

CINETICA DE HIDRODESULFURACION DE LOS  
DIMETILDIBENZOTIOFENOS PRESENTES EN DIESEL.

TESIS QUE PRESENTA EL  
Q. CARLOS MARTÍN CORTÉS ROMERO

PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE  
MAESTRO EN QUIMICA

OCTUBRE DE 1999

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

---

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José Antonio de los Reyes Heredia, quién con su acertada dirección y confianza me brindo la oportunidad, no sólo de ver finalizado este trabajo, sino de aprender más de sus conocimientos.

Agradezco profundamente al instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo. En especial la gerencia de Investigación Aplicada de Procesos, la cual por medio de la División de Química del Petróleo me permitieron utilizar el equipo necesario para la etapa experimental.

De la misma forma quiero reiterar mi agradecimiento a las personas que, con sus atinados comentarios y consejos profesionales, me permitieron concluir no sólo con el presente trabajo, sino con esta etapa de mi formación profesional:

M. C. Rodolfo Aguilar Escalante.  
M. C. (Dra.) Georgina C. Laredo Sánchez.  
I. Q. I. Yolanda Figueroa Gómez.  
Tec. Esp. (I. Q.) Jesús Castillo Munguía.  
Q. F. B. Regina E. Alvarez Ramírez.

## INDICE

	Página
Capítulo I.- Introducción	1
I.1.- Aspectos relevantes de la producción de diesel y sus emisiones.	1
I.2.- Descripción del procesamiento de diesel.	4
I.3.- Reactividad y termodinámica de los compuestos modelo de azufre.	5
I.4.- Velocidad de hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno.	8
I.5.- Catalizadores genéricos para reacciones de hidrodeshulfuración.	11
Capítulo II.- Antecedentes bibliográficos	13
II.1.- Caracterización de gasóleo ligero primario (GLP).	14
a.- Distribución del azufre y tipo de compuestos en GLP.	14
II.2.- Modelos cinéticos para la hidrodeshulfuración de los derivados del dibenzotiofeno. Simplificaciones para mezclas de hidrocarburos.	20
a.- Modelos cinéticos para compuestos azufrados modelo.	20
b.- Ecuaciones utilizadas para mezclas de hidrocarburos.	23
c.- Efecto de los componentes del GLP. Reacciones competitivas.	26
Capítulo III.- Definición del problema	30
Objetivos.	30
Capítulo IV.- Metodología experimental	32
a.- Caracterización de la carga.	32
b.- Fraccionamiento del gasóleo ligero primario.	33
c.- Evaluación experimental del hidrotreamiento del corte de los DMDBT.	35
d.- Cálculo de la constante de reacción global de los DMDBT.	41

Capítulo V.- Resultados y discusión	45
V.1.- Propiedades del gasóleo.	45
V.2.- Reactividad de los DMDBT en la HDS del corte 4 del gasóleo.	50
a.- Determinación del avance de la reacción.	50
b.- Variación de la temperatura.	52
c.- Efecto de la variación del tamaño de partícula catalítica.	54
d.- Evaluación de la cinética de HDS del corte 4.	55
e.- Efecto de la dilución del corte 4 en la cinética de reacción de los DMDBT.	58
Capítulo VI.- Conclusiones	65
Anexo 1.- Métodos estándar de análisis para GLP	68
Anexo 2.- Solubilidad de H <sub>2</sub> a diferentes condiciones de reacción	69
Anexo 3.- Propiedades físicas y químicas del n-octadecano	69
Anexo 4.- Aproximación del coeficiente de transferencia de masa de los DMDBT en el corte de gasóleo	70
Bibliografía	74

## I.- INTRODUCCION

### I.1 Aspectos relevantes de la producción de diesel y de sus emisiones.

La combinación de la apertura comercial entre diversos países y la liberación de los precios internacionales del crudo, ha incrementado la demanda de más y mejores combustibles a la industria de la refinación del petróleo. Para cumplir con este requerimiento, las refinerías del mundo necesitarán realizar grandes inversiones con el propósito de crear o renovar la tecnología o los procesos de producción de combustibles, contemplando al mismo tiempo cumplir con las normas ecológicas mundiales cada vez más estrictas<sup>1</sup>.

La producción de diesel en el mundo se encuentra en pleno desarrollo. En los últimos 3 o 4 años se han hecho inversiones importantes en Europa, Asia y México, para la creación o renovación de plantas procesadoras de diesel<sup>2</sup>. Este auge del diesel ha provocado que las especificaciones relacionadas con la calidad del combustible deban actualizarse.

En el control de las emisiones de los motores a diesel, existen normas limitando la concentración de compuestos precursores de contaminantes (como los de azufre, de nitrógeno y aromáticos) a niveles muy por debajo de la concentración inicial. En estados Unidos, a principios de 1991, la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) y la Oficina de Recursos del Aire de California (CARB) emitieron las especificaciones del diesel bajo en azufre y aromáticos, presentadas en la tabla 1<sup>1</sup>.

Tabla 1  
Especificaciones del diesel CARB.

Propiedad	Unidad	Especificación
Número de cetano		51 mín
Grav. Específica	g/ml	0.845 máx
T 95% (TBP)	°C	360 máx
Aromáticos totales	% vol.	10 máx
Azufre	ppm	350 máx

Para el año 2000, los países de la Unión Europea planean utilizar el llamado "diesel ciudadano" en lugares donde hay problemas de calidad de aire. Dinamarca y Suecia establecieron

especificaciones aún más estrictas sobre la composición del diesel. El diesel Clase 1 de Suecia presenta propiedades (ver tabla 2) que son extremas para este tipo de combustibles<sup>1</sup>.

Tabla 2  
Especificaciones del diesel Clase 1 de Suecia.

Propiedad	Unidad	Especificación
Número de cetano		50 mín
Grav. Especifica	g/ml	0.80-0.82
T 95% (TBP)	°C	285 máx
Aromáticos totales	% vol.	5 máx
Azufre	ppm	10 máx

Estas especificaciones se espera sean adoptadas por muchos otros países antes del fin de este siglo.

En México hay preocupación por cumplir con las especificaciones actuales y futuras del diesel. Petróleos Mexicanos (PEMEX) está apoyando la creación de programas y proyectos orientados al mejoramiento de la calidad de sus combustibles. El objetivo es competir en el mercado mundial del diesel con la modernización de sus actuales procesos de producción, contemplando la inminente modificación de las propiedades de la carga.

La tabla 3 presenta las principales especificaciones que debe cumplir el diesel mexicano, emitidas por PEMEX y regidas por las de la EPA. La columna adicional presenta las características típicas de este producto.

Tabla 3  
Especificaciones y Propiedades del diesel mexicano.

Propiedad	Unidad	Especificación	Características del diesel mexicano
Número de cetano		48 mín.	59.2
Grav. Especifica	g/ml	reportar	0.8394
T 90% (TBP)	°C	345 máx.	324.6
Viscosidad cinemática	cSt	1.9/4.1	2.84
T. de inflamación	°C	45 mín.	80
Aromáticos totales (SFC)	% vol.	30 máx	26.1
Azufre	% peso	0.05 máx.	0.0499

Hay diferencias significativas en las especificaciones de los tres tipos de diesel debidas básicamente al tipo de legislación, a las condiciones de consumo y a los medios para su uso. Algunas diferencias de estas especificaciones denotan que el diesel mexicano es más pesado que el europeo, y que contiene una mayor

cantidad de aromáticos que los otros dos tipos. En cuanto al azufre, se cumple con la especificación de contenido máximo.

Es de hacer notar que el incremento en el uso del diesel origina severos problemas de contaminación en zonas urbanas. Un elevado contenido de azufre en el diesel, y el empleo de vehículos con motores viejos a los que casi nunca se les da mantenimiento, provocan serios problemas no sólo en México sino en todo el mundo. El mejoramiento de la calidad de los combustibles debe estar acompañado de un riguroso programa de inspección y mantenimiento de los vehículos automotores.

La reducción del azufre en el diesel, además de ser un requerimiento, en el futuro será una necesidad, ya que la tendencia global es a procesar crudos más pesados, lo que pronostica un incremento en la concentración y complejidad de los compuestos azufrados en la carga.

En la búsqueda de modelos que ayuden a la predicción y evaluación de la calidad del diesel y sus emisiones, se han desarrollado correlaciones estadísticas de las propiedades del diesel y las emisiones generadas por su combustión en un motor experimental. Heinrich et al<sup>3</sup> definieron la dependencia de las emisiones con las propiedades más representativas del diesel. En la tabla 4 se presenta el pronóstico de las emisiones al variar la calidad del diesel.

Tabla 4  
Predicción de emisiones con las propiedades del diesel.

La emisión de	AL AUMENTAR EL			
	No. de cetano	Contenido de aromáticos	Contenido de poliaromáticos	Contenido de azufre
NOx	disminuye	aumenta	aumenta	sin efecto
HC	disminuye	aumenta	aumenta	sin efecto
CO	disminuye	aumenta	sin efecto	sin efecto
SOx	sin efecto	sin efecto	sin efecto	aumenta
Partículas	disminuye	aumenta	sin efecto	aumenta

NOx= Oxidos de nitrógeno      HC= Hidrocarburos      CO= Oxidos de carbono      SOx= Oxidos de azufre

De acuerdo con esta relación de propiedades y composición del diesel con sus emisiones contaminantes, una reducción en la concentración de azufre y aromáticos indica una reducción en la emisión de partículas, SOx, CO e hidrocarburos.

## **I.2 Descripción del procesamiento del diesel.**

La destilación primaria del aceite crudo constituye el proceso inicial de la producción de los combustibles comerciales: *gas L.P., gasolina, querosina, turbosina y diesel*. Una descripción breve del fraccionamiento del crudo ayuda a situar el origen del diesel en el gasóleo ligero primario.

En nuestro país, las plantas primarias del sistema de refinerías de PEMEX, realizan el fraccionamiento del crudo en una unidad compuesta de dos columnas de destilación a presión atmosférica. Los productos primarios son: nafta de despunte y nafta ligera, gasolina, turbosina, kerosina, gasóleo ligero primario (GLP o también llamado diesel amargo), gasóleo pesado primario y residuo atmosférico.

El GLP actual ebulle entre los 170-370°C, y varía en su composición y propiedades dependiendo del crudo original. La caracterización de ésta y otras corrientes de hidrocarburos se realiza utilizando los métodos estándar ASTM (American Society for Testing and Materials), basados en diversas técnicas analíticas.

El diesel es el producto del hidrot ratamiento catalítico del gasóleo ligero primario (GLP), o de una mezcla de GLP con corrientes similares, en una planta hidrodeshulfuradora (comúnmente conocida como "HIDROS") al interior de la refinería. El propósito de este proceso es obtener una corriente con un reducido contenido de compuestos de azufre, aromáticos y nitrogenados, un mejor aspecto físico (color, peso específico, viscosidad, temperatura de inflamación e índice de refracción) y una mayor capacidad combustible (expresada como número e índice de cetano).

El hidrot ratamiento catalítico de diesel, turbosina y gasolina, consiste en hacer reaccionar la fracción de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador, en condiciones de operación típicas como las de la tabla 5.



Tabla 5  
Condiciones de reacción de las plantas HIDROS para diversos productos.

Parámetro	Diesel	Turbosina	Gasolina
Temp. °C	340-360	320-330	270-280
P Kg/cm <sup>2</sup>	56	55	55
Rel. H <sub>2</sub> /HC m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	75-85	42-52	50-75
Rel. H <sub>2</sub> /HC pies <sup>3</sup> /BBL	4000-5000	2500-3000	2500-3500
H <sub>2</sub> de reposición m <sup>3</sup> /día	170,000-250,000	120,000-170,000	100,000-200,000
Rel HC/Cat BBL/lb	0.23	0.23	0.23
Catalizador	CoMo y NiMo /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo y NiMo /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo y NiMo /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Las condiciones de reacción varían en función del tipo de fracción, básicamente debido a la composición y distribución de las especies presentes. En la definición de reactividad, veremos que la severidad o incremento en las condiciones de operación varía proporcionalmente a la complejidad de las especies presentes.

En el hidrotreamiento ocurren varios tipos de reacciones simultáneamente:

- Hidrodesulfuración (HDS), es la eliminación del azufre de las moléculas de compuestos que lo contienen.
- Hidrogenación (HYD), es la saturación de compuestos con dobles ligaduras o aromáticos.
- Hidrodeoxigenación (HDO), es la eliminación del oxígeno de las moléculas oxidadas.
- Hidrodesnitrogenación (HDN), es la eliminación del nitrógeno de las estructuras de los compuestos nitrogenados.

Le Page<sup>4</sup> define este tipo de proceso como un proceso de hidrorefinación, ya que las moléculas de la corriente que forma la carga, no sufren una transformación profunda de su naturaleza química sino pequeños cambios en su estructura.

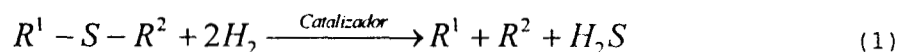
### I.3 Reactividad y Termodinámica de los compuestos modelo de azufre.

Los valores de la tabla 3, indican que el diesel mexicano cumple con las especificaciones de calidad aparentemente sin problema. Se ha determinado en diversos trabajos<sup>5-8</sup>, sin embargo, que el azufre total del producto proviene de compuestos derivados del dibenzotiofeno (DBT) y otros más pesados; los cuales no son

eliminados completamente a las condiciones de operación mencionadas en la tabla 5.

La presencia y concentración de estos compuestos es función de la procedencia del GLP, es decir, del tipo de crudo procesado. El GLP proveniente de crudos pesados contiene una mayor concentración y complejidad de los compuestos resistentes al hidrotreatmento. Se plantea así un reto por mantener o mejorar la calidad del diesel en función del imperativo a procesar crudos más pesados.

La reacción de hidrodeshulfuración 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 heterociclos (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno principalmente) en presencia de un catalizador heterogéneo. La reacción química se puede esquematizar de la siguiente forma:



La eliminación del azufre de estos compuestos está relacionada con el concepto de reactividad. Diversos autores implícitamente han definido la reactividad como la facilidad con la que reaccionan diferentes compuestos de la misma clase, comparativamente entre sí, en condiciones de reacción semejantes. La mayoría de los autores asocian la reactividad a la constante de velocidad de reacción, definiendo para ello una ecuación cinética. La reactividad, básicamente, es función de la estructura química y, en una familia de compuestos derivados, de la complejidad de la misma.

La velocidad de reacción de hidrogenólisis del enlace C-S en diferentes tipos de compuestos azufrados, ha sido evaluada en la literatura<sup>2</sup> llevando a una regla general; con algunas excepciones, la reactividad por orden genérico del enlace C-S presenta el siguiente patrón:

**RSSR>RSH>RSR>T>RT>BT>R-BT>DBT>R-DBT**

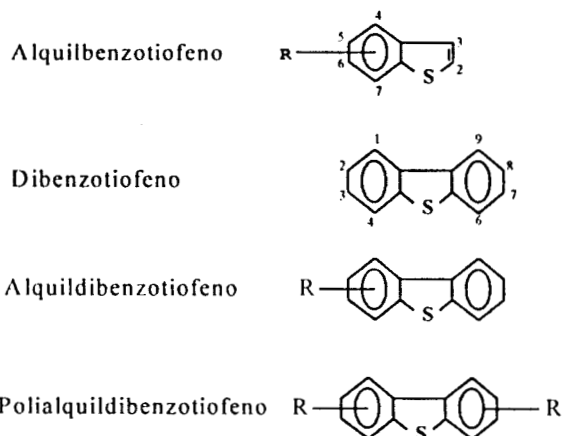
R= alquilo

T= Tiofeno

BT= Benzotiofeno

DBT= Dibenzotiofeno

A medida que las moléculas incrementan su grado de complejidad y peso molecular, es frecuente observarlas en fracciones del petróleo más pesadas. Los compuestos de azufre contenidos en el GLP se pueden dividir en cuatro grupos de acuerdo con su reactividad.



Diversos autores<sup>10</sup> han evaluado la termodinámica de hidrodesulfuración de compuestos organoazufrados, y la definen como una reacción exotérmica e irreversible a las condiciones típicas de operación (340-425°C y 55-170 atm). La entalpía de la reacción de HDS de mercaptanos, sulfuros y heterocícllos en fase gas, muestra que al aumentar la complejidad de la molécula, la reacción se hace más exotérmica e irreversible; (la entalpía de reacción del propanotiol es -13 kcal/mol, mientras que del tiofeno es -68 kcal/mol). La constante de equilibrio de la reacción disminuye cuando aumenta la temperatura, acorde con la exotermicidad de la HDS; y los valores fueron menores a la unidad a temperaturas mucho mayores que las utilizadas en la práctica.

A la fecha, no se han reportado datos termodinámicos para compuestos organoazufrados más pesados que el DBT, la mayoría de los cuales están presentes en cortes del petróleo de elevada temperatura de ebullición. Sin embargo, el resultado para dibenzotiofeno sugiere que la HDS de moléculas más pesadas es favorable termodinámicamente a las condiciones típicas de operación.

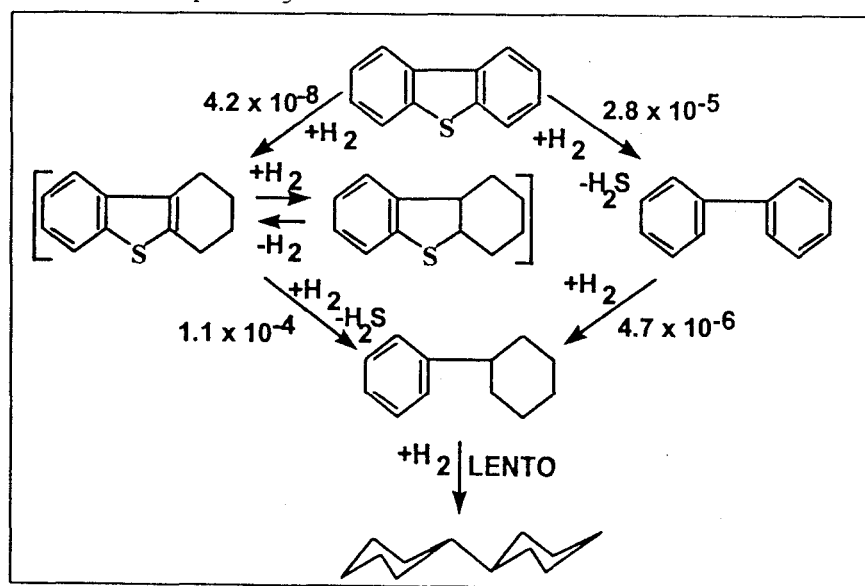
#### I.4 Velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

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

De esa manera, los modelos de reacción más aceptados para las cinéticas de HDS de compuestos azufrados se basan en un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). En este mecanismo, el compuesto azufrado y el hidrógeno se adsorben en sitios adyacentes de la superficie del catalizador generando productos.

Para el DBT, el mecanismo de hidrodesulfuración de la fig. 1 propuesto por Houalla en 1978<sup>11</sup>, ha sido ampliamente aceptado.

Fig. 1. Mecanismo de reacción de dibenzotiofeno con hidrógeno sobre catalizador de Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El valor encima de la flecha es la constantes de velocidad de pseudo-primero orden en metros cúbicos por kg de catalizador por segundo.



Las dos rutas de reacción de este mecanismo son la hidrogenólisis directa (derecha) y la hidrogenación del anillo aromático antes de la hidrogenólisis (izquierda). Broderick y Gates en 1981<sup>12</sup> propusieron una expresión tipo Langmuir-Hinshelwood (ver tabla 6), para las dos rutas de reacción en la HDS de DBT.

Tabla 6  
Ecuaciones de velocidad para la hidrogenólisis e hidrogenación del DBT propuesta por Broderick y Gates en 1981<sup>12</sup>.

