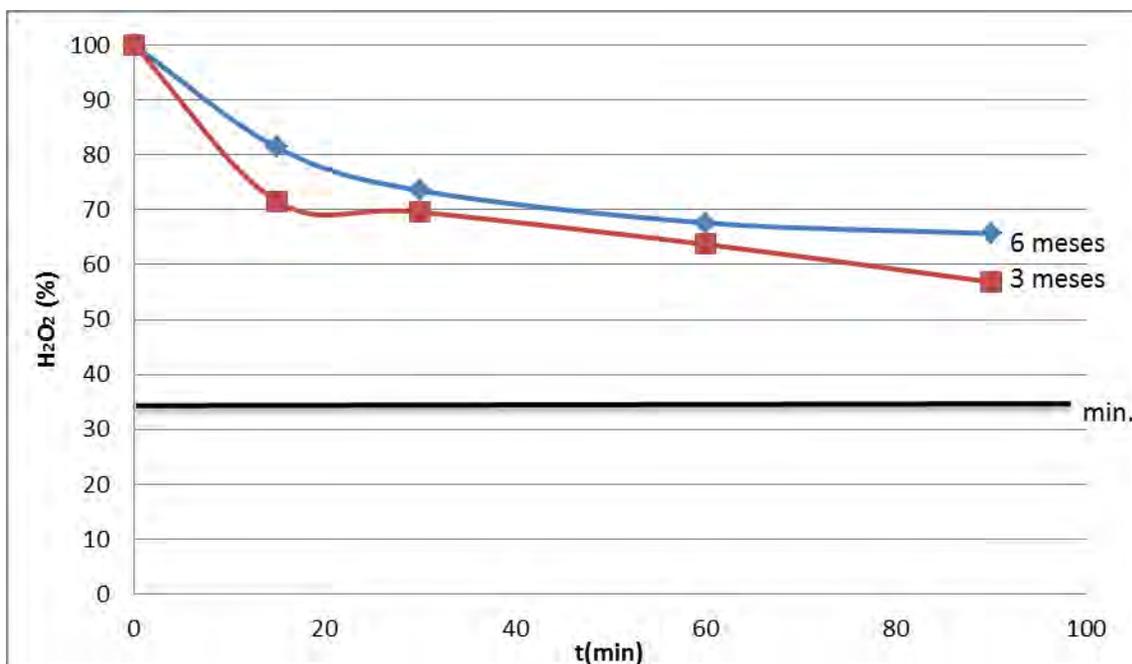


Figura 4.5. Yodometría realizada durante las pruebas de WVred/Al a 3 y 6 meses después de su preparación.

En la Figura 4.5 se muestran las yodometrías realizadas durante las dos reacciones. La línea negra en la figura representa el porcentaje (34%) mínimo de peróxido de hidrógeno necesario para que éste no se convierta en el reactivo limitante; como las condiciones de la reacción en ambos casos fueron iguales, se determina que la pérdida de peróxido por descomposición es similar, por lo que la cantidad de peróxido presente en las muestras también puede funcionar como otro indicador (mucho menos exacto que la cromatografía) para obtener una aproximación a los resultados de conversión, en la figura 4.5 se observa cómo aunque para ninguna de las reacciones fue necesario agregar peróxido, para el catalizador con 3 meses de antigüedad se observa una menor cantidad de peróxido en todos los tiempos, por lo que se infiere que la conversión de DBT's

será mayor respecto al catalizador de 6 meses, resultado que se confirma con la Tabla 4.2.

Ya que ambas reacciones se realizaron bajo las mismas condiciones de operación e incluso en el mismo equipo, es válido inferir de los resultados obtenidos que el catalizador de WVred/Al ha visto una baja importante de su actividad debido al paso del tiempo.

4.2.2 Catalizador WVox/Al

Para analizar completamente los factores en la desactivación de los catalizadores, se realizaron pruebas de actividad con diferencia de antigüedad también al catalizador WVox/Al. La figura 4.6 muestra los datos del catalizador WVox/Al seis meses después de su preparación, y en estos se observa cómo la conversión no llegó a ser total en ninguno de los tres DBT's, en el DBT no se alcanza el 90% al final del experimento, para el caso del 4-MDBT durante la primera media hora se obtiene una conversión cercana a 20% que hacia el último tiempo alcanza a rebasar el 60% y finalmente para el 4,6-DMDBT, la conversión final es un valor de 30%.

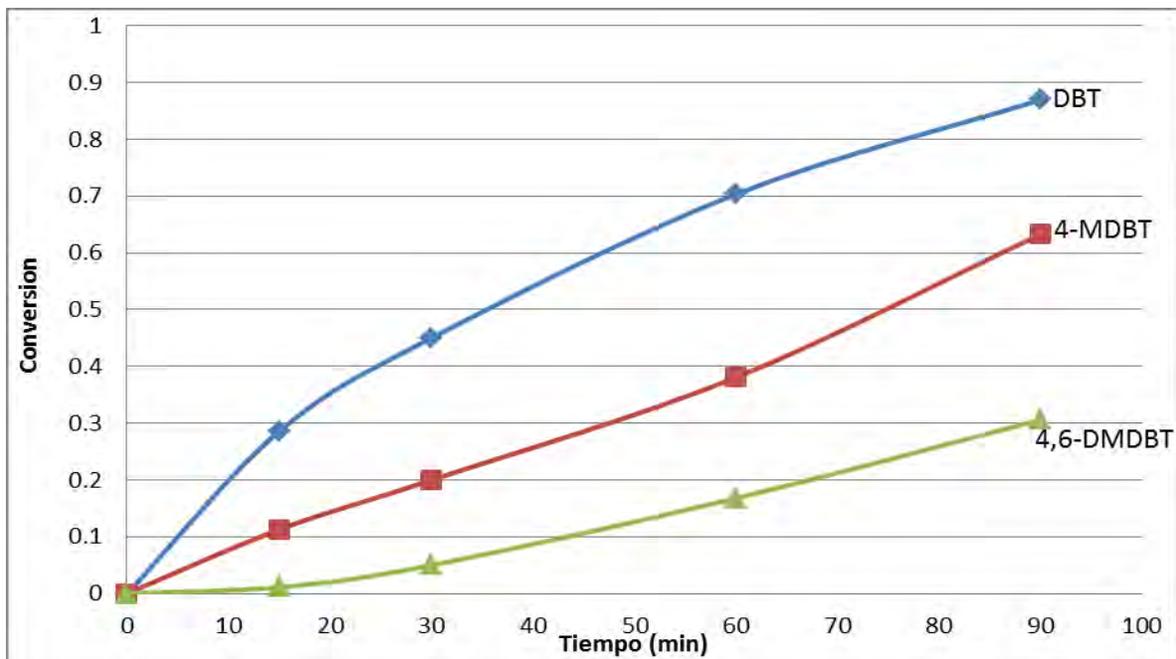


Figura 4.6 Conversión de DBT's WVox/Al 6 meses después de su preparación.

Una semana después de que se preparó el catalizador WVox/Al se le realizaron pruebas de actividad, cuyos resultados se compararon con los mostrados en la figura 4.6 para analizar la diferencia de actividades debido a la antigüedad del catalizador, al igual que las pruebas con el catalizador WVred/Al, cabe mencionar que las condiciones de operación fueron las mismas y la única diferencia entre las dos pruebas fue la antigüedad del catalizador, que en una reacción tenía una semana y en la otra seis meses de antigüedad.

En la tabla 4.3 se muestran los resultados de dicha comparación, en donde se puede observar la diferencia de actividades, para el DBT lo más sobresaliente es el hecho de que en la prueba con una semana de antigüedad al final del experimento se alcanzó una conversión total, mientras que en la otra el valor máximo fue de 87%; de manera similar el 4-MDBT mantuvo valores de conversión superiores en la prueba de 1 semana durante los cuatro tiempos en que se tomó muestra. Sin embargo, la mayor diferencia de actividad se presentó en el caso del 4,6-DMDBT, ya que los valores entre las dos pruebas mantienen entre sí una gran distancia en todos los tiempos, con una conversión mucho mayor en el catalizador

con una semana de antigüedad. La caída de actividad es de nuevo mucho más notoria en los valores de la constante catalítica para cada compuesto dibenzotiofénico.

Tabla 4.3. Conversión y valores de k catalítica en WV_{ox}/Al a 1 semana y 6 meses después de su preparación.

		DBT		4-MDBT		4,6-DMDBT	
		1 semana	6 meses	1 semana	6 meses	1 semana	6 meses
t(min)	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	15	0.363	0.285	0.185	0.112	0.077	0.011
	30	0.607	0.450	0.385	0.204	0.188	0.052
	60	0.881	0.703	0.718	0.381	0.457	0.167
	90	1.000	0.869	0.905	0.632	0.713	0.305
k cat. (min.⁻¹)		0.0357	0.0210	0.0232	0.0091	0.0115	0.0036

Al igual que en el caso del catalizador WV_{red}/Al , la yodometría mostrada en la figura 4.7 da una idea de la conversión de DBT's en las pruebas con el catalizador oxidado. Se puede observar que el agente oxidante estuvo presente en exceso durante toda la reacción y se consumió un poco más en todos los tiempos del experimento realizado con el catalizador de una semana, lo que sugiere la idea de mayor actividad en dicha reacción sobre la del catalizador de seis meses, idea comprobada con los resultados de la tabla 4.3.

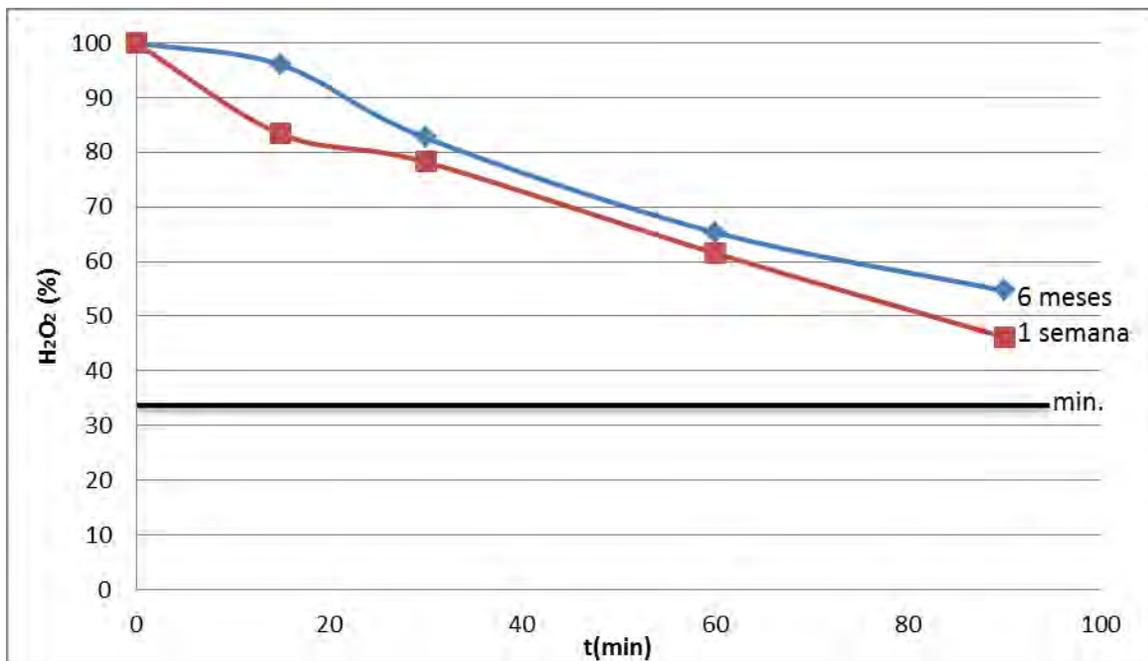


Figura 4.7. Yodometría realizada durante las pruebas de WVox/Al a 1 semana y 6 meses después de su preparación.

Con los resultados de las pruebas realizadas a los catalizadores WVred/Al y WVox/Al con 6 meses de antigüedad y sus respectivas comparaciones con reacciones anteriores, es factible determinar que ha existido una desactivación general del catalizador debido al paso del tiempo. Dicha desactivación afectó la conversión de los DBT's en el orden 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT.

En los resultados de las tablas 4.2 y 4.3 también se aprecia que la desactivación fue mayor para el catalizador WVred/Al, a pesar de que sus pruebas se realizaron con una menor diferencia de tiempo (3 meses) que las pruebas para el catalizador WVox/Al (6 meses). Con esta información, se tomó un especial cuidado en la realización de las pruebas de actividad posteriores con la menor diferencia de tiempo posible para evitar una variación de actividad debida al tiempo.

4.3 Efecto de los compuestos nitrogenados en reactor por lotes

En esta sección se muestran los resultados de actividad obtenidos de pruebas de ODS en un proceso intermitente para el catalizador WVred/Al. Inicialmente se realizó una prueba con las condiciones favorables para la reacción con la finalidad de fijar una referencia comparable con las demás pruebas con compuestos nitrogenados presentes y estudiar el efecto que provoca su presencia en la reacción de oxidación.

Los compuestos nitrogenados estudiados fueron quinolina, indol y carbazol. Se preparó una mezcla reactiva general para utilizar durante esta serie de experimentos que contenía 1 g de DBT, 1 g de 4-MDBT y 1 g de 4,6-DMDBT por cada litro de acetonitrilo. En el caso de las soluciones con compuestos nitrogenados se tomaron 3 frascos con 500 mL de la mezcla reactiva para cada compuesto y se disolvieron 6.22 mL de Quinolina con una pureza del 96%, 2.96 g de Indol y 4.22 g de Carbazol respectivamente; en cada una de las mezclas anteriores las cantidades fueron adicionadas para tener una alimentación específica con cada compuesto nitrogenado a 900 ppm de Nitrógeno en cada caso.

