



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN
MATERIALES AVANZADOS, S. C.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA HIDRODEZULFURIZACIÓN DE
DIBENZOTIOFENO SOBRE CATALIZADORES TIPO CoMoS
/KIT-6

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL



OCTUBRE DE 2014

CHIHUAHUA, CHIH.

CONTENIDO

CONTENIDO	<i>i</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	<i>iii</i>
ÍNDICE DE TABLAS	<i>ii</i>
RESUMEN	<i>iii</i>
INTRODUCCIÓN	v
INTRODUCCIÓN	v
1. CAPITULO 1	1
1.1 Generalidades.	1
1.1.1 Propiedades del Petróleo.	1
1.1.2 Efecto de los compuestos derivados del azufre en la salud.	2
1.1.3 Normatividad mexicana e internacionales para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles.	3
1.1.4 Catalizador.	4
1.1.5 Componentes de un catalizador.	5
1.1.6 Técnicas de caracterización de materiales para catalizadores.	6
1.1.6.1 Análisis textural.	6
1.1.6.2 Estructura cristalina (XRD).	13
1.1.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	13
1.1.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	15
1.1.6.5 Evaluación catalítica	16
1.1.6.6 Análisis de los Productos HDS por cromatografía.	17
1.1.7 Hidrotratamiento.	20
1.1.8 Hidrodesulfuración.	21
1.1.9 Catalizadores para HDS	22
1.1.10 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno	23
1.1.11 Mecanismo de reacción.	24
2. CAPITULO 2	26
2.1 Antecedentes.	26
2.1.1 Cinética química.	26
2.1.2 Modelos cinéticos para la hidrodesulfuración.	26
3. CAPITULO	36
3.1 Justificación.	36
3.2 Hipótesis.	37
3.3 Objetivos.	37
3.3.1 Objetivo General.	37

3.3.2	Objetivos específicos.	37
4.	CAPITULO 4.	38
4.1	Materiales y Métodos.	38
4.1.1	Síntesis del Soporte.	38
4.1.2	Síntesis del Catalizador.	41
4.1.3	Evaluación Catalítica de Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.	46
4.1.4	Técnicas de caracterización del catalizador.	47
4.1.4.1	Análisis textural.	47
4.1.4.2	Estructura cristalina (XRD).	48
4.1.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM-FE).	48
4.1.4.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	49
4.1.4.5	Evaluación catalítica	51
	Análisis de los Productos HDS por cromatografía.	52
5.	CAPITULO 5	53
5.1	Resultados y discusiones.	53
5.1.1	Caracterización del soporte y catalizadores.	53
5.1.1.1	Análisis textural.	53
5.1.1.2	Difracción de rayos X	55
5.1.1.3	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM-FE).	57
5.1.1.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	64
5.1.2	Resultados de evaluación catalítica.	69
5.1.3	Determinación de la ecuación cinética.	71
6.	CAPITULO 6	81
6.1	Conclusiones.	81
6.2	Referencias.	82
6.3	Recomendaciones para trabajos futuros.	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Niveles de S en diesel permitidos en el mundo (Prospectiva de Petrolíferos 2010-2025, SENER)	4
Figura 2. Clasificación de los poros de acuerdo a: tamaño y forma.	7
Figura 3. Tipos de Isotermas según la clasificación IUPAC	8
Figura 4. Isotermas con Histéresis	10
Figura 5. Regiones de una isoterma.	12
Figura 6. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.	14
Figura 7. Esquema general de un microscopio electrónico de Transmisión.	15
Figura 8. Reactor Batch	16
Figura 9. Esquema general del Cromatógrafo de gases .	18
Figura 10. Detector FID.	19
Figura 11. Relación entre tamaño y velocidad de reacción relativa de moléculas azufradas en el diésel (Garcia, 2013).	22
Figura 12. Vías de reacción de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno	25
Figura 13. Esquema del método experimental utilizando	38
Figura 14. Adición del ácido clorhídrico a la mezcla del agua destilada con el polímero	39
Figura 15. Solución final en reposo para sedimentar	39
Figura 16. Autoclaves dentro de la estufa	40
Figura 17. Secado del soporte en la mufla	40
Figura 18. Ph del SiO ₂	41
Figura 19. Impregnación del Cobalto.	42
Figura 20. Mezcla final de la impregnación del cobalto.	43
Figura 21. Secado de la pasta.	43
Figura 22. Incorporación de los precursores (HMA, H ₂₄ Mo ₇ N ₆ O ₂₄ ·4H ₂ O) y (Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O).	44
Figura 23. Obtención de los óxidos (Gil, 2009).	44
Figura 24. Activación del catalizador en atmósfera reductora.	45
Figura 25. Catalizador antes (arriba) y después (abajo) de ser activado.	45
Figura 26. BET: analizador de fisisorción NOVA 1000 Quantachrome.	48
Figura 27. Equipo, Xpert'PRO Panalytical	48
Figura 28. Microscopio JSM7401FE	49
Figura 29. Microscopio JEM 2200F	50
Figura 30. Reactor por lotes de la marca Parr modelo 4523	51
Figura 31. GC-FID: Cromatografía de gases con detector de ionización a la flama, CLARUS 500 PERKIN ELMER	52
Figura 32. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte KIT-6, Catalizador CoMoS/KIT-6 y Catalizador de Referencia.	54

Figura 33. Patrón de difracción a bajos ángulos del soporte KIT-6 y el catalizador CoMoS/KIT-6, mostrando una similitud con la estructura con simetría cúbica $1a3d$. (Wang et al., 2014).	55
Figura 34. Patrón de difracción a altos ángulos del soporte KIT-6, soporte KIT-6 modificado con Titanio y el catalizador CoMoS/KIT-6.	56
Figura 35. Patrón de difracción a altos ángulos del catalizador de referencia.	56
Figura 36. Distribución elemental del soporte KIT-6	57
Figura 37. Distribución elemental de catalizador CoMoS	59
Figura 38. Distribución elemental de catalizador de referencia	61
Figura 39. Micrografías por SEM-FE de la estructura del soporte	62
Figura 40 . Micrografías por SEM-FE de la estructura del catalizador CoMoS/KIT-6	63
Figura 41. Micrografías por SEM-FE de la estructura del catalizador de referencia	64
Figura 42. Micrografías por TEM de la estructura del soporte KIT-6	65
Figura 43. Micrografías del catalizador CoMoS	66
Figura 44. Micrografías por TEM del catalizador de Referencia	66
Figura 45. Histogramas de la distribución del tamaño de partículas y apilamiento de MoS_2 para los catalizadores CoMoS/KIT-6 (Primeros dos histogramas) y Referencia (últimos dos Histogramas).	68
Figura 46. Calculo de la Energía de activación aparente mediante la ecuación de Arrhenius.	75
Figura 47. Calculo de las variables independientes del modelo.	76
Figura 48. Constantes de equilibrio de adsorción de Dibenzotiofeno sobre el catalizador CoMoS/KIT-6 a diferentes concentraciones 500, 5000 y 15000 de azufre y sobre el catalizador de referencia a 5000 ppm de azufre	79
Figura 49. Constantes de equilibrio de adsorción de Hidrogeno sobre el catalizador CoMoS/KIT-6 a diferentes concentraciones 500, 5000 y 15000 de azufre y sobre el catalizador de referencia a 5000 ppm de azufre	79
Figura 50. Constantes de equilibrio de adsorción de Sulfuro de Hidrogeno sobre el catalizador CoMoS/KIT-6 a diferentes concentraciones 500, 5000 y 15000 de azufre y sobre el catalizador de referencia a 5000 ppm de azufre	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API. _____	1
Tabla 2. Propiedades de los Crudos Mexicanos. _____	1
Tabla 3. Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. _____	3
Tabla 4. Ecuaciones cinéticas para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. ____	30
Tabla 5. Parámetros en las Ecuaciones de Velocidad para la Hidrogenólisis e Hidrogenación (Broderick D. H. y Gates B. C., 1981). _____	31
Tabla 6. Parámetros en las Ecuaciones de Velocidad (Vanrysselberghe V. y Froment G. F., 1996) _____	33
Tabla 7. Cantidades de los precursores del catalizador. _____	42
Tabla 8. Matriz de experimentación. _____	46
Tabla 9. Cantidades de DBT para generar 500, 5000, 15 000 ppm de Azufre	47
Tabla 10. Resultado de la caracterización textural del catalizador. _____	53
Tabla 11. Resultados de EDS del soporte KIT-6 _____	58
Tabla 12. Resultados de la evaluación catalítica, selectividad y constante de velocidad de reacción k. _____	70
Tabla 13. Energía de activación a diferentes concentraciones. _____	75
Tabla 14. Resultado de los parámetros cinéticos y de adsorción para el modelo. _____	77
Tabla 15. Resultados de la optimización de parámetros cinéticos y de adsorción _____	78

RESUMEN

Debido a la importancia que tiene el hecho de obtener productos combustibles con bajas concentraciones de contaminantes y ajustarse así, a las normativas que existen para estos productos, se ha realizado y desarrollado a lo largo de varios años por varios autores estudios cinéticos para determinar el comportamiento que tiene los compuestos refractarios en cargas de destilados intermedios. Estos estudios cinéticos consideran en la mayoría de los casos tomar como base compuestos modelo para representar el comportamiento que tienen los compuestos refractarios con la variación en las condiciones de operación.

En base a los comentarios anteriores el desarrollo del trabajo experimental se planeo utilizando el dibenzotiofeno como compuesto modelo y representativo de los compuestos refractarios contenidos en los destilados intermedios

Para la síntesis del soporte se usó el método Sol-Gel con post-tratamiento solvotérmico. La impregnación de las sales precursoras de Co y Mo se realizó por el método de llenado incipiente de poro de forma secuencial.

Se estudiaron dos catalizadores, CoMoS/KIT-6 con 5% atómico de TiO₂ y uno de referencia. El CoMoS/KIT-6 fue el que presentó mayor actividad catalítica para las reacciones de hidrodesulfuración realizadas.

Todos los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y propiedades texturales como área superficial, con el método BET; además se evaluaron en la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) del Dibenzotiofeno (DBT).

Con base en los resultados experimentales se propuso el modelo cinético que permitió describir el comportamiento de los compuestos involucrados en las reacciones de HDS, dando una posible explicación de lo que ocurre en la superficie del catalizador CoMoS/KIT-6 y referencia.

La estimación de parámetros se realizó considerando el modelo de Vrinat. Para la obtención de los parámetros tanto cinéticos como de adsorción se utilizó un método de optimización programado en Excel, y los datos resultantes procesados en dos software estadísticos: Minitab 16 y OriginPro 8. La comparación de los resultados obtenidos con este método indica que se tiene una buena aproximación a los datos experimentales. Finalmente utilizando la ley de Arrhenius y de Van't Hoff se establecieron tanto la energía de activación (Ea) como el calor de adsorción (-ΔH).

ABSTRACT

Due to the importance of developing ultra low sulphur fuel oil products, several research groups have been working on methods concerning to understand the kinetic behavior of the refractory compounds in middle distillates as feedstocks. These studies are based on model compounds at different operation conditions.

Based on the experimental work that has already been developed, this study uses DBT as a model compound to represent the refractory compounds.

Support for the synthesis of the Sol-Gel method used posttreatment. The impregnation of the precursor salts of Co and Mo was performed by the method of pore filling incipient sequentially.

Two catalysts, CoMoS/ KIT-6 with 5 atomic% TiO₂ and a reference were studied. The catalyst CoMoS / KIT-6 was the most active in the hidrodesulfurization of dibenzothiophene.

All the catalyst where characterized, before and after the HDS reaction, using X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), and using the BET method for surface properties.

Based on the experimental results, a kinetic model allowing describing the behavior of the compounds involved in the reactions of HDS was proposed. Giving a possible explanation of what happens on the surface of the catalyst CoMoS / KIT-6 and reference.

The Parameter estimation was performed considering the model Vrinat. The optimization method programmed in Excel, Minitab 16 and OriginPro 8 were used to obtain the kinetic and adsorption parameters. The comparison of the results obtained with this method has shown that a good approximation to the experimental data. Finally, the activation energy (E_a) and adsorption heat (-ΔH) as well as the constant parameters were calculated using the Arrhenius and Van't Hoff expressions.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es un serio problema que afecta a nuestro planeta de manera alarmante, y aunque la naturaleza misma aporta contaminantes con las erupciones volcánicas, es la actividad del hombre la que genera una fuerte y constante contaminación del medio ambiente. La contaminación aumenta con el crecimiento de la población, el uso masivo de los diversos medios de transporte, las actividades industriales y otras que de éstas derivan

La mayoría de las fuentes de contaminación están asociadas al uso de combustibles fósiles, como por ejemplo, el petróleo, la gasolina, el diesel y el gas natural. Cuando se queman estos combustibles fósiles se producen gases dañinos, podemos mencionar dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O_3). En particular el contenido de azufre en los combustibles es una preocupación ambiental debido a que durante la combustión, éste se convierte en SO_x , los cuales no solo contribuyen a la lluvia ácida, sino también envenena el catalizador del convertidor catalítico utilizado en el tratamiento de las emisiones de los gases de escape de los automóviles. (R Chang.,2007)

Debido a los problemas de contaminación, los gobiernos establecen medidas cada vez más estrictas para abatir los niveles de las emisiones contaminantes a través de normas y leyes que fijan las cantidades de compuestos precursores de los contaminantes en niveles cada vez más bajos en los combustibles.

1. CAPITULO 1

1.1 Generalidades.

1.1.1 Propiedades del Petróleo.

El petróleo (del latín pedra, piedra; oleo, aceite) es una mezcla de hidrocarburos que tiene diferentes propiedades físicas y químicas, que dependen de las condiciones del yacimiento en que se encuentran. Su color es muy variado, este puede ser desde blanco lechoso, marrón, amarillo, verde oscuro hasta negro. Su viscosidad y su olor dependen de la composición química y del contenido de azufre, respectivamente (J.P Wauquier, 1994)

Unos de los parámetros más importantes para poder clasificar los petróleos de todo el mundo es la gravedad específica grado API (American Petroleum Institute, la Gravedad API se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua). De acuerdo con este parámetro, la clasificación del petróleo se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API.

TIPO DE CRUDO	GRADOS API
Súper-ligero	Mayor de 42.0
Ligero	Entre 30.0 y 42.0
Mediano	Entre 20.0 y 29.9
Pesado	Entre 10.0 y 20.0
Extra-pesado	Entre 8.2 y 10.0

En México se producen tres tipos de petróleo crudo: el Maya (mediano), que constituye el 47% de total de la producción; el Istmo (ligero), el cual contiene una baja cantidad de azufre y constituye un 33% de la producción; y por último, el olmeca (ligero), el cual constituye el 20% restante de la producción. En la Tabla 2 se muestra algunas características físicas y químicas de estos petróleos. (Pemex, 2013)

Tabla 2. Propiedades de los Crudos Mexicanos.

PROPIEDADES	MAYA	ISTMO	OLMECA
Peso específico a 20fC (gcm ³)	0.9166	0.8535	0.8261
Grado API	21.85	33.74	39.16
Viscosidad SSU (25fC)	39.0	54.5	696.0
Azufre (%peso)	3.70	1.45	0.81
Nitrógeno (% peso)	0.33	0.145	0.078
Carbón Ramsbonom (% peso)	1.62	3.92	10.57
Cenizas (% peso)	0.074	0.007	0.006
Metales Ni/V (ppm)	52/290	11/49	1/7

De manera general, el crudo se destila para dar las diferentes fracciones del petróleo. La sección de destilación es la unidad más flexible en la refinería, ya que las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar un amplio intervalo de alimentaciones, desde crudos ligeros hasta pesados. Dentro de las torres de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas LP, vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan. Los líquidos medianamente pesados, como la querosina y la fracción diesel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebullen por debajo de los 200 °C mientras que en el caso del diesel sus fracciones tienen un límite de 350°C. Esta última contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos.

En un tiempo, la manufactura de diesel involucró utilizar lo que quedaba después de remover productos valiosos del petróleo. Hoy en día el proceso de fabricación del diesel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas. La producción de diesel estable y homogéneo requiere de experiencia, respaldada por un estricto control de laboratorio. (PEMEX, 2013)

La producción de diesel en el 2012 fue de 299 mil barriles diarios de diesel, lo que representa una parte importante del crudo que se produce. Por lo que, el diesel es el segundo combustible de mayor importancia (sener, 2012). La composición química del diesel es principalmente una mezcla de n-hexadecano (cetano), 2,2,4,4,6,8,8-eptametilnonano (HMN), aromaticos, benzotiofenos alquilados (42 diferentes compuestos), dibenzotiofenos (DBT) y sus alquilderivados (29 diferentes compuestos), índoles, carbazoles, quinolinas, acridinas, fenantridinas, fenoles alquilados y dibenzofuranos.

Debido a que la mayoría del petróleo que se refina es utilizado para producir combustibles, es muy importante disminuir la cantidad de contaminantes como el azufre y nitrógeno, cuyos óxidos (SO_x y NO_x , respectivamente) generados durante la combustión son muy tóxicos para el medio ambiente y la salud. Por tal motivo, que la disminución de SO_x y NO_x se ha legislado estrictamente cada vez mas mediante normas ambientales internacionales y nacionales.

1.1.2 Efecto de los compuestos derivados del azufre en la salud.

Los compuestos derivados del azufre en niveles de 1 a 10 ppm en el organismo humano inducen el aumento de la frecuencia respiratoria y del pulso: con una concentración de 20 ppm producen irritación en los ojos, nariz y garganta y pueden causar crisis asmáticas y produce alergias respiratoria severas, y

podría agravar ciertos padecimientos cardiovasculares si se llegaran a encontrar en concentraciones mayores a 300ppm. (EPA., 2012)

1.1.3 Normatividad mexicana e internacionales para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles.

Ante la existencia y gravedad del problema de la presencia de contaminantes en los combustibles han sido creadas y modificadas algunas legislaciones que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles, como punto de apoyo para la solución del problema.

Históricamente las legislaciones ambientales se inician con las regulaciones sobre la calidad del agua para consumo humano y su nivel de tratamiento. Se continuó con la regulación sobre disposición de residuos sólidos y peligrosos y sobre el nivel de tratamiento de las aguas residuales domésticas e industriales.

La regulación sobre la emisión de gases de combustión de fuentes fijas y móviles constituye una de las últimas fronteras a nivel mundial y ha sido concebida con el propósito de forzar el desarrollo de procesos y nuevas tecnologías que sean capaces de cumplir los límites de emisión adoptados los cuales son progresivamente más estrictos.

En particular a lo que se refiere al contenido de azufre, en México, los límites máximos permisibles en diferentes derivados del petróleo se encuentran establecidos en la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, los cuales se resumen en la Tabla 3

Tabla 3. Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

Producto	Contenido de azufre (ppm S peso)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2006: 80
Gasolina MAGNA	Enero 2006: 500
	Octubre 2008: 80
	Enero 2009 30
PEMEX DIESEL	Enero 2006: 500
	Enero 2007: 15
	Enero 2009: 10
Diesel agrícola y marítimo	5000
Diesel industrial	500
Turbosina	3000
Gas LP	140
Gasóleo Doméstico	500

Sin embargo, a nivel internacional los niveles de S permitido diesel son más rigurosos tal como se observa en la Figura 1.

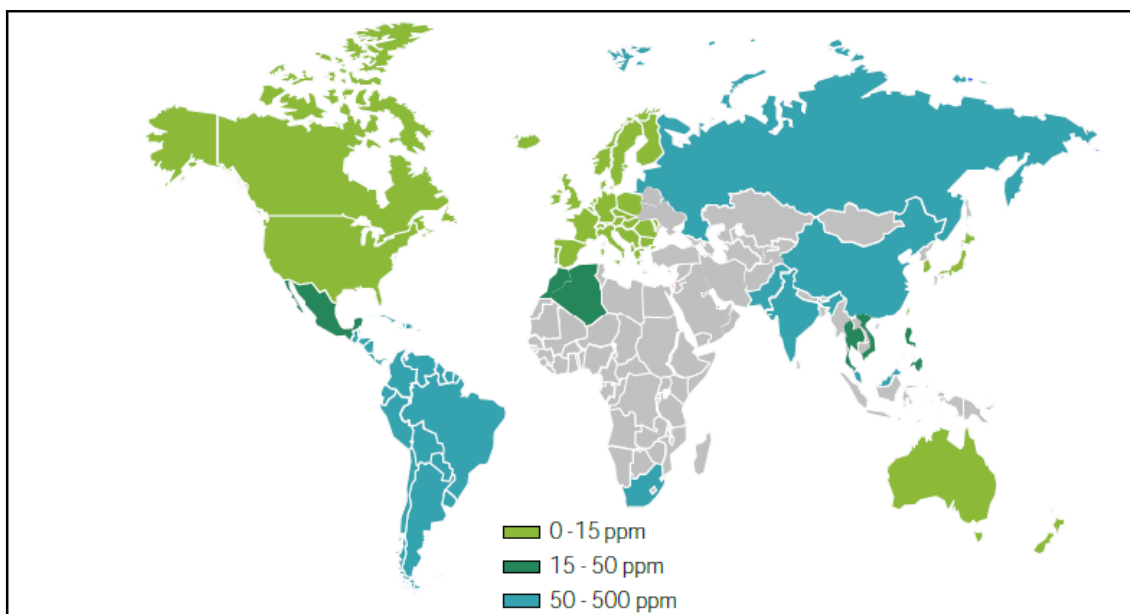


Figura 1. Niveles de S en diesel permitidos en el mundo (Prospectiva de Petrolíferos 2010-2025, SENER)

Ante la creciente demanda de combustibles limpios con menor contenido de azufre, será necesario realizar importantes inversiones en el campo de refinación. La disponibilidad de instalaciones para la producción de gasolinas y diesel de bajo y ultra bajo azufre será un factor esencial para los países que deseen participar del mercado de petrolíferos a nivel mundial. Así como el desarrollar investigaciones sobre catalizadores que permitan cumplir con las especificaciones ambientales. Los catalizadores son materiales que facilitan la aceleración de una reacción química y que éste no se modifica durante la misma; el proceso por el cual existe una transformación química con ayuda de un catalizador se le llama catálisis. (Levenspiel, 1987)

1.1.4 Catalizador.

Un catalizador reduce la barrera de energía de activación entre los reactivos y productos. La energía de activación de la reacción directa se reduce en la misma medida que la de la reacción inversa. El catalizador aumenta la rapidez de las reacciones directas e inversa. En consecuencia, un catalizador aumenta la rapidez con la que se alcanza el equilibrio; la presencia de un catalizador no influye en el valor de la constante de equilibrio de una reacción. Además de no ser consumido en la reacción.

Químicamente, la reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactivos y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restauran el sitio activo original y continúa el ciclo.

Las características principales de un catalizador son las siguientes:

- I. Un catalizador aumenta la velocidad de la reacción.

- II. El catalizador no participa estequiométricamente en la reacción, pero sí lo hace cinéticamente. Lo anterior implica que el catalizador al final de la reacción no debe ser diferente al catalizador al inicio de la reacción.
- III. El catalizador no altera la posición del equilibrio químico.
- IV. El catalizador es efectivo en pequeñas cantidades.
- V. Una de las propiedades más importantes de los catalizadores es su selectividad; es decir, los catalizadores aceleran unas reacciones en preferencia de otras. De tal manera que, al seleccionar el catalizador adecuado es posible acelerar las reacciones deseadas, minimizando la formación de productos indeseables. La selectividad de un catalizador puede cambiar con la temperatura (Manrique, 1981)

1.1.5 Componentes de un catalizador.

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro másico (el agente activo sólo), sin embargo, la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

Agente activo o fase activa. Es la fase directamente responsable de la actividad catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores.

Soporte. Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica si se usan flujos rápidos o tener resistencia térmica si la reacción se lleva a cabo en altas temperaturas. En algunos casos el soporte puede actuar también como la fase activa. Los soportes pueden ser amorfos o cristalinos.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros. Estos poros se clasifican de acuerdo a su tamaño en tres grupos (macroporo-50 nm, microporo-2 nm, mesoporo-entre 50 y 2 nm).

Promotor. Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas. Son pocas o nada activas por sí solas, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. Efectos: físicos, químicos o electrónicos. Tipos: físicos: mantienen la integridad física del soporte y/o del agente catalítico, químicos; aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico e inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas.

Si el catalizador se encuentra disperso uniformemente en una disolución gaseosa o líquida se habla de catálisis homogénea. Pero si el proceso catalítico ocurre en una superficie sólida que está en contacto con la disolución gaseosa o líquida, se habla de catálisis heterogénea.

La naturaleza química de los catalizadores es tan diversa como la catálisis misma, aunque pueden hacerse algunas generalizaciones. Los ácidos próticos son probablemente los catalizadores más ampliamente usados, especialmente para muchas reacciones que involucran agua, incluyendo la hidrólisis y su inversa. Los sólidos multifuncionales a menudo suelen ser catalíticamente activos, por ejemplo las zeolitas, la alúmina y ciertas formas de carbono gráfico. Los metales de transición son utilizados a menudo para catalizar reacciones redox (oxigenación, hidrogenación). Muchos procesos catalíticos, especialmente los que involucran hidrógeno, requieren metales del grupo del platino.

Los catalizadores son importantes en la refinación de petróleo ya que son detonadores del mejoramiento de los procesos de producción de combustibles cada vez de mayor cantidad y calidad tales como las gasolinas y el diésel. Los catalizadores puede permitir a las refinerías de petróleo obtener más gasolina a partir de un barril de crudo, de tal manera que aumenta la eficiencia en la producción de combustibles. Se espera que la demanda de catalizadores en la industria de refinación de petróleo sea muy importante debido al crecimiento de la producción de productos refinados alrededor del mundo.

