



CASA ABIERTA AL TIEMPO

# Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería; Departamento de  
Ingeniería de Procesos e Hidráulica Área de Ingeniería Química

## ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS REACCIONES COMPETITIVAS EN LA HIDRODESULFURACION DE DIBENZOTIOFENO EN PRESENCIA DE INDOL Y SUS DERIVADOS

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)  
**P R E S E N T A**  
EFRAÍN ALTAMIRANO SÁNCHEZ

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

DR. EDGAR MOCTEZUMA VELÁSQUEZ

VOCAL

DR. EDUARDO S. PÉREZ CISNEROS

SECRETARIO

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES H.

LA PARTE EXPERIMENTAL DE LA TESIS SE REALIZÓ EN LA PLANTA PILOTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA.

ASESOR DEL TEMA



---

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES H.

SUSTENTANTE

---

EFRAÍN ALTAMIRANO SÁNCHEZ

## AGRADECIMIENTOS

AL CONACYT POR LA BECA OTORGADA CON NÚMERO DE BECARIO 130425

AL FIES-IMP POR EL COMPLEMENTO DE BECA Y EL FINANCIAMIENTO, PARA EL DESARROLLO EXPERIMENTAL DE ESTA TESIS, OTORGADO A TRAVÉS DEL PROYECTO 97-01-11 (CINÉTICA DE LAS REACCIONES EN PROCESOS DE HIDRODESULFURACIÓN, HIDROGENACIÓN E HIDRODESAROMATIZACIÓN EN DIESEL).

AL DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES POR APORTAR SUS RECURSOS Y SUS CONOCIMIENTOS A ESTE PROYECTO.

**I. ÍNDICE****I**

<b>I. ÍNDICE</b> .....	I
I.1. NOMENCLATURA.....	V

**II**

<b>II. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
II.1. OBJETIVOS .....	6

**III**

<b>III. ANTECEDENTES</b> .....	7
III.I. GENERALIDADES SOBRE LA HIDRODESULFURACIÓN (HDS).....	7
III.I.1. Química de las moléculas organoazufradas .....	7
III.I.2. Termodinámica.....	9
III.II. HDS DEL TIOFENO .....	10
III.III. HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO.....	16
III.IV. HIDRODESINITROGENACIÓN.....	32
III.IV.1. Química de las moléculas heterocíclicas nitrogenadas.....	32
III.IV.2. Eliminación del átomo de nitrógeno de la estructura orgánica. ....	33
III.IV.3. Termodinámica.....	34
III.IV.4. Hidrodesnitrogenación del Indol .....	38
III.V. INHIBICIÓN .....	46
III.V.1. HDS en presencia de compuestos nitrogenados .....	46

III.V.2. Caso particular de la inhibición en la HDS del DBT .....	50
III.V.3. Intensidad de inhibición .....	55
<b>IV</b>	
<b>IV. PLANTEAMIENTO DEL MÉTODO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>57</b>
IV.I. LAS MOLÉCULAS INVOLUCRADAS.....	57
IV.I.1. Efecto de la concentración de compuestos nitrogenados .....	58
IV.II. DESARROLLO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN CINÉTICA .....	60
IV.II.1. Características del catalizador .....	60
IV.II.2. Sulfuración del catalizador.....	61
IV.II.3. Reactivos y gases.....	61
IV.II.4. Descripción del equipo para obtener los datos cinéticos.....	62
IV.III. CONDICIONES PARA ESTABLECER LA OPERACIÓN ÓPTIMA DEL EQUIPO... ..	63
IV.IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	65
IV.IV.1. Hidrodesulfuración del DBT .....	65
IV.IV.2. Inhibición de la HDN sobre la HDS .....	66
IV.IV.2.1. HDS de DBT más Indol.....	66
IV.IV.2.2. HDS DBT más indolina .....	67
IV.IV.2.3. HDS DBT más ortoetilnilina.....	67
IV.IV.3. Análisis químico de las muestras.....	68
IV.IV.4. Cálculo de conversiones y rendimientos .....	70

V

**V. ANÁLISIS MECANÍSTICO DE LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HDS Y HDN ..... 73**

V.I. HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO.....73

V.II. EFECTOS DE INHIBICIÓN DEL INDOL SOBRE LA HDS DEL DBT ..... 77

V.II.1. HDS de DBT + Indol 22 ppm ..... 78

*V.II.1.1. HDN del Indol 22 ppm simultánea a la HDS ..... 79*

V.II.2. HDS de DBT + indol 43.5 ppm ..... 81

*V.II.2.1. HDN indol 43.5 ppm simultánea a la HDS..... 82*

V.II.3. HDS de DBT + indol 87 ppm ..... 85

*V.II.3.1. HDN del indol 87 ppm simultánea a la HDS..... 88*

V.II.4. HDS de DBT + indol 174 ppm ..... 93

*V.II.4.1. HDN de indol 174 ppm simultánea a la HDS..... 94*

V.II.5. HDS de DBT + indol 250 ppm ..... 98

*V.II.5.1. HDN de indol 250 ppm simultánea a la HDS..... 100*

V.III. HDS DE DBT CON INDOLINA ..... 103

    V.III.1. HDS de DBT + indolina 22,43.5,87,174 y 250 ppm ..... 104

V.IV. HDS DE DBT CON OEA ..... 107

V.IV.1. HDS de DBT + OEA 22 ppm ..... 107

*V.IV.1.1. HDN de la OEA 22 ppm simultánea a la HDS..... 109*

V.IV.2. HDS de DBT + oea 43.5 ppm..... 111

*V.IV.2.1. HDN de la OEA 43.5 ppm simultánea a la HDS..... 112*

V.IV.3. HDS de DBT + OEA 87 ppm..... 114

*V.IV.3.1. HDN de OEA 87 ppm simultánea a la HDS ..... 116*

V.IV.4. HDS de DBT + OEA 174 ppm ..... 119

<i>V.IV.4.1. HDN de OEA 174 ppm simultánea a la HDS</i> .....	120
V.IV.5. HDS de DBT + OEA 250 ppm .....	123
<i>V.IV.5.1. HDN de OEA 250 ppm simultánea a la HDS</i> .....	123
V.V. DISCUSIÓN.....	126

**VI**

<b>VI. EVALUACIÓN CINÉTICA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES</b> .....	141
VII. EVALUACIÓN CINÉTICA DE LA DESAPARICIÓN DEL DBT .....	141
VI.I.1. Inhibición por los compuestos nitrogenados .....	147
<i>VI.I.1.1. HDS de DBT + indol</i> .....	148
<i>VI.I.1.2. HDS de DBT + indolina</i> .....	153
<i>VI.I.1.3. HDS de DBT + OEA</i> .....	154
VI.II. DISCUSIÓN.....	157

**VII**

<b>VIII. CONCLUSIONES</b> .....	159
---------------------------------	-----

**VII**

<b>VII. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	163
--------------------------------	-----

## I.1 NOMENCLATURA

<b>HDS</b>	Hidrodesulfurización	<b>•SH<sup>-</sup></b>	H <sub>2</sub> adsorbido en el sitio •S <sup>2-</sup>
<b>HDN</b>	Hidrodesnitrificación	<b>4MDBT</b>	4-metildibenzotiofeno
<b>HDO</b>	Hidrodesoxigenación	<b>4,6 DMDBT</b>	4,6-dimetildibenzotiofeno
<b>ppm</b>	partes por millón	<b>4H-DBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno	<b>DMBF</b>	Dimetilbifenil
<b>OEA</b>	Ortoetilanilina	<b>TiO<sub>3</sub></b>	Trióxido de titanio
<b>INDA</b>	Indolina	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Óxido de circonio
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de azufre	<b>MoS<sub>2</sub></b>	Sulfuro de molibdeno
<b>TF</b>	Tiofeno	<b>D</b>	Dibenzotiofeno
<b>BT</b>	Benzotiofeno	<b>BCH</b>	Biciclohexil
<b>BF</b>	Bifenil	<b>C<sub>09</sub>S<sub>8</sub></b>	Sulfuro de cobalto
<b>CoMo</b>	Cobalto molibdeno	<b>Co</b>	Cobalto
<b>NiMo</b>	Níquel molibdeno	<b>sp<sup>2</sup></b>	Hibridación
<b>NiMoP</b>	Níquel molibdeno fósforo	<b>C=N</b>	Enlace doble C=nitrógeno
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alúmina	<b>C-N</b>	Enlace carbono-nitrógeno
<b>CS<sub>2</sub></b>	Sulfuro de carbono	<b>5THQ</b>	5,6,7,8-tetrahydroquinolina
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Sulfuro de hidrógeno	<b>1THQ</b>	1,2,3,4-tetrahydroquinolina
<b>Atm</b>	atmósferas	<b>Q</b>	Quinolina
<b>NiW</b>	Níquel tungsteno	<b>PCHE</b>	Propilciclohexeno
<b>r<sub>i</sub></b>	velocidad de reacción	<b>nPCH</b>	n-propilciclohexano
<b>k</b>	cte. cinética de reacción	<b>PB</b>	Propilbenceno
<b>k<sub>a</sub></b>	cte. de adsorción	<b>HL</b>	Hidrocarburos ligeros
<b>C<sub>i</sub></b>	concentración de la especie	<b>bar</b>	Bares
<b>P</b>	presión	<b>PCE</b>	Propilciclohexeno
<b>CHF</b>	Ciclohexilfenil	<b>EB</b>	Etilbenceno
<b>Mpa</b>	Mega Pascales	<b>IMP</b>	Instituto Mexicano del Petróleo
<b>DSD</b>	Desulfuración directa		
<b>MH<sup>-</sup></b>	H <sub>2</sub> adsorbido en el sitio M*		
<b>MSH<sup>-</sup></b>	H <sub>2</sub> S adsorbido en el sitio M*		

<b>ECA</b>	Etilciclohexano
<b>BM</b>	Balances de materia
<b>OH</b>	Grupo hidróxilo
<b>P<sub>i</sub></b>	Presión parcial del compuesto i
<b>OHI</b>	Octahidroindol
<b>k'</b>	Constante cinética de pseudoprimer orden
<b>1,2,3,4,4<sup>a</sup>,9,9<sup>a</sup>,10-OHA</b>	1,2,3,4,4 <sup>a</sup> ,9,9 <sup>a</sup> ,10-octahidroacridina
<b>1,2,3,4,5,6,7,8-OHA</b>	1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroacridina
<b>HHDBT=6HDBT</b>	Hexahidrodibenzotiofeno
<b>THDBT=4HDBT</b>	Tetrahidrodibenzotiofeno
<b>L-H</b>	Langmuir Hinshelwood

## II. INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento es un proceso que se utiliza extensivamente en la industria petrolera, y consiste en el tratamiento, con hidrógeno, de diferentes cortes del petróleo, en presencia de un catalizador. Los objetivos de este proceso son: la eliminación de un gran número de heteroátomos a través de diferentes reacciones denominadas de hidroconversión, modificando a profundidad la estructura de las moléculas heterocíclicas presentes en el corte. La eliminación de los heteroátomos presentes en la carga no provocan alteración sustancial en el peso molecular promedio de la mezcla, a este proceso se le llama hidropurificación. Los átomos a eliminar, en la estructura de las moléculas (heteroátomo) de hidrocarburos, son el azufre, el nitrógeno, el oxígeno, o los metales como el níquel o el vanadio. Este proceso emplea generalmente un catalizador de molibdeno, soportado en alúmina y promovido por cobalto o níquel, a temperaturas del orden de 300 °C a 400 °C y presiones moderadas (56 kg/cm<sup>2</sup>). Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son la hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN) y hidrodeshidrometalización (HDM). Estas reacciones involucran la hidrogenólisis de los enlaces C-heteroátomo y a su vez se lleva a cabo la hidrogenación de moléculas aromáticas que pueden ser o no heteroatómicas.

Las condiciones de operación en los procesos de HDT así como los requerimientos para el catalizador (actividad, selectividad, resistencia a la desactivación y propiedades mecánicas) dependen de las características del corte a procesar. Así el HDT de cargas de hidrocarburos pesados implica una mayor severidad en las condiciones de operación y, por ende, mayores requerimientos al catalizador.

En el caso particular de México, se procesan crudos de diferente tipo: olmeca, istmo y maya. Estos poseen propiedades físicas (ver tabla II.1), y distribuciones de compuestos diferentes. En específico, el crudo maya posee elevadas concentraciones de compuestos azufrados, nitrogenados, así como metales.

Tabla II.1 Características de los petróleos producidos en México.

<b>Características</b>	<b>Petróleo crudo</b>		
	<b>Maya</b>	<b>Istmo</b>	<b>Olmeca</b>
Peso específico 20/4 °C	0.9212	0.8550	0.8288
Gravedad API	21.6	38.4	38.6
Azufre total, ppm	3.6	1.6	1.0
Nitrógeno total, ppm	3300	1450	780
Vis. cinemática a 21.1°C , cSt	280	13.3	6.0
Cenizas, %peso	0.0510	0.025	0.017
Temp. de escurrimiento, °C	-27	-33	42
Carbón ramsbottom, % wt	11.5	4.3	2.4
Metales Ni/V, ppm	52/290	11/49	1/7

Fuente: PEMEX refinación

En un futuro, la disponibilidad de petróleo ligero será cada vez menor de acuerdo a la información conocidas sobre las reservas mexicanas. Por consiguiente, si se considera que la mayor parte de las reservas petrolíferas mexicanas son de petróleo maya es necesario conocer mejor el comportamiento de estas moléculas a altas concentraciones para desarrollar nuevos métodos o innovar las tecnologías existentes para eliminarlos. En el caso de las moléculas azufradas, han existido razones adicionales para su eliminación en los diferentes cortes debido a que generan: corrosión en las tuberías, mal olor y envenenamiento en otros procesos que reciben alimentaciones de las unidades de HDT. En el caso particular de las cargas que se alimentan a las unidades de rompimiento catalítico (FCC), contienen altas concentraciones de azufre, una parte de éste se deposita en el catalizador y luego es convertido, en el regenerador, en óxidos de azufre (SOx) y emitido a la atmósfera como gases de combustión nocivos para la salud. El HDT conlleva reducir la corrosión del equipo durante la refinación y manejo del hidrocarburo y, además, mejora el aroma del producto. Este último proceso cobra mayor importancia en la medida que se procesan cada vez mayores cantidades de crudo maya.

Por otra parte, el esfuerzo para mantener un ambiente limpio ha generado una menor tolerancia en el contenido de azufre y aromáticos en los combustibles. Por ejemplo, el contenido de azufre para el combustible diesel no debe exceder el 0.05% (500 ppm) en

peso. Además, se ha propuesto en México que para los próximos años el contenido de azufre disminuya a niveles de 0.035% en peso, lo que representa una conversión mayor al 95% de eliminación de azufre. Hasta hoy en día, cumplir con los requerimientos ambientales en cuanto a los contenidos de azufre y aromáticos representa un reto para la investigación académica y para la industrial debido a la complejidad de las mezclas de compuestos heterocíclicos con diferencias importantes en su estructura y en sus propiedades químicas.

En el caso particular de esta tesis, se pretende aportar conocimientos relacionados con el HDT de destilados intermedios para producir diesel de mejor calidad, en los términos antes mencionados. Esto consiste en el análisis de los efectos cinéticos de los compuestos nitrogenados, con poder de inhibición, sobre la hidrodesulfuración de una molécula típica presente en esos cortes (dibenzotiofeno, DBT). Lo anterior responde al imperativo de lograr un mejor entendimiento de la cinética de las reacciones involucradas en el HDT, lo que puede impactar en el desarrollo de mejores catalizadores para este proceso. La molécula nitrogenada elegida fue el indol, así como sus productos de reacción como indolina (inda) y ortoetilnilina (OEA). Esta molécula (no básica) está presente en el gasóleo ligero primario (LGP) y, en mayor cantidad, en el aceite cíclico ligero (ACL), que son los destilados que alimentan a las cargas de hidrotratamiento para la producción del combustible diesel. Por consiguiente, se pretende elucidar el comportamiento simultáneo de las reacciones de HDN y HDS, determinar la fuerza de inhibición de cada una de las moléculas nitrogenadas modelo y justificar este efecto desde un punto de vista mecanístico y cinético. Por lo tanto, el presente trabajo se estructura de la siguiente forma:

En el capítulo I se presentan la estructura de la tesis, sus objetivos y alcances. En el capítulo II se expone un panorama general de lo que implica el proceso de hidrotratamiento y de las necesidades de reducción del contenido de azufre en los combustibles tales como el diesel. Además, en este capítulo se muestra de forma general el contenido de cada uno de los capítulos que conforman el presente trabajo con el objetivo de mostrar al lector el tema central de la tesis (y de su periferia), de tal forma que se establezca la línea por la cual ésta se guiará.

En el capítulo III se presentan los antecedentes bibliográficos de los artículos más importantes relacionados directamente con la HDS, HDN e inhibición por compuestos nitrogenados. Las investigaciones que dieron origen a los artículos presentados en el capítulo III se han realizado con más intensidad en las tres últimas décadas. En primera instancia, se explica la química y la reactividad de las moléculas azufradas. En seguida se presentan algunos trabajos sobre la HDS del tiofeno (TF), que constituye la molécula azufrada más estudiada en la literatura, y a partir de los cuales se describen los efectos que se tienen al variar las condiciones de reacción sobre la Hidrodesulfuración de esta molécula [1][2]. También, se demuestra la cinética de la reacción de HDS del TF. En el caso particular de la HDS del DBT se formula una revisión exhaustiva que involucra: las características químicas, la termodinámica, las diferentes hipótesis sobre la cinética de reacción de la HDS de esta molécula y las diferentes propuestas de los mecanismos de reacción. En la sección II, del capítulo III, se muestra la revisión bibliográfica sobre la HDN, reacción que está involucrada con el desarrollo de esta tesis. Aquí se presenta, al igual que en la HDS, la química de las moléculas heterocíclicas nitrogenadas, particularmente la causa de sus características básicas o las razones por las cuales algunas moléculas, como el indol, no se considera como básicas [3]. Con base en lo anterior, se determina cuáles son las moléculas más fáciles de desnitrogenar. También, se da un panorama general de la termodinámica de la reacción de HDN. Además, en la sección III.II.4, se presenta la HDN del indol y de la OEA; aquí se hace referencia a los principales artículos que tratan sobre la cinética y los mecanismos de reacción que sigue la HDN del indol.

Por último, se presentan en la sección III los efectos de inhibición de los compuestos nitrogenados sobre la reacción de HDS.

En el capítulo IV se hace una descripción del método experimental utilizado para obtener los datos cinéticos que permitan a su vez el análisis de las reacciones simultáneas de HDS y HDN. En este capítulo se listan las moléculas involucradas, las características del catalizador y las condiciones de reacción, las características del equipo utilizado, así como el análisis químico de las muestras tomadas en cada uno de los experimentos realizados.

También se hace una breve descripción del cálculo de las conversiones de los reactivos iniciales y de los rendimientos de sus productos.

El capítulo V consta de un análisis detallado, en la medida de lo posible, de las gráficas de conversión de reactivos y rendimientos de productos. En cada una de las reacciones se intenta justificar las etapas que sigue la reacción de HDS en presencia de los compuestos nitrogenados a las diferentes concentraciones utilizadas (22, 43.5, 87, 174, y 250 ppm) y, a su vez, también se siguen las variaciones que tiene la reacción de HDN tanto para el indol como para la indolina y la OEA. El análisis meramente inductivo que se tiene en cada una de las reacciones termina con una propuesta mecanística de la reacción, tomando casi siempre como base los antecedentes presentados en el capítulo III. En razón de lo anterior, se logra determinar la fuerza de inhibición de cada una de las moléculas nitrogenadas (modelo) sobre la HDS del DBT. Este orden de fuerza de inhibición queda sujeto a la comprobación mediante el análisis cinético de cada una de las reacciones que se lleva a cabo en el capítulo VI.

En el capítulo VI se realiza el análisis cinético de cada una de las reacciones presentadas en el capítulo V ajustando la HDS a una reacción de pseudoprimer orden. Al aplicar el método integral, se estiman las pseudoconstantes de velocidad de reacción (para cada concentración) con la finalidad de comparar cada constante y, a su vez, determinar la fuerza de inhibición de las moléculas modelo nitrogenadas sobre la HDS del DBT. Los resultados que se obtienen en este capítulo corroboran la hipótesis anteriormente planteada sobre la intensidad de inhibición.

Con esta introducción se espera que el lector esté familiarizado con el presente trabajo y además que tenga siempre presente cual es el tema central y cual es la periferia de ésta.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Establecer las bases mecanísticas para el desarrollo de un modelo cinético de la reacción modelo HDS del DBT en presencia de indol

### **Objetivos particulares**

Establecer los avances científicos, que existen acerca de las reacciones de HDN, HDS e inhibición de la HDS por compuestos nitrogenados, a través de una revisión bibliográfica extensa.

Plantear una estrategia experimental para analizar la cinética de la reacción de HDS inhibida por compuestos nitrogenados.

Evaluar los efectos de inhibición del indol y sus derivados (indolina y OEA) sobre la HDS del DBT a partir de los datos experimentales. De tal forma, que se logren establecer los mecanismos de reacción simultáneos, tanto para la HDS como para la HDN.

Estimar las constantes de velocidad de reacción para las reacciones de HDS del DBT, y determinar el efecto de la concentración de los compuestos nitrogenados a la velocidad de reacción de HDS.

Establecer los posibles efectos que intervienen en la inhibición de la HDS y postular las hipótesis que surjan del análisis de los resultados experimentales. Así como, establecer las bases para el desarrollo de un modelo cinético.

### III. ANTECEDENTES

#### III.I Generalidades sobre la Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS ha sido uno de los procesos más importantes dentro de la refinación del petróleo. Uno de sus principales objetivos es la remoción del azufre de las corrientes que alimentan a diferentes procesos como la reformación y el craqueo catalítico, así como la protección del equipo para evitar la corrosión provocada por los compuestos organoazufrados. Además, con la intención de mantener una calidad de aire dentro de las normas ambientales, se persigue el objetivo de reducir al máximo las emisiones de SO<sub>x</sub> a la atmósfera por los vehículos que consumen combustible diesel o gasolina.

En la práctica industrial, el catalizador está en función del corte a hidrotratar y, en consecuencia, de su composición. En el caso de la HDS de destilados intermedios, los catalizadores están constituidos por un elemento del grupo (Mo ó W) asociado un metal del grupo (Co ó Ni), generalmente en forma de sulfuros. La elección del par Mo-Co, Mo-Ni, W-Co ó W-Ni depende del contenido de heteroátomos. De esa manera, si se tiene una carga rica en azufrados y no se desea enfatizar la hidrogenación se emplea CoMo, mientras que cuando se requiere aumentar la función hidrogenante se emplea NiMo.

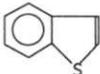
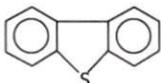
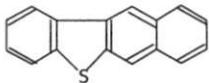
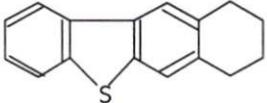
##### III.I.1 Química de las moléculas organoazufradas

La reactividad de las moléculas azufradas en la HDS depende básicamente del tamaño molecular y de la estructura de las moléculas, como recientemente resume H. Topsøe y colaboradores [4]. (tabla III.I.1.1)

Si se consideran algunos detalles sobre la interacción de las moléculas azufradas con la superficie catalítica, se considera la posibilidad de que sea a través del átomo de azufre o mediante los electrones  $\pi$  del anillo o anillos aromático(s). En este último caso, según Nag, *et.al.*, [5] la reactividad de las moléculas con multianillos aromáticos no está gobernada solamente por el tamaño de la molécula, sino que la interacción de los electrones  $\pi$  del anillo aromático con la superficie del catalizador puede ser más importante que la interacción del átomo de azufre con la superficie. Además, señala que el mecanismo de HDS de los compuestos de tres o cuatro anillos puede ser esencialmente diferente a la del

tiofeno. En la tabla III.I.1.1 se puede observar que la constante cinética (reportada como pseudoprimer orden) del DBT es la más baja de todas las moléculas, lo cual ilustra su grado de representatividad en el proceso de HDS.

**Tabla III.I.1.1.** Reactividad de diversos compuestos heterocíclicos sulfurados<sup>3</sup>.

Reactante	Estructura	k cinética de pseudo primer orden (l/g cat. s)
Tiofeno		$1.38 \times 10^{-3}$
Benzotiofeno		$8.11 \times 10^{-4}$
Dibenzotiofeno		$6.11 \times 10^{-5}$
Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		$1.61 \times 10^{-4}$
7,8,9,10-tetrahidrobenzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno		$7.78 \times 10^{-5}$

Fuente: Topsøe [4]

Los patrones de reactividad en la HDS para las moléculas sulfuradas pueden ser totalmente diferentes si se varían las condiciones de operación, así como también las concentraciones de los reactivos y/o productos. Así, en contraste con los datos presentados en la tabla III.I.1.1, Kilanowski y colaboradores [1] determinaron que la reactividad del tiofeno (TF), benzotiofeno (BT) y DBT son aproximadamente similares a presión atmosférica. En consecuencia, se debe tener cuidado al establecer comparaciones entre las reactividades de compuestos azufrados.

<sup>3</sup> condiciones de reacción: reactor *batch* usando n-hexadecano como solvente (0.25% en mol de reactante), a 300 °C y 71 atm, y como catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Estos compuestos reaccionaron de forma individual.

### III.1.2 Termodinámica

Los equilibrios químicos de las reacciones involucradas en la HDS dependen de la concentración de hidrógeno, de sulfuro de hidrógeno, de las características de catalizador y de las condiciones de operación. Por ejemplo, la conversión del DBT decrece conforme la temperatura aumenta, dentro del intervalo en el proceso industrial (350 –400 °C). De acuerdo con los cálculos termodinámicos reportados en la bibliografía, la HDS de los compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente irreversible bajo las condiciones típicas en los diferentes hidrotratamientos de cortes del petróleo (300-380 °C y 55-170 atm) [3]. Girgis, *et.al.*, [6] compilan valores representativos, en la HDS en fase gas, de constantes de equilibrio de diversos compuestos organoazufrados como mercaptanos, sulfuros y compuestos heterocíclicos. En la tabla III.1.2.1. se listan algunos de ellos con las entalpías de reacción correspondientes, donde claramente se aprecia que la constante de equilibrio disminuye a medida que se incrementa la temperatura

**Tabla III.1.2.1.** Constantes de equilibrio para la HDS de algunos compuestos organoazufrados.

<i>Compuestos</i>	<i>log K a</i> <i>227 a 427°C</i>		$\Delta H^{\circ}rxn^2$ (Kcal/mol).
2-propanotiol + H <sub>2</sub> → propano + H <sub>2</sub> S	6.05	4.45	-13
Tiaciclohexano + H <sub>2</sub> → n-pentano + H <sub>2</sub> S	9.22	5.92	-27
Tiofeno + 4H <sub>2</sub> → n-butano + H <sub>2</sub> S	12.07	3.85	-68

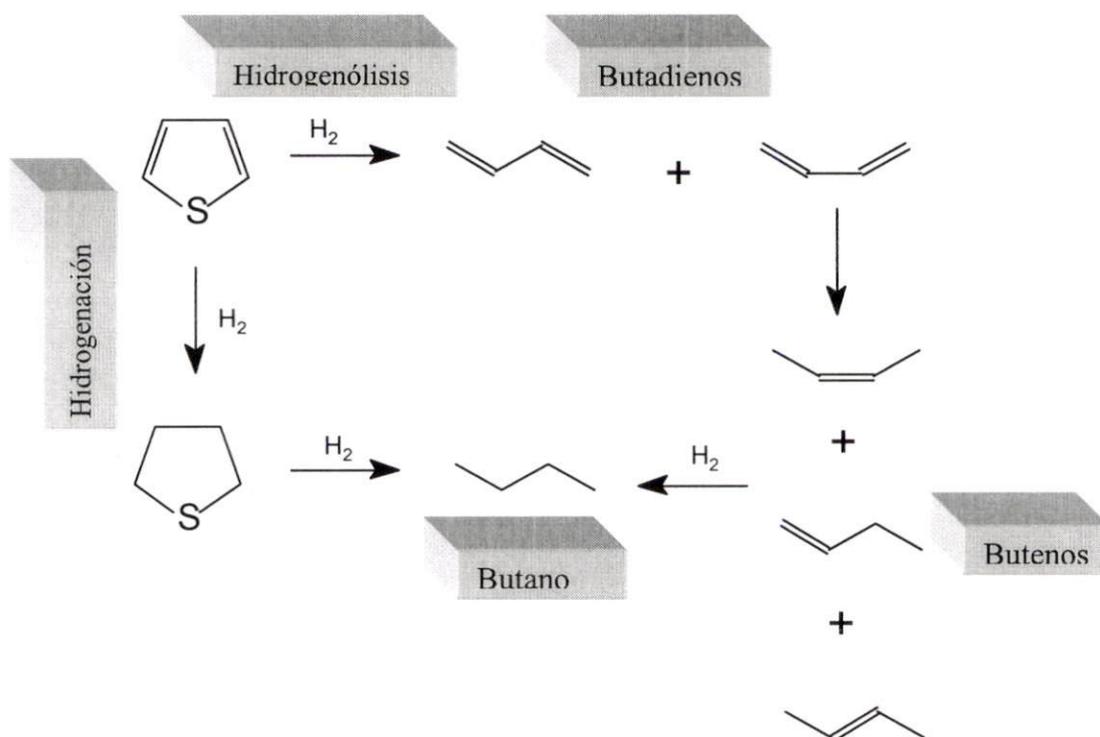
Fuente: Girgis [6] p. 2027.

La termodinámica sobre las reacciones de los compuestos organoazufrados con multianillos aromáticos no se ha publicado, con la excepción del DBT publicado por Vrinat [2]. Los resultados de su artículo indican que la HDS del DBT es favorecida por las condiciones de operación del reactor industrial, con una exotermicidad ( $\Delta H^{\circ}$ ) de -11 kcal/mol, para dar como producto principal bifenil (BF).

### III.II HDS del tiofeno

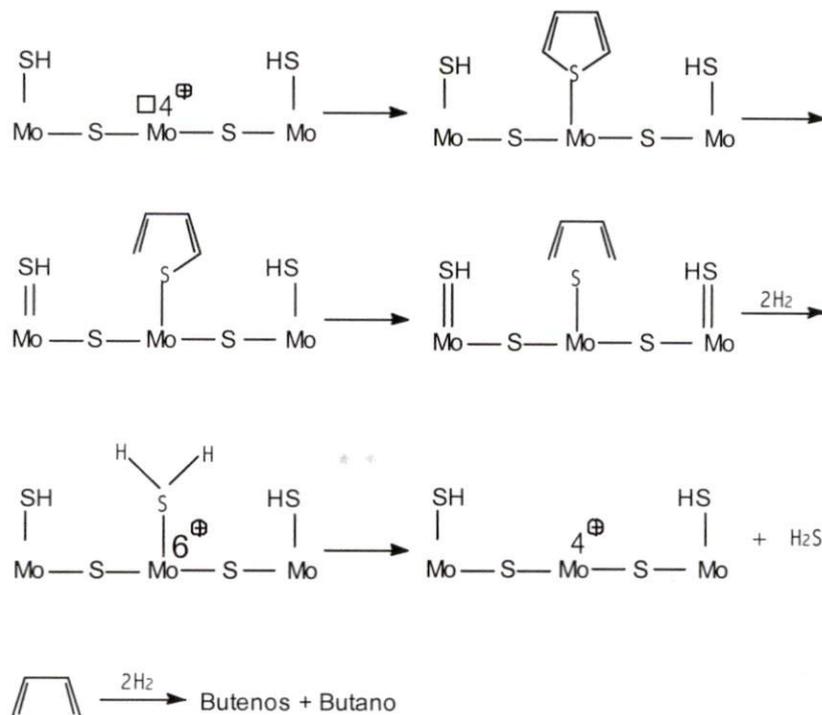
Para lograr un mejor entendimiento sobre la reacción de HDS es necesario iniciar por la molécula heterocíclica azufrada más simple. En la literatura han aparecido trabajos que tratan de explicar el mecanismo de reacción o bien establecer una ecuación cinética representativa con diferentes grados de detalle. Cabe señalar que el mecanismo de la HDS del tiofeno, en forma estricta, no está totalmente claro, pues no ha habido un consenso, por ejemplo, en relación a que si las reacciones involucran uno o dos sitios catalíticos. En uno de los trabajos más completos sobre la HDS del tiofeno en la década de los setentas, Lee y Butt [7] realizaron un estudio de la HDS del tiofeno sobre un catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en un intervalo de temperatura de 250-313 °C, y propusieron el mecanismo presentado en la figura III.II.1. De sus resultados, estos autores señalan que la hidrogenólisis del tiofeno ocurre en mayor medida que la hidrogenación del anillo aromático. Además, la cinética de las reacciones de HDS del tiofeno involucra más de un sitio activo al considerar que la hidrogenación del buteno se lleva a cabo en un sitio diferente al de la hidrogenólisis.

**Figura III.II.1.** Mecanismo de reacción de la HDS del Tiofeno.



Posteriormente, otros autores han coincidido en señalar que la HDS del TF ocurre por dos vías paralelas, como por ejemplo Gates [8] y Vrinat [2]. No obstante, algunos otros autores proponen que en estas reacciones intervine sólo un sitio catalítico. Como punto de partida suponen que hay adsorción y que sólo el átomo de azufre experimenta una interacción química con los sitios catalíticos. Para afirmar lo anterior, asumen la existencia de sitios activos en la superficie que pueden interactuar con aniones. Por lo que esperan que la mayor cantidad de moléculas que llegan a la superficie en posición vertical reaccionen a través del átomo de azufre. A este mecanismo se le conoce como de un sitio catalítico de adsorción. La descripción se muestra en la figura III.II.2.

**Figura III.II.2.** Propuesta de un sitio catalítico en la HDS del TF sobre CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



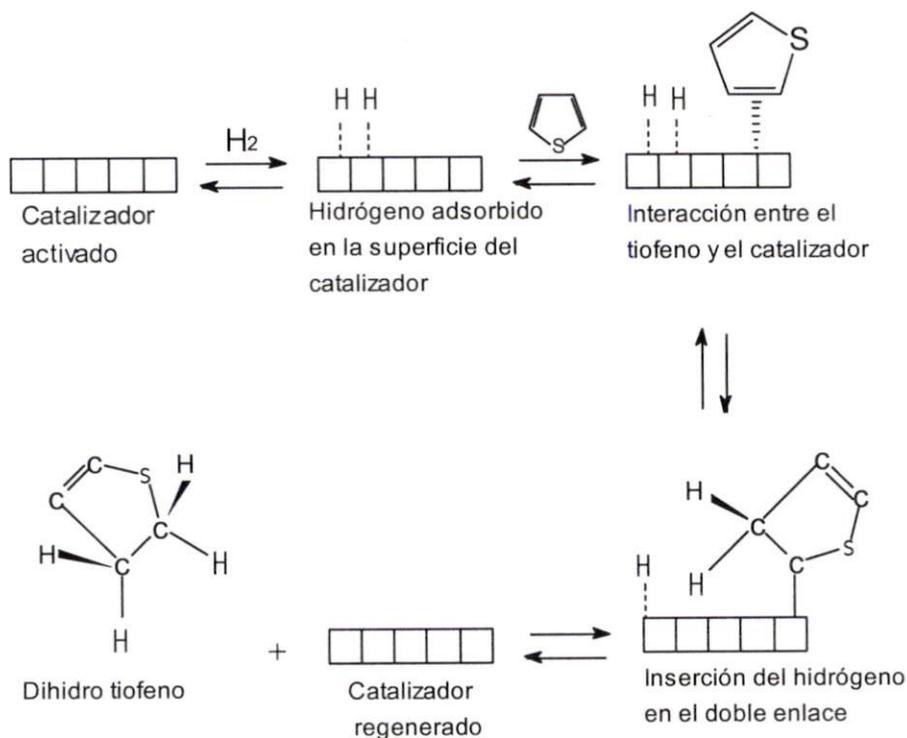
Fuente: H. Kwart y colaboradores [9]

Un gran número de investigadores ha demostrado que la hidrogenación del anillo del tiofeno no necesita preceder a la hidrogenólisis. En estos trabajos se han encontrado productos como el butadieno y el tetrahidrotiofeno, lo cual confirma que existen dos vías en

el mecanismo de reacción: la hidrogenación y la hidrogenólisis. Vale la pena hacer un paréntesis y explicar la diferencia entre estas dos vías, en términos detallados.

Una etapa de la hidrogenación es la saturación de un doble enlace. El primer paso es la adsorción del hidrógeno en la superficie, seguido por la interacción entre el catalizador y el alqueno por medio de los orbitales libres del metal que se ocupan, a su vez, por los orbitales  $\pi$  del alqueno (McMurry [3]). En la figura III.II.3 se intenta ilustrar este mecanismo.

**Figura III.II.3.** Mecanismo simplificado de Hidrogenación.

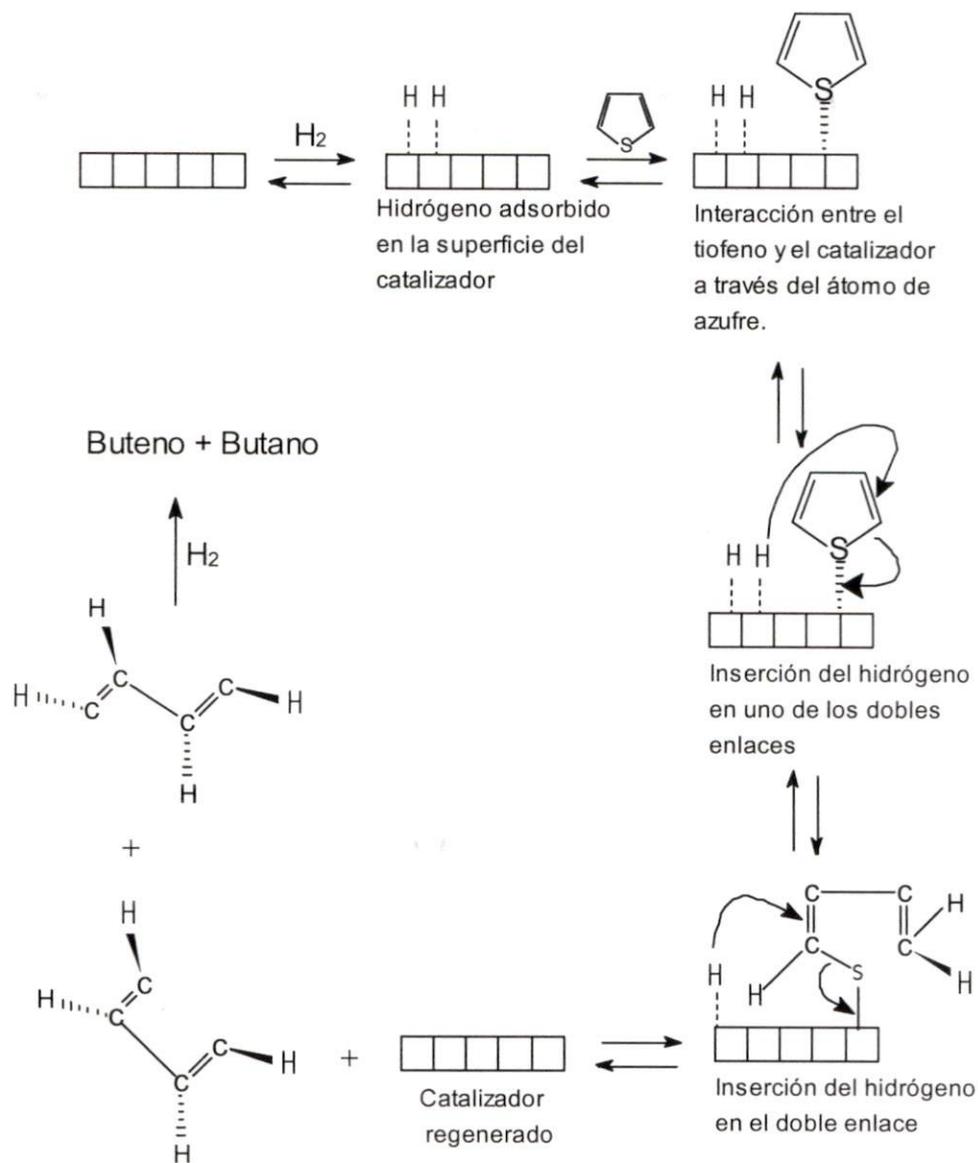


Modificado de: McMurry [3] p. 234

Cabe señalar que la interacción entre las moléculas y la superficie del catalizador es más compleja de lo que parece; de hecho, aún no se sabe con certeza cómo se lleva a cabo este fenómeno.

La hidrogenólisis se lleva a cabo sobre el enlace C-S que requiere hidrógeno para permitir la eliminación del átomo de azufre. Tal cual se ilustra en la figura III.II.4.

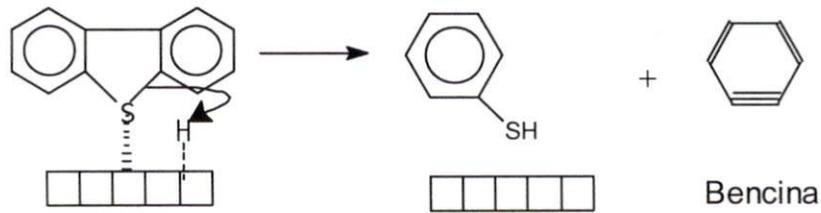
**Figura III.II.4.** Mecanismo simplificado de la hidrogenólisis.