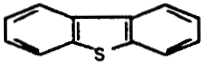
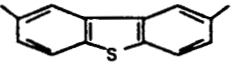
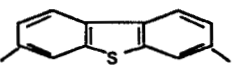
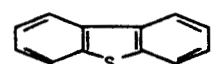
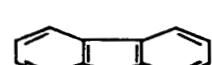
Reacción	Expresión de velocidad
Hidrogenólisis	$r = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2(1 + K_{H_2}C_{H_2})} \quad (2)$
Hidrogenación	$r = \frac{k'K_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{1 + K_{DBT}C_{DBT}} \quad (3)$
Valores de los parámetros a 275 C	
$k$	$7.87 \times 10^5 \exp(-30.1/RT) = 7.67 \times 10^{-7} \text{ mol/g}_{cat.} \text{ s}$
$K_{DBT}$	$0.18 \exp(4.5/RT) = 11 \text{ l/mol}$
$K_{H_2}$	$4 \times 10^3 \exp(-8.4/RT) = 1.8 \text{ l/mol}$
$K_{H_2S}$	$0.7 \exp(-5.3/RT) = 87 \text{ l/mol}$
$k'K_{H_2}$	$4.22 \times 10^{-4} \exp(-27.7/RT) = 2.78 \times 10^{-6} \text{ l/g}_{cat.} \text{ s}$
$K'_{DBT}$	$2 \exp(1.4/RT) = 7.5 \text{ l/mol}$

Condiciones de reacción: Reactor de flujo continuo, 275-325 C, 177 atm, disolvente n-C<sub>17</sub> (0.2-4% mol de DBT), Catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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

Adicionalmente, Houalla<sup>13</sup> evaluó las constantes de velocidad de reacción del DBT y sus derivados, demostrando que los sustituyentes ejercen un efecto reductor en la velocidad de desulfuración (ver tabla 7), principalmente para los derivados sustituidos en las posiciones 4 y/o 6.

Tabla 7  
Reactividad de DBT y sus metil derivados obtenidos por Houalla et al<sup>13</sup>.


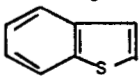
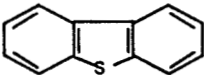
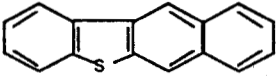
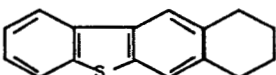
Reactivo	Estructura	k de Pseudo-primer orden (litros/g Cat)
Dibenzotiofeno (DBT)		$7.38 \times 10^{-5}$
2,8-Dimetildibenzotiofeno (2,8-C <sub>2</sub> DBT)		$6.72 \times 10^{-5}$
3,7-Dimetildibenzotiofeno (3,7-C <sub>2</sub> DBT)		$3.53 \times 10^{-5}$
4-Metildibenzotiofeno (4-C <sub>1</sub> DBT)		$6.64 \times 10^{-6}$
4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-C <sub>2</sub> DBT)		$4.92 \times 10^{-6}$

Condiciones de reacción: Reactor de flujo continuo, disolvente n-C<sub>16</sub> (Conc. inicial de reactivo 0.25 % mol), temperatura 300 C, presión 102 atm, Catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La diferencia alcanza un máximo entre el valor de la constante del 4,6 dimetildibenzotiofeno y el del DBT en más de un orden de magnitud.

La velocidad de reacción de hidrogenólisis de compuestos más pesados que el DBT ha sido evaluada por Nag et al en 1979<sup>14</sup>. En la tabla 8 se muestra el valor de dicha constante, mostrando la diferencia de reactividad respecto al DBT.

Tabla 8  
Reactividad de diversos compuestos azufrados obtenidos por Nag et al<sup>14</sup>.

Reactivo	Estructura	k de Pseudo-primer orden (litros/g Cat)
Tiofeno (T)		$1.38 \times 10^{-3}$
Benzotiofeno (BT)		$8.11 \times 10^{-4}$
Dibenzotiofeno (DBT)		$6.11 \times 10^{-5}$
Benzo[b]nafto [2,3-d]tiofeno (BNT)		$1.61 \times 10^{-4}$
7,8,9,10-tetrahidroBNT		$7.78 \times 10^{-5}$

Condiciones de reacción: Reactor por lotes, disolvente  $n\text{-C}_{16}$  (Conc. inicial de reactivo 0.25 %mol), temperatura 300 C, presión 71 atm, catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A excepción del Benzo[b]naftotiofeno, la hidrogenólisis de los compuestos más pesados que el DBT disminuye su constante de velocidad. A las condiciones típicas de reacción industrial, estos compuestos muestran una marcada resistencia para reaccionar. Un patrón de reactividad diferente ha sido mencionado en un trabajo de Kilanowski et al<sup>15</sup>, encontrando que el tiofeno, el benzotiofeno y el dibenzotiofeno, muestran la misma reactividad cuando la presión de reacción es casi igual a la atmosférica. Estos patrones de reactividad HDS diferentes, sugieren una franca dependencia con las condiciones de reacción, principalmente cuando se trata de compuestos modelo.

## I.5 Catalizadores genéricos para reacciones de hidrosulfuración.

La composición de los diferentes catalizadores empleados en los procesos de refinación varía dependiendo del grado de conversión que se requiera de los componentes de la fracción del petróleo. Le Page<sup>4</sup> resumió la diferencia del tipo del catalizador diferenciando los procesos de hidrorefinación e hidroconversión. El primero se basa en un cambio menor de las propiedades de los componentes de la fracción de petróleo tratado. La segunda se basa en un cambio estructural y de la molécula de los hidrocarburos que componen la carga.

Los catalizadores para la hidrosulfuración, no importa de que compañía sean, pertenecen a la misma familia: sulfuros de metales del grupo VIA (Mo, W), promovidos con sulfuros de metales del grupo VIII (Ni, Co principalmente). La naturaleza del soporte está entre los siguientes materiales:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con área superficial grande,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sílica, sílica-alúmina principalmente.

Al probar un catalizador es conveniente considerar los factores que influyen en su actividad: las condiciones de operación, la composición de la carga, la presencia de productos que afectan las propiedades del catalizador, etc. Las observaciones generales de la efectividad de los catalizadores están resumidas en la tabla 9.

Tabla 9

Categoría por orden de actividad de los sulfuros de los metales del grupo VIA y VIII.

Hidrogenación de aromáticos y olefinas	Pares en el óptimo: NiW>NiMo>CoMo>CoW Sulfuros puros: Mo>W>Ni>Co
Hidrosulfuración	Pares en el óptimo: CoMo>NiMo>NiW>CoW Sulfuros puros: Mo>W>Ni>Co
Hidrosnitrogenación	Pares en el óptimo: NiMo=NiW>CoMo>CoW Sulfuros puros: Mo>W>Ni>Co

Le Page comenta acerca de la categoría de los catalizadores:

- No importa el soporte o el par de sulfuros que se usen, tampoco importa qué tipo de reacción sea; la relación de átomos de los metales queda entre 0.25-0.40 en la conversión óptima.
- Dependiendo de la reacción en particular, ciertos pares de sulfuros activos son superiores a otros. En la HDS, por ejemplo,

el par CoMo es la preferida, en cambio el par NiMo es para HDN, y para la HDA el par es NiW.

- La actividad para una composición definida de un par depende tanto de la textura como del tipo de soporte.
- Las propiedades ácido-base de un catalizador están directamente ligadas a la naturaleza de los reactivos.

Estas observaciones presentadas como generalidades, se cumplen en los catalizadores de hidrosulfuración comerciales.



## II.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

En el capítulo anterior se ha mencionado el entorno en el que se desarrollan los modelos de reacción para sistemas ideales. Sin embargo, es necesario establecer un puente entre los modelos obtenidos para compuestos modelo y los correspondientes a mezclas de hidrocarburos. La complejidad de los estudios aumenta en la medida en que se incorporan compuestos diferentes a los azufrados, como los aromáticos o nitrogenados, los cuales ordinariamente se encuentran en corrientes como el gasóleo ligero primario y el aceite cíclico. Estas fracciones de petróleo se relacionan porque mezclas de ellas pueden conformar el diesel, y porque además presentan una elevada concentración de dimetildibenzotiofenos.

Con el objeto de comprender y de intentar predecir el comportamiento de la hidrodeshulfuración de mezclas de hidrocarburos lo más cercana a los cortes existentes del petróleo, es necesario conocer en detalle las propiedades de las cargas. Particularmente, en el hidrotreamiento de diesel, esta determinación es fundamental, en la medida en que las normas de calidad del combustible indican los límites del contenido de compuestos precursores de contaminantes.

En la presente sección, se revisa la información publicada relacionada con dos puntos importantes del hidrotreamiento de diesel: la caracterización de GLP y los modelos cinéticos para la hidrodeshulfuración de diesel.

En el primer punto, se mencionan trabajos de caracterización de gasóleo realizados por diversos autores, y un estudio realizado en el Instituto Mexicano del Petróleo de la composición de un GLP típico mexicano.

En segundo término, se resumen trabajos que han estudiado la cinética de hidrodeshulfuración de DBT y sus derivados en sistemas simples y en cortes de petróleo, destacando las ecuaciones empleadas para determinar la velocidad de reacción, y el efecto de la composición de las cargas en la velocidad.

## II.1. Caracterización de gasóleo ligero primario (GLP).

La operación adecuada de las plantas de hidrot ratamiento de diesel resalta la importancia del conocimiento de la diversidad y naturaleza de los compuestos presentes en su carga. La determinación de la concentración y tipo de los compuestos azufrados, aromáticos, nafténicos y nitrogenados, resulta de mucho interés para cualquier refinería.

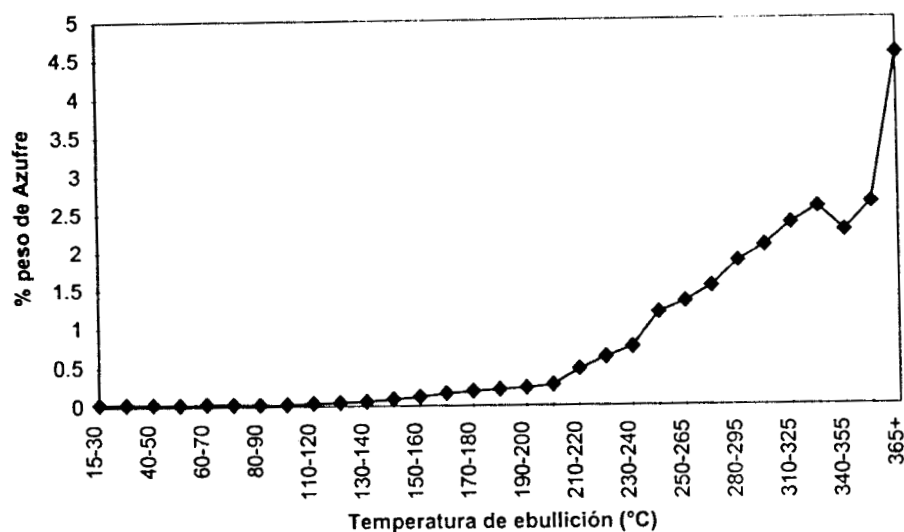
Información general de la composición y de las propiedades físicas y químicas, no solo del GLP sino del crudo y otras fracciones, está apoyada principalmente en los métodos y técnicas de análisis estándar, como las ASTM, y otras emitidas por instituciones de protección al ambiente (EPA, CARB, etc.). En el Anexo 1 de este trabajo se presentan las técnicas estándar utilizadas en la caracterización de un GLP típico.

Cabe mencionar que los métodos estándar caracterizan una gama muy grande de compuestos, pero algunos métodos están restringidos a fracciones del tipo de gasolinas, naftas, gasóleos y aceites ligeros, ya que en fracciones más pesadas se presentan problemas en la manipulación de las mismas, reduciendo la eficacia y la confianza del análisis.

### a. Distribución del azufre y tipo de compuestos en GLP.

La identificación de los compuestos y la elucidación de sus estructuras, se ha desarrollado utilizando diversas técnicas analíticas más específicas que los métodos estándar. Por ejemplo, la concentración de azufre total en un crudo originario de Kuwait, fraccionado en un trabajo de Andari et al<sup>16</sup>, se determinó por quimiluminiscencia. La figura 2 presenta la distribución de esta determinación con la variación de la temperatura de corte.

**Fig. 2** Distribución del azufre total en un crudo originario de Kuwait, fraccionado en cortes de punto de ebullición estrecho.



Se observa que la cantidad de azufre incrementa hacia las fracciones más pesadas del crudo.

La fracción correspondiente a un gasóleo de este crudo, se analizó por cromatografía de gases con un detector de quimiluminiscencia para determinar el tipo de compuestos azufrados. El gasóleo obtenido (con un rango de ebullición de 210-340 C) presentó 90 tipos de compuestos de azufre diferentes, que se agruparon principalmente en dos clases, de acuerdo con su estructura química: los derivados de benzotiofeno (alquilBT) y los derivados de dibenzotiofeno (alquilDBT). Las figuras 3 y 4, muestran la distribución de estos compuestos con la temperatura de ebullición (en grados absolutos).

Fig. 3 Distribución de los compuestos alquilbenzotiofenos contenidos en un gasóleo.

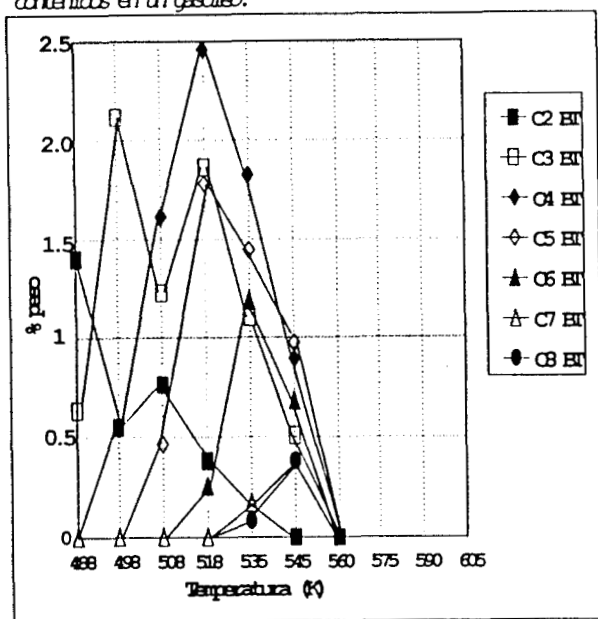
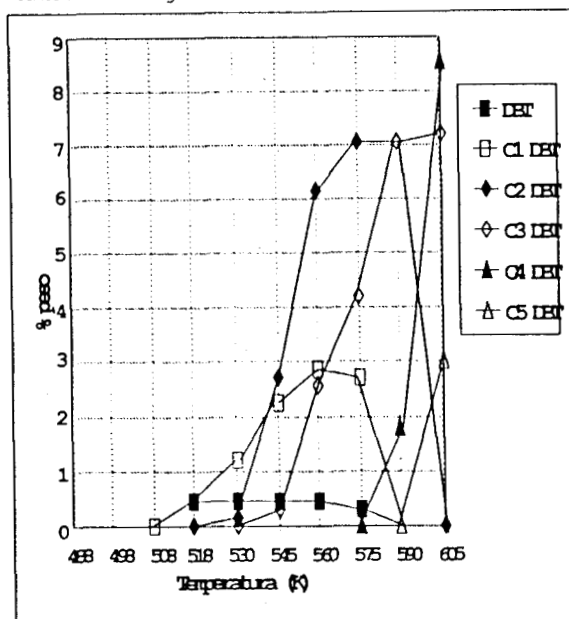


Fig. 4 Distribución de los compuestos alquildibenzotiofenos contenidos en un gasóleo.

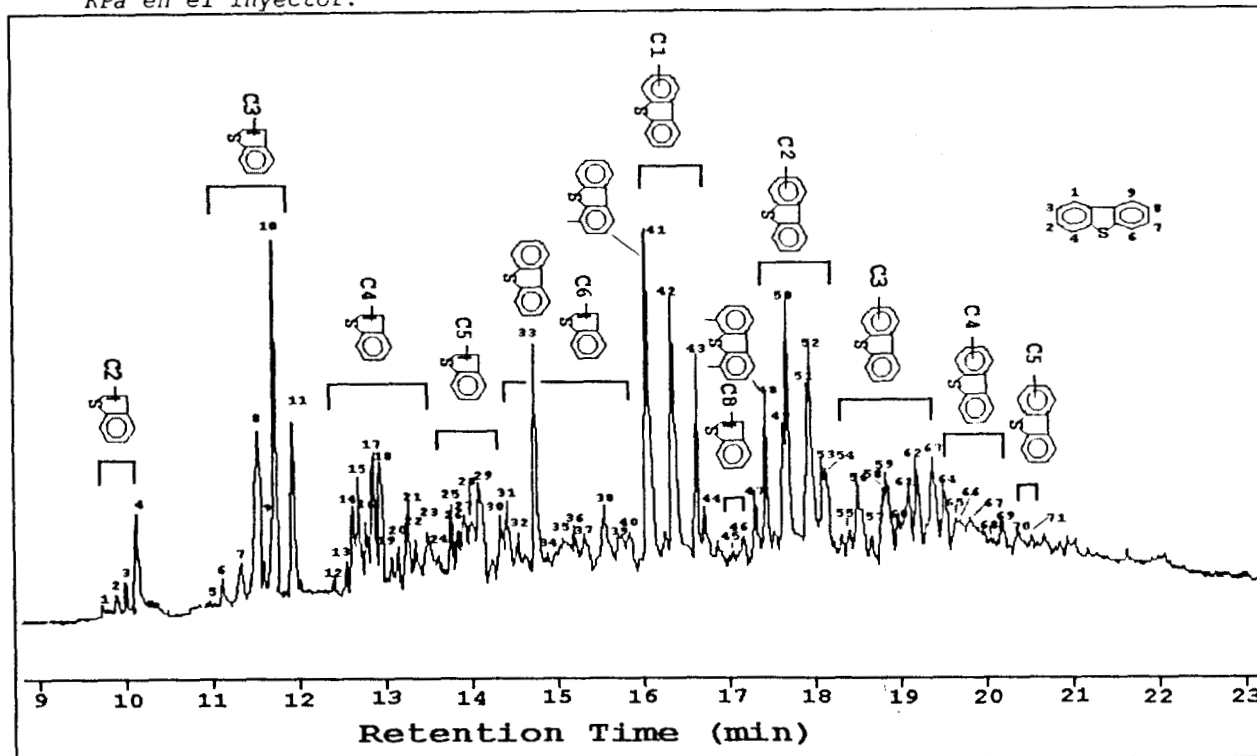


Las gráficas anteriores remarcan dos aspectos interesantes de la distribución de los compuestos de azufre en un gasóleo típico: 1) Hay un incremento del peso molecular y complejidad de los compuestos de azufre con el punto de ebullición; esto define que la mayor parte de los alquilBT se concentran en la fracción de 500-540K, mientras que la mayor parte de los alquilDBT (principalmente los MDBT y DMDBT) se concentran en la fracción de 555-605K. 2) La cantidad de los derivados del DBT es mayor que la de los derivados del BT, de acuerdo con las escalas de % peso del azufre total en las gráficas.

En una serie de trabajos de Kabe<sup>17,18</sup>, se realizó la separación e identificación de los compuestos de azufre presentes en un gasóleo ligero con rango de ebullición de 245-374C, originario de un crudo árabe. Después de observar la distribución de los compuestos de azufre en el cromatograma de emisión atómica reproducido en la figura 5, se definieron familias de acuerdo a su estructura química.

Fig. 5. Cromatograma de emisión atómica de un gasóleo. El análisis se realizó en un equipo HP-5921B con una columna HP Ultra 1 de 25 m de largo.

Condiciones de análisis: Temp. de inyector 350°C, temperatura inicial en la columna 50°C,  $\Delta T$  de la columna 8°C, Temp. final 300°C. Gas de arrastre He 80 KPa en el inyector.



Kabe definió que esta fracción contenía 42 diferentes alquilBT y 29 diferentes alquilDBT (71 diferentes compuestos de azufre).