En consecuencia, la producción de combustibles de transporte ultra limpios es un tópico de enorme interés en las industrias del petróleo y automotriz y de la comunidad científica en todo el mundo. Los retos en la producción de combustibles con contenidos ultra bajos de azufre en una manera económicamente factible son una de las principales razones de las refinerías para mejorar las tecnologías existentes y para desarrollar nuevas tecnologías incluyendo hidrotratamientos, catalizadores, procesos y reactores.

1.1.6 Técnicas de caracterización de materiales para catalizadores.

1.1.6.1 Análisis textural.

La IUPAC clasifica los poros de un material de acuerdo con su tamaño:

- Microporos: tamaño menor a 2 nm
- Mesoporos: tamaño entre 2 y 50 nm
- Macroporos: tamaño mayor a 50 nm

Por su forma, cualitativamente descritos como:

- Poros cerrados “closed” (a)
- Poros abiertos “open” (b, c, d, e, f)
- Poros discontinuos “blind” (b, f)
- Poros continuos “through” (e)
- Poros cilíndricos “cylindrical” (c, f)
- Poros de entrada angosta o cuello de botella “ink bottle” (b)
- Poros en forma de embudo “funnel” (d)
- Poros en forma de rendija “slit”

La “g” representa Aspereza (“roughness”) de la superficie.

Una superficie áspera es considerada porosa si contiene irregularidades más profundas que anchas.

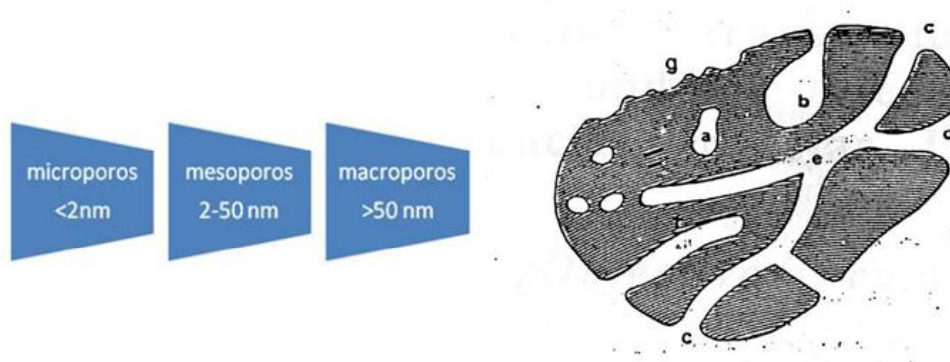


Figura 2. Clasificación de los poros de acuerdo a: tamaño y forma.

En términos generales la adsorción ocurre porque el gas y la superficie del sólido no están en equilibrio. El equilibrio se alcanza por la acumulación de moléculas del gas en la superficie del sólido. Como resultado de la adsorción, se forma una capa de gas adsorbido sobre el sólido. Este proceso continúa hasta que la capa está en equilibrio termodinámico con el gas en contacto con dicha capa.

Todos los gases por debajo de sus temperaturas críticas tienden a adsorberse por fuerzas de Van der Waals entre las moléculas de gas y la superficie del sólido.

Este proceso se denomina adsorción física, a diferencia de la quimisorción en la que se produce un enlace químico entre el gas y la superficie del sólido

(Dullien, 1992). La adsorción física y la desorción en macroporos se asume que se efectúa en general mediante un mecanismo de capa por capa. Este tipo de mecanismo si ocurre en una superficie (plana) ideal, estará descrito por la ecuación de BET.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura son una herramienta muy útil en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. Los datos de adsorción del gas son generados midiendo en equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa P/P_0 , donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente. (Leofantí, *et al.*, 1998).

En la literatura del área podemos encontrar miles de isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isothermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (Figura 3). Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico.

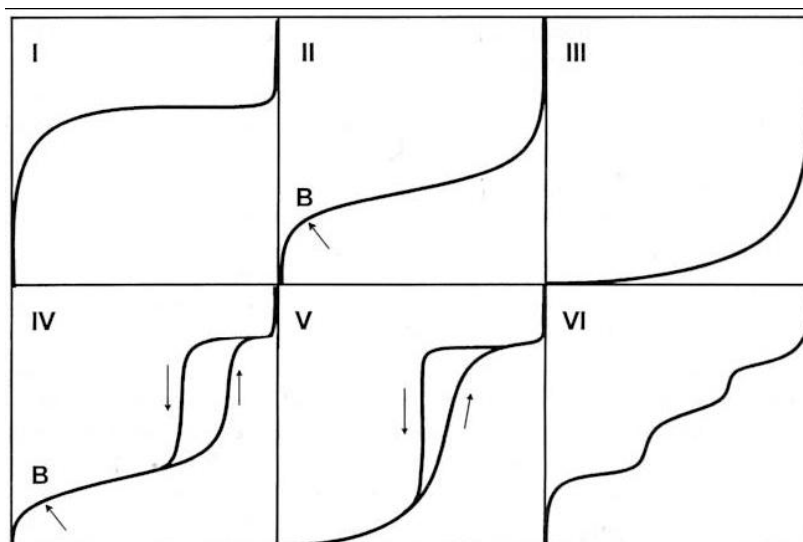


Figura 3. Tipos de Isothermas según la clasificación IUPAC

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza

un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos.

La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado plateau.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si la rodilla de la isoterma es pronunciada, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa.) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (Capacidad de monocapa) . Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo IV: a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. Como veremos más adelante la aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo VI: o isoterma escalonada es la menos común de toda la isoterma. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La anterior clasificación es necesariamente una simplificación de la realidad, en donde uno puede encontrarse con casos límites difíciles de clasificar y/o con isotermas de formas más complejas. Además, es habitual subdividir cada tipo de isotermas en nuevos sub-tipos. (Gregg y Sing, 1982)

Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños. La mayoría de las isotermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura 4). Las isotermas tipo H_1 , H_2 y H_3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isotermas tipo A, E y B respectivamente. La H_1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H_2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. Las tipo H_3 y H_4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción.

Cada una de esta isotermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H_1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H_2 , que por cierto, es la más común.

Los lazos tipo H_3 y H_4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit- shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H_4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. Se ha visto como la geometría y el tamaño de los poros afecta la forma de la isoterma. Esto nos lleva a que, a grandes rasgos se puede clasificar a un material dado la isoterma que se obtiene, y esto es justamente de lo que se trata la caracterización de materiales. Veamos a continuación cuales son las técnicas que nos permiten calcular la distribución de tamaños de poros a partir de isotermas de adsorción-desorción.

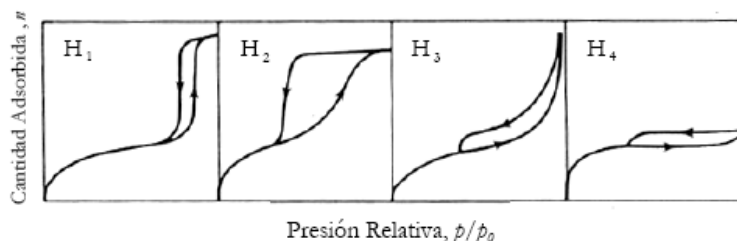


Figura 4. Isotermas con Histéresis

En la actualidad para medir el área superficial de cualquier material poroso se utiliza el método BET (llamado así por las iniciales de sus autores, Brunauer,

Emmett y Teller) mediante fisisorción de gases nitrógeno u oxígeno líquido a baja temperatura. La teoría BET determina el número de moléculas requeridas para formar una monocapa de gas adsorbido en el sólido. La ecuación básica para encontrar el área superficial BET es:

Donde:

P = Presión de equilibrio de adsorción

P₀ = Presión de saturación del gas

V_a = Volumen del adsorbato correspondiente a la presión P

V_m = Volumen de adsorbato para cubrir la monocapa

C = Constante relacionada al calor de adsorción

De acuerdo al método BET, la gráfica de P/V_a(P₀-P) contra P/P₀ produce una línea recta cuando P/P₀ < 0.3. Para la pendiente y la intercepción de la línea recta es V_m utilizado para calcular el área superficial (SA) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$SA(m^2 / g) = V_m (m^3) \times \frac{N_A}{V_A} (moléculas / m^3) \times Am \quad (\text{ec. 18})$$

Donde:

V_m = Volumen de la monocapa en ml (STP) N_A/V_A = Número de Avogadro

W = Peso de la muestra en g

Am = Área de la molécula de nitrógeno (0.162 nm²)

Para obtener el área superficial específica (SSA) se divide entre el peso del catalizador (W).

$$SSA = \frac{SA}{W} \quad (\text{ec. 19})$$

La fisisorción de nitrógeno también se utiliza para determinar: Volumen de poro, diámetro de poro, distribución del diámetro de poro [Shaw, 1970].

En la isoterma se pueden distinguir cuatro zonas o regiones claramente diferenciadas mostradas en la Figura 5:

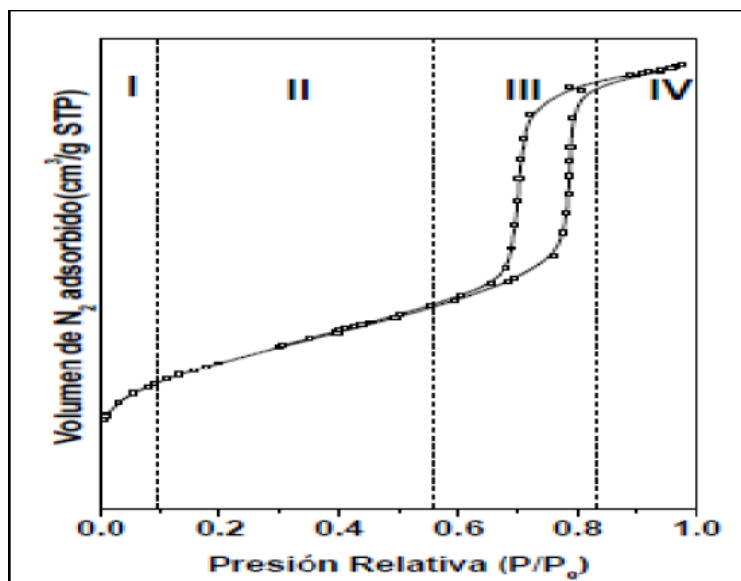


Figura 5. Regiones de una isoterma.

La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa. La segunda región se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial. La tercera región consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro. La cuarta y última región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente resultado a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman su estructura, es importante conocer la denominada función de distribución de tamaños de poros $f(w)$, la que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un tamaño dado que existe en el material. Lo anterior se calculó mediante la desorción de nitrógeno (método de BJH, por las iniciales de Barret, Joyner y Halenda). A medida que se continúa con el experimento de adsorción de N_2 a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas

múltiples y en última instancia, las capas adsorbidas son suficientemente gruesas para llenar completamente el poro.

Subsecuentemente, la acumulación de N₂ resultará en una condensación capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños (Storck S., *et al.*, 1998; Schneider P., 1995 y Portela L., *et al.*, 1995).

1.1.6.2 Estructura cristalina (XRD).

Los rayos X se generan al bombardear la materia con partículas, cuando un átomo se bombardea, un electrón se desprende de las capas más internas del átomo. La vacancia se llena inmediatamente con un electrón de un nivel energético mayor creando una nueva vacancia que se llena con otro electrón de un nivel energético superior. Cada vacancia se llena hasta que el átomo excitado regresa a su estado basal. Cada transmisión electrónica genera una emisión característica del espectro de rayos X. (Bauer, *et al.*, 1978).

La difracción de rayos x es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales, u otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

La difracción de rayos X de un compuesto es una técnica de determinación estructural, composicional y de identificación que se basa en hacer pasar por una muestra cristalina un haz de rayos X. Este haz difracta en varias direcciones, debido a la simetría de la estructura cristalina, que da lugar a un patrón de intensidades que, mediante la ley de Bragg (CSIC), permite resolver la estructura cristalina de la muestra mediante la obtención de las distancias interplanares de los planos atómicos a partir del ángulo de difracción. Aparte de resolver estructuras cristalinas, y por comparación de los valores de las distancias interplanares y sus correspondientes ángulos de difracción con valores tabulados para una gran variedad de sustancias y fases cristalinas, es posible la determinación de la composición e identificación de las fases de la muestra a estudiar.

1.1.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

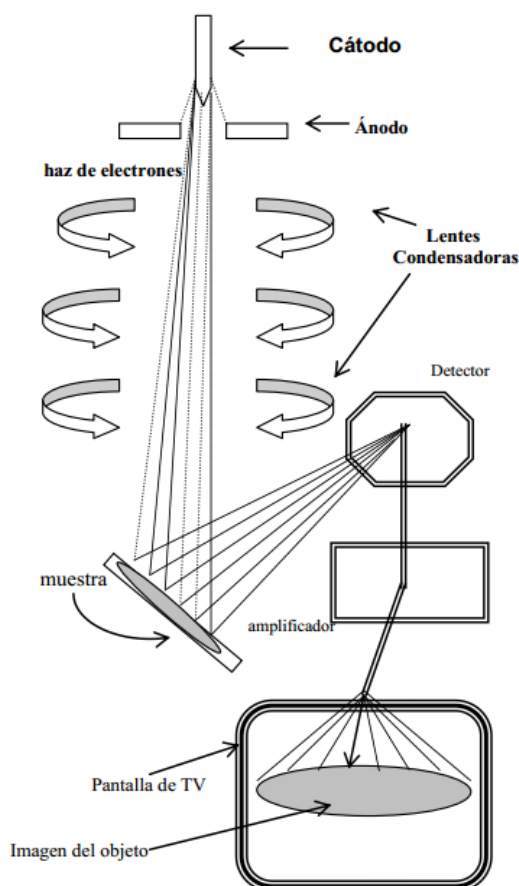


Figura 6. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido Figura 6, funciona colisionando un haz de electrones contra la muestra a observar. De estas interacciones, en ocasiones resulta la dispersión de un electrón, debido a la colisión de un electrón del haz contra uno de las capas de la muestra; esto ioniza parcialmente la muestra, lo que genera que un electrón de una capa superior, descienda para llenar ese hueco de energía, desprendiendo un fotón de rayos X, que luego son amplificados y detectados, ya que estos son característicos de cada elemento según la energía que emiten por cada capa electrónica, de manera similar a lo realizado por la difracción de rayos X.

El M.E de barrido, ofrece imágenes con una resolución que alcanzan de 10 a 20 nm. El aumento efectivo es de 15,000 a 50,000 diámetros. Otra ventaja de este microscopio es que forma imágenes con una gran profundidad de foco; de aproximadamente 500 veces que la del microscopio fotónico. Esta propiedad le confiere a la imagen su aspecto tridimensional

1.1.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite conseguir resoluciones superiores a las obtenidas con barrido (SEM), pero con menor profundidad de campo.

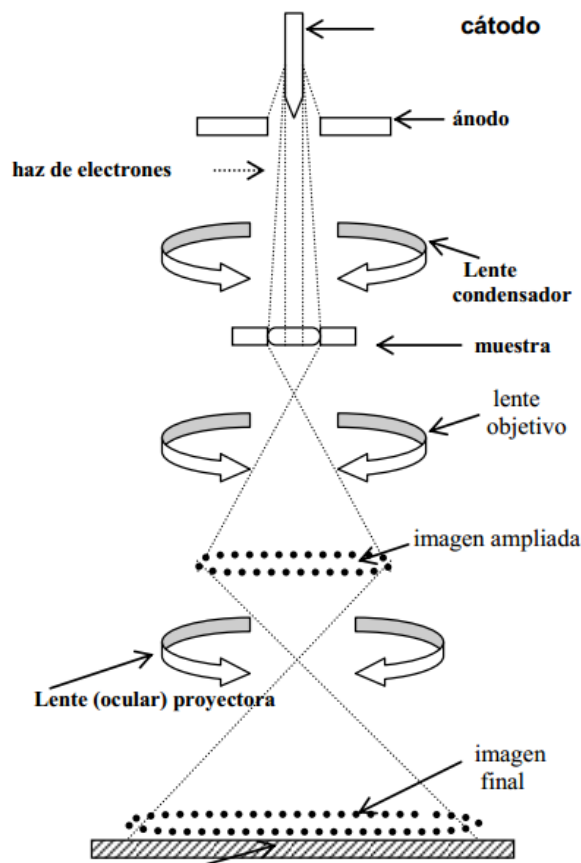


Figura 7. Esquema general de un microscopio electrónico de Transmisión.

El microscopio electrónico de transmisión Figura 7, es un tipo de microscopio en el que un haz de electrones es transmitido a través de una capa delgada de muestra; de manera que los electrones interactúen con la muestra, a la vez que pasan por ella. Se forma una imagen de estas interacciones, la cual es ampliada y enfocada por medio de un sistema de imágenes, como lo puede ser una pantalla fluorescente, una placa fotográfica o una cámara CCD.

Este microscopio es capaz de generar imágenes a mucha mejor resolución que los microscopios ópticos, debido a la longitud de onda de DeBroglie tan pequeña de los electrones, con lo que se puede tener una resolución tan pequeña como las columnas de átomos. El TEM es una técnica muy usada en investigaciones científicas, en ciencias tanto físicas como biológicas.

1.1.6.5 Evaluación catalítica

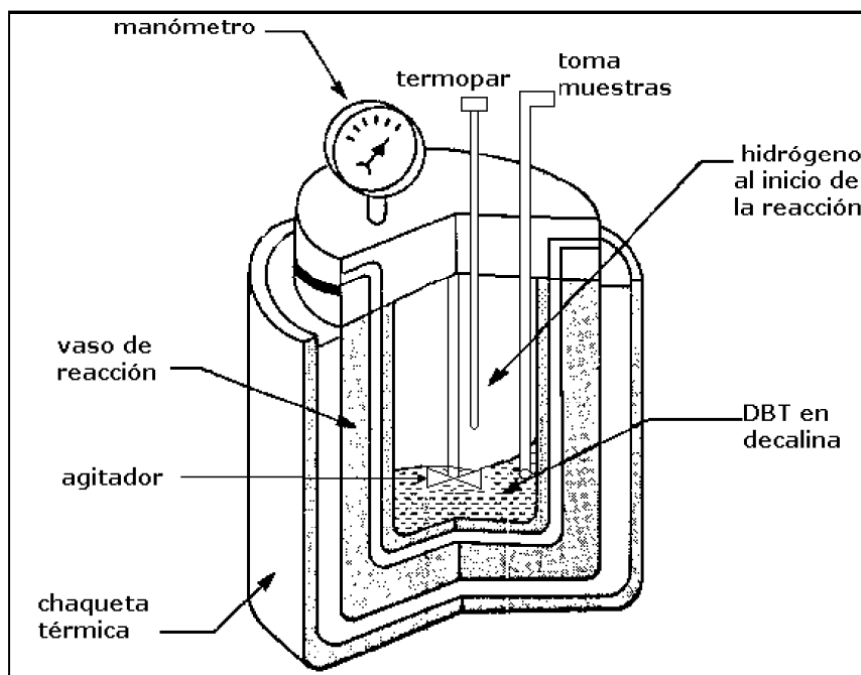


Figura 8. Reactor Batch

La reacción que se lleva a cabo se presenta con el modelo de la figura 8, donde se puede observar que el DBT se convierte en diferentes compuestos, siguiendo selectivamente las rutas DDS (Direct desulfuration) y HYD (Hydrogenation) formando 2 productos principales, Bifenilo (BF) o ciclohexil benceno (CHB).

Los porcentajes de conversión del DBT en función del tiempo para varios sulfuros de metales de transición son muy cercanos a la linealidad asumiendo cinética de pseudo orden cero para la HDS del DBT. (Pecoraro T. A. y Chianelli R. R., 1981), de acuerdo a la ecuación:

$$X_{DBT} = \left(1 - \frac{\eta_{DBT}}{\eta_{DBT,0}} \right) = \left(\frac{K}{\eta_{DBT,0}} \right)^t \quad (\text{ec. 20})$$

La constante de reacción se expresa en unidades de mol·s⁻¹.

Donde:

X_{DBT} es el factor de conversión de DBT al tiempo t

$K/\eta_{DBT,0}$ es la pendiente de la grafica.

La constante de velocidad de reacción es el resultado de la gráfica de la ecuación anterior entre los gramos de catalizador alimentados, y se expresa en moles de DBT convertidos por gramo de catalizador por segundo (mol/g.s).

1.1.6.6 Análisis de los Productos HDS por cromatografía.

Para determinar la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS las muestras obtenidas a diferentes tiempos se analizaron mediante cromatografía de gases. Esta técnica es una utilizada, ninguna otra técnica analítica puede ofrecer su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles. Por lo general, la utilización de gases está restringida a la separación de compuestos con un peso molecular menor de 1000 a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400°C; dentro de estos límites, la única limitación existente será la estabilidad térmica de la muestra.

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados para:

- 1) proporcionar un gasto o flujo constante del gas transportador (fase móvil)
- 2) permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye
- 3) contener la longitud apropiada de fase estacionaria
- 4) mantener la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura)
- 5) detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna
- 6) proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente. Los módulos del instrumento se muestran esquemáticamente en la Figura 9.

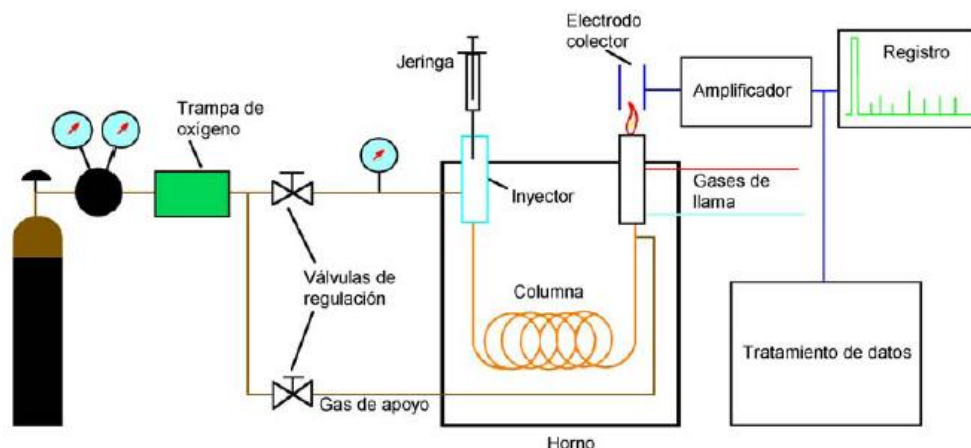


Figura 9. Esquema general del Cromatógrafo de gases .

En cromatografía de gases, el detector de ionización de llama (FID) es uno de los detectores más extensamente utilizado y, por lo general, uno de los más aplicables. En un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para luego encenderse eléctricamente.

La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de hidrógeno/aire, producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial de unos pocos cientos de voltios, y para la medición de la corriente que resulta (de unos 10-12A) se utiliza un amplificador operacional de alta impedancia(Figura 10).

La ionización en la llama de los compuestos que contienen carbono no es un proceso bien establecido, aunque se observa que el número de iones que se produce es aproximadamente igual al de átomos de carbono transformados en la llama. El detector de ionización de llama debido a que es un detector que responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, es un detector sensible a la masa, más que un sistema sensible a la concentración. En consecuencia, este detector tiene la ventaja de que los cambios en el caudal de la fase móvil tienen poco efecto sobre la respuesta del detector. Grupos funcionales, tales como carbonilo, alcohol, halógeno y amina, originan en la llama pocos iones o prácticamente ninguno. Además, el detector es insensible a los gases no combustibles como H_2O , CO_2 , SO_2 , y NO_x . Esas propiedades hacen del detector de ionización de llama uno de los detectores generales más utilizado para el análisis de la mayoría de compuestos orgánicos, incluyendo aquellos que están contaminados con agua y con óxidos de nitrógeno y de azufre.

El detector de ionización de llama posee una elevada sensibilidad (del orden de 10-13 g/s), un gran intervalo lineal de respuesta (de 10⁷), y un bajo ruido. Por lo general, es resistente y fácil de utilizar. Una desventaja del detector de ionización de llama es que se trata de un detector destructivo de la muestra.

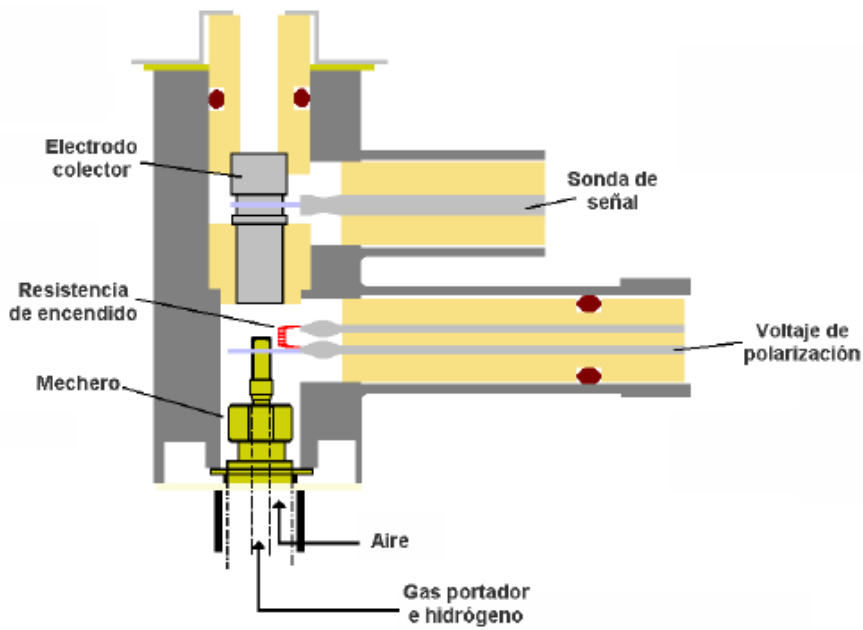


Figura 10. Detector FID.