Modificado de: H. Kwart y colaboradores [9] p 129-131

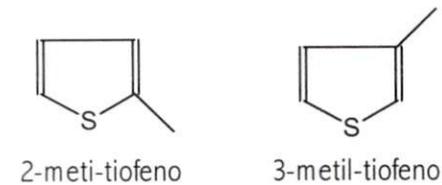
H. Kwart y colaboradores [9], basándose en las investigaciones de la época, sugieren que el mecanismo de un sitio no es el único que ocurre en la HDS. Esto es: si el mismo mecanismo (Kolboe) de un sitio aplicara a la HDS del DBT, no se podría llevar a cabo sin la formación de intermediarios altamente energéticos como la bencina:

**Figura III.II.5.** Mecanismo de HDS del DBT de un sitio activo de adsorción.



Vale la pena hacer una reflexión sobre este mecanismo de adsorción del tiofeno en un sitio. Si lo quisiéramos validar, sería necesario someterlo a prueba con otro tipo de moléculas, por ejemplo, un benzotiofeno (BT) alquil sustituido. Entonces, estaríamos convencidos de que el 2-metil-BT sería menos reactivo en gran medida que el 3-metil-BT, debido a los efectos estéricos; pero Givens y Venuto [10]<sup>2</sup> demostraron que la diferencia de reactividad entre el 2M-BT y el 3-M-DBT era muy poca, lo cual pone en una débil situación

la teoría de la adsorción de las moléculas tiofénicas a través del átomo de azufre sobre un solo sitio catalítico activo. También Desikan y Amberg [11]<sup>3</sup> demostraron que la HDS de 2metiltiofeno y 3metiltiofeno, bajo las mismas condiciones de operación, no mostraron

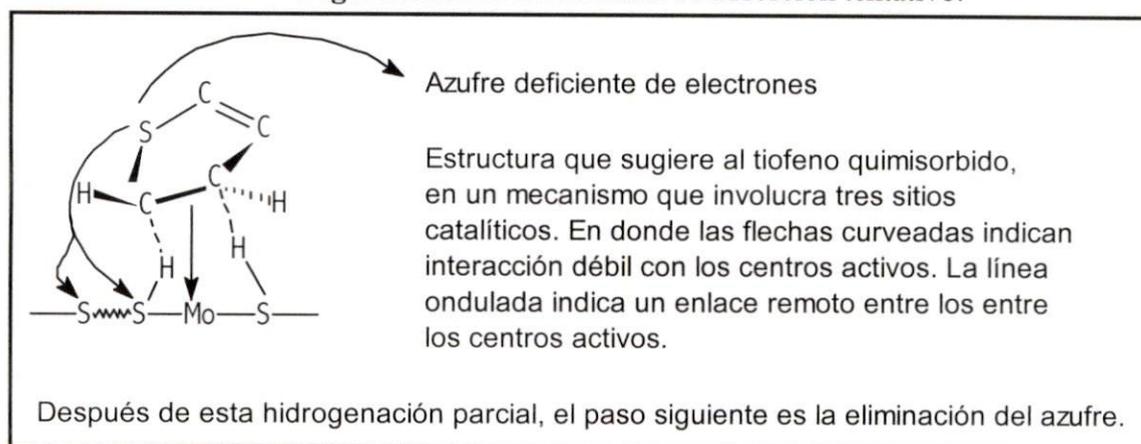


<sup>2 3</sup> citado por H. Kwart

energías de activación distinguibles. Este trabajo también rompe con la teoría de un solo sitio.

H. Kwart y colaboradores [9] defienden la teoría de más de un sitio activo [12][13] al argumentar que los electrones  $\pi$  de los dobles enlaces contribuyen en la reactividad de la molécula (esto coincide con lo que dice Nag, *et. al.*, [5]), y argumentan que la tendencia de los compuestos homólogos del tiofeno, de ser adsorbidos por vacantes aniónicas, no ocurre preferentemente por el átomo de azufre, sino por el plano del anillo. El mecanismo sería de la siguiente forma:

**Figura III.II.6.** Mecanismo de adsorción tentativo.



Fuente: H. Kwart y colaboradores [9] p.131

Como se explicó brevemente, existen diferencias sustanciales en la concepción del mecanismo de adsorción de una molécula tiofénica. Adicionalmente, los académicos de diversas partes del mundo han realizado variaciones en las condiciones de reacción y en los tipos de catalizador para poder determinar el mecanismo correcto.

En conclusión sobre la HDS del tiofeno, existe un consenso en cuanto a que ocurre un mecanismo de reacción de tipo Langmuir-Hinshelwood, con adsorción significativa del tiofeno, hidrógeno e sulfuro de hidrógeno. Además, la mayoría de los autores coinciden en que, en la reacción de HDS, probablemente intervienen más de un sitio catalítico, y, que además, esto puede ser la causa de que la reacción de HDS siga dos vías paralelas de reacción: la hidrogenación de los enlaces dobles y la hidrogenólisis del enlace C-S.

Estas ideas pueden considerarse como punto de partida en la revisión bibliográfica sobre la HDS de una molécula homóloga del tiofeno más compleja, como lo es el DBT.

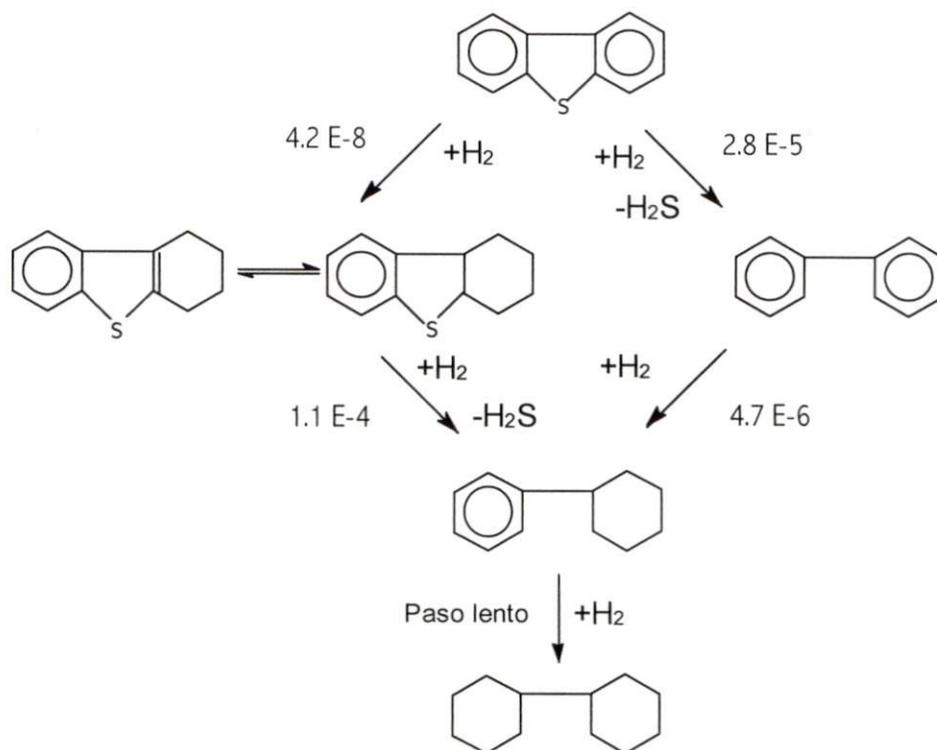
### **III.III Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.**

Uno de los principales grupos de investigación interesados en la cinética de la HDS del DBT fue el de Houalla y colaboradores [14]. En ese trabajo se propone un mecanismo de reacción detallado para la HDS del DBT sobre un catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado a 573 °K y 102 atm (figura III.III.1). En este mecanismo, la reacción predominante es la hidrodesulfuración directa (HDSD) que produce bifenil (BF), el cual es hidrogenado lentamente para dar ciclohexilfenil (CHF) y biciclohexil (BCH). También se obtiene sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). En otra vía, el DBT sufre una reacción primaria de hidrogenación y, posteriormente, la remoción del azufre. El mecanismo se muestra en la.

Los resultados de los experimentos mostraron que una pequeña parte de hidrogenación precede la hidrogenólisis del enlace C-S en una vía del mecanismo de reacción del DBT-H<sub>2</sub>. Sin embargo, dependiendo del catalizador empleado, la relación entre la velocidad de reacción de cada vía puede cambiar. De tal suerte que, la sustitución de un catalizador CoMo por un NiMo trae en consecuencia un aumento en la vía de hidrogenación; como lo indican los trabajos de Son-Ki Ihm [12], Houalla y col. [14] y Binde y col [15].

Un aspecto relevante, en los experimentos reportados por los autores antes mencionados, reside en la contribución del hidrógeno, el cual produce una alta selectividad en la hidrogenación del DBT. En ese sentido, cabe señalar que en todos los experimentos que se han realizado hay siempre un exceso estequiométrico de hidrógeno, el cual no varía. Esto sugiere que, a elevadas concentraciones de hidrógeno, existe una fuerte tendencia a la hidrogenación del DBT, lo que por consecuencia consume más hidrógeno a altas presiones.

**Figura III.III.1.** Conversión del DBT y del H<sub>2</sub> en presencia de CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 573°K y 103 atm: esta reacción se considera de pseudoprimer orden. Las constantes cinéticas de velocidad de reacción están en m<sup>3</sup>/kg<sub>cat</sub> s.



Fuente: Houalla M [14] p.1019

La cinética de desaparición del DBT fue estudiada por O'Brien, *et. al.*, [16], y proponen una ecuación de velocidad de reacción de tipo Langmuir-Hinshelwood con H<sub>2</sub>S como inhibidor, considerando que la reacción ocurre en un sólo sitio catalítico entre el DBT y el hidrógeno molecular adsorbidos (ecuación III.1).

$$r_s = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}P_{DBT}P_{H_2}}{(1 + K_{DBT}P_{DBT} + K_{H_2S}P_{H_2S} + K_{H_2}P_{H_2})^2} \quad (III.1)$$

Sin embargo, la HDS del DBT ocurre por dos vías paralelas; lo cual parece no considerar O'Brien. En las investigaciones realizadas por Broderick y Gates [17] se definen las ecuaciones de velocidad para cada una de las rutas de reacción de la HDS del DBT

(hidrogenación e hidrogenólisis). Para la hidrogenólisis la ecuación es III.2, mientras que para la vía de hidrogenación el CHF, como último producto de reacción, la ecuación III.3 define la velocidad de reacción. Los autores encontraron que los datos de la HDS del DBT tenían una buena correlación usando estas dos expresiones:

$$r_S = \frac{k(K_{DBT}C_{DBT})(K_{H_2}C_{H_2})}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2(1 + K_{H_2}C_{H_2})} \quad (III.2)$$

$$r_S = \frac{k(K_{DBT}C_{DBT})(K_{H_2}C_{H_2})}{(1 + K_{DBT}C_{DBT})} \quad (III.3)$$

En donde **k** es la constante de reacción química (gmol S consumido/gcat.h), la **K** es la constante de equilibrio de adsorción (MPa<sup>-1</sup>) y las C<sub>H<sub>2</sub></sub>, C<sub>DBT</sub> y C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> son las concentraciones respectivas.

Broderick y Gates [17] encuentran una disminución en la correlación de las ecuaciones cuando se incrementa la concentración de DBT. Estos resultados implican, según los autores, una dependencia (tipo Langmuir) de la velocidad de reacción con la concentración de DBT, lo cual indicaría que el catalizador se encuentra cerca de la saturación con la molécula de DBT. En cuanto al hidrógeno, la velocidad de hidrogenación es linealmente dependiente de la concentración de este gas (dentro del rango de condiciones de operación del reactor industrial). La hidrogenólisis muestra una dependencia tipo Langmuir con respecto a la concentración de H<sub>2</sub> [17].

Como se puede observar en las ecuaciones de velocidad de reacción, para la hidrogenólisis e hidrogenación, existe un término referente a la concentración de H<sub>2</sub>S (CH<sub>2</sub>S) en una ecuación y en otra no. Esto implica según Broderick y Gates [17] que el H<sub>2</sub>S inhibe la hidrogenólisis y que no inhibe la hidrogenación [18].

La diferencia radical entre el trabajo de O'Brien, *et.al.*, [16] y de Broderick y Gates [17] es que estos últimos asumen que la velocidad de reacción del DBT se lleva a cabo en dos sitios catalíticos activos: en unos de ellos se adsorbe el hidrógeno molecular y en el otro

el DBT. Por tal motivo, generan una ecuación de velocidad de reacción para cada ruta de reacción: ecuación III.2 hidrogenólisis y ecuación III.3 hidrogenación.

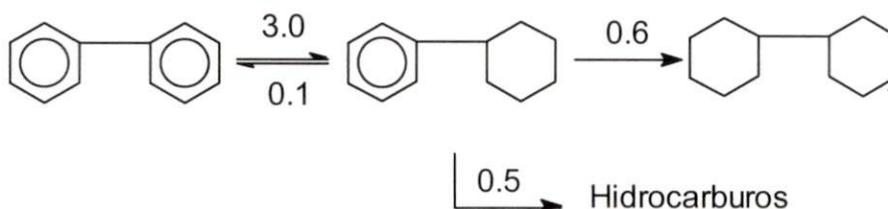
Posteriormente han aparecido otros artículos que continúan la polémica sobre la existencia de uno o dos sitios catalíticos activos y, además, ha habido mayor conocimiento sobre el mecanismo de reacción. No obstante, no debe perderse de vista la necesidad de evaluar la cinética de cada reacción involucrada en la HDS del DBT, preferentemente variando las condiciones, como por ejemplo la composición de H<sub>2</sub>S. De esa manera, Sapre y Gates [20] estudian la hidrogenación del BF y encontraron una ecuación cinética (III. 4) en donde el H<sub>2</sub>S tiene un efecto inhibitorio moderado. Adicionalmente, estos autores encontraron que la reacción es probablemente reversible  $3H_2 + BF \rightleftharpoons CHF$  en las condiciones empleadas, por lo tanto, tendríamos una ecuación de velocidad de reacción dependiente de la concentración del BF.

$$r = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}^3 [C_{BF}C_{H_2}^3 - (1/K_E)C_{CHF}]}{(1 + K_{BF}C_{BF} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2 + (1 + K_{H_2}C_{H_2})^2} \quad (III.4)$$

Si comparamos la ecuación III.3 de hidrogenación del DBT con la del BF, podemos observar similitudes cualitativas; pero diferencias con respecto a la influencia del H<sub>2</sub>S, aunque habría que considerar las condiciones variadas en cada estudio.

El análisis acerca de la hidrogenación del BF y su reversibilidad, llevada a cabo en reactor batch a 75 atm y 325 °C en presencia de CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador, esta reacción catalítica BF + H<sub>2</sub> da como producto principal el CHF. Este último se convertía subsecuentemente a BCH [14] (ver figura III.III.2), como lo ilustra el gráfico III.III.1 [21].

**Figura III.III.2.** Mecanismo de reacción en la hidrogenación del bifenil.

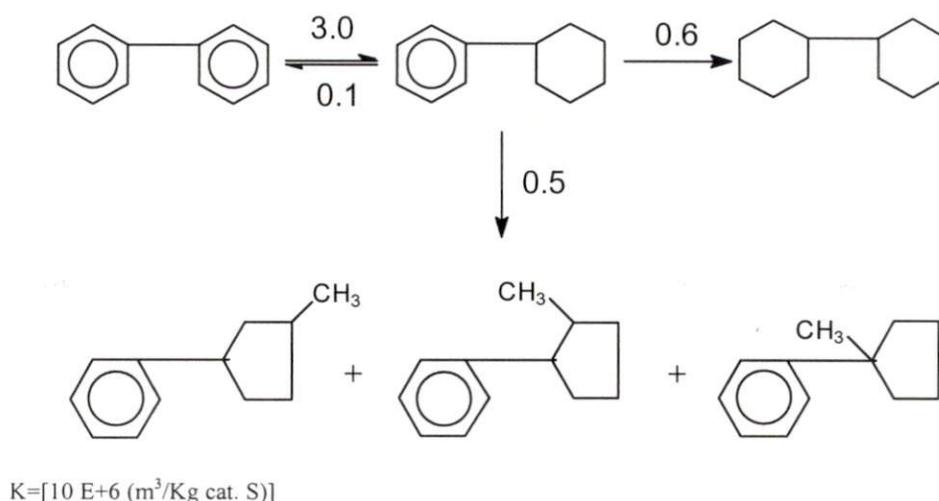


Fuente: Sapre y Cols. [20] p.70

$K=[10 \text{ E}+6 \text{ (m}^3/\text{Kg cat. S)}]$



Figura III.III.4. Mecanismo de hidrogenación del BF

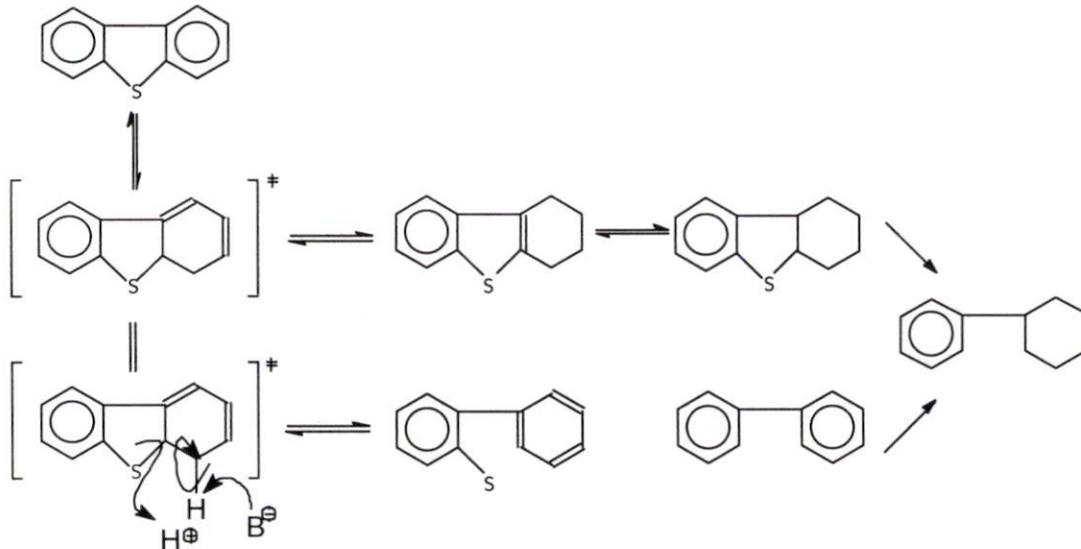


En este artículo se propone la reversibilidad de la primera hidrogenación. Los experimentos con  $\text{H}_2$  y CHF (como reactivos) confirman dicha teoría. Todas las vías se ajustan a una cinética de pseudoprimer orden.

Regresando a la HDS de la molécula del DBT, en 1997 Meille y colaboradores [27] hicieron un estudio detallado del mecanismo de reacción, que incluye también experimentos catalíticos con DBT alquil sustituidos, determinando que estas moléculas son muy refractarias y, por consiguiente, su hidrodesulfuración es más complicada. Acorde con lo propuesto por Houalla y colaboradores [14], el trabajo de Meille [27] encuentra que la HDS del DBT y la de los alquil-DBT siguen dos vías paralelas. Sin embargo, estos autores reportan diferencias significativas en la reactividad de estas moléculas, que no tendrían relación con la absorción de las mismas como paso controlante. De esa manera los estudios de Meille y col. [27] demuestran indirectamente que las constantes del equilibrio de adsorción de todos los derivados del DBT, y él mismo, son muy similares y que estos son adsorbidos de idéntica manera sobre la superficie del catalizador, vía los electrones  $\pi$  del anillo aromático. Según lo anterior, la posición de adsorción de las moléculas no es la causa de la diferencia de reactividad entre el DBT y el DBT-alkil sustituido, o más aún, entre los mismos DBT's alquil sustituidos en las diferentes posiciones. Con base a esta

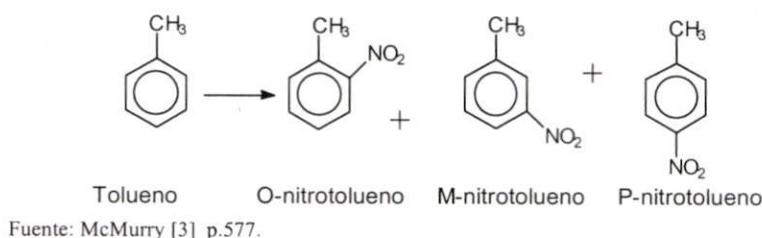
conclusión, Meille y colaboradores [29] proponen un intermediario común en la HDS del DBT que modifica el mecanismo de reacción de la siguiente manera:

**figura III.III.5.** Esquema de reacción de la HDS del DBT que involucra intermediarios parcialmente hidrogenados.

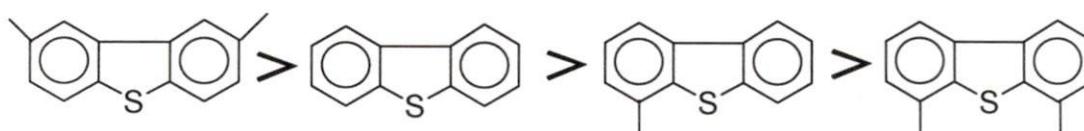


Se piensa que el intermediario es generado cuando el DBT es adsorbido vía los electrones  $\pi$  del anillo aromático, lo cual ocasiona subsecuentemente una desestabilización de la molécula, provocada probablemente por una hidrogenación preliminar en al menos uno de los dobles enlaces. Si el fenómeno de adsorción no es el responsable de la diferencia de reactividad entre los alquildibenzotiofenos [18], entonces una analogía muy válida puede hacerse para tratar de explicar este fenómeno. La reactividad mencionada está completamente relacionada con el tipo de sustituyentes que puede tener un anillo bencénico. Por ejemplo, es bien conocido que el tolueno es más fácil de hidrogenar que el benceno. Esto se debe a que los grupos alquil pertenecen a las moléculas que activan el anillo aromático y lo dejan susceptible a una fuerte sustitución electrofílica, en la que hay una donación inductiva de electrones y a su vez activa el anillo en la posición orto y para [3], por ejemplo:

**Figura III.III.6.** Reacción de orientación en aromáticos sustituidos.



El mismo fenómeno puede suceder para la hidrogenación del benceno y para la HDS de los alquil-DBT's sobre catalizadores sulfurados al dar el siguiente orden de reactividad para los DBT's alquil sustituidos [18][27].



Los experimentos realizados por Meille y colaboradores [27] se llevaron a cabo con un catalizador NiMo, debido a su capacidad hidrogenante [23][28][29][30].

En cuanto a la influencia del H<sub>2</sub>S, según Meille, *et. al.*, [27] existen efectos competitivos de adsorción entre las moléculas orgánicas y el H<sub>2</sub>S sobre los sitios vacantes de molibdeno, en donde la hidrosulfuración directa (HDSD) es la vía más afectada. Esto se ilustra en el esquema siguiente, en donde es claro que se requieren especies básicas como el S<sup>2-</sup> para llevar a cabo la HDSD, pero el exceso de H<sub>2</sub>S disminuye drásticamente esta concentración (C<sub>S<sub>2</sub></sub>) debido a que se considera que el H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S son adsorbidos en la superficie del catalizador de forma disociativa sobre sitios de molibdeno coordinados o insaturados, tal cual se muestra a continuación:



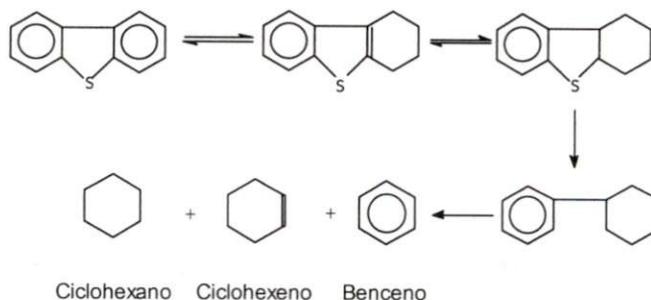
En donde la presencia de MH<sup>-</sup> y SH<sup>-</sup> promueven la hidrogenación y la ausencia de  $\bullet S^{2-}$  frena la DSD.

En 1997, Kabe y col. [18] publicaron un artículo en el que realizaron la HDS del DBT y DBT's metil sustituidos en gasóleo ligero, para analizar la influencia de las moléculas aromáticas, del H<sub>2</sub>S y de la acridina sobre el mecanismo de reacción. De este estudio sobresale que hay una remarcable selectividad hacia la vía de hidrogenación en la HDS del DBT, 4MDBT y 4,6 DMDBT, ya que el H<sub>2</sub>S retarda más la formación de BF's en el gasóleo que en los experimentos modelo. Por consiguiente, este resultado confirma lo ya antes planteado en cuanto al poco efecto del H<sub>2</sub>S sobre la vía de hidrogenación del DBT. Además, estos autores muestran la inhibición de los hidrocarburos aromáticos con un número grande de anillos, los cuales retardan de manera importante la HDS. El fenantreno (5% wt) es un ejemplo claro, ya que disminuye en un 20-50% la conversión de los DBT's.

La adición de acridina retarda significativamente la constante de velocidad de reacción, especialmente la HDS de 4-MDBT y 4,6 DMDBT. Sólo el 0.1% wt de acridina retardó la actividad de la HDS y adiciones más fuertes de acridina no mostraron una disminución importante en la velocidad de reacción. Con este último resultado, los autores proponen la existencia de al menos dos sitios catalíticos activos.

El trabajo de Hatanaka y Yamada [31] puede proporcionar información complementaria acerca de la HDS. Básicamente, los experimentos realizados por estos científicos están enfocados en la HDS de gasolina de *cracking* catalítico. En dicho artículo se reportan los efectos que tienen algunas olefinas sobre la HDS del DBT. A las condiciones de reacción de 180-200°C y 1.3 Mpa, con un catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la HDS del TF se lleva a cabo a un 100% y, al agregar algunas olefinas, existen efectos de inhibición en el orden siguiente: ciclohexeno>1-octeno=1-hexeno>di-isobutileno. Lo anterior, es importante considerarlo porque el DBT puede generar productos de rompimiento, como se ilustra en la figura III. III.7, donde uno de los posibles productos de este rompimiento es el ciclohexeno. El efecto de las olefinas sobre la HDS sugiere que éstas interactúan con los sitios activos catalíticos de la HDS. Los autores suponen también la existencia de dos sitios activos en la HDS.

**Figura III.III.7.** Posible rompimiento del Ciclohexilfenil.



Del análisis de los trabajos antes citados, pareciera que el mecanismo de reacción de HDS propuesto por Houalla [14] está prácticamente probado y aceptado. La tarea siguiente ha sido investigar cuáles son los pasos que se llevan a cabo, es decir, qué ocurre en la superficie del catalizador, cuántos sitios activos se involucran en esta reacción y cuáles son los intermediarios (si es que los hay) que generan los productos finales (con una concentración considerablemente medible). Una aportación reciente la hace el trabajo de Olguin-Orozco y Vrinat [32], en donde se estudio la influencia que tiene la presión parcial del  $H_2S$  sobre la actividad catalítica del  $MoS_2$ , soportado en tres óxidos diferentes:  $Al_2O_3$ ,  $TiO_3$  y  $ZrO_2$ . En la cinética de la reacción se considera que la superficie catalítica contiene dos tipos de sitios, un molibdeno insaturado y un ion sulfuro estable, receptor de un protón generado por la adsorción heterolítica disociativa del  $H_2$  y  $H_2S$ .

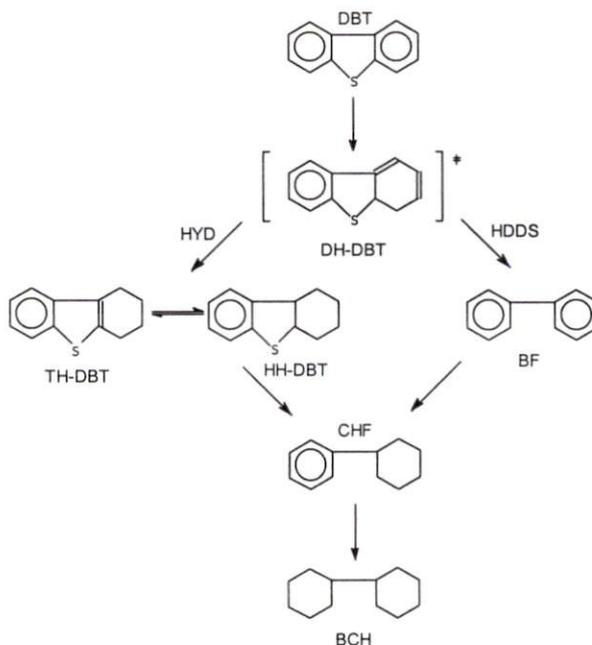
Los productos de reacción obtenidos [32] fueron DBT hidrogenado (H-DBT), BF, CHF, BCH y algunos productos que sufrieron ruptura como benceno y ciclohexano. Estos productos fueron básicamente los mismos (no en concentración) en una serie de experimentos que variaron la presión parcial del  $H_2S$ . Como ya es conocido, el  $H_2S$  disminuye la velocidad de reacción, pero, para altas presiones parciales de  $H_2S$ , la actividad de la HDS parece no ser sensible a una variación en ésta. Para los diferentes soportes utilizados, las velocidades específicas de reacción se encuentran en el siguiente orden:  $Mo/TiO_2 > Mo/ZrO_2 > Mo/Al_2O_3$  [32]. Tomando en cuenta que el contenido de Mo es 3.8, 4.5 y 8.1 wt% respectivamente, se hace evidente que, el  $MoS_2$ , soportado en  $TiO_2$ , es altamente activo; sin embargo, estos soportes presentaron la misma sensibilidad en su fase sulfhídrica (sulfurada) al  $H_2S$ . Si se interpretan estos resultados desde un punto de vista cinético, vemos que se involucra una misma fase activa. Entonces, la diferencia de actividad debe

relacionarse con la variación de sitios activos más que con la modificación de la calidad de estos sitios.

El mecanismo propuesto por Olguin-Orozco y Vrinat [32] incluye una etapa en donde intermediario común adsorbido precede a las vías competitivas de hidrogenación e hidrogenólisis, propuesto antes por Singh, *et. al.*, [33], y confirmado, a su vez, por Leglise, *et. al.*, [30]. Este intermediario y las dos rutas de reacción se muestran en la figura III.III.8.

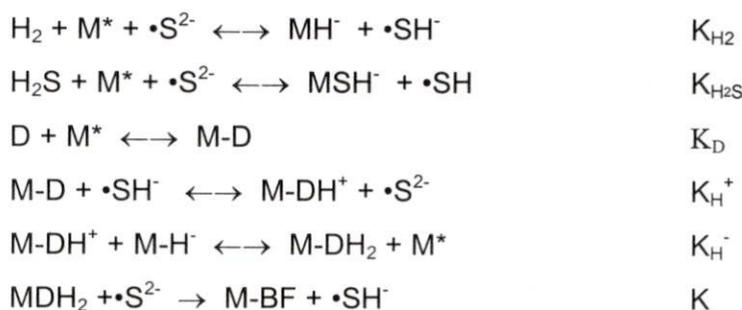
Basándose en el trabajo de Meille, *et. al.*, [27], Olguin-Orozco y Vrinat [32] consideran que el intermediario común puede ser hidrogenado y desulfurizado en el mismo átomo de molibdeno. Estas dos reacciones se llevan a cabo por medio de una adición de H y una reacción de eliminación respectivamente [34]. Se consideró que el DBT es adsorbido sobre un sitio (ion molibdeno coordinadamente insaturado  $M^*$ ) y que los pasos sucesivos involucran la reacción de hidrogenación (adición de un ion o protón hidruro) y/o la reacción de eliminación de acuerdo con el mecanismo  $E_2$  para la ruptura del enlace C-S [32].

**Figura III.III.8.** Mecanismo de reacción de la HDS del DBT propuesto por Singh, *et. al.*, [33].

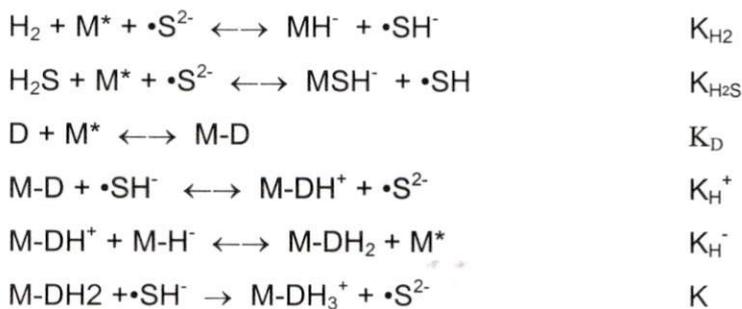


Olguin-Orozco y Vrinat [32] encuentran que el efecto de inhibición del H<sub>2</sub>S es muy complejo y determinan dos órdenes de reacción relativas al H<sub>2</sub>S, que son de cero (0) y menos un medio (-1/2), como una función de la presión parcial de H<sub>2</sub>S. Para generar la ecuación cinética, los autores plantean que el paso determinante de la reacción es la adición de H<sup>-</sup> o el ataque de C-S<sup>2-</sup> al DBT adsorbido (hidrogenado) y proponen los siguientes mecanismos:

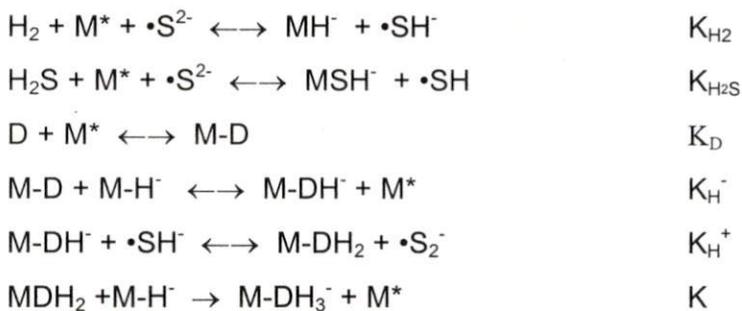
Mecanismo A. Reacción de eliminación (E<sub>2</sub>) sobre el DBT-H<sub>2</sub> (DSD):



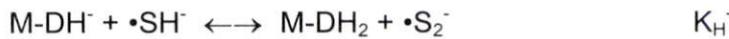
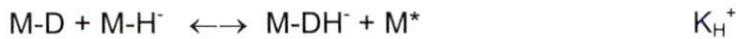
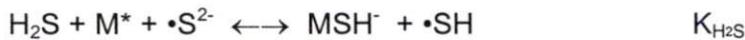
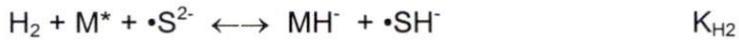
Mecanismo B. Adición de un protón al DBT-H<sub>2</sub>:



Mecanismo C. Adición de un ion hidruro al DBT-H<sub>2</sub> (HDS):



Mecanismo D. Reacción de Eliminación (E<sub>2</sub>) sobre el DBT-H<sub>2</sub> (DSD):



A pesar de que hay algunas ideas sobre el mecanismo y cinética de la HDS del DBT, la necesidad de modificar o sustituir los catalizadores actuales, llevará a considerar algunos aspectos cinéticos con diferencias significativas. No obstante, los trabajos [35][36][37][38][39] sobre nuevos catalizadores abarcan una gama muy variada de modificaciones, tanto en la sustitución de los elementos activos como el soporte mismo. En este mismo contexto Farag y col. [40], del grupo de Mochida, prueban un nuevo soporte para el catalizador CoMo. Este es carbón, el cual substituye a la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El grupo realizó la HDS del DBT y del 4.6 DMDBT, exponiendo los siguientes resultados:

El catalizador soportado en carbón mostró ser más activo que su análogo de alúmina en las reacciones de HDS con compuestos modelo, así como con diesel comercial. En la tabla III.III.1 se ve claramente que la actividad de la HDS del DBT sobre CoMo/C *versus* temperatura se incrementa exponencialmente a medida que la temperatura aumenta. Al comparar esta actividad con la del catalizador comercial (CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se aprecia una gran ventaja del catalizador soportado en carbón sobre su homólogo comercial.

**Tabla III.III.1.** Constante de velocidad de pseudoprimer orden para la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT sobre CoMo soportado en carbon y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a varias temperaturas y una presión de 2.9 Mpa H<sub>2</sub>

Catalizador	Temperatura (°C)	$K_{\text{DBT}} \times 10^4 \text{ S}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$	$K_{4,6\text{-DMDBT}} \times 10^4 \text{ S}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$
MC-II-A	300	32.1	12.5
	340	215	36
	380	1129	151.3
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	12.1	6.0
	340	60.0	19.0
	380	345	80.1

Fuente: H. Farag et.al., [40]. p.13

El predominio de la hidrogenólisis sobre la hidrogenación es notable aún a bajas temperaturas. Pero se puede notar que, a altas temperaturas, la DSD, que produce BF, se convierte más dominante.

El trabajo anterior da pie al grupo de Mochida a realizar una investigación sobre los posibles efectos que modifican las rutas de DSD y de hidrogenación en la HDS del DBT. En ese mismo año (1999), Farag y col. [40] hacen un estudio sobre las reacciones competitivas y los efectos termodinámicos que existen en la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT.

El grupo de investigación lo que hace básicamente es realizar la hidrogenación por separado de BF y de un BF análogo (3,3'-dimetilbifenil, 3,3'-DMBF) para determinar sus constantes de velocidad de reacción y, posteriormente, realizar la HDS del DBT agregando BF y 3,3'-DMBF para poder determinar la influencia del DBT y de sus derivados organoazufrados sobre la hidrogenación. Los productos de reacción del DBT son básicamente los mismos que los que se han encontrado en otras investigaciones. En ésta, los productos son BF, CHF y tetrahidrodibenzotiofeno (4H-DBT), cis y trans dimetilciclohexilfenil (3,3'-DMCHF) como producto del 3,3'-DMBF.

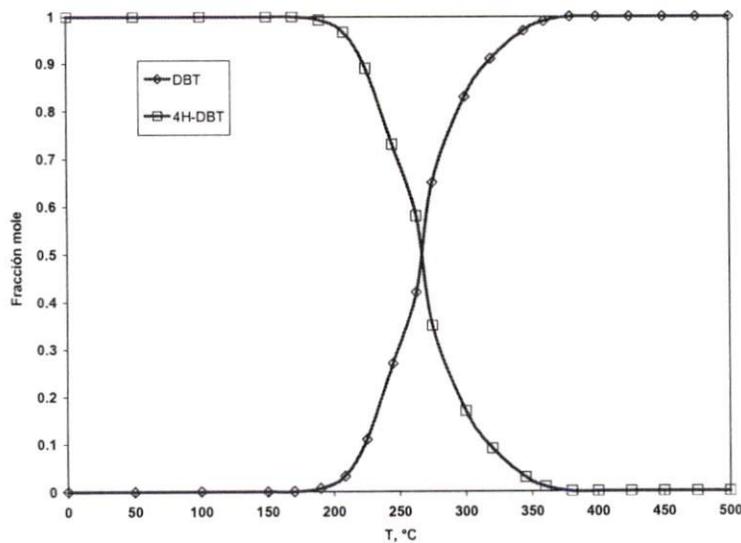
En la tabla III.III.2, se puede observar que la constante de velocidad de hidrogenación individual del BF o del 3,3'-DMBF es muy baja, y, en presencia de los compuestos presentes en la HDS del DBT, lo es aún más. Cabe señalar que estas moléculas no inhiben la actividad de la HDS. En contraste, el DBT es un serio inhibidor en la hidrogenación del BF y/o del 3,3'-DMBF. Este efecto inhibitor del DBT reduce la actividad de la hidrogenación casi al doble, tal cual se ilustra a continuación.

**Tabla III.III.2.** Constantes de velocidad aparentes de reacción individuales y competitivas en la HDS e hidrogenación del DBT, BF y 3,3'-DMBF sobre CoMo/C.

	Individual			Competitivas		
	DBT	BF	3,3'-DMBF	DBT + BF	DBT + 3,3'-DMBF	BF + 3,3'-DMBF
$K_{DBT}$	320.3			320	300	
$K_{BF}$		8.3		4.7		8.1
$K_{3,3'-DMBF}$			6.7		3.5	6.4

Farag y Col. [40] realizaron también un estudio sobre la limitación termodinámica de la hidrogenación cuando están los compuestos azufrados. Estos investigadores calculan los parámetros termodinámicos de la hidrogenación del DBT, lo que permite tener valores de equilibrio a diferentes temperaturas. La gráfica siguiente muestra la concentración de equilibrio del DBT a 2.9 Mpa de presión de hidrógeno como función de la temperatura.

**Gráfico III.III.2.** Fracciones molares en equilibrio termodinámico para la hidrogenación del DBT a 4H-DBT *versus* temperatura.



Fuente: H. Farag [40] p.53

Sabbah [41] reportó estimaciones termodinámicas similares sobre toda la HDS del DBT. Los datos muestran que la producción de  $H_2S$  y  $BF$  es altamente favorecida por la termodinámica en el rango de temperatura en la práctica industrial.

También Daage y Chianelli [42] consideraron la posible reversibilidad entre el DBT y su homólogo hidrogenado (4H-DBT). Sus estudios mostraron que el intermediario (4H-DBT) está limitado por el equilibrio en una concentración máxima de más o menos 20%, aunque en estos estudios no se muestran los detalles de cómo se obtuvieron los valores para hacer esta sugerencia.

Regresando al artículo de Farag y col. [40], podemos observar en la gráfica que el punto de inflexión de estas curvas cae en una región crítica de temperaturas, las cuales

están en la región de la operación industrial. Entonces, termodinámicamente, la hidrogenación del DBT para formar H4-DBT es sólo favorecida por temperaturas menores de 330 °C y es totalmente restringida a temperaturas mayores de 425 °C, tal cual lo muestra la gráfica.

En esta sección se han expuesto todos los puntos más relevantes en la reacción de hidrosulfuración. Se han discutido mecanismos de reacción, tipos de catalizadores más usados en la HDS y sitios catalíticos activos, según los diferentes investigadores; así como la termodinámica de la reacción, efectos de inhibición del H<sub>2</sub>S y de otras moléculas orgánicas que compiten por la vía de hidrogenación aleatoria. Pero recordemos que este trabajo está enfocado en los efectos de inhibición del indol y de sus derivados sobre la HDS del DBT. Entonces, restaría los aspectos fundamentales sobre la hidrodesnitrogenación (HDN), que se presentará en la siguiente sección. Posteriormente, se expondrá lo que se ha realizado hasta la fecha sobre la inhibición de la HDS por compuestos nitrogenados.

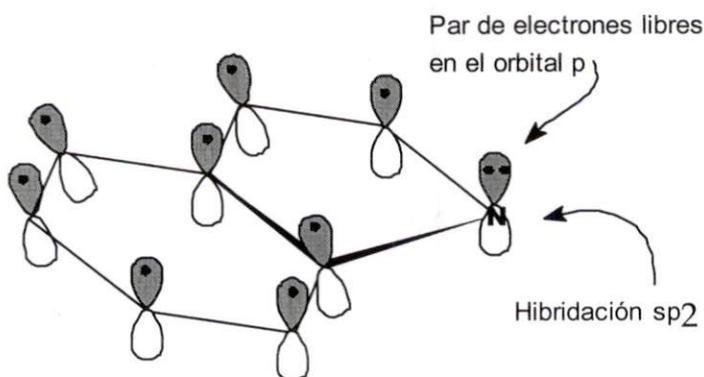
### III.IV HIDRODESNTROGENACIÓN.