Por otro lado, en la caracterización de un gasóleo típico mexicano realizado en el IMP<sup>19</sup>, se utilizaron diversas técnicas estándar, además de desarrollar y modificar otras más. Una aportación de mucho interés para las refinerías de México es haber ligado la composición del GLP con las propiedades combustibles y lubricantes del diesel. La conclusión de esta caracterización define 3 aspectos relevantes de la naturaleza de un gasóleo de origen mexicano:

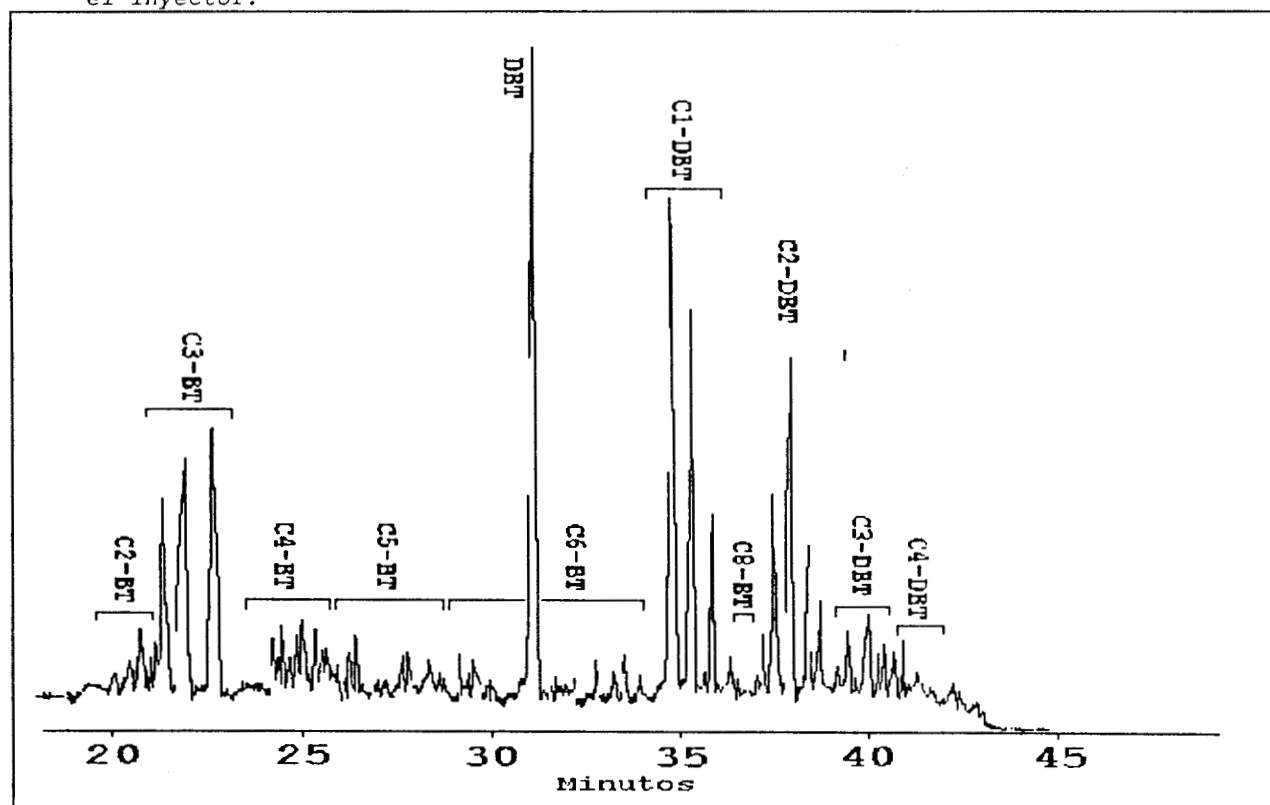
- a) Las propiedades físicas de las fracciones dependen de su temperatura de ebullición. Para fracciones pesadas los valores de sus propiedades incrementan (p.e., Viscosidad, Índice de refracción, Temp. de inflamación, escurrimiento y anilina), o disminuyen como en el caso de la Gravedad API.
- b) Las características químicas como el contenido de azufre total, nitrógeno y aromáticos, así como el número e índice de cetano

aumentan al incrementar la temperatura de ebullición de la fracción.

c) La distribución de los compuestos aromáticos por tipo, determinados por cromatografía de líquidos (HPLC), no es homogénea, mientras que para el total de estos compuestos sí. Para compuestos monoaromáticos la concentración disminuye con la temperatura. Para los diaromáticos la concentración presenta un máximo en el intervalo de 260-280 C. Triaromáticos y polares aparecen en fracciones muy pesadas ( $T > 280$  C).

La identificación de los compuestos de azufre se realizó por cromatografía de gases con detector fotométrico de flama, la figura 6 presenta el resultado cromatográfico del GLP mexicano. Este resultado concuerda con el obtenido por Kabe<sup>17,18</sup>.

Fig. 6. Cromatograma fotométrico de flama de un gasóleo mexicano. El análisis se realizó en un equipo Varian 3600 con una columna HP Ultra 1 de 50 m de longitud. Condiciones de análisis: Temp. de inyector 350°C, temperatura inicial en la columna 50°C, Temp. final 280°C. Gas de arrastre He 35 psi en el inyector.



Las familias de los compuestos azufrados están señaladas en la misma figura 6. Hay una leve variación tanto de la intensidad

de las señales como del tiempo de retención para cada compuesto en ambos cromatogramas. Aún así, es posible la adecuada agrupación.

En base a la caracterización de las fracciones de petróleo, se ha llegado a un acuerdo sobre la composición y distribución de los compuestos azufrados, en especial con los derivados del dibenzotiofeno.

En la caracterización del gasóleo se ha avanzado mucho en los últimos años. Sin embargo, en el desarrollo de esta tesis hemos logrado fraccionar al gasóleo mexicano en cortes que contienen selectivamente a las familias de azufre. Con esto se reduce el efecto competitivo o de inhibición de otros compuestos presentes en la carga original. La disminución de estos efectos permite determinar reactividad de la familia de los compuestos de azufre más resistente al hidrotreamiento, los dimetildibenzotiofenos, en un ambiente que no es comparable con el de los compuestos modelo.

## II.2. Modelos cinéticos para la hidrodeshulfuración de los derivados del dibenzotiofeno. Simplificaciones para mezclas de hidrocarburos.

De acuerdo con una clasificación de Weller<sup>20</sup>, la cinética de la reacción de HDS 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.

En el estudio del comportamiento de moléculas modelo, el DBT ha sido utilizado por diversos autores<sup>10,11</sup>, ya que es parte importante de las corrientes derivadas del petróleo y se muestra como uno de los menos reactivos respecto a otros compuestos azufrados. Algunos trabajos<sup>13-15,21</sup> detallan el efecto que tienen las variables del proceso, el mecanismo de reacción y la presencia de sustancias que inhiben o compiten con el DBT por los sitios activos del catalizador, proponiendo ecuaciones matemáticas, para evaluar los parámetros cinéticos de la hidrodeshulfuración.

En la presente sección denotaremos las expresiones obtenidas para definir la cinética de HDS de compuestos modelo a partir de los trabajos más recientes, así como las simplificaciones y los criterios utilizados para cargas más complejas en la definición de un modelo matemático.

### a). Modelos cinéticos para compuestos azufrados modelo.

Expresiones derivadas de mecanismos tipo L-H, para la hidrodeshulfuración de DBT y algunos derivados, fueron analizadas por Vrinat en 1983<sup>21</sup> y sintetizadas en la tabla 10.



Tabla 10  
Ecuaciones cinéticas para HDS de DBT (D=DBT)

Referencia	Disolvente Temp. reacción K Presión atm	Catalizador	Ea (Kcal/mol)	Ecuación de velocidad de hidrodesulfuración
Galiasso 1970 <sup>22</sup> Ec. 4	Cetano 583-648 10-80	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	$r = k \frac{K_D P_D}{(1 + K_D P_D + K_S P_S + \sum K_i P_i)} P_H$
Broderick 1981 <sup>12</sup> Ec. 5	nC <sub>16</sub> 548-598 34-160	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	$r = k \frac{K_D P_D}{(1 + K_D P_D + K_S P_S)^2} \cdot \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$
Singhal 1981 <sup>23</sup> Ec. 6	Tetralina 558-623 7-26	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	$r = k \frac{K_D P_D}{(1 + K_D P_D + K_R P_R)} \cdot \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$
Vrinat 1982 <sup>24</sup> Ec. 7	- 473-513 1-50	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	$r = k \frac{K_D P_D}{(1 + K_D P_D + K_S P_S)} \cdot \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$

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

Todas las ecuaciones concuerdan con un término cinético (k) y término de desplazamiento de la reacción (P<sub>D</sub> y P<sub>H</sub>); 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.

La ecuación de Galiasso<sup>22</sup> (4) considera la etapa limitante de la velocidad a la adsorción y reacción de la especie azufrada y a la forma de adsorción del H<sub>2</sub> como una constante. También considera la inhibición provocada por algunas especies por un término de sumatoria en el denominador.

Las expresiones de Broderick<sup>12</sup> (5), Singhal<sup>22</sup> (6) y Vrinat<sup>23</sup> (7) son muy semejantes. Todas consideran una firme dependencia de la reacción con la adsorción del H<sub>2</sub>. También se toma en cuenta la dependencia de la velocidad de hidrogenólisis con el efecto inhibidor del H<sub>2</sub>S o de otro tipo de compuesto.

Vrinat<sup>21</sup> menciona que el cuadrado del término de adsorción del DBT e H<sub>2</sub>, de la ecuación 5 de Broderick no se justifica, pues no hay un mecanismo convincente relacionado a la naturaleza del sitio catalítico.

Un ejemplo del manejo de las variables en un modelo tipo L-H, lo realizó Kabe<sup>17,18</sup> en la hidrodesulfuración del DBT y sus derivados disueltos en decalina. Este autor evaluó su reactividad utilizando un modelo cinético como el empleado por Vrinat (ec. 7), pero por consideraciones experimentales, tales como una presión constante del hidrógeno, y un barrido frecuente del H<sub>2</sub>S del medio reaccionante, simplificó el modelo a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{r_{HDS}} = \frac{1}{k'_{HDS}K_{DBT}P_{DBT}} + \frac{1}{k_{HDS}} \quad (8)$$

Los resultados de Kabe destacan aspectos relativos a la adsorción y al efecto de los sustituyentes metilo en la molécula del DBT. Estos efectos se explican a partir de un mecanismo donde la orientación de la molécula cambia por impedimento estérico o por modificación de la aromaticidad de la molécula.

Según Kabe, el incremento en la aromaticidad promueve la adsorción del reactivo sobre el catalizador favoreciendo la ruta de la hidrogenación, lo que significa que la hidrogenación de un anillo aromático precede a la hidrogenólisis en los derivados del DBT con sustituyentes en 4 y/o 6. Una vez hidrogenado el anillo aromático su movilidad incrementa, propiciando que la molécula se acomode sobre el sitio activo del catalizador, disminuyendo la barrera energética de la ruptura del enlace C-S.

Con respecto al empleo de estas expresiones para evaluar reactividad de compuestos azufrados en mezclas de hidrocarburos, Vrinat<sup>21</sup> destaca que la misma naturaleza diferente de los componentes implica diferentes reactividades; pero un razonamiento más contundente es el hecho de que en condiciones de operación industrial, la reacción se lleva a cabo en una mezcla de dos fases líquido-gas, lo que puede presentar efectos difusionales que predominen y enmascaren la cinética intrínseca de la reacción. Debido a esto, las mediciones experimentales con mezclas de hidrocarburos, son procesadas por ley de potencias obteniendo parámetros de corrección a modelos puramente empíricos, pero que resultan muy adecuados para estas mezclas.

b). Ecuaciones utilizadas para mezclas de hidrocarburos.

Le Page<sup>4</sup> derivó una expresión para la HDS de cargas (ec. 9) con características semejantes a las del gasóleo primario, de acuerdo con la composición y distribución de los compuestos de azufre. Esta expresión es netamente empírica y está limitada solo a cargas de este tipo.

$$r_{HDS} = k[a(1-x)]^\alpha f(P_H) e^{-E/RT} \quad (9)$$

donde  $x$  es la conversión,  $a$  se refiere a la concentración total de azufre en la carga y  $\alpha$  varía de 1 a 2 de acuerdo a la carga. Estas expresiones son muy útiles en ingeniería de procesos, ya que predicen el efecto que tiene los cambios en las variables de operación en la eficiencia de la reacción.

Shih et al derivaron una ecuación (ec. 10) con base en la correlación de resultados de HDS de cargas del tipo de gasóleo y aceite cíclico, con propiedades tales como la concentración inicial de azufre y nitrógeno total. Esta ecuación describe la temperatura requerida para llevar el nivel de azufre a menos del 0.05% peso, independientemente del origen de la carga.

$$T = T_o + (31.39F) \exp S_{600F} + (25.05F) \ln C_N \quad (10)$$

donde  $T_o$  es una constante (454 F),  $S_{600F}$  es el azufre en la carga,  $C_N$  es el nitrógeno total en ppm (F son grados F). Esta correlación es simple y útil para diseñar un plan estratégico de la operación de una planta, solo es menester conocer la concentración del azufre y del nitrógeno en la carga. Este trabajo deja el planteamiento de que los derivados del DBT son los menos reactivos, pues presenta el avance de la reacción por análisis cromatográfico, y muestra que en niveles de 0.05 % peso de azufre en una corriente hidrotratada, el azufre aportado es casi 100% derivado de dimetildibenzotiofenos. Propiamente este trabajo está orientado a obtener la temperatura a la cual se obtiene diesel que cumpla la especificación del azufre.

Una ecuación derivada de la integración del balance de materia para un reactor de flujo continuo (ec. 11), fue propuesta por Richardson<sup>2</sup>. Esta ecuación determina la constante de desaparición del azufre total en la hidrodeshulfuración de diferentes tipos de cargas.

$$k = LHSV \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{S^{n-1}} - \frac{1}{S_o^{n-1}} \right] \quad (11)$$

donde el LHSV es el espacio velocidad ( $m^3/m^3/h$ ),  $n$  es el orden predeterminado, que para el caso de gasóleo es de 1.3 a 1.7,  $S_o$  es el azufre en la carga y  $S$  es el azufre en el producto.

Es cierto que para componentes puros en sistemas aislados, la cinética de reacción puede describirse por ecuaciones de tipo L-H, a partir de las cuales se pueden encontrar las condiciones de operación adecuadas, para simplificarlas a ecuaciones de pseudo primer orden. Richardson menciona que para fracciones con componentes resistentes al hidrotreamiento, cada uno de ellos se puede seguir por una ecuación de pseudo primer orden; pero al agruparlos se obtiene una expresión de orden superior a 1. Este orden de reacción se puede evaluar por el empleo de una ecuación de velocidad en función de un orden  $n$  (ec 12).

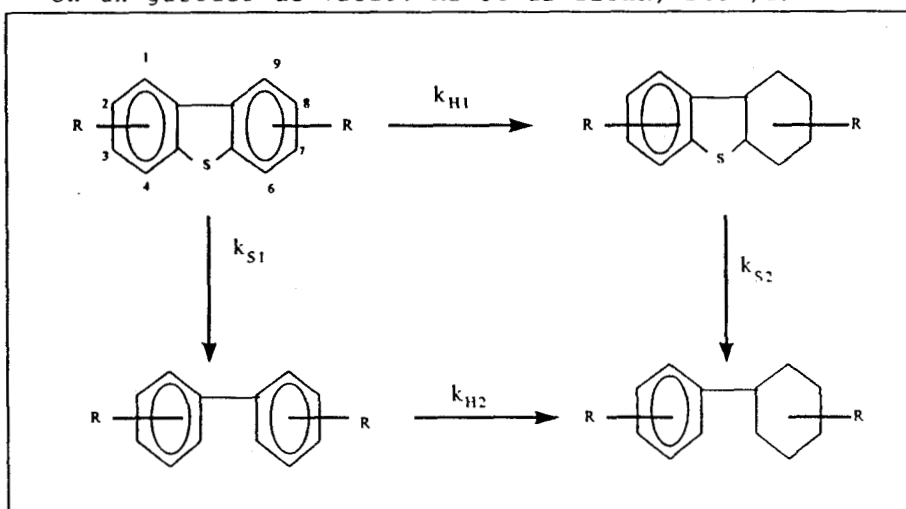
$$r_{HDS} = \sum_{i=1}^{i=m} k_i S_i = k S_o (1-Q)^n \quad (12)$$

donde  $k_i$  es la constante de velocidad intrínseca,  $S_o$  es el azufre de la carga,  $Q$  es el factor de conversión y  $n$  es el orden de reacción el cual, para una misma carga, es influenciado por el tipo y las propiedades de catalizador.

En acuerdo con Richardson; Ma et al<sup>25</sup> emplearon una ecuación de pseudo-primer orden para evaluar la reactividad intrínseca de cada componente en un gasóleo de vacío (GV). Por otro lado, en este trabajo se hace hincapié en la marcada resistencia de los dimetilderivados del DBT para reaccionar en el hidrotreamiento, aún en condiciones de reacción muy severas.

Particularmente en el caso de los DMDBT, Ma propone el mecanismo de reacción de la figura 7.

Fig.7 Mecanismo de reacción de los DMDBT presentes en un gasóleo de vacío. Ma et al IEChR, 2487,1996.



Donde R es un metilo en cualquier posición. Las constantes  $k_{H1}$  y  $k_{H2}$  son para la hidrogenación en el anillo aromático vecino al átomo de azufre. Las constantes  $k_{S1}$  y  $k_{S2}$  son de la hidrogenólisis de las especies azufradas o de sus derivados parcialmente hidrogenados. Como se mencionó antes, cada paso de la reacción se plantea que sigue una cinética de pseudo-primer orden, pues los parámetros de dependencia del hidrógeno y la influencia de los demás compuestos están implícitos en cada una de las constantes de reacción. La constante global de reacción de cada componente en el proceso origina una expresión de pseudo primer orden:

$$r_i = -(k_{S1,i} + k_{H1,i} + k_{H2,i}) C_i = -k_{desap,i} C_i \quad (13)$$

El avance de la reacción se determinó como pérdida del azufre en las moléculas de reactivo. La disminución en la concentración de los compuestos azufrados se pensó que seguía una cinética de pseudo primer orden (ec. 14).

$$\ln(C_{o,i}/C_{t,i}) = k_{des,i} t \quad (14)$$

Donde  $C_{o,i}$  y  $C_{t,i}$  son la concentración en ppm de los compuestos de azufre inicial y en el tiempo  $t$  (min), respectivamente.  $k_{des,i}$  es su constante de desaparición de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

La tabla 11 presenta los valores de las constantes de reacción de los compuestos más importantes del GV, así como su concentración inicial y la relación de reactividad respecto al DBT.

Tabla 11  
Reactividad HDS de los compuestos más representativos del GV

Compuesto	Conc. S (ppm)	k (min <sup>-1</sup> )	k/k <sub>DBT</sub>
C <sub>3</sub> BT	23	0.1204	4.07
DBT	53	0.0296	1.00
4MDBT	65	0.0051	0.17
2, 3DMDBT	69	0.0246	0.83
4, 6DMDBT	69	0.0025	0.09
1, 4 y/o 1, 6DMDBT	67	0.0047	0.16
C <sub>2</sub> PT	79	0.0174	0.59
BNT	50	0.0151	0.51
C <sub>1</sub> BNT	94	0.0259	0.88

De los anteriores trabajos, resulta razonable el empleo de ecuaciones cinéticas en forma de leyes de potencias. Esencialmente los argumentos a favor se resumen en las siguientes dos razones experimentales:

† Los compuestos de azufre resistentes al hidrotreamiento no sufren interferencia de los compuestos azufrados parcialmente hidrogenados. Estos últimos presentan una reactividad un orden de magnitud mayor que los primeros.

† La mayoría de los alquilBT reaccionaron en los primeros 10 minutos. La interferencia de estos compuestos en el cálculo de los valores de  $k_{des}$  de los alquilDBT, alquilPT y alquilBNT es despreciable a partir de este tiempo, por esta razón se utilizó el tiempo 10 como inicio de la reacción para los demás compuestos.

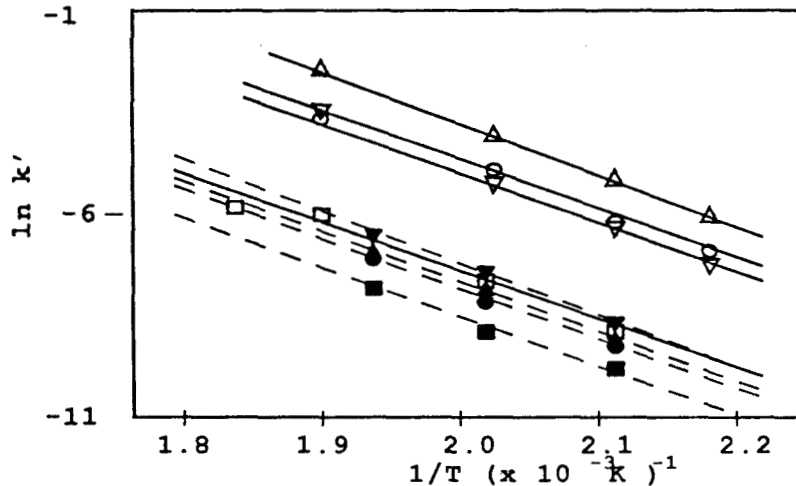
c). Efecto de los componentes del GLP, reacciones competitivas.