Todas las reacciones se realizaron a 60°C, presión atmosférica, con 50 mL de mezcla reactiva y 0.5 mL de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en presencia de 0.1 g del catalizador WVred/Al con tamaño de partícula aproximado de 0.25 mm durante 90 minutos.

Los resultados se muestran como conversión y producción en función del tiempo, los puntos en las gráficas denotan los valores reales que se obtuvieron en cada tiempo, y las líneas muestran la tendencia de los resultados ajustados a un modelo cinético de pseudoprimer orden (ver Apéndice III).

En la figura 4.8 se muestran los resultados de la prueba de referencia sin la presencia de compuestos nitrogenados:

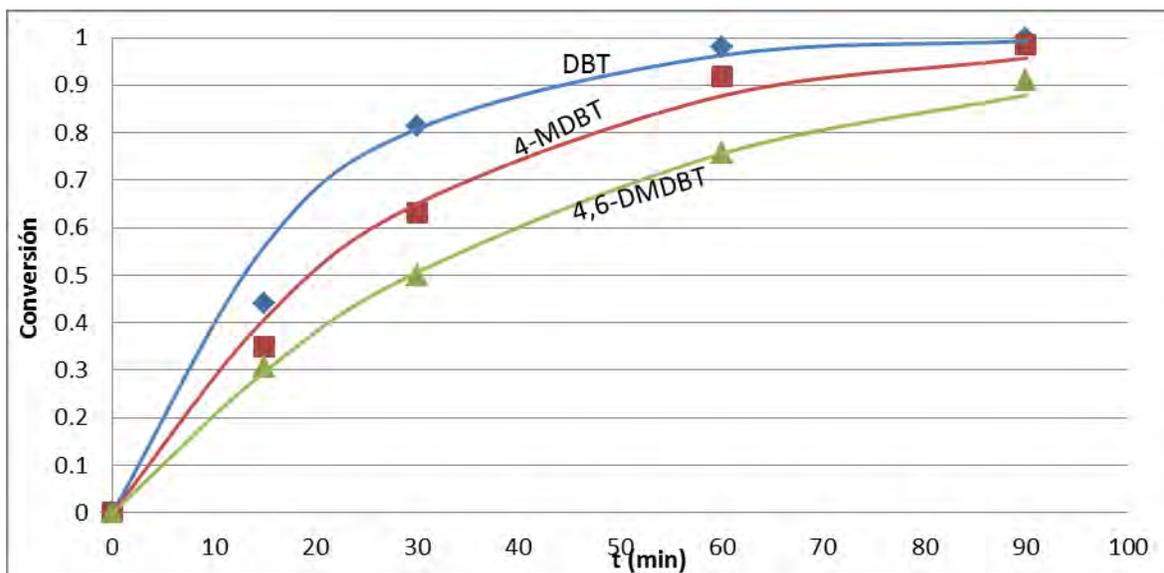


Figura 4.8 Conversión de DBT's sin presencia de compuestos nitrogenados.

La conversión de DBT's está definida como el porcentaje de reactivos, en este caso compuestos azufrados, que logran transformarse en un tiempo determinado de la reacción respecto a la concentración inicial. La alta actividad del catalizador WVred/Al se puede comprobar en la figura 4.8, donde se observa como la conversión fue total tanto para el DBT, como para el 4-MDBT, mientras que para el 4,6-DMDBT se alcanzó un valor del 90%. Además se nota que el comportamiento descrito es bastante coherente con una cinética de pseudoprimer orden.

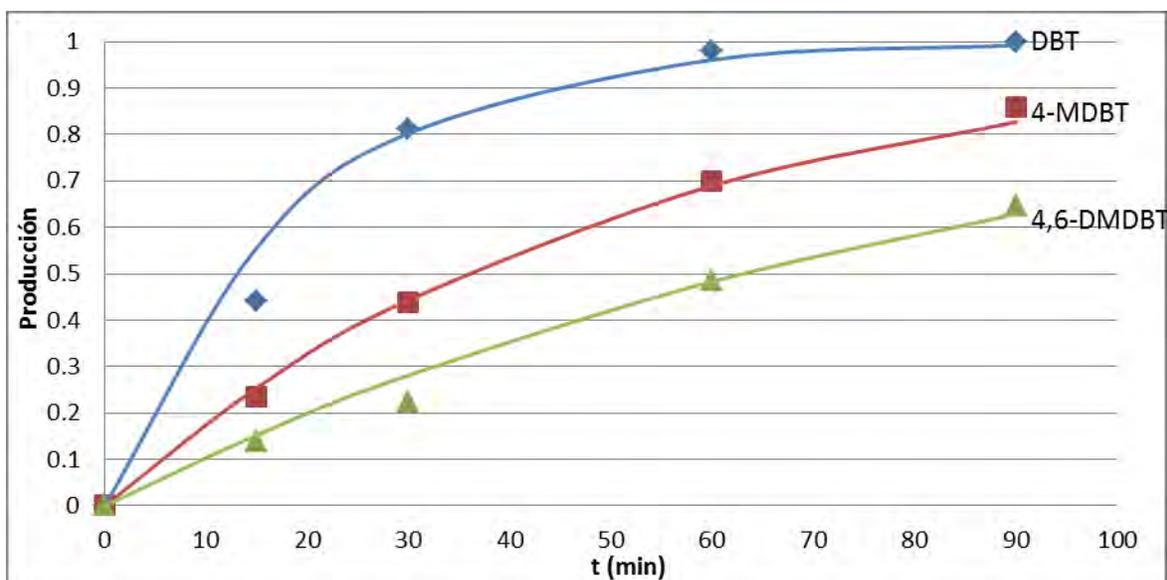


Figura 4.9 Producción de sulfonas sin presencia de compuestos nitrogenados.

Se le denomina producción al porcentaje que existe de sulfonas (productos) respecto a la concentración inicial de DBT's (reactivos), por lo que en cuanto a la producción de sulfonas, la figura 4.9 nos indica que en el caso de la DBT sulfona fue máxima, mientras que la 4-MDBT sulfona llegó al 86% y la 4,6-DMDBT sulfona al 65%.

Una vez comprobada la actividad del catalizador en el reactor por lotes, se realizaron durante la misma semana tres pruebas similares en donde la única variable modificada fue un compuesto nitrogenado añadido a la alimentación para observar su efecto dentro de la ODS.

4.3.1. Efecto de la quinolina

La primera reacción con compuesto nitrogenado presente fue realizada con quinolina y sus resultados de conversión se muestran en la Figura 4.10, en donde claramente se puede notar una disminución general de la actividad con respecto a la reacción de referencia sin compuestos nitrogenados presentes.

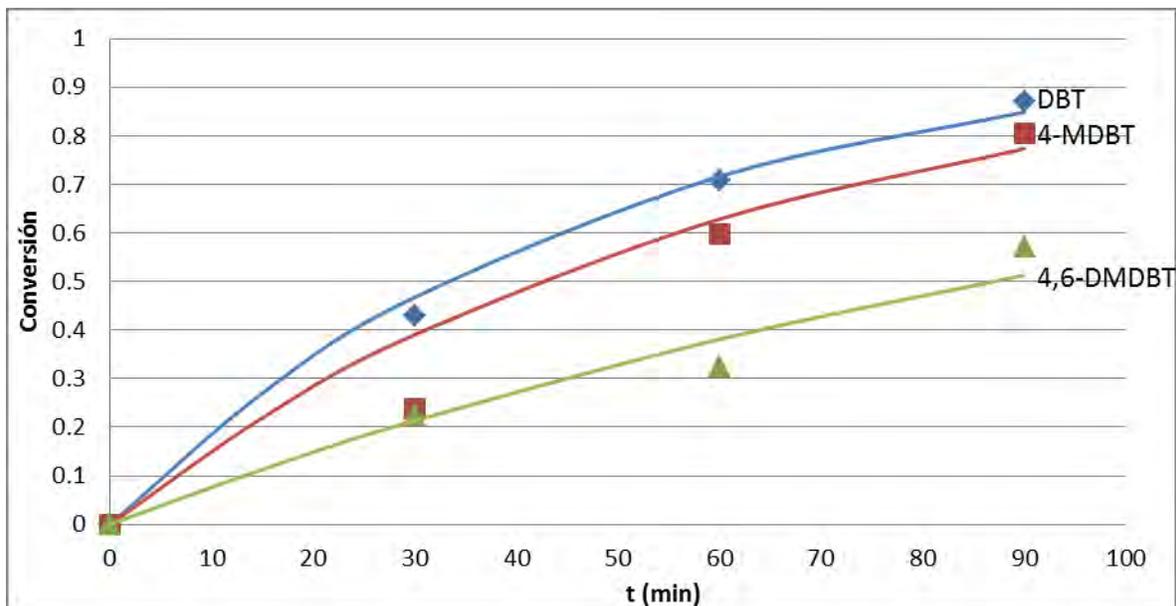


Figura 4.10 Conversión de DBT's en presencia de quinolina.

El efecto inhibitorio de la quinolina se nota desde el inicio; ya que a los 15 minutos no se puede observar conversión alguna de los compuestos tiofénicos, a los 60 minutos ya se puede notar un poco más la transformación de los reactivos y hacia el final del experimento se observa que aunque existe una conversión en los tres DBT's, no se llegó a la totalidad en ninguno de los casos (al contrario de la prueba de referencia) e incluso para el 4,6-MDBT el valor fue inferior al 60%.

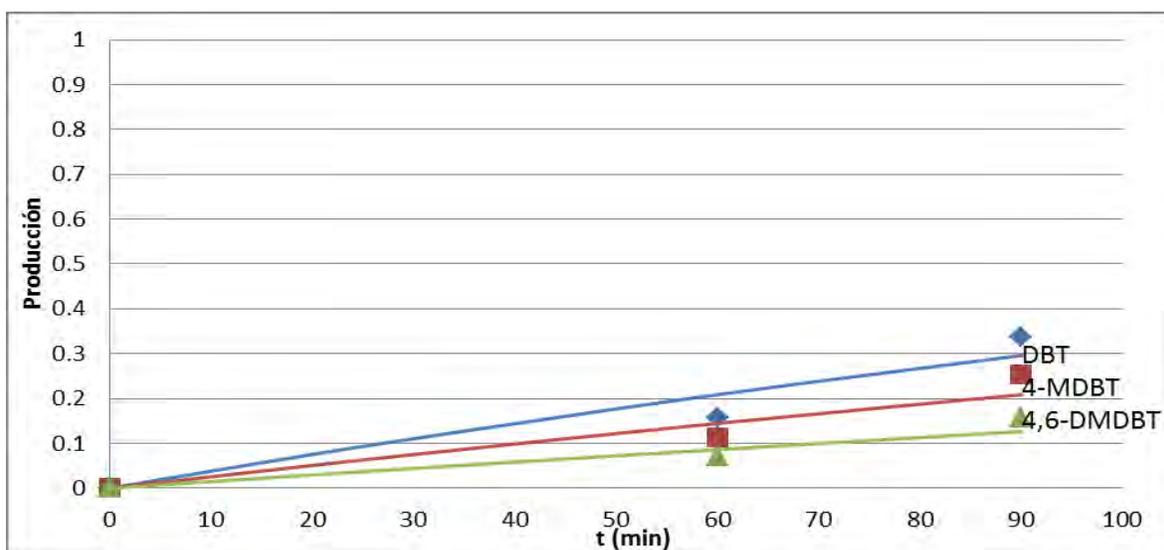


Figura 4.11 Producción de sulfonas en presencia de quinolina.

En cuanto a la producción se puede ver en la figura 4.11 que es hasta después de una hora de reacción que se observa la presencia de sulfonas y para el final del experimento la producción de estas es de 34%, 25% y 16% para el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT respectivamente, valores que representan aproximadamente un tercio de los que se obtuvieron sin la quinolina dentro de la reacción, por lo que en principio se puede afirmar que la quinolina afecta de manera importante a la ODS.

4.3.2. Efecto del indol

El segundo compuesto nitrogenado estudiado fue indol, el cual a diferencia de la quinolina, fue disuelto en la mezcla reactiva en estado de agregación sólido y oscureció bastante al acetonitrilo durante la reacción.

En la Figura 4.12 es posible apreciar que la conversión producida por el catalizador se vio ampliamente disminuida durante esta reacción. En la primera muestra la concentración de DBT's fue prácticamente la misma que las iniciales y en la primera media hora la conversión fue menor al diez por ciento en todos los casos, hacia el final del experimento se nota que en ninguno de los compuestos tiofénicos los valores lograron rebasar el 40%, inclusive para el 4,6-DMDBT se obtuvo una conversión menor al 10%.