#### III.IV.1 Química de las moléculas heterocíclicas nitrogenadas.

El nitrógeno presente en las fracciones más pesadas del petróleo está predominantemente compuesto por heterocíclicos aromáticos [6]. También se encuentran presentes compuestos nitrogenados no heterocíclicos, tales como: aminas y nitrilos alifáticos en cantidades considerablemente pequeñas, que son más fáciles de desnitrogenar que los compuestos heterocíclicos [43].

Las moléculas heterocíclicas nitrogenadas pueden clasificarse como básicas y no básicas. Por ejemplo, el indol y el carbazol tienen un par de electrones libres en el átomo de nitrógeno, los cuales se encuentran deslocalizados en un anillo aromático, y no están disponibles para una donación a un ácido de Lewis, como se muestra en la figura III.IV.1.1

**Figura III.IV.1 1** Indol, molécula heterocíclica con 10 electrones Pi.



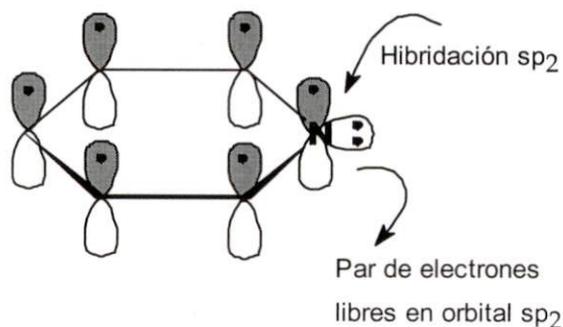
El par de electrones del átomo de nitrógeno se encuentra participando en la aromaticidad de la molécula del Indol, de acuerdo con la teoría de Hückel<sup>4</sup>, la cual establece que una molécula puede ser aromática sólo si tiene un sistema de conjugación planar con un orbital *p* en cada átomo y sólo si el sistema orbital *p* contiene  $4n+2P_i$  electrones, en donde *n* es un entero ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). En otras palabras, sólo las moléculas

<sup>4</sup> Erich Hückel (1886-1980); b. Charlottenburg, Germany; Ph.D. Göttingen (Debye); Professor of Physics at Stuttgart and Marburg.

con 2,6,10,14,16,... electrones  $\pi$  pueden ser aromáticas. Moléculas con  $4n$   $\pi$  electrones no pueden ser aromáticas.

La piridina es también una molécula heterocíclica, es aromática; pero su aromaticidad es sensiblemente diferente a la del indol o a la del pirrol. Esta diferencia radica básicamente en la estructura de sus electrones  $\pi$ , muy similar a la del benceno, en la que, el átomo de nitrógeno tiene una hibridación  $sp^2$  y su par de electrones es perpendicular al sexteto de electrones  $\pi$  al que aporta un electrón en el orbital  $p$  para participar en un doble enlace.

**Figura III.IV.1.2** Piridina. Una molécula heterocíclica aromática con 6 electrones  $\pi$ .



La piridina, como la quinolina y la acridina, son bases muy fuertes en comparación al indol, pirrol, etc., debido a que el par de electrones que no están involucrados en la aromaticidad y están libres para una donación a un ácido de Lewis [3].

El nitrógeno presente en forma de moléculas heterocíclicas se puede clasificar como compuesto pirrólico de cinco miembros y compuesto pirinídico de seis miembros.

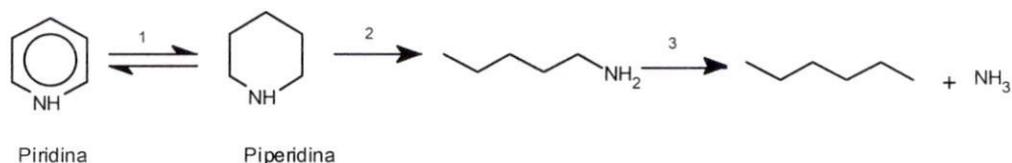
### III.IV.2 Eliminación del átomo de nitrógeno de la estructura orgánica.

La eliminación del nitrógeno es comúnmente necesaria para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes. Las moléculas nitrogenadas, especialmente aquellas que son básicas, pueden ser una de las fuentes más grandes de la formación de coque en el craqueo catalítico y, además, son fuertes

envenenadores de la funcionalidad ácida del catalizador y de otros tipos de catalizadores [44].

En contraste con la HDS, la cual no necesariamente requiere una hidrogenación completa del anillo azufrado (heteroanillo), la HDN de las moléculas heterocíclicas generalmente procede a través de la hidrogenación del anillo nitrogenado (heteroanillo), como lo propone McIlvried desde 1971 [45], cuando realiza la HDN de la piridina. Esta reacción procede vía la saturación del anillo heterocíclico, seguido del rompimiento de éste y, posteriormente, la eliminación del nitrógeno como amoniaco, según se ilustra en la figura III.IV.2.1.

**Figura III.IV.2.1** reacción de HDN de la piridina.



### III.IV.3 Termodinámica.

La termodinámica de reacción puede ayudar a distinguir la diferencia entre la reacción de HDN y HDS. La hidrogenación del heteroanillo es necesaria para reducir la energía relativa de los enlaces C=N y esto permite que el rompimiento C-N sea más fácil [46], lo que no es necesario en la HDS (véase sec. III.II). Las energías del doble enlace carbono-nitrógeno y de un enlace son 147 y 73 kcal/mol respectivamente [47], debido a estas energías, la reacción en la que se lleva a cabo el rompimiento del enlace C=N requiere una energía de activación relativamente alta, lo que hace viable la previa saturación del heteroanillo.

Si la hidrogenación de la piridina (en el figura III.IV.2.1) es el paso limitante, la piperidina experimentará la hidrogenólisis tan rápidamente como ésta se forme, entonces, la posición del equilibrio de hidrogenación no influye sobre la velocidad de hidrogenólisis. Por otro lado, se puede establecer un equilibrio de hidrogenación importante si la hidrogenólisis de la piperidina es el paso limitante. Este equilibrio sufrirá variaciones según

las condiciones de reacción, por ejemplo: el incremento de la temperatura desplaza este equilibrio hacia la izquierda (hacia la piridina), disminuyendo la presión parcial de piperidina en el sistema. Esto puede disminuir la hidrogenólisis (rompimiento) y, por lo tanto, la velocidad de hidrogenólisis, dando como resultado un decremento en la conversión de la piridina al aumentar la temperatura [46].

Por consiguiente, la necesidad de que la hidrogenación del heteroanillo ocurra antes de la eliminación del nitrógeno, implica que la posición del equilibrio de hidrogenación pueda afectar la velocidad de eliminación del nitrógeno. Si la velocidad de hidrogenólisis es significativamente más baja que la velocidad de hidrogenación, un equilibrio de hidrogenación podría resultar desfavorable en concentraciones bajas de moléculas hidrogenadas (piperidina), que pasarán por la hidrogenólisis.

Coccheto y Satterfield [46] han calculado las constantes de equilibrio para las reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis de diversos compuestos heterocíclicos nitrogenados, entre los que se incluyen el pirrol, el indol, el carbazol, la piridina, la quinolina, la isoquinolina y la acridina. Las constantes de equilibrio para la piridina y el pirrol decrecen con el incremento de la temperatura. Esto es consistente con el hecho de que todas las reacciones de HDN son exotérmicas. En el paso inicial de la saturación, las constantes de equilibrio son favorables tanto para el pirrol como para la piridina aproximadamente a 225 °C.

Generalmente, un cambio en el número total de moles en la reacción modifica el equilibrio; entonces, la presión, así como la temperatura, pueden afectar el equilibrio. El incremento de la presión desplaza el equilibrio de saturación hacia la derecha, siempre y cuando exista una reducción de moles provocada por la reacción subsecuente.

En resumen, la disminución de la temperatura o el aumento de la presión desplazan el equilibrio hacia la derecha, hacia la saturación. Un incremento en la temperatura aumenta la constante de velocidad de reacción, pero disminuye la constante de equilibrio, disminuyendo la presión parcial del reactante para la reacción de hidrogenólisis. Cabe

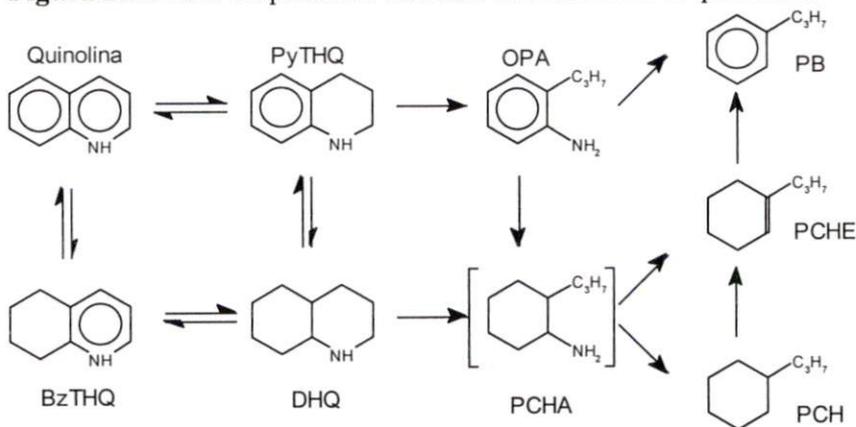
señalar que el incremento de la presión puede afectar desfavorablemente la constante de equilibrio. Esto está en función del número de moles que se consumen en el paso de saturación. La piridina para formar piperidina requiere de 3 moles de  $H_2$ , mientras que la hidrogenación del indol a indolina requiere sólo uno. Entonces, la elevada presión de hidrógeno no sería favorable para el equilibrio indol/indolina.

Uno de los principales objetivos en el proceso del hidrot ratamiento es la eliminación de nitrógeno, y esto se desea también para minimizar el consumo de hidrógeno por razones económicas. El comportamiento del equilibrio de las moléculas heterocíclicas tiene implicaciones directas sobre este tópico.

Por ejemplo, la saturación del anillo aromático de la quinolina (Q) para formar 5,6,7,8-tetrahydroquinolina (5THQ) está ligeramente más favorecida termodinámicamente (pero no cinéticamente) que la saturación del heteroanillo para formar 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1THQ). Esto es consistente con el hecho de que, a las condiciones industriales de HDN, la saturación del benceno a ciclohexano es termodinámicamente más favorable que la saturación de la piridina a piperidina.

Para la HDN de la quinolina, particularmente a alta presión de hidrógeno, se necesita llevar a cabo una velocidad de eliminación de nitrógeno satisfactoria, ya que el equilibrio permite una sobresaturación substancial que forma decahydroquinolina (DHQ),

**Figura III.IV.3.1** Esquema de reacción de la HDN de la quinolina.



Fuente: Cocchetto y Satterfield [47] p50

(producto principal a altas presiones de hidrógeno). Estos resultados obtenidos por Cocchetto y Satterfield en 1981 [48], se pueden hacer extensivos, al menos

cualitativamente a otras moléculas nitrogenadas con multianillos heterocíclicos, tales como el carbazol y acridina. (ver figura III.IV.3.1)

En 1986, Gloia y Lee [49] estudiaron la influencia que tiene la presión del hidrógeno sobre el mecanismo de reacción. Dicho efecto se manifiesta en las reacciones de deshidrogenación que son favorecidas a bajas presiones de  $H_2$ . Las reacciones de descomposición de propilbenceno (PB), n-propilciclohexano (nPCH) y propilciclohexeno (PCHE) a hidrocarburos ligeros (HL) lo son también. Lo que puede ser un distintivo general y que a continuación se discutirá.

Los autores hicieron una serie de experimentos variando la presión de  $H_2$ , y determinaron las siguientes modificaciones en el mecanismo de reacción:

Para  $10.5 \text{ bar} \leq P_{H_2} \leq 31.2 \text{ bar}$ , la descomposición propilciclohexeno (PCHE)  $\rightarrow$  HL y propilbenceno (PB)  $\rightarrow$  HL desempeñan un papel importante y, además, los balances de materia (con los compuestos identificados) no ajustan.

Para  $P_{H_2} = 31.2 \text{ bar}$  la reversibilidad de la hidrogenación PB  $\rightarrow$  nPCH empieza a tener un papel importante, mientras que la descomposición PB  $\rightarrow$  HL deja de ocurrir. La presencia del anillo aromático hace más estable al PB, mientras que el PCE lo es menos.

Para  $P_{H_2} = 65.7 \text{ bar}$ , la reacción 5THQ  $\rightarrow$  Q se hace irrelevante, ya que a 79.4 bar la reacción PCE  $\rightarrow$  nPCH empieza a ser importante.

Para  $P_{H_2} = 100.1 \text{ bar}$ , la red reaccional tomó su forma final, en la que PCE  $\rightarrow$  HL desaparece, y, a esta presión, los balances de materia cuadran con los compuestos identificados.

Esto muestra claramente que las condiciones de reacción pueden variar significativamente las rutas en el mecanismo de reacción. Además, a altas presiones de  $H_2$ , la deshidrogenación se inhibe totalmente y la quinolina desaparece casi instantáneamente.

Con lo antes expuesto, tenemos una idea general sobre la HDN. Entonces, podemos abordar la HDN de la molécula -objetivo en este trabajo- que es el indol. La parte preliminar de este capítulo se basó en la quinolina y otras moléculas, debido a la ausencia de trabajos sobre la HDN del indol.

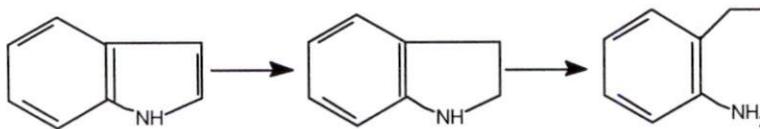
### III.IV. 4 Hidrodesnitrogenación del Indol

Iniciaremos con una descripción breve del indol y sus derivados nitrogenados.

El indol es una molécula aromática con un heteroanillo de 5 átomos. Entre ellos hay un átomo de hidrógeno, el cual tiene un par de electrones libres que participan en la aromaticidad de la molécula, como se ha explicado con más detalle en páginas anteriores.

Los principales productos nitrogenados del indol son indolina (inda), ortoetilánilina (OEA), moléculas que conservan un anillo bencénico, tal cual se muestran en la figura siguiente:

**Figura III.IV.4.1** Estructuras de las moléculas de indol, inda y OEA respectivamente.



Cabe señalar que la HDN del indol tiene otros productos además de los ya mencionados, los cuales se verán en detalle a continuación.

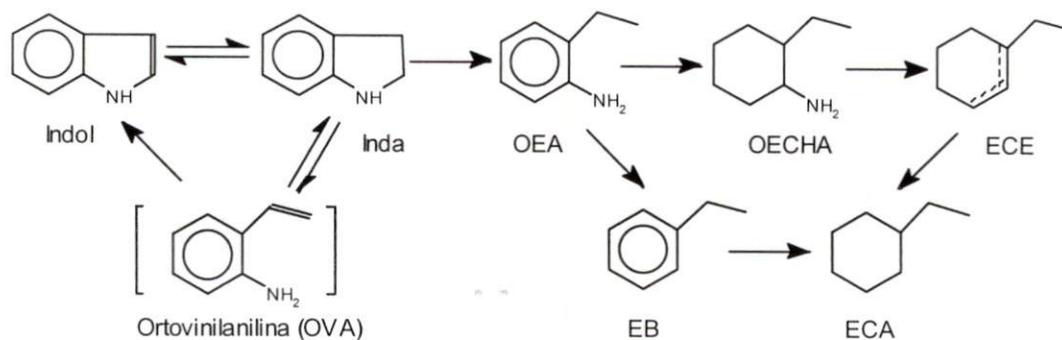
En los años 70's se iniciaron investigaciones sobre la HDN del indol sobre  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pensando en alguna similitud con HDS para DBT. Los primeros resultados, expuestos por Hartung, *et.al.*, [50] de la HDN del indol sobre  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sin sulfurar previamente, obtuvieron, en primera instancia, indolina como producto de una hidrogenación parcial, seguida de dos pasos de hidrogenólisis, y finalmente como productos OEA y etilbenceno (EB). Un análisis similar se publicó en la revista del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) [51] en 1979.

En contraste, Rollman [52], en 1977, al sulfurar previamente el  $\text{CoMo}$ , encontró a la OEA y al etilciclohexano (ECA) como productos finales de reacción.

Además de estudiar la HDN del indol, se han realizado trabajos sobre las reacciones de los compuestos derivados de éste (indolina y OEA). En un primer trabajo, E.W. Stern [53] realiza la HDN de la OEA encontrando dos vías de reacción. Una es la hidrogenólisis del enlace C-N, seguido de la hidrogenación hasta el ECA [51][52], y la otra es la hidrogenación a etilciclohexilamina antes de la hidrogenólisis del enlace C-N. Esta información aporta mayor claridad al entendimiento del mecanismo de HDN del indol.

En esa misma óptica, en 1985, Olivé y colaboradores [54] hicieron un estudio sobre la HDN del indol, así como de sus derivados, OEA e inda con catalizadores como el  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bajo condiciones favorables ( $T \geq 300^\circ\text{C}$ ) existe una rápida aparición de inda, luego OEA, EB y ECA, todos éstos productos de la HDN del indol.

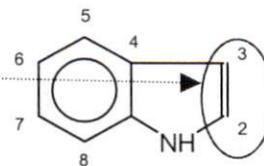
**Figura III.IV.4.2** Esquema de la reacción de HDN del Indol.



Fuente: Olivé y col [53]. p 169

Si se aumenta la temperatura de reacción, hay también un incremento en la desaparición del indol y la de indolina. La reacción se detiene en la OEA entre los  $250$  y  $280^\circ\text{C}$ , mientras que, si la reacción se lleva a  $300^\circ\text{C}$ , ésta continúa hasta etilciclohexano. La presión tiene un efecto similar al que tiene sobre la quinolina (véase sección III.IV.3), en la cual, al aumentar la presión de hidrógeno, se favorecía la reacción y viceversa. Los catalizadores presulfurados in-situ presentaron su reactividad en el siguiente orden:  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cabe mencionar que para los tres catalizadores no

sulfurados la reacción llega sólo hasta la OEA, y se reporta que la hidrogenación del enlace  $C_2-C_3$  es 20 veces mayor con el catalizador sulfurado.



Para la HDN de la indolina, el reactante se transforma rápidamente en indol por simple calentamiento ( $T \leq 300^\circ\text{C}$ ) bajo una atmósfera inerte en presencia de catalizador, como se muestra en la tabla III.IV.4.1, en acuerdo con lo publicado por Stern [53]:

**Tabla III.IV.4.1.** Influencia de la temperatura sobre la conversión de indol a indolina en una atmósfera inerte.

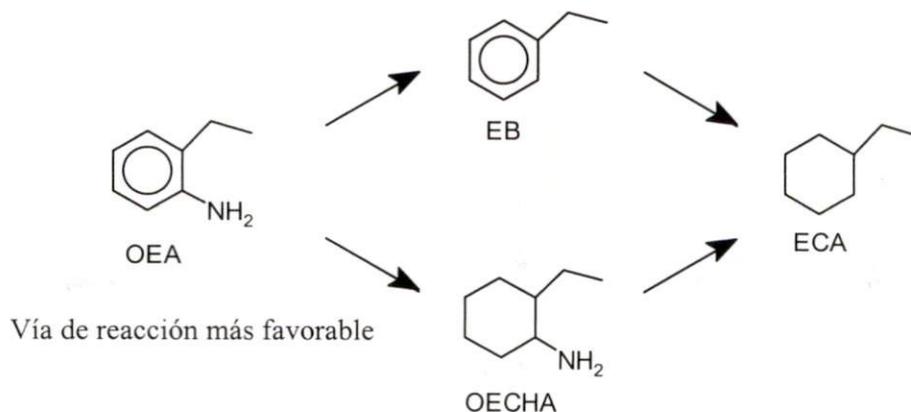
T $^\circ\text{C}$	Composición del producto mol/lit	
	Indolina	Indol
50	100	-
100	100	-
200	93	7
250	71	29
300	-	100

Fuente: Olive [54]

En este mismo trabajo se sospecha la existencia de la o-vinil-anilina como intermediario (ver figura III.IV.4.2).

En el transcurso de la HDN de la OEA se observa la molécula del ECE y la del EB. Esta última sólo aparece significativamente a temperaturas mayores de  $300^\circ\text{C}$ . Resumiendo las conclusiones de este artículo con respecto a la OEA, se tendrá entonces que:

- La hidrogenólisis del enlace C-N no es la vía predominante para la HDN de la OEA. Si así fuera, el etilbenceno se acumularía y este sería el principal producto de reacción (la hidrogenación del EB se lleva a cabo a  $350^\circ\text{C}$  y 70 bares de presión con NiMo).
- La ruta principal es la hidrogenación del anillo aromático de la OEA antes de la hidrogenólisis del enlace C-N de la amina saturada.

**Figura III.IV.4.3** Esquema de reacción de la HDN de OEA.

Si lo expuesto anteriormente se compara con la hipótesis de que la hidrogenación del anillo bencénico es más rápida cuando tiene sustituyentes  $\text{NH}_2$  o  $\text{OH}$  y si además se observa que el orden de hidrogenación es fenol > anilina > benceno [3], entonces la hipótesis tiene mucha coherencia.

Adicionalmente a las reacciones planteadas en la figura III.IV.4.2, existe la hipótesis de que en la HDN del indol ocurre una polimerización formando dímeros o trímeros. Esta idea nace de la inconsistencia que hay en los balances de materia (BM) en la HDN. Por ejemplo, Yang y Satterfield [55] reportan una pérdida del 10% en los BM y que “el reactor pierde presión gradualmente y termina por sufrir un obstrucción total (taponamiento)”. Los autores encontraron que esto ocurría con la 5,6,7,8-tetrahidroquinolina en la alimentación, y sugirieron que el responsable de ello era posiblemente un trímero. Yang y colaboradores [56]<sup>5</sup> reportaron una pérdida en los BM en la HDN de piridina. Esto lo atribuyen a una reacción ácido-base que da como producto una amina sulfurada insoluble.

Massoth y Kim [57] realizaron un estudio detallado, exclusivamente para determinar la razón por la cual los BM no ajustan. Ellos proponen que existe la formación de un polímero, producto del indol exclusivamente, no de la indolina, no de la OEA. Esta hipótesis la sustentan bajo el argumento de haber realizado una HDN de indol sobre alúmina (como catalizador) solamente, sin molibdeno, sin níquel, y encontraron que el BM

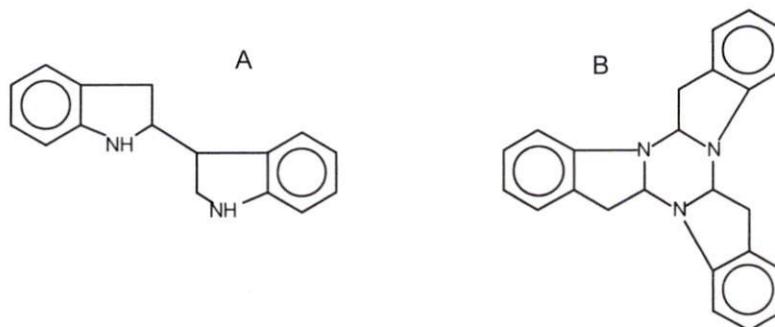
<sup>5</sup> Citado por Massoth [57]

no cuadraba, aunque no se hubieran producido moléculas por reacción, pero sí se identificaron moléculas de alto peso molecular en comparación con el indol.

Se ha supuesto que la causa de tener un BM pobre es común, probablemente por la pérdida de productos ligeros, ya sea en la salida de la corriente de  $H_2$  ó en el muestreo, en un reactor batch. Esta hipótesis es descartada por Massoth y Kim [57] por las siguientes razones: 1) el producto más ligero en la HDN del indol es el ECA. Al hacer una prueba con este hidrocarburo como reactivo inicial el BM calculado fue cerca de la unidad, así que una pérdida de ECA es descartada. 2) moléculas de bajo peso molecular pueden formarse del craqueo de los productos (HCN). Una prueba con alumina no muestra reacción, sin embargo, existen pérdidas en el BM.

El polímero se forma directamente del indol o indolina (pensando en la indolina como reactivo inicial, y ésta, a su vez, produce indol debido al equilibrio que existe entre las dos especies), y no de los productos de reacción. La reacción de polimerización es heterogénea y ocurre sobre la alumina; además, es reversible. No se sabe si la reacción ocurre también en la fase activa del catalizador NiMoS. La cantidad del polímero decrece en presencia del catalizador a medida que el indol se convierte en producto HCN. Por lo tanto el polímero compite con la formación de los HCN a bajas conversiones, pero se vuelve menos importante a altas conversiones, excepto a bajas temperaturas. El dímero o trímero que se produce están representados en el figura III.IV.4.4.

**Figura III.IV.4.4** Estructuras posibles de un dímero (a) o trímero (b) del indol.

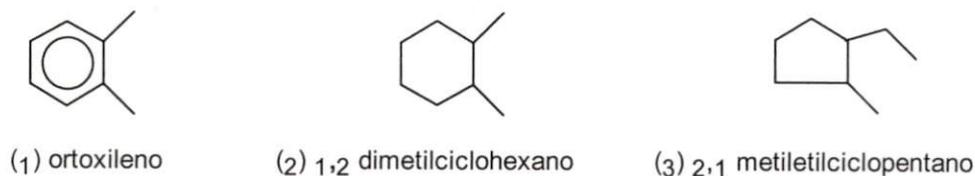


Fuente: Massoth y Kim [56] p 133

Ozkan y su grupo de investigación [58] propusieron recientemente un mecanismo de reacción para la HDN del indol. En esta propuesta, la HDN comienza con la

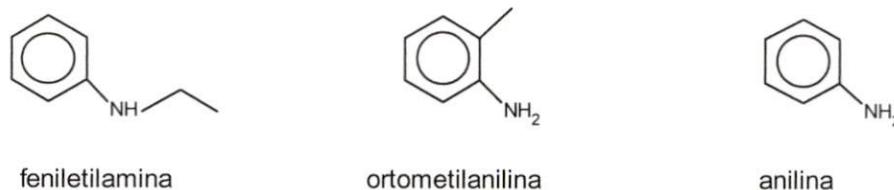
hidrogenación del anillo heterocíclico formando indolina que se encuentra en equilibrio termodinámico con el indol. Los principales productos nitrogenados son, entonces, indolina, OEA y OECHA. Por el lado de los hidrocarburos, los principales productos son ECA, EB y ECE. Además, se detectaron hidrocarburos como: (1), (2), (3) y C<sub>6</sub> y C<sub>7</sub> bencenos, ciclohexanos y ciclohexenos, mostrados en las figuras III.IV.4.5 y 6.

**Figura III.IV.4.5** Hidrocarburos producidos por la HDN del indol.



Además, se encontraron trazas de algunos otros compuestos nitrogenados como 0-metilnilina, anilina, 2-feniletilamina y productos de alto peso molecular (polímeros).

**Figura III.IV.4.6** Compuestos nitrogenados productos de la HDN del indol.



La influencia de la presión de H<sub>2</sub> es significativa en la distribución de productos de la HDN del indol. La OEA tiene una producción importante a bajas presiones, mientras que la producción de OECHA lo es a altas presiones. La diferencia más pronunciada es cuando el ECA se convierte en el principal producto al aumentar la presión de hidrógeno de 100-1000 psig. Por otro lado, a bajas presiones el EB y ECE son producidos a velocidades comparables a las del ECA. Mientras la presencia de H<sub>2</sub>S disminuye la producción del ECA e incrementa la producción de la OEA y la del ECE a bajas presiones, éste incrementa la producción del ECA y de la OECHA a altas presiones.

Estos autores reportan un efecto sobre la HDN del indol cuando se agrega OEA a la alimentación inicial (a 1000 psig y 320 °C), en ausencia o en presencia de H<sub>2</sub>S. A esta

temperatura, la conversión del indol fue menor cuando la OEA estaba presente en la alimentación. También se observó que el  $H_2S$  tiene un efecto favorable sobre la conversión del indol en presencia o en ausencia de la OEA.

En estas mismas condiciones alimentaron EB e indol en iguales concentraciones con o sin  $H_2S$ . En estos experimentos la conversión del EB fue imperceptible porque la producción de ECA correspondía más a la conversión de indol que a la de EB originalmente alimentado. Con ésta y otras pruebas realizadas, los autores concluyeron que el EB no contribuye de manera importante a la producción de ECA. También probaron que el ECA tampoco hace una contribución a la producción de EB, pensando en una reversibilidad.

Volviendo a la influencia del  $H_2S$ , en ausencia de éste se produce una cantidad considerable de OHI y una muy pequeña de OEA. En presencia de  $H_2S$  decrece la producción de OHI, mientras que la OEA se produce más. Esto indica que el  $H_2S$  inhibe la hidrogenación del indol a OHI y, a su vez, promueve la reacción de hidrogenólisis.

El efecto del  $H_2S$  es consistente en lo publicado por Zhang, *et.al.*, [59]<sup>6</sup> en el que se propone que existen dos sitios activos catalíticos que promueven la HDN de los compuestos nitrogenados heterocíclicos sobre el catalizador  $NiMo/Al_2O_3$ . El primer sitio (tipo I) es el que promueve la hidrogenación, asociado a las vacantes del molibdeno o níquel en la fase Ni-Mo-S. El segundo sitio (tipo II) promueve la hidrogenólisis, que consiste en los sitios ácidos tipo Brønsted, asociado solamente a los átomos de molibdeno. El sitio tipo II está formado por la adsorción y disociación del  $H_2S$  sobre un sitio tipo I. De acuerdo con este modelo, el  $H_2S$  promueve la hidrogenólisis e inhibe la hidrogenación.

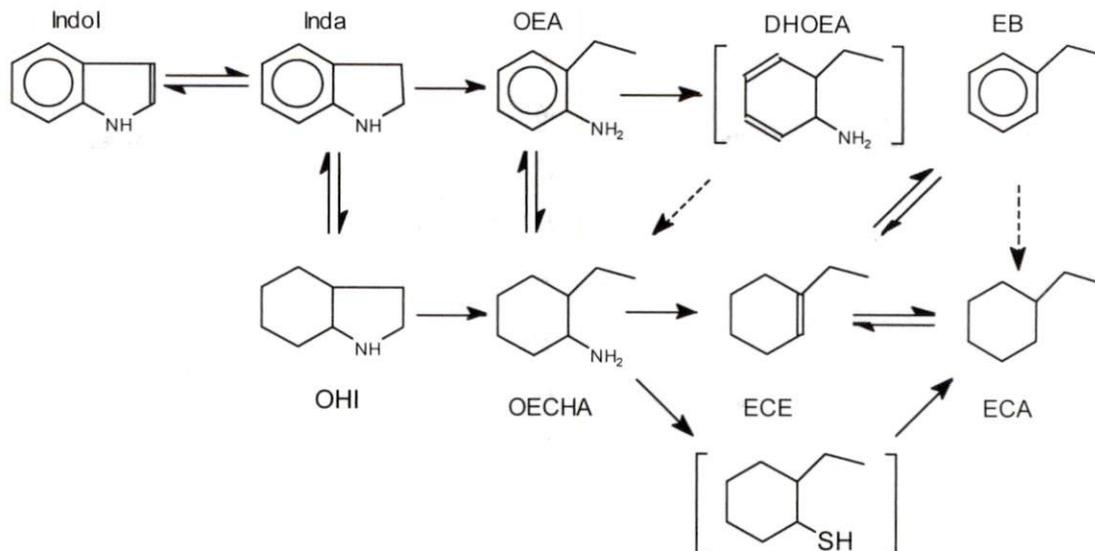
Por otro lado, la OEA es muy reactiva, aunque sea en presencia de cantidades significativas de indol. Los experimentos hechos con indol + OEA sugieren que los efectos de inhibición de la OEA sobre el indol son debidos a la competencia de adsorción en un

---

<sup>6</sup> citado por Bunch A. [58]

sólo sitio por las dos especies. Basándose en todo lo anteriormente expuesto, el mecanismo de reacción sería el siguiente:

**Figura III.IV.7.** Esquema de reacción de la HDN del indol.



Fuente: Abdu Bunch y col. [58] p 52.

Este es uno de los mecanismos que involucran a la mayoría de las especies que se mencionan en otros artículos.

Hasta el momento se ha revisado la HDS del DBT y la HDN del indol de forma aislada. Entonces, estamos en la posibilidad de abordar el tema de inhibición entre la HDS y la HDN.

### III.V. Inhibición

Como se ha visto, la reacción de HDS incluye dos vías: hidrogenación e hidrogenólisis. Los efectos de inhibición se han estudiado para ambas vías de reacción y se han atribuido a la adsorción competitiva de las moléculas sobre los sitios activos catalíticos. Las moléculas aromáticas tienen un ligero efecto de inhibición sobre la HDS en comparación con los compuestos nitrogenados. En el mismo orden de magnitud, el  $H_2S$  tiene un efecto de inhibición sobre la hidrogenólisis, pero no inhibe la hidrogenación [60]<sup>7</sup>.

#### III.V.1. HDS en presencia de compuestos nitrogenados

Los compuestos nitrogenados básicos son los inhibidores más fuertes de la HDS y, por lo tanto, los más investigados; pero los efectos de inhibición de compuestos no básicos como el indol no representan una línea de investigación importante. Razón por la cual no se tiene información suficiente (i.e. comparada con la quinolina) acerca de todos los factores que afectan la HDS cuando está presente la molécula del indol y sus derivados nitrogenados.

La ventaja de los estudios sobre los inhibidores con carácter básico es que, de alguna forma, nos ayudan a plantear, con cierta certeza, el comportamiento de otras moléculas nitrogenadas heterocíclicas distintas en naturaleza (no básicas). Estas moléculas con sólo una hidrogenación parcial del heteroanillo dan origen a moléculas con carácter básico.

Bhinde<sup>8</sup> hizo un análisis completo de la inhibición de la quinolina sobre la HDS del DBT, y encontró que la inhibición era muy fuerte al inicio de la reacción cuando la quinolina y sus productos de reacción nitrogenados eran las especies predominantes en la reacción. En el análisis cinético, Bhinde divide la reacción en dos etapas: la inicial y la final (la final ocurre cuando los únicos compuestos nitrogenados son la ortopropilanilina y el amoníaco). La constante de velocidad de reacción de pseudoprimer orden fue calculada para cada una de estas etapas y correlacionada con la concentración de alimentación de la

---

<sup>7</sup> citado por Nagai, 1983

<sup>8</sup> citado por Girgins y Gates, 1991

quinolina. La reacción de hidrogenación fue inhibida más que la hidrogenólisis. Ahora bien, el decaimiento en la constante de velocidad de reacción para la hidrogenación, con respecto a la hidrogenólisis, se interpretó como evidencia de dos sitios catalíticos, uno para cada vía de reacción.

Lo<sup>9</sup> [61] desarrolló un modelo cinético utilizando los datos de Bhide [15], bajo la hipótesis de Langmuir-Hinshelwood, para el mecanismo de reacción del DBT. La ventaja de esta aproximación radica en la propuesta de un modelo simultáneo de la HDS y la HDN. El autor encontró que, considerando un sitio catalítico, el ajuste era muy pobre y que un modelo con dos sitios catalíticos, con más parámetros, daba un mejor ajuste. Las expresiones de dicho modelos son:

$$r_{ij_{total}} = r_{ij_I} + r_{ij_{II}} \quad (III.5)$$

donde :

$$r_{ij_I} = \frac{k_{ij_I} C_i}{1 + K_{HC} C_{HC} + K_s C_s + K_{QBN_I} C_{QBN} + K_{A_I} C_A} \quad (III.6)$$

$$r_{ij_{II}} = \frac{k_{ij_{II}} C_i}{1 + K_{HC} C_{HC} + K_s C_s + K_{QBN_{II}} C_{QBN} + K_{A_{II}} C_A} \quad (III.7)$$

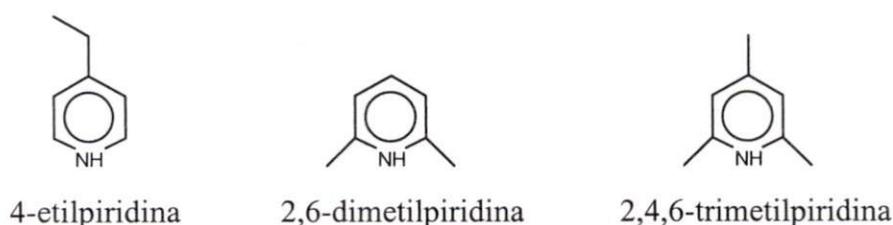
En las ecuaciones puede notarse que algunas especies se adsorberán en sitios diferentes, pues se propone distinguir entre una especie de quinolina adsorbida en un sitio tipo I ( $K_{QBN_I} C_{QBN}$ ) y otra especie de quinolina adsorbida en un sitio tipo II ( $K_{QBN_{II}} C_{QBN}$ ). El sitio tipo I, correspondiente a la hidrogenólisis será más susceptible al envenenamiento que el sitio de tipo II. En ambas ecuaciones,  $K_{QBN}$  y  $K_{A_i}$  son los parámetros de adsorción y el sitio menos activo tiene una constante de adsorción de por lo menos un orden de magnitud inferior en comparación con la  $K$  del sitio más activo. Los parámetros para los hidrocarburos ( $K_{CH}$ ) y para los compuestos azufrados ( $K_s$ ) se asume que son los mismos para ambos sitios. Sin embargo, la representación de este conjunto de ecuaciones no es

<sup>9</sup> Citado por Girgins y Gates, 1991

totalmente consistente con los datos experimentales, como lo señalan Satterfiel y col. [46][44].

Las investigaciones de Gutberlet y Bertolacini [62] se enfocan al potencial de inhibición de los compuestos nitrogenados como una función de los impedimentos estéricos alrededor del átomo de nitrógeno; así como la concentración de estas especies [62]. En los experimentos realizados por los autores, una adición de 2,5-dimetilpirrol después de que el catalizador alcanzó el estado estacionario de operación (al cabo de 7 días), provocó un decaimiento del 16% de actividad. Después de lo anterior y para demostrar que la estructura de las moléculas nitrogenadas influye sobre la HDS del DBT, los autores agregaron 3 moléculas distintas en diferentes corridas, una por una. Se encontró que, mientras la 4-etilpiridina tenía un efecto de inhibición muy fuerte, la 2,6-dimetilpiridina y la 2,4,6-trimetilpiridina (ver figura III.V.1.1) no tenían efecto alguno sobre la HDS.

**Figura III.V.1.1**



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

El amoniaco también tiene efectos de inhibición, aunque en menor medida que las piridinas que no tienen efectos estéricos.

En este trabajo no es posible la distinción de las dos vías de reacción en la HDS. Bajo las condiciones utilizadas (292 °C), los compuestos nitrogenados agregados presentan una HDN mínima. La reacción de HDS fue ajustada a la siguiente ecuación:

$$r = \frac{kP_S}{(1 + K_{H_2S}P_{H_2S})(K_A P_A^{0.5} + K_B P_B^{0.5} + K_C P_C^{0.5})} \quad (III.8)$$

En donde S, A, B y C denotan compuestos de azufre, de amoníaco; compuestos nitrogenados en la mezcla y compuestos nitrogenados agregados, respectivamente. Sin embargo, en este modelo los exponentes fraccionarios difícilmente corresponden a alguna situación física conocida para este tipo de reacción, por lo que se requiere fundamentar teóricamente esta ecuación. Adicionalmente, se hace hincapié en el hecho de que la HDN es mínima, lo que implica que la concentración de los compuestos nitrogenados no varía con respecto al valor inicial de éstos. Por ende, no se contempla, tampoco, el efecto inhibitorio de los productos de reacción de estas moléculas. En la siguiente tabla se listan los parámetros de inhibición correlacionados con el grado de impedimento estérico sobre el átomo de nitrógeno.

**Tabla III.V.1.1** Parámetros de adsorción de los compuestos hidrogenados.

a 292 °C compuesto	K atm <sup>-1</sup>
4-etilpiridina	0.23
3,5-dimetilpiridina	0.16
2,4-dimetilpiridina	0.012
2,6-dimetilpiridina	0
4-metilpiridina	0.012
Amoniaco	0.099

Fuente: Gutberlet y col. [62] p 248

La débil inhibición de la 4-metil piridina está asociada a la deslocalización parcial de su par de electrones libres, que a su vez, pueden causar efectos de resonancia.

La Vopa y Satterfield [63] reportaron también los efectos de los impedimentos estéricos en la HDS del tiofeno. De igual forma que en el trabajo de Gutberlet y col. [62] no están claras las rutas de hidrogenación e hidrogenólisis, pero, de cualquier forma, proponen

una constante de pseudoprimer orden ( $k'$ ) para la velocidad de desaparición del tiofeno en presencia de diversos inhibidores. Proponen la siguiente ecuación:

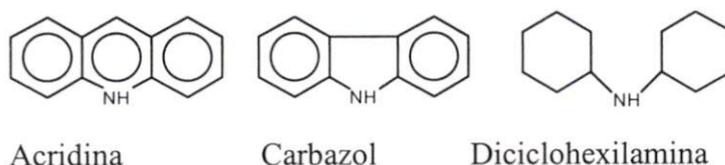
$$k' = \frac{k}{1 + K_I P_I} \quad (\text{III.9})$$

En donde el subíndice I denota un inhibidor. Los valores de  $K_I$  de la piridina, 1-metilpiridina y de la 2,6-dimetilpiridina a 360 °C fueron 430, 263 y 110 atm<sup>-1</sup> respectivamente. Valores cualitativamente similares a los de Gutberlet y col. [62].

### III.V.2 Caso particular de la Inhibición en la HDS del DBT

Nagai y Kabe [64] realizaron la HDS del DBT, en presencia de compuestos nitrogenados no básicos, sobre Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los efectos de inhibición del carbazol fueron, inesperadamente, muy fuertes. Se consideran inesperados, porque las investigaciones previas estaban enfocadas en los compuestos nitrogenados básicos, ya que su poder de inhibición se basa en dicha característica. Uno de los puntos relevantes al adicionar compuestos nitrogenados, por ejemplo, la acridina, es que la distribución de los productos de la HDS del DBT variaban en la medida que se aumentaba la concentración de acridina (las condiciones de reacción fueron 300 °C y 100 atm). Es decir, la cantidad de CHF decreció de 0.62% wt (inicialmente) a 0.12% wt con 0.05% wt de acridina y, al aumentar a 0.5% wt de acridina, el CHF llegó a 0.04% wt. También, todas la moléculas parcialmente hidrogenadas del DBT se incrementaron considerablemente. Para el carbazol, las tendencias fueron similares.