El efecto de la composición en el hidrotreamiento de diesel, puede ser relevante, contrario a lo que se asume en muchos trabajos. Ishihara et al<sup>26</sup> evaluaron el efecto del disolvente en la HDS de BT y DBT en condiciones de hidrodesulfuración profunda. Constantes de adsorción al equilibrio y calores de adsorción fueron estimados de datos cinéticos, utilizando una ecuación cinética tipo L-H.

Estos autores estimaron el calor de adsorción de BT y DBT en varios disolventes, y a su vez el calor de adsorción de éstos sobre un catalizador comercial de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La fig. 8 muestra la  $k_{\text{HDS}}$ ' experimental de los dos compuestos azufrados a varias temperaturas para diferentes disolventes.

Fig. 8. Gráfica de Arrhenius de  $k_{\text{HDS}}$ '. Disolventes para BT:  $\Delta$ tolueno,  $\circ$  decalina,  $\nabla$  n-pentadecano,  $\square$  1-metilnaftaleno. Disolventes para DBT:  $\nabla$  n-heptano,  $\blacktriangle$  xileno;  $\bullet$  decalina y  $\blacksquare$  tetralina.



Las líneas muestran la dependencia de la velocidad con el medio de reacción, lo que se traduce en una disminución de la conversión de BT y DBT dependiendo del tipo de disolvente. Este orden se puede definir en el siguiente orden:

Para BT: Tolueno > Decalina > n-Pentadecano > 1-Metilnaftaleno

Para DBT n-Heptano > Xileno > Decalina > Tetralina

Ishihara determinó que el valor del calor de adsorción incrementa con la aromaticidad del disolvente y su tamaño molecular. El efecto que se observa es de dos formas: 1) el disolvente disminuye el calor de adsorción de la molécula de reactivo y 2) la misma naturaleza del disolvente origina una franca competencia con el compuesto azufrado por los sitios activos del catalizador, lo que ocasiona que, algunas veces, la adsorción del disolvente afecte el mecanismo y disminuya la velocidad de reacción del reactivo azufrado.

Hay ciertos parámetros claves en la hidrosulfuración profunda de diesel que afectan a la velocidad y al rendimiento de la reacción. Así lo menciona van Looij et al en un trabajo de

1998<sup>8</sup>. En éste se menciona que la presencia de compuestos de nitrógeno (0-30 ppm) y aromáticos policíclicos (>10000 ppm) afectan marcadamente la velocidad de reacción.

Van Looij menciona que diversos autores han empleado cargas modelo para evaluar el efecto del  $H_2$ ,  $H_2S$  y  $NH_3$  en la HDS, pero este efecto se desvía considerablemente en cargas reales y para procesos industriales. Estos autores encontraron diferencias significativas de la actividad de  $CoMo/Al_2O_3$  y  $NiMoP/Al_2O_3$  en la HDS profunda de gasóleos con contenidos altos de alquilDBT. Ellos observaron que el NiMo es más activo para eliminar estos compuestos que el CoMo para esta carga, pues la inhibición de los compuestos aromáticos y nitrogenados disminuye al reaccionar con NiMo originando un aumento en la velocidad de reacción de compuestos como los DMDBT.

De la experimentación con compuestos aromáticos, observaron que a partir de un gasóleo hidrotratado ( $S=500$  ppm), la presencia o ausencia de compuestos como naftaleno, antraceno y pireno, no afectan la velocidad de hidrodeshulfuración para un catalizador determinado.

La escasez de información detallada concerniente a la estructura de los compuestos nitrogenados, los cuales se encuentran en concentraciones muy bajas en cortes como el gasóleo, hacen difícil la evaluación de la reactividad utilizando un modelo de tipo L-H. Este modelo requiere de establecer el equilibrio de adsorción-desorción de los compuestos de nitrógeno, más rápido que la velocidad de la reacción de HDS. Sin embargo, parte de los compuestos organonitrogenados presentes en el gasóleo, se adsorben casi irreversiblemente sobre la superficie de catalizador.

En resumen, las consideraciones que se utilizan en la evaluación de la velocidad de HDS de cargas como el diesel son diversas e importantes. Estas consideraciones a menudo han sido evaluadas para compuestos modelo, pero en condiciones de reacción distintas a las de la práctica industrial. Esto puede repercutir en la formulación del modelo cinético y en la determinación de la



reactividad de componentes individuales o agrupados, pertenecientes a mezclas más complejas como el gasóleo.

Basándose en las dos rutas posibles que tiene la HDS de los compuestos menos reactivos (dimetildibenzotiofenos), el efecto de componentes de nitrógeno y aromáticos en la reactividad de los de azufre puede ser determinante, aunque no siempre negativa. Si las condiciones de reacción lo permiten, sobre todo en concentraciones bajas de azufre, la hidrogenólisis puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de compuestos aromáticos.

### III.- DEFINICION DEL PROBLEMA.

#### OBJETIVOS

El futuro de la producción de diesel requerirá la conversión de los compuestos más resistentes al hidrot ratamiento, que hemos identificado como los derivados del DBT, sobre todo con sustituyentes en las posiciones 4 y/o 6. La hidrodeshulfuración profunda es una respuesta viable a esta problemática, pero la base en nuestro país no está bien definida.

Las variables del proceso y la composición de la carga influyen en la medición de la reactividad de los compuestos azufrados. Las ecuaciones de velocidad propuestas para seguir su reactividad se pueden simplificar por un manejo adecuado de estas variables.

La falta de información concreta sobre la naturaleza reactiva de estos compuestos, en condiciones similares a las de su procesamiento industrial, no ha permitido establecer un enlace con las ecuaciones cinéticas obtenidos para compuestos modelo. Con este precedente, se fijó como objetivo general de este trabajo la determinación de la reactividad de la familia de los compuestos azufrados menos reactivos en un ambiente similar al del diesel mexicano, empleando una ecuación polinomial de orden "n", en la cual se agrupara la concentración de estos compuestos en un solo término.

Para cumplir con este planteamiento, es necesario definir objetivos inmediatos de acuerdo al requerimiento de información de caracterización de la carga y del método analítico para el seguimiento de la reacción.

Los puntos principales de nuestro trabajo son los siguientes:

- 1) Caracterización de un gasóleo mexicano utilizando técnicas analíticas estándar ASTM. Distribución de las familias de compuestos de azufre, de nitrógeno y aromáticos en la carga original.

- 2) Separación y aislamiento de las familias de compuestos azufrados por destilación fraccionada del gasóleo completo. Identificación del corte de los DMDBT.
- 3) Hidrotratamiento del corte de los DMDBT (compuestos de azufre menos reactivos) a las condiciones de reacción de tipo industrial. Evaluar el régimen para descartar problemas de difusión intrapartícula.
- 4) En régimen cinético, correlacionar los datos experimentales de la reacción, utilizando una ecuación de pseudo orden "n". Obtener la constante de velocidad, el factor de frecuencia y la energía de activación para el grupo de DMDBT.
- 5) Determinación de la necesidad de modificar la ecuación de velocidad, si el ajuste de los datos no fuese adecuado con la ecuación propuesta. Planteamiento de un modelo cinético alternativo.

#### IV.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

Se ha destacado la importancia del conocimiento de las propiedades de las fracciones del petróleo y su efecto en la calidad de los combustibles. De acuerdo con los objetivos inmediatos previamente señalados, la experimentación se puede dividir en cuatro puntos principales: La caracterización y el fraccionamiento del gasóleo completo, la hidrosulfuración de la fracción de los DMDBT del gasóleo y la evaluación de los parámetros cinéticos para esta reacción.

##### a). Caracterización de la carga.

La materia prima de este trabajo fue un gasóleo originario de una destilación primaria de una mezcla de crudo Maya y crudo Istmo, obtenido de la refinería de Salina Cruz, Oaxaca. Este gasóleo fue tomado directamente de la línea de alimentación de la unidad 700 (Hidrotratadora de diesel) de la planta Hidros I de la misma refinería.

Las propiedades físicas y químicas del gasóleo se determinaron por métodos de análisis ASTM enlistados en el anexo 1. La mayoría de las pruebas de caracterización fueron realizadas en el Laboratorio Central del Instituto Mexicano del Petróleo, mientras que la identificación y distribución de los componentes del gasóleo se realizó utilizando técnicas más específicas de cromatografía de gases y de líquidos desarrolladas durante este trabajo.

El análisis cromatográfico del gasóleo completo fue realizado con un detector selectivo a compuestos organoazufrados. La tabla 12 presenta las condiciones de este método de análisis.

**Tabla 12**  
Condiciones de análisis GC de un gasóleo ligero primario.

<b>Equipo</b>	Varian 3600		
<b>Columna</b>	HP Ultra 1, 75 m longitud total, diám. ext. 0.32 mm, espesor de la película 0.52 $\mu$ m.		
<b>Gas arrastre</b>	Helio		
<b>Presión inyec.</b>	30 lb/pulg <sup>2</sup>		
<b>Split</b>	30 ml/min		
<b>Detector</b>	Fotométrico de flama (FPD)		
<b>Programa</b>	$T_{in}= 70$ C		$t_{in}= 2$ min
	$\Delta T_1= 10$ C	$T_1= 120$ C	$t_1= 0.5$ min
	$\Delta T_2= 4$ C	$T_2= 200$ C	$t_2= 0.5$ min
	$\Delta T_3= 2$ C	$T_3= 280$ C	$t_3= 10$ min
<b>Vol. muestra</b>	0.5 $\mu$ l		

El programa de temperaturas es similar al utilizado en el trabajo de Ma et al<sup>25</sup>, excepto por el detector, pues Ma utilizó un detector de emisión atómica.

b). Fraccionamiento del gasóleo ligero primario.

La destilación fraccionada del gasóleo se realizó siguiendo el método ASTM D-2892, utilizando una columna comercial OLDER SHAW de 40 litros de capacidad, en el área de Plantas Piloto del Instituto Mexicano del Petróleo. Las características de la columna y del fraccionamiento del gasóleo se resumen en la tabla 13.

**Tabla 13**  
Características de la columna y condiciones de la destilación fraccionada de gasóleo.

<b>Columna</b>	Older Shaw	
<b>Volumen</b>	40 litros	
<b>Diámetro interior</b>	8 cm	
<b>Platos teóricos</b>	14-18	
<b>Empaque</b>	Malla metálica Multiknet	
<b>Presión</b>	2 mm de Hg	
<b>Reflujo</b>	2/1 en la rectificación	
<b>Velocidad de destilado</b>	9 ml/min	
<b>Control</b>	manual	
<b>Fraccionamiento</b>		
<b>Corte</b>	<b>Temperatura C a 760 mm Hg</b>	<b>Fracción % vol.</b>
1	TIE-302	0-55
2	303-322	56-66
3	323-335	67-76
4	336-347	77-85
Residuo	348-TFE	86-100

La temperatura para cada fracción en la tabla anterior fue establecida por el análisis cromatográfico de una serie de minicortes de punto de ebullición estrecho (1% vol cada corte), en la cual determinamos la separación de las familias de compuestos azufrados.

La presencia de los DMDBT en el corte 4 del gasóleo, fue confirmada por el espectro de masas de una fracción de los compuestos azufrados, la cual fue aislada del resto de los componentes del mismo corte por un método previamente utilizado para otra familia de compuestos azufrados<sup>27</sup>, a su vez fundamentado en un trabajo de Kabe de 1992<sup>5</sup>.

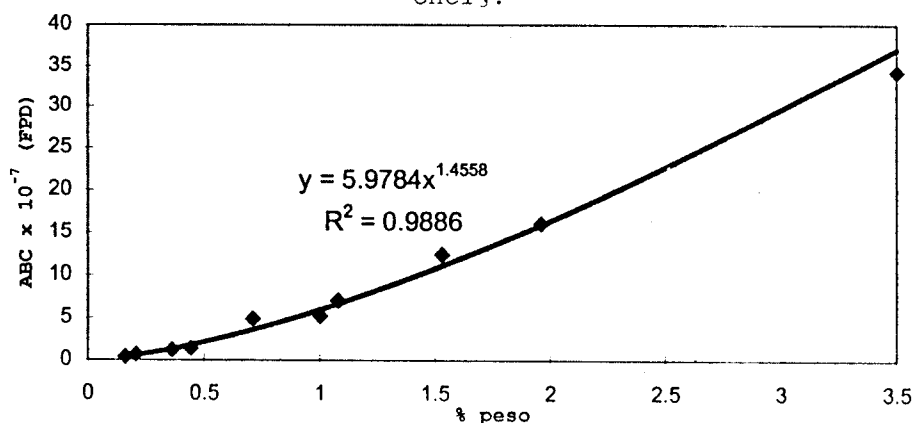
Determinación de la concentración agrupada de DMDBT. La concentración de los DMDBT está referida a una curva de calibración con un estándar del 4,6DMDBT, sintetizado por métodos señalados en la literatura<sup>28</sup>, y proporcionado por el Dr. Michel Vrinat del Institut de Recherches sur la Catalyse (Francia). La curva estándar fue realizada mediante la preparación de concentraciones conocidas del compuesto en un disolvente, cubriendo un amplio rango de concentración. Los datos de área bajo la curva para las muestras problema se ajustaron con los datos del estándar, utilizando regresión lineal en un paquete computacional comercial.

La tabla 14 muestra las diferentes concentraciones y la respuesta en el FPD. La gráfica de la figura 9 presenta mejor este comportamiento.

Tabla 14  
Curva standard de 4,6DMDBT en CHCl<sub>3</sub>.

Concentración		Respuesta FPD
% peso	Molar	ABC
3.50	0.1431	341870112
1.96	0.0801	160903289
1.53	0.0625	124071892
1.008	0.0441	70315960
1.00	0.0409	52579788
0.71	0.0290	48903132
0.44	0.0179	14070115
0.36	0.0147	12052741
0.20	0.0081	6650380
0.15	0.00613	4171772

Fig. 9. Curva de calibración FPD de DMDBT en  $\text{CHCl}_3$ .



La ecuación de la curva se presenta también en la figura, así como la correlación de los puntos sobre esta ecuación. Aunque algo bajo, es aceptable este ajuste.

Al respecto de considerar si es correcta esta determinación de concentración de DMDBT por este método, en la literatura<sup>29</sup> se menciona que la respuesta quimiluminiscente del detector FPD es proporcional a la concentración del azufre elevado a una potencia "n", y sólo varía cuando la relación de los gases que forman la flama del detector se modifica. Considerando que los DMDBT son isómeros, lo cual no cambia la relación de azufre en la molécula, y que las condiciones de flujo de los gases se mantuvo constante en todos los análisis, la determinación de la concentración de las muestras problema sobre la base del estándar puede considerarse confiable.

### c). Evaluación experimental del hidrotratamiento del corte de los DMDBT.

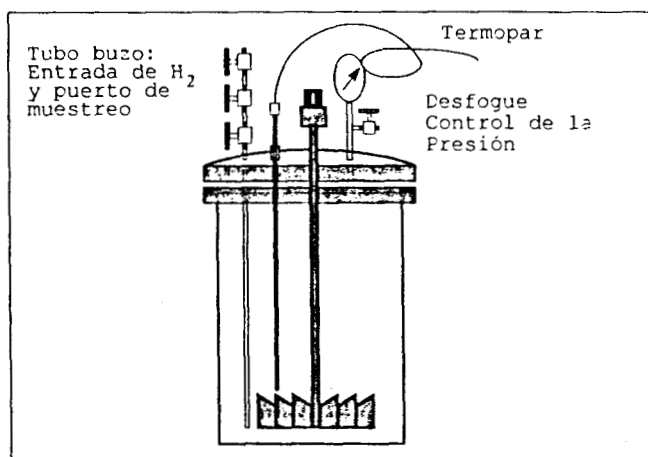
El proceso industrial de hidrotratamiento de diesel se lleva a cabo en un reactor de flujo continuo en un lecho catalítico fijo. El catalizador permanece activo durante un tiempo prolongado de operación. Diariamente una unidad procesa alrededor de 25000 barriles de gasóleo (397.425 m<sup>3</sup>), y gasta aprox. 200,000 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> de reposición.

Los parámetros más relevantes del proceso industrial para nuestro estudio son las condiciones de presión y temperatura, pues las relaciones de masa de catalizador/carga y de hidrógeno/carga líquida no se pueden conservar debido substancialmente a las diferencia del reactor. Las conversiones de HDS en planta son típicamente altas: 95-98% de compuestos azufrados reaccionados. No así para otro tipo de compuestos, pues la reducción de aromáticos no es mayor del 30% y la eliminación del nitrógeno no es superior al 50%.

Con el fin de obtener información de los parámetros que afectan la cinética de la reacción intrínseca de la HDS de la familia de los DMDBT en el corte de gasóleo, empleamos un reactor intermitente o por lotes, donde el avance de la reacción es función del tiempo.

La figura 10 presenta el esquema del reactor intermitente utilizado para la evaluación del hidrotratamiento del corte de los DMDBT.

*Fig. 10. Esquema del reactor por lotes (batch) utilizado en las pruebas de HDS del corte de los DMDBT.*



El catalizador, previamente activado, se encuentra suspendido en la carga del corte de gasóleo, y las moléculas de reactivos impulsadas por la agitación deben llegar a la superficie del mismo. Se debe tomar en cuenta que la agitación empleada es alta (1500 rpm), por lo que la composición puede considerarse como homogénea en casi todo el sistema de reacción.



El catalizador empleado es el IMP-DSD-14 utilizado en planta industrial, cuyas propiedades se presentan en la tabla 15.

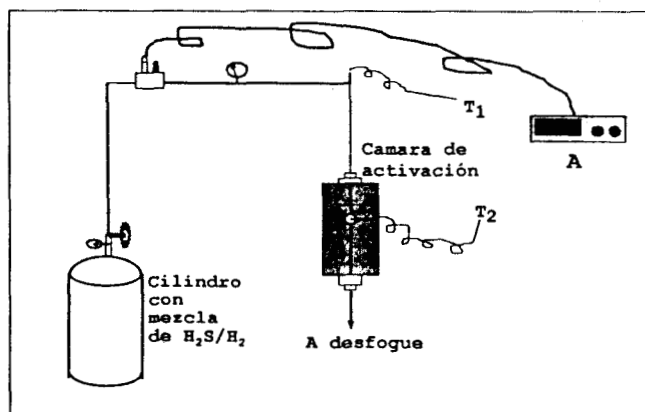
Tabla 15  
Características del catalizador IMP-DSD-14.

Propiedad	Método	Especificación
Forma		Extruido trilobular
Longitud, mm.	IMP-RP-QA-700	3.8-6.8
Diámetro promedio, mm	IMP-RP-QA-700	2.2-2.8
Densidad compacta, g/cm <sup>3</sup>	ASTM-D-4164	0.68-0.75
Resist. fractura, Kg/Part.	ASTM-D-4179	4.0 mín
Area superf., m <sup>2</sup> /g	ASTM-D-3663	250 mín
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	ASTM-D-4222	0.50 mín
Pérdidas atrición, % peso	ASTM-D-4058	2.8 máx
Composición química, % peso		
Molibdeno	IMP-RP-QA-201	12.5 mín
Cobalto	IMP-RP-QA-206	3.8 mín
Fósforo	IMP-RP-QA-219	0.6 máx
Sodio	IMP-RP-QA-002	<0.06
Actividad relativa 1*	IMP-CRA-02	1.68 mín
Actividad relativa 2*	IMP-CRA-02	1.16 mín

\* Catalizador de referencia (1) IMP-DSD-3+ (2) IMP-DSD-11 (1/10)"  
Carga: GP; TIE 365 C; Azufre 1.17 % peso; Temp. 365 C; Presión 56 Kg/cm<sup>2</sup>; LHSV 2.5 h<sup>-1</sup>; Relación H<sub>2</sub>/HC 2500 pies<sup>3</sup>/Bbl @ STD.

La activación del catalizador se realizó en un sistema en continuo esquematizado en la figura 11, en el cual, la carga de catalizador necesaria para cada prueba se coloca como un lecho fijo y se le hace pasar una corriente de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (10% v/v), manteniendo la temperatura en 350 C durante 2.5 horas<sup>11,14,15</sup>. Diversos autores<sup>5,25</sup>, activan sus catalizadores con tiempos prolongados (6 o más horas), aunque resultados previos de De los Reyes et al<sup>30</sup>, sugieren que es suficiente con el tiempo mencionado, pues la formación de los sulfuros de molibdeno y cobalto es rápida, constituyendo las fases activas del catalizador.