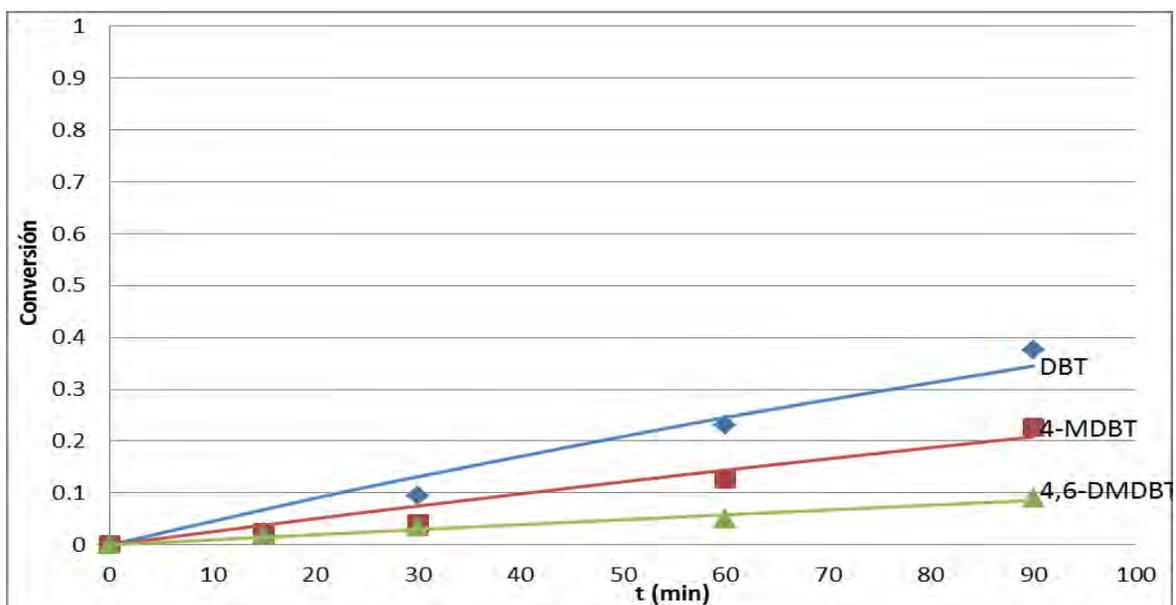


Figura 4.12 Conversión de DBT's en presencia de indol.

La producción de sulfonas fue mermada de la misma manera y se presenta en la figura 4.13, en la cual cabe destacar que el eje de las ordenadas se ajustó aumentando su escala diez veces debido a que los valores fueron extremadamente bajos, ya que hasta pasada una hora del experimento comienzan a observarse pequeños rastros de sulfonas y ya en los valores finales no se superó en ningún caso el 5% de producción, lo cual representa una diferencia muy importante respecto a los resultados sin indol.

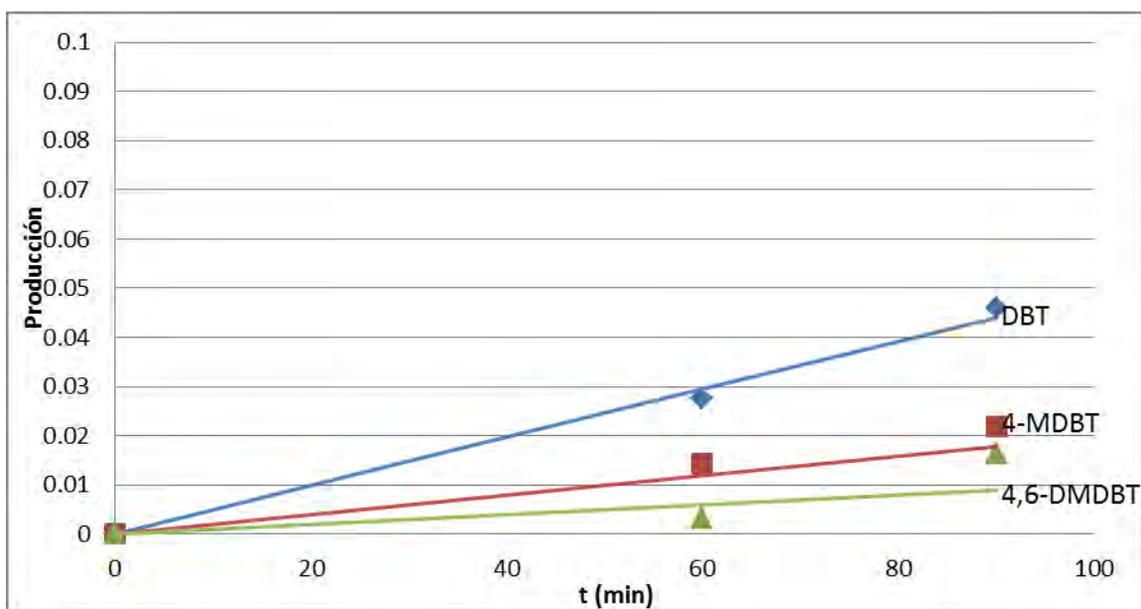


Figura 4.13 Producción de sulfonas en presencia de indol.

Los valores de conversión y producción son tan bajos para esta reacción que en las figuras 4.12 y 4.13 se puede observar que el modelo cinético teórico de pseudoprimer orden resulta con una tendencia recta, a diferencia de los modelos utilizados para la reacción sin indol añadido, en cuyos valores el modelo muestra una conversión muy rápida que se va estabilizando con el avance de la reacción, es bastante notorio que el Indol, en esta concentración de 900 ppm de N, minimiza importantemente la reacción de desulfuración oxidativa en el catalizador WVred/Al.

4.3.3. Efecto del carbazol

Para la última reacción de la serie se utilizó el carbazol como compuesto nitrogenado, que al igual que en el caso del indol se agregó de manera sólida para disolverse en el acetonitrilo.

En la figura 4.14 se muestra cómo en los primeros 30 minutos de reacción no se tuvo una conversión mayor a 40% para ningún DBT, sin embargo, los valores finales fueron del 95% en el caso del DBT, de casi 80% para el 4-MDBT y mayor al 50% para el 4,6-DMDBT.

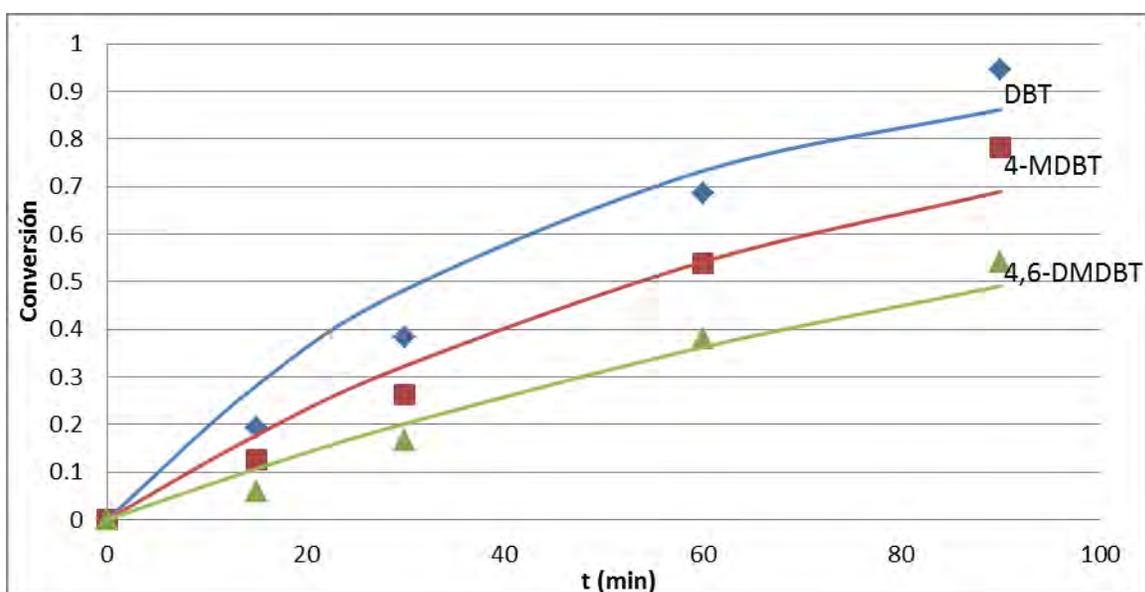


Figura 4.14 Conversión de DBT's en presencia de carbazol.

En la figura 4.15 se observa que la producción de las sulfonas, a diferencia de la conversión, muestra un comportamiento más cercano al de una reacción de pseudoprimer orden, aunque los valores finales del 4-MDBT y del 4,6-DMDBT son más altos que la tendencia del modelo cinético correspondiente, para este finalizó casi llegando al 50%, también cabe destacar que en esta reacción se nota una actividad desde la primera muestra tomada a los 15 minutos.

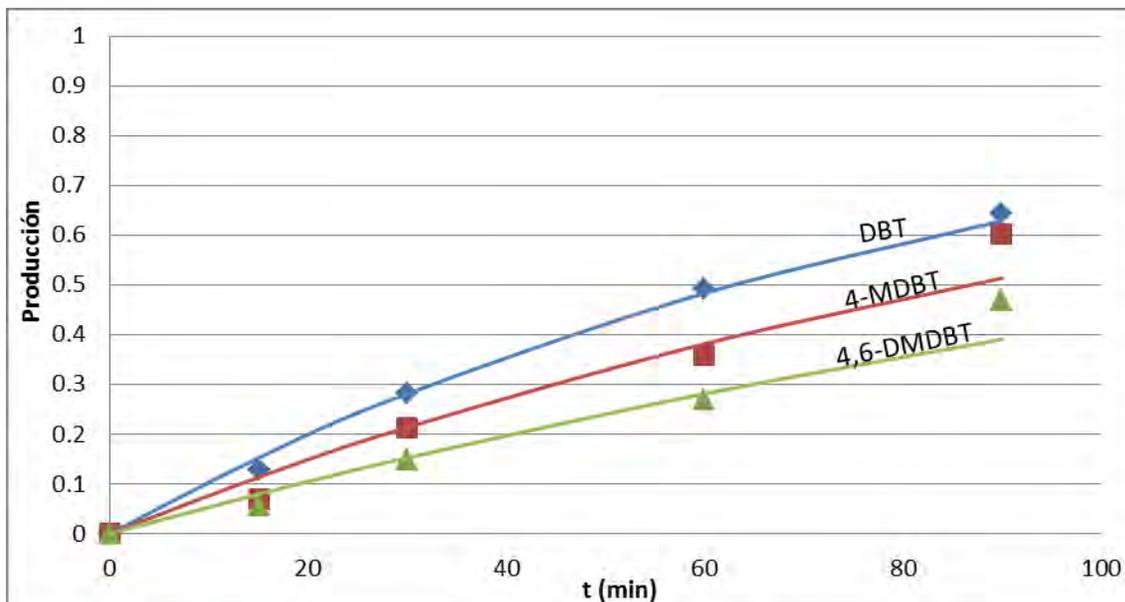


Figura 4.15 Producción de sulfonas en presencia de carbazol.

Se puede afirmar que el carbazol cuenta con un efecto inhibitor en la reacción, ya que desde el principio no se obtiene la elevada actividad que se observa en los resultados del experimento de referencia sin compuesto nitrogenado añadido (Fig. 4.8 y 4.9) además de que no se llega a obtener ninguno de los valores finales tanto de conversión, como de producción de sulfonas para alguno de los tres compuestos organoazufrados.

En la figura 4.16 se puede apreciar, que la relación que existió de O/S durante todas las reacciones realizadas siempre fue superior a la estequiométrica y aunque para la prueba sin compuesto nitrogenado y para la prueba con quinolina se acercó un poco al límite, en ningún momento se tuvo menos peróxido del mínimo requerido para que se llevará a cabo completamente la oxidación de los DBT's.

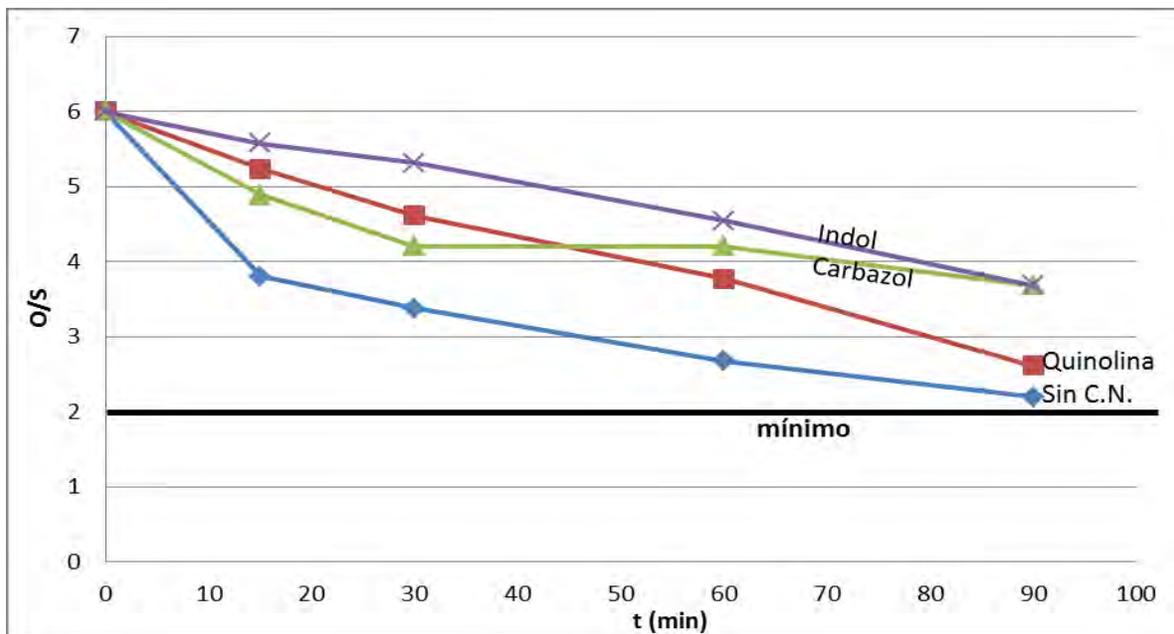


Figura 4.16 Yodometría de las pruebas en el reactor por lotes. (*Sin C.N.= sin compuesto nitrogenado presente en la alimentación).