**Figura III.V.2.1**



La vía de hidrogenación de la HDS se ve claramente afectada por la inhibición de los compuestos nitrogenados. La inhibición del DBT para dar tetrahidrobenzotiofeno (THDBT) fue representada, por los autores, con una expresión de velocidad de tipo Langmuir-Hinshelwood, como se muestra a continuación:

$$r_{4H} = \frac{kK_{DBT}K_H P_{DBT}P_H}{(1 + K_{DBT}P_{DBT} + K_{4H}P_{4H} + K_{6H}P_{6H} + K_{Ai}P_{Ai})} \quad (III.10)$$

En donde 4H es THDBT y Ai son los compuestos nitrogenados agregados. Si los compuestos nitrogenados se adsorben más fuertemente (como se ha reportado) que los otros compuestos sobre los sitios catalíticos de hidrogenación, entonces  $K_{DBT}P_{DBT} + K_{4H}P_{4H} + K_{6H}P_{6H}$  se pueden despreciar frente a la  $K_{Ai}P_{Ai}$ , y a su vez,  $K_{Ai}P_{Ai}$  es aproximadamente  $K_A P_A$ . La ecuación 5 quedará de la siguiente forma:

$$r_{4H} = \frac{k'K_{DBT}K_H P_{DBT}P_H}{(1 + K_A P_A)} \quad (III.11)$$

Esta ecuación es similar a la reportada por Broderick y Gates [17] y a otras que en años posteriores se propusieron y que más adelante veremos.

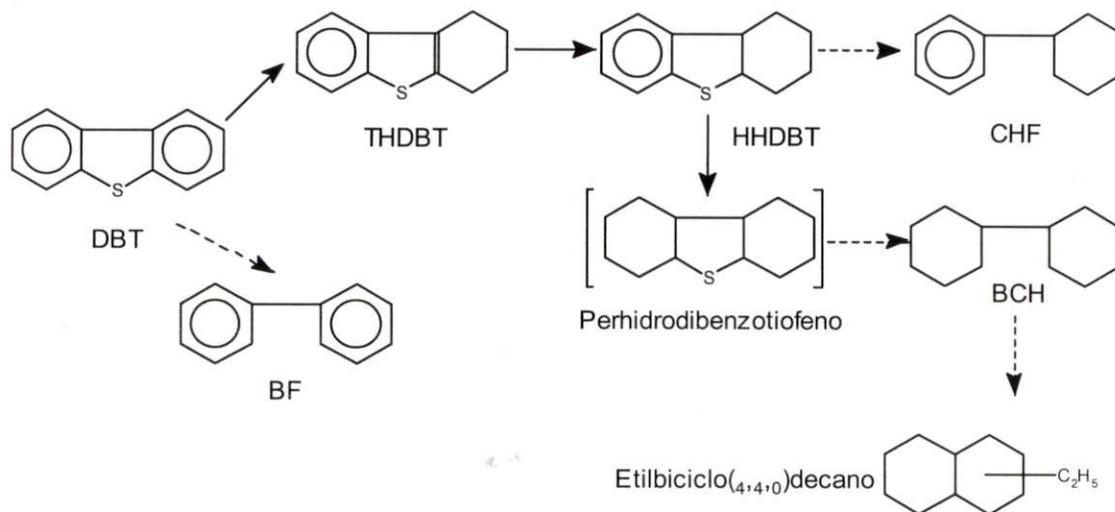
Los valores de  $K_A$  de acridina, carbazol, fenotiacina, diciclohexilamina y fenantreno fueron respectivamente: 690, 650, 62, 41 y 10 atm<sup>-1</sup>. Este orden de parámetros depende directamente de la fuerza de adsorción sobre los sitios catalíticos de hidrogenación. Podemos observar que la K del carbazol (no básico) está por encima de la K de un compuesto con carácter básico como la diciclohexilamina. Esta diferencia se debe asociar definitivamente con la basicidad de los productos del carbazol. No obstante, de manera análoga a lo reportado por Gutberlet y Bertolacini, Nagai y Kabe [64] no dan seguimiento a los productos derivados del carbazol, que, después de sufrir una hidrogenación parcial del heteroanillo, se transforma en moléculas básicas, las cuales pueden ser las responsables directas de obtener constantes de adsorción mayores y, que a su vez, esto se refleja directamente en la fuerza de adsorción.

Las hipótesis hasta ahora propuestas nos llevan a las siguientes conclusiones: a) el efecto de inhibición causado por los compuestos nitrogenados se debe básicamente a la competencia por adsorberse en los sitios catalíticos de hidrogenación; b) los compuestos nitrogenados tienen mayor fuerza de adsorción que el DBT y sus productos azufrados; c) la fuerza de adsorción de los compuestos nitrogenados se debe al par de electrones deslocalizados, los cuales les dan un carácter básico. La última hipótesis está sustentada en



En el mismo año (1986), Nagai, Sato y Aiba [66] presentaron un artículo acerca de los efectos del envenenamiento de los compuestos nitrogenados sobre la HDS del DBT sobre un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en un rango de temperaturas de 260 a 330 °C. En comparación con el CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con menor capacidad hidrogenante que el NiMo) a altas temperaturas (300-360 °C), se produce BF y CHF en cantidades equimolares, y pequeñas cantidades de otros productos. Además, se argumenta que el CHF no es producto inmediato del BF (esto a 260 °C). A partir de tales conclusiones, proponen el esquema de reacción para la HDS del DBT mostrado en la figura III.V.2.3.

**Figura III.V.2.3** Esquema de reacción de la HDS del DBT. Las flechas sólidas indican sitios de hidrogenación envenenados por compuestos nitrogenados y las flechas punteadas sitios de desulfuración envenenados por H<sub>2</sub>S.



Los autores dicen que la hidrogenación del BF no ocurre con importancia en presencia de cantidades considerables de DBT a 260 °C, lo que sugiere que el DBT se adsorbe con mayor fuerza que el BF en los sitios de hidrogenación del NiMo. Esta hipótesis es consistente con el esquema de reacción propuesto por Nagai y Kabe [60].

Basándose en el mecanismo antes ilustrado, los autores estudian los efectos de los compuestos nitrogenados. La adición de la acridina, por un lado, (0.16 wt a 260 °C y 10.1 Mpa) aumenta extraordinariamente la concentración de BF, y por el otro, disminuye la concentración de CHF y los otros productos. Estos cambios, similares a los que se

presentaron con el Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el artículo [64], sólo se diferencian en la adición que hay entre un catalizador y el otro. Esta es, que al adicionar la acridina hay un incremento en la conversión del DBT, lo que no se observa con el Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En consecuencia, la concentración del DBT no reaccionado disminuye. Esto es evidencia de que los compuestos nitrogenados provocan un aumento de la HDSD con respecto a la hidrogenación en el NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las adiciones de otros compuestos nitrogenados muestran el mismo efecto.

La cinética de inhibición de los compuestos nitrogenados es consistente con el artículo de 1983 [64]. En ambos se manifiesta la selectividad de inhibir la hidrogenación del DBT y no la desulfuración del mismo. La ecuación cinética se generó considerando que la hidrogenación y desulfuración ocurre en diferentes sitios catalíticos. Todo el DBT hexahidro, perhidro e hidro se adsorbe competitivamente en los sitios de desulfuración, mientras que el DBT tetrahydro y hexahidro se adsorbe en los sitios de hidrogenación (ver figura III.V.2.3).

Los efectos de inhibición de los compuestos nitrogenados se consideran en la siguiente ecuación, en la que el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) no está en equilibrio con el THDBT, que, a su vez, se encuentra en equilibrio con el DBT. Esto a las condiciones de reacción de 260 °C y 10.1 Mpa. Entonces, la formación de HHDBT en los sitios de hidrogenación está representada por:

$$r_{6H} = \frac{kK_{DBT}P_{DBT}K_H P_H}{(1 + K_N P_N)} \quad (\text{III.12})$$

Esta ecuación, en donde el subíndice N representa los compuestos nitrogenados, es la misma propuesta hecha por Nagai [60] para la desaparición del DBT.

### III.V.3. Intensidad de inhibición

Los compuestos nitrogenados inhiben la HDS en intensidad diferente según sus características básicas. La Vopa y Satterfield [63] determinaron las constantes de adsorción para varios compuestos nitrogenados con diferencias de hasta dos ordenes de magnitud. La fuerza de adsorción se incrementa en el siguiente orden: amoniaco < anilina < piridina < piperidina < quinolina. Este orden que se relaciona directamente con la afinidad protónica de cada una de las moléculas en la superficie del catalizador. Los compuestos nitrogenados neutros (sin características básicas), como el indol y el carbazol, con una constante de adsorción relativamente baja, dan como productos inmediatos compuestos nitrogenados básicos con constantes de adsorción significativamente altas. Esto puede dar como resultado efectos competitivos entre los mismos compuestos nitrogenados. Por ejemplo, las anilinas (como la OEA) son significativamente más activas que el indol, debido a su carácter básico y a su fuerza de adsorción (véase sección III.IV). Pero si la anilina y la quinolina se encuentran juntas en la misma reacción, la anilina será menos reactiva de lo que se puede suponer provocado por la diferencia en las fuerzas de adsorción.

Todas las estimaciones de los parámetros de adsorción hasta ahora presentadas están sujetas a la hipótesis de Langmuir-Hinsheldwood. Sin embargo, La Vopa y Satterfield [62] muestran que la cinética de L-H no es apropiada para modelar la inhibición de la HDS a bajas concentraciones de compuestos nitrogenados (<30 ppm). Además, la cinética de L-H requiere que se establezca rápidamente el equilibrio de adsorción de compuestos nitrogenados en comparación con la velocidad de reacción de la HDS. Van Looij y col. [67] recientemente han retomado esta idea y dicen que los compuestos nitrogenados presentes en el gasóleo pueden adsorberse (quasi)irreversiblemente, bajo la suposición de que la concentración es muy baja. El efecto de adsorción (quasi)irreversiblemente del indol ha sido observado en experimentos realizados por Laredo [68], para mezclas de DBT con indol. No obstante, faltan evidencias experimentales para confirmar esto.

En el trabajo de Van Looij y col., se tiene como objetivo comparar las actividades del catalizador CoMo y NiMoP (soportados en  $Al_2O_3$ ) en la HDS profunda en una mezcla de compuestos azufrados presentes en el gasóleo, con niveles de azufre por debajo de las

500 ppm [67]. En esta investigación se determina que el CoMo es claramente el mejor catalizador para la conversión de los compuestos azufrados, pero el NiMoP es considerablemente mejor para los compuestos refractarios residuales en una HDS profunda.

Con esta conclusión, los autores realizaron un estudio utilizando dos camas de catalizador: la superior de CoMo (50% vol) y la inferior de NiMoP. Con esta combinación se esperaba (en la mezcla de compuestos azufrados) una mayor HDS a la que se obtenía con CoMo solo.

Sin embargo se obtuvo una actividad menor que la predicha por los cálculos. Entonces, se encontró que el CoMo convirtió más del 95% del azufre eliminado presente en la alimentación. Esto significa que las limitaciones en el desempeño de la cama empacada no pueden ser atribuidas a la cama del CoMo, sino a la eficiencia que tiene el NiMoP para convertir compuestos que inhiben la HDS. Entonces, la buena conversión de la HDS profunda sobre NiMoP se puede atribuir a la eficiencia del catalizador para la HDN de los compuestos nitrogenados. Por lo que se puede suponer que, en la combinación de camas, el NiMoP promueve la eliminación del azufre al eliminar la mayor parte de nitrógeno.

Finalmente, para estudiar los efectos de adsorción, Van Looij y col. [67] realizaron la HDS por separado en cada uno de los catalizadores y agregaron pequeñas concentraciones de compuestos nitrogenados (0 a 20 ppm). Observaron una disminución de más del 20% en la velocidad de desulfuración para ambos catalizadores sin observar una cinética tipo L-H para los compuestos nitrogenados. Esto sugiere claramente que la HDS del DBT se ve afectada seriamente por cualquier tipo de molécula órganonitrogenada y en casi cualquier concentración.

Con esta última parte de inhibición tenemos las bases para analizar y discutir los resultados experimentales que se obtendrán de la reacción de HDS del DBT con inhibidores como: el indol, indolina y ortoetilnilina.

## IV. PLANTEAMIENTO DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

### Estrategia de análisis

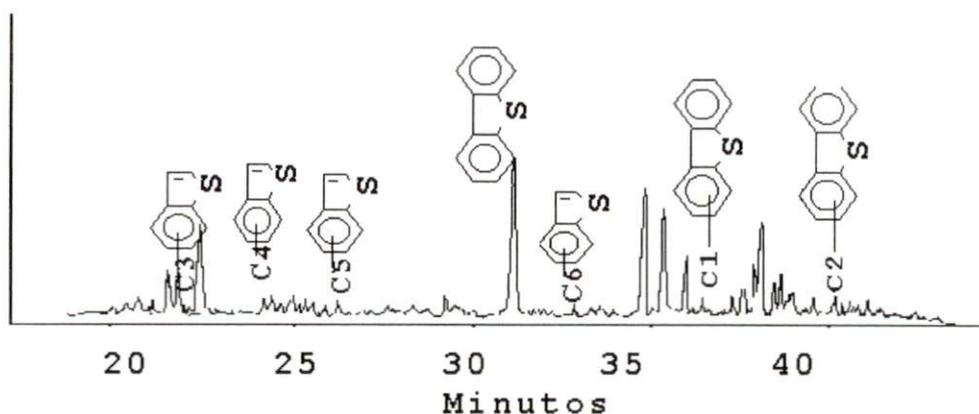
En el presente estudio se pretende analizar la cinética de la reacción de HDS, inhibida por compuestos nitrogenados, aunque el estudio de la HDN es inherente al análisis de los resultados experimentales. Es decir, que el análisis inductivo de los experimentos realizados en el laboratorio nos llevarán, de forma casi natural, a intentar describir las cinéticas de ambas reacciones (HDS y HDN), y, a su vez, a plantear las hipótesis de inhibición que puedan sufrir cada una de éstas.

### IV.I. Las moléculas involucradas

El acceso a información acerca de los efectos de inhibición de la HDS, causados por la molécula del indol, es muy limitado. De hecho son contados los artículos [63][67] que tratan el tema de inhibición con esta molécula, por lo que se plantea una estrategia de análisis cinético que involucre a las moléculas nitrogenadas que son producto de reacción de la HDN del indol de acuerdo con la literatura (véase sec. III.V). Dichas moléculas son la indolina y la ortoetilnilina. La estrategia tiene como objetivo seguir etapa por etapa los efectos de cada una de las moléculas nitrogenadas sobre la HDS del dibenzotiofeno.

La molécula del DBT es una de las moléculas que corresponde a un grupo de compuestos que aportan una cantidad considerable de azufre de baja reactividad al gasóleo ligero primario (GLP) y al aceite cíclico ligero (ACL) (ver figura IV.I.1). Por esto se selecciona al DBT como molécula modelo, además de la similitud en reactividad con otras moléculas azufradas más complejas (véase sec. III.I).

**Figura IV.I.1** Cromatograma las moléculas azufradas presentes en el gasóleo



#### **IV.I.1 Efecto de la concentración de compuestos nitrogenados**

En la literatura se han planteado hipótesis sobre el efecto de la presión de hidrógeno y de la concentración de reactivos sobre los mecanismos de reacción. Siguiendo la misma línea, se realizará la reacción de HDS del DBT con una concentración fija y se agregará un componente nitrogenado a la vez, con el fin de estudiar sus efectos de inhibición. Las concentraciones serán de 0, 43.5, 87, 174 y 250 ppm de nitrógeno para el indol, indolina y OEA. Esta variación de concentración serviría para saber si existen modificaciones sobre el mecanismo de reacción causadas por la variación de concentración de reactivos.

Las concentraciones, tanto del DBT (522 ppm) como de los compuestos nitrogenados, se seleccionaron con base en una serie de factores que están relacionados con la presencia de estas moléculas en los destilados que se alimentan al hidrotratamiento para la producción de diesel.

El DBT y sus moléculas homólogas más refractarias se encuentran en rangos de concentración de 10,511 a 17,000 ppm correspondientes al GLP en un rango de temperaturas de ebullición de 270-350 °C, mientras que la concentración de compuestos nitrogenados se encuentra en un rango de 50 a 600 ppm (ver tabla IV.I.1.1). En el caso del ACL, las concentraciones de los compuestos nitrogenados y azufrados se elevan de manera considerable; para el caso del azufre, el rango de concentración está entre 35,900 y 49,400 ppm, mientras que, para el nitrógeno, es de 250 a 1106 ppm. La mayor parte de esta concentración de nitrógeno está integrada por moléculas no básicas como el indol, por ejemplo (ver tabla IV.I.1.2).

Hoy en día una mezcla de 20/80 % ACL/GLP se alimenta al hidrotratamiento para producir diesel con poco más de 500 ppm de azufre. Esta concentración se puede ver afectada, por un lado, por un incremento en la relación de la mezcla ACL/GLP, lo que se reflejaría inmediatamente en el contenido de azufre y nitrógeno, provocando, en consecuencia, una deficiencia en la eliminación de azufre, y probablemente dejaría al combustible fuera de las especificaciones ambientales. Por otro lado, la necesidad de reducir en un futuro el contenido de azufre en el diesel para cumplir con las normas

ecológicas mexicanas de protección al ambiente, lo que, por añadidura, demandará una mayor eficiencia en la eliminación de azufre en el proceso de hidrotreamiento.

**Tabla IV.I.1.1**<sup>10</sup> Propiedades del GLP y de las fracciones obtenidas por destilación

Propiedad	Intervalo de temperaturas de ebullición en °C.								
	Carga	TIE-220	221-240	241-260	261-280	281-300	301-320	321-340	341-360
Fracción, % Vol.	100	5	6	12	17	16	14	10	10
Volumen acumulado, %		5	11	23	40	56	70	80	90
Peso específico, g./ml	0.8510	0.7962	0.8173	0.8290	0.8400	0.8451	0.8511	0.8672	0.8792
Gravedad API, °	34.21	45.53	40.99	38.57	36.35	35.36	34.19	31.12	28.91
Índice de Cetano	50	42	47	48	49	51	52	49	47
Temp. Inflamación, °C	111	55	93	115	128	147	152	163	172
Temp. Esgurrimento, °C	-6	<-42	-36	-21	-18	-9	0	6	12
Temp. Anilina, °C	70.4	55.8	62.8	63.6	65.8	69.6	75	74	75.6
Azufre total, %p	1.18	0.2472	0.4048	0.7093	1.0511	1.0875	1.1121	1.4517	1.7374
Nitrógeno total, ppm	380	7	8	16	50	125	266	327	635
Nitrógeno básico, ppm	89	2	3	10	40	75	85	102	153
Totales	33.14	22.93	24.60	30.26	32.61	31.35	30.33	34.10	38.81
Monoaromáticos	16.08	21.49	18.42	17.29	17.39	17.02	15.97	15.79	15.60
Diaromáticos	9.71	1.44	6.17	12.97	14.85	13.36	10.78	10.11	9.74
Poliaromáticos	4.88	0	0	0	0.07	0.63	2.91	6.17	8.48
Polares	2.47	0	0	0	0	0.30	0.34	2.03	4.98

N.D. No determinado

**Tabla IV.I.1.2**<sup>10</sup> Propiedades del ACL y de las fracciones obtenidas por destilación.

Propiedad	Intervalo de temperaturas de ebullición, °C.								
	Carga	TIE-200	201-225	226-250	251-275	276-300	301-325	326-350	351-375
Fracción, % Vol.	100	2.5	5.5	13	16	15	13	13	10
Volumen acumulado, %		2.5	8	21	37	52	65	78	88
Peso específico, g./ml	0.8510	0.7962	0.8173	0.8290	0.8400	0.8451	0.8511	0.8672	0.8792
Gravedad API, °	N.D.	30.25	23.53	19.58	18.14	18.27	12.90	9.10	19.63
Índice de Cetano	N.D.	N.D.	23	24	27	30	25.1	24	N.D.
Temp. Inflamación, °C	N.D.	N.D.	103	129	130	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Temp. Esgurrimento, °C	N.D.	<-42	<-42	-30	-24	-15	+3	+12	+21
Temp. Anilina, °C	N.D.	10	17	12	13	29.5	34.7	32.3	49.4
Azufre total, %p	3.10	1.01	1.25	3.66	3.59	2.49	3.10	4.54	2.5
Nitrógeno total, ppm	714	50	85	127	250	261	264	1106	2317
Nitrógeno básico, ppm	55	20	51	33	29	25	27	31	48
Totales	67.72	75.94	76.35	77.8	76.5	74.25	68.29	61.73	60.61
Monoaromáticos	17.59	72.28	55.83	34.74	23.97	16.10	12.39	9.02	6.11
Diaromáticos	26.28	2.85	19.56	41.87	50.46	53.23	47.15	33.20	21.00
Poliaromáticos	10.84	0	0	0	0	2.6	4.68	14.76	14.46
Polares	13.01	0.81	0.96	1.19	2.07	2.33	4.07	4.75	19.04

N.D. No determinado

Por consiguiente, existe la necesidad de estudiar la reacción de HDS a bajas concentraciones (522 ppm), inhibida por la molécula del indol que forma parte del grupo de moléculas no básicas presentes en altas concentraciones en el ACL (ver tabla IV.I.1.2).

Para el caso de los compuestos nitrogenados, la selección de las concentraciones se realizó bajo los siguientes criterios: la concentración más baja no debía exceder una

<sup>10</sup> Tesis doctoral de Laredo Sánchez G. C. [69]

relación del 5% con respecto al contenido total de azufre (22 ppm = 4.2%). A partir de esta concentración, se aumentó la cantidad de nitrógeno al doble con la intención de monitorear la reacción de HDS de la manera más esquemática posible. Por consiguiente, la concentración sucesiva será de 43.5 ppm equivalente al 8.4%. Las concentraciones de 87, 174 guardan la misma relación progresiva y, finalmente, se seleccionó arbitrariamente una concentración alta como la de 250 ppm, con la intención de analizar los efectos de las moléculas nitrogenadas en esta concentración.

#### IV.II Desarrollo experimental para la evaluación cinética

En el presente estudio se utilizó un catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con nombre comercial IMP-DSD-14, así como moléculas modelo para llevar a cabo la HDS, HDN y HDS-HDN.

##### IV.II.1 Características del catalizador

El catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una composición de 3.1% de cobalto, 12.5% de Mo y 1.4% de fósforo con las características que se presentan en la tabla IV.II.1.1

**Tabla V.II.1.1a** Características del catalizador IMP-DSD14

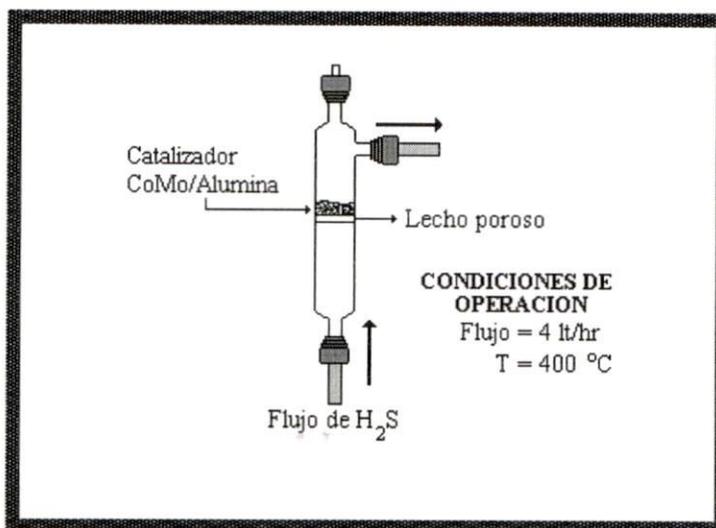
Prueba propiedades Físicas	Método	Valor
Forma	IMP-PR-QA-700	Extruido trilobular
Longitud	IMP-PR-QA-700	3.8-6.8
Diámetro	ASTM-D-4179	2.2-2.8
Resistencia a la fractura, kg/par	ASTM-D-4179	1.5 min.
Área superficial, cm <sup>2</sup> /g	ASTM-D-3663	150 min.
Volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	ASTM-D-4222	0.45 min.
Pérdidas por atricción, % peso	ASTM-D-4058	2.8 máx.
Densidad compacto, g/cm <sup>3</sup>	ASTM-D-4164	0.7-0.77
<b>Propiedades químicas</b>	<b>Contenido metálico % en peso</b>	
Molibdeno	IMP-PR-QA-201	10. min.
Cobalto	IMP-PR-QA-206	2.3 min
Sodio	IMP-PR-QA-002	1.0-1.5
Fósforo	IMP-PR-QA-219	1.0-2.0
Actividad relativa	IMP-CRA-01	1.2 min.

El catalizador se tamizó a 80 y 100 mallas, y posteriormente se sulfuró.

### IV.II.2 Sulfuración del catalizador

Todas las reacciones de HDS, HDN y HDS-HDN se llevaron a cabo con el catalizador previamente sulfurado en un reactor tubular de lecho fijo, empleando una corriente de gas de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  al 10% en  $\text{H}_2$  con un flujo de 4 lt/h a la presión atmosférica. La temperatura del reactor se incrementó hasta los 400 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura de 400 °C, se mantuvo durante una hora. Después, la muestra fue enfriada con flujo continuo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ . Posteriormente, se cerró el flujo de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  y se pasó  $\text{N}_2$  para remover el exceso de  $\text{H}_2\text{S}$  (véase figura IV.II.2.1). La manipulación del catalizador sulfurado se hizo en una atmósfera de argón para disminuir la exposición al aire y a la humedad ambiental.

Figura IV.II.2.1. Microreactor



### IV.II.3 Reactivos y gases.

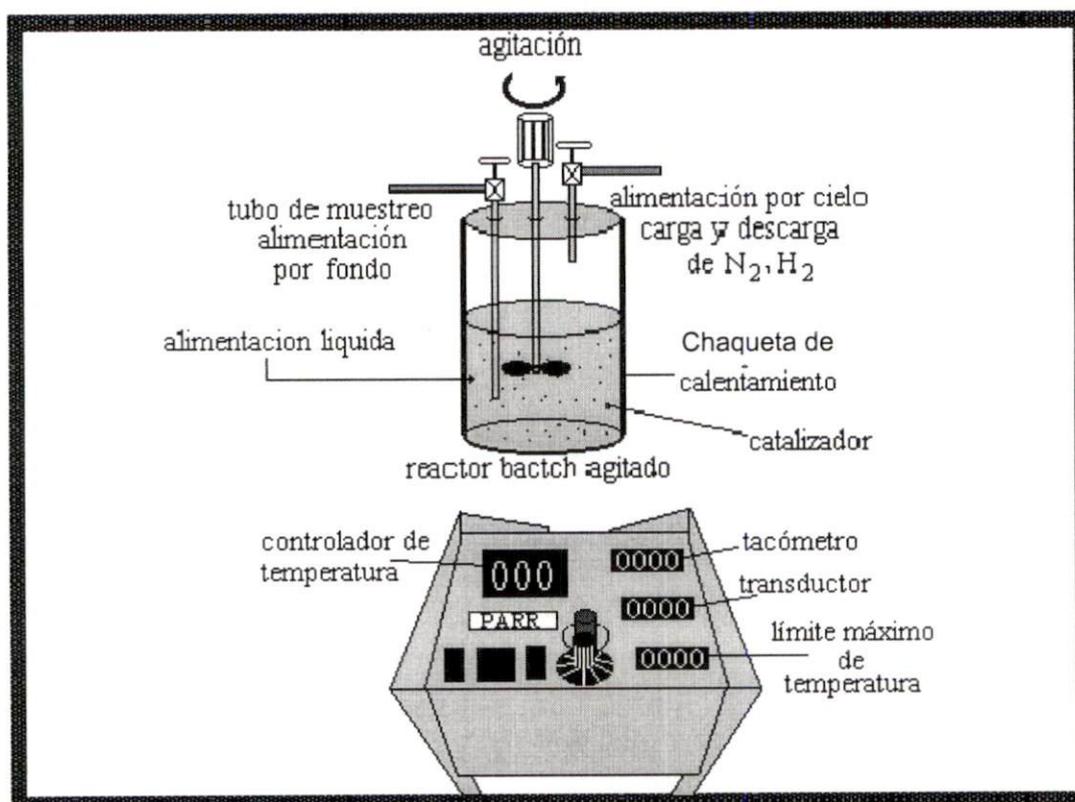
Los reactivos utilizados fueron: Dibenzotiofeno, marca Aldrich (98% pureza); Indol, marca Merck (99% pureza); Indolina, marca Aldrich (98% pureza); Ortoetilnilina, marca Aldrich (98% pureza); Etilbenceno, marca Merck (99% pureza); Etilciclohexano, marca Aldrich (98% pureza). Como disolvente se utilizó hexadecano (99% pureza, marca Aldrich). Los gases empleados tanto para la evaluación cinética como para el análisis de

muestras fueron: Hidrógeno (99.999% de pureza marca Praxair); Nitrógeno (99.998% de pureza, marca Praxair) y ácido sulfhídrico (al 99% de pureza, marca Praxair).

#### IV.II 4 Descripción del equipo para obtener los datos cinéticos

El reactor empleado es del tipo batch (PARR mod. 4842) con capacidad de 400 ml. Este tipo de reactor ha sido utilizado por un gran número de investigadores [5] [20] [21] [30][70][71][72][73][75][76]. El reactor es agitado magnéticamente y es calentado por una chaqueta térmica. Las condiciones de operación (temperatura, velocidad de agitación y presión) son monitoreadas y controladas a través de una caja de control como la que se muestra en la figura IV.II.4.1

Fig. IV.II.4.1 Reactor Batch, autoclave *engineer*



El reactor batch se encuentra conectado a las líneas de alimentación y desfogue de gases.

### IV.III Condiciones para establecer la operación óptima del equipo

En el presente estudio experimental se definió la temperatura y presión similares a las utilizadas en los reactores industriales (320 °C y 56 kg/cm<sup>2</sup>). No obstante, en este trabajo se desea medir las velocidades de transformación de las especies en régimen químico, en ausencia de control difusional tanto externo como interno, por lo que se deben modificar algunas variables de operación en el reactor de laboratorio. Por otro lado, se han tomado como base artículos de Gates para las condiciones iniciales [17][19].

Según la literatura, las principales variables que influyen en la transferencia de masa externa en este tipo de reactor son: propiedades del fluido, tamaño de partícula, velocidad de agitación, tipo de móvil de agitación. Lo anterior, se puede demostrar en correlaciones semiempíricas excelentes para la evaluación de los coeficientes de transferencia de masa interfaciales ( $k_L$  y  $k_C$ ) entre las fases gas-líquido y líquido-sólido.

En cuanto a la transferencia de masa interna, los parámetros relevantes son el tamaño de poros y su distribución en la partícula catalítica, y las propiedades del fluido (difusividad) básicamente. En ambos casos, el efecto de la temperatura es importante.

Ahora bien, para un análisis experimental en un reactor de laboratorio se debe considerar básicamente el tamaño de partícula, la carga del catalizador y la velocidad de agitación. Por facilidad de operación, se decidió establecer cuáles son los efectos de la agitación sobre la velocidad de reacción total. Además, se parte de un tamaño de partícula (y por ende, tamaño de poro) y carga de catalizador tales que, como en experimentos previos se ha verificado, no exista control por fenómenos difusionales.

Como requerimiento mínimo, la agitación debe mantener todas las partículas del catalizador libremente suspendidas y su concentración totalmente uniforme, por lo que se requiere una velocidad de agitación óptima para asegurar la secuencia de los eventos en la conversión de reactantes a productos en el siguiente orden [78]:

1. Transporte de los reactantes del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa del catalizador).

2. Transporte de los reactantes en el interior de la partícula.
3. Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula.
4. Reacción química de los reactantes adsorbidos que forman productos adsorbidos (reacción superficial).
5. Desorción de los productos adsorbidos.
6. Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa del catalizador.
7. Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente del fluido global.

Para confirmar la ausencia de control por fenómenos de transporte interfacial, es necesario estudiar el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción. Por consiguiente, se necesita evaluar la velocidad de reacción a diferentes velocidades de agitación, empleando para cada caso un tamaño determinado en cada uno de los experimentos (tamaño de partícula fijo, temperatura y presión fija). Si la conversión final del DBT varía en función de la velocidad de la agitación, querrá decir que tenemos efectos de transporte limitantes en la velocidad de reacción total, lo que nos indicará que hay que disminuir estos efectos aumentando la velocidad de la agitación. Una vez que se obtenga una conversión de DBT parcial y total invariable a diferentes velocidades de agitación, querrá decir que eliminamos los efectos de transporte como una función del tiempo y ya no es más la etapa controlante en la reacción global.

En algunos trabajos [69] se han realizado los cálculos necesarios para asegurar la fase en la que opera el reactor de acuerdo con las características del disolvente y de los reactivos involucrados. El estado físico predominante en dicha fase es líquido y se presenta a las condiciones de temperatura y presión empleadas. Esto lo han confirmado diversos autores [5][20] [21][30][70][71][72][73][75][76].

#### IV.IV Procedimiento experimental

De acuerdo con lo descrito en las secciones anteriores (IV – IV.II) y empleando el reactor batch, se describirá brevemente el procedimiento de cada una de las reacciones realizadas para el estudio cinético.

##### IV.IV.1 Hidrodesulfuración del DBT

El proceso de HDS es el siguiente: el DBT se adicionó a 100 ml de n-hexadecano hasta lograr una concentración de 0.16 mol/lit, equivalente a 522 ppm (0.3 g por 100 ml de disolvente). Se pesó 0.2 g de catalizador previamente sulfurado y se agregó en dicha solución, evitando en todo momento el contacto con el aire. La mezcla fue vertida dentro del autoclave, con capacidad de 0.4 lt. Después de haber cargado el reactor, se cerró en forma hermética y, posteriormente se cargó con nitrógeno hasta alcanzar la presión de 50 kg/cm<sup>2</sup>. A esta presión se verificó que no existieran fugas. Después, la temperatura se subió hasta los 320 °C y, al mismo tiempo, se inició la agitación para asegurarnos que el DBT estuviera bien disuelto antes de iniciar la reacción.

Cuando se alcanza la temperatura de reacción, se toma la primera muestra que se considera a tiempo cero (no hay reacción aún). El nitrógeno es entonces purgado y desplazado por el hidrógeno que se alimenta hasta alcanzar nuevamente la presión de 56 kg/cm<sup>2</sup>.

**Tabla IV.IV.1.1** Condiciones de reacción

<b>Temperatura</b>	<b>320 °C</b>
Presión	56 kg/ cm <sup>2</sup>
Agitación	1000 rpm
Masa de catalizador	0.20 g
Volumen de solución	100 ml
Concentración de DBT	0.37% mol ó 0.2 mol/lit
Disolvente	n-hexadecano

Las muestras se tomaron<sup>11</sup> en intervalos de 15 minutos durante la primera hora y media de reacción. Después, el intervalo fue de 30 minutos por un período de dos horas y media, y, por último, se tomaron cuatro muestras con una hora de diferencia para hacer un total de ocho horas de reacción. En la siguiente tabla se resumen las condiciones de operación.

#### **IV.IV.2 Inhibición de la HDN sobre la HDS**

Como se ha visto, la reacción de HDS incluye dos vías de reacción: hidrogenación e hidrogenólisis. Los efectos de inhibición se han estudiado para ambas vías de reacción y se han atribuido estos efectos a la adsorción competitiva de las moléculas sobre los sitios activos catalíticos. Las moléculas aromáticas tienen un ligero efecto de inhibición sobre la HDS, en comparación con los compuestos nitrogenados. En el mismo orden de magnitud, el H<sub>2</sub>S tiene un efecto de inhibición sobre la hidrogenólisis, pero no inhibe la hidrogenación [64]. El procedimiento experimental para determinar estos efectos se describe a continuación.

##### **IV.IV.2.1. HDS de DBT más Indol**

El procedimiento experimental es muy similar al descrito en la sección IV.IV.1. La diferencia en este procedimiento es la adición de los compuestos nitrogenados: en 100 ml de n-hexadecano se disolvió 0.3 g de DBT, equivalente a 522 ppm de azufre total, más 0.184 g de indol, equivalentes a 22 ppm, y una relación azufre/nitrógeno del 4.2%. Se varió posteriormente la masa de indol a 0.37 g, correspondiente a 43.5 ppm de nitrógeno, con una relación azufre/nitrógeno de 8.3%. Otro experimento fue con una masa de indol de 0.726 g, equivalente a 87 ppm de N, con una relación azufre/nitrógeno de 16.6. Uno más con una masa de indol de 1.452 g equivalente a 174 ppm de N, con una relación azufre/nitrógeno de 33.2%, y, por último, una masa de indol de 2.091 g, equivalente a 250 ppm de N, con una relación azufre/nitrógeno de 47.9%. Para llevar a cabo la reacción de cada una de estas

---

<sup>11</sup> En fase líquida, en diales de capacidad de 4 ml, la cantidad de muestra está generalmente entre los 0.5 ml y 1 ml.

concentraciones de inhibidor, se siguió el procedimiento experimental descrito en la sección IV.IV.1.

#### IV.IV.2.2 HDS DBT más indolina

Se disolvió nuevamente 0.3 g de DBT, correspondiente a 522 ppm de azufre, y se agregó para cada experimento una cantidad diferente de indolina:

1 <sup>er</sup> experimento	0.3 g de DBT + 0.1872 g de indolina	equivalente a 22 ppm
2 <sup>o</sup> experimento	0.3 g de DBT + 0.363 g de indolina	equivalente a 43.5 ppm
3 <sup>er</sup> experimento	0.3 g de DBT + 0.726 g de indolina	equivalente a 87 ppm
4 <sup>o</sup> experimento	0.3 g de DBT + 1.452 g de indolina	equivalente a 184 ppm
5 <sup>o</sup> experimento	0.3 g de DBT + 2.091 g de indolina	equivalente a 250 ppm

Conservando así la relación azufre/nitrógeno, igual a la descrita en la sección IV.IV.2.1, la reacción se llevó a cabo con el mismo procedimiento experimental descrito.

#### IV.IV.2.3 HDS DBT más ortoetilnilina

Se disolvió 0.3 g de DBT, equivalente a 522 ppm de azufre, y se agregaron las siguientes cantidades de OEA para cada experimento:

1 <sup>er</sup> experimento	0.3 g de DBT + 0.190g de indolina	equivalente a 22 ppm
2 <sup>o</sup> experimento	0.3 g de DBT + 0.376g de indolina	equivalente a 43.5 ppm
3 <sup>er</sup> experimento	0.3 g de DBT + 0.725g de indolina	equivalente a 87 ppm
4 <sup>o</sup> experimento	0.3 g de DBT + 1.504g de indolina	equivalente a 174 ppm
5 <sup>o</sup> experimento	0.3 g de DBT + 2.1628g de indolina	equivalente a 250 ppm

En esta serie de experimentos también se mantuvo la misma relación de azufre/nitrógeno que en las dos secciones anteriores. La reacción se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento experimental.

### IV.IV.3 Análisis químico de las muestras

Las muestras tomadas en cada uno de los experimentos de reacción fueron analizadas por cromatografía de gases en un equipo Perkin-Helmer.

Para analizar las muestras por cromatografía de gases, fue necesario establecer una metodología de separación de los compuestos con la mayor eficiencia posible. En primera instancia, se inyectaron los compuestos puros al cromatógrafo y se identificaron los tiempos de retención para cada uno de los reactantes y posibles productos. Cabe mencionar que los productos de reacción tanto para la HDN como para la HDS fueron obtenidos según la literatura (véase sec. HDS, HDN). Posteriormente, se hicieron mezclas de reactivos y productos para asegurar la separación de picos en función de los tiempos de retención de cada especie. Los tiempos de retención, ya sea para compuestos puros o en mezcla, se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla IV.IV.3.1** Tiempos de retención de reactivos y productos

Molécula	tiempo de retención (min)	
	Puro	mezcla
ECA	3.01	3.01
ECE	3.09	3.10
EB	3.20	3.22
OEA	4.97	5.05
INDA	5.59	5.66
INDOL	6.4	6.52
BCH	6.73	6.74
CHF	6.79	6.92
BF	7.65	7.69
DBT	13.08	13.10

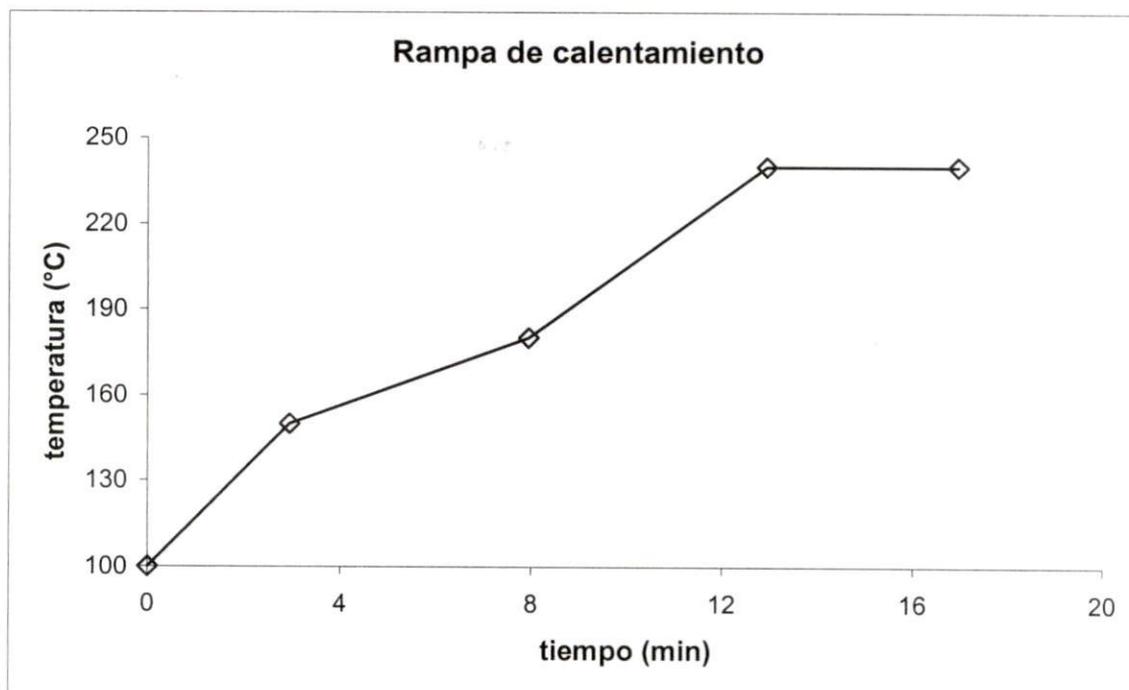
Para lograr la separación adecuada de los compuestos en el cromatógrafo de gases, se llegó a las siguientes condiciones de operación del equipo:

Temperatura de detector de fotoionización de flama (FID)	300 °C
Temperatura de inyector	300 °C
Flujo de H <sub>2</sub> (Praxair, grado 5.0)	45.5 ml/min
Flujo de aire (Praxair, grado extraseco)	476 ml/min
Flujo de N <sub>2</sub> (Praxair, grado 4.8)	33.3 ml/min

La columna que se utilizó fue una Econo-Cap<sup>TM</sup>, marca ALLTECH, Capilar EC-5 (5E-54, AT-5) con 5% fenil, 95% metilpolisiloxano, similar a la marca comercial HP-5. Con una longitud de 30 m y diámetro interno de 0.25 mm y una película de 0.25 µm con límites de temperatura de -60/350 °C.