Fig. 11. Diagrama del sistema para la activación del catalizador.



El flujo de la mezcla de  $H_2S/H_2$  es de  $100 \text{ cm}^3$ (estándar)/min, medido por un controlador de flujo másico Matheson (A), operado a presión casi atmosférica. Al final de la activación, se pesa la cantidad de catalizador necesaria para la prueba lo más rápido posible, y se adiciona al reactor donde ya se encuentra la cantidad de gasóleo de la prueba, evitando así una desactivación del catalizador por la exposición prolongada al aire.

La tabla 16 presenta las condiciones de la reacción para este trabajo, en comparación con las empleadas en planta industrial y las de un trabajo de Ma<sup>25</sup>.

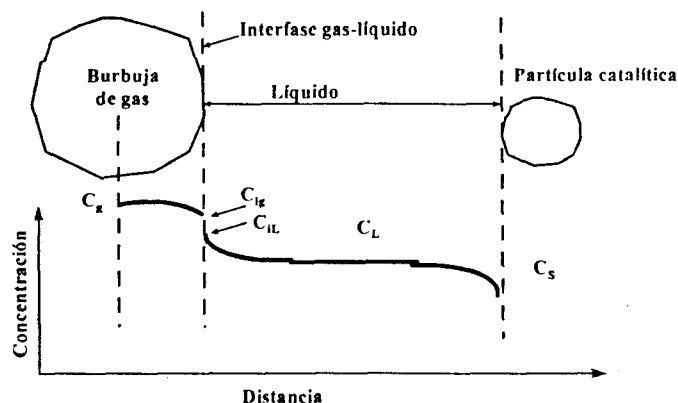
Tabla 16  
Condiciones de reacción de HDS del corte de los DMDBT.

Condiciones de reacción	Planta industrial <sup>21</sup>	En este trabajo	Referencia <sup>25</sup>
Volumen de reactor, ml	continuo	300	50
Carga, tipo (g)	GLP -	GLP (40)	GV (5.26)
Catalizador	CoMo	CoMo	NiMo
Masa de Cat. g		4	0.5
S en la carga, % peso	1.129	0.78-1.55	2.45
Temperatura, C	345	350-390	360
Tiempo de reacción, h	0.4(1/LHSV)	0.5(10-40 min)	0.5(10-40 min)
Presión, Kg/cm <sup>2</sup>	56	56	68.1
Relación de $H_2/HC$ , m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	56.89	6	7
Relación de cat/HC g/g	59.2	0.1	0.1
Relación de $H_2/S$ , mol/mol	214	29.2-14.3	14.5
Agitación rpm		1500	1000

Las condiciones de planta industrial han sido determinadas con valores estadísticos de las plantas Hidros 1 y 2 de la refinería de Salina Cruz Oax., durante los meses de marzo-abril de 1997, aunque típicamente son las condiciones más empleadas para este proceso en cualquier planta de hidrotreamiento de diesel en México.

La presencia de la resistencia a la transferencia de masa entre el volumen de gas y el líquido, y entre el líquido y la superficie de las partículas del catalizador, nos orientan sobre el régimen que controla la reacción. Estas resistencias afectan las mediciones de reactividad, y por lo tanto, la determinación de la energía de activación de la reacción. Este fenómeno se puede observar en la figura 12, en el cual la fase gas es prácticamente sólo hidrógeno.

**Figura 12.** Perfiles de la concentración en un reactor en suspensión.



Donde  $C_g$  es la concentración del reactivo en la fase gaseosa, la cual en el caso de la HDS se considera como  $C_g \cong C_{H_2}$ ; por otro lado  $C_{ig}$  y  $C_{il}$  sería la concentración del  $H_2$  en la interfase líquido-gas; y  $C_L$  y  $C_s$  es la concentración del mismo reactivo en la fase líquida y en el sólido catalítico respectivamente.

El hidrógeno debe transferirse de la fase gas al líquido, y después a la vecindad de la superficie del catalizador. En la transferencia del hidrógeno entre el gas y el líquido, la cantidad de hidrógeno a transferirse a la fase líquida es función de la solubilidad de éste determinada por el equilibrio de fases. Por consiguiente, basándonos en un cálculo de solubilidad de hidrógeno en la mezcla de hidrocarburos utilizando un simulador computacional, hemos determinado que la cantidad de hidrógeno presente en la fase líquida, es suficiente y constante en todo el intervalo de reacción. De esta forma, descartamos a la cantidad de hidrógeno en la fase líquida como una limitante de la reacción.

El anexo 2 muestra las determinaciones de solubilidad de hidrógeno en diversos medios de reacción utilizados en algunas publicaciones, de las que, en acuerdo con nuestros cálculos, se puede descartar la solubilidad de  $H_2$  como etapa limitante en el hidrotratamiento.

Para los compuestos azufrados, la transferencia de masa ocurrirá únicamente de la fase líquida a la superficie del catalizador. En ambos reactivos (hidrógeno y azufrados) existe

transporte de materia hacia el interior de los poros del catalizador.

De manera empírica<sup>32</sup> se puede determinar el régimen de control que se presenta en la cinética de una reacción a partir del valor de la energía de activación aparente. En valores de 1-2 Kcal/mol de energía de activación, el régimen es controlado por la difusión interfacial (externa); con valores de 6-8 Kcal/mol el régimen es controlado por difusión intrapartícula; y con valores >12 Kcal/mol la reacción química corresponde a la etapa más lenta, por lo que no hay control por régimen difusional.

Adicionalmente a los experimentos donde se varió la temperatura y se calculó la energía de activación de la HDS de los DMDBT, se efectuaron pruebas de variación de tamaño de partícula de catalizador, con el fin de confirmar la ausencia del control de la reacción por fenómenos de difusión intrapartícula.

Finalmente, para evaluar la ecuación cinética empleada en el seguimiento de la reacción HDS de DMDBT, se varió esencialmente la concentración inicial de los DMDBT, realizando diluciones representativas del corte de estos compuestos por medio de la adición de cantidades conocidas de n-C<sub>18</sub>.

Las propiedades del octadecano están enlistadas en el anexo 3 al final de este trabajo. La disponibilidad de esta parafina en el laboratorio, así como su relativa menor afinidad por los sitios catalíticos comparado con los compuestos azufrados, nos permitió utilizarlo y considerar nula su influencia en la reacción. La tabla 17 presenta el diseño de experimentos y las variables estudiadas.

Tabla 17  
Variables estudiadas en la reacción de hidrodesulfuración del corte de los DMDBT.

Variables		
TAMAÑO DE PARTICULA, mm	TEMPERATURA, C	CONCENTRACION DE DMDBT (M)
0.425-0.500	350-390	0.0335
0.150-0.825	350	0.0335
0.425-0.500	350	0.0335-0.0195

En todas las corridas se emplearon los datos obtenidos en los 40 minutos posteriores a los 10 minutos de iniciada la reacción. Esto a fin de reducir la influencia de los otros componentes azufrados, como los derivados del benzotiofeno, los cuales

reaccionan más rápido que los DMDBT. La forma de operar el reactor y de contar el tiempo cero de la reacción, está basada en el criterio de la mayoría de las publicaciones<sup>22,25,30</sup>, que determinan el tiempo cero de reacción una vez alcanzada las condiciones de temperatura y presión.

d). Cálculo de la constante de reacción global de los DMDBT.

La conversión total del grupo de compuestos DMDBT, definida como la relación de la concentración de DMDBT reaccionados entre su concentración inicial ( $C^{\circ}_{DMDBT} - C_{DMDBT} / C^{\circ}_{DMDBT} \times 100$ ), se determinó en cada prueba. El grado de conversión varió en función de las condiciones de reacción.

Para evaluar la constante de reacción del grupo de DMDBT en función de los datos de conversión contra tiempo, es razonable emplear inicialmente una ecuación de tipo polinomial, dependiente únicamente de la concentración de azufrados, esto debido a que hemos considerado que la concentración del hidrógeno se mantiene constante y en exceso en la reacción. La ecuación 15 es la expresión de partida para el análisis de la cinética de HDS de los DMDBT.

$$-r = \frac{dC_{DMDBT}}{dt} = \frac{k'_{desap} C_{DMDBT}^n}{(1 + K_{DMDBT} C_{DMDBT} + \sum K_i C_i + K_{H_2S} C_{H_2S})} \quad (15)$$

Donde  $k'_{desap}$  es la constante de reacción, en la cual se incluye el efecto del hidrógeno. En el denominador se encuentra el efecto de competencia de los compuestos diferentes a los azufrados y del  $H_2S$  formado. Teniendo en cuenta que pueden emplearse arbitrariamente diversos parámetros dentro de la ecuación de velocidad, se requerirá un número extenso de experimentos para la obtención de datos reproducibles y precisos (esto constituye de por sí un problema muy complicado), para evaluar los términos de competencia en la ecuación. Este método no es lo suficientemente bueno como para utilizarlo para evaluar al modelo cinético de la reacción, pues a menudo los datos experimentales poseen un error que puede

rebasar el efecto de estas resistencias en la expresión de velocidad, y por lo tanto en el mecanismo de la reacción.

Los parámetros de la ecuación 15 son función de dos grupos de factores principales, los que dependen de la temperatura y los que dependen de la concentración. Los términos de adsorción de las especies sobre el catalizador son función de la temperatura, mientras que la velocidad de reacción es función de la concentración del grupo de compuestos azufrados.

Mediante el empleo de condiciones de reacción adecuadas, es posible delimitar la importancia de los parámetros de competición situados en el denominador de la ecuación 15. De esta forma, suponemos que el empleo de temperaturas de reacción elevadas, de acuerdo con la definición de equilibrio, desplaza el equilibrio de adsorción de reactivo y compuestos afines a los sitios catalíticos hacia la derecha, aunado a que la funcionalidad del equilibrio con la temperatura indica que la  $K$  de adsorción disminuye mientras más exotérmica es la reacción. Además, la concentración tanto de los DMDBT como de cada componente es pequeña. Así podemos definir lo que algunos trabajos contemplan en su simplificación de la ecuación de velocidad:

$$(K_{DMDBT}C_{DMDBT} + \sum K_i C_i) \ll 1$$

La ecuación 15 se simplifica en su denominador, pues sólo queda en función del efecto inhibitor del  $H_2S$ . A este respecto, consideremos que el tiempo de reacción es corto y que la conversión de los azufrados es pobre, por lo que la formación y concentración de  $H_2S$  en la fase líquida es baja. De acuerdo con esta consideración definimos lo siguiente:

$$K_{H_2S}C_{H_2S} \ll 1$$

La ecuación de velocidad para nuestro trabajo se simplifica a la siguiente:

$$r = -\frac{dC_{DMDBT}}{dt} = k_{desap} C_{DMDBT}^n \quad (16)$$

Donde la  $k_{desap}$  contiene la influencia del hidrógeno y, como ya hemos discutido, se ha despreciado el efecto competitivo de los

componentes de la carga, así como el término de inhibición del  $H_2S$ .

En el análisis de los datos experimentales aplicados a una ecuación de velocidad, es común utilizar cualquiera de los siguientes métodos: *integral* y *diferencial*. En el método integral seleccionamos el orden de la reacción y calculamos la constante de reacción evaluando el ajuste de los datos a la ecuación. El método diferencial ensayamos los datos mediante la aproximación de la diferencial a un delta de concentración.

Cada uno de estos métodos tiene ventajas y desventajas específicas. El método integral es fácil de aplicar cuando ya se conoce el modelo cinético y se aproxima al orden de la reacción, así como cuando los datos están tan dispersos que no se pueden calcular con suficiente precisión las derivadas necesarias para evaluar la diferencial. El método diferencial requiere de medir muchas más cantidades de datos con intervalos pequeños para aproximar la delta de concentración a la diferencial. Con el modelo integral podemos ensayar el modelo definido en la ecuación 16 planteando un orden 1 o 2 para la HDS de los DMDBT. Con el método diferencial podemos deducir una ecuación alterna en donde se ajusten los datos experimentales.

Considerando que la reacción puede ser de orden 1, la ecuación 16 adopta la forma:  $r = -kC_{DMDBT}$ , o con orden 2 de la siguiente forma:  $r = -kC_{DMDBT}^2$ . La integración de estas ecuaciones originan las dos expresiones que emplearemos para analizar los datos experimentales.

$$\ln \frac{C_{DMDBT}^0}{C_{DMDBT}} = k_{desap} t \quad \text{Orden 1} \quad (17)$$

$$\frac{1}{C_{DMDBT}} = \frac{1}{C_{DMDBT}^0} + k'_{desap} t \quad \text{Orden 2} \quad (18)$$

Donde  $C_{DMDBT}^0$  es la concentración molar inicial del grupo de DMDBT,  $C_{DMDBT}$  es la concentración al tiempo  $t$  y  $k_{desap}$  es la constante global de desaparición del grupo de DMDBT.

La utilización de la ecuación de pseudo primer orden se ha generalizado, sobre todo considerando la complejidad que significan cargas reales de mezclas de hidrocarburos. Andersen<sup>33</sup> empleó una ecuación similar a la 17 para evaluar la reactividad de grupos de compuestos en fracciones de gasóleo pesado. Esta autora dividió a los compuestos azufrados en 6 subgrupos principales sobre la base de su reactividad y a su estructura. Además, trató por separado a los compuestos poco reactivos (4-MDBT y 4,6-DMDBT) empleando también un modelo de pseudo primer orden. Sin embargo, evaluó la reactividad de estos grupos en un reactor a escala banco de flujo continuo, y aunque las condiciones de la reacción son de tipo industrial, difiere del sistema de reacción que nosotros utilizamos. Las conversiones de los compuestos azufrados obtenidas fueron elevadas (55-99%), por lo que el efecto del H<sub>2</sub>S puede ser significativo y no tan despreciable.

Ma et al<sup>25</sup> utilizaron a su vez una ecuación de pseudo primer orden para evaluar la reactividad de los compuestos azufrados pertenecientes a un gasóleo pesado con cantidades considerables de los DMDBT. Aunque trataron la cinética para cada componente por separado, no intentaron globalizar para las familias de compuestos ni evaluaron la energía de activación.

Con el empleo de un modelo de pseudo primer orden, lo primero que buscamos es simplificar la ecuación de velocidad por consideraciones experimentales, para después evaluar los parámetros de la reacción de HDS del grupo de DMDBT en la fracción de gasóleo.



## V.- RESULTADOS Y DISCUSION.

### V.1 Propiedades del gasóleo.

La determinación de la reactividad en la hidrodesulfuración de los dimetildibenzotiofenos en mezclas de hidrocarburos, ha estado limitado por la relativa ausencia de una técnica analítica simple y confiable, en especial cuando la fracción de petróleo es de punto de ebullición elevado.

Partiendo de la caracterización del gasóleo, es posible establecer un vínculo entre la concentración y distribución de las especies que componen el gasóleo y el comportamiento reactivo de los DMBDT. La tabla 18 presenta el resultado de la caracterización de un gasóleo y de las fracciones realizadas en nuestro estudio. Estas fracciones contienen a las diferentes familias de compuestos de azufre. Las propiedades físicas y químicas se determinaron con los métodos estándar del anexo 1.

Tabla 18  
Propiedades de un GLP obtenido de la refinería de Salina Cruz Oax.

Prueba	GLP Completo	Fraccionamiento				
		Corte 1	Corte 2	Corte 3	Corte 4	Corte 5
INTERVALO DE EBULLICION °C	172-388	TIE-302	303-322	323-335	336-347	residuo
NUMERO DE CETANO	51.0	49.5	52	52	50	48
P. ESPECIFICO, 20/4°C, g/cm <sup>3</sup>	0.8394	0.8179	0.8472	0.8516	0.8641	0.8805
GRAVEDAD API	35.72	40.66	35.03	34.15	31.63	29.41
VISC. CINEMATICA @ 40°C, cSt		1.72	3.67	4.97	6.53	10.56
T. DE INFLAMACION, °C	76	61	141	149	158	182
T. DE ESCURRIMIENTO, °C	-6	-33	-6	-3	+3	+15
T. DE ANILINA, °C	67.2	61.4	71.4	74.0	74.3	81
I. DE REFRACCION	1.4744	1.4579	1.4729	1.4729	1.4825	1.4888
COLOR ASTM	0.5					
CARBON RAMSBOTTOM, % peso	0.08					
AZUFRE, % peso	1.129	0.4260	0.8112	0.8692	1.0984	1.2484
AROMATICOS TOTALES % vol	29.6	21.7	27.1	28.2	29.5	30.3
No. DE BROMO, g Br/100g		0.84	3.02	2.62	4.13	5.18
NITROGENO TOTAL, ppm	282	39	141	200	381	738
NITROGENO BASICO, ppm	87	18	67	74	91	164
<b>DESTILACION, °C</b>						
TIE	172					
30	268					
50	284					
90	348					
TFE	391(99.3%)					
RENDIMIENTO, % VOL.	100	0-55	56-66	67-76	77-85	86-100

De los resultados anteriores podemos destacar algunas situaciones de interés para el presente trabajo.

Con el incremento de la temperatura de ebullición de los cortes, se observan incrementos en las propiedades relacionadas con el aspecto físico de la fracción. Estas propiedades repercuten en las llamadas propiedades lubricantes del diesel, las cuales tienen importancia porque están relacionadas con el desempeño óptimo del combustible en el motor que lo consume. Por ejemplo, la temperatura de escurrimiento incrementa con la temperatura del corte, lo cual para efectos de eficiencia del combustible no es adecuado, pues para que éste funcione en climas extremos fríos, es necesario que posea valores bajos de esta temperatura.

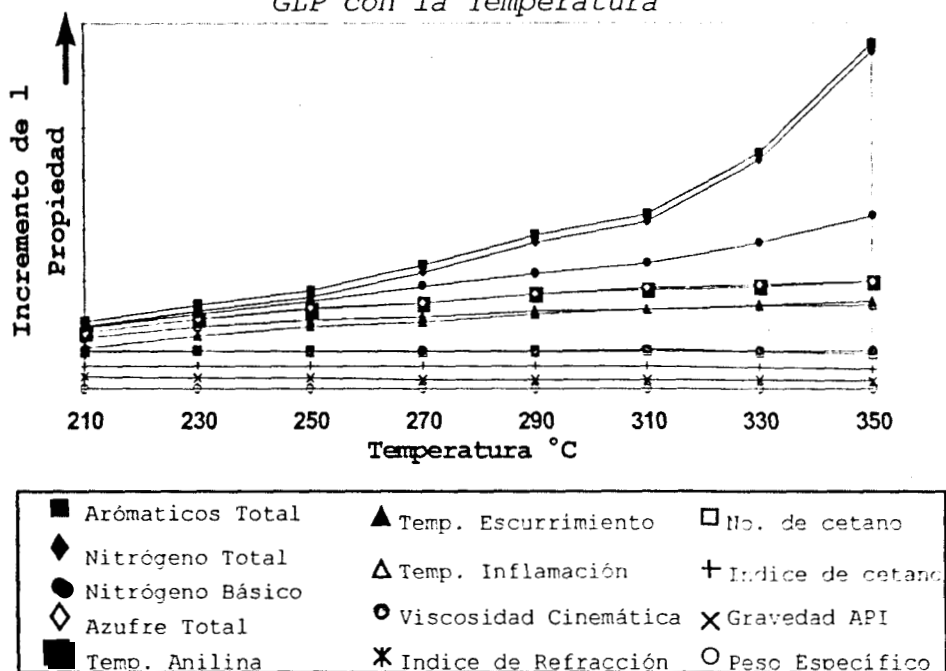
La viscosidad es otro parámetro que se relaciona con las propiedades lubricantes del diesel, su efecto va en dos direcciones. En condiciones de frío, una viscosidad elevada provoca problemas en la operación del combustible, mientras que en tiempo de calor, la misma viscosidad opera eficientemente dentro del motor.

El número e índice de cetano están relacionados con la capacidad combustible del diesel. Mientras mayor es el valor de esta propiedad, mejor es la calidad del combustible. Aunado a este aspecto, hemos mencionado que el incremento del número de cetano favorece la disminución de emisiones contaminantes (ver tabla 4 del capítulo I).