4.3.4. Reacciones con mayor tamaño de partícula

Para llevar a cabo la ODS a mayor escala es necesaria su realización en un proceso continuo, para conocer la actividad de un catalizador las pruebas en un reactor por lotes son un comienzo adecuado, sin embargo, eventualmente es necesario llevar a cabo el proceso en un reactor continuo si se busca desulfurar una cantidad mayor de combustible.

Las pruebas anteriores de esta sección se realizaron con un tamaño de partícula aproximado de 0.25 mm. Lamentablemente no es viable utilizar esta presentación en un reactor continuo empacado ya que el catalizador sería propenso a salir del reactor por arrastre. Es por eso que se recurre a una presentación adecuada para empacar el reactor continuo, por lo que el catalizador fue partido ligeramente con un tamaño de partícula de 1 mm en promedio. Para comprobar que el nuevo tamaño de partícula mantendrá los patrones de actividad obtenidos con las pruebas del catalizador de 0.25 mm, se repitieron las reacciones de la serie anterior bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, pero esta vez el

catalizador sólo se partió muy poco para lograr el tamaño de partícula deseado de aproximadamente 1 mm.

A continuación se muestran los resultados de conversión y producción obtenidos con el tamaño de partícula mayor, vale aclarar que aunque se realizaron todas las reacciones con la mezcla reactiva original que contiene los tres compuestos tiofénicos utilizados en las pruebas anteriores, para simplificar en la Figura 4.17 sólo se muestran los resultados correspondientes al DBT, ya que entre los tres es el compuesto azufrado que tiene mayor actividad.

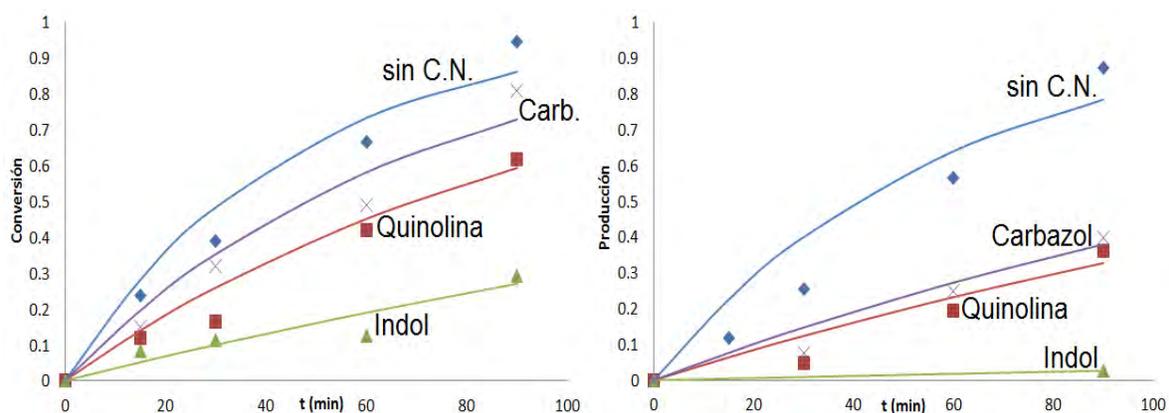


Figura 4.17 Resultados de conversión (izq.) y producción de sulfonas(der.) para el DBT con tamaño de partícula catalítica de 1 mm.

Tanto en la conversión como en la producción se nota en general una ligera pérdida de actividad con el catalizador de 1 mm respecto al de 0.25 mm; sin embargo, el aporte más importante de esta segunda serie de reacciones es precisamente la influencia que tienen los compuestos nitrogenados en el catalizador, que a pesar de modificar su presentación, no se cambió la tendencia de actividades que se obtuvo en la primer serie de reacciones.

Tomando a la reacción de desulfuración oxidativa respecto a una cinética de pseudoprimer orden, se obtuvieron las constantes catalíticas de conversión y

producción correspondientes para observar el efecto de cada compuesto nitrogenado en la reacción de oxidación del DBT con el catalizador WVred/Al tanto en las partículas de 0.25 mm, como en las de 1 mm (con las cuales se puede empacar correctamente el reactor continuo).

Tabla 4.4 Valores de k catalítica en función de conversión (azul) y producción (blanco) para DBT de WVred/Al con tamaños de partícula catalítica de 0.25 y 1 mm en presencia de compuestos nitrogenados (C.N.).

k cat. (min⁻¹)

	0.25 mm		1 mm	
Sin C.N.	0.0550	0.0540	0.0220	0.0170
Quinolina	0.0210	0.0039	0.0100	0.0044
Indol	0.0047	0.0005	0.0035	0.0003
Carbazol	0.0220	0.0110	0.0145	0.0053

Dichas constantes catalíticas se muestran en la tabla 4.4. El orden de afectación de los compuestos nitrogenados estudiados respecto a la disminución de la actividad en el catalizador WVred/Al para la ODS es indol > quinolina > carbazol.

Como se mencionó anteriormente, esta serie de pruebas en el reactor por lotes nos brinda una base para el estudio del efecto de los compuestos nitrogenados en la desulfuración oxidativa, la cual se debe completar realizando los experimentos en un reactor continuo ya sea para comprobar los resultados o para denotar las modificaciones que pueden existir en un proceso continuo.

4.4 Pruebas a dos fases en el reactor continuo

Las pruebas realizadas en un proceso intermitente mostraron un panorama general del cambio en la actividad del catalizador a causa del envenenamiento con compuestos nitrogenados; sin embargo, es necesario ajustar este escenario a una escala mayor, por lo que el siguiente acercamiento, es el someter la reacción a un proceso continuo.

Inicialmente, se debe comprobar que el catalizador es propenso a ser utilizado en un reactor continuo ya que su actividad puede variar respecto a las pruebas en un reactor por lotes, es por eso que primero se debe operar el sistema bajo condiciones favorables para comprobar su actividad. Una vez clarificado este punto hay que verificar que los resultados demuestren precisamente un comportamiento continuo y es hasta entonces cuando se puede analizar con certeza el efecto de algún compuesto que modifique la actividad en el catalizador.

Se empacó el reactor continuo con 1 g del catalizador WVred/Al con tamaño de partícula catalítica aproximadamente de 1 mm, repartido en 5 lechos equitativos con la misma distancia entre sí dentro del reactor. Para beneficiar la actividad al inicio de la operación se utilizaron como condiciones una temperatura constante de 60 °C, presión atmosférica y un flujo en la alimentación de 0.5 mL/min (estas condiciones se mantuvieron igual durante todo el experimento a menos que se indique lo contrario).

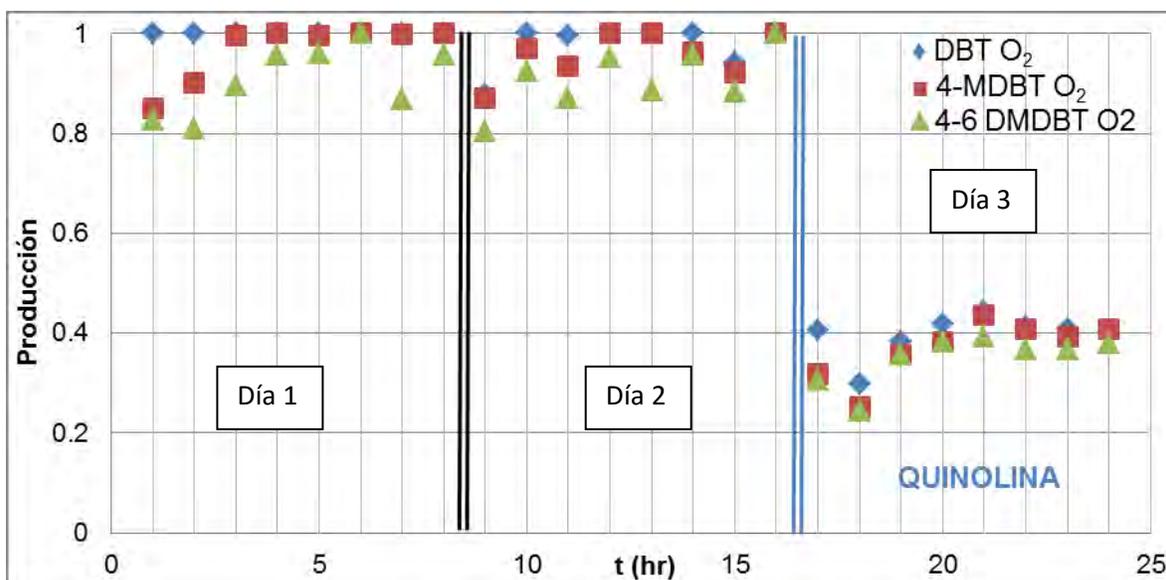


Figura 4.18. Producción de sulfonas durante las primeras 24 horas de operación del reactor continuo.

La figura 4.18 muestra los valores de producción de sulfonas durante los primeros tres días de operación, por razones de seguridad el reactor no debe seguir operando cuando no haya alguien supervisándolo en el laboratorio, es por eso que se puede mantener funcionando solamente dentro de las horas laborales, por lo que durante el tiempo de funcionamiento del reactor aunque las horas no sean consecutivas, se intentó mantener un régimen continuo. Cada doble línea en la gráfica denota el transcurso de un día entre un resultado y el otro.

Se puede observar que desde las primeras horas la producción de sulfonas es elevada, la producción de la sulfona del DBT es total durante el primer día de operación al igual que la sulfona del 4-MDBT a partir de la tercera hora, el valor de 4,6-DMDBT sulfona cambia más aunque en ningún momento es menor al 80%.

Con base en los resultados de este primer día de operación se puede afirmar que la primera condición se ha cumplido por ser la actividad elevada al inicio del proceso. Para la segunda condición, aunque los resultados sean muy parecidos,

hace falta tomar en cuenta el obligado paro del equipo y su posterior reanudación un día después, y que esto no afecta de forma alguna, es por eso que el segundo día se operó con las mismas condiciones que el anterior sin añadir aún algún tipo de veneno para el catalizador.

En la primera muestra del segundo día (hora 9) se nota precisamente una muy ligera disminución en la actividad que se venía teniendo anteriormente atribuible a dicho paro y reanudación del reactor ya que en la siguiente muestra se recupera inmediatamente la actividad. Durante las siguientes horas se observa que la producción de la sulfona del DBT sigue siendo total y en el caso de las otras dos se obtiene una producción siempre mayor al 80%.

Comprobando que los valores de producción son muy similares inclusive entre un día y el siguiente, se ha fijado un parámetro de referencia en la actividad del catalizador, como se realizó en los experimentos del proceso intermitente, se procede entonces a observar el efecto que tienen los compuestos nitrogenados sobre la actividad del catalizador por lo que para el tercer día de operación (a partir de la hora 17), se alimentó al reactor una mezcla que además de los tres DBT's contenía quinolina a razón de 900 ppm de nitrógeno, al igual que la prueba realizada en el reactor por lotes (sección 4.3.1).

El último tercio del tiempo en la figura 4.18 está dividido por una línea que además de ser doble (denotando el paso de un día entre una muestra y otra) es de color azul para identificar que la alimentación en ese espacio contiene quinolina, y se observa claramente que existe una disminución importante en la actividad que se venía teniendo las pasadas 16 horas de operación, la producción de las sulfonas apenas rebasa el 40% para el DBT y en los otros dos casos se mantiene un poco por debajo de este valor. Cabe recordar que todas las condiciones de operación se mantuvieron iguales por lo que dicha disminución puede ser atribuible solamente a la presencia de quinolina dentro de la mezcla reactiva. Se comprueba el efecto de la quinolina en la disminución a menos de la

mitad de la producción que se tenía originalmente como se hizo en la prueba por lotes (Figura 4.11).

Una vez comprobado que la quinolina afecta la reacción de ODS en un proceso continuo, se debe saber si el catalizador ha sido afectado permanentemente debido a alguna adsorción del compuesto nitrogenado en los sitios activos, por lo que se volvió a alimentar con una mezcla reactiva libre de todo compuesto nitrogenado con la intención de recuperar la actividad inicial.