La rampa de calentamiento más eficiente fue la que se muestra en la gráfica IV.IV.3.1

Gráfica IV.IV.3.1



Con esta sección estamos en posibilidad de estudiar la distribución de los productos y la conversión de los reactivos, de modo que se pueda establecer el mecanismo de reacción para la HDS y para la HDN, así como los efectos de inhibición provocados por los compuestos nitrogenados.

#### IV.IV.4.1 Cálculo de conversiones y rendimientos

Las respectivas áreas obtenidas por el análisis de muestras en el cromatógrafo se procesan según las ecuaciones siguientes (asumiendo factores de respuesta de uno), con el objeto de obtener las conversiones de los reactivos y los rendimientos de los productos.

La conversión del DBT se calculó según la siguiente expresión:

$$X_j = \frac{\sum_i^n A_i - A_{DBT}}{\sum_i^n A_i} \quad (IV.1)$$

En donde  $X_j = X_{DBT}$  (conversión del DBT);  $A_{DBT}$  es el área del DBT.

El subíndice  $i$  es el número de moléculas identificables presentes en el cromatograma, derivadas del DBT (BF y CHF).

Por ejemplo:  $A_i = A_{BF}, A_{CHF}, A_{BCH}$  y  $A_{DBT}$

$n =$  número total de moléculas derivadas de DBT que incluye el DBT.

Entonces, para cada muestra ( a un solo tiempo) existe una conversión ( $X_j$ ). Con las  $X_j$  se pueden construir los diagramas de conversión *versus* tiempo para el DBT.

Los rendimientos de los productos se calcularon según la siguiente expresión:

$$X_k = \frac{A_k}{\sum_i^n A_i} \quad (IV.2)$$

En donde  $X_k$  es el rendimiento de las especies  $K=BF, CHF$  y  $BCH$ ;  $A_i$  es el área de las especies  $k= CHF, BF$  y  $BCH$ ;  $n =$  número de especies y  $A_i$  es el área de las especies  $i= CHF, BF, BCH$  y  $DBT$ .

Para el indol, indolina y OEA la expresión es la misma que la del DBT. La diferencia radica en que las áreas deben ser productos exclusivos del indol o inda u OEA, según sea el caso. Lo mismo ocurre para el rendimiento de los productos de cada una de las especies.

Entonces, las ecuaciones serán:

$$X_{\text{indol}} = \frac{A_{\text{OEA}} + A_{\text{INDA}} + A_{\text{indol}} + A_{\text{ECE}} + A_{\text{ECA}} + A_{\text{EB}} + A_{\text{OHI}} + A_{\text{OECHA}} - A_{\text{indol}}}{A_{\text{OEA}} + A_{\text{INDA}} + A_{\text{indol}} + A_{\text{ECE}} + A_{\text{ECA}} + A_{\text{EB}} + A_{\text{OHI}} + A_{\text{OECHA}} + A_{\text{indol}}} \quad (\text{IV.3})$$

De la misma forma para la inda y para la OEA.

Por otra parte, se adopta la idea, según los datos experimentales, de que los datos cinéticos son reproducibles y confiables. La comparación de la cinética experimental con las ecuaciones de velocidad propuestas se puede llevar a cabo de dos maneras:

El método de integración,<sup>12</sup> que consiste en comparar las concentraciones observadas en función del tiempo. Al usar este método es necesario integrar la ecuación de velocidad para predecir la relación de concentración (Ci) en función del tiempo (t).

El método diferencial requiere de una diferenciación de los resultados experimentales de Ci en función del tiempo, para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida con base a la ecuación de velocidad obtenida.

<sup>12</sup> Smith, cinética química y catálisis, p 88 [77].

## V. ANÁLISIS MECANÍSTICO DE LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HDS Y HDN

Se estudiaron las reacciones de HDS, HDN y HDS-HDN, del DBT, indol, DBT más indol, inda y OEA, respectivamente. El análisis de cada muestra se llevó a cabo mediante la cromatografía de gases, y en algunas muestras, para confirmar las moléculas identificadas en CG, se analizaron por el sistema acoplado de cromatografía de gases/espectrometría de masas. A partir de estos datos, se evalúan las conversiones y rendimientos correspondientes para cada caso.

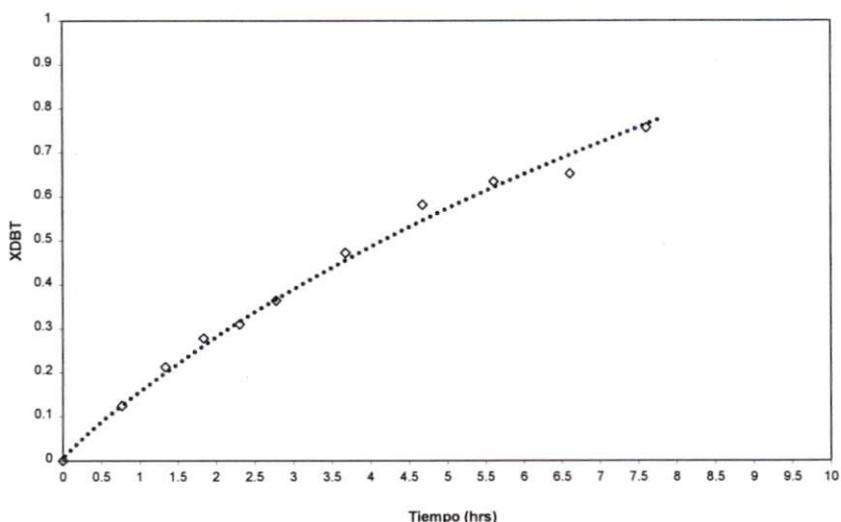
En este capítulo se presentan las interpretaciones relativas a los mecanismos de reacción de la HDN, HDS o HDS-HDN, con base en la evolución de los rendimientos obtenidos en los diferentes experimentos, en los que se variaron los parámetros mencionados anteriormente. Estos resultados se obtuvieron a partir del análisis experimental planteado en el capítulo IV.

### V.I. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

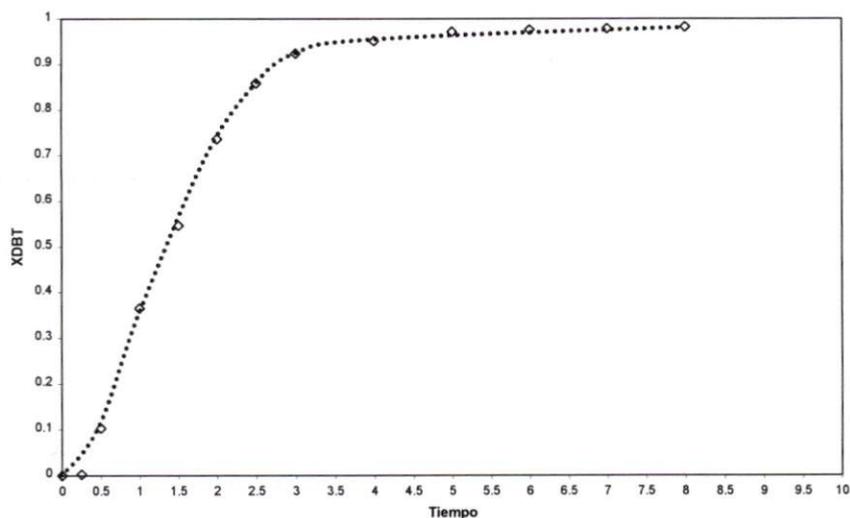
En la sección IV.III, se mencionaron las razones por las cuales se debe establecer una velocidad de agitación óptima para mantener todas las partículas del catalizador libremente suspendidas, su concentración totalmente uniforme, etc., y, por consiguiente, para asegurar que no se opera en un régimen dominado por la transferencia de materia. Entonces, en esta sección se presentarán, en primera instancia, los resultados de la variación este parámetro velocidad de agitación, así como la selección del valor adecuado.

Los primeros experimentos realizados para la HDS fueron a 300 rpm, 600 rpm, 1000 rpm y 1500 rpm. En la primera reacción (300 rpm), la conversión total del DBT a las 8 horas de reacción fue del 75%, mientras que, para la reacción a 600 rpm, la conversión fue del 98%. La diferencia entre estas dos reacciones radica en la conversión final y en las trayectorias de la conversión del DBT, tal cual se ilustran en las gráficas V.I.1 y V.I.2.

gráfica IV.1.1 CONVERSIÓN DE DBT A 300 rpm

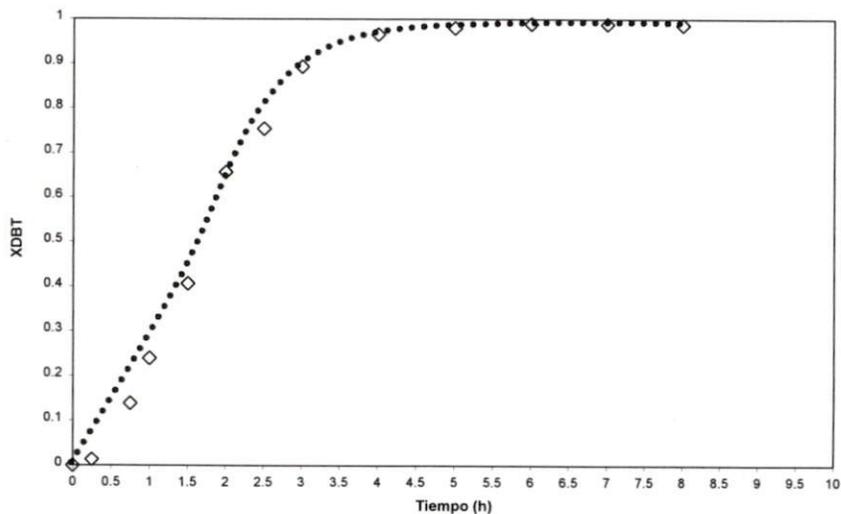


gráfica V.I.2 CONVERSIÓN DE DBT A 600 rpm



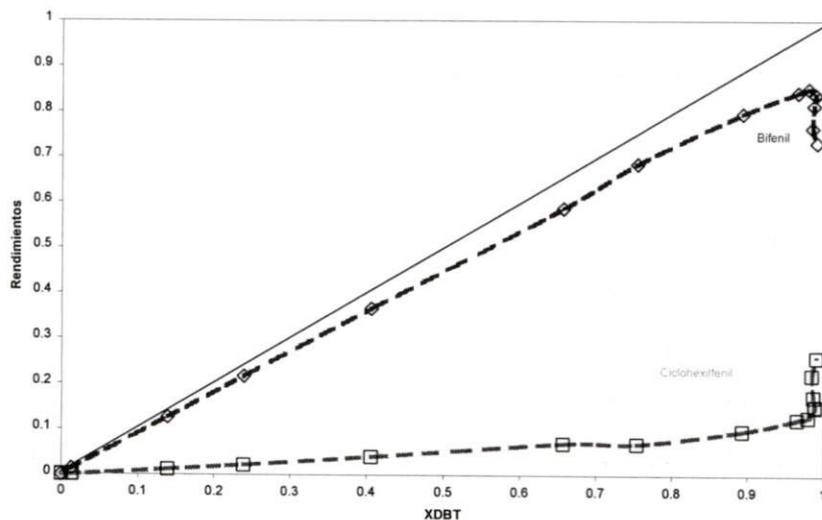
Para las reacciones a 1000 rpm y a 1500 rpm las conversiones fueron, a las 8 horas de reacción, casi del 100% y las trayectorias de la conversión con respecto al tiempo no variaron significativamente. Además de esto, en la literatura [5][19][20][21][27][30][40][57][70-73][75-81] la velocidad de agitación usada está entre las 1000 rpm y las 1500 rpm, lo cual causa que las conversiones sean muy altas. En el presente trabajo, se decidió trabajar a 1000 rpm con el objetivo de asegurar la permanencia en régimen químico sin control de la reacción por difusión externa (véase gráfica V.I.3).

gráfica V.I.3 CONVERSIÓN DE DBT A 1000 rpm



La distribución en los productos de reacción de la HDS con respecto a la conversión se muestra en la gráfica V.I.4, en donde se observa, a bajas a bajas conversiones, la producción mayoritaria de BF, y, en menor proporción, de CHF. Esto indica que las dos vías estarán en competencia en el rango de conversión de 0 a 98%, aproximadamente. El bifenil proviene de la ruptura directa del enlace C-S en la molécula del DBT, mientras que el CHF proviene de la hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos y posteriormente sufre la hidrogenólisis del enlace C-S.

gráfica V.I.4 RENDIMIENTOS DE PRODUCTOS DE DBT

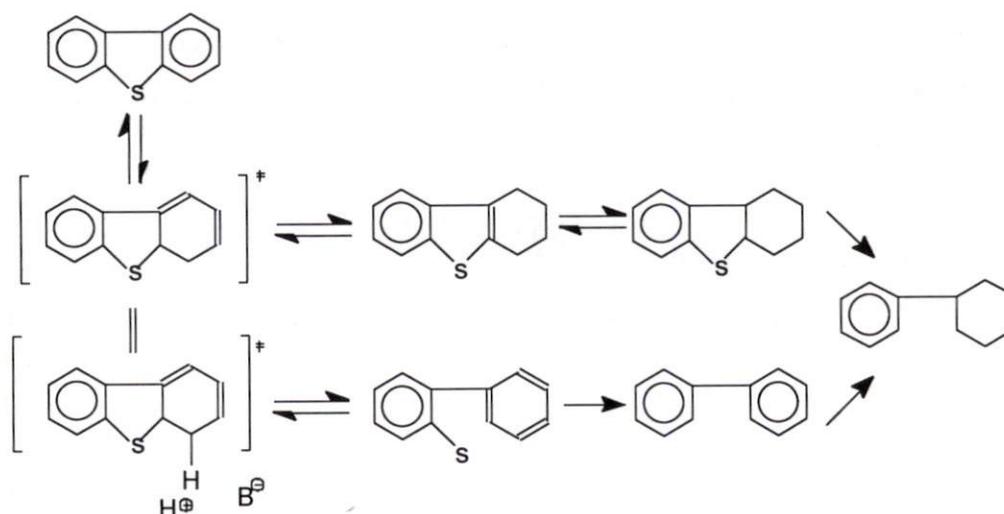


A conversiones cercanas al 100%, se nota una disminución de BF y al mismo tiempo un incremento en la producción de CHF, lo que es coherente con la transformación consecutiva del BF a CHF. No obstante, ésta no puede descartarse desde conversiones más bajas.

Esta distribución de productos coincide con los trabajos de Houalla [14], Meille [27], Olguín-Orozco y Vrinat [32], entre otros autores citados en la sección III.I.3. En este trabajo existe una diferencia muy notable en el caso de BCH, pues esta molécula no logra producirse por la limitada capacidad hidrogenante del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMPDS-14).

El mecanismo de reacción con mayor detalle propuesto principalmente por Houalla y col. [14], se muestra en la figura V.I.1.

**Figura V.I.1.** Esquema de reacción propuesto en la literatura



Nótese que se agregan un par de intermediarios en la red reaccional. Según Houalla [14] y varios autores más [18][27][32][35][82][83], una pequeña parte de la hidrogenación precede a la hidrogenólisis en una vía del mecanismo de reacción del DBT. Aunque Meille [27][81] y Vrinat [2][32][84] manejan la hipótesis de un intermediario común, basándose

en el hecho de la existencia de un sitio catalítico activo, en donde se adsorben las especies a través de los anillos de forma planar.

En los objetivos de este trabajo no se encuentra en discusión el número de sitios catalíticos, y, hasta el momento, no se tienen evidencias suficientes para dar una opinión sobre el número de sitios que participan en la reacción de HDS. Lo importante hasta ahora, es que en todos los artículos citados se adopta la hipótesis de dos vías paralelas de reacción, hecho con el que se coincide totalmente.

Es importante poner atención a las gráficas de conversión de DBT y de rendimiento de productos del DBT presentados hasta ahora, pues en la siguiente sección se involucrará la inhibición causada por la molécula del indol sobre la HDS, y los trazos de estas gráficas pueden sufrir modificaciones importantes, y por consiguiente, aportar evidencia respecto a la vía de reacción favorecida, en función de las variables estudiadas.

## **V.II Efectos de inhibición del Indol sobre la HDS del DBT**

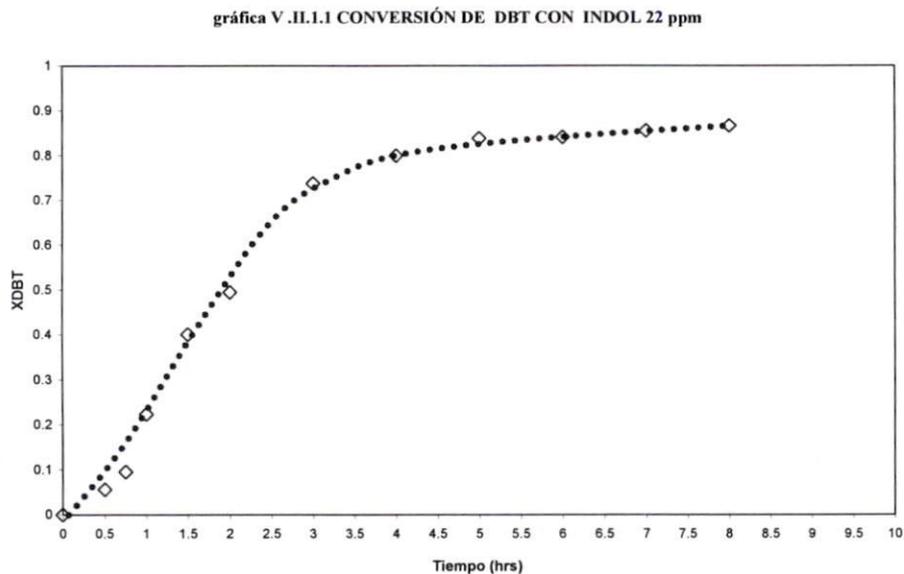
Como ya se ha explicado en la sección que analiza el fenómeno de inhibición (III.V), los compuestos nitrogenados inhiben la HDS. Algunas moléculas lo hacen con mayor fuerza que otras, debido a sus características básicas. La molécula del indol, como tal, es un compuesto no básico y, según lo expuesto en la sección III.V.3, su fuerza de inhibición se supone no es tan intensa comparada con la de una molécula básica como la quinolina [63][69]. Esta molécula y sus derivados se estudiarán en la HDS del DBT.

En esta sección se discutirá la evolución de la HDS del DBT, en presencia de compuestos nitrogenados.

Cada una de las reacciones se realizaron por lo menos tres veces para asegurar su reproducibilidad.

### V.II.1 HDS de DBT + Indol 22 ppm

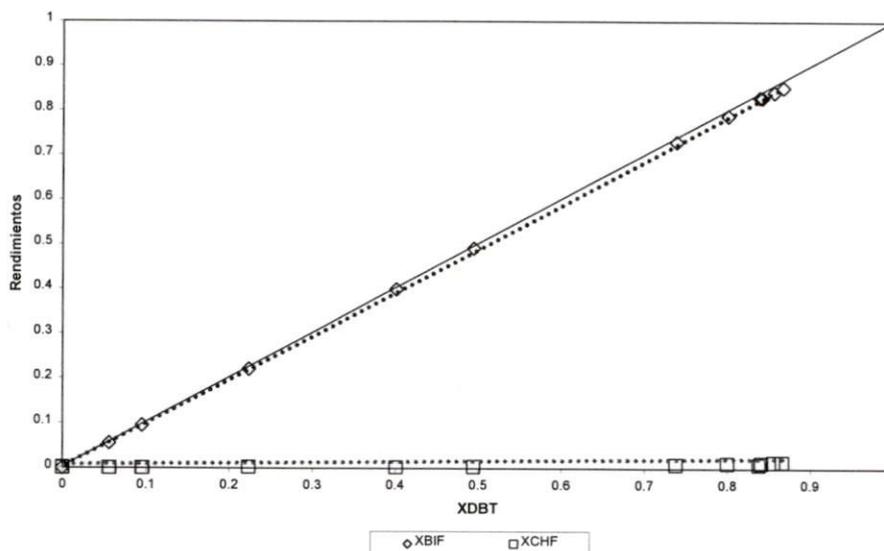
En las gráficas V.II.1.1 y V.II.1.2, se muestra la conversión del DBT, y el rendimiento de los productos en presencia de la molécula del indol.



Al tomar como base la gráfica V.I.3 y comparándola con la V.II.1.1, se observa una variación sustantiva de la segunda con respecto a la primera. Pues mientras en la primera se tiene una conversión final del DBT de 99% después de 8 horas de reacción, en la segunda se llega a un máximo de 88%, al cabo del mismo período. Cabe señalar que las trayectorias de las conversiones tienen un comportamiento que indican un efecto de inhibición, pues se retarda la velocidad de desaparición del DBT. Para obtener mayor información respecto al efecto en cada una de las vías que conforman la red reaccional de la HDS del DBT se debe observar qué sucede con el rendimiento de los productos.

En el rendimiento de los productos del DBT en función de la conversión del DBT (gráfica V.II.1.2), se puede observar que hay un aumento considerable en el rendimiento del BF, debido a su cercanía con la línea 45°, mientras que el rendimiento del CHF se pega más a la línea horizontal.

gráfica V.II.1.2 RENDIMIENTOS DE DBT CON INDOL 22 ppm



Es importante observar el rango de 0-0.3 de  $X_{DBT} = 0.3$ . En esta zona se puede apreciar la nula existencia del CHF, y, a partir de  $X_{DBT} = 0.3$ , se nota un crecimiento marginal de este producto, mientras que, en el lado opuesto, el BF al inicio es el único producto. Aproximadamente en  $X_{DBT} = 0.3$  inicia una disminución ligera.

Con esta gráficas se puede ver que el indol, en una concentración baja, inhibiría más la ruta de hidrogenación en comparación con la ruta de hidrogenólisis<sup>13</sup>.

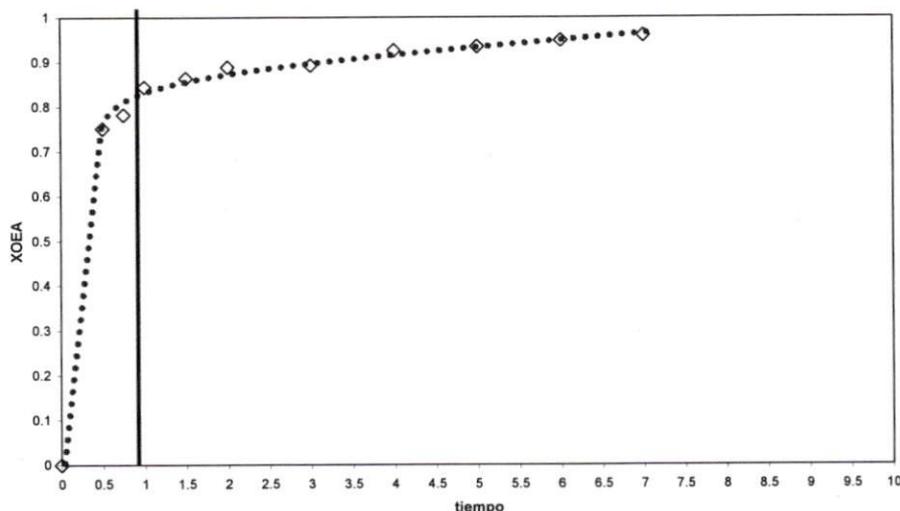
### V.II.1.1 HDN del Indol 22 ppm simultánea a la HDS

La figura V.II.1.1.1 muestra la conversión de la HDN del indol que ocurre simultáneamente con la HDS del DBT. Para la concentración de 22 ppm de indol, se observa una conversión del 96% a las 8 horas de reacción. Es importante notar que en las primeras horas, se tiene una conversión de aproximadamente 90%. Esto sugiere que esta molécula se transforma relativamente de manera rápida a otras especies, lo que puede

<sup>13</sup> Para concluir la reacción de HDS de DBT + indol (cualquier concentración) se realizaron por lo menos dos reacciones iguales para comprobar la reproducibilidad de las conversiones de los reactivos y los rendimientos de los productos. En algunos casos, se realizaron hasta 4 ó más reacciones para eliminar cualquier duda.

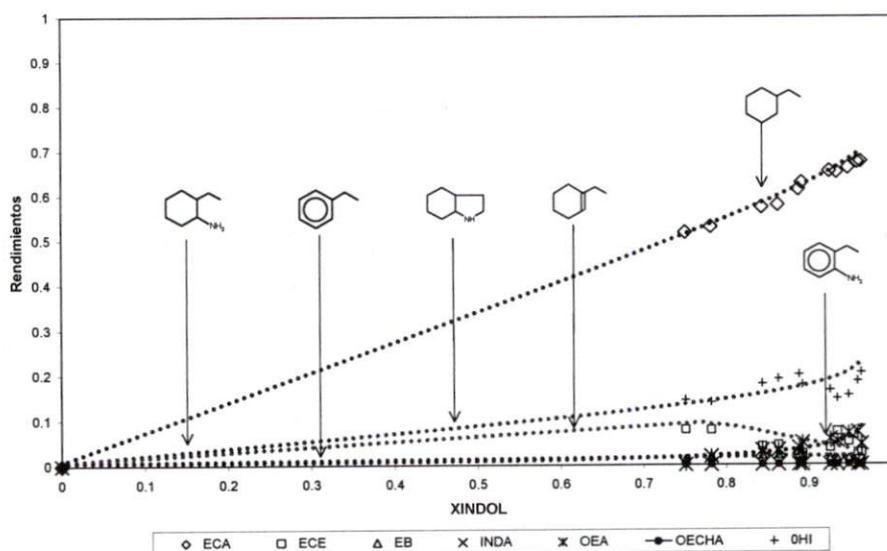
analizarse a partir de la evolución de los rendimientos en función de la conversión (gráfica V.II.1.1.2).

gráfica V.II.1.1.1 CONVERSIÓN DE INDOL 22 ppm



Los rendimientos del indol que se muestran en la gráfica V.II.1.1.2 tienen como producto inicial principal al etilciclohexano, como secundario al OHI, como terciario al etilciclohexeno y, por último, a la ortoetilnilina y el etilbenceno.

gráfica V.II.1.1.2 RENDIMIENTOS DE INDOL 22 ppm



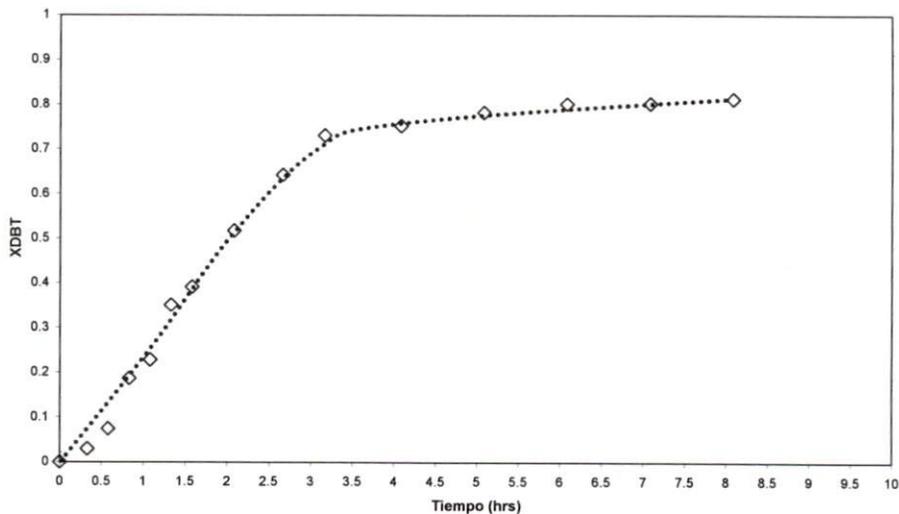
Hay que poner atención en la distribución de estos productos pues, a medida que se varía la concentración del reactivo nitrogenado éstos varían.

Si se piensa en el efecto de inhibición, se puede formular una hipótesis: la fuerza de inhibición del indol será mayor en la primera sección de la reacción debido a la necesidad de hidrogenar previamente el heteroanillo para facilitar la eliminación del nitrógeno (hidrogenólisis), tal cual se discutió en la sección III.IV.

### V.II.2 HDS de DBT + indol 43.5 ppm

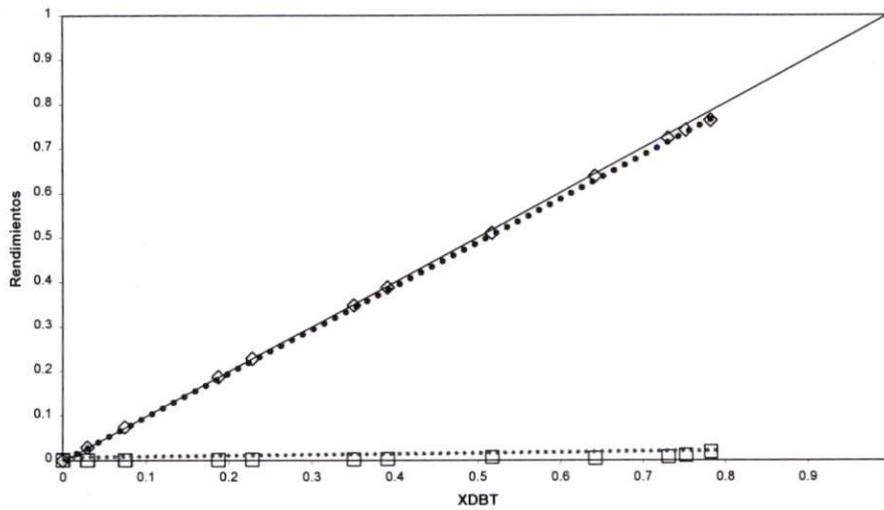
A esta concentración se observa una disminución considerable sobre la conversión del DBT. Esto se puede verificar con la comparación de las gráficas anteriores de  $X_{\text{DBT}}$  vs.  $t$  con y sin inhibidor (gráfica V. II.2.1).

gráfica V.II.2.1 CONVERSIÓN DE DBT CON INDOL 43.5 ppm



La concentración de indol 43.5 ppm tiene una diferencia de 21.5 ppm respecto a la concentración de 22 ppm. Sin embargo, con esta pequeña diferencia se puede observar que la pendiente de la curva se ve considerablemente afectada, lo cual se refleja directamente en el valor de la constante cinética de reacción (que se verá más adelante). Sin embargo, la conversión final del DBT no varía demasiado con respecto a la conversión de éste con indol 22 ppm.

gráfica V.II.2.2 RENDIMIENTOS DE DBT CON INDOL 43.5 ppm

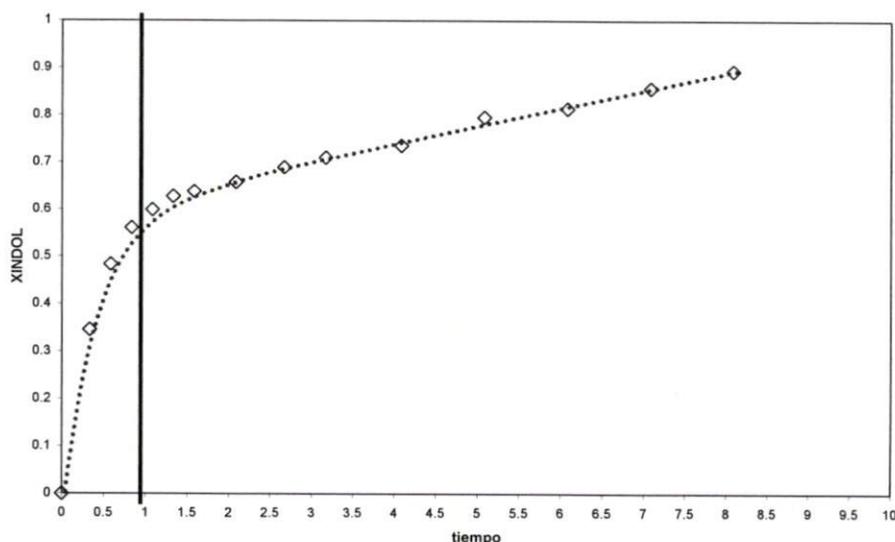


La gráfica V.II.2.2 presenta los rendimientos de los productos de la HDS de DBT con 43.5 ppm de inhibidor. En esta gráfica, la distribución de los rendimientos es muy semejante a la presentada para las concentraciones menores, esto es, que el producto principal sigue siendo el BF, y, como producto secundario, el CHF. Este último aparece en cantidades muy pequeñas cuando la reacción de HDS tiene por lo menos dos horas de haber iniciado (véase gráfica V.II.2.2).

### V.II.2.1 HDN indol 43.5 ppm simultánea a la HDS

En la gráfica V. II.2.1.1 se muestra la conversión del indol, la cual es menor en comparación con la reacción de 22 ppm. Esto se puede asociar a que la cantidad tanto de compuestos azufrados como de nitrogenados que afectan el número de sitios activos del catalizador, impidiendo que las reacciones se lleven a cabo con la misma dinámica que en la reacción anterior.

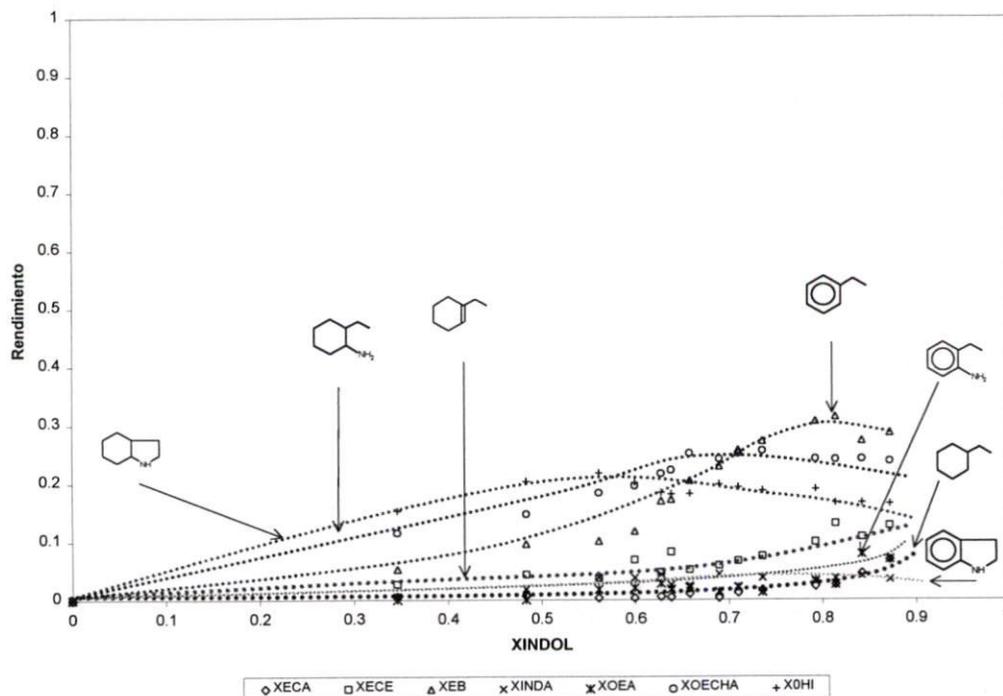
Gráfica V.II.2.1.1 CONVERSIÓN DE INDOL 43.5 ppm



Para los rendimientos de los productos del indol (gráfica V.II.2.1.2), se observa una variación significativa con respecto a los mostrados en la sección V.II.1.2. La gráfica V.II.2.1.2 muestra la distribución de productos del indol en función de la conversión de indol. En este experimento se logra evaluar los rendimientos en un intervalo de conversiones más amplio que en el experimento con 22 ppm. Antes de abordar la descripción de esta figura es conveniente mencionar que el análisis de los productos de reacción y las dificultades derivadas de éste motivaron la realización de un experimento de HDN de indol sin HDS simultánea para determinar los productos de la HDN sin interferencia de los productos de HDS.

Según la gráfica V.II.2.1.2, se puede observar que a conversiones del orden de 30% el producto mayoritario es la ortoetilnilina seguida de la indolina, y los rendimientos hacia los demás productos son menores. Esto indica que la reacción de HDN procede inicialmente por vías competitivas. A altas conversiones, la distribución de productos cambia y se observa un importante incremento en el rendimiento hacia etilbenceno y etilciclohexeno, así como etilciclohexano. Estos compuestos provienen de rutas de reacción consecutivas en la HDN del indol.

gráfica V.II.2.1.2 RENDIMIENTOS DE INDOL 43.5



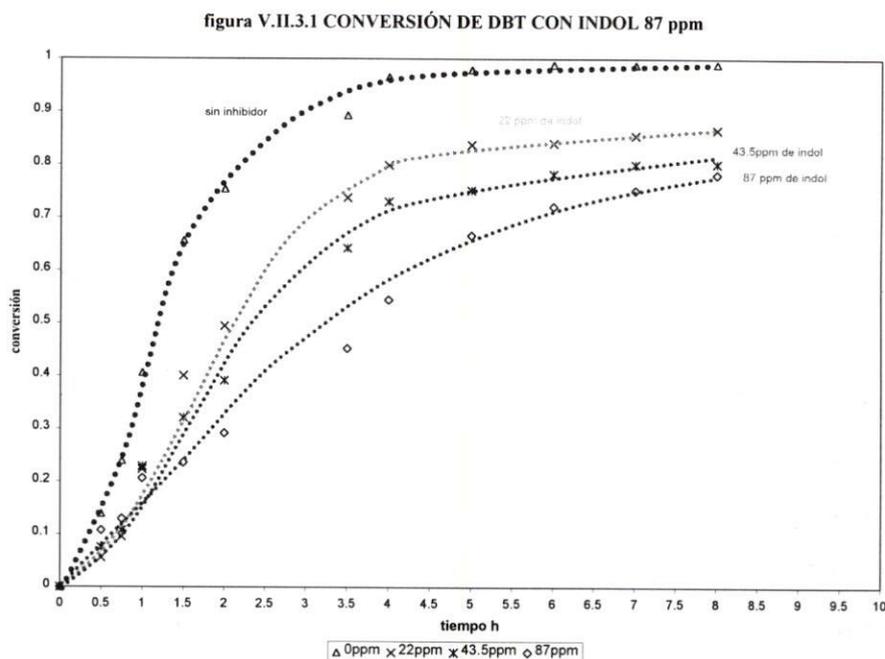
Es muy importante observar el rendimiento del etilbenceno, pues, en comparación con la reacción de indol 22 ppm, su cantidad es considerablemente mayor. También ocurre algo similar con el ECA, pero en sentido inverso, es decir, en la primera reacción era el producto principal y en la segunda (43.5 ppm) su rendimiento se redujo considerablemente.

El etilbenceno es el principal producto final, lo cual no sucedía en el experimento de indol 22 ppm, en la que tiene un rendimiento muy pobre. La ortoetilánilina comenzó a aparecer como un producto con rendimiento considerable y la indolina permaneció como producto final.

Para hacer un análisis comparativo entre las reacciones de HDS con indol a diferentes concentraciones, se presentarán también los resultados de la HDS con indol a 87 ppm.

### V.II.3 HDS de DBT + indol 87 ppm

En la gráfica V.II.3.1 se presenta el comportamiento de la conversión de DBT con respecto al tiempo para la reacción de HDS con 87 ppm de indol. Además, se agregan las curvas obtenidas con diferentes conversiones de indol, para fines comparativos. Como es de esperarse, el efecto de un incremento en la concentración de indol es el de una disminución en la velocidad de desaparición del DBT.



En el inicio de la reacción (0.5-2 h), el efecto de inhibición del indol es más fuerte a medida que la concentración de este compuesto aumenta. Este efecto se puede observar claramente en la gráfica anterior. Una de las causas responsables de esta inhibición puede ser la competencia de adsorción entre el indol (y sus derivados) y el DBT. Por lo tanto, los sitios activos catalíticos sufrirían una saturación probablemente proporcional a la variación de la concentración de compuestos nitrogenados. Dicha saturación está, de alguna forma, relacionada con el número de sitios activos catalíticos y el número de moléculas nitrogenadas presentes en la reacción. Entonces, habría que conocer el número de sitios activos aproximados por gramo de catalizador. Al respecto, en 1984, el centro de investigación de Haldor Topsøe [86] realizó una estimación del número de átomos de molibdeno por gramo de catalizador (cada uno de estos átomos se puede relacionar con un sitio catalítico) obteniendo el siguiente resultado:  $7.6E+20$  átom. Mo/ g cat. Con este valor,

se puede estimar si la cantidad de moléculas nitrogenadas son suficientes para provocar una saturación considerable de los sitios catalíticos.

La cantidad de catalizador utilizada para cada reacción fue de 0.20 g, por lo tanto, el número tentativo de sitios es  $1.52E+19$ . En la tabla siguiente se muestra el número de moléculas nitrogenadas para cada concentración hasta ahora discutidas.

**Tabla V.II.3.1** Relación de moléculas nitrogenadas con el número de sitios catalíticos.

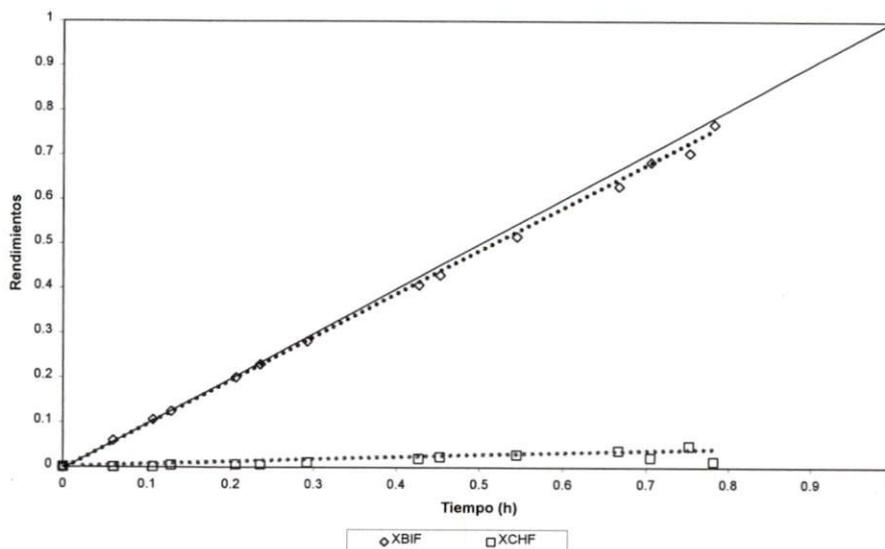
Concentración ppm	Nº de moléculas	Nº de sitios	Relación mol/sit
22	$9.014E+19$	$1.52E+19$	5.93
43.5	$1.782E+20$	$1.52E+19$	11.72
87	$3.564E+20$	$1.52E+19$	23.44

Como se puede observar en la tabla V.II.3.1 existe un mayor número de moléculas nitrogenadas (en cualquier concentración) que sitios catalíticos, lo cual, puede sugerir que la saturación de los sitios catalíticos sería viable.