Un aspecto de mayor interés para nuestro trabajo son las características químicas, especialmente las de las fracciones. La cantidad de nitrógeno total y básico, el azufre total y el número de enlaces olefínicos (determinado como el No. de bromo), incrementan de manera notable con la temperatura de ebullición del corte. Estos rubros están relacionados con el hidrotratamiento y el comportamiento reactivo de las moléculas azufradas, pues ya describimos que los compuestos nitrogenados, sobre todo los de carácter básicos, tienen un efecto inhibitorio en la HDS por la marcada competencia a la adsorción en los sitios activos del catalizador. Los enlaces olefínicos por otra parte, consumen hidrógeno, aunque su reactividad es mucho mayor que la de los azufrados, por lo cual su efecto se puede considerar como menor.

De manera global y más clara, la gráfica de la figura 13 presenta la tendencia de las propiedades del gasóleo cuando se incrementa paulatinamente la temperatura de ebullición, sobre la base de un fraccionamiento del gasóleo en minicortes de temperatura de ebullición estrecha<sup>19</sup>.

**Fig. 13** Tendencia de las propiedades del GLP con la Temperatura



En esta figura se distinguen tres aspectos diferentes de la variación de las propiedades del gasóleo con la temperatura de ebullición. Un incremento mayor al 100% en la concentración de los compuestos aromáticos, los nitrogenados totales y los nitrogenados con carácter básico, ocurre a partir de °300 C. Un incremento similar, pero a temperaturas menores de 300 °C, se presenta para propiedades como el azufre total y las temperaturas de escurrimiento y de inflamación. Propiedades como la viscosidad, el índice de refracción, el número e índice de cetano, la gravedad y el peso específico presentan cambios ligeros, y, en algunos casos (como el de la gravedad API) disminuye al incrementar la temperatura de ebullición.

Las características de la fracción de los DMDBT (corte 4), son similares a las de un gasóleo de planta reductora de

viscosidad (VB) o de coquizadora (COK). La tabla 19 muestra la distribución de las familias de compuestos, analizadas por cromatografía de líquidos, en relación con los datos obtenidos de un trabajo de Heinrich et al<sup>3</sup> para otros tipos de gasóleo.

Tabla 19  
Resultado del análisis HPLC del gasóleo y sus cortes.

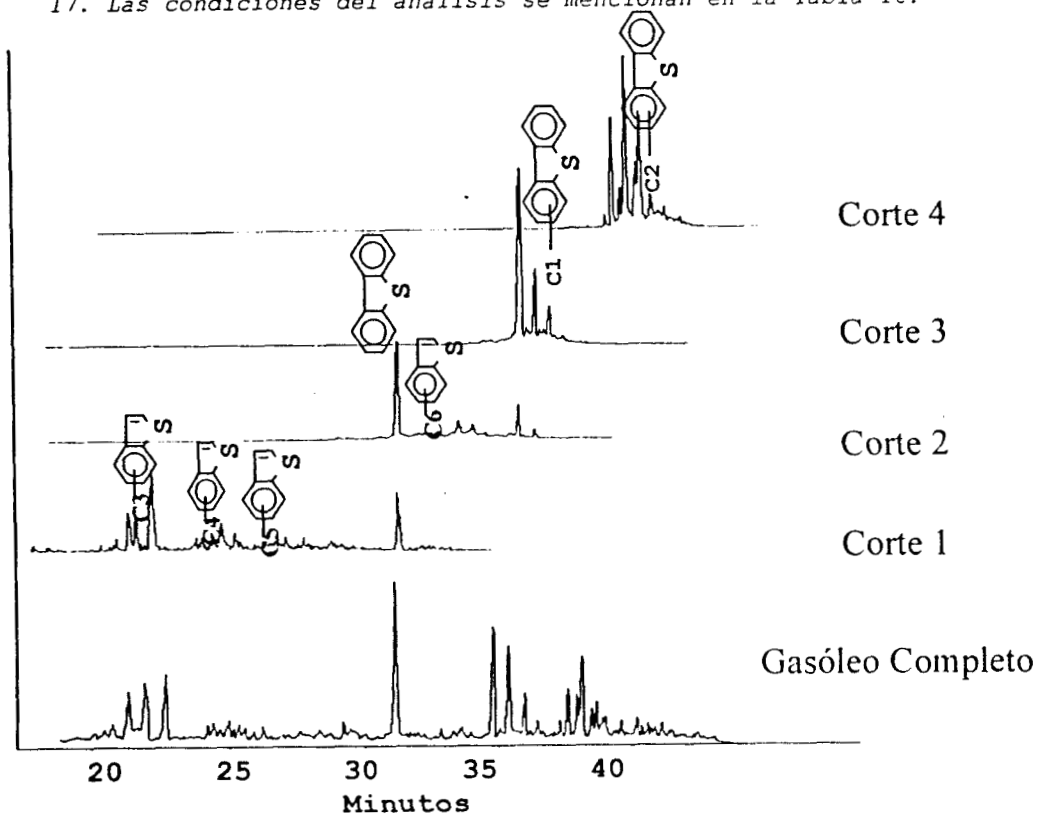
CORTE	COMPOSICIÓN HPLC (% vol)		
	SATURADOS	AROMATICOS	POLARES
Completo	68.59	29.68	1.73
1	71.2	28.39	0.41
2	70.39	28.99	0.62
3	66.35	31.82	1.83
4	64.2	32.48	3.32
5	Muy pesada		
Gasóleo VB <sup>3</sup>	60*	40	-
Gasóleo COK <sup>3</sup>	65	35	-

• \* Parafinas + nafténicos.

La composición determinada por HPLC es importante, ya que presenta la distribución de las familias de los compuestos del gasóleo en los diferentes cortes. Así, se observa que, para los compuestos aromáticos, la tendencia es a aumentar su concentración y complejidad hacia las fracciones pesadas.

La figura 14 muestra el cromatograma obtenido con el detector selectivo a compuestos azufrados, donde se observa la distribución de las familias de los compuestos de azufre en el gasóleo completo y en las fracciones separadas. Esta determinación se fundamenta en el trabajo de Kabe<sup>17,18</sup> y sobre la base del empleo de estándares de DBT y 4,6DMDBT.

**Fig. 14** Cromatograma FPD de un gasóleo ligero primario de la refinería de Salina Cruz Oax. Los cortes corresponden al fraccionamiento de la Tabla 17. Las condiciones del análisis se mencionan en la Tabla 16.



Mediante este resultado cromatográfico y el de las propiedades físicas y químicas de la tabla 17, así como la distribución de las familias del análisis HPLC (Tabla 18), podemos resaltar aspectos relevantes de la composición de los cortes. Las familias de los compuestos de azufre más reactivos a la HDS se encuentran en los primeros dos cortes y corresponden a los derivados del benzotiofeno, y además, en el corte 2, la presencia del DBT.

El corte 3 y el corte 4 contienen, entre otros compuestos, a los derivados metil y dimetil del DBT, respectivamente. Específicamente el corte 4 contiene, aparte de los DMDBT, a los derivados  $C_6$  y  $C_7$  del benzotiofeno.

Una determinación aproximada de la concentración de los DMDBT en dicha fracción indica que cerca del 0.8% peso de los compuestos presentes corresponde a esta familia.

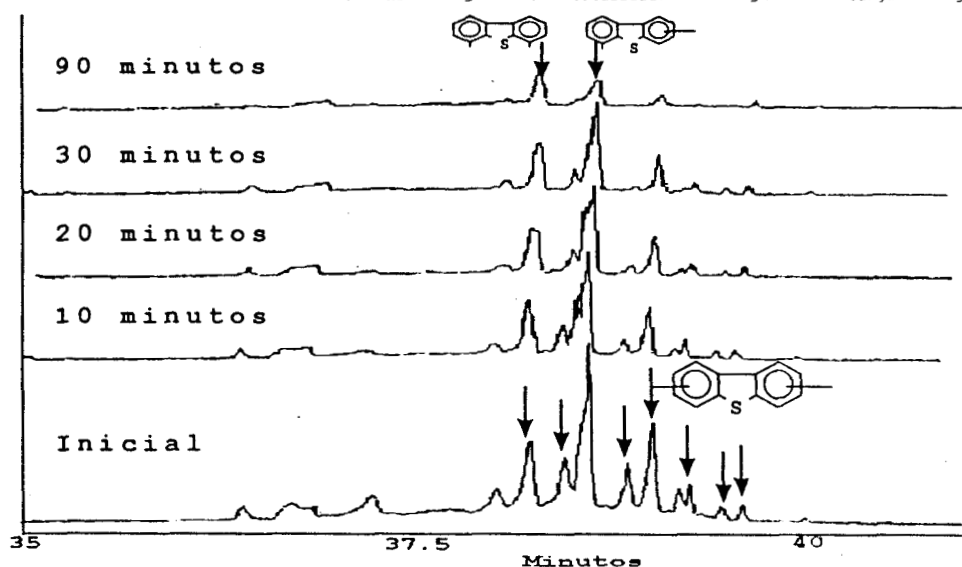
La fracción 5 no fue analizada en detalle pues presenta problemas en su manipulación. Es por esto que no es presentada en

la figura de composición. Esta fracción es pesada, muy viscosa y de aspecto muy sucio. Un intento de análisis de esta fracción en cromatografía de gases, mostró una desviación acentuada de la línea base, por lo que para evitar un daño mayor al detector selectivo, evitamos inyectarla al cromatógrafo. De cualquier manera, en base a los trabajos publicados<sup>5,16,19,31</sup> se prevee la presencia de compuestos polialquilDBT y benzotiofenos con cadenas alquílicas  $>C_{10}$  como principales componentes azufrados, además de contener aromáticos polinucleares y asfaltenos en concentración elevada.

## V.2 Reactividad de los DMDBT en la HDS del corte 4 de gasóleo.

a). Determinación del avance de la reacción. Los resultados del hidrotratamiento, de manera general, muestran la desaparición paulatina de los compuestos de azufre en función del tiempo de reacción. La figura 15 presenta la evolución de la concentración de los compuestos azufrados, determinada por cromatografía de gases con detector FPD para una prueba de HDS del corte de los DMDBT del gasóleo (corte 4).

**Fig. 15.** Avance de la reacción de HDS del corte de los DMDBT. Las condiciones de reacción son:  $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{H_2}=56\text{Kg/cm}^2$ ,  $m_{\text{catalizador}}=4.0\text{ g}$ ;  $masa_{\text{carga}}=40\text{ g}$ .



Los compuestos marcados con las flechas corresponden a los DMDBT identificados por espectrometría de masas. Aparentemente son

pocas las señales asignadas a esta familia, pero es posible que otros isómeros estén englobados en las mismas.

De esta figura, al inicio de la reacción, los DMDBT se encuentran en concentración total aproximadamente de 0.03 M. A los 10 minutos de reacción (tiempo cero para nuestros cálculos de reactividad), ha desaparecido aproximadamente 25 % de la cantidad inicial. Al cabo de 90 minutos ha desaparecido cerca del 50 % de la cantidad inicial de estos compuestos. Este resultado coincide con el que Ma et al<sup>25</sup> obtuvieron para un gasóleo de vacío, ya que a medida que avanza la reacción, las moléculas de los compuestos que permanecen sin reaccionar corresponden al 4,6 DMDBT y a isómeros con sustituyentes en la posición 4 y/o 6 y el otro en alguna otra.

La cantidad de DMDBT a los 90 minutos de reacción, corresponde más o menos a un 50% de su concentración inicial. Sin embargo, la eliminación del azufre total en la mezcla reaccionante alcanzó un 85% del contenido inicial. Esta diferencia radica en que los otros compuestos azufrados, principalmente los derivados del benzotiofeno, reaccionan con relativa mayor rapidez en comparación con los DMDBT.

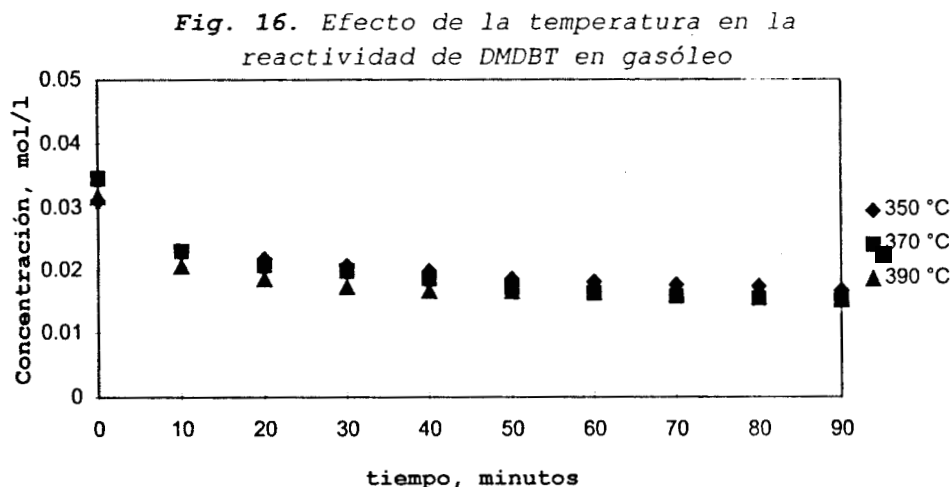
A pesar de las diferencias de conversión de DMDBT debida a las variables estudiadas, la evolución de los reactivos siguió la misma tendencia en cuanto a la permanencia de los compuestos resistentes a la HDS. De esta manera, cuando se varió la temperatura de 350-390 °C, la conversión se incrementó de 47% a 56% al tiempo de 90 minutos de reacción, respectivamente. Esto es significativo pues se trata de los compuestos más resistentes al hidrotratamiento en una carga real.

Por otro lado, cuando variamos el tamaño de la partícula de catalizador en condiciones de temperatura y presión constante, la conversión se mantuvo casi constante en un valor de 48% también a los 90 minutos de reacción.

A continuación detallamos los resultados de la evaluación de la reactividad de los DMDBT en el corte de gasóleo, variando la

temperatura y posteriormente el tamaño de la partícula de catalizador.

b). Variación de la temperatura. La variación de la temperatura se realizó con el fin de evaluar la energía aparente de activación, y definir el régimen en el que opera la reacción. La reducción paulatina de la concentración de los DMDBT con la temperatura se observa en la figura 16.



A partir de las líneas de concentración de los DMDBT se observa un aumento de la conversión con la temperatura, aunque cabe destacar que este incremento se hace mayor entre los 10 y los 40 minutos de reacción, y, a medida de que avanza el tiempo, la conversión tiende a un valor de equilibrio.

Utilizando una ecuación de velocidad de desaparición de los DMDBT (ecuación 17), se evaluó la constante de velocidad y los resultados se presentan en la tabla 20.

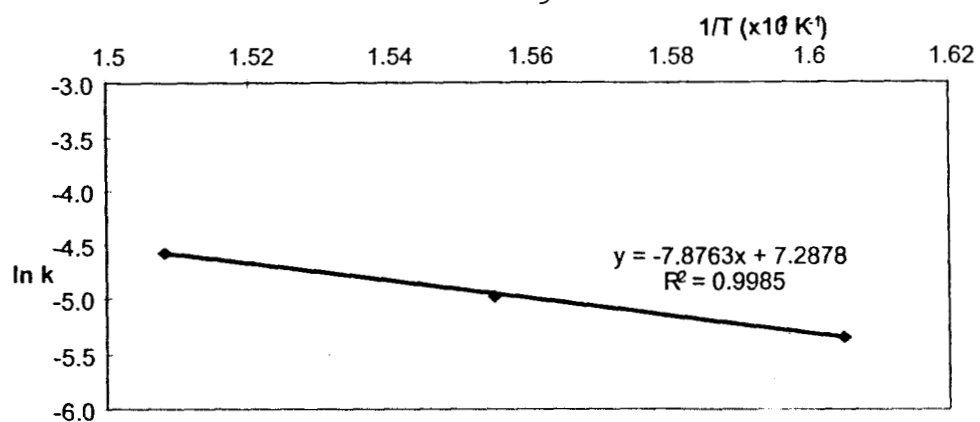
**Tabla 20**  
Constante de reacción a diferentes temperaturas de reacción. A partir de los 10 min.

Intervalo de temperatura, °C	350	370	390
k, min <sup>-1</sup>	4.77 x 10 <sup>-3</sup>	6.89 x 10 <sup>-3</sup>	1.02 x 10 <sup>-2</sup>
Correlación	0.9997	0.9998	0.9995

La constante de velocidad, evaluada con los datos entre los 10 y los 40 minutos, presenta incrementos significativos con el incremento de la temperatura. La gráfica de Arrhenius de la figura 17, permite evaluar por regresión lineal la pendiente, a partir de la que se estima el valor de la energía de activación aparente.



**Fig. 17** Gráfica de Arrhenius de la HDS de DMDBT en gasóleo



La ecuación de la recta (ec. de Arrhenius) está definida de la siguiente manera:  $\ln k = \ln A - E_a/RT$ . Donde  $E_a$  es la energía de activación aparente,  $\ln A$  es el ln del factor preexponencial y  $R=1.9872$  cal/mol. Del valor de la pendiente (-7.8763) se calculó la energía de activación, mientras que de la ordenada al origen (7.2878) el factor preexponencial. Estos valores son 15.65 Kcal/mol y  $1.465 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

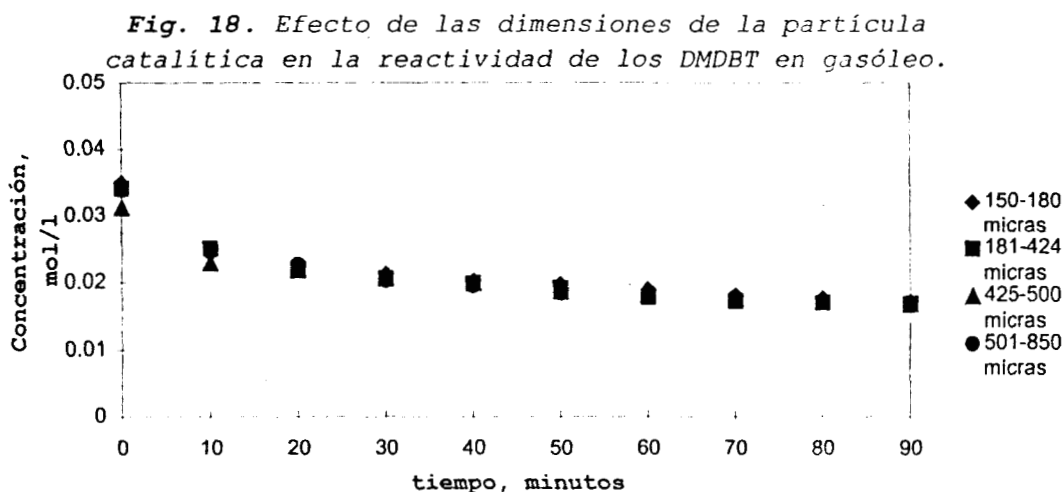
La obtención de la gráfica de Arrhenius con sólo tres puntos fue debida al mínimo necesario para generar una recta no de dos puntos, comprobando el régimen cinético de la reacción. Una razón adicional muy importante es la relacionada con las condiciones de operación industrial, las cuales contemplan un intervalo de temperatura de reacción entre 350-390°C, por lo que, para realizar mejores mediciones del avance de la reacción, se definió una delta de temperatura de 20°C.

El valor de la energía de activación se encuentra considerado dentro del régimen cinético mencionado con anterioridad. El ajuste de los datos a la ecuación cinética de primer orden es elevado. Por consiguiente, este ajuste permite evaluar la reactividad de esta familia de compuestos mediante una ecuación simplificada de pseudo primer orden.

Para verificar si efectos difusionales internos gobernasen al régimen de la reacción, realizamos la evaluación de la reactividad

de los DMDBT variando el tamaño de partícula de catalizador en la HDS del corte 4. Los resultados se muestran a continuación.

c). Efecto de la variación del tamaño de partícula de catalizador. El tamaño de la partícula del sólido lo variamos en un intervalo en el que consideramos se evita el control de la reacción por régimen difusional intrapartícula<sup>18,28</sup>. La figura 18 muestra el efecto en la disminución de la concentración de los DMDBT, al variar el tamaño de la partícula catalítica.