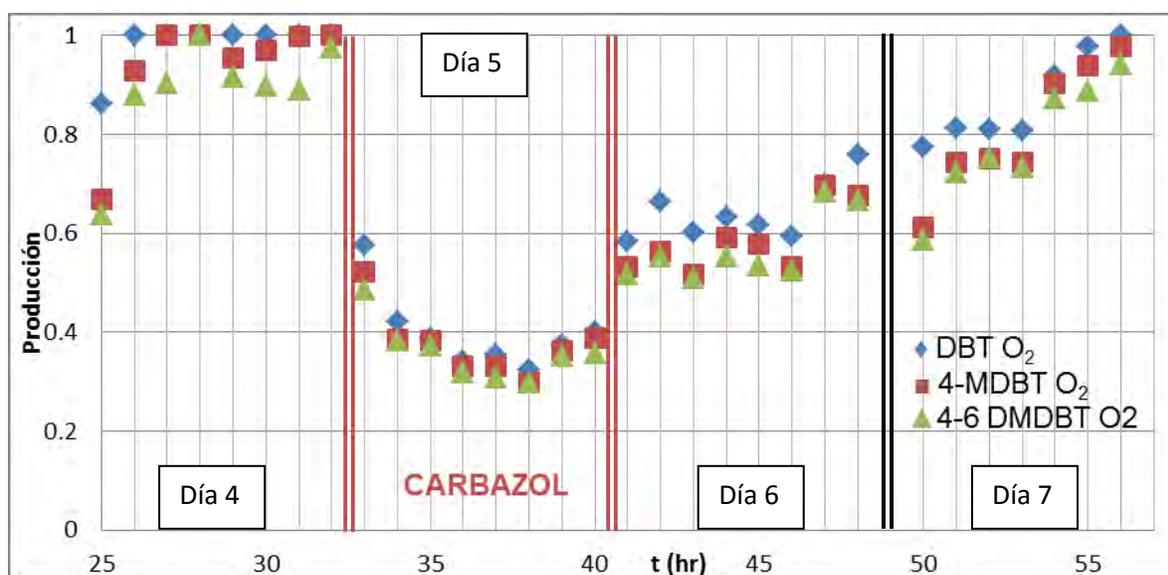


Figura 4.19. Producción de sulfonas de las horas 25 a 56 de operación del reactor continuo.

La figura 4.19 muestra los resultados de actividad a partir del cuarto día de operación y aunque se vuelve a notar la consecuencia del arranque del equipo en la primera muestra (hora 25) el resto de ellas durante el día refleja de nuevo una actividad elevada. La producción de la sulfona del DBT es total durante toda la jornada, comportamiento similar al que mantiene la sulfona del 4-MDBT y para el caso del 4,6-DMDBT sulfona, los valores de producción se mantienen alrededor del 90% nunca disminuyendo del 80%. Al comparar en conjunto estos valores con

los obtenidos durante los primeros dos días de operación (Figura 4.18) se nota que el comportamiento es el mismo tanto de producción, como de continuidad.

Es por lo anterior que puede afirmarse que a pesar de que la quinolina disminuyó la producción de sulfonas esto sólo se produjo mientras fue alimentada en la reacción, una vez que se cambió dicha alimentación, la actividad regresó a la que se tenía inicialmente lo que evidencia que no hay restos del compuesto nitrogenado en el catalizador o incluso dentro del reactor. Una prueba más de esto es el color del acetonitrilo a la salida del equipo, cuando la alimentación no contiene compuestos nitrogenados el producto es ligeramente amarillo (a causa de la lixiviación del vanadio) pero transparente, al añadir quinolina el color se vuelve más oscuro y levemente más opaco. En este cuarto día de operación el producto regresó totalmente a la transparencia original, no se observa la presencia de quinolina dentro de los cromatogramas del día y con los resultados de actividad, se puede afirmar que el sistema ha quedado libre de quinolina.

Alcanzada de nuevo la actividad original y el régimen continuo, se procedió a probar el segundo compuesto nitrogenado, debido al excesivo envenenamiento que mostró tener el Indol en las pruebas intermitentes (sección 4.3.2), se eligió el carbazol como el siguiente a analizar, al igual que como se estudió el efecto de la quinolina, se alimentó el quinto día (a partir de la hora 33) una mezcla reactiva que contenía los tres DBT's y carbazol a razón de 900 ppm de N.

Desde que se agregó carbazol al acetonitrilo se puede notar cómo la producción de sulfonas disminuyó a la mitad durante la primera hora, después de menor manera hasta alcanzar un mínimo a las 38 horas de operación y de ahí aumenta ligeramente la actividad para estabilizarse en un 40% de producción de las tres sulfonas al final del día. El comportamiento aún se asemeja al continuo y lo que es notable es la disminución de la actividad que se comprueba después de la prueba realizada en el reactor por lotes (Sección 4.3.3). El aspecto del líquido durante este día a la salida del reactor, es ahora con un tono rojizo muy oscuro bastante característico.

Siguiendo el mismo procedimiento, el sexto día (hora 41) se trabajó de nuevo con una mezcla reactiva libre de compuestos nitrogenados, sin embargo, desde el inicio se observó aún un color rojizo en el acetonitrilo a la salida del reactor, que aunque fue disminuyendo su oscuridad con el paso del día, no desapareció por completo inclusive un día después de haberse realizado el experimento con carbazol. Los cromatogramas confirmaron la presencia de dicho compuesto nitrogenado y los resultados de actividad reflejaron este hecho, ya que aunque se observó un aumento en la actividad respecto al día anterior, la producción de sulfonas fue de alrededor del 60% con un leve incremento hacia el 70% en las últimas dos horas de operación. Confirmada la presencia de carbazol se decidió seguir operando bajo las mismas condiciones de alimentación al reactor para limpiarlo aún más tratando de remover el compuesto nitrogenado del sistema.

El séptimo día de operación (hora 50) se notó una vez más un aumento en la actividad acompañado de un acetonitrilo cada vez más claro a la salida y culminó con unos resultados de actividad bastante cercanos a los originales, la presencia de carbazol se reflejó en el cromatograma aún en la última hora de operación aunque cada vez fue más pequeña, el acetonitrilo a la salida mantuvo también una coloración ligeramente más oscura que la original, pero menor al día anterior. Durante estos dos días de operación del reactor con las condiciones originales cabe mencionar que existió una remoción poco a poco del carbazol, que al disminuir su presencia en el sistema, tuvo un efecto menor sobre la actividad del catalizador que se fue recuperando lentamente.

Aunque ya la presencia del carbazol era mínima, se tiene que agregar el siguiente compuesto nitrogenado a analizar hasta que el sistema tenga las condiciones de su estado inicial, es por eso que se decidió dar un día más de alimentación libre de compuestos nitrogenados antes de añadir alimentación con indol.

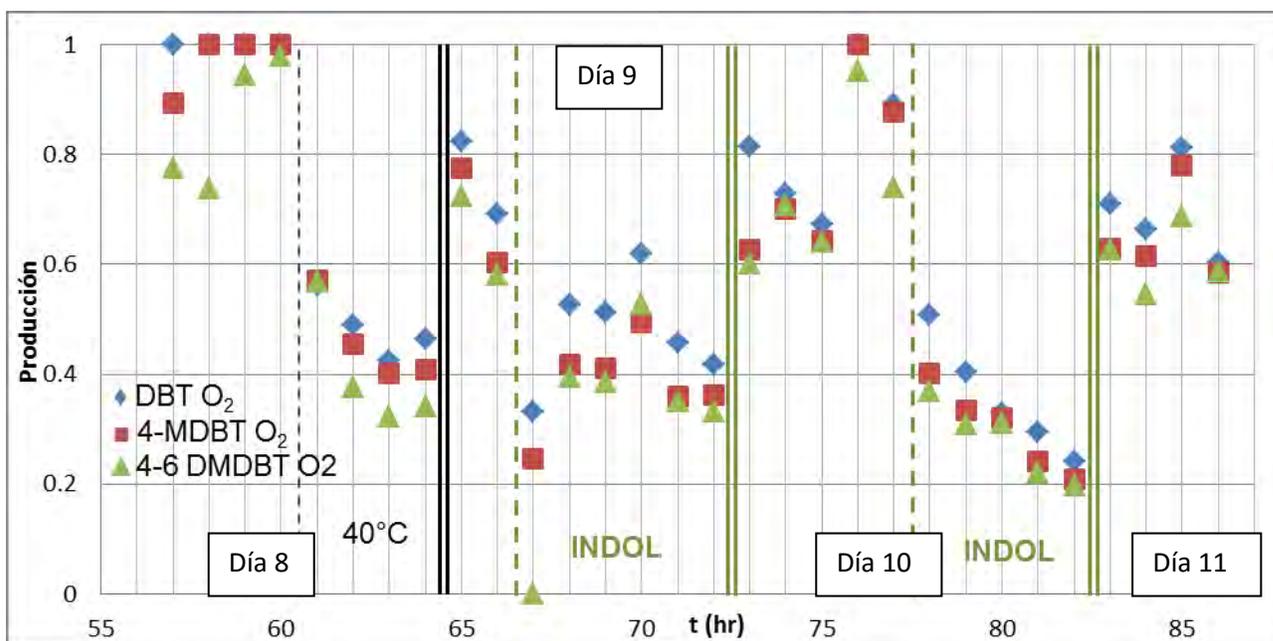


Figura 4.20. Producción de sulfonas de las horas 57 a 86 de operación del reactor continuo a 40°C (de la hora 60 a la 64) y 60°C.

En el octavo día de operación se observa en la figura 4.20 que el catalizador recuperó la actividad inicial desde las primeras muestras, en las lecturas de los cromatogramas no se notó presencia alguna de carbazol y ya no existió tono rojizo en el acetonitrilo a la salida del reactor, se observa entre las horas 57 y 60 de operación que la producción de la sulfona del DBT fue total y que esto sucedió casi de igual manera con la sulfona del 4-MDBT, el 4,6-DMDBT también mantuvo una producción elevada por lo que hacia la mitad del día se decidió modificar otra variable, en este caso la temperatura, la cual se disminuyó de 60°C (temperatura permanente del sistema continuo) a 40°C entre las horas 60 y 64 de operación.

El efecto en la disminución de la temperatura es inmediato, ya que en la muestra de la hora 61 la producción en las tres sulfonas descendió a menos del 60% y durante el resto del día se mantuvo con valores de porcentaje entre 40 y 50 para las sulfonas del DBT y del 4-MDBT, y de alrededor del 35% para la sulfona del 4,6-DMDBT, sin embargo, tanto el color del acetonitrilo a la salida, como la

ausencia de carbazol en los cromatogramas se mantuvieron igual que en las muestras anteriores.

Al comprobar que la actividad se recuperó debido a la ausencia del compuesto nitrogenado se decidió observar a partir del noveno día de operación el efecto del indol. Es necesario recordar que en las pruebas con este compuesto en el reactor por lotes (Sección 4.3.2) se obtuvo una producción de sulfonas casi nula, para observar si la concentración del compuesto es lo que afecta, en el caso específico del indol no se añadieron 900 ppm de N, sino sólo la mitad, 450 ppm que equivalen a 2.96 g de indol por cada litro de acetonitrilo en la alimentación.

Desde el inicio del noveno día de operación se regresó a la temperatura original que favorece la actividad en el sistema de 60°C y se alimentó durante las primeras dos horas del día (horas 65 y 66) sin presencia de compuesto nitrogenado para establecer una base respecto al resto del día, después de estas dos horas se añadió la mezcla que contenía el Indol con una concentración de 450 ppm de N. En la Figura 4.20 se puede observar cómo en el primer par de muestras la producción de sulfonas se mantuvo entre el 60 y 80%, mientras que cuando se agregó el indol es clara la disminución a valores de producción menores al 50%; los resultados de producción no fueron tan similares entre sí y es por esto que se decidió operar un día más el reactor de esta manera.

En el décimo día se tomaron la mitad de muestras totales sin la presencia de indol, y la otra mitad con la alimentación que contiene al compuesto nitrogenado. Las primeras 5 horas se notó un aumento de actividad respecto a los últimos resultados del día anterior, aunque los valores continuaron sin ser tan similares entre sí, ya que los valores de producción de sulfonas oscilaron entre el 60 y 100% para los tres DBT's. Para los resultados de la segunda mitad del día una vez más es evidente la disminución en la actividad a causa del indol, los valores de la primera muestra con compuesto nitrogenado fueron de 51, 40 y 37% para la producción de las sulfonas del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT respectivamente. Con el paso de las horas la actividad continuó disminuyendo debido posiblemente al

aumento en la ocupación de los sitios activos del catalizador por parte del Indol y en la última muestra del día, los valores de producción de las tres sulfonas fueron cercanos al 20%.

El decimoprimer día de operación se regresó a la alimentación limpia y aunque la actividad aumentó, los resultados de producción se mantuvieron diferentes como el fenómeno que se observó el día anterior entre las horas 73 a 77 de operación, esto se puede atribuir, como en el caso del carbazol, a que parte del indol se mantiene adsorbido en el catalizador ya que también los cromatogramas del día demostraron una ligera presencia de indol en el acetonitrilo a la salida.

Tabla 4.5 Valores promedio de producción para WVred/Al durante el proceso continuo.

Día de operación (horas totales)	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT	Notas
1 (1-8)	1.000	0.984	0.921	
2 (9-16)	0.991	0.970	0.925	
3 (17-24)	0.396	0.369	0.350	con quinolina
4 (25-32)	1.000	0.978	0.923	
5 (33-40)	0.398	0.375	0.359	con carbazol
6 (41-49)	0.615	0.552	0.531	
7 (50-56)	0.865	0.815	0.794	
8 (57-60)	1.000	0.973	0.859	
8 (61-64)	0.459	0.422	0.347	a 40 °C
9 (65-66)	0.758	0.689	0.652	
9 (67-72)	0.478	0.387	0.365	con indol
10 (73-77)	0.821	0.769	0.728	
10 (78-82)	0.317	0.276	0.259	con indol
11 (83-86)	0.698	0.652	0.611	

En la tabla 4.5 se sintetizan los valores de las constantes catalíticas para observar más a detalle la variación de la actividad en el proceso continuo debido a la adición de compuestos nitrogenados o al cambio de temperatura (día 8, horas 61 a 64). Las pruebas realizadas en el reactor por lotes mostraron un panorama general del efecto de los compuestos nitrogenados para la actividad catalítica de la ODS, sin embargo, durante los días de operación del reactor continuo además de que se comprobaron algunos de los resultados del proceso intermitente, también se encontraron características específicas del proceso continuo, como la adsorción del carbazol o del indol durante el proceso y la subsecuente pérdida de actividad original a causa de esto, dentro de esta característica se observó que la quinolina no se retuvo en el catalizador y por lo tanto la actividad a la total normalidad en cuanto dicho compuesto nitrogenado fue retirado de la alimentación. El carbazol por el contrario, se mantuvo dentro del sistema incluso bastante tiempo después (tres días) de que se realizó la alimentación con el mismo. El indol por su parte también se adsorbió en el catalizador afectando la reacción de ODS posterior a su presencia, y se demostró como en las pruebas en el reactor intermitente, que es el compuesto nitrogenado de los tres estudiados que más afecta la actividad del catalizador inclusive encontrándose en una menor concentración.