En tiempos muy cortos (0-0.5 h) de reacción de HDS-HDN, se puede apreciar el efecto mínimo de los compuestos nitrogenados. La causa puede ser que la cantidad de moléculas básicas nitrogenadas es poca en comparación con la cantidad de indol, y, en consecuencia, el efecto de inhibición no es tan importante. Pero, a medida que la reacción avanza, el decaimiento en la conversión del DBT se hace cada vez más notable, y por añadidura el rendimiento de los productos de éste se ven afectados.

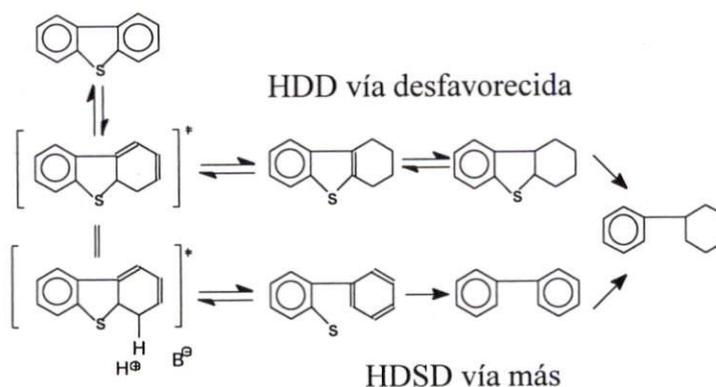
La distribución del rendimiento de los productos del DBT no tiene una variación significativa con respecto a la de las gráficas V.II.1.2 y V.II.2.2, debido a que el comportamiento del BF y del CHF permanece casi igual que en los dos casos anteriores.

gráfica V.II.3.2 RENDIMIENTOS DE DBT CON INDOL 87 ppm



Con la interpretación de las gráficas de rendimiento contra conversión, se puede proponer un mecanismo tentativo para la HDS del DBT en función de las condiciones de reacción utilizadas en el presente trabajo.

La vía de hidrogenación directa (HDD), según los datos obtenidos y con base en lo expuesto en la sección de inhibición (V.X), sería la vía más afectada por los compuestos nitrogenados. Esto es debido a que las moléculas nitrogenadas demandan sitios activos catalíticos para la hidrogenación del heteroanillo antes de que la hidrogenólisis se lleve a cabo [45][47] (véase sec. II), por lo cual se asume que los sitios para la hidrogenación del DBT y del indol serán los mismos. Ahora bien, el paso controlante de la reacción de HDN es la hidrogenación del heteroanillo, como se discutió antes. A esto habría que agregar que la polaridad de las especies nitrogenadas ayuda, probablemente, a una adsorción más rápida y más fuerte que las otras especies [50]. El mecanismo tentativo sería, en principio, similar al propuesto por Houalla y col. [14], entre otros [1][27][81][84].

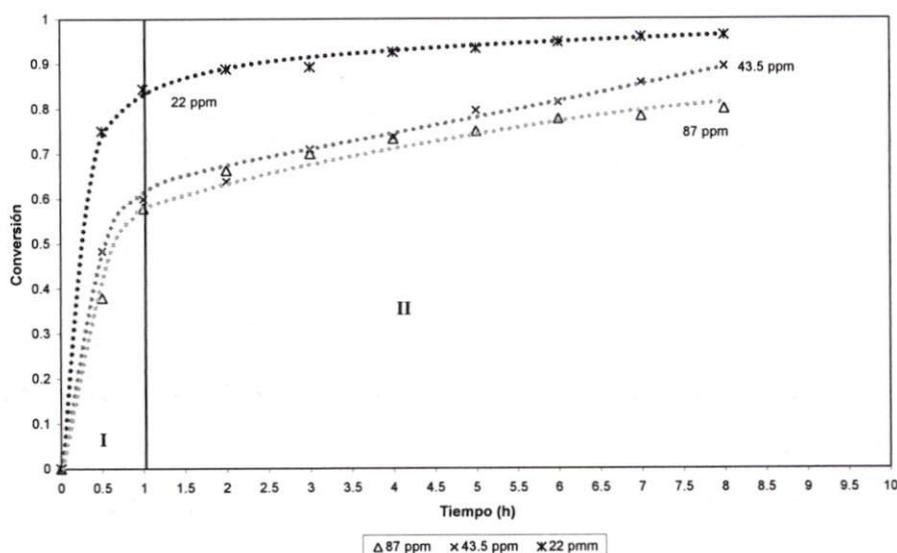
**Figura V.II.3.1** Mecanismo de reacción de la HDS de DBT + indol

Como se ha observado en los diagramas de rendimiento, la cantidad de CHF producida es marginal a lo largo de toda la reacción de HDS, y, si a esto se agrega el hecho de que al inicio de la reacción la cantidad de CHF es nula, entonces se puede intuir que esta molécula es producto consecutivo del BF más que de la vía de HDS del DBT.

### V.II.3.1 HDN del indol 87 ppm simultánea a la HDS

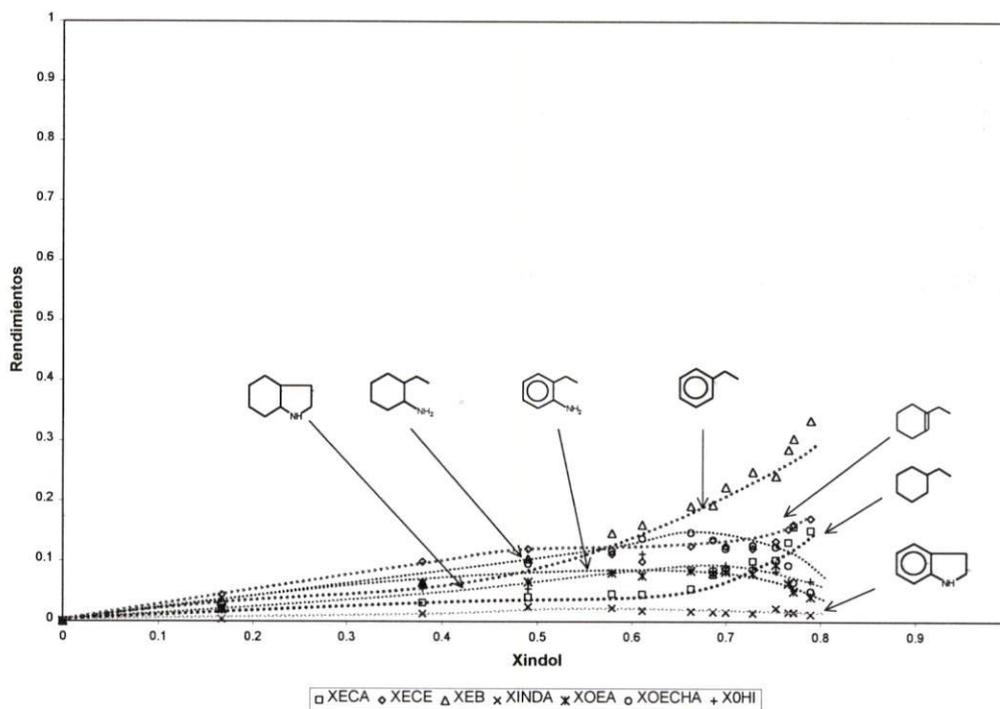
La conversión del indol a 87 ppm sufre un ligero cambio en el inicio de la reacción si se le compara con lo expuesto en las gráficas V.II.1.1.1 y V.II.2.1.1. Para poder observar este cambio se presentarán en la gráfica V.II.3.1.1 los tres trazos de las conversiones de indol a 22, 43.5 y 87 ppm, y, además, el área del gráfico se dividirá en tres secciones para hacer un análisis preliminar.

figura V.II.3.1.1 CONVERSIÓN DE INDOL 87 ppm



En la gráfica anterior, correspondiente a la velocidad de reacción en tiempos cortos, se puede ver claramente que la zona 1 es determinante en la reacción de HDN (y en su efecto sobre la HDS), es decir, que en esta región se llevará a cabo la etapa controlante de la HDN del indol. Recuérdese que la etapa controlante de la HDN es la hidrogenación del heteroanillo, lo cual facilita termodinámicamente la etapa de la hidrogenólisis del enlace C-N (véase sección III.IV.2). Por ejemplo, para la HDN de indol 22 ppm, la zona I de la gráfica muestra una conversión de casi el 80% de indol, por lo que aparentemente no habría impedimentos para la hidrogenación de casi toda la concentración inicial de indol. Para el trazo del indol 43.5 ppm, la conversión de la zona I disminuye casi en un 25% en comparación con la reacción de indol 22 ppm, lo que implica que la hidrogenación se ve impedida, en cierta forma, para la concentración de 43.5 ppm. Para la corrida con indol 87 ppm, la conversión es del 38%, lo cual es consistente con el efecto antes mencionado.

gráfico V.II.3.1.2 RENDIMIENTOS DE INDOL 87 ppm



Los rendimientos de los productos de la HDN del indol 87 ppm se presentan en la gráfica V.II.3.1.2 en un rango de conversiones análogo a los experimentos anteriores, aunque con una menor definición. En el intervalo de conversiones de 35%, el ECE es el producto principal, seguido de la OECHA y la OEA. Esto es diferente a lo antes observado

para menores concentraciones de indol. Esto sugiere una diferente proporción en la relación entre productos generados por una determinada vía de reacción, con relación a otra u otras en competencia, fundamentalmente a bajas conversiones. Para conversiones superiores al 70%, el rendimiento hacia EB es el más importante, seguido de los de ECE y ECA. Además, en comparación con los experimentos a menores concentraciones de indol, algunos intermediarios de la HDN, como la OECHA, disminuyen su concentración.

La trayectoria de los productos puede aportar información relevante para la propuesta tentativa de un mecanismo de reacción para la HDN, cuyo efecto sobre la HDS del DBT se estudia en este trabajo. Es necesario tomar en cuenta la información presentada en los antecedentes bibliográficos para dar solidez a la propuesta que a continuación se hará.

El primer producto principal es el ECE. Sin embargo, al final de la reacción termina siendo el segundo producto. Este tipo de variación en las trayectorias la sufren todos los productos, con excepción de la indolina, que inicia como el último producto y termina de la misma forma. Para ilustrar este tipo de variaciones se muestra el siguiente esquema:

**Figura V.II.3.1.1** Esquema de orden de aparición de productos de la HDN del indol

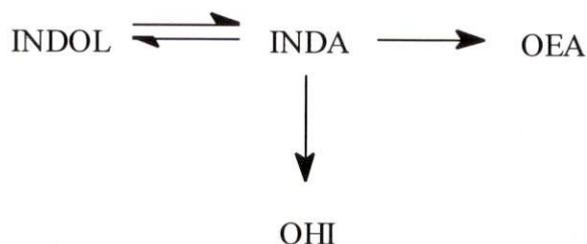
Posición	A tiempos cortos de reacción	Al final de la reacción
1 <sup>a</sup>	ECE	EB
2 <sup>a</sup>	OECHA	ECE
3 <sup>a</sup>	OEA	ECA
4 <sup>a</sup>	EB	OHI
5 <sup>a</sup>	OHI	OECHA
6 <sup>a</sup>	ECA	OEA
7 <sup>a</sup>	INDA	INDA

Si se toma como base el mecanismo propuesto por Bunch y col. [58], mismo que está basado en investigaciones hechas por otros autores más [50][53]<sup>14</sup>[54], se puede proponer un mecanismo de reacción que interpreta los rendimientos antes mostrados.

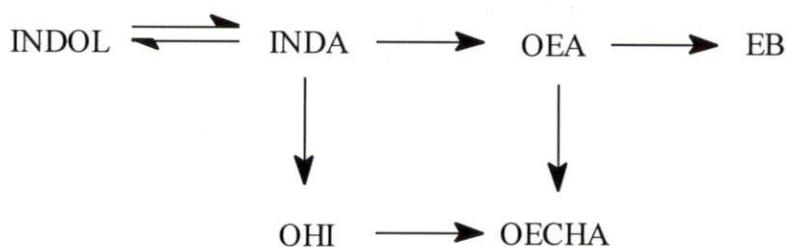
Como punto de partida, se propone el equilibrio entre el indol e indolina, el cual ya se ha discutido.



Posteriormente, se llevaría a cabo la hidrogenólisis del heteroanillo para dar OEA, y, como vía alterna, pero en menor medida, la hidrogenación de la inda para dar OHI:

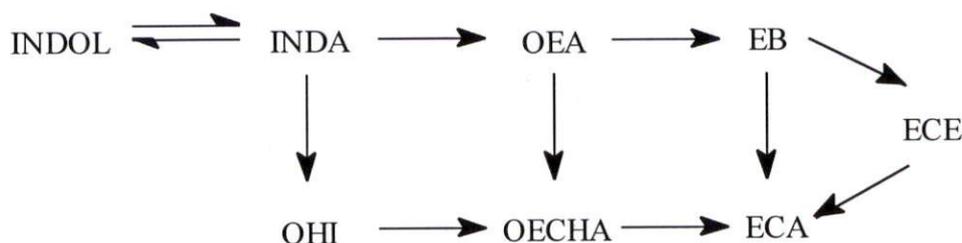


Estos dos productos están identificados en el diagrama de rendimiento *versus* conversión antes presentado. La OEA sufre un segundo rompimiento de enlace C-N para producir EB o una hidrogenación de su anillo bencénico para producir OECHA, mientras que el OHI indol experimenta la hidrogenólisis para producir OECHA. Entonces el mecanismo sería de la siguiente forma:



<sup>14</sup> Citado por Massoth.

Por último, la OECHA sufre la hidrogenólisis de su único enlace C-N para producir ECA (aunque en algunos trabajos se propone que la OECHA produce ECE, aquí se cree que, por el exceso de H<sub>2</sub>, lo más viable es la producción de ECA), mientras que el EB se puede hidrogenar total o parcialmente para producir ECE ó ECA, según sea el caso. Entonces, el mecanismo de reacción es:



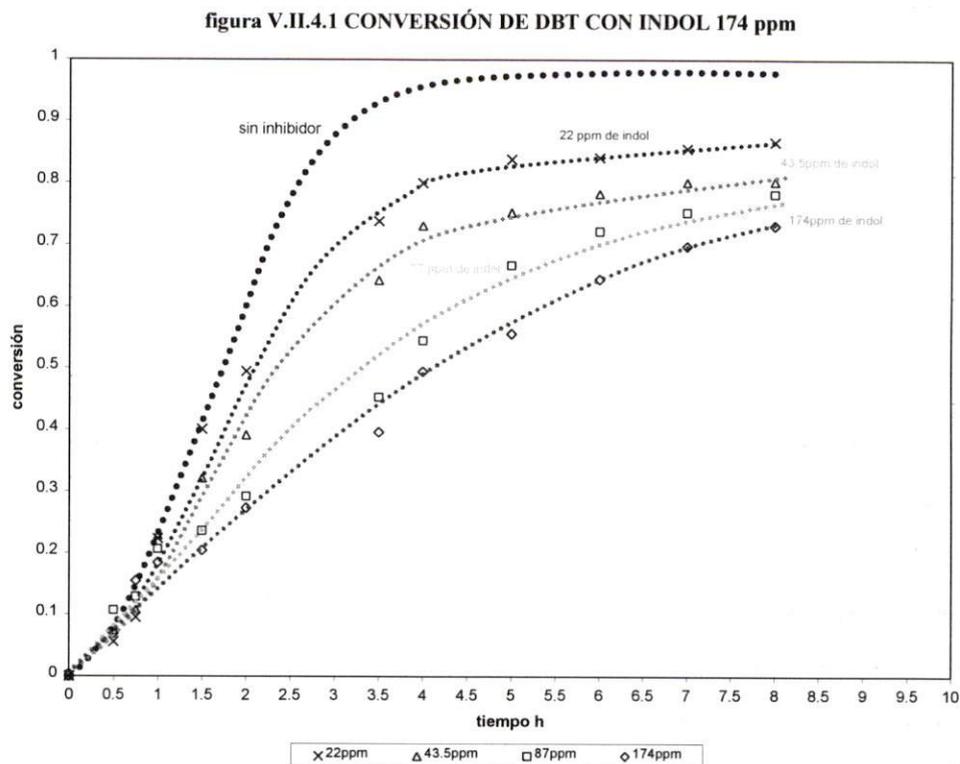
Como parte final, pero poco probable debido a su débil fuerza de adsorción, el ECE se hidrogena para dar ECA.

Esta interpretación mecanística de los rendimientos de reacción de la HDN sugiere que la HDN del indol se lleva a cabo por dos vías de reacción [52]. Una es la hidrogenólisis del enlace C-N, seguido de la hidrogenación hasta el ECE, y la otra es la hidrogenación directa para producir OHI y después la hidrogenólisis para dar como producto la OECHA y por último ECA.

Si bien, los resultados anteriores han aportado información relevante respecto al mecanismo de HDN del indol y su efecto sobre la HDS del DBT, debido a que los diagramas de rendimiento *versus* conversión incluyen un error experimental que no se puede soslayar, se decidió considerar experimentos con mayores concentraciones de indol. Adicionalmente, debido a la menor conversión de indol a tiempos cortos, se logra una mejor definición de los diagramas de rendimientos, lo que aportará mayor claridad a la discusión.

### V.II.4 HDS de DBT + indol 174 ppm

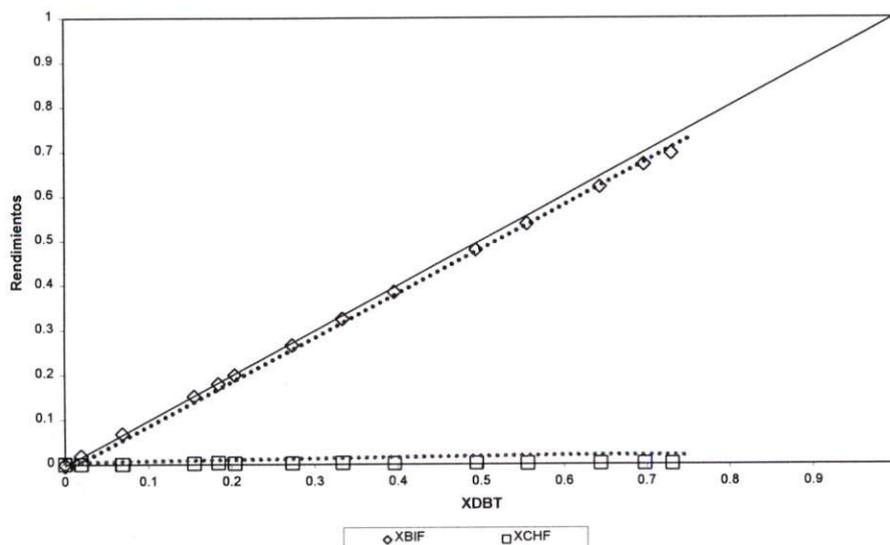
En la gráfica V.II.4.1, se integran las conversiones del DBT con indol 22, 43.5 y 87 ppm. Esto con la finalidad de hacer una comparación entre todas las reacciones hasta ahora analizadas, y a la vez integrar la de indol 174 ppm.



La conversión del DBT con indol 174 sufre un efecto de inhibición más fuerte que aquel que sufre el DBT con indol 87 ppm. Este efecto se puede asociar directamente con la demanda de sitios activos provocada por el indol a esta concentración. Es decir que, además de la necesidad que tiene el indol de hidrogenar su heteroanillo, se inicia una competencia por adsorberse en los sitios activos catalíticos entre el indol, sus derivados nitrogenados y el DBT. Esta opinión estará sujeta a comprobación cuando se realice el análisis cinético de manera cuantitativa en el próximo capítulo.

Los rendimientos de los productos del DBT permanecen sin variación con respecto a los presentados en las gráficas V.II.1.2, V.II.2.2 y V.II.3.2 (véase gráfico V.II.4.2).

gráfica V.II.4.2 RENDIMIENTOS DE DBT CON INDOL 174 ppm



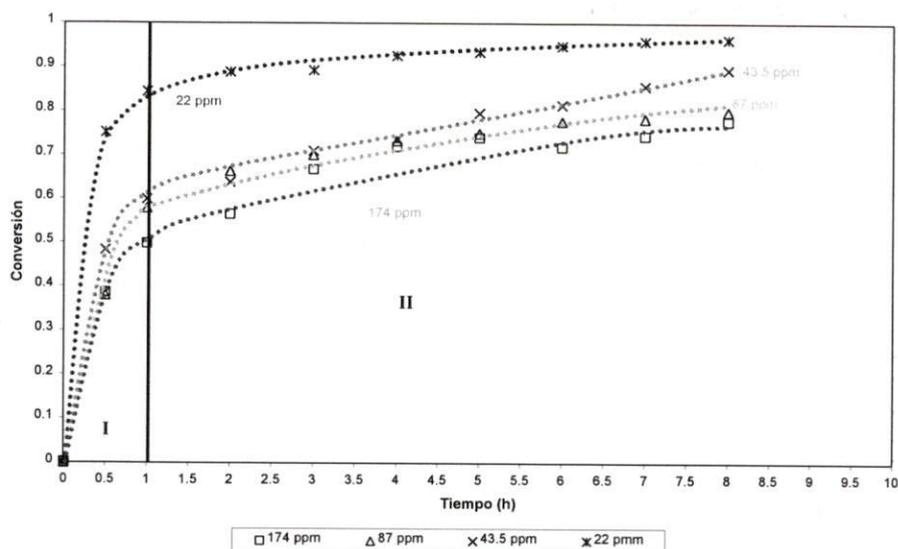
Como ya se ha descrito, el principal producto es el BF y, como segundo producto (con una concentración marginal), el CHF. Nótese que en el inicio de la reacción la cantidad del CHF es nada, lo que nos lleva a creer más en la hipótesis de que el precursor principal del CHF sea el BF y, tal vez, nada se produce por la vía de HDD.

Al igual que en la sección V.II.3, la ruta favorecida es la hidrogenólisis, y la vía de HDD es fuertemente inhibida.

#### V.II.4.1 HDN de indol 174 ppm simultánea a la HDS

De la misma forma que en las reacciones anteriores, la conversión del indol va disminuyendo en la medida que se aumenta la concentración. En la gráfica V.II.4.1.1 se presentan, ahora, los cuatro trazos de las conversiones del indol. En la sección V.II.3.1, se hizo la comparación de las primeras tres reacciones en las que se involucra el indol. En ésta, se comparan las cuatro reacciones con indol.

figura V.II.4.1.1 CONVERSIÓN DE INDOL 174 ppm

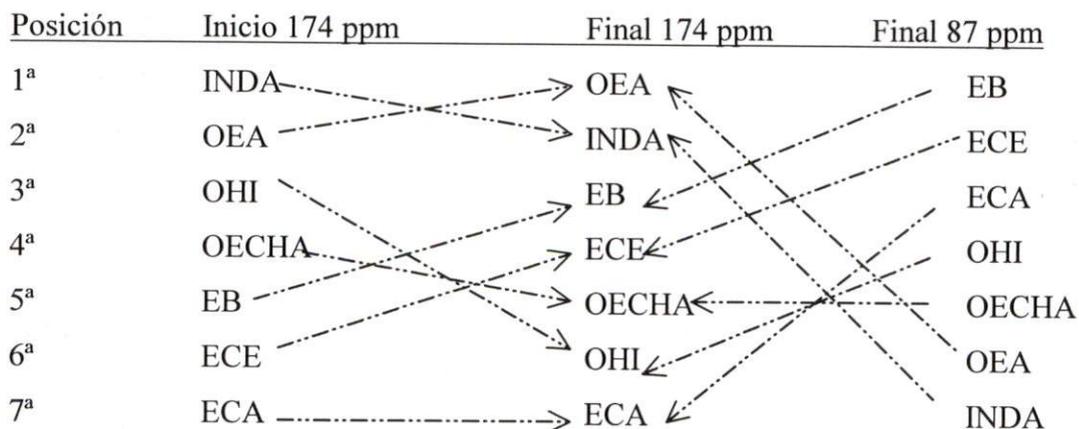


La conversión total del indol 174 ppm (a las 8 horas) es sensiblemente más baja que la del indol 87 ppm. Esto resulta ser consistente con el hecho de que a medida que se aumenta la concentración de indol disminuye la conversión. Hay que poner atención en la zona I de la gráfica anterior, pues se nota un efecto negativo sobre la conversión. Por ejemplo, en la zona I la conversión del indol es del 75%, 52%, 38% y 26% para las concentraciones de 22, 43.5, 87 y 174 ppm respectivamente, por lo que esto va en el sentido de la hipótesis de que existiría una mayor saturación del catalizador para altas concentraciones de compuestos nitrogenados, y, por consiguiente, este efecto provoca las variaciones muy notables en la conversión del indol en la zona I.

Los rendimientos del indol 174 ppm presentan variaciones con respecto a las reacciones anteriores. La distribución de los productos es diferente a la presentada en las gráficas V.II.1.1.2, V.II.2.1.2 y V.II.3.1.2 (ver gráfica V.II.4.1.2). En esta gráfica puede observarse que desde bajas conversiones existe un número relativamente alto de productos. Esto, sugiere que existen varias vías de reacción en competencia. Sin embargo, se sabe que algunas veces los diagramas de rendimientos *versus* conversión indican casos en los que no se cumplen las hipótesis de Langmuir-Hinshelwood, por ejemplo, con las velocidades de adsorción-desorción lentas para algunos intermediarios. Esto implica que algunos compuestos pueden no alcanzar el equilibrio de adsorción, y la probabilidad la probabilidad



**Figura V.II.4.1.1** Orden de aparición de productos de la HDN del indol a 87 y 174 ppm

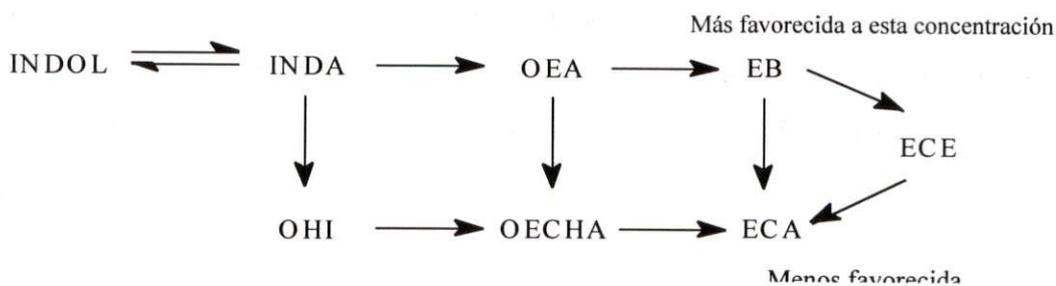


Con este esquema y con el análisis hecho en concentraciones anteriores, se puede apreciar una variación importante en las vías de reacción de la HDN del indol cuando se varía la concentración inicial de esta molécula.

Cabe señalar que los productos que ocupan la posición 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> y 5<sup>a</sup> podrían variar si se considera el error experimental. Esto se debe, básicamente, a que sus concentraciones finales son muy cercanas. Pero sí se puede asegurar que la diferencia entre las posiciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y la 6<sup>a</sup> y 7<sup>a</sup> es lo suficientemente grande como para descartar una influencia importante por el error experimental.

A la concentración de 174 ppm, la reacción de HDN llega, a tiempos cortos de reacción, a la OEA y no al ECE como sucedía en la concentración de 87 ppm. Por lo tanto, el mecanismo de reacción es igual al presentado en la sección V.II.3 y la única diferencia es que a esta concentración (174 ppm) la vía de hidrogenólisis es la menos desfavorecida.

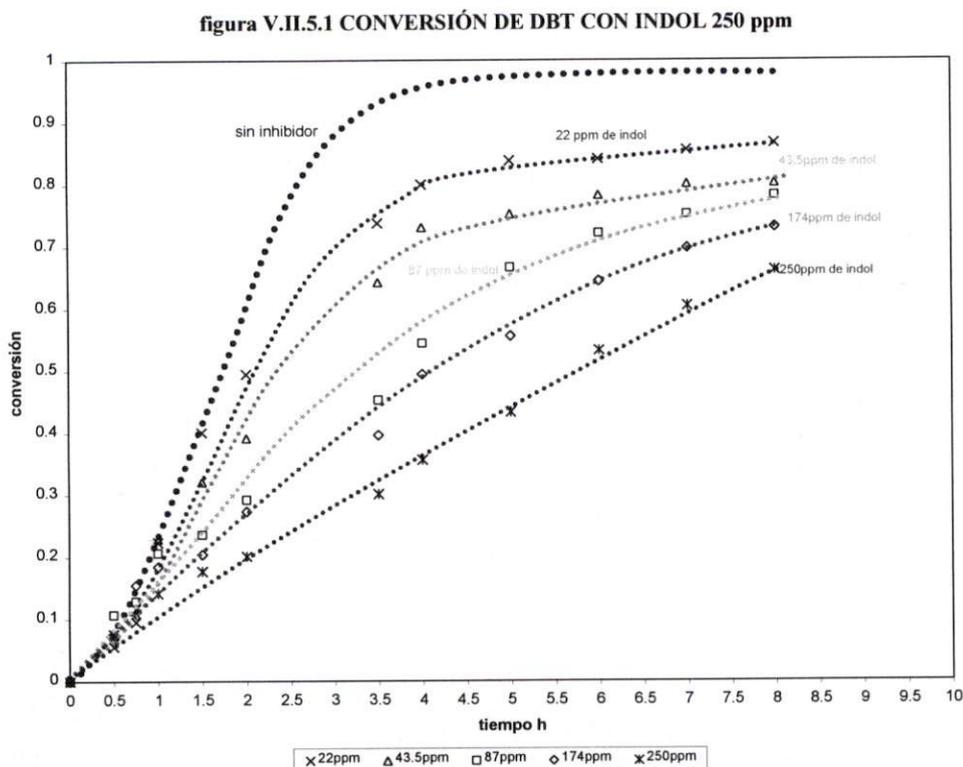
**Figura V.II.4.1.1** Esquema de reacción de HDN del indol



En la parte final de este capítulo se hará una discusión en detalle del por qué una vía se favorece o se desfavorece.

### V.II.5 HDS de DBT + indol 250 ppm

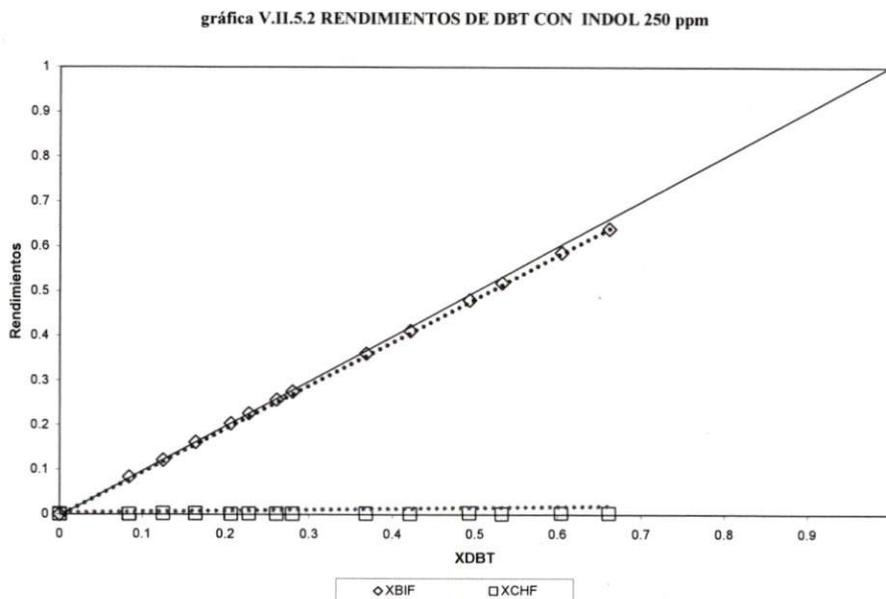
Al igual que en la sección V.II.4, se integran en una sola gráfica las conversiones de DBT con indol 22, 43.5, 87, 174 y 250 ppm. En la gráfica V.II.5.1 se puede observar el efecto de inhibición del indol en diferentes concentraciones. Es muy importante seguir la variación de las pendientes de cada una de las curvas, pues este cambio podría proporcionar información para confirmar o descartar el hecho de que una vía de reacción se inhiba más que la otra.



La conversión máxima que alcanza el DBT con indol 250 ppm es de 68% si se compara este valor con aquel obtenido en la HDS de DBT sin inhibidor, se tiene una disminución en la conversión de 32%. Esto significa que de las 522 ppm de DBT inicial sólo se transformaron 355 ppm y la diferencia permaneció sin modificación química alguna. Cabe señalar que de las 355 ppm convertidas sólo 21 ppm fueron CHF y 334 ppm BF. Con estos resultados se confirmaría la hipótesis planteada en este trabajo: que la vía más inhibida es la HDD en la reacción de HDS. Es muy importante tomar en cuenta que este efecto se puede asociar a las características del catalizador comercial IMP-DSD14, y

que no se puede hacer extensivo a otros catalizadores comerciales, por ejemplo el  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En los rendimientos de DBT, que se muestran en la gráfica V.II.5.2, se puede observar que el rendimiento CHF es marginal en comparación con el BF, efecto que sigue la tendencia de las reacciones con inhibidor anteriormente descritas.



Nuevamente, el rendimiento del CHF en el inicio de la reacción es nulo, lo que coincide con las gráficas V.II.1.2, V.II.2.2, V.II.3.2 y V.II.4.2. Este fenómeno lleva a creer con más certidumbre que el mecanismo de reacción para la HDS del DBT es el que se presentó en la figura V.II.3.1.

Con las reacciones de HDS a diferentes concentraciones del indol, hasta ahora presentadas, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

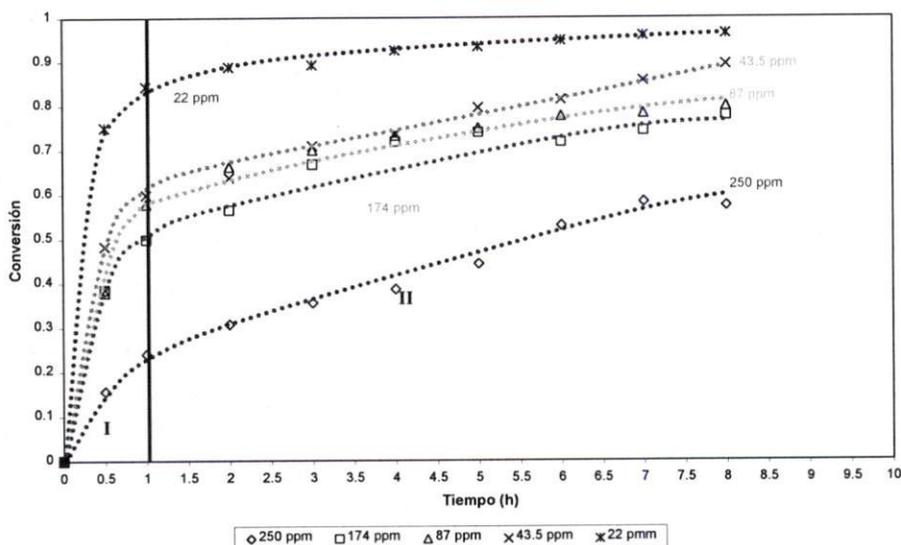
La reacción de HDS que se lleva a cabo por dos vías de reacción (HDD y HDSD) (según Houalla [14], entre otros, [3][4][27][78][80][81]) sufre cambios importantes cuando hay compuestos nitrogenados presentes en la reacción. Estos cambios se reflejan en la disminución de productos hidrogenados del DBT. A altas concentraciones de inhibidor, la baja conversión de DBT se puede asociar con dos factores: 1) las moléculas nitrogenadas tienen una afinidad por quimisorberse (en los sitios de hidrogenación) más fuerte que el

DBT, y 2) existe, a altas concentraciones, una competencia de adsorción cada vez más importante. Es, probablemente, por este último punto que los diagramas de rendimiento versus conversión varían significativamente en cada una de las reacciones.

### V.II.5.1 HDN de indol 250 ppm simultánea a la HDS

La conversión del indol es de 57% después de 8 horas de reacción, casi un 50% menor a la conversión del indol 22 ppm (ver gráfica V.II.5.1.1). Como se había mencionado antes, es notoria la dependencia con la concentración del indol, donde es necesario diferenciar entre los efectos propios de esta variable en una reacción heterogénea, por ejemplo, bajo la hipótesis del mecanismo L-H o bien, la influencia inhibitoria de algunas especies sobre la HDN del indol. En este último caso, se puede particularizar aún más y proponer las hipótesis siguientes: 1) la demanda por sitios activos de hidrogenación es mayor a altas concentraciones; 2) existen efectos competitivos de adsorción entre el indol, sus productos nitrogenados y, además, con el DBT; 3) a concentraciones altas, el equilibrio entre el indol y la indolina comienza a ser desfavorable, debido a que la reacción de hidrogenólisis no es suficientemente rápida para convertir las moléculas producidas por la hidrogenación parcial del heteroanillo [6][47][48].

figura V.II.5.1.1 CONVERSIÓN DE INDOL 250 ppm



En la gráfica anterior se puede observar que la OEA y la indolina son los productos principales de reacción del indol. Estos resultados son muy similares a los que se obtuvieron en la reacción de HDS + Indol 174 ppm. Sin embargo, a tiempos cortos de reacción, la distribución de los productos es notablemente distinta. En el siguiente esquema se presenta de forma comparativa el orden de aparición de los productos para las concentraciones de 174 ppm y 250 ppm.

**Figura V.II.5.1.1** Orden de aparición de productos de la HDN del indol 174 y 250 ppm

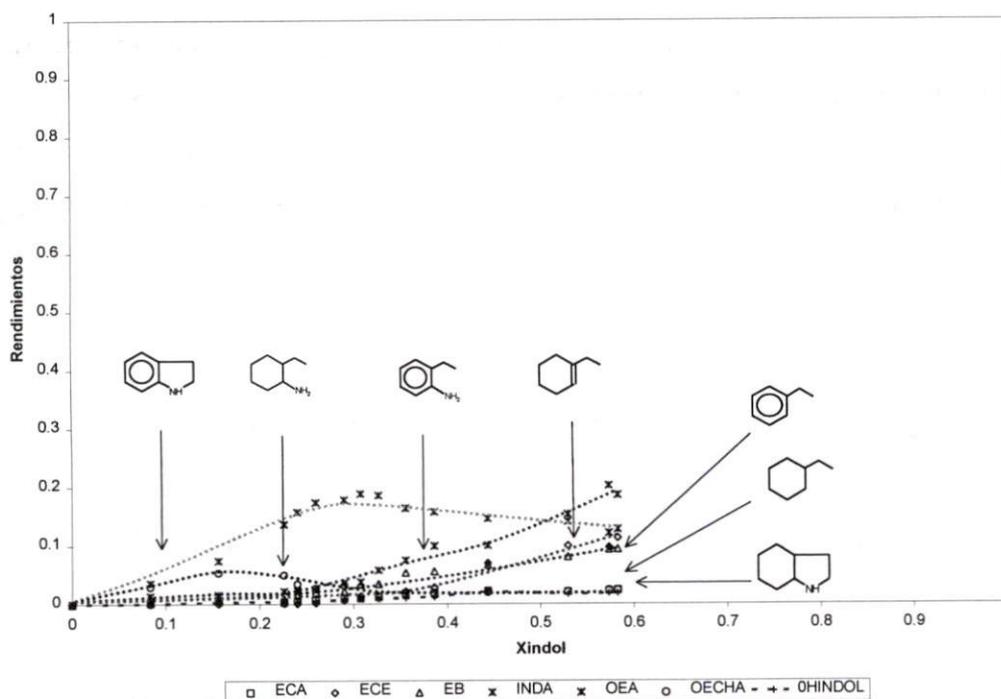
Posición	Inicio 174	Inicio 250	Final 174	Final 250
1 <sup>a</sup>	INDA	NDA	OEA	OEA
2 <sup>a</sup>	OEA	HI	INDA	INDA
3 <sup>a</sup>	OHI	EA	EB	ECE
4 <sup>a</sup>	OECHA	marginal	ECE	EB
5 <sup>a</sup>	EB	marginal	OECHA	marginal
6 <sup>a</sup>	ECE	marginal	OHI	marginal
7 <sup>a</sup>	ECA	marginal	ECA	marginal

En el diagrama de rendimientos versus conversión se observa una mayor cantidad de indolina, para valores de conversión menores al 30%, seguido del octahidroindol, lo que indicaría que las reacciones de hidrogenación serán dominantes al inicio de la reacción. En valores de conversiones mayores (40 ó 60%) se observa que la OEA y los hidrocarburos sin nitrógeno (ECE y EB) comienzan a aparecer en proporciones mayores. Este comportamiento es diferente al encontrado a menores concentraciones de indol y en este caso, no se observan hidrocarburos sin átomo de nitrógeno a bajas conversiones, por lo que no ocurren vías de reacción aparentemente consecutivas que permitan obtener estos compuestos desde el inicio de la reacción. Esto sugerirá que se cumplen en mayor medida las hipótesis de Langmuir-Hinshelwood. Lo anterior, expresado en otras palabras, equivaldría a que las reacciones superficiales serían igualmente probables de ocurrir que las desorciones de productos como inda y OHI. Esto sería validado para valores altos de indol.

Para ambas reacciones (174 y 250 ppm), las concentraciones del ECE y EB son muy similares, por lo que no se puede descartar que la posición varíe debido al error

experimental. Lo que sí es muy claro en la reacción de 250 ppm es que los productos hidrogenados son los menos abundantes.

gráfica V.II.5.1.2 RENDIMIENTOS DE INDOL 250 ppm



Para poder confirmar lo anterior, no hay más que observar el diagrama de rendimientos del indol vs. conversión que se muestra en la gráfica V.II.5.1.2.