La desaparición paulatina de los DMDBT sigue casi el mismo curso independientemente del tamaño de partícula de catalizador. A diferencia de las líneas de la gráfica de la variación de la temperatura, en este caso no se aprecia una separación de las líneas en todo el intervalo de reacción. La tabla 21 presenta el valor de la constante de velocidad de reacción, calculado con la ecuación de pseudo primer orden para la desaparición de los DMDBT, entre los 10 y los 40 minutos de reacción.

**Tabla 21**  
Reactividad de los DMDBT del corte 4 variando el tamaño del catalizador.

Intervalo de tamaño, micras	150-180	181-424	425-500	501-850
k, min <sup>-1</sup>	4.65x10 <sup>-3</sup>	4.95x10 <sup>-3</sup>	4.77x10 <sup>-3</sup>	4.60x10 <sup>-3</sup>
Correlación	0.9935	0.9937	0.9954	0.9942

El valor de la constante presenta variaciones muy pequeñas, considerando que la variación del tamaño de partícula estudiado es significativo (de 1/35 a 1/6 mm). Cabe mencionar que las dimensiones de la partícula de catalizador utilizado en planta

industrial, son del orden de 2.2 a 2.6 mm; esto implica una diferencia significativa con el tamaño que empleamos en este trabajo, pero, como se aprecia de nuestros resultados, es con el fin de evitar que la difusión intrapartícula controle a la velocidad de la reacción.

Con un tamaño de partícula de catalizador pequeño, así como una agitación elevada, mejoramos la eficiencia del mezclado y logramos disminuir la resistencia que se presenta a los reactivos para llegar a los sitios activos. Comprobamos de esta manera la ausencia de un control de la reacción por difusión intrapartícula. Las mediciones de reactividad las realizamos entonces en un régimen cinético, faltando por evaluar si realmente el orden de la reacción es de pseudo primer orden, lo cual describimos a continuación.

d). Evaluación de la cinética de HDS del corte 4. Hemos visto el excelente ajuste de los datos experimentales a la ecuación de pseudo primer orden, pero creemos necesario revisar en detalle qué tan conveniente es esta ecuación y cuál puede ser el ajuste de los datos experimentales a otra expresión de velocidad; por ejemplo, a la ecuación de pseudo segundo orden.

Para responder a la anterior pregunta, llevamos a cabo el análisis del resultado de la corrida a partir de la cual se varió tanto la temperatura como el tamaño de la partícula catalítica. Los métodos utilizados fueron: *el diferencial y el integral*.

El método integral lo aplicamos para un orden 1 con excelentes resultados, y sólo falta aplicarlo a la ecuación de pseudo orden 2 (ec. 18) y ver su ajuste.

El método diferencial lo evaluamos a continuación.

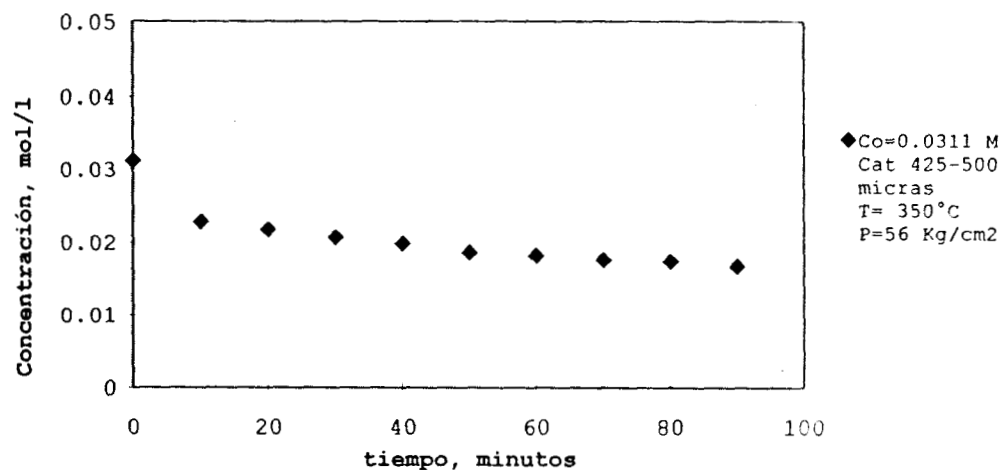
Los datos de concentración de los DMDBT para la HDS del corte 4 del gasóleo contra tiempo se enlistan en la tabla 22. Estos datos se obtuvieron con base en el método descrito en el capítulo anterior y las condiciones de reacción mencionadas en la tabla 15.

Tabla 22  
Concentración y conversión de DMDBT en la HDS del corte 4.

tiempo (min)	C <sub>DMDBT</sub> (molar)	% Conversión
0	0.0311	0
10	0.0228	26.7
20	0.0217	30.1
30	0.0206	33.6
40	0.0198	36.4
50	0.0185	40.3
60	0.0181	41.8
70	0.0175	43.5
80	0.0173	44.3
90	0.0166	46.7

Del análisis cromatográfico se determinó la concentración total de los DMDBT del corte 4. La desaparición paulatina de los DMDBT se observa en la gráfica de la figura 19. En ésta se destacan también las condiciones de reacción.

Fig. 19. Evolución de la concentración de los DMDBT en la HDS del corte 4.



Se establece entonces que la ecuación de velocidad es de pseudo orden "n" (ec. 16) de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_{DMDBT}}{dt} = k_{Desap} C_{DMDBT}^n \quad (16)$$

donde la  $k_{Desap}$  engloba la influencia del hidrógeno, y se consideran despreciables el efecto inhibitorio del  $H_2S$  y la competencia de los aromáticos frente a la reacción HDS de los DMDBT.

En el método diferencial se aproxima la diferencial a una delta de concentraciones:  $-dC_{DMDBT}/dt \cong -\Delta C_{DMDBT}/\Delta t$ , de tal manera

que, proponiendo los logaritmos naturales de los dos lados de la ecuación, se obtiene la expresión A.

$$\ln\left(-\frac{\Delta C_{DMDBT}}{\Delta t}\right) = \ln k_{Desap} + n \ln \bar{C} \quad (A)$$

Donde  $n$  es el pseudo orden de reacción, la  $k_{Desap}$  es la constante de velocidad de pseudo orden  $n$ , y las deltas de concentración se calculan por pares de datos consecutivos. Así mismo la concentración  $\bar{C}$  es el promedio de los dos puntos tomados para evaluar el  $\Delta C_{DMDBT}$ . La tabla 23 muestra los valores calculados de este método para los resultados de la tabla 22.

Tabla 23

Resultados de los cálculos utilizando el método experimental y los datos de la Tabla 21.

dC/dt	ln (-ΔC/Δt)	$\bar{C}$ , Molar	ln $\bar{C}$
0	0	0	0
-0.00083	-7.09408486	0.02695	-3.61377198
-0.00011	-9.11503019	0.02225	-3.80541327
-0.00011	-9.11503019	0.02115	-3.85611537
-0.00008	-9.43348392	0.0202	-3.90207267
-0.00013	-8.94797611	0.01915	-3.95545256
-0.00004	-10.1266311	0.0183	-4.00085422
-0.00006	-9.721166	0.0178	-4.02855682
-0.00002	-10.8197783	0.0174	-4.05128507
-0.00007	-9.56701532	0.01695	-4.07748745

La regresión lineal de los datos anteriores producen un valor de  $n=2.4$  (de la pendiente de la recta), una correlación de 0.975, y un valor de constante de  $1.73 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (de la ordenada al origen).

Ciertamente, el valor del orden de la reacción obtenido por el método diferencial se aproxima a un orden 2, aunque la correlación es menor que el obtenido cuando utilizamos la ecuación de pseudo primer orden.

Para confirmar si el orden de la reacción es 2, y de lo que habíamos definido que faltaba del método integral utilizamos la ecuación de pseudo orden 2 (ec. 18) mencionada en el capítulo anterior. Los cálculos de la constante de reacción y la correlación de los datos con esta ecuación fueron:  $k=0.26 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$  y 0.94 respectivamente, lo que marca una diferencia apreciable

entre el valor de la constante evaluada por el método diferencial y el obtenido por el método integral. De cualquier manera, la correlación de los datos para un orden de reacción mayor a 1 es baja, por lo que consideramos que la reacción de HDS de los DMDBT sigue una expresión de pseudo orden 1.

Después de definir que la cinética de la desaparición de los DMDBT presentes en el corte 4 del GLP, sigue una ecuación de pseudo primer orden, consideramos pertinente variar la concentración de estos compuestos, pues en el gasóleo completo se encuentran en cantidades mucho más bajas que las empleadas en este trabajo. Con este fin evaluamos la reactividad de estos compuestos haciendo diluciones del corte 4 de GLP. Los resultados se presentan a continuación.

e). Efecto de la dilución del corte 4 en la cinética de reacción de los DMDBT. Evaluación de la ecuación de velocidad. La reducción de la concentración de los DMDBT la llevamos a cabo con la adición de cantidades conocidas de n-C<sub>18</sub>, elegido tanto por sus propiedades físicas y químicas que se asemejan a las características del corte 4 como por su disponibilidad.

Las diluciones realizadas fueron espaciadas con la intención de cubrir un intervalo amplio de concentración, sobre la base de diluir a intervalos discretos la concentración de DMDBT, siendo la única limitante el intervalo de concentración de la curva estándar azufrado.

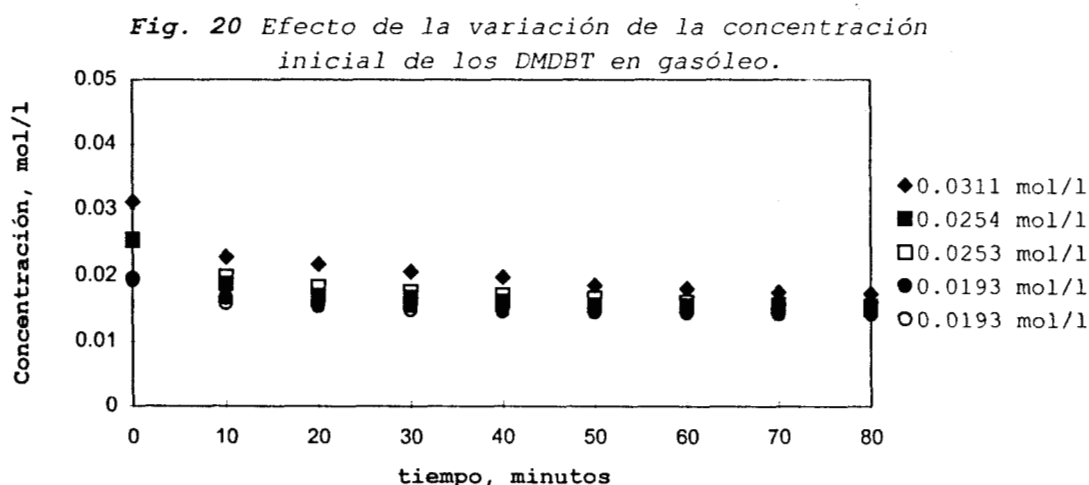
De esta forma observamos que, de acuerdo con los datos expuestos anteriormente, la conversión alcanzada de los DMDBT es alrededor del 50% a los 90 minutos de reacción. Con la dilución de estos compuestos, por ejemplo hasta un 50% de la concentración inicial, (la cual ya habíamos observado que es de 0.8% peso), y a las conversiones mencionadas, la concentración de los DMDBT alcanza 0.2% peso (2000 partes por millón). Esto no es inconveniente para nuestro método, pero está limitado por el instrumento analítico que utilizamos.

El detector del cromatógrafo de gases que utilizamos se basa en una flama dual fotométrica, la cual responde de manera

selectiva a los compuestos azufrados. Sin embargo, es sensible a la diversidad de la composición de la mezcla de hidrocarburos, porque hay una desviación de la línea base asignándoles áreas erróneas a los compuestos azufrados. Nuestra carga es de naturaleza diferente a la solución de un estándar en un disolvente solo; por esta razón se originan variaciones apreciables en la concentración determinada, sobre todo cuando ésta tiende a ser muy baja.

Para la determinación de concentraciones bajas de compuestos de azufre es mejor utilizar el detector de emisión atómica (AED), pues su respuesta no se ve afectada por la diversidad de los componentes del gasóleo.

Las diluciones realizadas son las adecuadas para definir el comportamiento de la reacción variando la concentración inicial de los reactivos. La gráfica de la figura 20, muestra la desaparición paulatina de los DMDBT con el tiempo de reacción, a diferentes concentraciones iniciales de éstos.



El seguimiento de la reacción se realizó con dos corridas diferentes, pero de concentración semejante, con el fin de confirmar los resultados obtenidos cuando se diluye la carga original. Las diluciones se realizaron adicionando 20% y 40% peso de n-C<sub>18</sub> al corte 4. En la gráfica anterior se muestra que los resultados presentan la misma tendencia, observando el desplazamiento esperado debido a la reducción de la concentración

inicial. Sin embargo, el valor de la constante de velocidad, presentado en la tabla 24, observa una variación apreciable al agregar 40% de la parafina; es decir, la constante deja de ser constante en concentraciones bajas de los reactivos azufrados.

**Tabla 24**  
Constante de velocidad de la HDS de DMBDT variando la concentración inicial.  
Diluyente n-C<sub>18</sub>.

Concentración inicial, mol/l	0.0311	0.0254	0.0253	0.0193	0.0195
k, min <sup>-1</sup>	4.765 x 10 <sup>-3</sup>	4.69 x 10 <sup>-3</sup>	4.964 x 10 <sup>-3</sup>	3.084 x 10 <sup>-3</sup>	2.910 x 10 <sup>-3</sup>
Correlación	0.99979	0.99955	0.99976	0.99991	0.99994

La velocidad de reacción se ve afectada por la reducción de la concentración, esto afecta también la cinética. Esto no debiera suceder, pues para una misma reacción la constante debe ser la misma sino el régimen no sería cinético, y por, ende las mediciones de velocidad serían falsas. Tratemos de encontrar la explicación de los resultados anteriores, sobre la base de determinaciones de transporte de masa y del efecto de la composición.

La variación de la constante de velocidad implica que otros fenómenos cobran mayor importancia a medida que la cantidad de reactivos disminuye. Por un lado, es posible que el régimen de la reacción se vea influido por un control difusional de los reactivos (especialmente los azufrados, pues el hidrógeno se puede seguir considerando constante y en exceso), por lo que se hace necesario evaluar el coeficiente de transferencia de masa líquido-sólido ( $k_m$ ) para las condiciones de reacción y para el tipo de carga empleados en este trabajo.

Por otro lado, la influencia de la composición, aunque no es un hecho muy evidente, puede ser un factor relevante para la cinética de la HDS debido a la diversidad de los componentes. En este caso, la ecuación de velocidad puede ser dependiente de la presencia de la parafina adicionada o de los compuestos aromáticos y nitrogenados presentes en la carga, o bien del H<sub>2</sub>S formado en la reacción. En tal situación, es necesario reconsiderar y evaluar los parámetros relacionados a estas especies en la ecuación de velocidad, lo que sin duda complica el modelo.



Para el primer caso, en la literatura se ha detallado la forma en la que el transporte externo influye en la reacción y su cinética. De esta manera se ha reconocido que los reactivos para llegar a la superficie del catalizador tienen que vencer una resistencia que se ha detallado como una película de gradiente de concentración que dificulta el transporte<sup>32</sup>. La ecuación de velocidad parece contener la influencia del transporte de masa, por lo que su estructura podría presentar la siguiente variante:

$$r = k_o C_{DMDBT} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_m a_m}} C_{DMDBT} \quad (19)$$

Donde  $k_o$  es la constante aparente que es la que evaluamos con los datos experimentales,  $k_m$  es el coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida al sólido y  $a_m$  es el área de la superficie externa por unidad de volumen de líquido. La ecuación 19 indica que la velocidad de la reacción es controlada por el transporte de materia cuando  $k_m a_m \ll k$ . Entonces es necesario evaluar este término a efecto de conocer si la transferencia de masa rige la velocidad de reacción.

La evaluación del coeficiente de transferencia de masa se detalla en el anexo 4. El valor de  $k_m$  y la contribución  $k_m a_m$  son las siguientes:

$$k_m = 0.58014 \text{ cm/min}$$

$$k_m a_m = 1.2483 \text{ min}^{-1}$$

Comparando este valor con el de la constante de pseudo primer orden de la tabla 24 vemos que este valor de difusión es mayor por más de dos ordenes de magnitud, por lo que la difusión externa no controla el régimen de la reacción.

El aspecto de la influencia de la composición pudiera tener mayor importancia. Recordemos que la carga de nuestra experimentación es un corte de gasóleo casi puntual, debido a lo cual partimos a la inversa de la manera tradicional de evaluar la cinética, esto es que, de un corte con un contenido definido de los reactivos, reducimos su concentración agregando una parafina. Normalmente en estudios de cinética se parte de una concentración

menor y se incrementa la cantidad de los reactivos. Esta diferencia está basada en la tendencia mundial a incrementar la concentración de los DMDBT en la carga de diesel.

Con todo y que la simplificación de la ecuación de velocidad, con base en las condiciones experimentales reduce el problema de evaluar la reactividad de compuestos agrupados en mezclas reales, ¿Que tan adecuado es medir la reactividad de los DMDBT en gasóleo utilizando una ecuación cinética simple?. Un análisis breve pero detallado de la composición de la carga y de los fenómenos implicados durante la reacción, puede ayudar a sustentar esta aproximación.

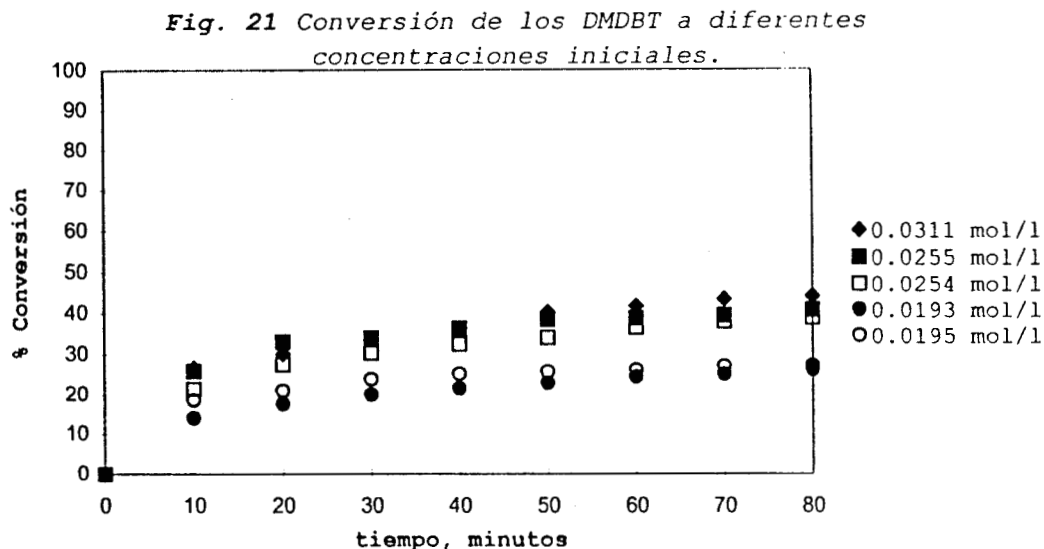
El corte 4 contiene además de los DMDBT, compuestos aromáticos y nitrogenados en concentraciones elevadas. Estos compuestos presentan fenómenos de competencia o desactivación del catalizador, por envenenamiento de los sitios activos del mismo. Se ha generalizado<sup>10</sup> que los compuestos aromáticos aumentan en reactividad a medida que aumentan en número de anillos fusionados, esto es resultado de estudios realizados con compuestos modelo. De acuerdo con las familias de compuestos presentes en el corte 4, detalladas en la tabla 25, la cantidad de monoaromáticos es mayor que la de los di o poliaromáticos. Los DMDBT pertenecen a la familia de los poliaromáticos.

Tabla 25  
Familias de compuestos del corte 4. (Determinada por HPLC)

CORTE	COMPOSICIÓN HPLC, %vol.
Saturados	64.2
Monoaromáticos	15.22
Diaromáticos	9.64
Poliaromáticos	7.62
Polares	3.32

De acuerdo con la temperatura de ebullición del corte 4, los monoaromáticos y diaromáticos presentes deben tener sustituyentes con cadenas hidrocarbonadas bastante grandes. Esto indica que es posible que sean modificados no solo vía la interacción del anillo aromático con el catalizador, sino también vía la interacción de los sustituyentes, de tal suerte que esto afecta indirectamente la velocidad de reacción de los DMDBT.