4.5 Pruebas a tres fases en el reactor continuo

En la reacción de ODS el objetivo es extraer los compuestos azufrados de algún corte petrolero, normalmente diésel, mediante un disolvente polar para después oxidar por medio de un agente en esta fase polar a los compuestos y transformarlos en sulfonas que posteriormente se recuperarán. El disolvente utilizado en esta tesis es el acetonitrilo y el agente oxidante es el peróxido de hidrógeno, por lo que en todos los experimentos realizados anteriormente, se

asumía que el paso de extracción de la fase del diésel a la fase polar ya se había llevado a cabo.

Para estudiar completamente todos los aspectos que forman parte de la ODS, es necesario reproducir dicha etapa de extracción entre el diésel y el disolvente. Es por eso que en esta sección los compuestos azufrados (DBT's) estuvieron disueltos en decano para formar una mezcla modelo diésel, la cual fue alimentada al reactor con el mismo flujo que una mezcla que contenía al disolvente (acetonitrilo) y al agente oxidante (peróxido de hidrógeno). El proceso de extracción de los DBT's del decano hacia la fase de acetonitrilo se realizó en el reactor continuo y ahí reaccionó con el agente oxidante para producir las sulfonas.

En este proceso continuo además de estudiar la producción de sulfonas como en las reacciones anteriores, también se analizó la remoción de los compuestos azufrados de la fase de decano. Las condiciones de operación (salvo que se indique lo contrario) fueron las mismas que la prueba a dos fases con una temperatura constante de 60 °C, presión atmosférica y flujo en ambas alimentaciones de 0.5 mL/min.

Inclusive, el catalizador WVred/Al usado en las pruebas a dos fases se continuó utilizando durante el resto de las pruebas a tres fases, es decir, no se desempacó el reactor entre la realización de las pruebas a dos y tres fases.

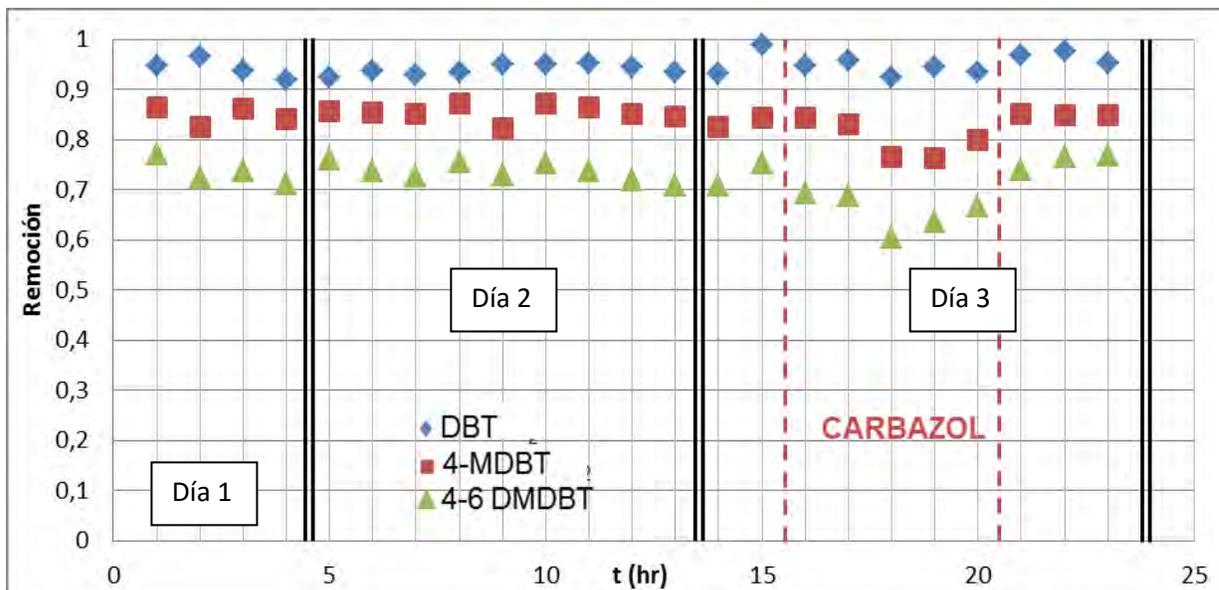


Figura 4.21. Remoción de compuestos azufrados de la fase decano en las primeras 23 horas de operación a tres fases del reactor continuo.

En la figura 4.21 se muestran los resultados de remoción total de compuestos azufrados para los primeros tres días de operación a tres fases. Durante su primer día de operación, sólo se tomaron 4 muestras, de acuerdo a las fracciones restantes de los DBT's analizados en la fase de decano, se puede observar como durante el primer día de operación el DBT se extrajo a la fase de acetonitrilo en un valor cercano al 93%, para el caso del 4-MDBT es alrededor del 85% y el 4,6-DMDBT fue removido en poco más del 70%. De la misma manera que en las gráficas de operación a dos fases, la doble línea dentro de la gráfica denota el paso de una noche a causa del cierre del laboratorio entre una hora y la otra.

Para el segundo día de operación, se reprodujo de manera similar el comportamiento del día anterior, ya que el DBT se removió hacia la fase de acetonitrilo en más de un 90% en todos los casos, el 4-MDBT se mantuvo en un promedio de 85% y el valor de extracción del 4,6-DMDBT no bajó del 70% en ninguna muestra. Al observar un comportamiento continuo y obtener valores elevados tanto de remoción como de producción de sulfonas (ver figura 4.22), se

decidió durante el tercer día de operación agregar carbazol a la alimentación a partir de la tercera muestra (hora 15 de operación).

En principio se trató de añadir las 900 ppm de nitrógeno que se utilizaron en el quinto día de operación del sistema a dos fases, sin embargo, el compuesto nitrogenado no es tan soluble en el decano, por lo que al final la cantidad real de carbazol presente dentro de la mezcla fue menor. De cualquier manera se notó una muy ligera disminución en la remoción de DBT's para las muestras que tuvieron carbazol en la alimentación, en las cuales, aunque mínima, fue perceptible el decremento de los valores de remoción para las muestras de 18 a 20 horas. Hacia el final del día cuando la alimentación con acetonitrilo volvió a estar libre de compuestos nitrogenados, la ligera disminución desapareció y se volvió a obtener la remoción inicial.

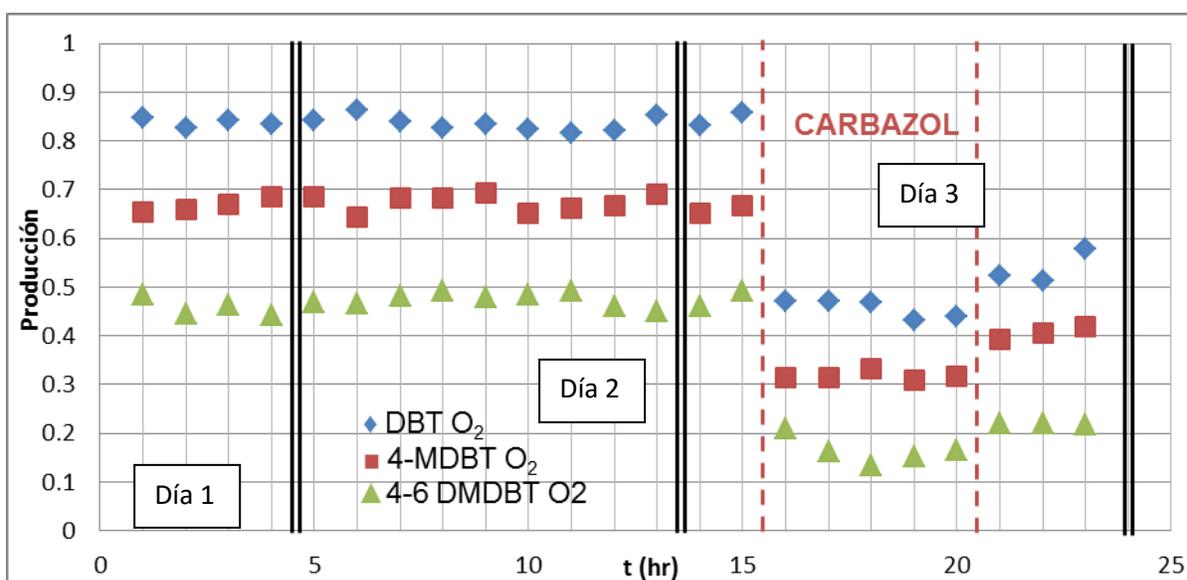


Figura 4.22. Producción de sulfonas en la fase acetonitrilo en las primeras 23 horas de operación a tres fases del reactor continuo.

En la figura 4.22 se tienen los resultados de las sulfonas producidas dentro de la fase de acetonitrilo. Durante el primer día de operación la producción de DBT sulfona se mantuvo entre 80 y 85%, para el caso del 4-MDBT sulfona entre 65 y 70% y para la 4,6-DMDBT sulfona el valor fue más voluble entre 40 y 50%. Los

resultados del segundo día de operación se mantuvieron en la misma tendencia para los tres compuestos, recordando los resultados de remoción total (figura 4.21).

Ya se ha indicado que para la tercera hora del tercer día de operación se añadió carbazol a la mezcla reactiva y aunque no se afectó en gran medida el valor de remoción total de los compuestos azufrados, se esperaba observar dicha diferencia en la producción de sulfonas debido a los resultados obtenidos previamente, tanto en la reacción en el proceso intermitente (figura 4.15), como en la reacción a dos fases del proceso continuo (figura 4.19).

A partir de la hora 16 de operación total se observa una disminución en la producción a casi la mitad de las tres sulfonas. Durante las cinco horas que el carbazol es alimentado junto con el decano la producción de DBT sulfona fue de entre 40 y 50%, la de 4-MDBT sulfona fue apenas mayor a 30% y la de 4,6-DMDBT sulfona osciló entre el 10 y 20%. A partir de que se volvió a alimentar decano sin compuesto nitrogenado, la actividad aumentó ligeramente (aproximadamente 10% en cada sulfona) pero no se alcanzaron de inmediato los valores iniciales de producción.

Se observa una diferencia en cuanto a los resultados de remoción total y producción de sulfonas, mientras que el carbazol casi no modificó el proceso de extracción de los DBT's hacia la fase del disolvente, su efecto en la reacción de oxidación fue muy notorio al disminuir la producción, al revisar los resultados anteriores con carbazol en el proceso continuo (figura 4.19) se observa que la actividad no regresa a sus valores originales inmediatamente después de retirar el compuesto nitrogenado de la alimentación, mismo comportamiento que se obtuvo en esta reacción a tres fases, debido a la posible adsorción del compuesto nitrogenado en los sitios activos del catalizador.

Para evitar otro posible problema de solubilidad entre un compuesto nitrogenado y el decano, se decidió que la solución con Indol se prepararía sin llegar al punto de saturación. Al final se obtuvo una solución con 115 ppm de nitrógeno que se

alimentó desde la tercera hora del cuarto día de operación (vigésimosexta total) hasta el final de la jornada (hora 31). Los resultados de remoción total se muestran en la figura 4.23.

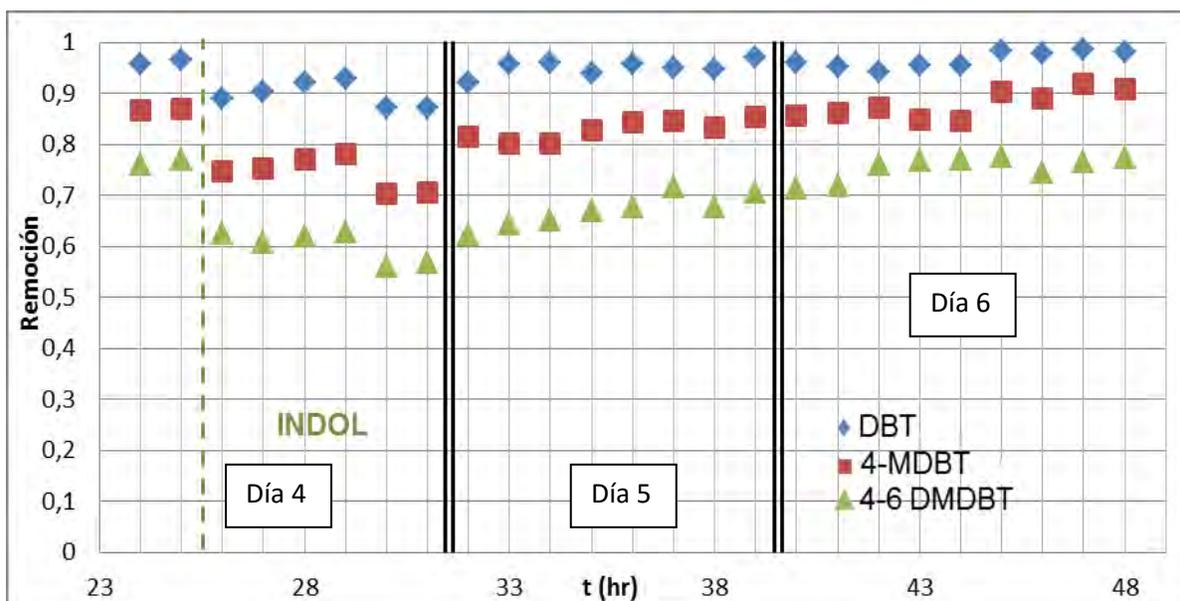


Figura 4.23 Remoción de compuestos azufrados de la fase decano en las últimas 25 horas de operación a tres fases del reactor continuo.