1.1.7 Hidrotratamiento.

Hoy en día es evidente que el mundo en general requiere mayor energía para subsistir, los combustibles para transporte se encuentran entre estas necesidades y siendo la industria del petróleo fuente de dicho recurso, esta se ha enfocado en el mejoramiento de sus productos, emprendiendo varias acciones como: la oxigenación de gasolinas, la reducción del contenido de azufre en gasolinas y diesel a base de hidrotratamientos catalíticos, la introducción de nuevos combustibles con menor contenido de plomo y azufre, como son el caso de la gasolina Magna-Sin, o la actual Premium UBA y la utilización de gas natural. (PEMEX., 2011)

El aumento del uso de energía en el mundo ha provocado la disminución de las reservas mundiales de los crudos ligeros, ocasionando que aumente la producción y disponibilidad de crudos pesados, con un alto contenido de contaminantes tales como el azufre, nitrógeno, asfaltenos, carbón, metales (níquel y vanadio), entre los más representativos.

Por tal motivo, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en un problema muy serio en todo el mundo debido a que las especificaciones en las regulaciones impuestas en el contenido del mismo en los combustibles son cada vez más estrictas exigiendo niveles cada vez más bajos, mientras que los contenidos de azufre en los cortes del petróleo son cada vez más altos. Una inspección de los datos en el contenido de azufre en los cortes del petróleo y la gravedad específica API en las dos décadas pasadas revelan una tendencia y es que la refinación del crudo en el mundo continúa hacia contenidos de azufre más altos y alimentaciones más pesadas.(B. Tippe., 2005)

El hidrotratamiento (HDT) es la técnica de mas aplicación para eliminar en el origen la mayor cantidad de heteroátomos (S,N,O) y aromáticos, presentes en las diferentes fracciones del petróleo que se manejan en las refinerías. Este proceso está constituido por la hidrodeshulfuración (HDS), proceso que elimina los heteroátomos de azufre contenidos en los compuestos organoazufrados, como el tiofeno, dibenzotiofeno; la hidrodeshnitrogenación (HDN), proceso que elimina los heteroátomos de nitrógeno contenidos en compuestos organonitrogenados, como la piridina; la hidrodeshoxigenación (HDO), proceso que elimina los heteroátomos de oxígeno contenidos en moléculas organoxigenadas, como el furano; y la hidrogenación o deshidroaromatización (HDI), proceso que elimina los compuestos aromáticos mediante la saturación de los anillos aromáticos con hidrogeno, como el benceno. El empleo de los catalizadores adecuados es la clave para lograr de una manera selectiva esa eliminación. (C. A. Ulin., 2008).

1.1.8 Hidrodesulfuración.

Es un proceso que tiene el propósito de remover el azufre de las fracciones nafta y pesadas en los combustibles para minimizar las emisiones de óxidos de azufre.

El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador que se usa en específico (concentración de sustancias activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial del hidrogeno y acido sulfhídrico), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso. (C. A. Ulin., 2008).

La reacción de hidrodesulfuración se basa en la hidrogenólisis del enlace C-S en los compuestos de este tipo, ya sea de cadena abierta (sulfuros o tioles) o de heterocíclicos (tiofeno, benceno y dibenzotiofeno principalmente) en presencia de un catalizador heterogéneo. (C. M. Cortés., 1999)

Entre las familias de moléculas azufradas que se hallan en el diésel, se encuentran las del tipo benzotiofenos, dibenzotiofenos, alquildibenzotiofenos y dialquildibenzotiofenos. Las reactividades de los alquil-sustituidos son mucho más bajas que otros compuestos azufrados (Petr Steiner,2002)

En la Figura 2 se presenta la relación existente entre el tipo y tamaño de moléculas azufradas predominantes en la carga de diésel y sus reactividades relativas. La reactividad de los compuestos azufrados que contienen en su estructura de 1 a 3 anillos, disminuye en el siguiente orden:

Benzotiofenos > dibenzotiofenos > alquildibenzotiofenos

Las investigaciones se han orientado hacia los compuestos dibenzotiofenos, porque estos son los menos reactivos durante el proceso de refinación de los combustibles fósiles y los más abundantes en el petróleo. Es por ello que su estudio cinético puede representar al resto de las moléculas azufradas (C. M. Cortés., 1999)

Para lograr la disminución de la concentración de azufre en el diesel se han estudiado diferentes procesos, como la formulación de nuevos soportes para lograr catalizadores que tengan total dispersión de sitios activos, alta actividad de hidrogenación y de desulfuración, estas habilidades permitirán la eliminación del impedimento estérico que disminuye la reactividad de los compuestos refractarios.

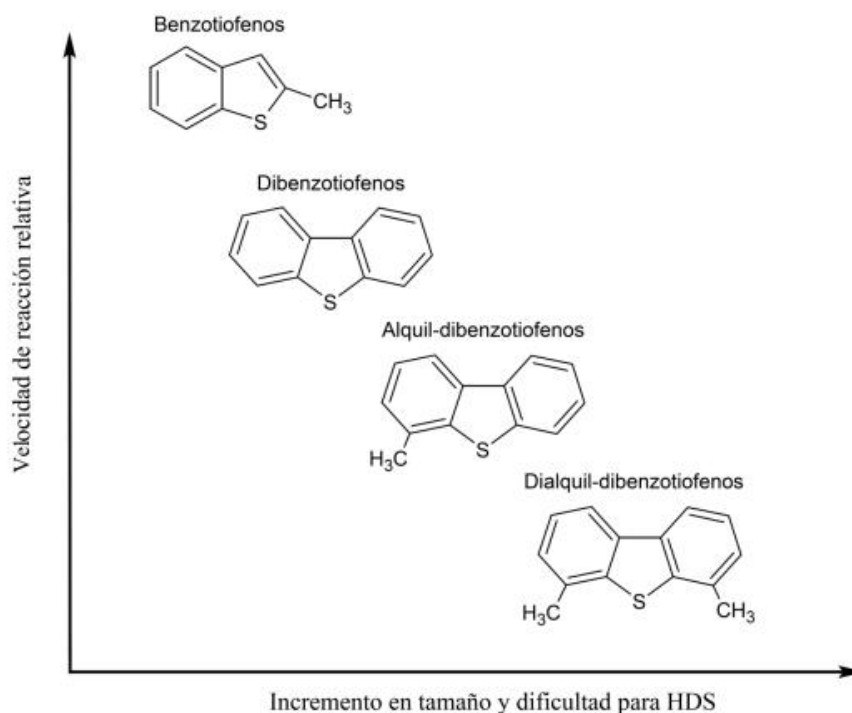


Figura 11. Relación entre tamaño y velocidad de reacción relativa de moléculas azufradas en el diésel (García, 2013).

1.1.9 Catalizadores para HDS

Los catalizadores para hidrotreatmento, que comenzaron a utilizarse hace más de 60 años, están constituidos generalmente por sulfuros de los metales de transición, debido a su resistencia al envenenamiento, los metales de transición son los únicos utilizados para la remoción de heteroátomos (N,S,O) en presencia de grandes cantidades de hidrogeno.

Antes de la segunda guerra mundial se descubrió rápidamente que los sulfuros de Co, Ni, Mo y W y sus mezclas eran los más activos para HDS y los menos caros de los sulfuros de los metales de transición. Después de la segunda guerra mundial su mayor aplicación fue para procesos de hidrotreatmento, principalmente para la eliminación de azufre (HDS) en derivados del petróleo y mejora (por hidrogenación) de la calidad de algunos de sus productos.(Blanco,1976).

Los catalizadores más estudiados para HDS son los que contienen metales como Ni, Co, Mo y W soportados en alúmina, zeolitas, carbón, óxidos simples u óxidos mixtos. Básicamente los catalizadores empleados para hidrotreatmento a nivel industrial están conformados por Molibdeno sulfurado promovido por Cobalto o Níquel y soportados en Al_2O_3 : $CoMo/Al_2O_3$, $NiMo/Al_2O_3$. También se pueden modificar usando aditivos tales como boro, fósforo, sílica, con el uso de más promotores ($Ni-Co-Mo/Al_2O_3$) o mejorando los métodos de preparación

Se ha observado que las estructuras Co-Mo-S y Ni-Mo-S son las responsables de la actividad catalítica en los catalizadores MoS₂ promovidos por Ni o Co. Sin embargo, no se sabe si la actividad proviene del Mo promovido por Co o viceversa (Byskov, 2000). Byskov y colaboradores mostraron que la adición de Co a la estructura MoS₂ provoca la disminución de la energía de unión del azufre en los bordes y proporcionando más sitios activos.

Por otra parte Daage and Chianelli (Chianelli, 1994) presentaron el modelo borde arista para el catalizador Mo/Al₂O₃. Ellos reportaron que existe una diferencia entre la arista y el borde de los sitios activos durante la hidrodesulfuración del DBT. El sulfuro de la hidrogenólisis fue obtenida en ambos sitios tanto en la arista y el borde. Mientras para la hidrogenación ocurrió exclusivamente sobre la arista.

Actualmente está muy bien estudiado que la fase activa promovida con cobalto o níquel en el catalizador, se debe encontrar distribuida preferentemente con los átomos del promotor decorando las orillas de las capas o las nanopartículas de MoS₂, ya que el modelo presentado por Topsøe y Clausen, de decoración del promotor indica que el MoS₂ superficial no se modifica en su estructura cristalina cuando el promotor se encuentra en esta posición, únicamente lo hace de manera decorativa, formando una estructura Co-Mo-S; que ocasiona un efecto sinérgico en el sistema bimetálico. (Topsøe y Clausen, 1986).

Por adsorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina seguida por espectroscopia infrarroja, Breyse y equipo observaron que la adición de promotores como Co o Ni en catalizadores de MoS₂ resultó en incremento de la fuerza de sitios Lewis y en la cantidad de sitios protónicos. (Breyse, 2001)

Mohan y col. proponen dos tipos distintos de sitios para la HDS con un catalizador CoMoS. El primer tipo es una vacancia de azufre que se forma debido a una insaturación sobre el catalizador; este sitio es responsable de la hidrogenólisis y la hidrogenación. El segundo tipo de sitio es un sitio saturado de azufre, el cual es responsable de la hidrogenación y después actúa como acelerador para la formación de sitios activos. (Mohan, 2004)

1.1.10 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

La hidrodesulfuración de los compuestos tiofenicos y debenzotiofenos son reacciones exotérmicas y no tienen limitaciones termodinámicas bajo las condiciones industriales de reacción (340-425 C y 55-170 atm). Las constantes de equilibrio disminuyen cuando la temperatura aumenta y tienen valores mayores a uno. Además, los equilibrios químicos de las reacciones de hidrodesulfuración de los organoazufrados están en función de la presión parcial del hidrogeno y del H₂S, además de la temperatura del reactor. (C. M. Cortés., 1999)

Las constantes de reactividad de los compuestos tiofenicos disminuyen en el orden tiofenos-benzotiofenos-dibenzotiofenos. Parece ser que la reactividad de la hidrodesulfuración depende del tamaño molecular y de la estructura del compuesto.

El dibenzotiofeno es uno de los compuestos menos reactivos en las fracciones con alto punto de ebullición, y debido a que este es comercialmente accesible puede ser un buen modelo para explicar la química de la hidrodesulfuración de los compuestos heterocíclicos azufrados (C. A. Ulin., 2008).

1.1.11 Mecanismo de reacción.

El mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno fue propuesta por Houalla en 1978, ha sido ampliamente aceptado. El detalló las vías de reacción utilizando un catalizador $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 300 C y 102 atm. Esta red de reacción se lleva a cabo por dos vías, las cuales se conocen como hidrogenólisis o desulfuración directa, DDS, e hidrogenación, HYD. La desulfuración directa es la vía que aporta un 80% de la velocidad global de la hidrodesulfuración, además de que es tres veces más rápida que la vía de hidrogenación, como han confirmado muchos autores en las últimas décadas.

Como producto principal se obtiene el bifenilo, BF, que se hidrogena lentamente para producir el ciclohexilbenceno, CHB. En la ruta de hidrogenación, el dibenzotiofeno conserva su heteroátomo de azufre, pero se hidrogena en uno de los anillos aromáticos para producir el tetrahidrodibenzotiofeno, THDBT, y el hexahidrodibenzotiofeno, HHDBT, los cuales se encuentran en equilibrio en las condiciones de HDS. Estos compuestos se hidrogenan rápidamente, llevándose a cabo la ruptura del C-S y la eliminación del átomo de azufre de la molécula para producir CHB y H_2S . Por último, el biciclohexano, BCH, es el producto totalmente hidrogenado del CHB, pero esta reacción es muy lenta en comparación con las demás. (C.E. Bravo., G. A. Granados., 2010) (C. A. Ulin., 2008) (C. M. Cortés., 1999)

Por otra parte, se ha demostrado que la relación entre la velocidad de reacción de la vía de desulfuración directa e hidrogenación puede cambiar dependiendo del catalizador empleado. Son-Ki y Houalla. Demostraron que la vía de hidrogenación es más rápida que la desulfuración directa si se emplea un catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las mismas condiciones de temperatura y presión que con un catalizador $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Bhide propuso que la hidrogenación de DBT es mayor a altas presiones al aumentar el consumo de H_2 en la HDS. Por lo tanto, podemos concluir que la ruta de reacción dependerá en gran medida del catalizador que se utilice en la reacción de hidrodesulfuración.

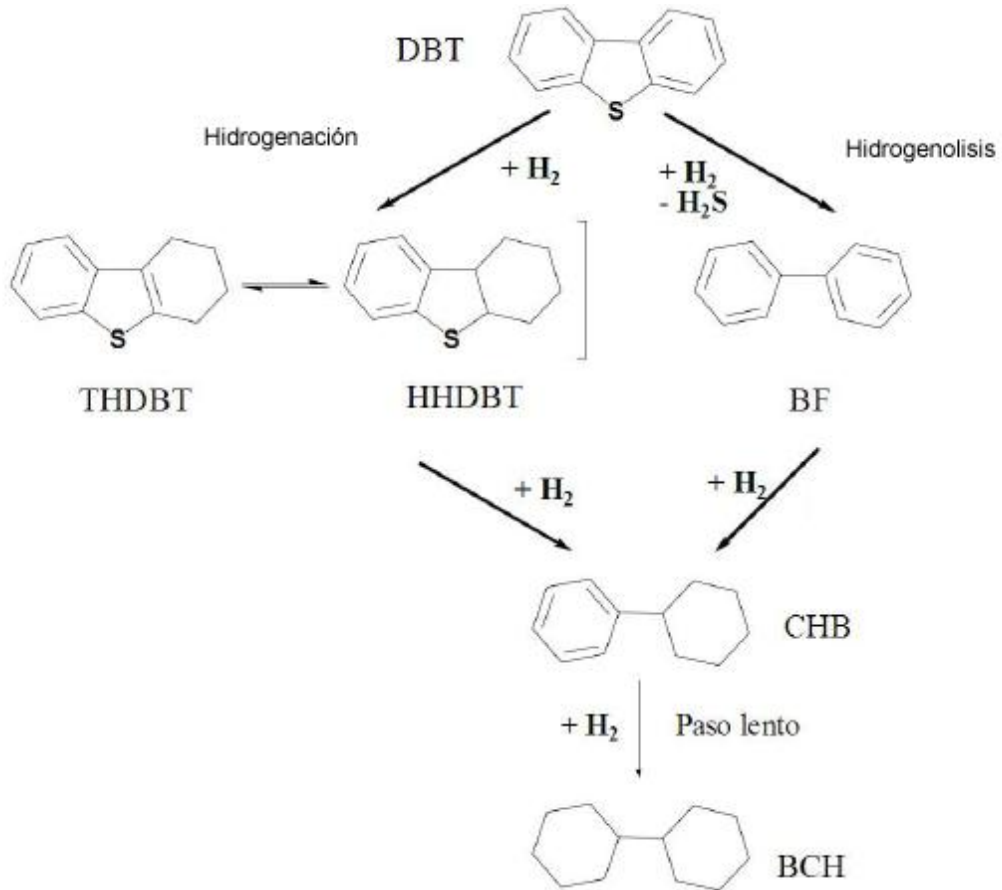


Figura 12. Vías de reacción de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

2. CAPITULO 2

2.1 *Antecedentes.*

2.1.1 **Cinética química.**

La termodinámica nos permite conocer la espontaneidad ó no espontaneidad de las reacciones, pero no nos informa de la rapidez con que tendrá lugar el proceso de transformación de los reactivos en productos: puede ser rápida, lenta, o incluso, puede no ocurrir nunca de modo apreciable. El estudio de estos aspectos es el objeto de la cinética química.

La cinética química es la parte de la química que trata de la velocidad con que suceden las reacciones, de los factores que influyen en ella y del mecanismo a través del cual los reactivos se transforman en productos. De estos factores, los más importantes son la concentración y la temperatura. Haciendo un estudio sistemático de los efectos de estos factores sobre las velocidades, se pueden sacar conclusiones sobre el mecanismo por el que se verifican las reacciones químicas. (Brown, 1998).

Un análisis cinético para este tipo de reacciones es un aporte importante cuando se quiere establecer mecanismos de reacción y bases para el diseño de los reactores. Además, un adecuado y consistente modelo cinético permite la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos, que no serían fácilmente determinables por procedimientos de medición directa.

2.1.2 **Modelos cinéticos para la hidrosulfuración.**

Diferentes autores han desarrollado modelos cinéticos fundamentales para la hidrosulfuración de compuestos de azufre poliaromáticos.

De acuerdo con una clasificación de Wellera, la cinética de la reacción de hidrosulfuración de fracciones del petróleo puede seguirse por cualquiera de estas opciones: Estudiar un compuesto modelo que originalmente se encuentre en la materia prima industrial, medir el S total removido en la carga inicial y plantear una ecuación cinética global, o usar la aproximación de parámetros-agrupados para fracciones de la carga o para grupos de compuestos. (C. M. Cortés., 1999)

Para llevar a cabo con éxito la hidrosulfuración profunda, la comprensión de la cinética es de una gran importancia (Cooper, Knudsen.2001). Por lo tanto la cinética de HDS de materia prima real como de compuestos modelo se ha estudiado muy a fondo por muchos grupos.

En la búsqueda de nuevas rutas para alcanzar niveles muy bajos de azufre para los combustibles del futuro, es muy importante conocer y comprender la naturaleza de los compuestos de azufre que van a ser convertidos, así como

también, como estas transformaciones ocurren a través de la interacción con las especies catalíticas en la superficie del catalizador, es decir cuáles son las trayectorias de reacción involucradas y sus limitaciones cinéticas y termodinámicas asociadas.

Los primeros intentos para el modelamiento cinético del hidrotreamiento están referidos a la hidrodeshulfuración de compuestos tiofénicos, por ser los más refractarios (Van Parijs, 1986). Se han reportado ecuaciones de velocidad para la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno por diversos grupos de investigación (Girgis M. J. y Gates B. C. 1991; Shafi R. y Hutchings J. G. 2000; Edvinsson R. y Irandoust S, 1993; Houlla M, 1978). Si bien en estos trabajos se desarrollan las expresiones de velocidad, en algunos casos se hacen simplificaciones que no consideran de manera completa la trayectoria de reacción, los efectos directos de los subproductos en estas mismas, agrupan los productos de reacción y/o las condiciones de operación están lejos de aquellas del proceso industrial. (Van Parijs I. & Froment G. F., 1984; 1986 Broderick D.H. & Gates B.C., 1981; Vanrysselberghe v. & Froment G.F., 1996)

Hay una gran cantidad de trabajo sobre compuestos modelo y catalizadores, en donde la inhibición se puede controlar y se detalla la cinética de los compuestos individuales, el mayor interés fue dado a los compuestos refractarios, es decir, DBT, 4 - MDBT y 4,6- DMDBT. El trabajo de Lamure - Meille y una visión general de Shafi y Hutchings señalan varias conclusiones principales: El orden de reactividad es generalmente reconocido como 2,8-DMDBT > DBT > 4 MDBT > 4,6 - DMDBT y la razón es considerada como un impedimento estérico y los efectos electrónicos de los sustituyentes en ciertas posiciones. La hidrogenación del anillo aromático antes de la eliminación de azufre se piensa que ayuda a disminuir este impedimento estérico y, por lo tanto, facilitar la reacción de HDS para este trabajo se eligió como compuesto modelo el dibenzotiofeno. (Petr Steiner, 2002)

Algunos trabajos detallan el efecto que tienen las variables del proceso, el mecanismo de reacción y la presencia de sustancias que inhiben o compiten con el dibenzotiofeno por los sitios activos del catalizador, proponiendo ecuaciones matemáticas, para evaluar los parámetros cinéticos de la hidrodeshulfuración. En la mayoría de los casos se considera la distinción entre las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación y también se toma en cuenta la adsorción competitiva de H₂ y H₂S, así como la de otras especies reactivas.

La cinética para la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno corresponde a un mecanismo Langmuir-Hinshewood, el cual contempla los procesos de adsorción de especies sobre el sitio activo, así como los procesos de desorción, el cual fue analizado por Vrinat en 1983. (C. M. Cortés, 1999) (M.L Vrinat, 1983)

Gates y compañeros de trabajo fueron los primeros en establecer el mecanismo de HDS de DBT en catalizadores CoMo. Para benzotiofenos y dibenzotiofenos, no se observó saturación del anillo aromático en las condiciones estudiadas, lo que sugiere que la hidrogenación no es un previo requisito para el paso a enlace C-S (Gates, 1978).

Ma y colaboradores concluyeron que la disminución de la conjugación de electrones- π del anillo de benceno con un par de electrones libres de azufre aumenta la reactividad de HDS de los Dibenzotiofeno sustituidos (Ma, 1994).

Un riguroso estudio cinético de la HDS de compuestos aromáticos de azufre sobre un catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃ fue realizado por Froment y colaboradores, el cual confirmó la existencia de dos tipos de sitios activos, uno para la reacción de hidrogenación (HYD) y el otro para la reacción de hidrogenólisis (DDS). En ambos tipos de sitios activos las reacciones superficiales entre los reactantes y la competencia del hidrógeno adsorbido parecen ser determinantes de la velocidad. Los componentes de sulfuro pueden someterse a desulfuración con o sin hidrogenación previa. Se confirma que el orden observado de reactividad fue tiofeno > DBT > 4 MBDT > 4,6-DMDBT (Froment, 1986)(Froment, Gall. 1998)

Recientemente los estudios de diferentes fracciones de aceite han llamado una considerable atención. Por ejemplo, la revisión de Landau presenta propuestas de soluciones técnicas para la transferencia de la HDS a la HDS profunda de destilados intermedios, requeridos en la actualidad por la legislación en la mayoría de los países. Los principales puntos serían encontrar un catalizador más activo, aumentar la severidad del proceso, y dividir el proceso en dos etapas, (Landau.1997).

La HDS de destilados pesados sobre un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ fue estudiada por Katti. Se detectaron varios compuestos de azufre individuales y la cinética de pseudo-primer orden se aplicó a sus conversiones. Se encontró que los DBTs sustituidos eran los componentes más refractarios. También probaron un catalizador CoMo el cual parece ser más activo por unidad de masa, pero menos activos por unidad de superficie, que el catalizador NiMo (Katti, 1984).

El combustible diesel fue estudiado por van Looij y Vradman. Se observó un efecto de inhibición de compuestos aromáticos y compuestos nitrógenados presentes en el aceite (Looij,1998)(Vradman,1999). Del mismo modo, la sensibilidad de la actividad de los catalizadores de HDS a los componentes inhibidores presentes en los aceites en condiciones industriales fue reportado por Lecrenay (Lecrenay, 1999).

Hidrodesulfuración de gasóleo ligero sobre un catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial fue estudiado por Kabe y compañeros de trabajo. Ma y colaboradores estudiaron la cinética de la hidrodesulfuración de gasóleos con dos catalizadores NiMo y CoMo. La cinética de pseudo - primer orden se aplicó a los datos obtenidos, con la ayuda de un análisis detallado de los componentes de azufre en los gasóleos. Los compuestos de azufre se dividieron en varios grupos basados en sus reactividades. La cinética de segundo orden implica que al aumentar la profundidad de desulfuración la cantidad de catalizador necesaria aumenta abruptamente. Otra consecuencia es la generación de grandes cantidades de H_2S en las primeras etapas de la reacción, lo que puede causar problemas graves ya que el H_2S se sabe que es un fuerte inhibidor de la velocidad de HDS. La solución para este problema puede ser un proceso de dos etapas; los compuestos fácilmente desulfurados se eliminan en la primera etapa y en la segunda con un catalizador diferente se quitan los componentes refractarios (Ma, 1999).

Diversos investigadores en sus trabajos de hidrodesulfuración definen sus expresiones de velocidad en términos del esquema de reacción presentado en la Figura 12. La formación y selectividad de los productos de reacción dependen de las condiciones de operación y del tipo de catalizador utilizado, así como también de la concentración de H_2S presente en la mezcla de reacción. De esta manera con catalizadores de NiMo la selectividad hacia la hidrogenación se incrementa (Bataille F, 2000), manifestándose en una mayor formación de ciclohexilbenceno (Figura 12). Este efecto también puede observarse con una relación alta $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (Broderick D.H, & Gates B.C, 1981; Vanrysselberghe V & Froment G.F, 1998; Iaredo S. C. G., 2001; Koltai T, 2002).

En la Tabla 4 se presenta un detallado resumen de los trabajos realizados para la cinética.