La gráfica de la figura 21 presenta el cambio de la pendiente en la reacción al reducir la concentración inicial de los DMDBT. Este cambio está relacionado con la variación de la constante de velocidad.



La gráfica confirma que la reactividad de los DMDBT se ve afectada por la dilución, a medida que la concentración disminuye. En concentraciones altas de los DMDBT, la conversión se puede considerar semejante, por lo que el régimen es controlado sólo por la reacción intrínseca. Es posible que cuando la concentración tiende a disminuir; inclusive en el proceso industrial, otros equilibrios, donde están implicados los otros componentes, adquieran mayor importancia lo que, aunado a la naturaleza poco reactiva de los DMDBT, disminuye su velocidad de reacción.

El mismo disolvente que utilizamos para diluir,  $n\text{-C}_{18}$ , es considerado que puede afectar la velocidad de reacción de los DMDBT, pues es reconocida su afinidad por los sitios activos del catalizador. Como referencia de esta afirmación, mencionemos que el calor de adsorción reportado por Kabe<sup>17</sup> para el 4,6 DMDBT es de 21 Kcal/mol, mientras que para el  $n\text{-C}_{15}$  (lo más cercano al  $n\text{-C}_{18}$  que empleamos) es de 17 Kcal/mol. Estos calores de adsorción han sido determinados sobre un catalizador de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  del mismo tipo que el utilizado en este trabajo.

La cinética de pseudo primer orden para la desaparición de los DMDBT debe incorporar en la ecuación de velocidad el término de competencia de los otros compuestos. Es posible, mediante consideraciones del sistema reaccionante y del conocimiento de la composición, estimar estos parámetros de resistencia para evaluar reactividad en concentraciones muy bajas de los DMDBT en gasóleo.

## VI.- CONCLUSIONES.

Los compuestos de azufre incrementan en peso y complejidad con el incremento de la temperatura de ebullición. La familia de los DMDBT se encuentra hacia la fracción pesada de los gasóleos carga de diesel. La concentración de esta familia depende del origen del crudo del cual es destilada esta carga. Gasóleos derivados de plantas como coquizadora (COK) y reductora de viscosidad (VB), contienen una cantidad elevada de estos compuestos.

Mediante un fraccionamiento adecuado del gasóleo es posible separar casi puntualmente la fracción que contiene a los DMDBT. Con esta carga se puede evaluar la reactividad de estos compuestos por la consideración del medio real.

El método para determinar la composición y la concentración de los compuestos, no solo del gasóleo completo sino de las fracciones puntuales, se basa en la cromatografía de gases con detector fotométrico de flama, el cual es selectivo a los compuestos que contienen azufre en su molécula. La concentración de estos compuestos está basada en una curva de calibración de un estándar del 4,6DMDBT sintetizado en un laboratorio francés. La curva de calibración está limitada por la sensibilidad del equipo y la influencia de la composición de la carga. Para los fines del trabajo este método ofrece una excelente confianza en la respuesta. Sin embargo, para realizar determinaciones a niveles de trazas, otros equipos, como por ejemplo el de emisión atómica, pueden ofrecer mejores resultados.

El seguimiento de la reacción de los DMDBT en el corte del gasóleo es consistente con una ecuación de pseudo primer orden, lo que permite agrupar en el término de concentración todo el grupo de los DMDBT.

El empleo de la velocidad inicial de reacción (primeros minutos de la reacción) y el excelente ajuste de los datos experimentales a la ecuación de velocidad, permitieron conocer el valor de las constantes de reacción global y la energía de

activación. El valor de  $k_{desap}$  es del orden de  $4.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , cuando la concentración de los DMDBT en la carga es elevada. En la literatura<sup>25</sup> se ha reportado el valor de la  $k$  de reacción por cada componente de la familia de los DMDBT, el valor es de  $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para el 4,6-DMDBT y  $4.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para el 1,4 y/o 1,6-DMDBT, determinados en la HDS de un gasóleo de vacío completo en condiciones de reacción parecidas a las nuestras. El valor encontrado por nosotros fluctúa en el valor de los compuestos que presentan un sustituyente en 4 y/o 6, es decir realizamos la determinación de reactividad de moléculas poco reactivas.

Una evidencia de la ausencia de efectos difusivos en estas condiciones de reacción, es la evaluación de la constante de velocidad a diferentes temperaturas para el cálculo de la energía de activación. La recta que forman los puntos en la gráfica de Arrhenius (fig. 16) y el valor de 15.65 kcal/mol, son indicio de que el régimen de la reacción es cinético.

La reactividad al reducir la concentración disminuye por efectos fuera de un contexto de control por difusión externa e interna. Mediante la evaluación a concentraciones bajas de los DMDBT se observa una variación de la constante de velocidad; pero una aproximación del coeficiente de transferencia de masa externo y la evaluación de la velocidad a diferentes tamaños de la partícula de catalizador, nos indican que la velocidad de HDS de estos compuestos en el corte de gasóleo no está controlado por un régimen difusional, sino más bien por un efecto de los componentes de la carga, sobre todo a concentraciones bajas de los compuestos azufrados.

La composición de la carga influye en la medida de que la reacción avanza, es decir, cuando la concentración de los DMDBT disminuye. Los equilibrios de hidrogenación de los aromáticos y la adsorción-inhibición de los nitrogenados sobre el catalizador, reducen la selectividad de la reacción de HDS de los DMDBT en el gasóleo, además, la misma naturaleza poco reactiva de estos compuestos afecta también la velocidad y su constante. Esto se puede contemplar por la adición de los términos de resistencia

dentro de la ecuación de pseudo primer orden, lo que complica la utilización de esta ecuación y la evaluación de la constante de reacción. El empleo de una ecuación más complicada hace necesario utilizar otro tipo de sistema de reacción para poder evaluar estos efectos, pues en un reactor por lotes los fenómenos quedan encimados y pueden pasar desapercibidos a las mediciones cinéticas.

La baja reactividad de los DMDBT en la producción de diesel se debe no solo a la naturaleza química de estas especies, sino a que las reacciones que implican otros componentes adquieren mayor relevancia y afectan directamente la velocidad.

## ANEXO 1

Métodos estándar de análisis para GLP.

Pruebas	Unidades	METODO ASTM	Especificaciones
P. ESPECIFICO @ 20/4°C	g/cm <sup>3</sup>	D-1298	Reportar
DESTILACION (1) • Inicial • 10% • 50% • <b>90</b> • Final	°C	D-86	• reportar • 275 máximo • reportar • <b>345 máximo</b> • reportar
T. DE INFLAMACION	°C	D-93	45 mínimo
T. DE ESCURRIMIENTO	°C	D-97	(2)
T. DE NUBLAMIENTO	°C	D-2500	48 mínimo
NUMERO DE CETANO		D-613	48 mínimo
INDICE DE CETANO		D-976	48 mínimo
<b>AZUFRE</b>	<b>% peso</b>	<b>D-4294</b>	<b>0.05 máximo</b>
CORROSION AL Cu 3h A 50 C		D-130	std 1 máximo
CARBON RAMSBOTTOM	% peso	D-524	0.25 máximo
AGUA Y SEDIMENTO	% vol.	D-1796	0.05 máximo
VISC. CINEMATICA @ 40°C	cSt	D-445	1.9/4.1
CENIZAS	% peso	D-482	0.01 máximo
<b>AROMATICOS TOTALES</b>	<b>% vol.</b>	<b>D-1319</b> <b>D-2549</b>	<b>30 máximo</b>
COLOR ASTM		D-1500	2.5 máximo
GRAVEDAD API	°API	D-1298	
T. DE ANILINA	°C	D-611	
I. DE REFRACCION		D-1218	
No. DE BROMO	g Br/100g	D-1159	
NITROGENO TOTAL	ppm	D-4629	
NITROGENO BASICO	ppm	UOP-313	



## ANEXO 2

SOLUBILIDAD DE H<sub>2</sub> A DIFERENTES CONDICIONES DE REACCION

Referencia Condiciones	Disolvente	Solubilidad en g H <sub>2</sub> /l solv.
Tesis de referencia 350°C y 10 bar	Ciclohexano	0.0012485 (65.55x10 <sup>-6</sup> mol/mol)
Houalla & Gates, AIChEJ 24,6, 1978 25°C y 69 bar	n-Hexadecano	0.37549 (0.055 mol/mol)
Isoda, Appl. Catal. 1-11, 1997. 300°C y 2.5MPa*	n-Decano	0.4618 (0.0458mol/mol)
Mochida, Catal. Today 1996 185-9 360°C y 2.9MPa*	Fracción de GLP 320-340°C	0.20604 (0.063191 mol/mol)
Lecrenay, Fuel 1997 333-342 270°C y 2.4MPa*	n-Decano	0.43255 (0.0429mol/mol)
Presente trabajo 350°C 56 bar*	Fracción de GLP 323-347°C (C-4)	0.38965 (0.1195 mol/mol)

- • Obtenido con el simulador HYSYS al equilibrio.

## ANEXO 3

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE n-C<sub>18</sub>\*.

Formula	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> CH <sub>3</sub>
Peso molecular	254.5 g/mol
Densidad	0.777 g/ml
Punto de ebullición	317 °C
Punto de fusión	28-30 °C

- \* DILUYENTE EN LAS REACCIONES DE HDS CON VARIACION DE LA CONCENTRACION INICIAL DE LOS DMBT.

## ANEXO 4

### Aproximación del coeficiente de transferencia de masa de los DMDBT en el corte de gasóleo.

En la evaluación del coeficiente de transferencia recurrimos a los números adimensionales de la ingeniería química:

$$\text{Numero de Sherwood} = Sh = \frac{k_m d_p}{D} \quad (20)$$

$$\text{Número de Reynolds} = Re = \frac{d_p G}{\mu} \quad (21)$$

$$\text{Número de Schmidt} = Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (22)$$

Donde  $d_p$  es el diámetro medio de la partícula (cm)

$D$  es el coeficiente de difusión molecular ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )

$\mu$  es la viscosidad estática ( $\text{g/cm seg.}$ )

$G$  es la masa velocidad del fluido ( $\text{g/cm}^2 \text{ seg}$ ) en reactor de flujo continuo.

$\rho$  es la densidad del fluido ( $\text{g/cm}^3$ )

El coeficiente de transferencia de masa se puede evaluar directamente de la ecuación 20, pero es necesario conocer el valor del número de Sherwood el cual se obtiene de la siguiente expresión:

$$Sh = A Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (23)$$

Donde  $A$  es un factor de corrección debida a la geometría de la partícula, para tipo esfera  $A=2$ .

$Re$  para un reactor en suspensión, se calcula de manera diferente a la ecuación 21, la expresión es la siguiente:

$$Re = \frac{(\sigma d_p^4)^{1/3}}{\nu} \quad (24)$$

Donde  $\sigma$  es la velocidad de disipación de la energía por unidad de masa de líquido en  $\text{erg/s g}$ . Esta velocidad está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{N_p \rho_L N^3 D_I^5}{W} \phi \quad (25)$$

Donde  $D_I$  = Diámetro de la flecha = 3.5cm

$N$  = velocidad de la flecha en rps = 25  $\text{seg}^{-1}$

$W$  = Masa del líquido en la suspensión = 40g

$\rho_L$  = densidad de la fase líquida = 0.868g/ml

$N_p$  = es el número de potencia, suele depender del número y geometría de los deflectores del reactor, pero para condiciones homogéneas de agitación adquiere el valor de 10 erg/s.

$\phi$  = es un factor de corrección ( $0 < \phi < 1$ ) que toma en cuenta la velocidad de disipación de la energía de los reactivos. A velocidades altas de mezclado  $\phi$  tiende a 1.

Evaluando  $\sigma$  con nuestras condiciones de reacción se obtiene el siguiente valor:

$$\sigma = 1.78 \times 10^6 \text{ erg/s} \cdot \text{g}$$

Para calcular el número de Reynolds, utilizamos la ecuación 24. El valor de la viscosidad cinemática  $\nu$  es 6.53 cSt (0.0653  $\text{cm}^2/\text{s}$ ), mientras que  $d_p$  es en promedio 0.0462 cm. Entonces  $Re$  es el siguiente:

$$Re = 30.77$$

Obtenido el Reynolds, continuamos con el cálculo del valor del número de Schmidt, el cual en base a la expresión de la viscosidad estática ( $\mu = \nu \cdot \rho$ ) simplifica la expresión:

$$Sc = \nu / D \quad (26)$$

El coeficiente de difusividad ( $D$ ) se calcula en base a las características del corte de gasóleo y de la molécula de los DMDBT, la ecuación a utilizar es la siguiente:

$$D_{DMDBT-GLP}^{\circ} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_{GLP})^{1/2} T}{\mu_{GLP} V_{DMDBT}^{\circ}} \quad (27)$$

Donde  $D_{DMDBT-GLP}^{\circ}$  = Coeficiente de difusión molecular de los DMDBT en el corte de GLP en  $\text{cm}^2/\text{mol}$ .

El cálculo del número de Schmidt se ha complicado por la falta de información de este coeficiente de difusividad. La

bibliografía tradicional no menciona el valor de esta difusividad, pero sí de las expresiones para evaluar uno a uno cada componente de la ecuación 27. Es posible por lo tanto, evaluar este coeficiente de difusividad de los DMDBT en el corte de gasóleo. Sin embargo, realizaremos una aproximación de esta difusividad de acuerdo con cálculos presentados en un trabajo reciente<sup>32</sup> con la molécula de DBT en n-hexadecano. El valor de difusividad de  $D_{\text{DBT-nC}_{16}} = 8.97 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$  a 98 bar y 573K (300°C). Este valor puede ayudarnos a aproximar la difusividad de los DMDBT en el corte de gasóleo, por esta razón hemos decidido partir de un valor de difusividad molecular de los DMDBT en gasóleo de  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$ , a reserva de discutir detalladamente los pormenores de esta aproximación.

$$D_{\text{DMDBT-GLP}}^0 = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

A partir de este dato de coeficiente de difusión obtenemos el valor del número de Schmidt y por ende del número de Sherwood.

$$Sc = 65300$$

$$Sh = 446.75$$

Finalmente, el coeficiente de transferencia de masa de líquido-sólido para los DMDBT es el siguiente.

$$k_m = 9.6699 \times 10^{-3} \text{ cm}/\text{min}$$

En la ecuación de la cinética el término  $1/k_m a_m$  es el que interesa saber su magnitud para compararlo con la  $k$  de reacción,  $a_m$  viene expresado como:

$$a_m = m_s / d_p \rho_p$$

Donde  $m_s$  = masa de catalizador/volumen de carga  $0.08639 \text{ g}/\text{cm}^3$

$d_p$  = diámetro de la partícula considerándola esfera  $0.0462 \text{ cm}$

$\rho_p$  = densidad del catalizador  $0.869 \text{ g}/\text{cm}^3$

$$a_m = 2.15187 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_m a_m = 0.020806 \text{ s}^{-1}$$

Observemos que las unidades del término de difusión esta en  $\text{s}^{-1}$ , entonces es necesario convertir a unidades de  $\text{min}^{-1}$  como es el de las constantes de la tabla 24 la cual a continuación

reproducimos para efectos de comparación con el valor obtenido del coeficiente de transferencia de masa.

$$k_m a_m = 1.2483 \text{ min}^{-1}$$

Este valor es de más de dos ordenes de magnitud que el de las constantes de reacción.

Tabla 24

Constante de velocidad de la HDS de DMDBT variando la concentración inicial.  
Diluyente n-C18.

Concentración inicial	0.0311	0.0254	0.0253	0.0193	0.0195
$k, \text{ min}^{-1}$	$4.765 \times 10^{-3}$	$4.69 \times 10^{-3}$	$4.964 \times 10^{-3}$	$3.084 \times 10^{-3}$	$2.910 \times 10^{-3}$
Correlación	0.99979	0.99955	0.99976	0.99991	0.99994

## BIBLIOGRAFIA

1. F. M. Hibbs and W. H. Keesom. The impact of product specification on oil refining. UOP, Des Plaines, Illinois 1995.
2. Michelle Williamson. *Oil and Gas Journal*. **94**, (15), 53-68, 1996.
3. G. Heinrich, S. Kasztelan and L. Kerdraon. Diesel Fuel Upgrading: Hydroprocessing for deep desulfurization and/or aromatics saturation. *Institute Française du pétrole*. France.
4. J. F. Le Page. *Applied Heterogeneous Catalysis. De Technip*, 1<sup>a</sup> Ed. Paris 1978.
5. Toshiaki Kabe, Atsushi Ishihara and Haruhiko Tajima. *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1577-1580, 1992.
6. S. S. Shih; S. Mizrahi, L. A. Green and Michael S. Sarli. *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1232-1235 (1992).
7. A. Sugimoto; F. Tsuchiya and H. Sagara. 1992 NPRA Annual Meeting, AM-92-18.
8. F. van Looij; P van der Laan; W. H. J. Stork; D. J. DiCamillo and J. Swain. *Appl. Catal.* **170**, 1-12 (1998) y las referencias ahí citadas.
9. James T. Richardson and Joe W. Hightower. *An Intensive Short Course on The Uses of Heterogeneous Catalysts given at Instituto Mexicano del Petróleo*. Section J, 1979.
10. Michael J. Girgis and Bruce C. Gates. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2021-2058, 1991.
11. M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V. H. J. De Beer, B. C. Gates and H. Kwart. *J. Catal.* **61**, 509-512, 1980.
12. D. H. Broderick and B. C. Gates. *AIChE J.* **27**, 663-673, 1981.
13. M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick and B. C. Gates. *AIChE J.* **24**, 1015-1021, 1978.
14. N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick and B. C. Gates. *J. Catal.* **57**, 509-512, 1979.
15. D. R. Kilanowski; H. Teeuwen; V. H. J. de Beer; B. C. Gates; G. C. A. Schuit and H. Kwart. *J. Catal.* **55**, 129-137 (1978).
16. M. K. Andari, H. Behbehani and A. Stanislaus. *Fuel Science & Technology Int'l.* **14** (7), 939-961, 1996.
17. Toshiaki Kabe. Deep Desulfurization of Middle Distillate. *University of Agriculture & Technology, Tokio Japón*, 1995.

18. Toshiaki Kabe, Atsushi Ishihara and Haruhiko Tajima. *Chem. Lett.* **669**, 1992.
19. G. C. Laredo-Sánchez, Y. Figueroa-Gómez, M. T. Mares-Gallardo and F. Silva-Sánchez. *Informe Final Proyecto EOA-7401*, 1996.
20. S. W. Weller. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **34** (3), 227-280 (1992).
21. M. L. Vrinat. *Appl. Catal.* **6**, 137-158, 1983.
22. R. Galiasso, *Thesis*, Paris 1970.
23. G. P. Singhal, R. L. Espino, J. E. Sobel and G. A. Huff. *J. Catal.* **67**, 457 (1981).
24. M. L. Vrinat and L. de Mourgues. *J. Chim. Phys.* **79**, 1, 45 (1982).
25. X. Ma, K. Sakanishi and I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2487-2494, 1996.
26. A. Ishihara, T. Itoh, T. Hino, M. Nomura, P. Qi and T. Kabe. *J. Catal.* **140**, 184-189, 1993.
27. C. M. Cortés-Romero; G. C. Laredo-Sánchez & Y. Figueroa-Gómez. *Quinto Congreso de América del Norte. Area 06, Poster 1895*, 1997.
28. V. Meille; E. Schulz; M. Lemaire; R. Faure & M. Vrinat. *Tetrahedron*, **52**, 3953, 1996.
29. C. H. Burnett; D. F. Adams & S. O. Farwell. *Journal of Chromatographic Science*, **16**, 68-73, 1978.
30. R. Badilla-Ohlbaum and D. Chadwick. *Proc. 6<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. Londres*, pp. 1126-1140, 1980.
31. G. C. Laredo Sánchez; C. R. López Cisneros; R. Saint-Martin Castañón; M. C. Martínez Guerrero. *Informe final del proyecto EOA-8240. Abril de 1997*.
32. J. M. Smith. *Ingeniería de la Cinética Química*. C.E.C.S.A. 1986.
33. K. Andersen. *Preprint ACS National Meeting*. Paper 16. 1996.
34. X. Ma; K. Sakanishi; T. Isoda & I. Mochida. *Fuel*, **76**, 4, 329-339. 1996.
35. Alfredo Guevara Lara. *Tesis de Maestría en Ingeniería Química*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D.F. 1999.