Para el mecanismo de reacción para la HDN del indol, se puede pensar de forma inmediata que la OECHA y el OHI son precursores directos del ECA, y que la OEA lo es del EB, que, a su vez, es precursor directo del ECE, y en menor medida, del ECA, ver página 96.

Para establecer el efecto de los intermediarios sobre las reacciones de HDS y HDN, así como para confirmar o descartar algunas de las hipótesis formuladas hasta ahora, se presentarán a continuación los resultados experimentales de la HDS del DBT en presencia de indolina y OEA, que son intermediarios comerciales.

### V.III HDS de DBT con indolina

Para la reacción de HDS de DBT con indolina sólo se presentarán los rendimientos de conversión de DBT, debido a que el comportamiento de la indolina en el inicio de la reacción es muy similar al del indol, sólo se presentarán los rendimientos. Esto es, que, para la HDN de la indolina, el reactante a bajas concentraciones se transforma rápidamente a indol por simple calentamiento, pues, según el procedimiento experimental descrito en la sección IV.IV, se inicia el calentamiento de la mezcla reaccionante con atmósfera inerte en presencia del catalizador. Debido a este efecto de temperatura, la conversión de la indolina se ve afectada según lo calculado por Stern [53] y Olivé [54], tal cual se muestra en la tabla V.III.1.

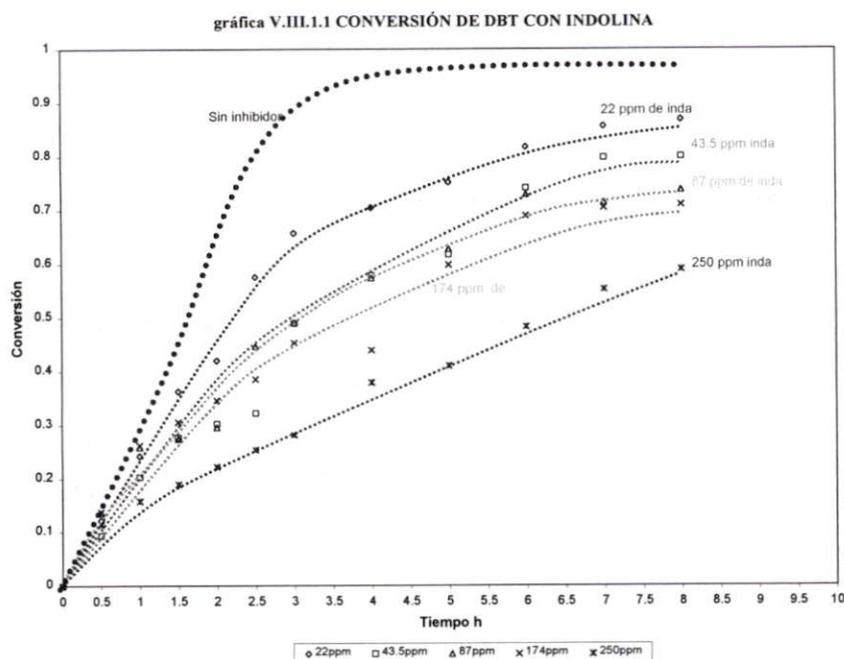
**Tabla V.III.1** Influencia de la temperatura sobre la conversión de indolina a indol en una atmósfera inerte

Temperatura °C	Composición del producto mol/lt	
	Indolina	Indol
50	100	-
100	100	-
200	93	7
250	71	29
300	-	100
320	-	100

Es por esta razón que, a las condiciones de operación, el análisis de rendimientos de productos del indol *versus* conversión es muy similar a los mostrados en la sección V.II (HDS de DBT + indol a diferentes concentraciones) y no se ve la necesidad de mostrarlos nuevamente. Cabe señalar que a altas concentraciones de indolina, como reactivo inicial, no toda se convierte en indol. Esto se debería a que la demanda por los sitios activos para llevar a cabo la deshidrogenación es muy alta. En esta parte es donde se puede ver una variación considerable en la conversión del DBT y de la misma indolina.

### V.III.1 HDS de DBT + indolina 22,43.5,87,174 y 250 ppm

La conversión del DBT disminuye conforme aumenta la concentración de indolina. A 22 ppm de indolina, la conversión de DBT es de 86.9%, mientras que, a 250 ppm, la conversión máxima es de 59%. En la gráfica V.III.1.1 se muestran todas las conversiones de DBT + indolina. Debe observarse que, a medida que aumenta la concentración de inhibidor, el efecto de inhibición es más fuerte en comparación con el que ejerce el indol como reactivo inicial.



Como ya se ha mencionado, el efecto de inhibición a altas concentraciones de indolina se podría deber más a la transformación de ésta en OEA, pues según Coccheto y Satterfield [46], entre otros [47][48][50][54], la hidrogenólisis del enlace C-N es más fácil cuando se encuentra hidrogenado el heteroanillo, es decir, que la energía que se requiere para romper el enlace C=N requiere una energía de activación de 147 kcal/mol, mientras que el rompimiento del enlace C-N sólo requiere 73 kcal/mol [47]. Por lo tanto, la formación de OEA a altas concentraciones de indolina es viable y, en consecuencia, a esto podría atribuirse el efecto de inhibición más fuerte que la del mismo indol.

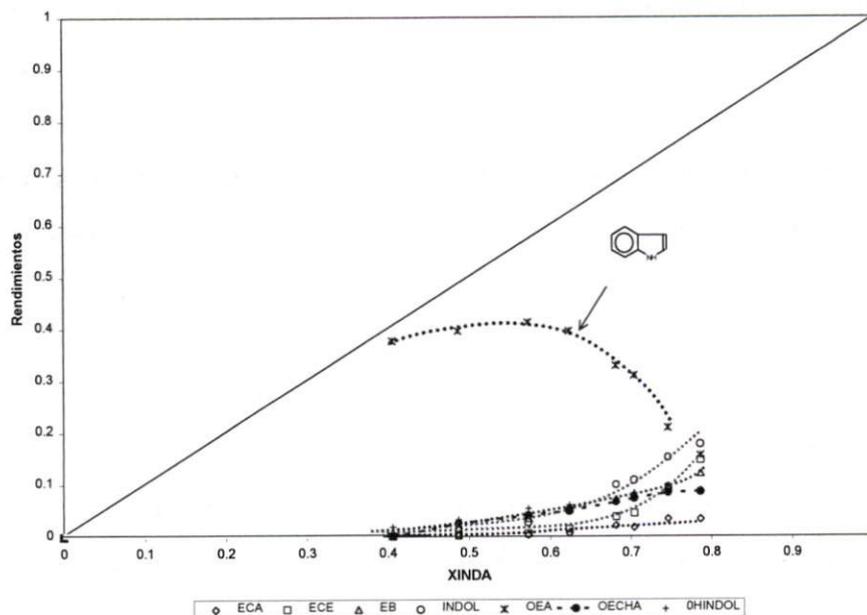
En la tabla V.III.1.1, se muestra una comparación del efecto que tiene el indol y la indolina sobre la conversión del DBT.

**Tabla V.III.1.1** Efecto del indol y la indolina sobre la conversión del DBT a 8 horas de reacción con condiciones de reacción análogas

Concentración ( ppm)	$X_{\text{DBT}} + \text{indol}$	$X_{\text{DBT}} + \text{indolina}$
22	86.6	86.9
43.5	80.2	79.9
87	78.2	73.7
174	73.1	71.0
250	66.2	59.0

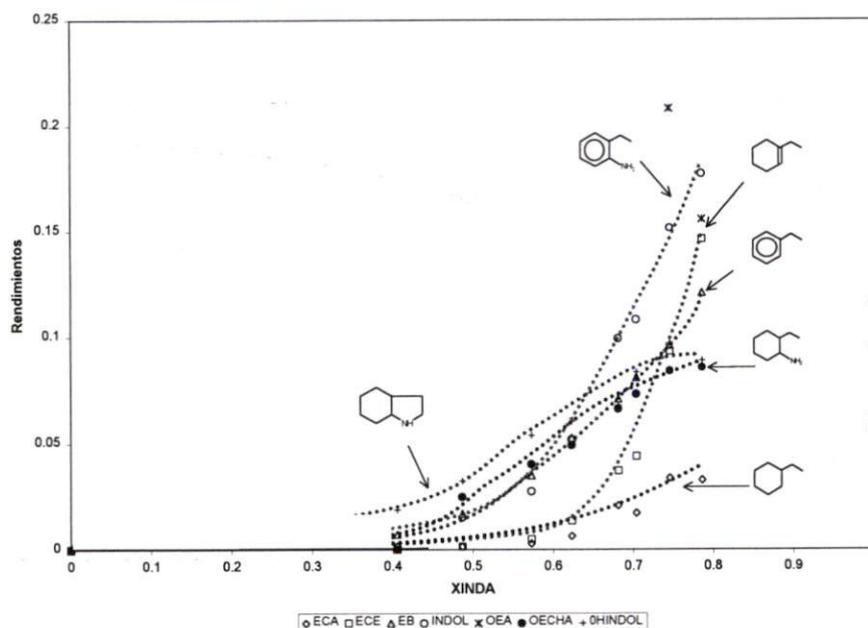
A 22 ppm, la diferencia entre la conversión de DBT con indol e indolina es sólo de 0.25%; para la concentración de 43.5 ppm, la diferencia es de 0.27% mientras que, para la concentración de 87 ppm, la diferencia aumenta a 4.47%. Ya partir de esta concentración, la diferencia es más notable. Por ejemplo, a 174 ppm se tiene una variación de 2.11% y, para 250 ppm, de 7.24%. En la gráfica V.III.1.2 se muestran los rendimientos de la indolina a 174 ppm, donde no es fácil distinguir entre la línea de un producto y, la de otro. En esta gráfica, el indol es el principal producto de la transformación de la indolina. En la medida en que avanza la conversión de INDA el rendimiento del indol disminuye, debido a su propia reacción de HDN y los productos como la OEA aumentan notablemente.

gráfica V.III.1.2 RENDIMIENTOS DE LA INDOLINA 174 ppm



La conversión final de la indolina es casi del 100% y no del 80%, como se muestra en la gráfica anterior. Pero para fines de análisis, la conversión se grafica hasta este último porcentaje. Para poder apreciar de manera más clara los rendimientos, se hace una ampliación de la gráfica V.III.1.2, que a continuación se muestra.

gráfica V.III.1.2 RENDIMIENTOS DE LA INDOLINA 174 ppm



Nótese que se encuentran presentes OHI así como OECHA, con variaciones poco significativas al pasar de 40% a 80% de conversión. Por otro lado, son más notorios los incrementos en rendimientos de OEA, EB y ECE a partir de 50% de conversión.

Con respecto a los rendimientos de la HDS del DBT, la distribución es muy similar a la ya presentada para cada caso del indol a diferentes concentraciones, confirmando un efecto inhibitorio relativamente mayor sobre la vía de hidrogenación.

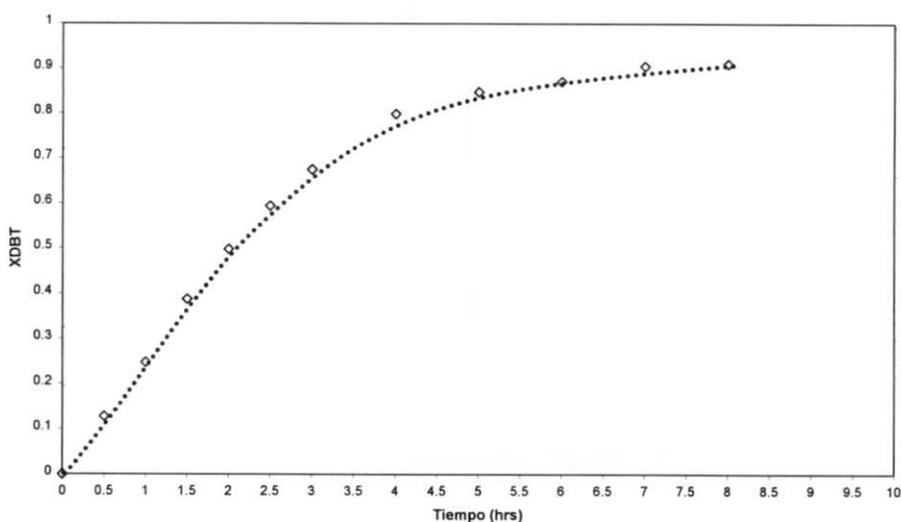
#### V.IV HDS de DBT con OEA

En esta sección se presenta el análisis de las reacciones de HDS con OEA para diferentes concentraciones. Los objetivos de esta sección son confirmar el mecanismo de reacción, propuesto en la sección V.II, y, además, monitorear el poder de inhibición de la ortoetilánilina.

##### V.IV.1 HDS de DBT + OEA 22 ppm

En las gráficas V.IV.I.1 y V.IV.I.2, se muestra la conversión del DBT y el rendimiento de los productos en el experimento de HDS de DBT con 22 ppm de OEA.

gráfica V.IV.1 CONVERSIÓN DE DBT CON OEA 22 ppm



Con OEA como inhibidor, la HDS del DBT tiene una conversión mayor después de 8 horas de reacción que si se compara con la que se obtuvo en las reacciones de HDS con indol e indolina respectivamente (ver tabla V.IV.1.1).

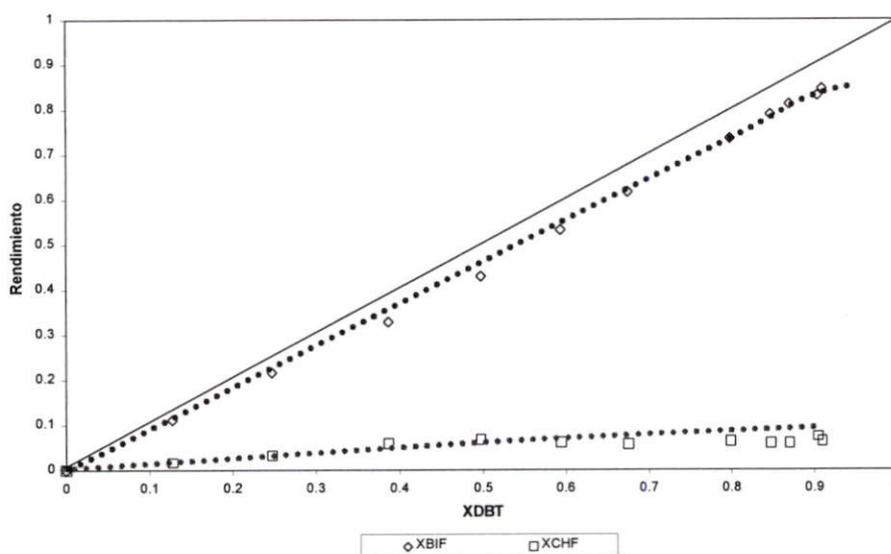
**Tabla V.IV.1.1** Conversión del DBT después de 8 h de reacción en experimentos en presencia de indol, INDA y OEA a 22 ppm.

$\%X_{\text{DBT}}$	$\%X_{\text{DBT}}+\text{indol}$	$\%X_{\text{DBT}}+\text{inda}$	$\%X_{\text{DBT}}+\text{OEA}$
99	86.6	86.8	90

A diferencia de los experimentos realizados con el indol e indolina 22 ppm, la conversión del DBT con OEA 22 ppm es mayor en casi un 4%.

En la gráfica V.IV.1.2 de rendimientos *versus* conversión, se puede observar que el producto principal de la HDS del DBT es el BF, y en menor proporción, el CHF, aunque el rendimiento de éste producto es mayor que la que se produce en las reacciones de indol e indolina.

gráfica V.IV.1.2 RENDIMIENTOS DE DBT CON OEA 22ppm



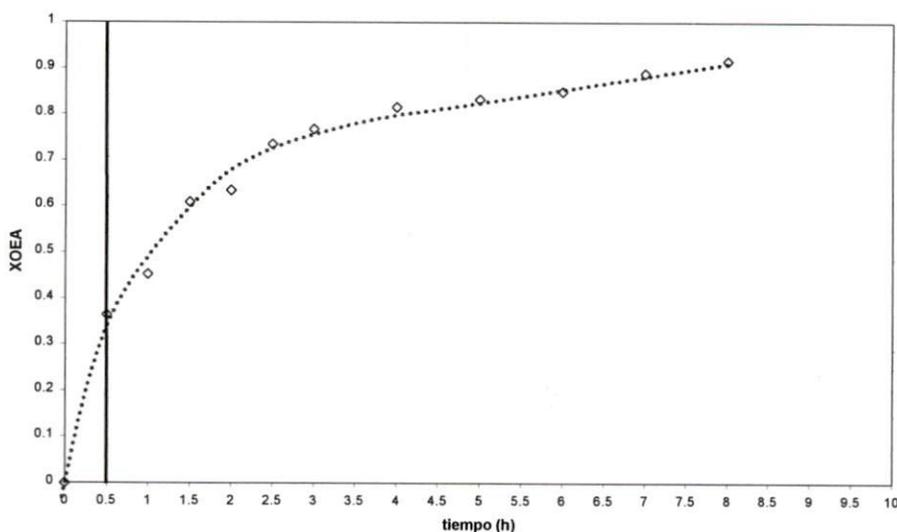
En conversiones bajas de DBT, se puede ver que sí hay CHF, mientras que, en las reacciones de HDS+indol e indolina, éste no se aprecia. Por otro lado, al final de la

reacción, el CHF presenta un rendimiento mayor al que presentó en las reacciones anteriores con indol e indolina como inhibidor. Con estas gráficas, podemos ver que la OEA, en una concentración baja, inhibe menos la ruta de hidrogenación que las moléculas de indol e indolina a la misma concentración. Esto podría estar relacionado con los requerimientos para la HDN de la OEA, en la cual no es necesaria una hidrogenación previa de un heteroanillo.

#### V.IV.1.1 HDN de la OEA 22 ppm simultánea a la HDS

Para la molécula de la OEA, la gráfica V.IV.1.1.1 muestra una conversión del 91.6% a las 8 horas de reacción, mientras que, en la zona I, se tiene una conversión de aproximadamente 36.4%. Si esto se compara con la conversión del indol en esta misma zona, vemos que la diferencia es significativa. Esta diferencia obedecería a que la molécula del indol requiere llevar a cabo una hidrogenación previa a la hidrogenólisis, mientras que la OEA no lo requiere.

gráfica V.IV.1.1.1 CONVERSIÓN DE OEA 22 ppm

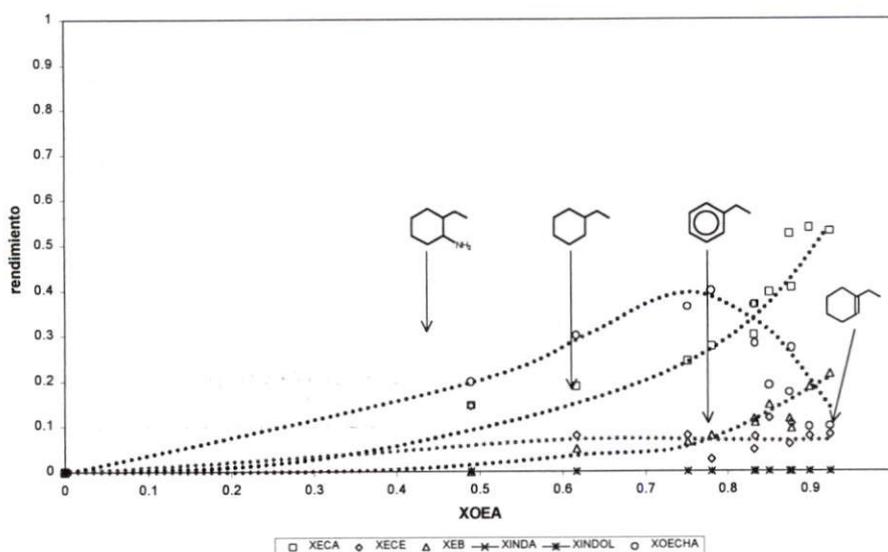


En comparación con la conversión del indol 22 ppm, la conversión de la OEA no tiene cambios notables de pendientes. La causa puede ser que la fuerza de inhibición de la OEA radique en su basicidad más que en la necesidad para hidrogenarse, tal como sucede con el indol y la indolina. El carácter básico de la OEA le facilita una quimisorción muy

fuerte, y su desorción es probablemente menor que su adsorción (véase sección de inhibición).

En la gráfica V.IV.1.1.2 se presentan los rendimientos de la HDN de la OEA en función de la conversión, donde cabe hacer mención que no se pudo determinar estos a conversiones menores al 48%, debido a la rapidez de la transformación de la OEA a tiempos cortos de reacción. En esta gráfica, para el rango de 50% a 70% de conversión se observa como producto principal a la ortoetilciclohexilamina (OECHA) y su rendimiento alcanza un máximo a aproximadamente 75% de conversión y después disminuye a conversiones mayores. Después de la OECHA, le siguen en importancia el ECA, ECE, y EB, aunque las tendencias son diferentes dentro del rango de conversiones estudiadas. Para el ECA y EB, los rendimientos aumentan considerablemente con la conversión, mientras que, el ECE se mantiene relativamente constante.

gráfica V.IV.1.1.2 RENDIMIENTOS DE OEA 22 ppm



Por consiguiente, la reacción de HDN de OEA procede por dos vías competitivas para producir OECHA, ECA, EB y ECE; aunque esto se debe considerar con mucha prudencia debido a que sólo se cuenta con rendimientos a conversiones mayores a 48%. No obstante, el comportamiento del rendimiento de la OECHA indica claramente que este compuesto da lugar al ECA, por lo que se considera que es una reacción consecutiva.

La distribución de estos productos es muy similar a la de los productos del indol 22 ppm, lo que es coherente con el mecanismo de reacción para la HDN propuesto en este trabajo. Hay que poner atención a la distribución de estos productos, pues, a medida que se varía la concentración del reactivo nitrogenado, ésta varía tal como se había observado para el indol.

**V.IV.2 HDS de DBT + OEA 43.5 ppm.**

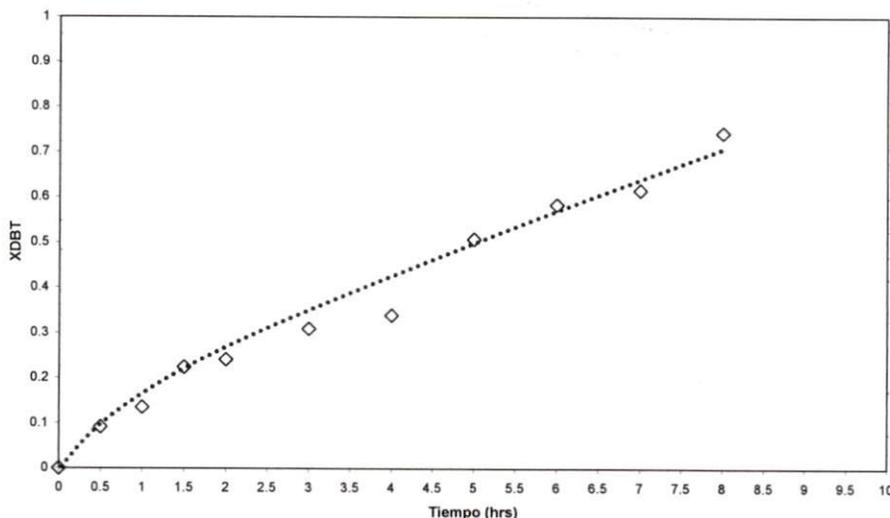
El efecto de inhibición de la OEA en esta concentración es sensiblemente mayor al que mostró la molécula del indol e indolina a la misma concentración. Este efecto se puede observar en la gráfica V.IV.2.1 y verificar en la tabla V.IV.2.1.

**Tabla V.IV.2.1** Efecto de inhibición del indol, INDA y OEA sobre la HDS del DBT a 43.5 ppm

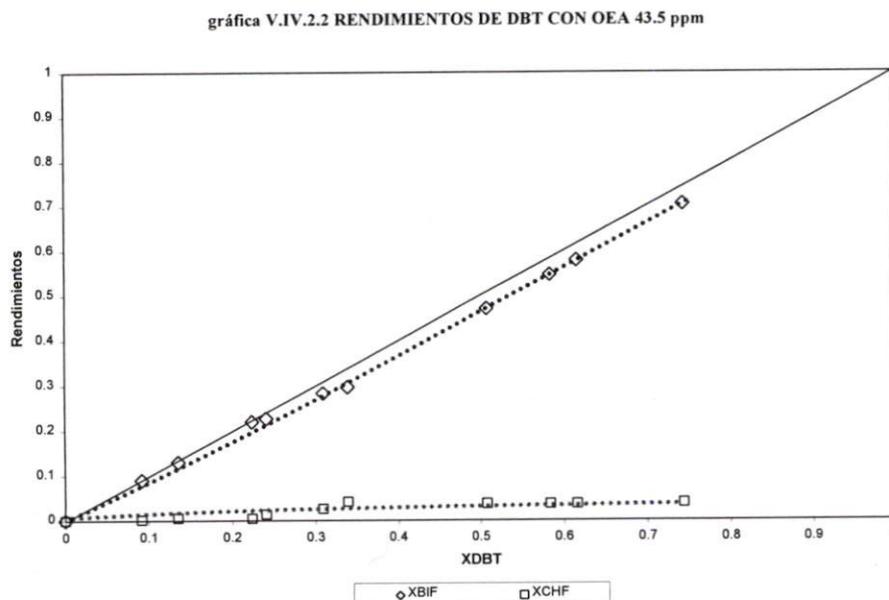
$\%X_{DBT}$	$\%X_{DBT} + \text{indol}$	$\%X_{DBT} + \text{inda}$	$\%X_{DBT} + \text{OEA}$
99	80.2	79.9	73.0

La concentración de 43.5 ppm de nitrógeno, aportado por la OEA, representa una relación nitrógeno/azufre del 8%. Este porcentaje provoca una disminución de casi el 30% en la conversión de DBT.

gráfica V.IV.2.1 CONVERSIÓN DE DBT CON OEA 43.5 ppm



Para la HDS del DBT, con 43.5 ppm de OEA, los rendimientos se comportan tal cual se muestra en la gráfica V. IV.2.2.

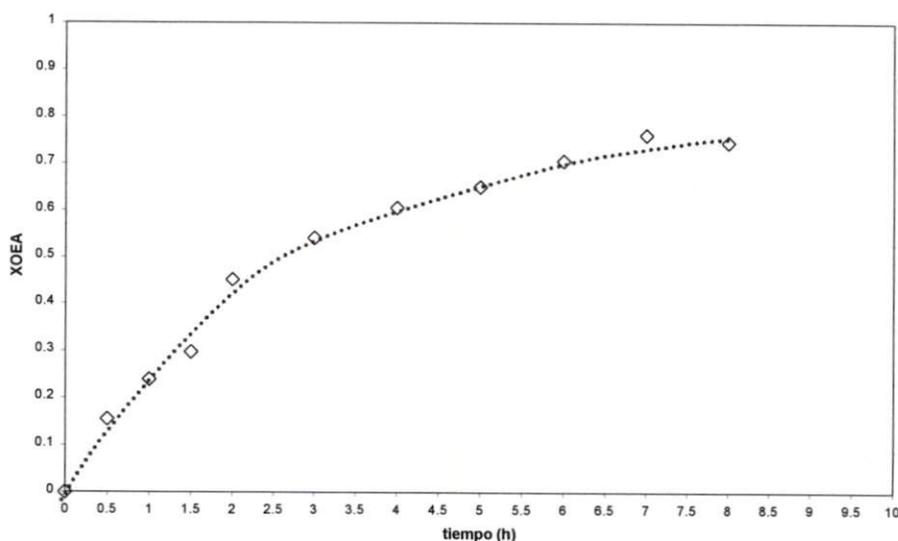


La distribución de los rendimientos es muy semejante a la presentada para el experimento con 22 ppm de OEA. Esto es, que el producto principal sigue siendo el BF y, como producto secundario, el CHF. Este último aparece cuando la reacción de HDS tiene por lo menos una hora de haber iniciado (véase gráfica V.IV.2.2).

#### V.IV.2.1 HDN de la OEA 43.5 ppm simultánea a la HDS

En la gráfica V.IV.2.1.1, se muestra la conversión de la OEA, la cual es menor (88.9%) en comparación con la reacción de 22 ppm (91.6%). Esto se puede asociar a por lo menos dos factores: 1) en bajas concentraciones de OEA, la disponibilidad de sitios activos en la superficie del catalizador es mayor; 2) no hay una competencia de adsorción por los sitios activos tan fuerte como sucede con el indol y la indolina, debido al número de moléculas involucradas en la reacción.

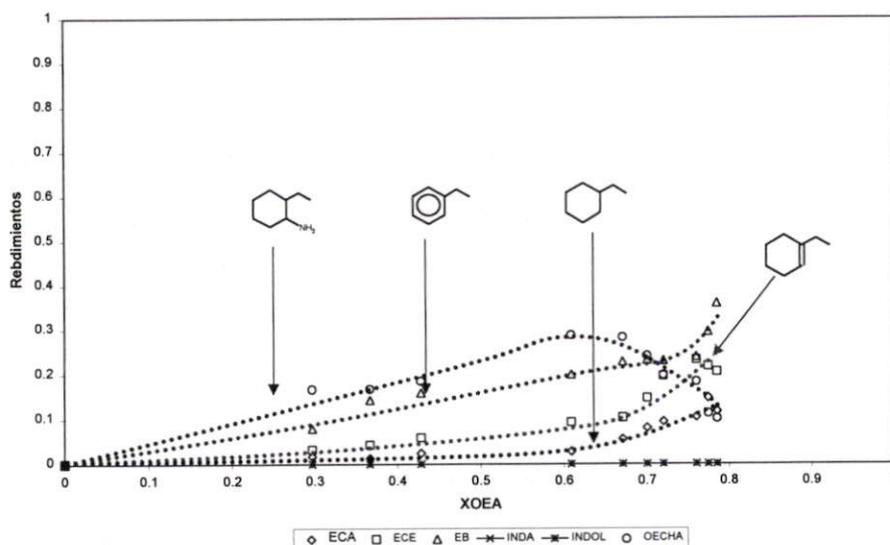
gráfica V.IV.2.1.1 CONVERSIÓN DE OEA 43.5 ppm



La distribución de rendimientos de la HDN de la OEA para el experimento con 43.5 ppm es diferente con respecto a la corrida con 22 ppm (gráfica V.IV.2.1.2). Así, a bajas conversiones, los dos productos mayoritarios son la OECHA y el EB, lo que implica que la HDN de la OEA procede a través de dos reacciones competitivas que conducen a estos productos. En conversiones mayores, la OECHA alcanza un máximo en 60% de conversión y después disminuye, de manera análoga al caso con 22 ppm de OEA, aunque con el máximo desplazado hacia menor conversión. En cuanto al rendimiento hacia EB se observa que éste sigue aumentando. Por otro lado, la aparición del ECE y ECA ocurre a partir del 30% de conversión y debido a que son productos finales de la HDN de la OEA estos aumentan progresivamente. Esto último es consistente con lo afirmado en la sección anterior, donde se postula que estas reacciones son consecutivas a partir de las dos primeras que se encuentran en competencia.

Los rendimientos de la OEA quedan tal cual se muestran en la gráfica V.IV.2.1.2

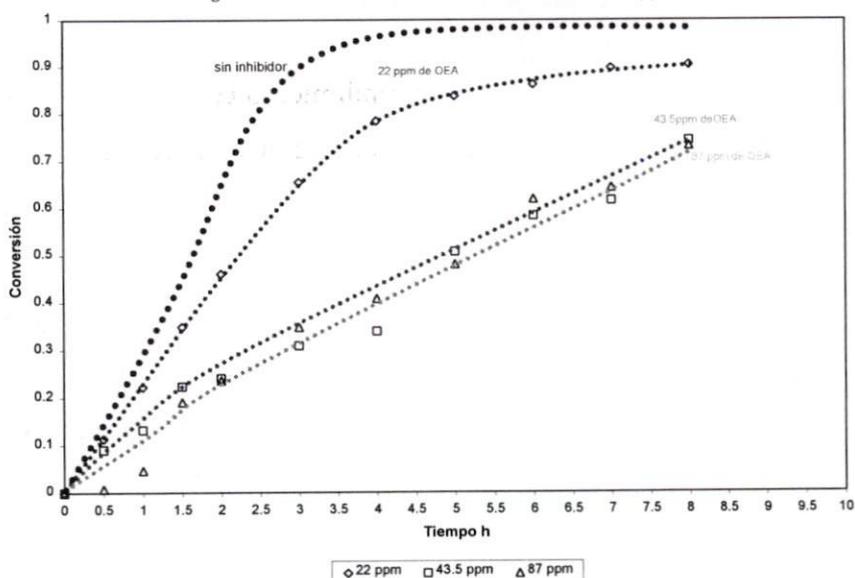
gráfica V.IV.2.1.2 RENDIMIENTOS DE OEA 43.5 ppm



### V.IV.3 HDS de DBT + OEA 87 ppm

A esta concentración, la conversión de DBT sigue un comportamiento muy similar al que se presentó en la sección anterior sobre la HDS del DBT, por lo que el efecto de inhibición es análogo. Con el objetivo de hacer un análisis más detallado de las conversiones del DBT en la gráfica V.II.3.1, se trazan las tres curvas de conversión con cada una de las concentraciones de OEA hasta ahora vistas.

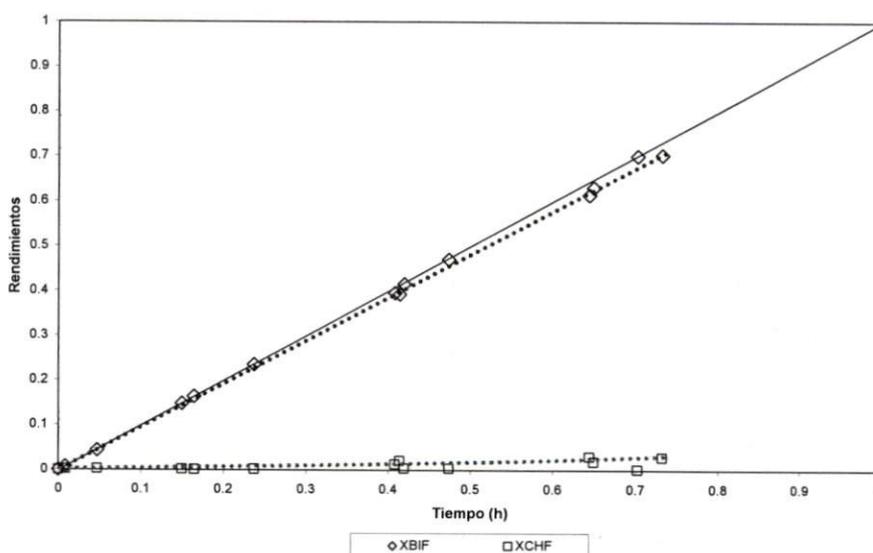
gráfica V.IV.3.1 CONVERSIÓN DE DBT CON OEA 87 ppm



En la gráfica anterior, el efecto de inhibición de la OEA 87 ppm es relativamente uniforme (sin cambio de pendiente) a lo largo de toda la trayectoria, a diferencia de la conversión del DBT con indol 87 ppm.

En contraste con la ausencia de una diferencia significativa en los efectos inhibitorios sobre la conversión del DBT, la gráfica V.IV.3.2. presenta una disminución considerable en el rendimiento hacia CHF. Esto sugiere que la vía de hidrogenación se ve afectada en el experimento con 87 ppm de OEA, de manera diferente a lo observado a 22 y 43.5 ppm.

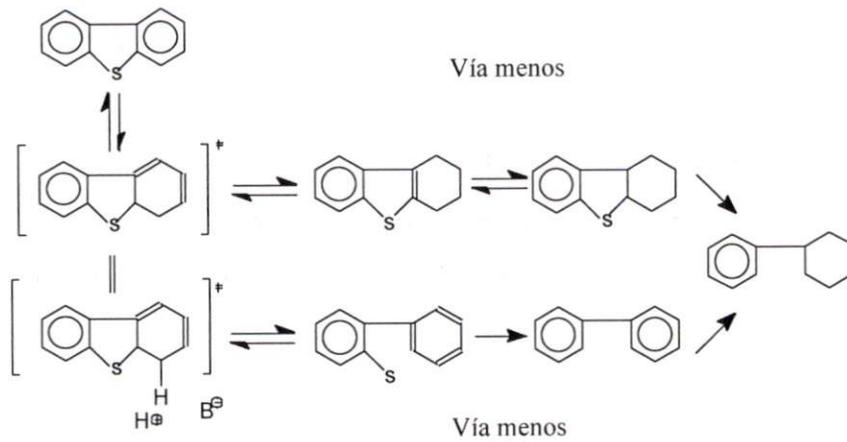
gráfica V.IV.3.2 RENDIMIENTOS DE DBT CON OEA 87 ppm



Con la interpretación de las gráficas de rendimiento contra conversión de DBT a lo largo de todo el capítulo V (con inhibidor), se puede concretar el mecanismo de reacción para la HDS del DBT en el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  empleado, propuesto en la sección V.II. (véase figura V.IV.3.1).

La vía de hidrogenación directa (HDD) (según los datos obtenidos y con base en lo expuesto en la sección de inhibición II.X) es la vía más afectada por los compuestos nitrogenados. Habría que agregar que la polaridad de las especies nitrogenadas (hidrogenadas) ayuda probablemente a una adsorción más rápida y más fuerte que la de las otras especies [49].

Figura V.IV.3.1 Esquema de reacción de DBT con OEA

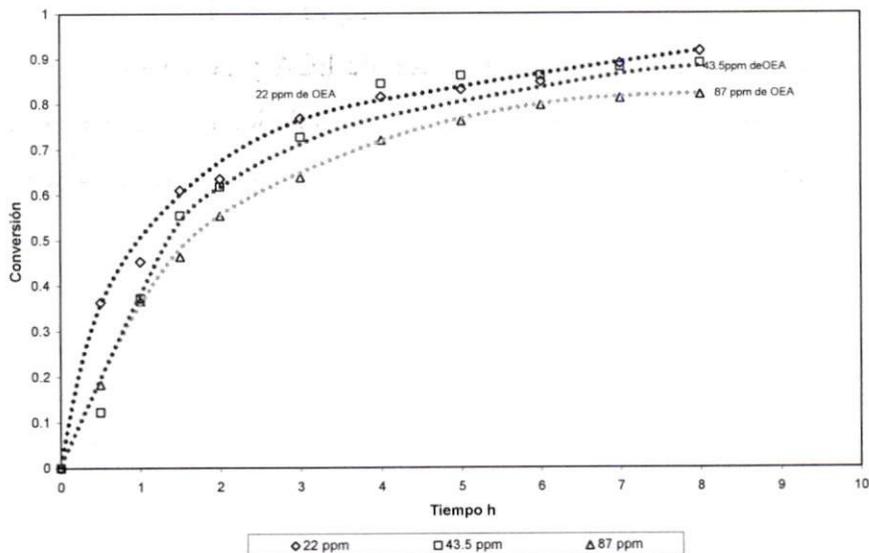


A diferencia de lo que sucede en la reacción de HDS con indolina, la vía de HDD no se ve muy afectada sino hasta concentraciones de OEA del orden de 87 ppm, según los diagramas de rendimiento contra conversión.

### V.IV.3.1 HDN de OEA 87 ppm simultánea a la HDS

La conversión de la OEA a 87 ppm es muy semejante a las presentadas anteriormente. En la gráfica V.IV.3.1.1 se presentan los tres trazos de las conversiones de la OEA 22, 43.5 y 87 ppm.

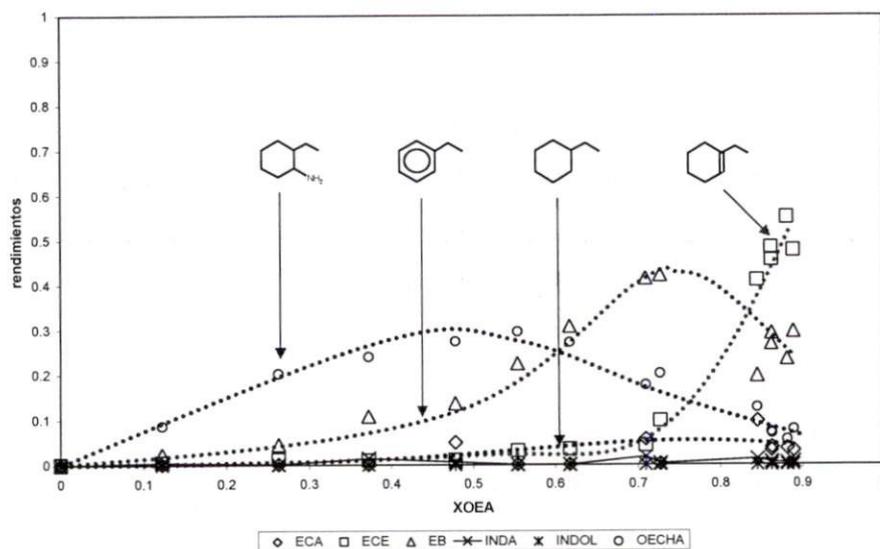
gráfica V.IV.3.1.1 CONVERSIÓN DE OEA 87 ppm



Las tres curvas presentan una tendencia muy semejante en donde no existen cambios de pendientes; las tres siguen una trayectoria análoga, las conversiones son muy semejantes, la diferencia entre cada una de ellas no es mayor a un 6% en conversión. Para la HDN de la de la OEA 22 ppm, la conversión máxima es de 92%; para la reacción con OEA 43.5 ppm, la conversión máxima es de 89%, mientras que, para la de 87 ppm, la conversión es de 82%. La evolución de las conversiones sugiere que la fuerza de adsorción de la OEA es lo suficientemente fuerte para no presentar variaciones a través de toda la reacción.