La Tabla 4 muestra un resumen de las ecuaciones cinéticas propuestas por varios autores.

Tabla 4. Ecuaciones cinéticas para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Referencia	Fecha	Disolvente Tem. Reacción K Presión atm	Catalizador	Ea (Kcal/mol)	Ecuación de velocidad de HDS
Galiasso (ec. 1)	1970	n-Hexadecano 583-618 10-80	CoMo/Al ₂ O ₃	17	$r = k \frac{K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_S P_S + \sum K_I P_I)} P_H$
Broderick (ec.2) (ec.3)	1981	n-Hexadecano 548-598 34-160	CoMo/Al ₂ O ₃	30	$r_H = k \frac{K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_S P_S)^2} \cdot \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$ $r_{HG} = k \frac{K_{DBT} C_{DBT}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT})} \cdot \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$
Singhal (ec.4)	1981	Tetralina 558-623 7-26	CoMo/Al ₂ O ₃	39	$r = k \frac{K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_P P_P)} \cdot \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$
Vrinat (ec.5)	1982	- 473-513 1-50	CoMo/Al ₂ O ₃	23	$r = k \frac{K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_S P_S)} \cdot \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$
Kabe (ec.6)	1995		CoMo/γ-Al ₂ O ₃	--	$r = k \frac{K_{DBT} P_{DBT}}{1 + K_{DBT} P_{DBT}}$
Vanrysselberghe V (ec.7) (ec.8) (ec.9) (ec.10)	1996	Parafinas 513-573 50-80	CoMo/Al ₂ O ₃	--	$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{H,\sigma} K_{DBT,\sigma} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\sigma} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\sigma} C_{H_2}} + K_{BHP,\sigma} C_{BPH} + K_{H_2S,\sigma} C_{H_2S})}$ $r_{DBT,\tau} = \frac{k_{DBT,\tau} K_{H,\tau} K_{DBT,\tau} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BHP,\tau} C_{BPH})^3}$ $r_{BPH,\tau} = \frac{k_{BPH,\tau} K_{H,\tau} K_{BPH,\tau} C_{BPH} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BHP,\tau} C_{BPH})^3}$ $r_{BPH,\tau} = \frac{k_{BPH,\tau} K_{H,\tau} K_{BPH,\tau} C_{BPH} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT,\tau} C_{DBT} + \sqrt{K_{H,\tau} C_{H_2}} + K_{BHP,\tau} C_{BPH})^3}$

La ecuación de Galiasso considera como etapa limitante de la velocidad de reacción, a la adsorción y la reacción de la especie azufrada y como una constante la adsorción del H₂. También considera la inhibición provocada por algunas especies por un término de sumatoria en el denominador (C. M. Cortés., 1999).

Broderick D.H. & Gates B.C. 1981, realizaron la hidrodesulfuración de DBT en un reactor por lotes, utilizando hexadecano como disolvente para un intervalo de temperatura entre 548-598K, alrededor de 1.8 MPa de presión y un catalizador CoMo/Y-Al₂O₃. El modelo considera una fuerte dependencia de la reacción con la adsorción del H₂. También se toma en cuenta la dependencia de la velocidad de hidrogenólisis con el efecto inhibitor del H₂S, por lo que un incremento en la adsorción de este provoca la disminución de la velocidad de reacción de hidrogenólisis de manera directa. En la Tabla 5 se presenta los parámetros cinéticos y de adsorción relativos a estas expresiones de velocidad de reacción (Broderick D.H, 1981).

Tabla 5. Parámetros en las Ecuaciones de Velocidad para la Hidrogenólisis e Hidrogenación (Broderick D. H. y Gates B. C., 1981).

Parámetro Cinético	Constantes cinéticas/ energía de activación /calor de adsorción.	Valor
$K_{DBT,H}$	A [#]	1.8×10^{-01}
	ΔH	1.9×10^{07}
$K_{H_2,H}$	A [#]	4.0×10^{03}
	ΔH	-3.5×10^{07}
$K_{H_2S,H}$	A [#]	7.0×10^{-01}
	ΔH	2.2×10^{07}
$K_H = \frac{k}{K_{DBT,H} K_{H_2}} \sigma$	A [#]	7.87×10^{05}
	Ea [*]	-1.26×10^{08}
$K_{DBT,HG}$	A [#]	2.0
	ΔH	6.0×10^{07}
$kK_{H_2,HG}$	A [#]	4.22×10^{04}
	Ea ^{**}	-1.16×10^{08}

Singhal consideró una firme dependencia de la reacción con la adsorción del H₂. También toma en cuenta la dependencia de la velocidad de HDS con el efecto inhibitor de los productos (Singhal, 1981).

Vrinat & Mourgues. Reportaron un estudio cinético de la fase de vapor, con un catalizador industrial Mo/Al₂O₃. La ley de velocidad es consistente con el mecanismo Langmuir-Hinshelwood sin adsorciones competitivas entre el hidrogeno y el DBT; Además de incluir el efecto inhibitor del H₂S (Vrinat & Mourgues. 1982).

Kabe realizó un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood, para la hidrodesulfuración del DBT y sus derivados disueltos en decalina. Este autor evaluó su reactividad utilizando un modelo Cinético como el empleado por Vrinat (ecuación 5), pero por consideraciones experimentales, tales como una presión constante del hidrogeno, y un barrido frecuente del H₂S del medio reaccionante, simplifico el modelo a la ecuación 6 (Kabe 1995).

Vanrysselberghe v. & Froment G.F. realizaron un estudio cinetico de todo el esquema de reacción del DBT involucrando expresiones de velocidad de reacción para la hidrogenación e hidrogenolisis. Ellos desarrollaron un programa experimental utilizando dibenzotiofeno disuelto en una mezcla de parafinas normales con composición conocida sobre un catalizador CoMo/Al₂O₃ se realizó en reactor de flujo mezclado a una presión total entre 5.0 – 8.0 MPa y temperaturas entre 513 y 573 K y una relación molar H₂/HC entre 1.1 y 4.1 (Vanrysselberghe v. & Froment G.F., 1996).

Los productos de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno fueron, bifenilo, ciclohexilbenceno, biciclohexilo y H₂S. A estas condiciones tetra- y hexahídrodibenzotiofeno no fueron detectadas. Estos autores también proponen que las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación se llevan a cabo en diferentes tipos de sitios ($\sigma \cdot \tau$).

Los diversos mecanismos de reacción varían únicamente en la manera de como el hidrogeno se adsorbe: atómicamente (A) o molecularmente (M); competitivamente en la hidrogenolisis (σ_c) e hidrogenación (τ_c); no competitivamente sobre un tercer tipo de sitios activos ($\sigma_{nc} \cdot \tau_{nc}$), no competitivamente sobre los sitios activos para la hidrogenación (σ_τ) o hidrogenolisis (τ_σ)

Para la adsorción atómica de hidrogeno se consideró la adición separada del primer átomo de hidrógeno, el segundo átomo de hidrógeno y la adsorción simultanea de los átomos de hidrógeno.

La adsorción con hidrogeno molecular también fue considerada ($\sigma_{ER} \cdot \tau_{ER}$). Después de la reacción los átomos de DBT, THDBT o HHDBT permanecen en la superficie del catalizador, por lo que su remoción ocurre vía reacción con H_2 directamente desde la fase líquida o bien a través de un mecanismo correspondiente con la hidrogenólisis sobre los sitios $\sigma (S_{\sigma}, S_{\tau}, S_{nc})$. La etapa determinante de la velocidad de reacción puede darse ya sea por la adsorción de los reactivos o la reacción en la superficie de las especies adsorbidas o la desorción de los productos de reacción sobre ambos sitios activos $\sigma \cdot \tau$ pueda ser. (Vanrysselberghe V. & Froment G. F. 1996)

Nuevamente se puede observar en estas ecuaciones que solo el H_2S tiene efecto en la expresión de velocidad relativa a la reacción de hidrogenólisis. Por otro lado, también la adsorción de dibenzotiofeno y los productos de reacción juegan un papel importante en estas expresiones.

La Tabla 6 muestra un resumen de los parámetros cinéticos y de adsorción correspondiente con estas ecuaciones de velocidad.

Tabla 6. Parámetros en las Ecuaciones de Velocidad (Vanrysselberghe V. y Froment G. F., 1996)

Parámetro Cinético	Contantes cinéticas/ energía de activación/ calor de adsorción	valor
$K_{DBT,\sigma}$		75.
$K_{BHP,\sigma}$	$A^\#$	17.904
	ΔH	-4.821×10^{04}
$K_{H,\sigma}$	$A^\#$	3.080
	ΔH	-1.132×10^{05}
$K_{H_2S,\sigma}$	$A^\#$	249.703
	ΔH	-1.057×10^{05}
$k_{H_2S,\sigma}$	$A^\#$	3.183×10^{-02}
	E_a	1.228×10^{05}
$K_{DBT,\tau}$	$A^\#$	6.877
	ΔH	-3.790×10^{04}
$K_{BPH,\tau}$	$A^\#$	2.317

	ΔH	-3.790×10^{04}
$K_{H,\tau}$	$A^\#$	9.138×10^{-02}
	ΔH	-1.4270×10^{05}
$k_{DBT,\tau}$	$A^\#$	2.708×10^{-02}
	E_a	1.862×10^{05}
$k_{BPH,\tau}$	$A^\#$	5.992×10^{-02}
$k_{CHB,\tau} K_{CHB,\tau}^*$		3.386×10^{-01}

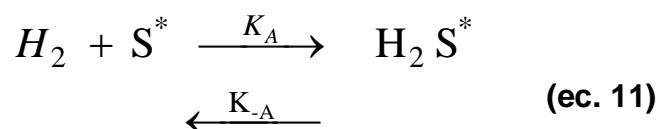
Todas las ecuaciones concuerdan con un término cinético (k_{HDS}), se considera también el término de adsorción de las especies, el cual se presenta como una resistencia o inhibición en el denominador de las ecuaciones. Este trabajo nos enfocaremos en el análisis de la ecuación propuesta por Vrinat. (C. M. Cortés., 1999)

Como ya se menciona antes el modelo de Vrinat consistente con el mecanismo Langmuir-Hinshelwood el cual se utiliza para determinar la cinética de reacciones heterogéneas dado que se basa en ideas de Hinshelwood basadas en los principios de adsorción de Langmuir. Se propone la siguiente metodología:

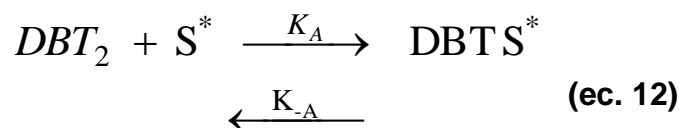
- Se asume una serie de etapas en la reacción.
- Deducción de las expresiones de las velocidades de cada etapa asumiendo que todas las etapas son reversibles.
- Se postula una etapa como la controlante y las demás se usan para eliminar todos los términos de cubrimientos.
- Comparación de las predicciones del modelo con los datos experimentales.

Y el siguiente mecanismo de reacción para la reacción de hidrodesulfuración

Adsorción del hidrogeno sobre el sitio activo:

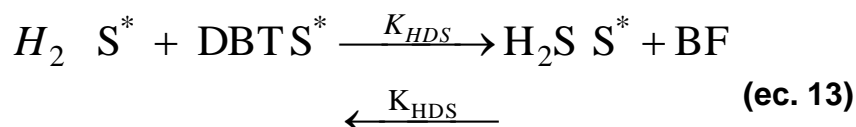


Adsorción del DBT sobre el sitio activo.

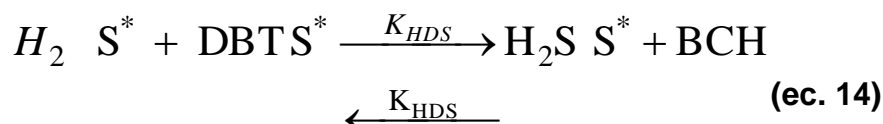


Reacción superficial:

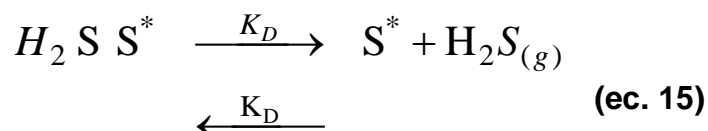
Hidrogenolisis



Hidrogenación



Desorción de los productos:



Cuando se lleva a cabo una reacción heterogénea, las velocidades de cada una de las etapas en serie (adsorción, reacción superficial y desorción) son iguales:

$$-r_a = r_{AD} = r_S = r_D \quad (\text{ec. 16})$$

Sin embargo una etapa en particular es general la etapa controlante o limitante. (Felipe, 2004)

Para Vrinat la etapa controlante es la reacción superficial

3. CAPITULO

3.1 *Justificación.*

Según las proyecciones de Naciones Unidas, la población mundial pasará de los actuales 6 mil millones a 7.4 mil millones en el 2020; y el porcentaje de población de los países en vías de desarrollo sobre el total mundial pasará del 77% actual al 81%. La producción de todas las fuentes energéticas tendrá un aumento significativo; el consumo mundial de energía pasará de los 6.000 Mtep anuales de consumo actual a más de 10.000 Mtep para el año 2025 (Banco Mundial, 1996).

El aumento en la población provocará paralelamente un incremento en el uso de energía, así como el uso de combustibles por lo cual, la disminución de los índices de azufre en los combustibles es uno de los retos de la industria petroquímica. El desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y más estables son de las opciones más deseadas ya que ellas pueden mejorar la productividad e incrementar la calidad del producto sin impactos negativos en el capital de inversión.

La norma NOM-086-SEMARNAT- SENER-SCFI-2005 establece un límite de 10 ppm de azufre en contenido de diesel, esta norma hace necesario el desarrollo de nuevos catalizadores para la hidrodesulfuración que sean capaces de transformar compuestos organoazufrados del tipo dibenzotiofeno y 4,6 dimetil-dibenzotiofeno. Los catalizadores más ampliamente empleados en la HDS son basados en sulfuros de metales de transición, principalmente de Mo o W promovidos con Co o Ni.

Existen múltiples estudios en los que se reportan principalmente tres áreas en las que se realizan esfuerzos para desarrollar catalizadores más activos en la hidrodesulfuración, uno es la naturaleza de la fase activa, otro el uso de diferentes precursores de la fase activa y estudios sobre diferentes soportes catalíticos.

Este trabajo se desarrollará precisamente usando un catalizador soportado, puesto que desde el punto de vista de aplicación, son los materiales más económicos.

Aun cuando el desarrollo de materiales catalíticos es una de las vías más importantes para poder alcanzar los niveles de azufre que las legislaciones establecen, se requiere de un estudio más profundo desde el punto de vista cinético, a fin de poder entender con mayor detalle las interacciones entre el catalizador y la molécula modelo empleada en HDS. Este estudio enmarca una herramienta para optimizar el diseño, desarrollo y obtención de catalizadores más activos para obtener ultra-bajo contenido de azufre.

3.2 Hipótesis.

El estudio cinético de la reacción de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno sobre catalizadores tipo CoMoS soportados permite tener herramientas para identificar las interacciones que ocurren durante el hidrotreatmento, conocer los parámetros de competición y con ello generar catalizadores más activos en hidrodesulfurización profunda.

3.3 Objetivos.

3.3.1 Objetivo General.

Realizar un estudio cinético de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno sobre catalizadores CoMoS soportados sílica mesoporosa.

3.3.2 Objetivos específicos.

- Seleccionar el catalizador CoMoS/SiO₂ mesoporoso 3D de estudio y uno soportado de referencia en base a sus características físicas, químicas y catalíticas preliminares.
- Evaluar a los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a diferentes temperaturas y concentraciones de DBT.
- Partir del modelo cinético de propuesto por Vrinat para el cálculo de los parámetros cinéticos.
- Si el ajuste de los datos no fuese adecuado con la ecuación propuesta, plantear un modelo cinético alternativo
- Con el modelo cinético seleccionado, generar un software u hoja de cálculo que permita hacer los cálculos de manera automática para cualquier sistema.

4. CAPITULO 4.

4.1 Materiales y Métodos.

En esta sección se describe la metodología para la síntesis del soporte y del catalizador, evaluación catalítica y técnicas aplicadas para la caracterización de ambos tal como se muestra en el esquema de la Figura 13.

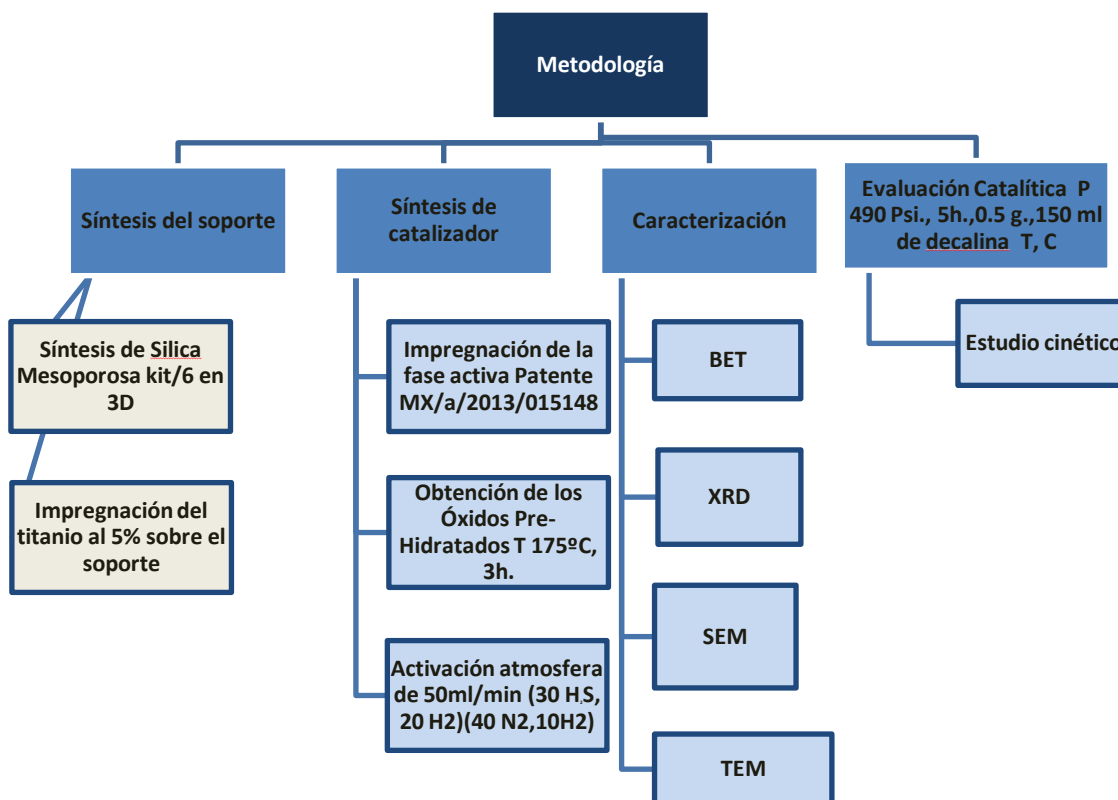


Figura 13. Esquema del método experimental utilizando

4.1.1 Síntesis del Soporte.

Se sintetizó el soporte Silica Mesoporosa kit/6 en 3D, con la siguiente técnica:

Dicha técnica consiste en diluir el polímero pluronic en agua destilada para inmediatamente adicionar gota a gota ácido clorhídrico Figura 14, la mezcla se mantiene en constante agitación de 400 rpm y a una temperatura de 35°C aprox. 2.5 horas. Una vez disuelto el polímero se volvió agregar agua destilada a una agitación máxima. Enseguida se agregó butanol lentamente, una hora después se adiciona TEOS muy lentamente; se deja en agitación por 24 hrs a 35 °C a máxima agitación. Finalmente se dejó en reposo 40 min para que se asentara el material Figura 15.

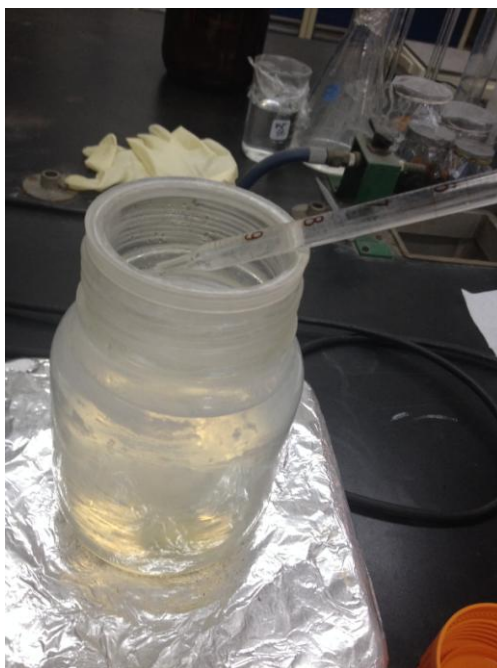


Figura 14. Adición del ácido clorhídrico a la mezcla del agua destilada con el polímero



Figura 15. Solución final en reposo para sedimentar

Posteriormente el soporte se sometió a post-tratamiento solvotérmico en una autoclave (Parr) a 120°C durante 24 hrs con el fin de incrementar su área superficial ver Figura 16. Una vez transcurrido este tiempo, el soporte es filtrado y secado a 100°C por 12 hrs en una mufla. Por último, el material es lavado con etanol y HCl y para concluir fue calcinado a una temperatura de 550°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min como lo muestra la Figura 17.



Figura 16. Autoclaves dentro de la estufa



Figura 17. Secado del soporte en la mufla

El proceso de hidratación de SiO₂ mesoporosa para modificar el pH de la superficie a 4 de acuerdo a la Figura 18. Aunque se probaron varios ambientes, este pH fue el que mejor resultados dio en las pruebas antes analizadas.

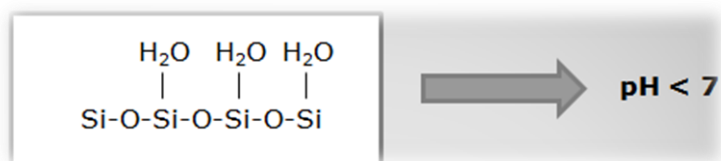


Figura 18. Ph del SiO₂

Una vez hidratado y cambiado el pH el SiO₂ se filtra y después se seca en la estufa a una temperatura de 60 °C.

- **Impregnación del titanio al soporte.**

La técnica utilizada para la impregnación del titanio al 5% sobre el soporte fue la de volumen de poro, la cual permite asegurar una mejor dispersión del titanio sobre el soporte. Los cálculos para la incorporación de Ti al soporte son:

$$SiO_2 \text{ 5\% mol Ti/Si}$$



$$\varpi = 60 \text{ g/mol} * \text{g}$$



$$\varpi = 339.88 \text{ g/mol} * \text{g}$$

$$\left(\frac{5 \text{ at-g Ti}}{95 \text{ at-g Si}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol-g ButTi}}{1 \text{ at-g Ti}} \right) \left(\frac{1 \text{ at-g Si}}{1 \text{ mol-g SiO}_2} \right) \left(\frac{339.88 \text{ g ButTi}}{1 \text{ mol-g ButTi}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol-g SiO}_2}{60 \text{ SiO}_2} \right)$$

$$\left(\frac{0.2981 \text{ g ButTi}}{1 \text{ g SiO}_2} \right)$$

4.1.2 Síntesis del Catalizador.

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó la técnica de impregnación a volumen de poro utilizando la formulación resumida en la Tabla 7. En total se prepararon 10 lotes de 1.gr.

Tabla 7. Cantidades de los precursores del catalizador.

Componente	Peso
Kit-6	0.84 g.
$\text{Co}(\text{No}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.16g.
HMA ($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$)	0.24g.

Nota: Formulación para sintetizar 1 g. de Catalizador al 16% CoMo, de acuerdo a la patente MX/a/2013/015148.

Se disolvió los 0.16 gr de $\text{Co}(\text{No}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1.2 ml de agua

Se incorporó mediante un método físico de volumen de poro el cual se realizo sobre un mortero en donde se puso el soporte con el 5 % de titanio y posteriormente se vertió poco a poco la mezcla liquida, Figura 19 y mezclando hasta obtener una masa como la mostrada en la Figura 20.



Figura 19. Impregnación del Cobalto.



Figura 20. Mezcla final de la impregnación del cobalto.

Se secó la pasta en una estufa hasta que quedara completamente seca como se observa en la Figura 21.



Figura 21. Secado de la pasta.

El procedimiento se repite para incorporar el Mo a partir de heptamolibdato de amonio (HMA , $\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}\text{H}_2\text{O}$), quedar una mezcla como se muestra en la Figura 22:



Figura 22. Incorporación de los precursores (HMA, $H_{24}Mo_7N_6O_{24} \cdot 4H_2O$) y $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$.

- **Obtención de óxidos prehidratados.**

. Después de la incorporación de la fase activa sobre el soporte, se obtuvieron los precursores oxidados en una mufla Figura 23, a una temperatura de 175 °C con una rampa de 10°C por tres horas.



Figura 23. Obtención de los óxidos (Gil, 2009).

- **Activación.**

La activación se llevó a cabo en un reactor tubular de pyrex dentro de un horno de acuerdo a la patente MX/a/2013/015148 (Figura 24). Se utiliza un flujo de 50 mL/min compuesto por 30 mL de H_2 y 20 mL H_2S por tres horas a temperatura ambiente, luego se sube la temperatura a $300^\circ C$ a la misma atmosfera por tres horas más. Finalmente, se cambia la atmosfera con 40 mL/min de N_2 y 10 H_2 a $400^\circ C$, durante 2 horas (Figura 25).