A partir de que se agregó el decano con indol se nota una ligera disminución en la remoción (entre 10 y 15%), que se recuperó al siguiente día de operación cuando las muestras volvieron a estar libres de compuesto nitrogenado. Aunque la distancia entre los valores de remoción entre el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT es muy similar durante toda la reacción, dicha distancia se acrecentó un poco al entrar el indol en la reacción, hecho que volvió a la normalidad después de transcurridos dos días de operación con un flujo sin indol.

Durante toda la reacción se puede decir que la remoción de los DBT's de la fase del decano fue elevada y se mantuvo en un régimen continuo de manera general, característica no compartida con los resultados de producción de sulfonas, que se terminan de analizar a continuación.

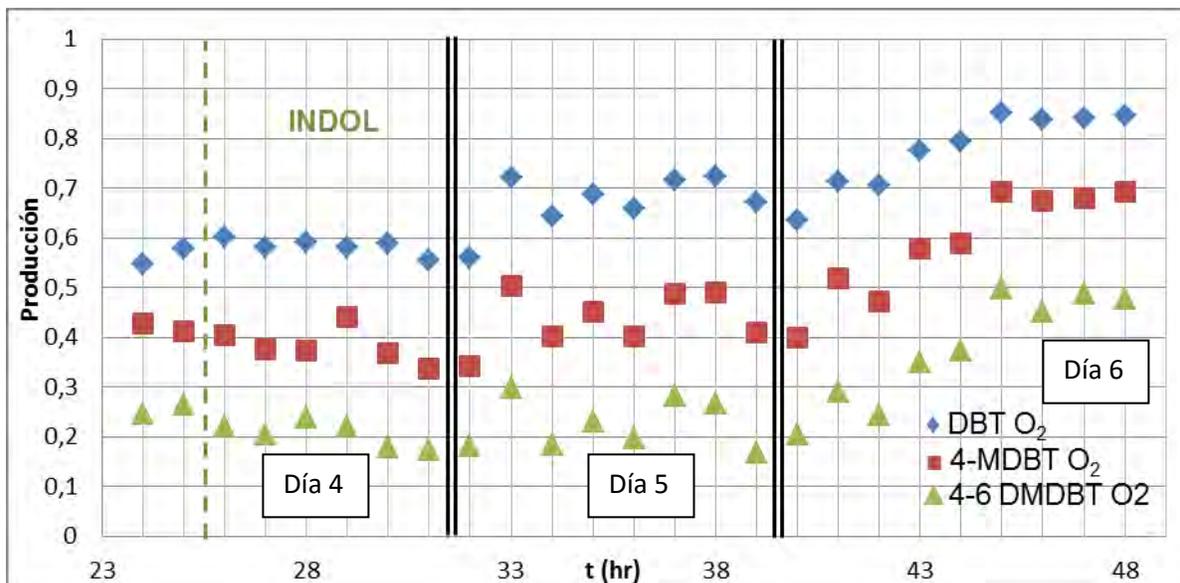


Figura 4.24. Producción de sulfonas en la fase acetonitrilo en las últimas 25 horas de operación a tres fases del reactor continuo.

La figura 4.24 demuestra la continuación de los resultados de producción de sulfonas en el proceso a tres fases. Durante el cuarto día de operación se nota cómo la actividad catalítica aún no se ha recuperado y continuó alrededor de los valores finales del día anterior, como ya se mencionó anteriormente, después de la toma de la segunda muestra se agregó indol en una proporción de 115 ppm de nitrógeno. La producción de DBT sulfona se mantuvo casi constante a los valores que venía teniendo anteriormente de entre 50 y 60%, para las sulfonas de 4-MDBT y 4,6-DMDBT sus valores de producción disminuyeron muy ligeramente.

Aunque en las pruebas en el reactor por lotes el indol demostró ser el compuesto nitrogenado que más inhibió la reacción de ODS (fig. 4.13) en esta reacción se encontró en una concentración mucho más baja que la utilizada en el proceso intermitente, por lo que no afectó de manera tan grande a la actividad que se venía mostrando.

Al sexto día de operación los valores de producción aumentaron aproximadamente en un 10% para las sulfonas y en el último día la actividad tuvieron un incremento desde la primera (hora 39 total) hasta la quinta muestra (hora 43 total) que los

llevó casi a los valores originales cercanos al 85, 70 y 50 % para el DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT sulfona respectivamente.

Aunque los resultados de producción se vieron afectados por la adición de compuestos nitrogenados a la alimentación, en general estos no inhibieron de sobremanera a la extracción de compuestos azufrados, la reacción a tres fases nos indica que la injerencia que tienen los compuestos nitrogenados sobre el catalizador es mucho mayor en la propia reacción (llevada a cabo en la fase del disolvente) que en el proceso de extracción (de la fase del combustible), y gracias a esto se puede resaltar la utilidad de los resultados obtenidos en la operación del reactor continuo a dos fases.

Como ya se mencionó en la sección anterior, la disminución en la actividad del catalizador puede atribuirse a la adsorción de los compuestos nitrogenados en los sitios activos. Además de los compuestos dibenzotiofénicos y sus sulfonas, los cromatogramas también registran la presencia de compuestos nitrogenados orgánicos. En algunas ocasiones, los cromatogramas demostraron la permanencia de compuestos nitrogenados en el sistema, ya que en las pruebas posteriores a su presencia (utilizando una alimentación limpia de ellos) los cromatogramas continuaban mostrando sus picos característicos.

Tabla 4.6 Registro de horas posteriores en que sin estar en la alimentación los compuestos nitrogenados continuaron apareciendo a la salida.

	Compuesto nitrogenado	Horas posteriores
2 fases	Quinolina	1
	Carbazol	13
	indol*	2
3 fases	carbazol**	3
	indol**	0

*450 ppm de N. **Concentración << 900 ppm de N.

En la tabla 4.6 se muestra el número de pruebas (horas) en que continuaron apareciendo los respectivos compuestos nitrogenados sin estar presentes directamente en la alimentación. Se puede observar que la quinolina prácticamente no se mantuvo en el catalizador, mientras que el carbazol sí, ya que fue hasta 14 horas después a sus pruebas, que se logró remover completamente de la salida. El indol tampoco se retuvo mucho tiempo, sin embargo, hay que recordar que este se añadió en una concentración menor en comparación con los otros dos compuestos nitrogenados. Para las pruebas a tres fases, a pesar de que la concentración de compuestos nitrogenados fue mucho menor en comparación con las pruebas a dos fases debido a problemas de solubilidad con el decano, el carbazol continuó estando presente en la fase del disolvente hasta tres horas después de su alimentación.

CONCLUSIONES

En un proceso de desulfuración oxidativa tanto continuo, como intermitente y ya sea con una alimentación con cualquiera de los tres compuestos nitrogenados estudiados o en ausencia total de ellos, como era de esperarse, los compuestos dibenzotiofénicos mantuvieron el mismo orden de reactividad: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, esto puede ser posible debido al impedimento estérico que tienen los compuestos alquilados, que limita su actividad. En el proceso de extracción también se mantuvo dicho orden, aún también en presencia de carbazol o indol, con esto se puede inferir que los compuestos nitrogenados no afectan ni la extracción de los compuestos dibenzotiofénicos, ni el modo en que se desarrolla la reacción de ODS.

En ambos procesos, intermitente y continuo, el orden de afectación de los compuestos nitrogenados presentes en la alimentación con la misma concentración de N fue: indol > quinolina > carbazol. A pesar de que durante un proceso continuo, el carbazol fue el compuesto nitrogenado que más tiempo permaneció en el catalizador, su efecto inhibitor en la ODS fue el menor respecto a los otros dos, esto puede deberse a que los dos anillos de benceno en su estructura estabilizan al nitrógeno en el anillo de pirrol y el hidrógeno N-H se vuelve menos propenso a desprotonarse. A pesar de que la quinolina tiene carácter básico y el indol no, este último tiene un mayor efecto inhibitor en la ODS posiblemente debido a que se adsorbe más en el catalizador que la quinolina, disminuyendo los sitios activos disponibles para que los compuestos azufrados puedan reaccionar.

En la reacción a tres fases se demostró que la presencia de los compuestos nitrogenados no afecta mayormente a la extracción de los compuestos azufrados hacia la fase del disolvente, por lo que se puede inferir que el efecto inhibitor de

Conclusiones

estos se presenta en su totalidad durante la segunda etapa de la ODS que es la reacción de oxidación, transcurrida completamente en la fase más polar.

La actividad del catalizador WVred/Al fue elevada tanto en el reactor por lotes, como en el continuo sin la presencia de compuestos nitrogenados, lo que indica que su preparación fue adecuada.

Ocurrieron procesos de desactivación de los catalizadores, uno de ellos por envenenamiento por parte de los compuestos nitrogenados, y otro debido a la lixiviación de las especies de vanadio durante la operación continua. También se desactivó el catalizador con el paso del tiempo sin haber sido sometido a reacción, pero las causas de esta última desactivación no pudieron ser determinadas.

Durante gran parte de la operación del reactor continuo a dos y tres fases, se logró mantener la temperatura, el flujo y resultados de actividad iguales, inclusive entre el final de un día de operación y el inicio del siguiente, por lo que se puede decir que se logró el estado estacionario en la experimentación.

Las condiciones de operación son fundamentales para una buena actividad en la reacción de ODS, con la ayuda de los sistemas electrónicos de recirculación de agua de servicio fue sencillo controlar la temperatura del sistema, sin embargo, las bombas peristálticas utilizadas en el proceso continuo eran demasiado sensibles, lo que provocaba que con cualquier ligera perturbación el flujo de alimentación se modificara y por consiguiente el tiempo de residencia, como esta última es una variable determinante en los resultados de actividad, se debe buscar una manera más eficiente de controlarla en futuras experimentaciones.

REFERENCIAS

- Ahedo-Sánchez J. (2015). Estudio del efecto del soporte en catalizadores para la desulfuración oxidativa. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química. UNAM.
- Álvarez-Amparán M. (2010). Oxidación de benzotiofenos con óxidos de vanadio soportados en alúmina y zirconia. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química. UNAM.
- Babich I.V., Moulijn J.A. (2003) Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*, 82, 607-631.
- Becerra-Hernández J.S., Gómez-Bernal H., Navarro-Amador J.F., Cedeño-Caero L. (2006) Efecto del proceso de extracción sobre la desulfuración oxidativa de compuestos benzotiofénicos con catalizadores soportados de V_2O_5 . *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 5, Num. 3, 301-310.
- Cedeño L., Gutiérrez-Alejandre A., Navarro J.F. (2006) Oxidative desulfurization of synthetic diésel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. *Catalysis Today*. 116, 562-568.
- Cedeño L., Gomez H., Fraustro A., Guerra H., Cuevas R. (2008) Oxidative desulfurization of synthetic diésel using supported catalysts. Part III. Support effect on vanadium-based catalysts. *Catalysis Today*. 133-135, 244-254.
- Cedeño L., Hernández E., Pedraza F., Murrieta F. (2005) Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today*. 107-108, 564-569.
- Cedeño L., Hernández Pichardo M.L.(2013) Aplicaciones selectas de catálisis. Capítulo 3. Catalizadores para desulfuración de combustibles. Editorial Académica Española.

Referencias

- Cuevas Rogelio, Desactivación de catalizadores, recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/desactivacion_5726.pdf

- EPA (United States Environmental Protection Agency). (2000) Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements. *Regulatory Announcement*, EPA420-F-00-057.

- Fogler S., (2008) Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Cuarta edición. Pearson Educación. México.

- García Ortega H., Quinolinas e isoquinolinas. Indol, benzofurano y benzotiofeno, recuperados de:

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/06Quinolinaselsoquinolinas_24315.pdf

http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/03IndolesBenzofuranosyBenzotiofenos_22432.pdf

- Gómez H., Cedeño L. (2005) Solvent effects during oxidation-extraction. Desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels. *International Journal of chemical reactor engineering*, Volumen 3, Issue 1.

- Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian E. W., Kabe T. (2005) Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Applied Catalysis A: General*, 279, 279-287.

- Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. (2011) Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 53:3, 199-255.

- Kim J. H., Ma X., Zhou A., Song C. (2006) Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis today*, 111, 74-83.

Referencias

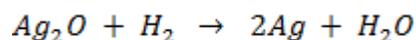
- Meille V., Shulz E., Vrinat M, Lemaire M. (1998). A new route towards deep desulfuration, *Chemical Communications*, 305.
- NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
- Otsuki S., Nonaka T., Takashima N., Qian W., Ishihara A., Imal T., Kabe T. (2000). Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy and fuels*. 14, 1232-1239.
- Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. (2011). Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology*, 1, 23-42.
- Ramírez-Vega Á. (2015). Estudio del efecto de presión y temperatura sobre la ODS con peróxido de hidrógeno. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química. UNAM.
- SENER (2015). Prospectiva del petróleo crudo y petrolíferos 2015-2029.
- SENER, SIE (Sistema de Información Energética), <http://sie.energia.gob.mx>
- Song C. (2003) An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*. 86, 211-263.
- Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultralow sulfur diesel (ULDS) production. *Catalysis today*, 153, 1-68.
- Tolentino L., Reyes R.I., Cedeño L.(2015). Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con catalizadores de tungsteno soportados en Al_2O_3 o $Al_2O_3-TiO_2$. *Superficies y vacío*. 28(4), 102-106
- Waldo, G.S., M.R. Carison, J.M. Moldowan, K.E. Peters y J.E. Pender-Hahn. (1991). Sulfur speciation in heavy petroleums: Information from X-ray absorption near-edge structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 801-814.

APÉNDICE I

CÁLCULOS DEL TPR

Para conocer el porcentaje elemental de los metales presentes en el catalizador, se calcularon las áreas bajo las curvas de las zonas de reducción del termograma de reducción a temperatura programada.

Con el propósito de saber las condiciones de operación del equipo se utilizó como patrón primario el Ag_2O debido a que se reduce completamente con la siguiente reacción:



Se hizo pasar una mezcla de H_2 y Ar a una muestra de 58.9 mg de Ag_2O mientras se aumentaba la temperatura a razón de 10°C por minuto para generar el termograma mostrado en la figura A.1.

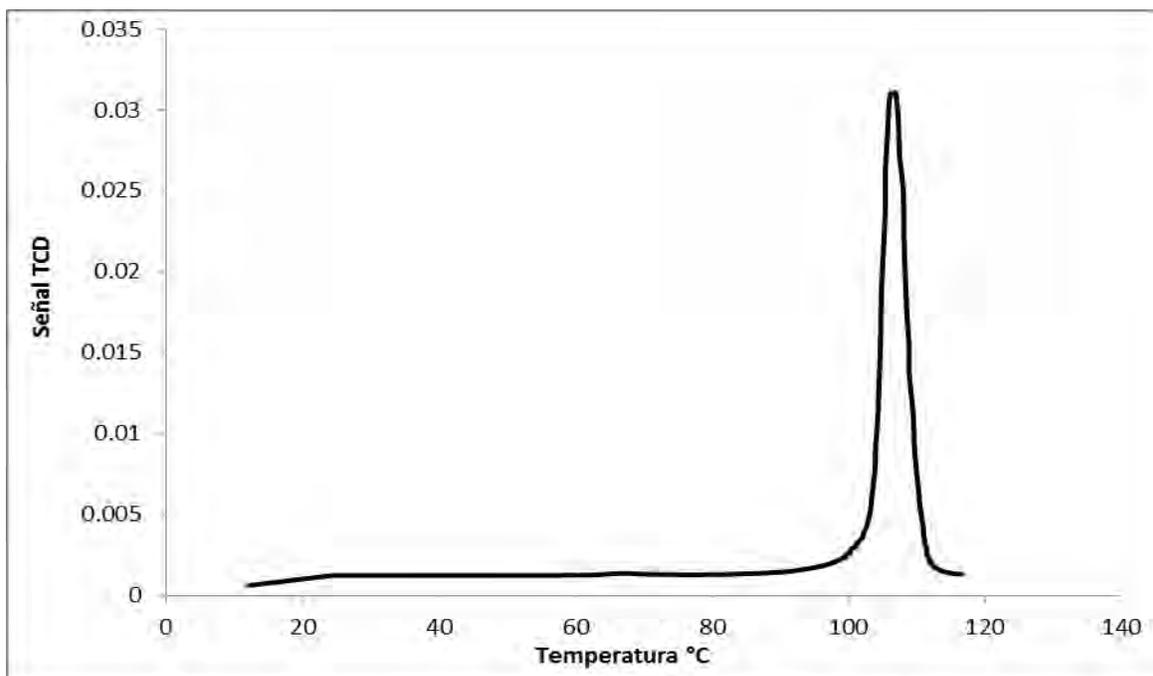


Figura A.1 Perfil de TPR para patrón primario de Ag_2O

Con los valores en el termograma del patrón primario se calcula un factor de reducción ($F_{red.}$) que sirve para calcular la cantidad real de hidrógeno necesario para reducir las especies metálicas en la otra muestra. Para calcular dicho factor se dividen las moles necesarias de hidrógeno para la reducción del patrón primario (que por estequiometría se sabe que son las mismas que las moles iniciales de óxido de plata) entre el área total bajo la curva de la zona reductora correspondiente al óxido de plata, que se resultó ser de 0.114°C :

$$F_{red.} = \frac{\text{mol } H_2}{ATTPR (Ag_2O)} = \frac{\left(\frac{0.0589 \text{ g } AgO_2}{231.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}} AgO_2}\right)}{0.114^{\circ}\text{C}} = 0.00223 \frac{\text{mol}H_2}{^{\circ}\text{C}}$$

Con este factor, y las áreas totales bajo la curva en las zonas de reducción del termograma del catalizador WV/Al (figura 4.3) que se calcularon de 0.1152°C para tungsteno y 0.011°C para el vanadio, se procede a calcular las moles reales de hidrógeno necesarias en el proceso.

Para W:

$$\begin{aligned} \text{mol } H_2 \text{ reales} &= F_{red.} * ATTPR(W) = 0.00223 \frac{\text{mol}H_2}{^{\circ}\text{C}} * 0.1152^{\circ}\text{C} \\ &= 2.5742 \times 10^{-4} \text{ mol}H_2 \end{aligned}$$

Para V:

$$\begin{aligned} \text{mol } H_2 \text{ reales} &= F_{red.} * ATTPR(V) = 0.00223 \frac{\text{mol}H_2}{^{\circ}\text{C}} * 0.011^{\circ}\text{C} \\ &= 2.4535 \times 10^{-5} \text{ mol}H_2 \end{aligned}$$

Recordando la estequiometría de las reacciones de reducción presentadas en la sección 4.1.2, se sabe que la relación para el WO_3 respecto al H_2 es de 1:1 por lo que los moles de trióxido de tungsteno son los mismos que los de hidrógeno

(2.5742×10^{-4} mol), sin embargo para el V_2O_5 la relación estequiométrica respecto al H_2 es de 1:2, por lo que los moles de pentóxido de vanadio son la mitad de los moles de hidrógeno (1.2268×10^{-5} mol).

Los moles se convierten a unidades de masa.

Para W:

$$2.5742 \times 10^{-4} \text{ mol } WO_3 * 231.84 \frac{\text{g } WO_3}{\text{mol } WO_3} = 0.0596 \text{ g } WO_3$$

Para V:

$$1.2268 \times 10^{-5} \text{ mol } V_2O_5 * 181.88 \frac{\text{g } V_2O_5}{\text{mol } V_2O_5} = 0.0022 \text{ g } V_2O_5$$

Con la fracción en masa de cada metal respecto a la masa total de su sal, y la masa total de la muestra que fue de 0.25 g se calcula el porcentaje elemental de cada metal presente en el catalizador:

Para W:

$$\% W = \frac{0.0596 \text{ g } WO_3}{0.25 \text{ g muestra}} * \frac{0.793 \text{ g } W}{1 \text{ g } WO_3} * 100\% = \mathbf{18.8 \% W}$$

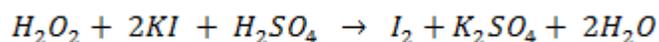
Para V:

$$\% V = \frac{0.0022 \text{ g } V_2O_5}{0.25 \text{ g muestra}} * \frac{0.561 \text{ g } V}{1 \text{ g } V_2O_5} * 100\% = \mathbf{0.5 \% V}$$

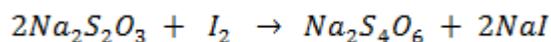
APÉNDICE II

YODOMETRÍA

Para monitorear la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en cada muestra de la reacción de ODS se utiliza un método analítico indirecto llamado yodometría. Dicho método consiste en hacer reaccionar en medio ácido al peróxido de hidrógeno presente en cada muestra con yoduro de potasio para producir yodo elemental:



Como se puede observar en la reacción, la relación estequiométrica entre el peróxido y el yodo elemental es 1:1 por lo que el yodo producido es la misma cantidad de peróxido que estaba presente en la muestra. Para conocer ahora dicha cantidad de yodo elemental se le titula con tiosulfato de sodio para producir tetraionato y yoduro de sodio:



La relación estequiométrica en esta reacción entre el yodo y el tiosulfato es de 1:2 por lo que la cantidad de tiosulfato utilizado es el doble de la cantidad de yodo elemental (y por consiguiente de peróxido de hidrógeno en la muestra). Aunque la

solución de yodo elemental tiene un color amarillo que desaparece al convertirse totalmente, se utiliza también la ayuda de un indicador.

La preparación de las soluciones necesarias se describe a continuación:

- Yoduro de potasio KI [0.24 M]:
Diluir 4 g de KI en 100 mL de agua destilada.

- Tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃ [0.013 M]:
Disolver 952.4 mg de Na₂S₂O₃ en 1 L de agua destilada previamente hervida con el propósito de eliminar el gas carbónico y agregar 100 mg de Na₂CO₃ anhidro. La solución se puede descomponer a causa de su exposición a la luz por lo que se debe almacenar en un frasco de vidrio ámbar.

- Ácido sulfúrico H₂SO₄ [1:20]:
Disolver 50 mL de H₂SO₄ en 1 L de agua destilada.

- Molibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O [20% w]:
Disolver 20 g de molibdato de amonio en 100 mL de agua destilada.

- Indicador de almidón
Disolver 0.1 g de almidón en 50 mL de agua destilada hirviendo para aumentar la solubilidad.

En una yodometría típica se prepara un matraz Erlenmeyer con 2.5 mL de solución de yoduro de potasio y 20 mL de solución ácida. A dicho matraz se le agrega 0.5 mL de la muestra a analizar y se le añaden unas gotas de solución de molibdato de amonio. Se titula el matraz con la solución de tiosulfato de sodio hasta que se empieza a notar un cambio de coloración, después se agregan unas 10 gotas de indicador de almidón. Se continúa la titulación cuidadosamente hasta

que se vuelva transparente la solución y se registra la cantidad de tiosulfato utilizada.

APÉNDICE III

CÁLCULO DE CONSTANTES CINÉTICAS

Para comprender mejor la cinética química involucrada en la ODS, se determinaron las constantes específicas de velocidad de reacción k en varios casos de esta tesis. A continuación se detalla cómo se realizó el cálculo de dichas constantes.

Inicialmente se estableció que el reactor intermitente está bien mezclado, no existieron reacciones secundarias, la operación fue isotérmica y se omitieron los fenómenos de transferencia de masa dentro y fuera de las partículas catalíticas. Además, basados en la relación inicial O/S=6 de peróxido de hidrógeno, se realizó la aproximación de que dicho reactivo estuvo presente en exceso de manera que su concentración fue prácticamente constante.

La nomenclatura utilizada es:

C_A = Concentración del compuesto dibenzotiofénico.

k = constante específica de velocidad de reacción.

N_A = número de moles del compuesto dibenzotiofénico.

r_A = Velocidad de reacción.

t = tiempo de reacción.

V = Volumen del reactor.

X = Conversión del compuesto dibenzotiofénico.

El balance molar para un reactor intermitente bien mezclado y de volumen constante está dado por la ecuación:

$$N_{A0} \frac{dN_A}{dt} = r_A V$$

Como el peróxido de hidrógeno estuvo en exceso, su concentración en cualquier tiempo se consideró la misma que su concentración inicial y la ley de velocidad se volvió sólo dependiente de la concentración del compuesto dibenzotiofénico.

Tomando lo anterior en cuenta, la ley de velocidad para la reacción de ODS es:

$$-r_A = kC_A.$$

Por estequiometría, para un reactor intermitente de volumen constante se obtiene:

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

Combinando el balance molar con la ley de la velocidad y la estequiometría de la reacción se obtiene:

$$\frac{dX}{1 - X} = k dt$$

Como la reacción se realizó isotérmicamente, k es constante y se puede integrar la ecuación estableciendo como límites que al inicio de la reacción no existe conversión (si $t=0$, entonces $X=0$) y en cualquier otro punto si $t=t$, entonces $X=X$, obteniendo:

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{1 - X}$$

Al resolver la integral y despejar el tiempo, se obtiene la ecuación:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - X}$$

Recordando que por estequiometría $X = 1 - (C_A/C_{A0})$. Se sustituye X en la ecuación anterior y se calculan los logaritmos para obtener la ecuación simplificada:

$$kt = -\ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$

Reacomodándola de la forma:

$$\ln C_A = -kt + \ln C_{A0}$$

Se observa que al graficar $\ln C_A$ en función de t , se obtendrá una línea recta con pendiente $-k$ y ordenada al origen $\ln C_{A0}$. Por lo que en cada experimento, se graficaron los datos de tiempo y conversión, y se obtuvieron las k 's correspondientes, que posteriormente se ajustaron gráficamente en caso de que no se asemejaran al comportamiento experimental.