Figura 24. Activación del catalizador en atmosfera reductora.



Figura 25. Catalizador antes (arriba) y después (abajo) de ser activado.

Se prepararon 8 lotes de catalizador los cuales se caracterizaron para validar sus propiedades, posteriormente se mezclaron y se homogenizaron para generar un solo catalizador de prueba para todo el diseño de experimentos requerido para el estudio cinético.

4.1.3 Evaluación Catalítica de Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.

La evaluación catalítica del material obtenido se realizó en reactores por lotes a una presión de 490 psi de H₂ con la matriz de experimentos de la Tabla 8.

Tabla 8. Matriz de experimentación.

TEMPERATURA CONCENTRACION	300 °C	320 °C	350 °C
500 ppm	Reacc 1	Reacc 4	Reacc 7
5000 ppm	Reacc 2	Reacc 5	Reacc 8
15000 ppm	Reacc 3	Reacc 6	Reacc 9

- **Calculo de concentraciones de Azufre**

Los siguientes cálculos se realizaron con el fin de obtener las cantidades de DBT necesarias para generar una mezcla, que junto con la decalina fueran lo más parecido al diesel y además brindaran las partes por millón de azufre necesarias para la experimentación.

En primer lugar se calculó la densidad de la decalina, enseguida con esa densidad se obtuvo el peso en g de la decalina. Se prosiguió con el cálculo del porcentaje de azufre presente en el DBT. Se hizo una relación mediante una ecuación, entre el peso de la decalina, el peso del azufre y las partes por millón de azufre necesarias en la experimentación obteniendo las cantidades de DBT para generar 500, 5000, 15 000 ppm de azufre ver Tabla 9.

S In 150 ml Decalina ($\rho = 0.88 \text{ g/cm}^3$)

$$w \text{ decalina} = 150 \text{ ml} \left(\frac{0.88 \text{ g}}{1 \text{ ml}} \right) = 132 \text{ g}$$

P.M de DBT = 184.25 g/mol

$$\% \text{ de azufre en DBT} = \left(\frac{32.065 \text{ g/mol}}{184.25 \text{ g/mol}} \right) = 0.1740 = 17.40\%$$

$$\frac{W_{\text{AZUFRE}}}{132 + W_{\text{AZUFRE}}} * 10^6 = \text{ppm azufre}$$

Tabla 9. Cantidades de DBT para generar 500, 5000, 15 000 ppm de Azufre

ppm Azufre	g. de DBT	g. de Azufre
500	0.381 g	0.06663 g
5000	3.9 g	0.6663 g
15 000	11.5 g	2.0329 g

4.1.4 Técnicas de caracterización del catalizador.

Para este trabajo se usaron diversas técnicas de caracterización para conocer las propiedades fisicoquímicas y estructurales del soporte y de los catalizadores CoMoS y de referencia, la caracterización se realizó primero a cada lote sintetizado y posteriormente a la mezcla homogénea (todos los lotes del catalizador CoMoS mezclado en uno solo).

El soporte y los catalizadores se caracterizaron mediante la fisisorción de nitrógeno (Método BET) y por difracción de rayos X (XRD) para analizar las propiedades texturales y la estructura cristalina, respectivamente.

La morfología del catalizador, así como la microestructura y dispersión de las especies químicas en el soporte se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Para conocer la actividad catalítica de los catalizadores CoMoS y de Referencia se llevaron a reacción y los resultados se analizaron por cromatografía de gases.

4.1.4.1 Análisis textural.

Las propiedades texturales de los materiales se determinó mediante la fisisorción de N₂ líquido a 77K (-196 °C) en un equipo Quantachrome, modelo NOVA 1000 (Figura 26). Previo al análisis de adsorción las muestras se desgasificaron a 250°C durante 2 y ½hr. Aplicando ecuaciones como la de Brunnauer-Emmet-Teller se calculó el área superficial, así como el diámetro de poros con el método BJH.



Figura 26. BET: analizador de fisisorción NOVA 1000 Quantachrome.

4.1.4.2 Estructura cristalina (XRD).

El análisis se efectuó en un equipo Panalytical Xpert'PRO (Figura 27), con un voltaje de operación de 40kV y 35mA, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$; de 0.7 a 10° en ángulos bajos con un paso 0.016 y tiempo de 5seg por paso, de 5 a 80° para ángulos grandes con paso de 0.05 a 50seg por paso en la escala de 2θ .



Figura 27. Equipo, Xpert'PRO Panalytical

4.1.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM-FE).

Esta técnica permite obtener información sobre la morfología del soporte y los catalizadores y a su vez realizar un análisis químico superficial, el cual se puede generar mediante un mapeo de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal.

El análisis morfológico se llevó a cabo en un microscopio electrónico, marca JEOL modelo JSM7401FE (Figura 28).



Figura 28. Microscopio JSM7401FE

La preparación de las muestras para el microscopio JSM7401FE es sencilla primeramente se dispersó una pequeña cantidad de la muestra ya fuese soporte o catalizador en isopropanol con agitación en baño de ultrasonido y se depositó unas gotas de la misma sobre una rejilla de cobre, para luego secarlo con un reflector infrarrojo de 250W.

4.1.4.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La caracterización de la fase activa es parte fundamental en el estudio de los catalizadores de HDS. Como se ha descrito anteriormente, la fase activa influye en la actividad y selectividad. Para analizar y observar la dispersión y distribución de la fase activa (MoS_2) y del promotor, se utilizó un microscopio electrónico marca JEOL modelo JEM2200FS (Figura 29), que opera a 200kV equipado con un filamento de emisión de tungsteno, con un poder de resolución aproximado de 1 Å.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite conseguir resoluciones superiores a las obtenidas con barrido (SEM), pero con menor profundidad de campo.



Figura 29. Microscopio JEM 2200F

Para preparar la muestra, se dispersó en isopropanol con agitación en baño de ultrasonido y se depositó unas gotas de la misma sobre una rejilla de cobre, para luego secarlo con un reflector infrarrojo de 250W, esta metodología es la misma usada para el microscopio JSM7401FE.

4.1.4.5 Evaluación catalítica

La reacción de HDS se lleva a cabo a escala laboratorio, en reactores por lotes de la marca Parr, modelo 4523 de 1L, como se muestran en la Figura 30, que cuentan con un controlador de temperatura proporcional, integral y derivado, una turbina magnética para evitar formación de vórtices y permitir una mejor dispersión de el gas en la fase líquida.



Figura 30. Reactor por lotes de la marca Parr modelo 4523

Las reacciones se llevarón a cabo bajo las siguientes condiciones de reacción:

1.- Para el primer lote de reacciones se colocaron en el reactor, 150ml de una solución que contenía para la el 0.3% en peso de DBT, marca Acros Organics de pureza 99%, disuelto en Decalina (mezcla de decahidronaftaleno cis y trans) marca Sigma Aldrich, grado reactivo 98%; luego se agregaron 0.5g del catalizador a analizar y se armó el reactor. Una vez sellado, se le inyectó H₂ hasta alcanzar una presión interna el reactor de 160psi y se inició el calentamiento, hasta llevarlo a 350°C y 490Psi, teniendo una velocidad de agitación de 600RPM, y se mantuvo así tomando una muestra al momento de armarlo, en el punto en que se alcancen las condiciones de presión y temperatura, y una cada 30 minutos, para obtener un total de 12 muestras que se analizaron por cromatografía de gases

Después de la reacción, el catalizador se recupera filtrándolo y lavándolo con isopropanol. Luego se guarda para su caracterización. A las mismas condiciones ya mencionadas se varió la temperatura a 300°C y 320°C.

2.- Para el segundo y tercer lote se vario las concentraciones de DBT a 3% y 9%. Manteniendo Las mismas condiciones ya descritas.

Análisis de los Productos HDS por cromatografía.

Para determinar la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS las muestras obtenidas a diferentes tiempos se analizaron mediante cromatografía de gases con un equipo CLARUS 500 PERKIN ELMER (Figura 31), con columna empacada OV-17 al 3% de silicio sobre Chromosorb W-AW malla 80/100 en acero inoxidable, con una longitud de 12 ft y 1/8" de diámetro; equipado con un detector de ionización de flama (FID).



Figura 31. GC-FID: Cromatografía de gases con detector de ionización a la flama, CLARUS 500 PERKIN ELMER

Para determinar la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS las muestras obtenidas a diferentes tiempos se analizaron mediante cromatografía de gases.

Para calcular la velocidad de reacción del DBT se utilizó el área de los picos de los diferentes productos de reacción, estos picos tienen un tiempo de retención dependiendo de la columna utilizada. En este caso se tienen bien conocidos los tiempos de retención para cada componente, por lo que se toma el software del equipo para que integre las áreas bajo las curvas para los tiempos deseados, los cuales son luego transferidos a una hoja de cálculo que contiene los factores de respuesta de los productos de la reacción de HDS, y contiene las ecuaciones necesarias para obtener la constante de velocidad, selectividad y grado de conversión para cada catalizador.

5. CAPITULO 5

5.1 Resultados y discusiones.

5.1.1 Caracterización del soporte y catalizadores.

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones del soporte, catalizadores preparados y el catalizador de referencia para llevar a cabo el estudio cinético, así como los resultados de la evaluación catalítica a las diferentes condiciones establecidas en el diseño de experimentos.

5.1.1.1 Análisis textural.

El resumen de las propiedades texturales del soporte, catalizador CoMoS y el catalizador comercial de referencia se presenta en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultado de la caracterización textural del catalizador.

CARACTERIZACIÓN TEXTURAL			
NOMBRE DE CATALIZADOR	SBET (m ² /gr)	VT (cm ³ /gr)	Diámetro de Poro promedio
SiO ₂ /KIT-6	740	1.1	90
CoMoS/KIT-6	490	0.85	84
Catalizador Referencia	159	0.18	15

Se puede observar que se parte de un soporte con una alta área superficial específica (740 m²/g) y se obtiene un catalizador con alta área (490 m²/g), el cual está 3.5 veces por encima del comercial de referencia (159 m²/g) Los valores de área superficial específica de catalizador CoMoS se ven reducidos por la incorporación de la fase activa con respecto del soporte puro, lo cual es de esperarse, sin embargo, la reducción está dentro del margen de lo permitiendo siendo menor del 40 %.

Por otro lado, existe una clara diferencia en el volumen total de poro al compararse el catalizador CIMAV con respecto al comercial, siendo éste ultimo 5.6 veces más pequeño que en el sintetizado para este trabajo. Más aun, una diferencia muy importante es el diámetro promedio de poro (fundamental para la aplicación en HDS del diesel y gasolinas) siendo 4.4 veces más grande en el catalizador sintetizado que en el de referencia.

Respecto a las diferencias observadas entre soporte y catalizador CoMoS/KIT-6, el comportamiento observado, muestra que el tamaño de poro y el volumen de poro en el catalizador CoMoS/KIT-6 impregnado, se vio ligeramente modificado con la incorporación de la fase activa, pero no disminuye de manera drástica, lo cual pudiera deberse a que el soporte permite una alta dispersión de la fase activa y por tanto, se logra un catalizador que conserva las ventajas texturales del soporte.

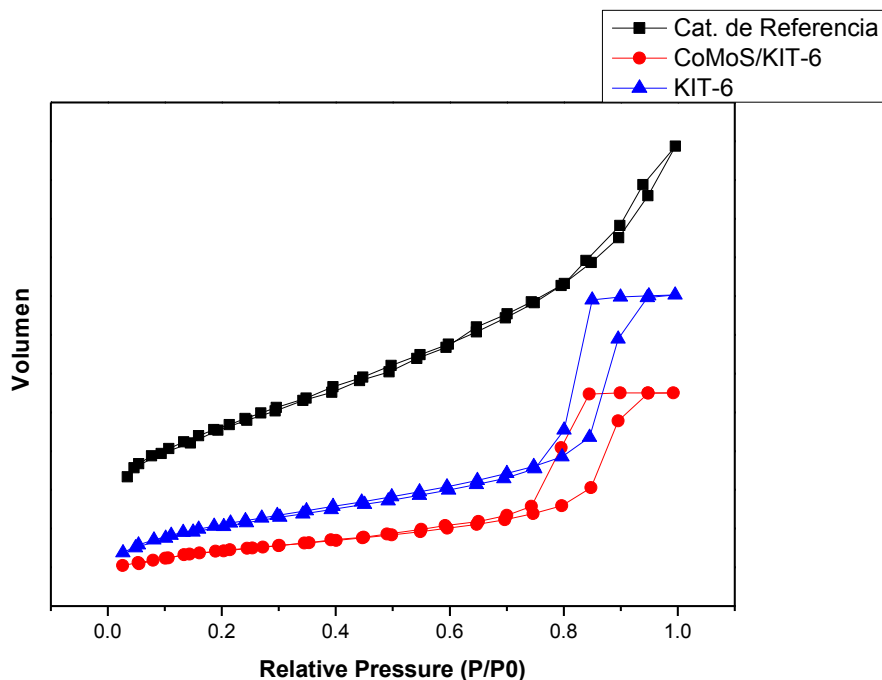


Figura 32. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del soporte KIT-6, Catalizador CoMoS/KIT-6 y Catalizador de Referencia.

La Figura 32 muestra las isotermas del soporte, el catalizador CoMoS/KIT-6 y el catalizador de referencia.

El soporte KIT-6, presenta una isoterma del tipo IV que es característica de materiales mesoporosos según la clasificación de la IUPAC presentando un ciclo de histéresis a altas presiones relativas, con una forma indicativa de poros cilíndricos (Kleitz *et al.*, 2003) (Gregg y Sing, 1982).

El catalizador CoMoS/KIT-6 presenta también una isoterma igual al soporte KIT-6, La curva de adsorción (Figura 32) muestra un incremento gradual y bien definido en el rango de presiones parciales $0.5 < P/P_0 < 1.0$. En este mismo intervalo de presiones se produce la desorción, que muestra claramente la existencia de un ciclo de histéresis.

La isoterma de la alúmina, pertenece al tipo IV y presenta un ciclo de histéresis del tipo H₂, característica de los poros que tienen forma de cuello de botella, cavidades esferoidales o huecos entre partículas. La histéresis de este tipo es característica para la γ -alúmina, y se debe a los espacios vacíos entre las partículas no porosas (Cheng M., *et al.*, 1999).

El catalizador de Referencia soportados en γ -Al₂O₃ presentan una isoterma tipo IV, característica de de los poros que tienen forma de cuello de botella, cavidades esferoidales o huecos entre partículas. (Khoadakov *et al.*, 2001).

5.1.1.2 Difracción de rayos X

En esta sección se analizarán los resultados de la caracterización estructural del soporte y catalizadores a través de difracción de rayos X.

El patrón de difracción a ángulo bajo para el soporte KIT-6 y el catalizador CoMoS/KIT-6, se muestra en la Figura 33, en donde se observan señales bien definidas (índices de Miller) d₂₁₁ y d₂₂₀ asociadas a los picos de difracción análogas a una estructura cúbica con simetría *Ia3d* (Soni, 2009)(Wang, 2014).

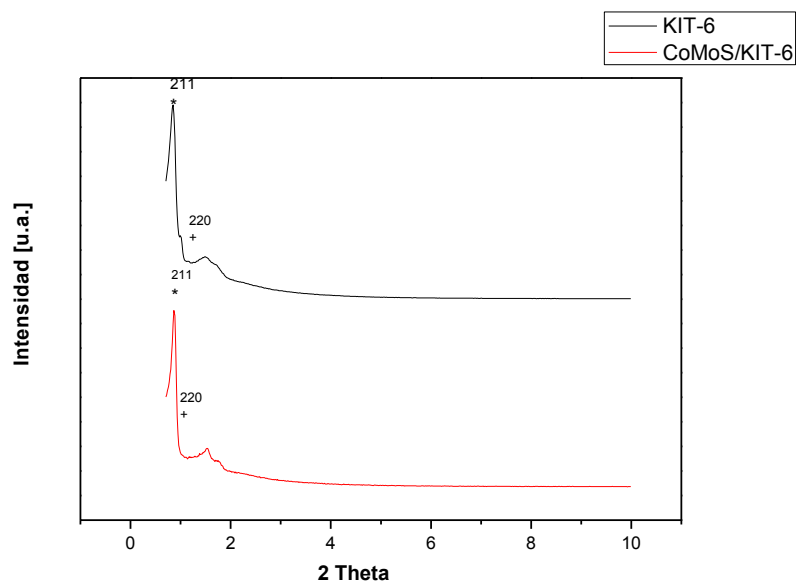


Figura 33. Patrón de difracción a bajos ángulos del soporte KIT-6 y el catalizador CoMoS/KIT-6, mostrando una similitud con la estructura con simetría cúbica *Ia3d*. (Wang *et al.*, 2014).

En la Figura 34 se observa los difractogramas del el soporte KIT-6, soporte KIT-6 modificado con titanio y el catalizador CoMoS/KIT-6 los cuales presentan una banda ancha que indica el dióxido de silicio amorfo. Para el catalizador CoMoS/KIT-6 se observa las diferentes señales atribuidas a las fases de sulfuros del molibdeno y del cobalto, sin embargo las señales hablan de un bajo nivel de cristalinidad o nanocristales.

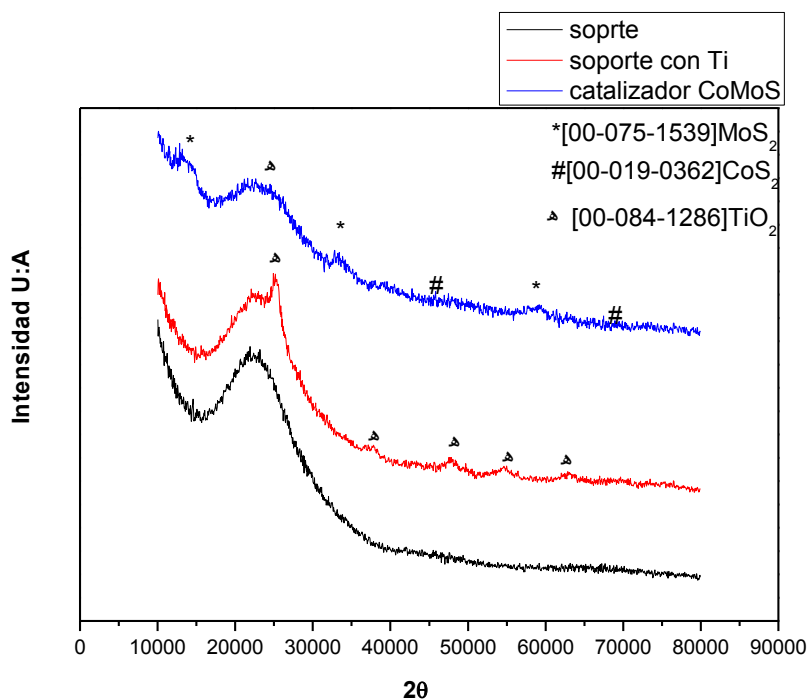


Figura 34. Patrón de difracción a altos ángulos del soporte KIT-6, soporte KIT-6 modificado con Titanio y el catalizador CoMoS/KIT-6.

Para el catalizador soportado en γ -Al₂O₃ Figura 35 las señales correspondientes a la fase de MoS₂ y CoS₂, no se observan bien definidas. Esto puede deberse a que existen otras señales más intensas, que corresponden a la estructura cristalina de la alúmina, por lo que una señal de más baja intensidad puede llegar a confundirse con el ruido instrumental.

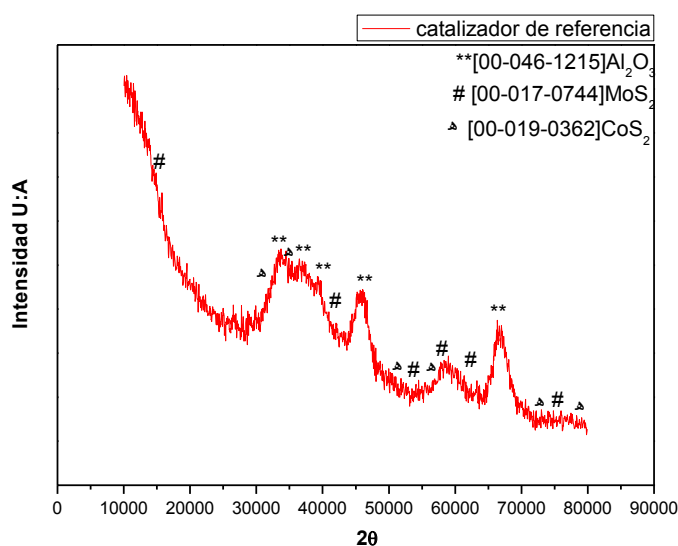


Figura 35. Patrón de difracción a altos ángulos del catalizador de referencia.

5.1.1.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM-FE).

• **Mapeos (SEM-FE)**

En la Figura 36, se muestra el mapeo del soporte KIT-6. Se observa una dispersión homogénea del titanio, este resultado se refuerza con los valores de la Tabla 11, obtenida usando el EDS (Espectroscopia por Dispersión de Energía) del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM-FE). Dicho análisis muestra en mayor cantidad al elemento oxígeno con 54% seguido del silicio con 40.22% y finalmente al Titanio con un 5.78%, cercano al nominal, esto es, concordando con la impregnación que se hizo de este elemento sobre el soporte KIT-6.

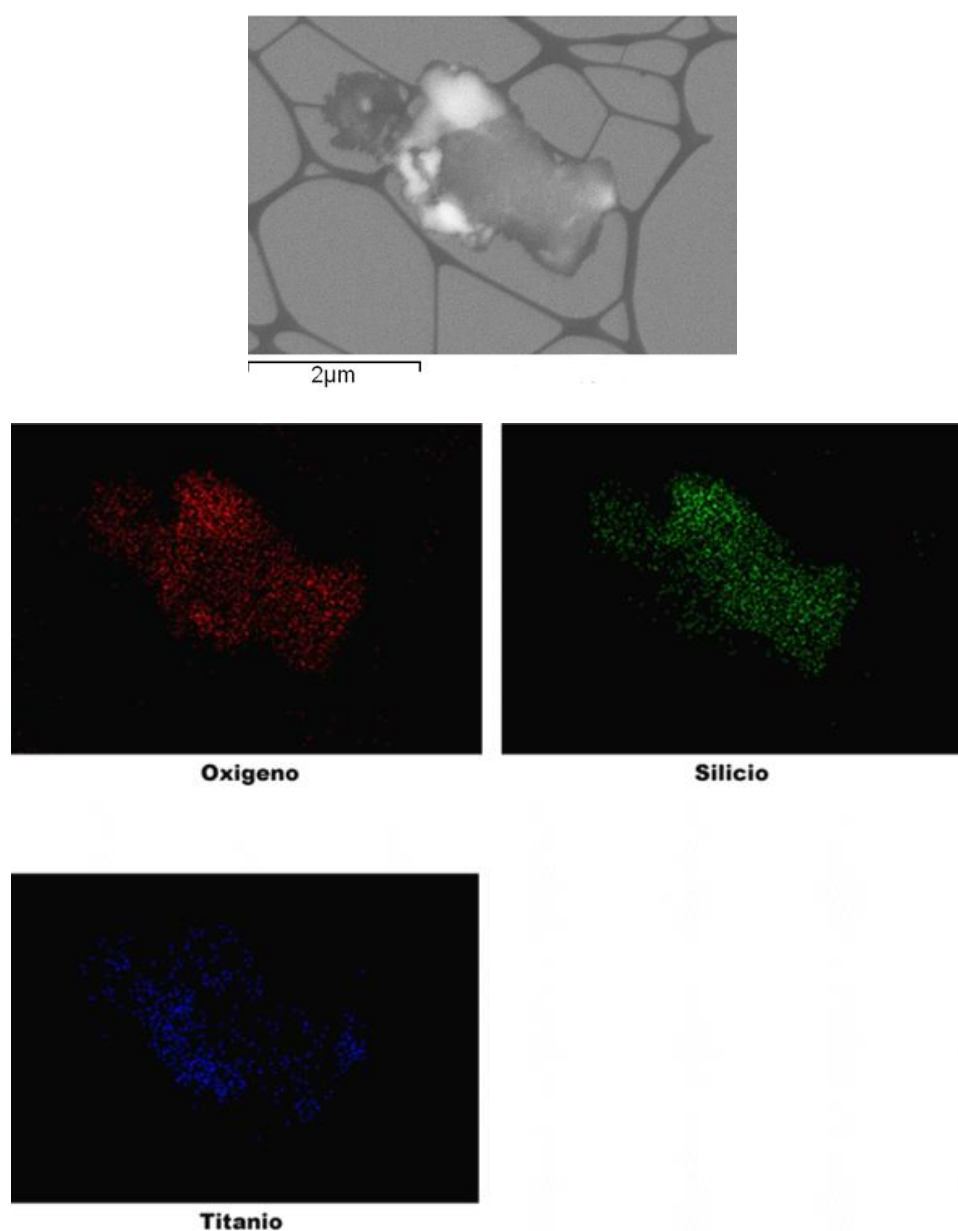
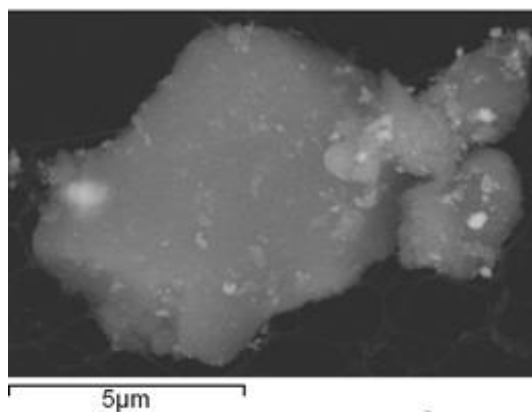


Figura 36. Distribución elemental del soporte KIT-6

Tabla 11. Resultados de EDS del soporte KIT-6

Elemento	% Peso	% Atómico
O		54.0
Si		40.22
Ti		5.78
Total	100	

Los resultados del mapeo al catalizador CoMoS/KIT-6 mostrados en la Figura 37, indican una buena dispersión de los elementos de la fase activa sobre el soporte del catalizador. Muestra el elemento en mayor abundancia, el oxígeno, seguido del silicio, después, en una proporción similar el cobalto, el azufre, el molibdeno, y finalmente en menor proporción el titanio. La dispersión homogénea de los metales sobre el soporte KIT-6 es importante porque proporciona mas sitios activos lo que hace que se tenga un catalizador con una alta actividad catalítica.



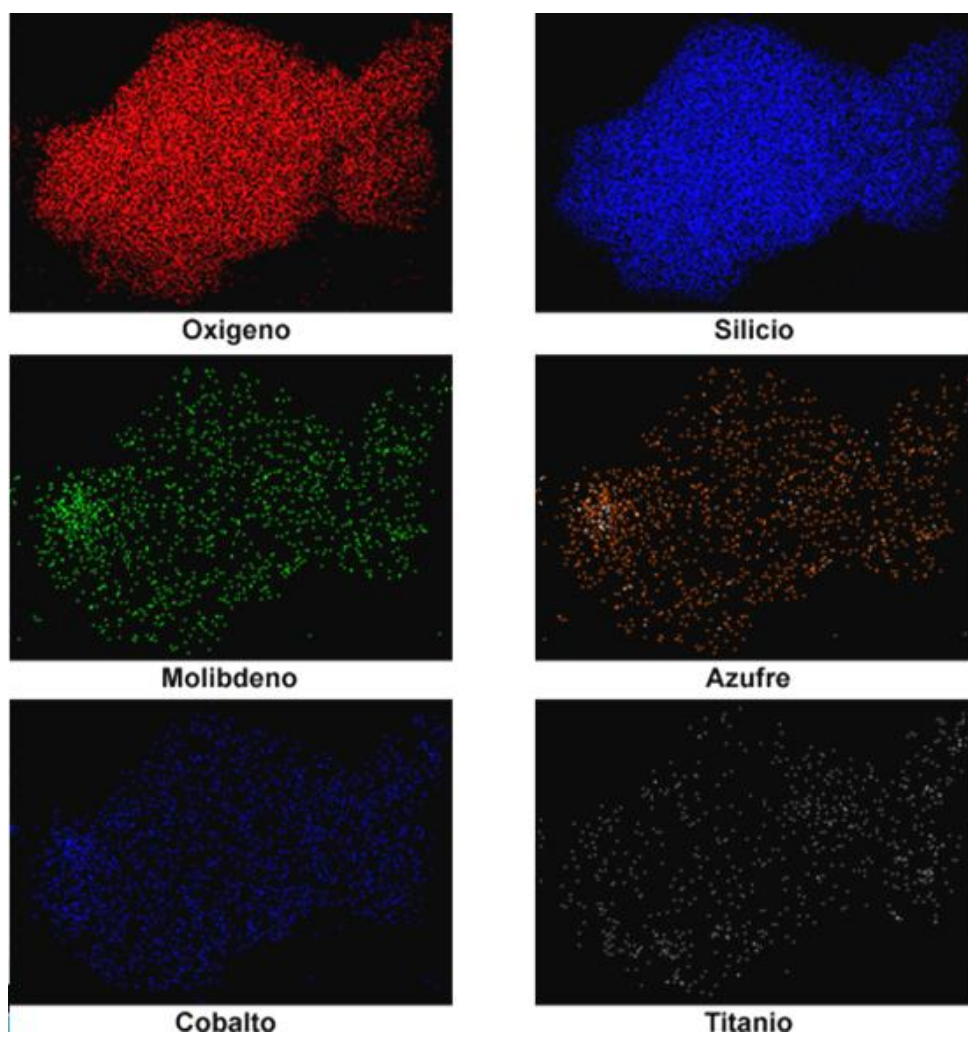
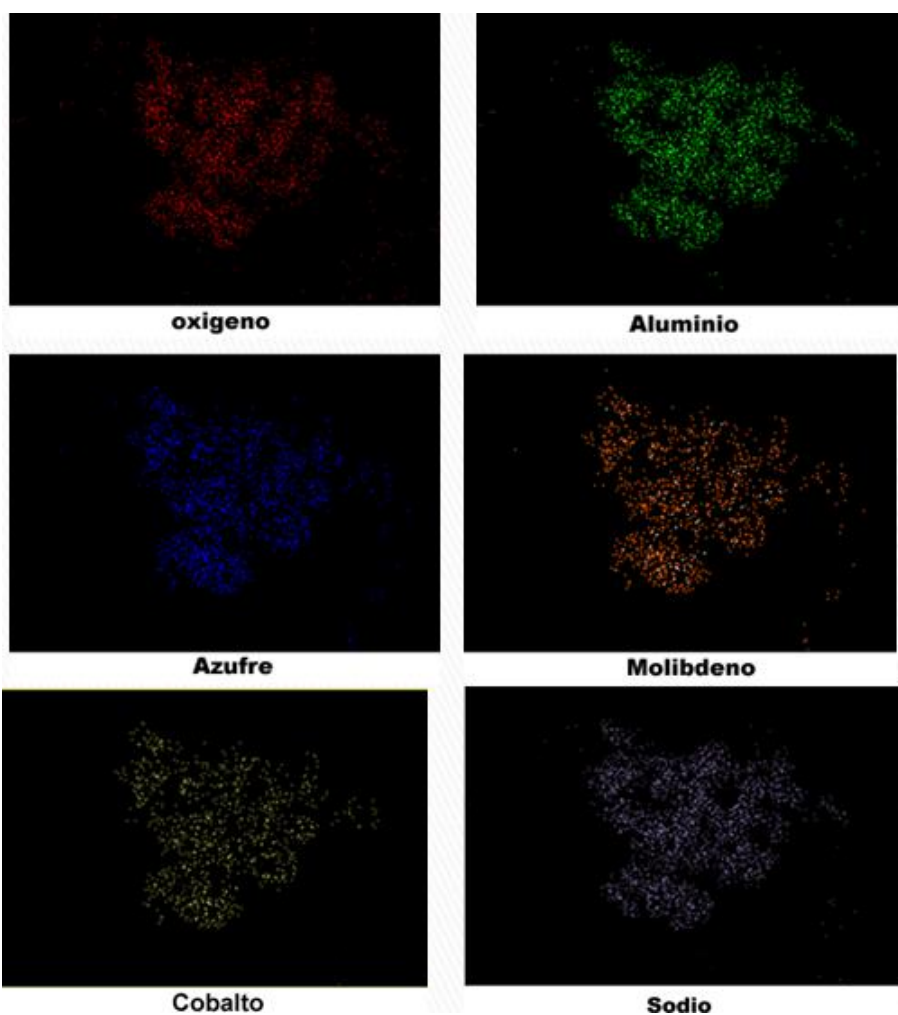
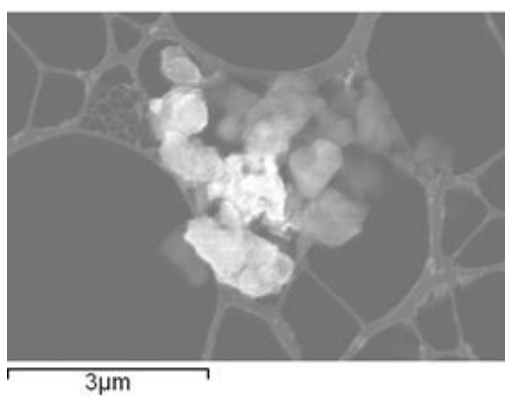


Figura 37. Distribución elemental de catalizador CoMoS

Por último se realizó el mapeo al catalizador de referencia (Figura 38) para compararlo con el catalizador CoMoS/KIT-6 y conocer los elementos que se encontraban en dicho catalizador. Los resultados arrojados de este análisis son, el catalizador tiene una dispersión homogénea de los elementos de la fase activa sobre el soporte del catalizador, la fase activa está compuesta por varios elementos químicos como O y Al que son la base del soporte, además de Co, Mo, Ni, Ca, Na, S, Si. Una gran diferencia entre catalizador de referencia y el catalizador CoMoS/KIT-6 es el alto contenido de metales, lo que genera una desventaja económica entre catalizador de Referencia y el catalizador CoMoS/KIT-6.



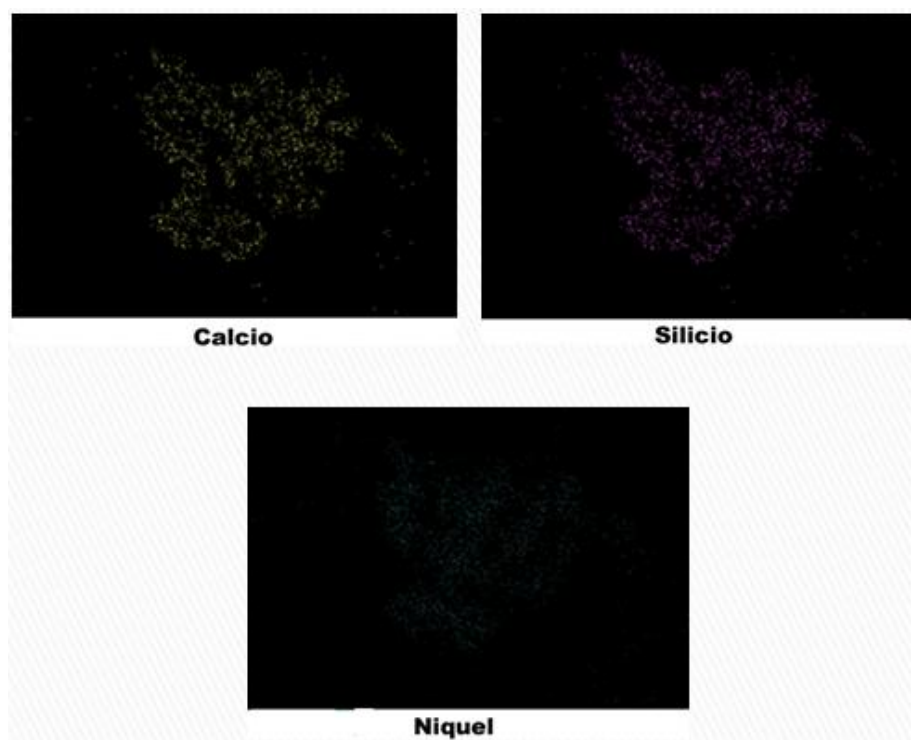


Figura 38. Distribución elemental de catalizador de referencia

- **Morfología**

Para el soporte KIT-6, se observa en las micrografías de la Figura 39 que está constituido de partículas de diferentes formas y tamaños a demás de observar mas a detalle la superficie del soporte alcanzando a observar los canales característicos de este material mesoporoso.

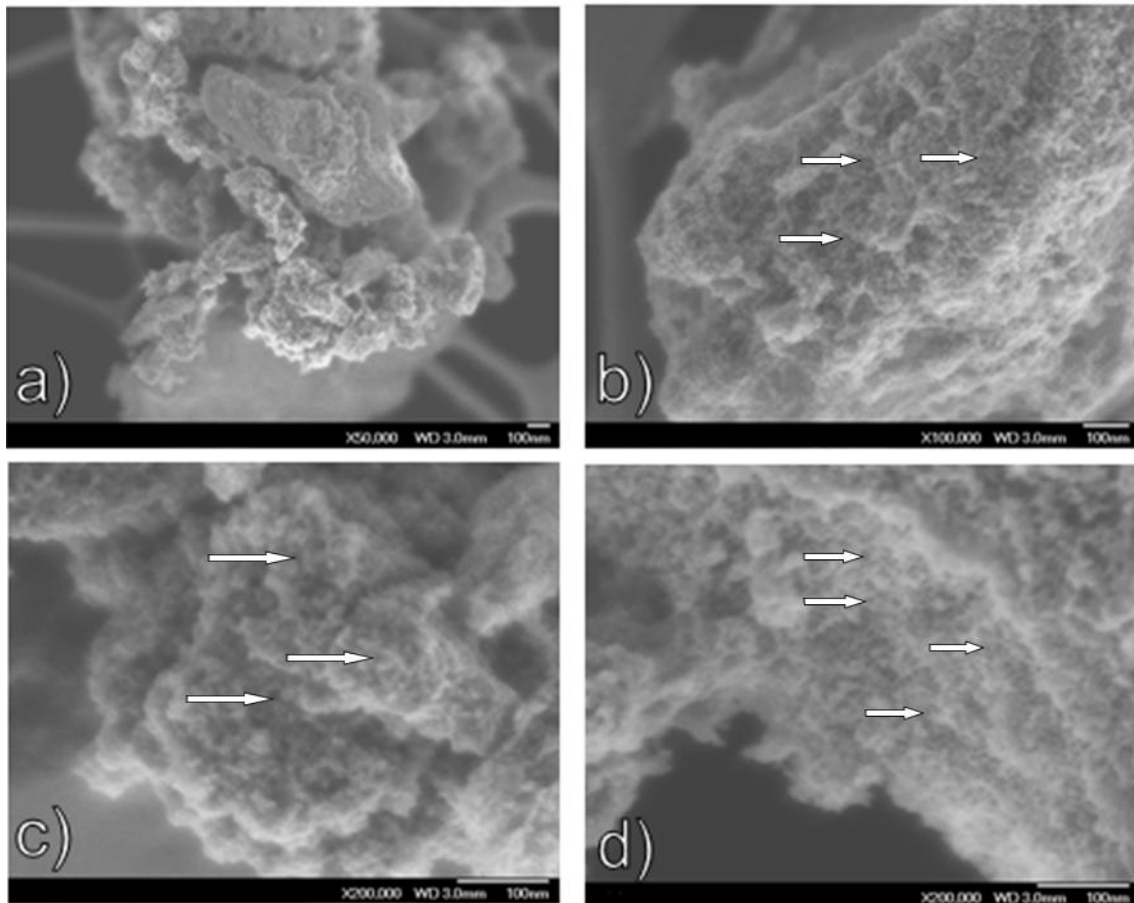


Figura 39. Micrografías por SEM-FE de la estructura del soporte

Para el catalizador soportado en KIT-6, se observa en las micrografías la forma en la que está distribuida la fase activa sobre el soporte. Al igual que las micrografías del soporte presenta partículas aglomeradas y una distribución de tamaño muy variada. A pesar de que ya cuenta con la fase activa, se observa que aun se pueden notar las bocas de los poros del soporte, lo cual implica que estos accesos no fueron bloqueados por la fase activa.

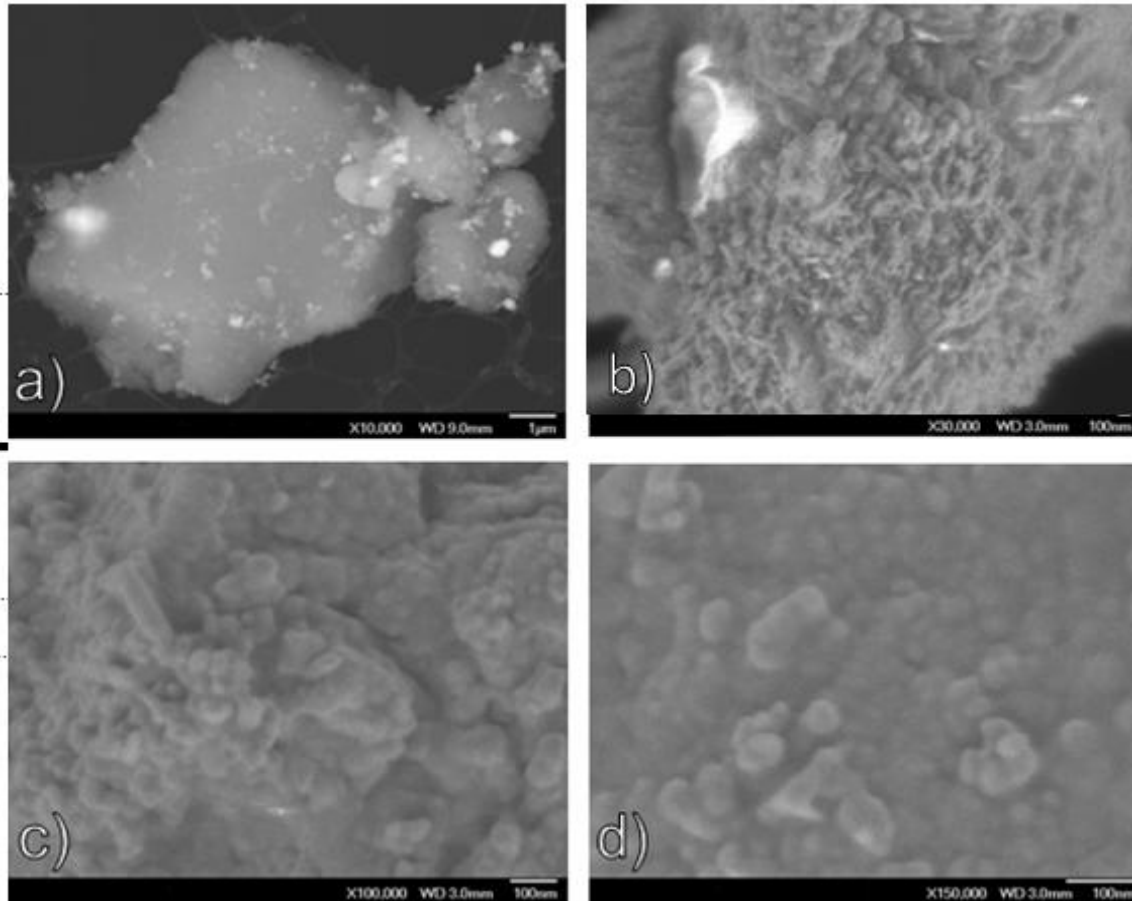


Figura 40 . Micrografías por SEM-FE de la estructura del catalizador CoMoS/KIT-6

Las micrografías del catalizador de referencia al tener un material diferente como soporte presenta una morfología muy diferente al los dos anteriores. Se puede observar una superficie con aspecto de esponja, poros irregulares con tamaño de partículas mayores que el catalizador sintetizado en CIMAV.

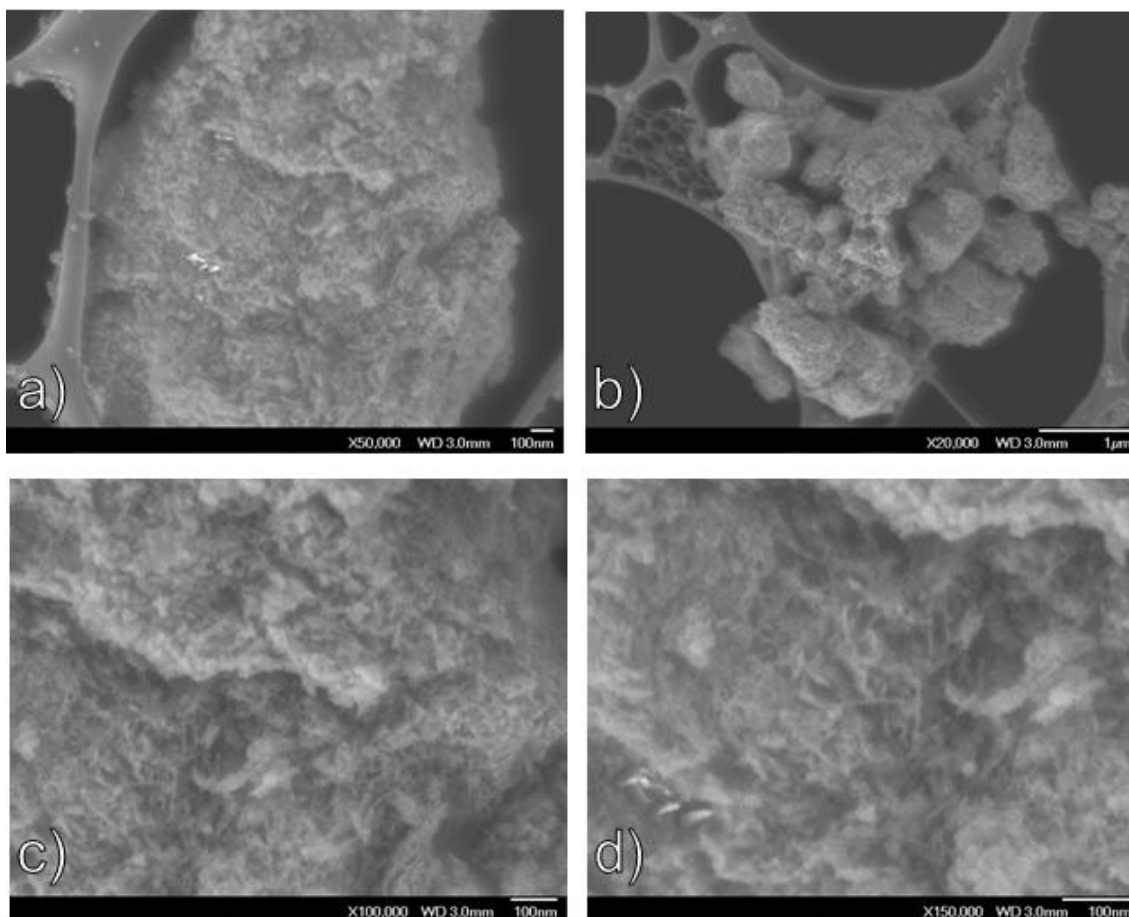


Figura 41. Micrografías por SEM-FE de la estructura del catalizador de referencia

5.1.1.4 *Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).*

- **Microestructura**

Para complementar el estudio sobre la microestructura del catalizador se usó el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). En las imágenes (Fig. 42) se observa una matriz cúbica bien ordenada de mesoporos del KIT-6. Además se observa para esta muestra que la distancia de los centros de dos poros adyacentes están a 100 Armstrong y el diámetro de poro es de aproximadamente 90 Armstrong lo cual corrobora el tamaño de poro obtenidos a partir del análisis de fisisorción de nitrógeno.

El uso de la técnica HR-TEM (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) tuvo como objetivo analizar la estructura mesoporosa de las muestras y la dispersión de la fase activa sobre el soporte en el catalizador. Se pudo observar que el catalizador no mostró presencia de aglomeraciones de óxido de metal significativo sobre la superficie del soporte, lo que indica que la fase activa se dispersó homogéneamente en la superficie del soporte y en los mesoporos (Fig. 43).

Esta observación también está apoyada por la ausencia de cualquier fase cristalina MoO_3 en el patrón de difracción de rayos X.

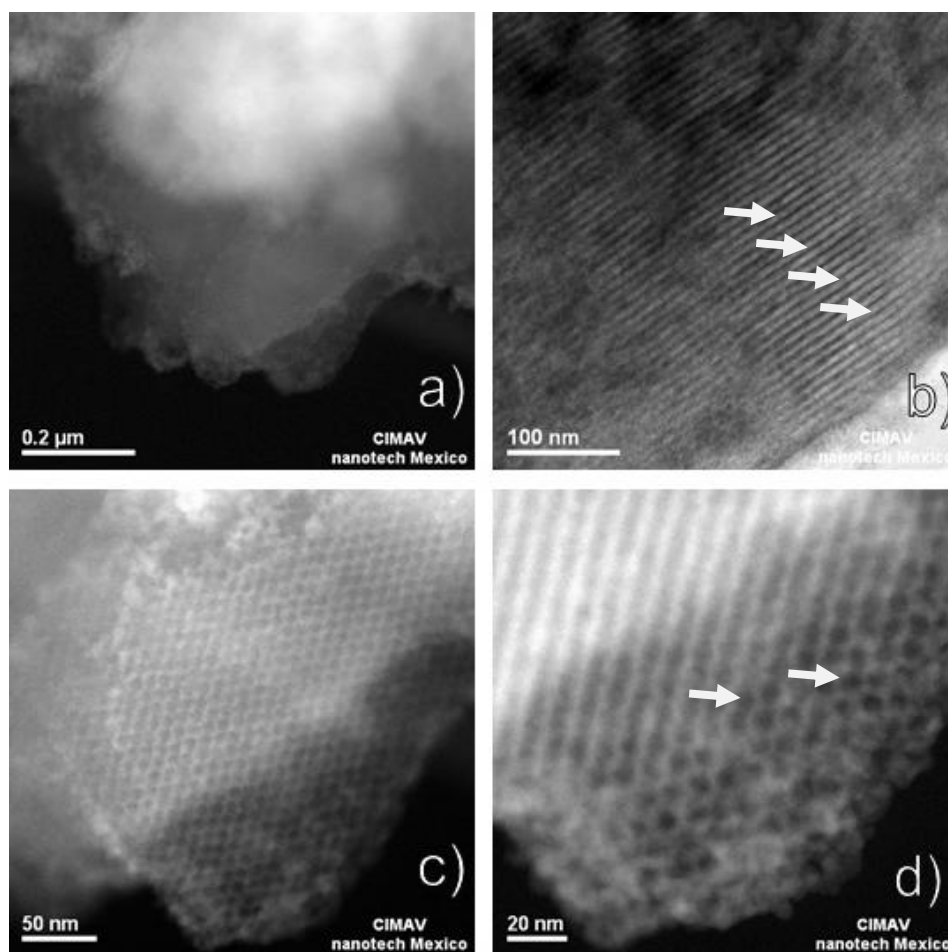


Figura 42. Micrografías por TEM de la estructura del soporte KIT-6

- **Apilamientos**

Las Micrografías TEM mostradas en las figuras 43 y 44 de ambos catalizadores mostraron las franjas características del MoS_2 , con formas muy irregulares apiladas una encima de otra. Sin embargo, las partículas de MoS_2 están dispersas más homogéneamente en el catalizador CoMoS/KIT-6 que en el catalizador de referencia. Considerando el modelo arista borde (S. Harris and R. Chianelli, 1984); se prefiere que las franjas sean cortas y con bajo número de apilamiento. En catalizador CoMoS/KIT-6 se encontró un promedio de longitudes de cristal de 2nm con un número de apilamiento de 2 láminas, lo cual habla de un 90% de dispersión de la fase activa, mientras que en el catalizador de referencia el número de apilamientos de 5 láminas con un promedio de longitudes de cristal de 8 nm lo cual indica una menor dispersión puesto que hay aglomeraciones de fase activa, estos datos son presentados en los histogramas de la Figura 45.

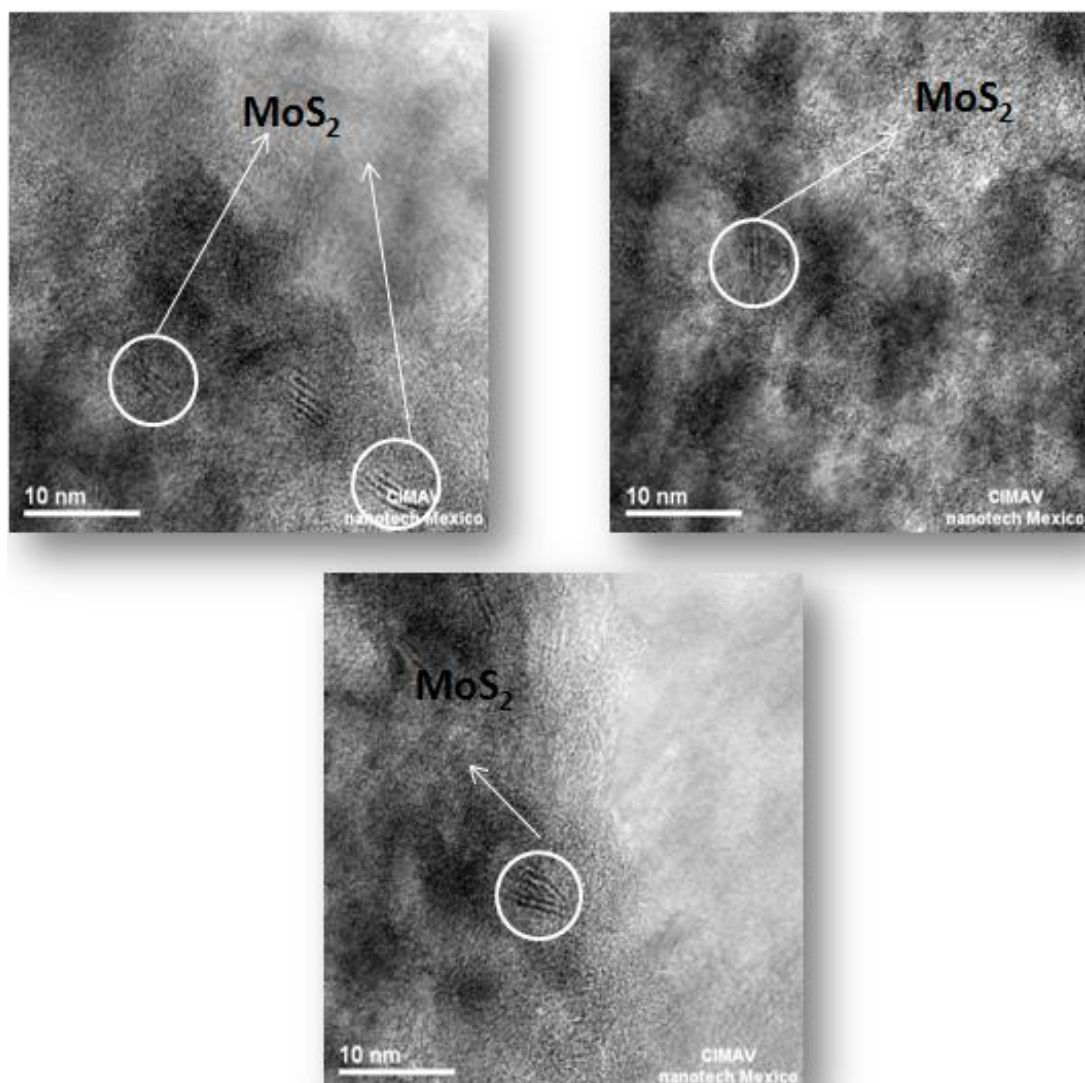


Figura 43. Micrografías del catalizador CoMoS

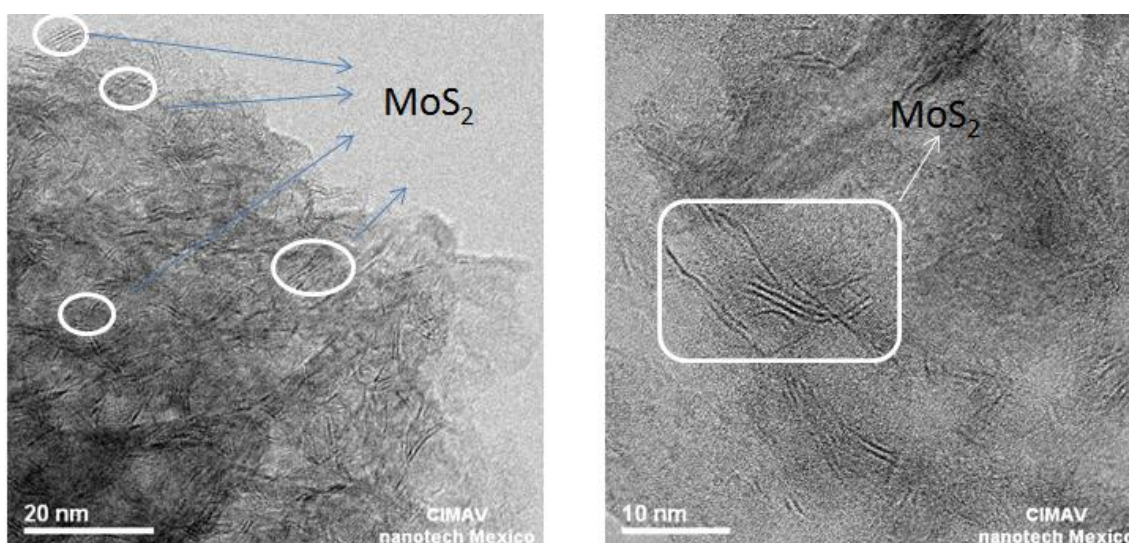


Figura 44. Micrografías por TEM del catalizador de Referencia

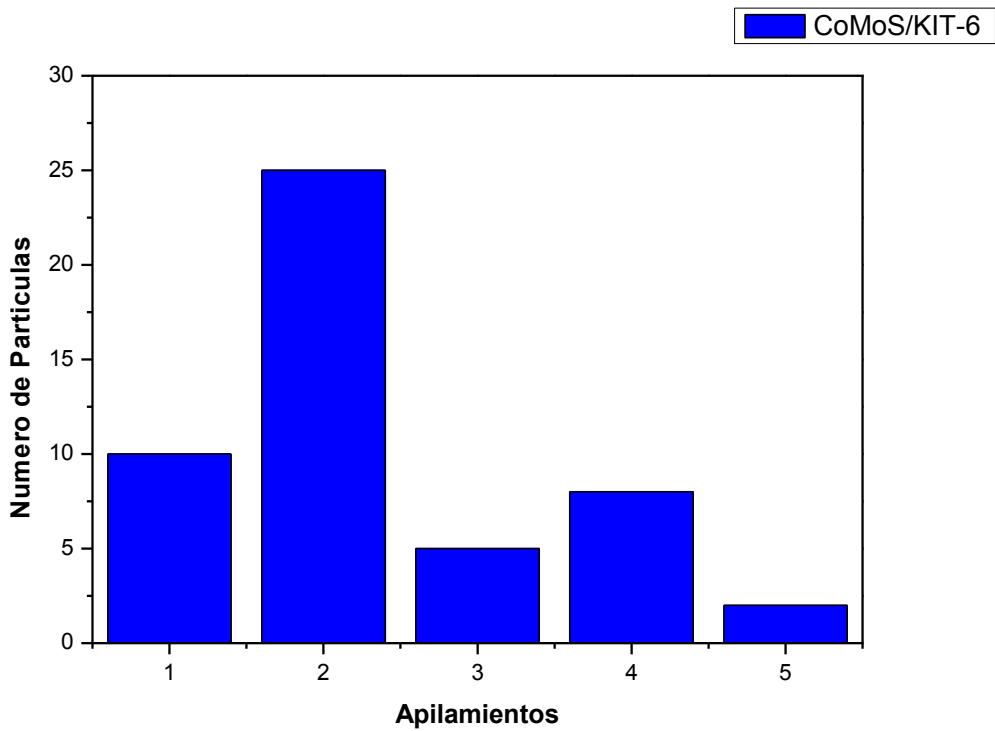
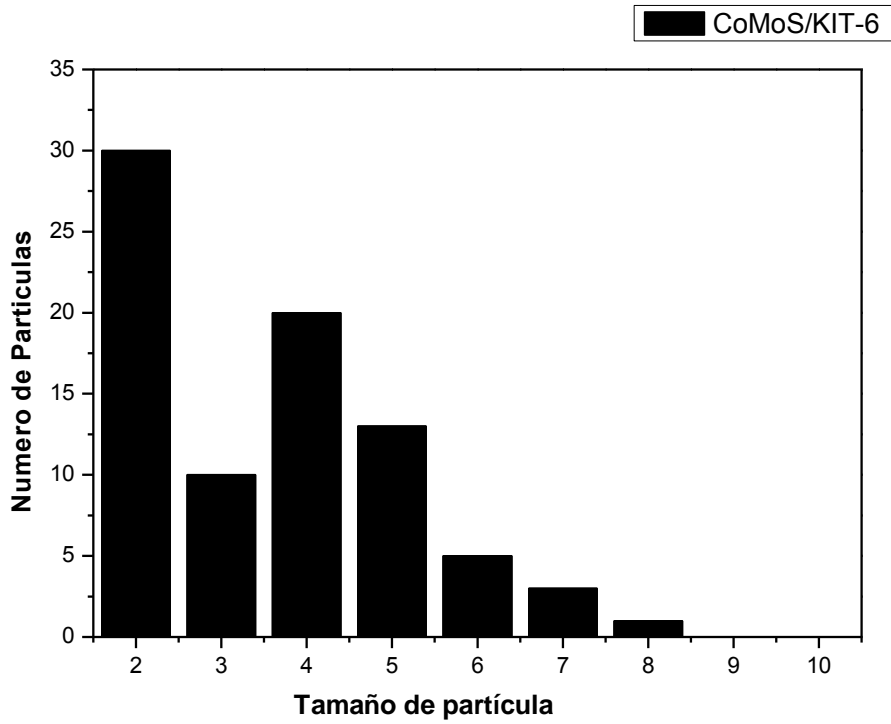


Figura 45a. Histogramas de la distribución del tamaño de partículas y apilamiento de MoS₂ para el catalizador CoMoS/KIT-6 .

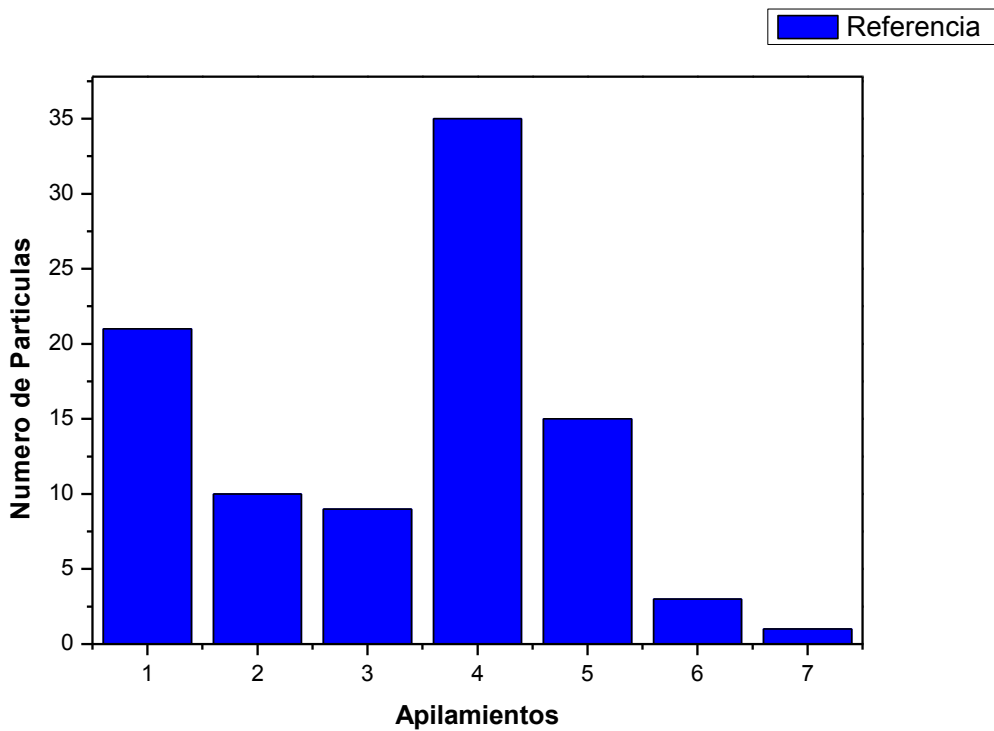
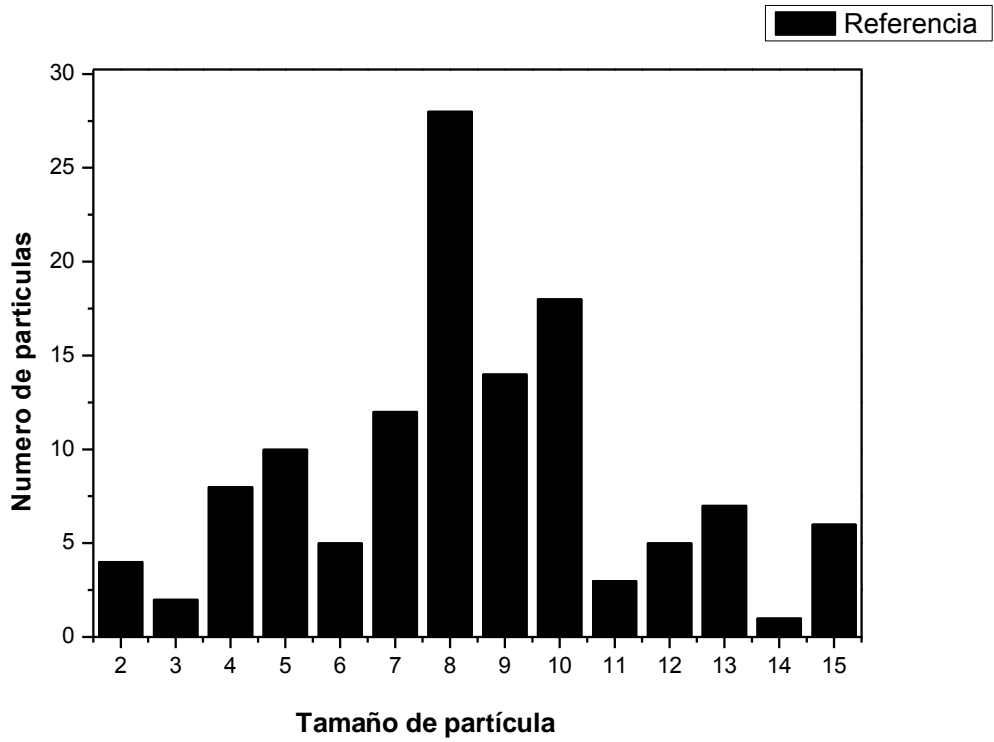


Figura 46b. Histogramas de la distribución del tamaño de partículas y apilamiento de MoS₂ para el catalizador de Referencia.

5.1.2 Resultados de evaluación catalítica.

Con las condiciones de reacción anteriormente descritas se presentan en la Tabla 12 los resultados de la evaluación catalítica del catalizador a diferentes condiciones, así mismo se incluyen los resultados del catalizador de referencia. Es clara la dependencia directa la actividad catalítica en función de la temperatura, observándose que la conversión y la constante de velocidad de reacción aumentan significativamente con el aumento de temperatura, lo cual coincide con lo reportado en la literatura.

Como se puede observar en la Tabla 12, en la mayoría de los experimentos las constantes de velocidad k , van en aumento conforme la concentración aumenta, una explicación a esto es que las constantes de velocidad están relacionadas con la teoría de colisiones propuesta por Max Trautz y William Lewis (Max Trautz, 1918)(Lewis,1916) donde explican cualitativamente como ocurren las reacciones químicas. Para que una reacción ocurra las partículas reaccionantes deben colisionar, a bajas concentraciones de reactivos hay pocas colisiones entre el catalizador y las partículas reaccionantes, mientras que a altas concentraciones el número de colisiones aumentará y por consiguiente la velocidad de reacción.

La relación de selectividad del catalizador CoMoS/KIT-6 en las diferentes concentraciones y temperaturas mostró una HYD menor a la de HDS. Por lo tanto se asume que la HDS es el paso preferente en presencia de los catalizadores aquí evaluados. Como la selectividad está relacionada con el modo de adsorción del DBT, un alto grado de formación de BP indica que la adsorción DBT en la fase activa se produce con la molécula del DBT en la posición vertical (H. Farag, 2003).

Comparando el rendimiento catalítico del catalizador de referencia con el catalizador CoMoS/KIT-6, este catalizador registra un 17% menos de actividad que el catalizador CoMoS/KIT-6. Estos se confirman con los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores. La comparación de volumen de poro y área superficial de los catalizadores CoMoS/KIT-6 y referencia indican claramente que las especies Co y Mo se han distribuido homogéneamente, localizadas principalmente dentro de la estructura interior del soporte del catalizador como lo es el caso del catalizador CoMoS/KIT-6, mientras que para el catalizador de referencia esta distribución también es homogénea pero se localiza en la estructura exterior al tratarse de un catalizador no mesoporoso. En consecuencia, teniendo en cuenta el estudio de Sampieri et al. (Sampieri, 2005), la reacción de HDS en todos los catalizadores puede ocurrir en las fases activas situadas en la superficie del soporte, así como en las fases activas situadas dentro de la estructura interna de los poros del catalizador.

Tabla 12. Resultados de la evaluación catalítica, selectividad y constante de velocidad de reacción k.

REACCIONES DEL CATALIZADOR CoMoS				
Concentración	Temperatura	HYD/HDS	k x10⁷ (mol/g.s)	% conversión
500	300	0.40	2.5	74.2
500	320	0.43	2.7	78.5
500	350	0.64	4.0	83.5
5000	300	0.44	9.0	32.9
5000	320	0.35	13.0	45.6
5000	350	0.64	22.2	89.4
15000	300	0.54	4.5	7.4
15000	320	0.25	12.2	19
15000	350	0.38	38	50
REACCIONES DE REFERENCIA				
5000	300	0.57	5.0	20.7
5000	320	0.35	7.2	31
5000	350	0.30	17.0	67.4

Estos resultados de actividad catalítica, además de proporcionar la información necesaria para determinar la efectividad de los catalizadores CoMoS/KIT-6 y referencia, se emplearon para el estudio cinético

5.1.3 Determinación de la ecuación cinética.

En un sistema físico el fenómeno que influye en este puede ser representado por una función matemática. Una reacción química no es la excepción, ya que posee un mecanismo verdadero que describe cada detalle microscópico de la reacción. En la práctica por supuesto la descripción completa de este mecanismo no puede ser obtenido, pero una aproximación para éste puede ser desarrollada. Por ejemplo, en un estudio fundamental del sistema de reacción catalítica heterogénea, esto puede implicar el hacer uso de una propiedad promedio. Tal como el tamaño promedio del poro. Del tamaño de la partícula del metal dispersado en el soporte o un promedio del estado adsorbido de las moléculas.

Con respecto al modelamiento cinético se requiere información experimental precisa que represente el esquema de reacción del proceso catalítico. Por lo que es posible obtener una expresión matemática apropiada que represente la velocidad de reacción. La forma definitiva de esta representación involucra la estimación de los parámetros para diversas expresiones de la velocidad las cuales son el resultado del análisis de los diferentes mecanismos involucrados en el esquema de reacción. Una vez definida la expresión de velocidad, se puede realizar de manera precisa la estimación de parámetros cinéticos y de adsorción involucrados en esta.

La especificación del modelo de velocidad de reacción, se puede realizar en base a dos tipos principales de expresiones de la velocidad de reacción. El primero de ellos representado por la ley de acción de masas (Kittrell, J,R., 1996).

$$r = kC_A^a C_B^b \quad \text{ec.17}$$

y un modelo de tipo hiperbólico dado por las expresiones del tipo Langmuir-Hinshelwood

$$r = \frac{kC_A C_B}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad \text{ec. 18}$$

La ec. 18 establece que la velocidad de reacción es proporcional a la fuerza impulsora que provoca la reacción química (concentración, presión parcial del (os) componente (s)). Esta ecuación ha sido utilizada en muchos sistemas de reacción, particularmente aquellos de considerable complejidad, considerando que la reacción se realiza en la superficie exterior de la partícula catalítica y en estado estacionario.

En caso del hidrot ratamiento de diesel, la hidrodeshulfuración conforma un sistema complejo de reacciones las cuales al ser modeladas pueden utilizarse

en la formulación de un modelo matemático el cual pueda aplicarse como una herramienta en la operación y normalización de un proceso. Sin embargo el desarrollo de tal modelo no es tarea fácil. Un programa experimental se llevo a cabo tomando en cuenta una completa descripción de la concentración de los reactivos y productos que permitieran establecer un modelo cinético confiable que describa la red de reacción compleja generada.

La Figura 12 muestra el mecanismo de reacción del proceso de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno el cual fue tomado como base en la estimación de los parámetros cinéticos y de adsorción involucrados en las expresiones de velocidad de reacción.

La siguiente sección describe detalladamente la obtención de la expresión cinética a partir del tratamiento de datos experimentales obtenidos al variar la concentración y temperatura, así mismo se plantea la hipótesis supuesta para el modelo cinético las cuales se compararan con la información de la literatura.

El modelo cinético utilizado para la obtención de la constante cinética y de absorción en la reacción de HDS del DBT es una del tipo de Langmuir-Hinshelwood que Vrinat utilizó para proponer el siguiente modelo.

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} P_{H_2S}} \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{K_{H_2} P_{H_2} + 1} \quad \text{ec. 5}$$

r_{HDS} es la velocidad de reacción de hidrodesulfuración.

k_{HDS} es la constante de velocidad del proceso de hidrodesulfuración determinada experimentalmente.

K_{DBT} es la contante de equilibrio de adsorción del DBT sobre la superficie del catalizador.

C_{DBT} es la concentración del dibenzotiofeno en la fase liquida.

K_{H_2} es la contante de adsorción del hidrogeno sobre la superficie del catalizador.

P_{H_2} es la presión parcial del hidrogeno en la fase gas.

K_{H_2S} es la constante de equilibrio de adsorción del sulfuro de hidrogeno sobre la superficie del catalizador.

P_{H_2S} es la presión parcial del sulfuro de hidrogeno en la fase gas.

Podemos obtener k_{HDS} y K_{DBT} , K_{H_2} , y K_{H_2S} ajustando los datos experimentales. Para ello conviene linealizar la expresión de la velocidad. Tomando el inverso de cada lado de la igualdad:

$$-\frac{1}{r_{HDS}} = \frac{1}{k_{HDS}} \frac{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} P_{H_2S}}{K_{DBT} C_{DBT}} \frac{K_{H_2} P_{H_2} + 1}{K_{H_2} P_{H_2}}$$

$$-\frac{1}{r_{HDS}} = \left(\frac{1}{k_{HDS}} \right) \left(\frac{1}{K_{DBT} C_{DBT}} + \frac{K_{DBT} C_{DBT}}{K_{DBT} C_{DBT}} + \frac{K_{H_2S} P_{H_2S}}{K_{DBT} C_{DBT}} \right) \left(\frac{K_{H_2} P_{H_2}}{K_{H_2} P_{H_2}} + \frac{1}{K_{H_2} P_{H_2}} \right)$$

$$-\frac{1}{r_{HDS}} = \left(\frac{1}{k_{HDS}} \right) \left(\frac{1}{K_{DBT} C_{DBT}} + 1 + \frac{K_{H_2S} P_{H_2S}}{K_{DBT} C_{DBT}} \right) \left(1 + \frac{1}{K_{H_2} P_{H_2}} \right)$$

$$-\frac{1}{r_{HDS}} = \frac{1}{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}} + \frac{1}{k_{HDS}} + \frac{K_{H_2S} P_{H_2S}}{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}} + \frac{1}{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}} \frac{1}{K_{H_2} P_{H_2}} + \frac{1}{k_{HDS}} \frac{1}{K_{H_2} P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S} P_{H_2S}}{k_{HDS} K_{DBT} C_{DBT}} \frac{1}{K_{H_2} P_{H_2}}$$

El modelo cinético dado por la ec. 17 fue reordenado acorde a la siguiente ecuación:

$$-\frac{1}{r_{HDS}} = \frac{1}{k_{HDS}} + \frac{1}{k K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} P_{H_2}} + \frac{1}{k K_{DBT} C_{DBT}} + \frac{1}{k K_{H_2} P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S}}{k K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} P_{H_2}} + \frac{K_{H_2S}}{k K_{DBT} C_{DBT}} \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}$$

ec.19

k , K_{DBT} , K_{H_2} , y K_{H_2S} fueron determinados por regresión lineal múltiple con la ayuda de un software ajustando los datos experimentales al modelo matemático linealizado.

Las concentraciones de cada una de las especies y las presiones parciales fueron determinadas a partir de las siguientes expresiones:

$$[i]_t = \frac{C_{DBT,0} M_{DBT} X_T}{M_i} X_{i,p} \quad \text{ec. 20}$$

Donde:

$[i]_t$ es la concentración molar de la especie i en el sistema de reacción.

$C_{DBT,0}$ es la concentración del dibenzotiofeno cargada inicialmente en el reactor.

M_{DBT} es el peso molecular del dibenzotiofeno,

M_i es el peso molecular de la especie i en el sistema de reacción,

X_T es el grado de conversión del Dibenzotiofeno.

$X_{i,p}$ es la fracción en peso de la especie i en los productos de reacción.

$$P_{H_2,t} = P_{H_2,0} - \frac{V_s}{V_g} RT [[BF] + 2[THDBT] + 4[CHB] + 7[DCH]] \quad \text{ec.21}$$

Donde:

$P_{H_2,t}$ es la presión parcial del hidrogeno a cualquier tiempo, t ,

$P_{H_2,0}$ es la presión parcial de hidrogeno cargada inicialmente al reactor,

V_s es el volumen de la fase liquida cargada en el reactor.

V_g es el volúmen de la fase gas cargados al reactor.

R es la constante universal de los gases.

T es la temperatura de operación del reactor.

$[BF]$, $[THDBT]$, $[CHB]$, $[DCH]$ son las concentraciones de Bifenilo, tetrahidrodibenzotiofeno, ciclohexilbenceno, y dicitclohexilo a el tiempo t ,

$$P_{H_2S,t} = P_{H_2S,0} - \frac{V_s}{V_g} RT [[BF] + [DCH]] \quad \text{ec. 22}$$

Donde:

$P_{H_2,t}$ es la presión parcial del hidrogeno a cualquier tiempo, t ,

$P_{H_2,0}$ es la presión parcial de hidrogeno cargada inicialmente al reactor,

V_s es el volumen de la fase liquida cargada en el reactor.

V_g es el volúmen de la fase gas cargados al reactor.

R es la constante universal de los gases.

T es la temperatura de operación del reactor.

$[BF]$, $[DCH]$ son las concentraciones de Bifenilo, y Dicitclohexilo a el tiempo t ,

Primeramente se realizó el análisis de la energía de activación aparente para determinar el comportamiento de las constantes de reacción con la temperatura. La Figura 46 muestra este comportamiento que concuerda con las ecuaciones de Arrhenius y Van't Hoff y los valores son mostrados en la Tabla 13 observándose que el efecto en la variación de la concentración es bastante significativa.

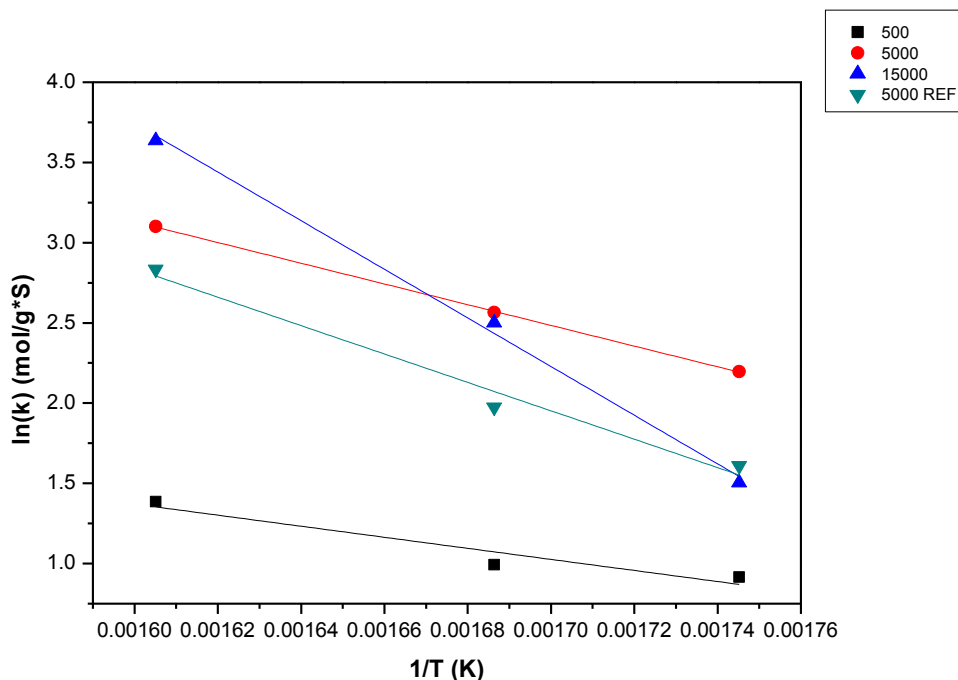


Figura 47. Calculo de la Energía de activación aparente mediante la ecuación de Arrhenius.

Tabla 13. Energía de activación a diferentes concentraciones.

Concentración	Ea (kcal/mol)
500	7
5000	13
15000	30
Ref 5000	17.5

Para realizar la estimación de los parámetros cinéticos y de adsorción del modelo de velocidad de reacción, se probó el modelo anteriormente descrito. La determinación de los parámetros del modelo se realizó mediante el uso de una hoja de Excel donde se programó y calculó todas las variables independientes de la ecuación 19, como lo muestra la Figura 47.

			PARAMETROS HIDRODESULFURACION DIRECTA					
			Y1	X1	X2	X3	X4	X5
$-r_{HDS}$ (Total)	$-r_{HDS}$ (HYD)	$-r_{HDS}$ (HDS)	$-1/r_{HDS}(HDS)$	$1/(Cdbt \text{ pH}2)$	$1/(Cdbt)$	$1/\text{pH}2$	$\text{pH}2S/(Cdbt \text{ pH}2)$	$\text{pH}2S/Cdbt$
-								
0.000000344	0.0000001344	0.000000021	4766350.47	2.19	93.12	0.03	0.09	2.91
0.000000400	0.0000001561	0.0000002437	4102881.63	2.80	114.46	0.03	0.17	5.56
0.000000534	0.0000002084	0.0000003254	3072752.03	3.45	150.46	0.03	0.31	10.30
0.000000053	0.0000000208	0.0000000325	30740862.56	4.54	176.23	0.03	0.41	13.43
0.000000201	0.0000000785	0.0000001226	8157580.92	5.32	215.49	0.03	0.55	18.10
0.000000094	0.0000000366	0.0000000572	17478284.06	6.51	245.11	0.03	0.63	20.95
0.000000025	0.0000000097	0.0000000151	66029817.47	7.41	255.87	0.03	0.66	21.93
0.000000019	0.0000000072	0.0000000113	88420082.36	7.74	267.37	0.03	0.69	22.66
0.000000097	0.0000000379	0.0000000591	16914265.47	8.09	315.94	0.03	0.83	27.45
0.000000095	0.0000000371	0.0000000580	17242122.55	9.57	442.15	0.03	1.26	41.55

Figura 48. Calculo de las variables independientes del modelo.

Una vez que se obtuvo los datos, se realizó el tratamiento estadístico, mediante dos software comerciales Origin 8 y Minitab 16.

La Tabla 11 muestra los parámetros cinéticos y de adsorción estimados para este modelo. Como puede observarse, la tendencia de la constante cinética es de acuerdo a lo esperado para el proceso de hidrosulfuración, es decir a un aumento de temperatura la constante cinética de velocidad de reacción tiende a aumentar. Por otro lado las constantes de adsorción de las especies presentes en la reacción, tendrán un efecto contrario al obtenido por el cinético, es decir, a un aumento de temperatura la constante de adsorción será menor o puede en un momento determinado no presentar cambio, lo cual significara que la constante relativa a ese compuesto no presenta cambio con una modificación a la temperatura de reacción (Broderick D.H & Gates B.C 1981).

Tabla 14. Resultado de los parámetros cinéticos y de adsorción para el modelo.

CATALIZADOR DE CoMoS/KIT-6						
PRESIÓN	CONC. INI DBT(ppm)	TEMP(°C)	KHDS	KDBT	KH2	KH2S
490	500	300	2.0×10^{-11}	1.13×10^{-07}	7.0×10^{-13}	2.0×10^{-8}
490	500	320	3.0×10^{-11}	2.1×10^{-8}	1.0×10^{-12}	9.0×10^{-10}
490	500	350	1.49×10^{-9}	4.1×10^{-8}	3.0×10^{-13}	5.0×10^{-9}
490	5000	300	1.0×10^{-10}	1.3×10^{-8}	5.0×10^{-12}	3.0×10^{-10}
490	5000	320	1.0×10^{-9}	4.0×10^{-9}	1.0×10^{-10}	2.0×10^{-9}
490	5000	350	9.0×10^{-9}	1.185×10^{-7}	2.0×10^{-10}	7.0×10^{-9}
490	15000	300	2.0×10^{-10}	3.0×10^{-10}	3.0×10^{-12}	4.0×10^{-10}
490	15000	320	1.4×10^{-8}	5.0×10^{-9}	8.0×10^{-11}	1.14×10^{-7}
490	15000	350	2.2×10^{-8}	8.0×10^{-9}	1.0×10^{-10}	3.0×10^{-9}
CATALIZADOR DE REFERENCIA						
490	5000	300	4.0×10^{-10}	1.5×10^{-8}	1.13×10^{-11}	1.32×10^{-7}
490	5000	320	5.0×10^{-10}	6.0×10^{-9}	1.4×10^{-12}	1.72×10^{-7}
490	5000	350	5.43×10^{-9}	1.55×10^{-7}	1.287×10^{-10}	4.24×10^{-7}

Las constantes de adsorción de cada compuesto tuvieron un comportamiento diferente a lo reportado por esos autores. Una posible explicación a esta diferencia pudiese darse por el método de cálculo de las ecuaciones, las condiciones de reacción y algunos parámetros que no se incluyeron de igual manera en los métodos.

La comparación de los parámetros cinéticos y de adsorción calculados en este trabajo con los reportados por Vanrysselberghe V. & Froment G. F., 1996 muestran diferencias significativas. Puede observarse en la Tabla 15 que la energía de activación para el DBT en la reacción muestra valores mayores a los reportados por estos autores.

Tabla 15. Resultados de la optimización de parámetros cinéticos y de adsorción

Parámetros	Ea ó ΔH_{ads} (Kjoule/Kmol)			A_0 ($m^3/Kmol$)	
	Vanrysselber ghe V. & Froment	Modelo Vrinat CatalizadorCoMoS/ KIT-6. y Referencia	-----	Vanrysselber ghe V. & Froment	Modelo Vrinat CatalizadorCoMoS/ KIT-6. y Referencia
$C_{,0} S$ ppm	500				
k_{DBT}	122770	256025	-----	3.41×10^{23}	1.57×10^2
K_{DBT}	-----	237841	-----		
K_{H_2}	113232	123335	-----		
K_{H_2S}	105670	119668	-----		
$C_{,0} S$ ppm	5000				
k_{DBT}	-----	257251	154907		1.57×10^{21}
K_{DBT}	-----	166580	138701		
K_{H_2}	-----	219088	295145		
K_{H_2S}	-----	187076	154907		
$C_{,0} S$ ppm	15000				
k_{DBT}	-----	259169	-----		6.57×10^{20}
K_{DBT}	-----	195007	-----		
K_{H_2}	-----	208260	-----		
K_{H_2S}	-----	119668	-----		

A manera de comparación de los resultados obtenidos se prepararon las graficas [48-50] tomando en cuenta la temperatura y los parámetros de adsorción de las especies involucradas en el modelo. En las graficas se puede observar una fuerte adsorción del dibenzotiofeno sobre la superficie del catalizador CoMoS/KIT-6 en comparación a la adsorción que tuvo el catalizador de referencia. Lo que respecta a la adsorción del hidrogeno se asume que no hay competición para la adsorción del dibenzotiofeno. Mientras que la adsorción del sulfuro de hidrogeno si lo es concluyendo que la hidrodesulfuración está fuertemente inhibida por este compuesto.

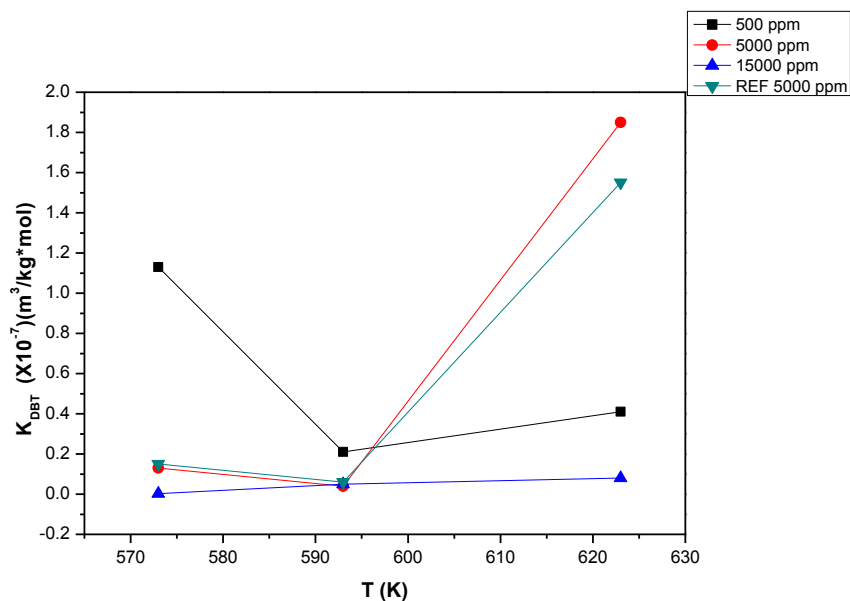


Figura 49. Constantes de equilibrio de adsorción de Dibenzotiofeno sobre el catalizador CoMoS/KIT-6 a diferentes concentraciones 500, 5000 y 15000 de azufre y sobre el catalizador de referencia a 5000 ppm de azufre

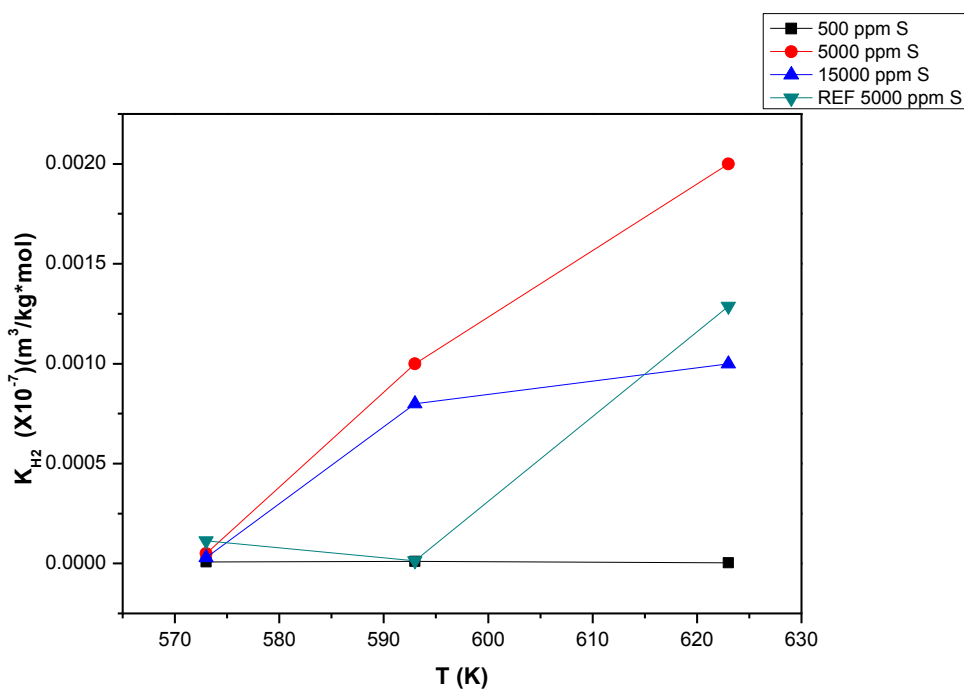


Figura 50. Constantes de equilibrio de adsorción de Hidrogeno sobre el catalizador CoMoS/KIT-6 a diferentes concentraciones 500, 5000 y 15000 de azufre y sobre el catalizador de referencia a 5000 ppm de azufre

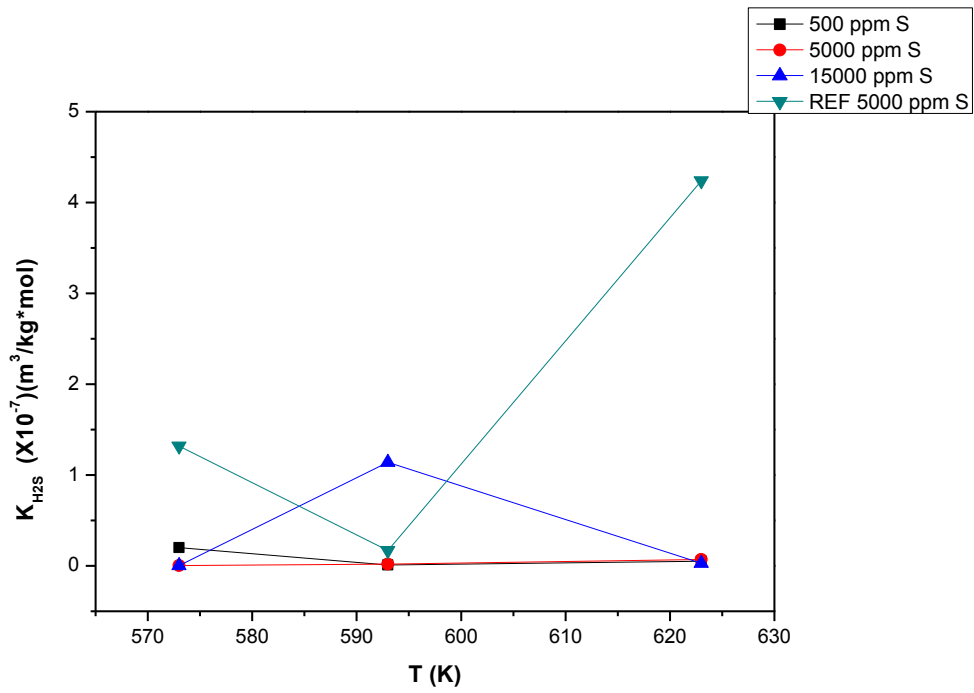


Figura 51. Constantes de equilibrio de adsorción de Sulfuro de Hidrogeno sobre el catalizador CoMoS/KIT-6 a diferentes concentraciones 500, 5000 y 15000 de azufre y sobre el catalizador de referencia a 5000 ppm de azufre

6. CAPITULO 6

6.1 Conclusiones.

Se seleccionó, sintetizó y caracterizó un sistema catalítico basado en CoMoS/KIT-6 así mismo se caracterizó un catalizador soportado comercial de referencia a fin de conocer las propiedades físicas y químicas de ambos sistemas.

Se evaluaron los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a diferentes temperaturas y concentraciones de molécula modelo, de las cuales se pudo observar una dependencia directa de la actividad con respecto a la Temperatura de reacción.

Se obtuvieron los valores de energía de activación a las diferentes condiciones de la evaluación catalítica.

Se partió del Partir del modelo cinético propuesto por Vrinat para el cálculo de los parámetros cinéticos.

Con los parámetros calculados se pudo identificar las interacciones del catalizador con reactivos y productos de tal manera que será una herramienta de optimización del sistema catalítico objeto del estudio.

Se generó una hoja de cálculo que permitirá calcular de manera automática los parámetros cinéticos de diferentes sistemas catalíticos evaluados

.

6.2 Referencias.

- B. H. Cooper and K. G. Knudsen, 2001, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petr.
- Breysse M., Berhault G., Kasztelan S., Lacroix M., Maugé F. y Perot G., 2001, Catalysis Today 66 15
- BROWN THEODORE, LeMay, BURSTEN, 2004 Química. La ciencia central, PEARSON EDUCACION, México
- Broderick D.H., 1980 High-pressure reaction chemistry and Kinetics studies of hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- B. Tippe, 2005, Oil and Gas J.
- Carlos A. Ulin Avila, 2008, Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los catalizadores Mo y CoMo soportados en Alúminas modificadas con Titania-Circonia.
- Carlos E. Bravo Villareal. Gustavo A. Granados Zarta, 2010, Estudio cinético del hidrotratamiento de Nafta de FCC sobre un catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$.
- Carlos Martín Cortés Romero, 1999, cinética de hidrodesulfuración de los dimetildebenzotiofenos presentes en diesel.
- Cindy Garcia Mendoza, 2013, Modelado Cinético de la hidrodesulfuración de 4,6 dimetildibenzotiofeno con inhibidores nitrogenados en catalizadores $\text{NiWS/TiO}_2\text{-ZrO}_2$
- D.R. Kilanowski, h. Teeuwen, V.H.J. de Beer, B.C.Gates. G.C.A. Schuit.H.Kwart. 1978, J.Catal.
- E. Lecrenay. K. Sakanish, I. Mochida. S. O Tsuki, H.Godo. Q. Zhang. W. Qian, S. Yamada. 1999.
- F. Van Looij .P :Van der Loan. W. H. J. Stark. D.d. DiCamillo. J. Swain. 1998, Appl. Catal. A.
- Froment G. F. and Bischoff K. B, 1990, Chemical reactor analysis and design, Wiley Series in Chemical Engineering, 2nd Edition.
- Gregg S. J. and Sing K. S. W. 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity. Second Edition, Academic Press
- Gianetto A. y Specchia V. 1992. Trickle-Bed Reactors: State of Art and Perspectives. Chem. Eng. Sci., 47, 3197-3213

- G. H. singhal. R.L. Espino. J.E. Sobel, 1981. J. Catal.,
- Houalla M, Nag N. K., Sapre A. V., Broderick, D. H and Gates, B. C., 1978, Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃. Reaction Kinetics., AICHE J.
- I.V. Babich, J.A. Moulijn, 2003, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review Fuel 82 607.
- I.A Van Parijs and G.F. Froment. 1986, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev
- Jenifer Lorena Gil, 2009, Estudio sobre la influencia de tres fases activas (CuO, CeO₂ y MoO₃) en catalizadores soportados en alúmina, dopada con potasio, en la oxidación de material particulado producido durante la combustión de diesel.
- J.P Wauquier, 1994, El Refino Del petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquema de Fabricación, Editions Technips, Paris Francia.
- J. Girgis, B,C, Gates, 1991 Ind Eng. Chem.
- L.S. Byskov, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe, 2000, Edge termination of MoS₂ and Co-Mo-S catalyst particles, Catal. Lett 64 95
- Luis M. Caballero Suárez, 2006, Introducción a la catálisis heterogénea. Univ. Nacional de Colombia
- L. Vradman M. V. Landau. M. Herskowitz, 1999, Catal Today,.
- M.V. Landau. 1997, Catal Today
- M. Daage, R.R. Chianelli, 1994, Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the rim-edge model. J.Catal. 194 414.
- M.L Vrinat, 1983, The kinetics of the Hydrodesulfurization Process, December.
- Mohan S. Rana, Rufino Navarro, Jacques Leglise, 2004, Catalysis Today 98 67-74
- Octave Levenspiel, 1987, Ingenieria de las Reacciones Quimicas. Reverte S.A, 2da Edición..
- Petr Steiner, 2002, Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts. Dicember,
- RAYMOND CHANG, 2007, Química, McGraw Hill. Novena edición.
- R. de la Peña Manrique, 1981, Introducción al análisis ingenieril de los reactores químicos, Ed. Limusa

Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005..

S.S. Katti. D. W. B. westerman B.C. Gates. T. Yongless, L. Petrakis. 1984, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.

vanrysselberghe. R. Le Gall. G. F. Froment, 1998, Ind. Eng. Chem Res.

Wei Wanga, Rui Qi b, Weijun Shanb, Xiaoyang Wang b, Quanli Jiaca,†, Jing Zhao b, Cuiping Zhang b, Hongqiang Rub. 2014, Synthesis of KIT-6 type mesoporous silicas with tunable pore sizes, wall thickness and particle sizes via the partitioned cooperative self-assembly process.

X. Ma. K. Sakanishi. H Yashima. W. Qian, H Tsutsui, T Kabe, J. Jpn Petrol. Inst, 1997

X. Ma. K. Sakanishi. T. Isoda. I Mochida. 1994, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Petr. Chem, ..

.

<http://www.epa.gov/airnow/health-prof/EPA-poster-Spanish-2008-lo.pdf>

<http://www.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=4&catID=10015>

6.3 Recomendaciones para trabajos futuros.

La experiencia adquirida en el análisis de los resultados experimentales permite establecer las siguientes recomendaciones en un trabajo experimental futuro:

- El efecto de la presión en el proceso de hidrodesulfuración afecta de manera directa a la conversión de los compuestos azufrados, de tal manera que un nuevo diseño de experimentos debe incluir a la presión como una de las variables independientes importantes del proceso.
- Además de la presión, el efecto del disolvente en el proceso también debería ser considerado debido al efecto que tiene la temperatura sobre el equilibrio físico de diferentes disolventes.

Se conoce de la literatura y de la experiencia industrial y de laboratorios que la hidrodesulfuración se ve impedida por la presencia de compuestos nitrogenados y/o aromáticos, por lo que es recomendable realizar un estudio de la influencia de estos compuestos sobre el proceso.