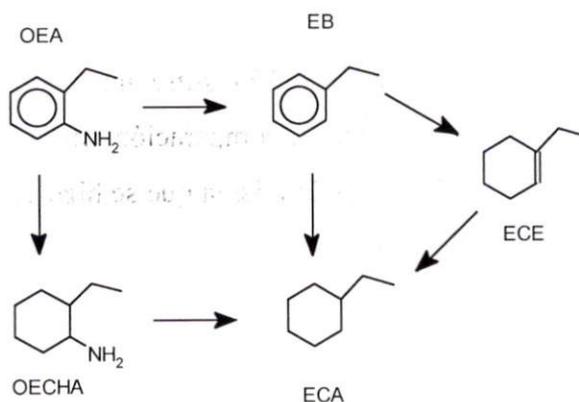
Los rendimientos de la OEA 87 ppm no presentan una variación importante, con respecto a la OEA 43.5 ppm, en el sentido de distribución de los productos. El orden de aparición de los productos es básicamente el mismo. En la gráfica V.IV.3.1.2 se muestra el diagrama de rendimiento *versus* conversión. En esta gráfica se aprecian, a bajas conversiones, rendimientos hacia OECHA y EB, lo que indica dos vías competitivas para producirlos. Posteriormente, cada una de las curvas de rendimiento alcanza un máximo (en 48% para OECHA y 70% para EB) y después decrecen a mayores conversiones. Lo cual indica que estos productos generan otros a través de transformaciones consecutivas, como se ha mencionado anteriormente. En lo relativo a ECA y ECE se observa que los rendimientos son casi nulos a bajas conversiones y comienzan a aumentar después del 40% de conversión, lo que confirma que estas especies provienen de transformaciones de la OECHA y EB respectivamente. Si se comparan las distribuciones de rendimientos de la HDN de OEA a esta concentración con respecto a los experimentos a menores concentraciones, sobresale la menor formación de ECA y la mayor formación de ECE, así como el desplazamiento hacia menores conversiones de los máximos de OECHA y EB. En el caso de la menor formación hacia ECA implica, entre otros efectos, una menor capacidad de hidrogenación del ECE.

gráfica V.IV.3.1.2 RENDIMIENTOS DE OEA 87 ppm



Con base en lo ya explicado, podemos proponer el mecanismo de reacción para la OEA que se muestra en la figura V.IV.3.1.1., coherente con lo propuesto antes por otros autores [50][52][58].

**Figura V.IV.3.1.1** Esquema de reacción propuesto para la HDN de OEA

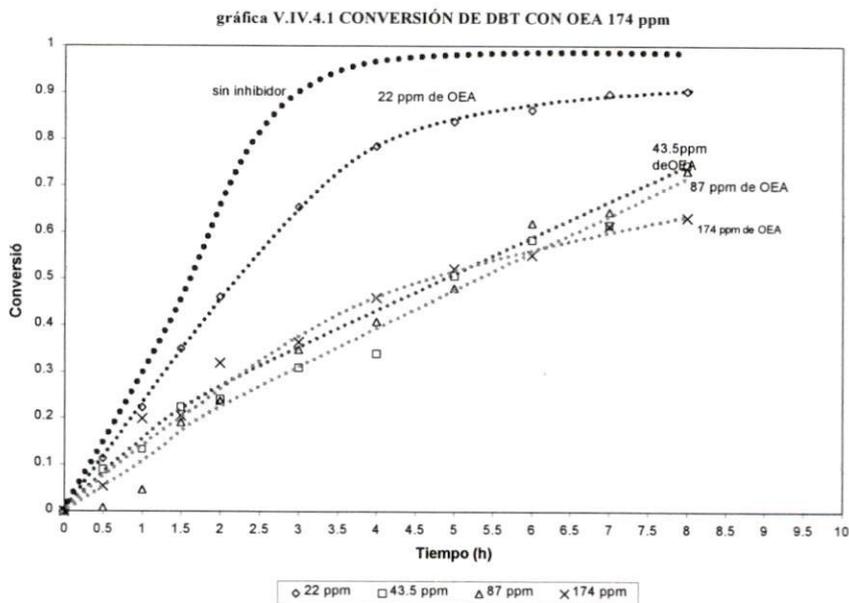


Al realizar la HDS con OEA como reactivo inicial, se encontró que la reacción de HDN se lleva a cabo por dos vías de reacción [52]. Una es la hidrogenólisis del enlace C-N, seguida de la hidrogenación hasta el ECE, y la otra es la hidrogenación a OECHA antes de la hidrogenólisis del enlace C-N (véase figura V.IV.3.1.1). El ECA se puede producir por

varias vías: la hidrogenólisis del enlace C-N de la OECHA, la hidrogenación del ECE o la del EB.

#### V.IV.4 HDS de DBT + OEA 174 ppm

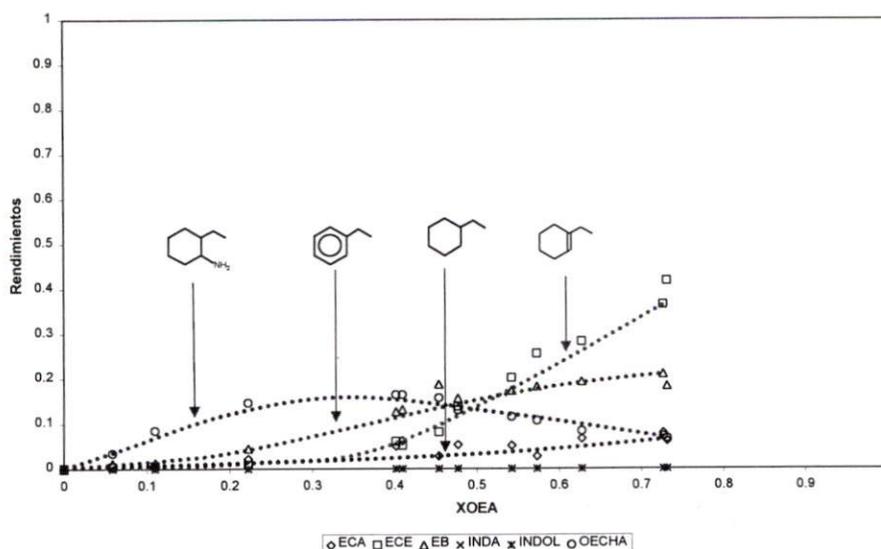
En la gráfica V.IV.4.1 se integran las conversiones del DBT con OEA 22, 43.5 y 87 ppm. Esto con la finalidad de hacer una comparación entre todas las reacciones hasta ahora analizadas y, a su vez, integrar la de indol 174 ppm.



La conversión del DBT con OEA 174 sufre un efecto de poca diferencia con respecto a las dos reacciones anteriores. La comparación entre la conversión de DBT con OEA 22 ppm y 174 ppm es relativamente la misma que se hizo con las reacciones de 43.5 y 87 ppm.

El efecto que se presenta en esta reacción es el de la fuerza de adsorción de la OEA, que envenena temporalmente, como ya se había mencionado, la superficie del catalizador y evita así que se lleve a cabo la reacción de HDS.

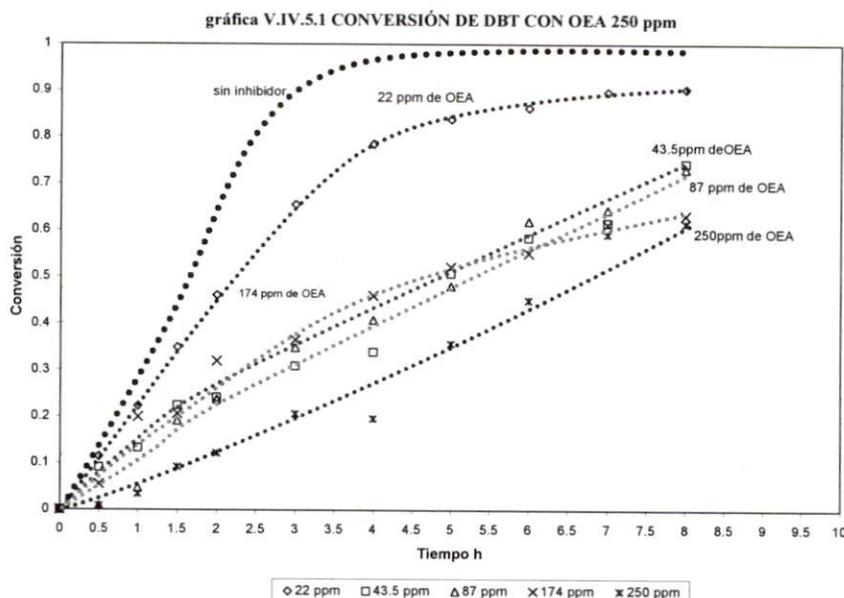
gráfica V.IV.4.1.2 RENDIMIENTOS DE OEA 174 ppm



La diferencia más notable con respecto a los rendimientos de la OEA 87 ppm es que el ECE es el principal producto final, y a su vez, que el EB disminuye considerablemente para ocupar el segundo lugar al final de la reacción. El rendimiento ECA permanece en la parte inferior del diagrama y corresponde a un orden de magnitud similar al encontrado para 87 ppm.. Con estos resultados se puede confirmar el mecanismo de reacción para la HDN de la OEA, con base, también, en los artículos que realizaron un estudio cuidadoso en la HDN de compuestos nitrogenados [50][53][54][58][86].

### V.IV.5 HDS de DBT + OEA 250 ppm

En la gráfica V.IV.5.1 se presentan las conversiones de DBT con OEA 22, 43.5, 87 y 250 ppm.



La conversión máxima que alcanza el DBT con indol 250 ppm es de 66.2%. Si se compara este valor con aquel obtenido en la HDS de DBT sin inhibidor, se tiene una disminución en la conversión de 35%. Esto significa que de las 522 ppm de DBT inicial sólo se transformaron 345.5 ppm, y que la diferencia permaneció sin modificación química alguna. Cabe señalar que de las 345.5 ppm convertidas sólo 11.90 ppm fueron CHF y 307.4 ppm BF después de 8 horas de reacción.

Los rendimientos del DBT en esta concentración de inhibidor no presentan variaciones significativas, con respecto a los experimentos anteriores de 87 y 174 ppm.

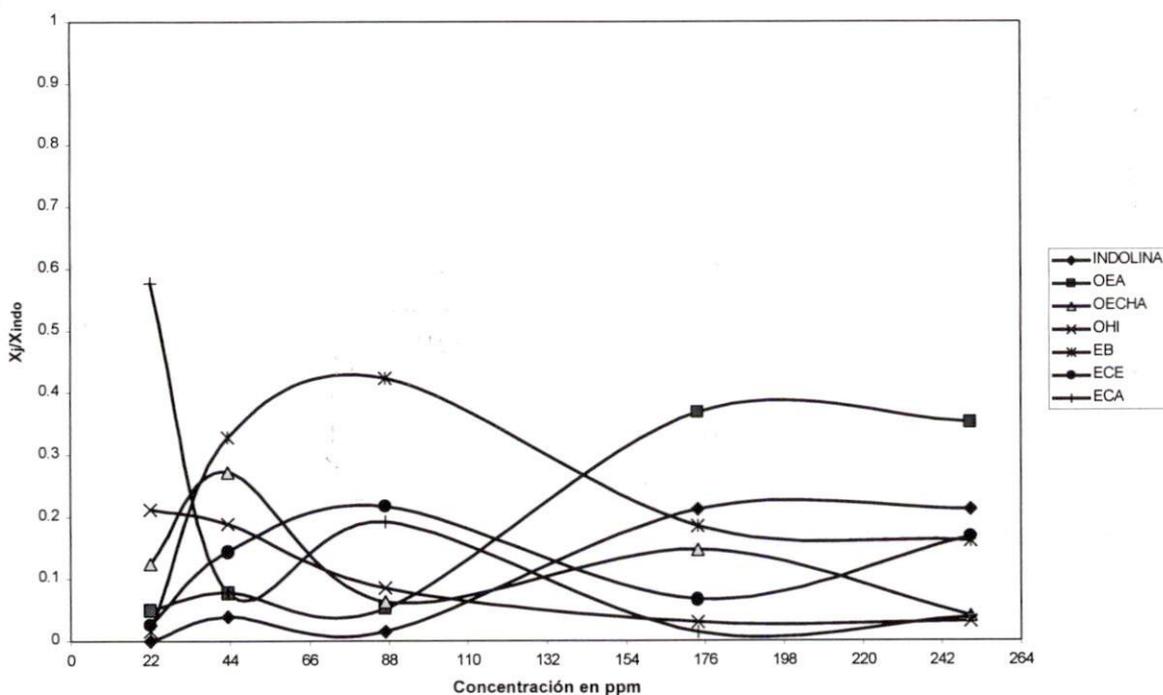
### V.IV.5.1 HDN de OEA 250 ppm simultánea a la HDS

La conversión de la OEA es de 71.22%, casi un 20% menor a la conversión del indol 22 ppm (ver gráfica V.IV.5.1.1). Esta disminución se puede atribuir a diferentes factores: 1) la demanda por sitios activos para la hidrogenólisis es mayor a altas

## V.V. DISCUSIÓN

De acuerdo con los resultados que se han presentado acerca del efecto de inhibición del indol sobre la HDS del DBT, se han observado dos fenómenos relevantes: la vía de hidrogenación directa (HDD), en la HDS, es la más inhibida por la molécula del indol, sin importar si la concentración inicial del indol es de 22 ó 250 ppm. El mecanismo de reacción del indol está en función de la concentración inicial de éste, es decir, que, a medida que la concentración del indol varía, las vías de reacción de la HDN se favorecen o desfavorecen, según sea el caso. Por ejemplo, si la concentración del indol es de 22 ppm, la vía de hidrogenación directa hacia el OHI se ve favorecida; pero, si la concentración inicial es de 250 ppm, la vía de hidrogenólisis se ve favorecida. En la gráfica V.V.I, se muestra la variación de los productos de reacción para la HDN del indol.

gráfica V.V.1 Distribución de productos de la HDN del indol simultánea a la HDS

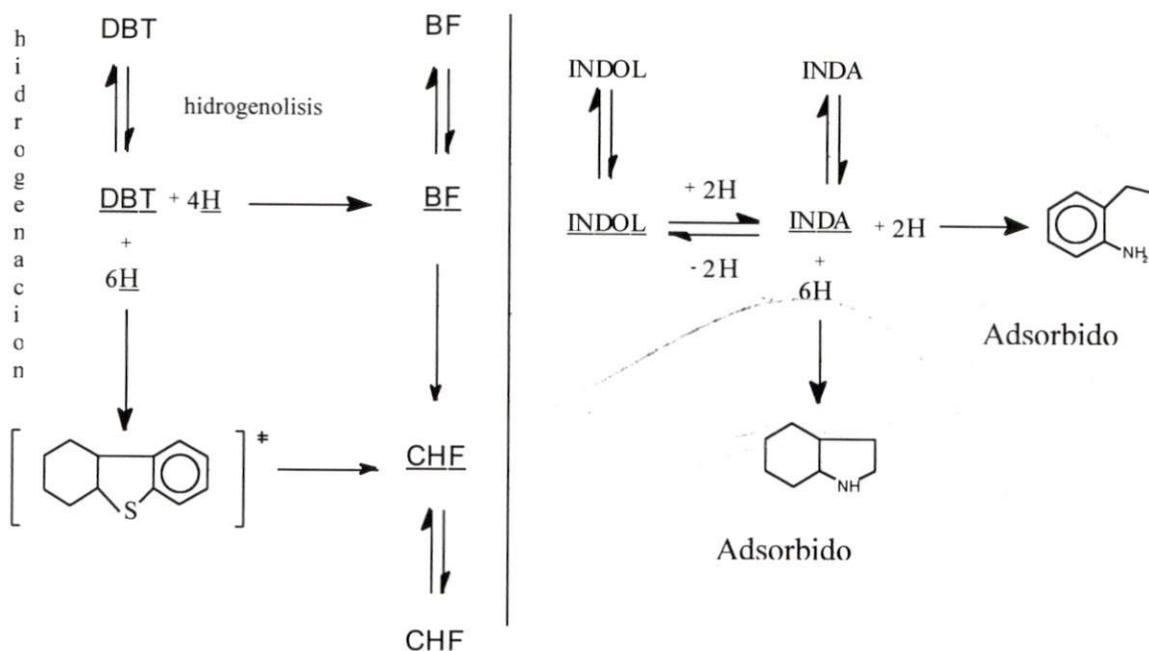


Para explicar el efecto de inhibición del indol sobre la HDS, se puede pensar que existe una similitud entre la reacción de la HDN y la de la HDS. Para que la reacción de HDS se lleve a cabo, el heteroanillo del DBT se hidrogena parcialmente para dar paso, por

un lado, a la hidrogenólisis, y, por otro, a la hidrogenación de uno de sus anillos aromáticos. En el caso de la HDN del indol, los pasos de reacción son básicamente los mismos. Aunque cabe señalar que, en contraste con la HDS del DBT, la cual no necesariamente requiere una hidrogenación completa del heteroanillo, la HDN del indol generalmente procede a través de la hidrogenación del heteroanillo.

Entonces, este tipo de similitudes entre la HDS y la HDN podrían aportar información valiosa para entender el efecto de inhibición causado por la molécula del indol.

El DBT tiene como productos inmediatos (medibles), al BF y al CHF, mientras que el indol tiene como producto inmediato, a la indolina, con la cual establece un equilibrio termodinámico, el cual ya se ha discutido. Entonces, según la termodinámica de la HDN, esta reacción se lleva a cabo, preferentemente, cuando el heteroanillo está hidrogenado. Por lo que las reacciones de la HDS y de la HDN inician de la siguiente forma:



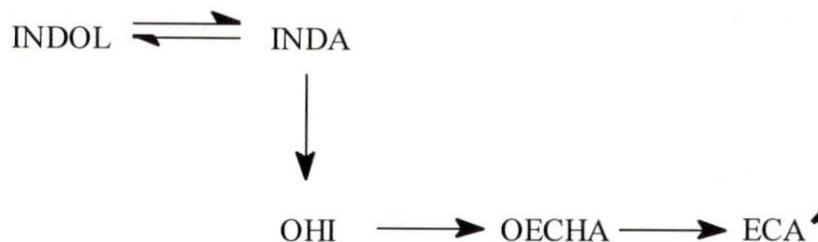
En ambas reacciones, se requiere una cantidad considerable de hidrógeno. Pero el indol, antes de dar paso a alguno de sus productos, requiere dos átomos de hidrógeno. Entonces, cuando las reacciones de la HDN-HDS son simultáneas, existe una demanda inicial de  $H_2$  por parte del indol, lo cual se refleja en una disminución de la vía de hidrogenación del DBT, la cual se ha expuesto a lo largo de este capítulo. Esto sugiere que la molécula del indol se adsorbe en mayor medida sobre un sitio catalítico de hidrogenación, impidiendo en cierta medida la adsorción del DBT en este tipo de sitios activos catalíticos. En todos los diagramas de rendimiento *versus* conversión del DBT en presencia de indol, se ha observado una disminución importante del CHF para todas las concentraciones iniciales de inhibidor.

Por lo tanto, se puede pensar en la hipótesis, presentada por varios investigadores, de dos sitios activos catalíticos, en los cuales se llevan a cabo, por un lado, la hidrogenación directa y, por el otro, la hidrogenólisis. Si esto no fuera así, ambas rutas se verían inhibidas por el indol en la misma magnitud. Dicho de otra forma, la vía de la HDD que produce CHF no se vería fuertemente inhibida, tal cual sucede en todas las reacciones de la HDS del DBT con indol.

Todo lo anterior sugiere que la molécula del DBT y del indol se adsorben en los sitios catalíticos de hidrogenación, vía la nube electrónica de enlaces  $\pi$ . Y que el DBT se adsorbe también vía el par de electrones del átomo de azufre en los sitios activos catalíticos de hidrogenólisis. La razón por la que el indol no se adsorbe en estos sitios es que el par de electrones libres del átomo de nitrógeno está participando, de acuerdo con la teoría de Hückel (1931), en la aromaticidad de esta molécula.

Este efecto de inhibición se refleja directamente en la conversión final de la HDS del DBT. La conversión del DBT sin inhibidor es del 99%, pero cuando se le agrega indol 22 ppm a la reacción de HDS, la conversión es del 88%. Esta variación (11%) representa la disminución del CHF como producto de la HDS, lo cual confirma que la ruta de la HDD se inhibe en mayor medida que la de la hidrogenólisis.

Según la gráfica V.V.1, el ECA es el producto principal de la HDN del indol 22 ppm. En esta reacción sucede un fenómeno importante: el indol a bajas concentraciones, según la literatura [57][85], no cumple con las hipótesis de Langmuir-Hinshelwood. Entonces, si se asume que el indol se adsorbe fuertemente sobre los sitios catalíticos, y su desorción es débil, se puede justificar el hecho de que a bajas conversiones aparezca el ECA como producto principal de la reacción de HDN. Por consiguiente, y según el mecanismo de reacción de la HDN del indol, el ECA es producto de una reacción consecutiva, vía la hidrogenación directa de la HDN del indol. Es decir que, la HDN se lleva a cabo por dos vías competitivas de reacción: una es la hidrogenación directa (HDD) que produce octahidroindol (OHI) y la otra es la hidrogenólisis que produce ortoetilaminilina (OEA). Cada una de estas vías de reacción es a su vez una reacción consecutiva que producen hidrocarburos sin átomo de nitrógeno. En el caso del ECA, los resultados experimentales han sugerido que éste es producto, principalmente, de la vía de HDD, según la siguiente figura:



La descripción de esta figura sería: el indol, una vez adsorbido, se hidrogena para producir OHI, posteriormente sufre el rompimiento de uno de sus enlaces C-N (hidrogenólisis) para producir ortoetilciclohexilamina (OECHA), para que finalmente, después de otro rompimiento C-N se produzca etilciclohexano (ECA). Esto puede ser consistente por lo dicho por Furimsky [85], de que el indol es una molécula que puede permanecer adsorbida y reaccionar consecutivamente para producir hidrocarburos sin átomo de nitrógeno.

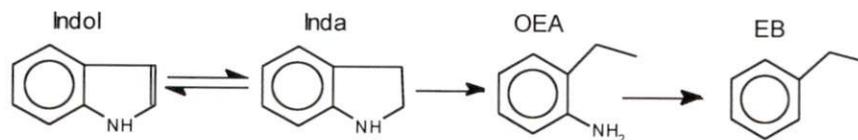
En el momento que el indol inicia la producción de moléculas nitrogenadas básicas, una serie de eventos consecutivos afectan la HDS del DBT. Esto es, si lo que se ha

mencionado acerca de la adsorción de las moléculas es cierto, entonces, los compuestos básicos nitrogenados están provocando un efecto de inhibición extra, probablemente mayor al que originalmente causaba el indol de forma individual. Así, en la medida que la reacción del HDN-HDS avanza, la inhibición por moléculas nitrogenadas es más fuerte, lo cual se puede comprobar en cada una de las reacciones simultáneas de la HDS-HDN con mayor concentración de inhibidor.

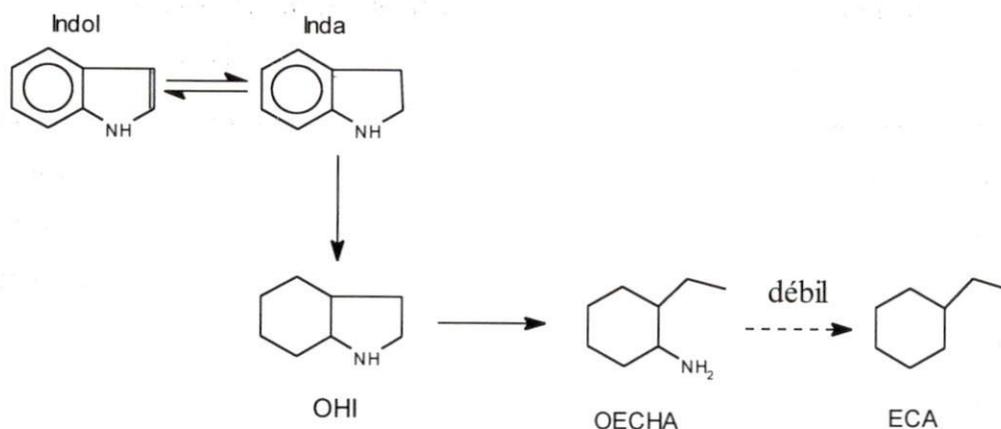
Para la reacción de la HDS con indol 22 ppm, y al tomar en cuenta las reacciones con mayor concentración que a continuación se discutirán, la disponibilidad de sitios activos es suficiente para llevar a cabo la HDN. Un indicio de que esto sea cierto es que la conversión final del indol es de casi un 98%, mientras que la del DBT es de 88%, después de 8 horas de reacción. Entonces, en la medida que se aumentó la concentración de indol, ambas conversiones disminuyeron de manera proporcional, lo cual es reflejo de la saturación de sitios activos catalíticos, provocada por moléculas nitrogenadas, ya sean básicas o no. En el caso particular del indol, se puede pensar que, una vez adsorbido en la superficie del catalizador, éste puede formar moléculas muy grandes, como un dímero o un trímero [57] y causar una sobresaturación de la superficie, y, en consecuencia, provocar un empobrecimiento de las reacciones de HDN y HDS. La reacción de polimerización es heterogénea y ocurre sobre la alúmina [57], lo cual, implica que existe una mayor superficie catalítica para la adsorción del indol, y, por añadidura, impide que los reactantes se adsorban para transformarse químicamente.

Para la reacción de la HDS con indol 43.5 ppm (concentración mayor en casi 22 ppm), el efecto de inhibición sobre la HDS es mayor y, además, la distribución de los productos cambia considerablemente con respecto a la reacción anterior. De este cambio pueden surgir algunas hipótesis:

- La hidrogenólisis empieza a ser la vía predominante de la HDN del indol, debido a que el etilbenceno se empieza a acumular, lo cual provoca, que éste sea el producto principal.



- La ruta de hidrogenación del anillo aromático es todavía muy importante, pero no logra pasar por la vía de la hidrogenólisis para producir ECA en la misma medida que lo hacía en el experimento a concentración menor.



Estas hipótesis implican, ineludiblemente, que existe una producción de OEA y que, a su vez, ésta se adsorbe en sitios ácidos, tipo Brønsted, asociados con la hidrogenólisis, provocando la inhibición de esta ruta en la HDS del DBT. Por lo tanto, el indol, como reactivo inicial, inhibe más la vía de hidrogenación y la OEA inhibe más la vía de la hidrogenólisis del DBT. Por otra parte, la indolina puede tener un efecto similar al que tiene la OEA sobre la HDS, pero la cantidad producida de ésta es muy pequeña, lo que provoca un efecto casi nulo sobre la ruta de la hidrogenólisis.

Cuando se aumenta la concentración del indol a 87 ppm en la HDS del DBT, se aprecia una variación en la distribución de los productos del indol, tal cual se ilustra en la gráfica V.V.1. El etilbenceno permanece como producto principal de la HDN del indol, lo

Lee [49] y por Abdu Bunch y col. [58]), entonces se podría explicar la variación en la distribución de los productos de la HDN del indol.

Por lo tanto en concentraciones bajas de indol, existe una saturación moderada de sitios activos catalíticos y, en la medida que se aumenta la concentración de indol, la saturación de sitios es mayor, lo cual causa los siguientes efectos en la vía de reacción de la HDN. Por lo ya explicado, se presenta la siguiente comparación.

<i>En bajas concentraciones de indol se produce</i>	<i>En altas presiones de H<sub>2</sub> se produce</i>
<b>OECHA*</b>	<b>OECHA*</b>
<b>OHI*</b>	<b>OHI*</b>
<b>ECE*</b>	<b>ECA*</b>
<i>En altas concentraciones de indol se produce</i>	<i>En bajas presiones de H<sub>2</sub> se produce</i>
<b>OEA*</b>	<b>OEA*</b>
<b>INDA*</b>	<b>INDA*</b>
<b>EB*</b>	<b>EB*</b>

\* principalmente

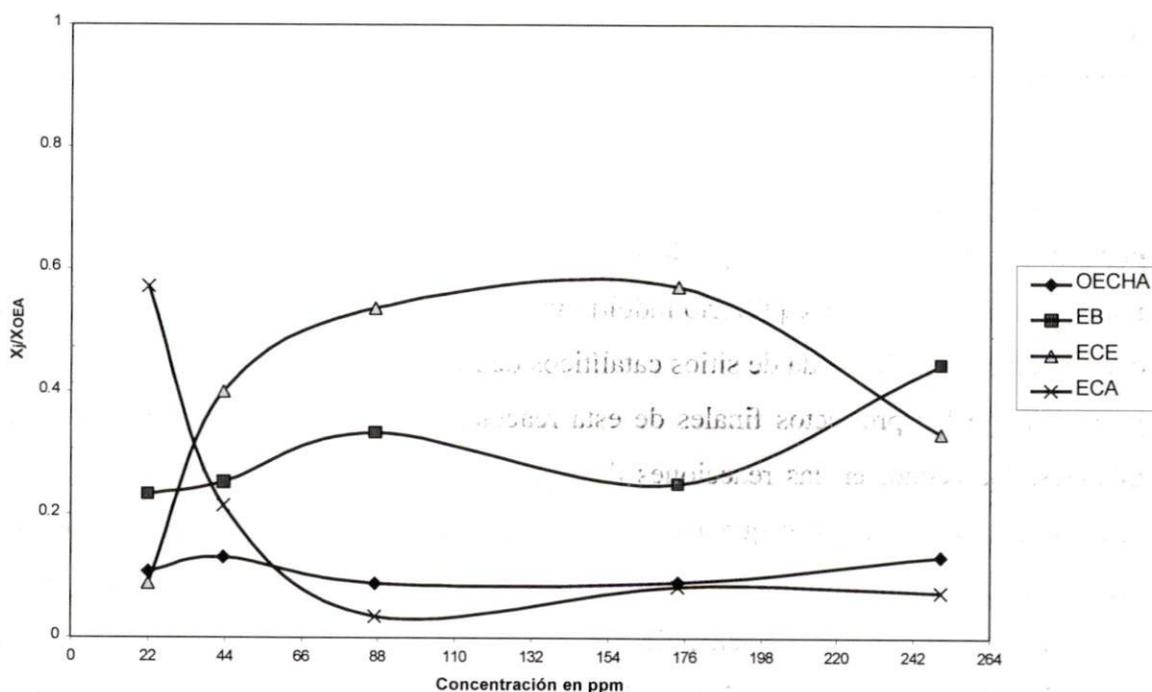
Esto se pudo corroborar con las reacciones de HDS del DBT con indol 174 y 250 ppm, en las que los principales productos de reacción de la HDN fueron la OEA>inda>EB. Esto puede sugerir que el equilibrio indol/indolina es cada vez más importante en la medida que se aumenta la demanda de sitios catalíticos de hidrogenación. Por otro lado, la OECHA y la OHI son los productos finales de esta reacción, lo que no sucedía en las reacciones iniciales. De hecho, en las reacciones de baja concentración de inhibidor, éstos eran los principales productos. Hay que recordar que para la producción de estas moléculas se requieren 10 y 8 átomos de hidrógeno respectivamente. Por esto, la indolina es la molécula inicial principal y, posteriormente, le sigue la OEA. El ECA es el producto final, caso contrario a la reacción indol 22 ppm, la cual ocupa el primer lugar. En estas dos últimas reacciones se observa un efecto de inhibición sobre la HDS considerablemente mayor a las tres primeras, por lo que, se sospecha que esta fuerza de inhibición se debe más a la indolina y a la OEA que al indol. Se ha reportado que la OEA es una molécula muy

reactiva [58], por lo tanto, la HDS del DBT, más OEA, puede proporcionar información relevante para establecer, por un lado, el mecanismo final de la HDN, su posible adsorción en sitios catalíticos de hidrogenólisis, y por otro lado, su efecto de inhibición sobre la HDS.

Pero antes de presentar la discusión de la reacción de la HDS con OEA, cabe señalar que las reacciones de la HDS con indolina fueron similares a aquellas con indol, excepto en las reacciones con indolina 174 y 250 ppm. Esta diferencia se debe a que la producción de OEA fue mayor en el caso de la indolina que en el del indol, lo cual se discutió detalladamente en la sección V.III.

De acuerdo con los resultados experimentales presentados en este capítulo sobre la HDS del DBT + OEA, la distribución de los productos de reacción de la HDN es la siguiente:

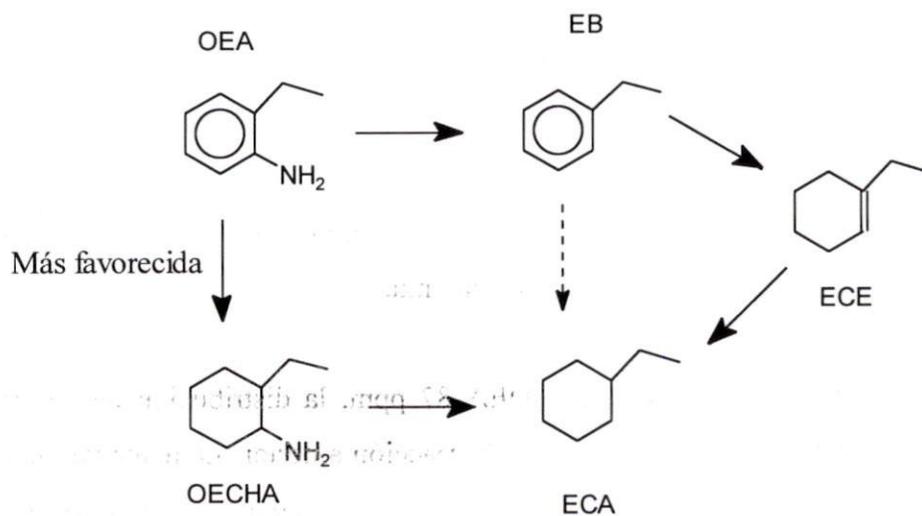
gráfica V.V.2 Distribución de productos de la HDS de la OEA simultánea a la HDS



En la primera reacción de la HDS + OEA 22 ppm, se observa un fenómeno clave para determinar el mecanismo de inhibición de la molécula del indol y sus derivados

nitrogenados. En los rendimientos de productos del DBT, se observa una cantidad considerable de BF, lo cual no se observa en la reacción de HDS + indol 22 ppm. En consecuencia, la conversión fue mayor para la reacción con OEA 22 ppm. Es decir, que el efecto de inhibición fue menor para esta concentración de inhibidor. Esto es considerablemente distinto a lo presentado en la reacción con indol 22 ppm. Dicha diferencia se debe a que, por un lado, la hidrogenólisis del enlace C-N de la OEA no requiere una hidrogenación previa, tal cual sucede con la molécula del indol. Esto se refleja en una menor demanda de hidrógeno atómico adsorbido. Por otro lado, la OEA se adsorbe vía sus dos electrones libres, aportados por el átomo de nitrógeno, en los sitios activos catalíticos de reacción, provocando así, una inhibición sobre las dos vías de reacción de la HDS.

En el transcurso de la reacción de la HDN de la OEA en esta concentración, se observan la molécula del ECA, la de la OECHA, la del EB y la del ECE. Lo cual implica que la reacción se llevó a cabo preferentemente por la vía de hidrogenación directa:



Además de la disponibilidad de sitios activos de hidrogenación que le permiten a la OEA hidrogenar su anillo aromático para producir OECHA, existe un favorecimiento termodinámico, provocado por el sustituyente  $\text{NH}_2$ , que ayuda a la hidrogenación del anillo bencénico, lo cual implica las siguientes hipótesis:

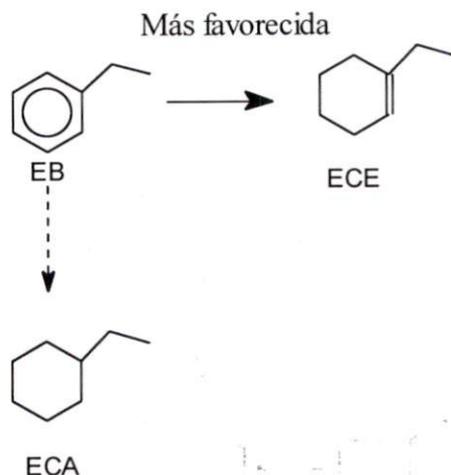
- La hidrogenólisis del enlace C-N no es la vía predominante para la HDN de la OEA. Si así fuera, el etilbenceno se acumularía y éste sería el principal producto de reacción.
- La ruta principal es la hidrogenación del anillo aromático de la OEA antes que la hidrogenólisis del enlace C-N de la amina saturada.

En la medida que se aumenta la concentración de OEA, las vías de reacción se ven afectadas. En la reacción del HDS + OEA 43.5 ppm, la producción de ECA se ve afectada considerablemente, y al mismo tiempo, la producción de EB se eleva en gran medida. Esto conduce a lo siguiente:

- La ruta de la hidrogenólisis empieza a ser la vía predominante, debido a que el EB es el principal producto de reacción.
- La saturación del anillo aromático para formar OECHA es cinéticamente desfavorecida.

Esta concentración (43.5 ppm) de la HDS del DBT se ve más inhibida. Esto se debe, como ya se ha explicado, a que la OEA es muy reactiva y a que, además, se sospecha que se adsorbe fuertemente en los sitios catalíticos causando un efecto de inhibición más fuerte en la medida que la concentración de ésta aumenta.

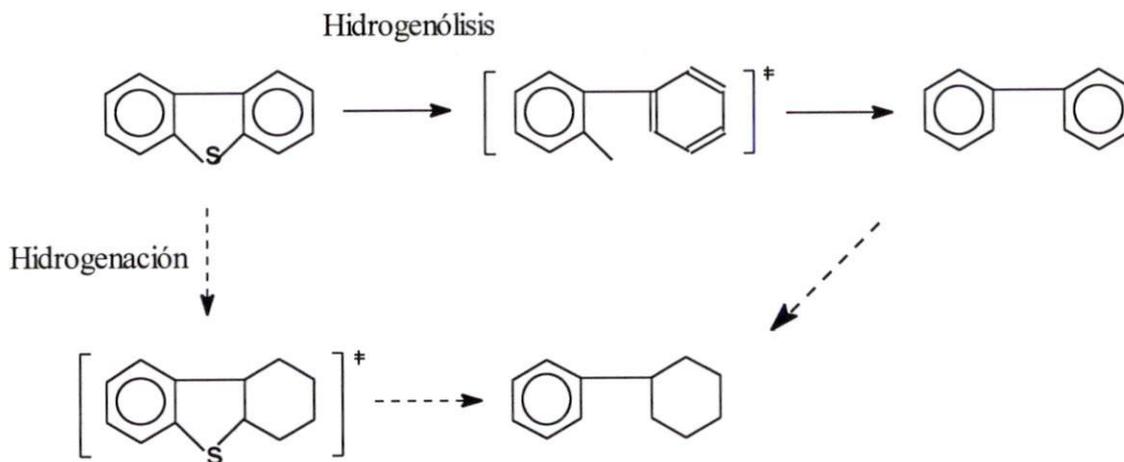
Para la reacción del HDS con OEA 87 ppm, la distribución de los productos no cambia considerablemente con respecto a la reacción anterior. La única variación es que el ECE deja de ser el 2º producto para ser el primero. Esto se atribuye a que el EB tiene, a lo largo de toda la reacción, una concentración muy alta, lo cual facilita la producción de ECE.



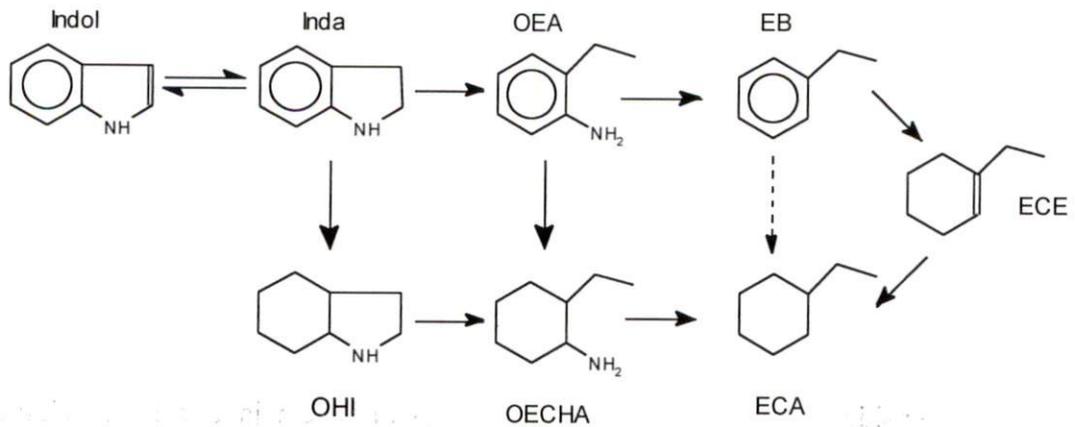
La intensidad de inhibición sobre la HDS es muy semejante a la reacción anterior (OEA 43.5 ppm), y, además, en la distribución de los productos del DBT, se observa una concentración mayor de CHF a aquélla que se observó en la HDS + indol 87 ppm. Todo esto confirma en cierta forma la hipótesis planteada con anterioridad, la cual dice que la OEA se adsorbe en los dos sitios activos catalíticos, preferentemente en los de hidrogenólisis, provocando así una inhibición mayor a la presentada por el indol.

Para las reacciones de 174 y 250 ppm se observan los mismos fenómenos, pero, como es evidente a mayor concentración, la inhibición sobre la HDS es más fuerte.

Con base en todo lo anterior, el mecanismo de reacción para la HDS en presencia de los compuestos nitrogenados, presentados en esta tesis, es el siguiente:



En el que la ruta más inhibida es la de hidrogenación directa. Para la HDN del indol, el mecanismo de reacción es:



En donde la ruta de hidrogenación es la más viable a bajas concentraciones y la ruta de hidrogenólisis es más favorecida a altas concentraciones de inhibidor.

Con esta discusión se asume, con cierta certeza, que los mecanismos antes propuestos y basados en la literatura, describen los datos experimentales obtenidos en este trabajo.



## VI. EVALUACIÓN CINÉTICA DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se pretende evaluar las constantes de velocidad de reacción para la HDS del DBT y determinar cómo afecta la concentración de los compuestos nitrogenados a la velocidad de reacción de HDS.

Por lo general, la información disponible para formular un modelo para una reacción determinada son datos, a escala de laboratorio, de concentraciones en función del tiempo. A partir de esta información es necesario determinar la expresión que mejor se ajuste a los datos disponibles. La utilidad que tiene un modelo adecuado es que permite predecir el comportamiento de la reacción durante cambios en las condiciones de operación, además, puede proporcionar información acerca del mecanismo de reacción.

En el presente trabajo, las constantes de velocidad de reacción para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno se calcularon usando el método integral, página 71.

### VI.I Evaluación cinética de la desaparición del DBT

En el capítulo V se realizó un análisis mecanístico de la reacción de HDS del DBT con y sin inhibidores. En este capítulo se realiza un análisis cinético de las reacciones presentadas en el capítulo V.

Utilizando el método integral, se encontró que, en las condiciones de este trabajo, la tasa de desaparición del DBT tiene un comportamiento de primer orden con respecto a la concentración de DBT.

Para la reacción heterogénea de HDS de DBT, un esquema simplificado es el siguiente:

En la ecuación (VI.16), el producto de  $k_1 K_{DBT}$  se puede sustituir por una  $k_{DBT}$  global. Entonces, la ecuación anterior puede simplificarse en:

$$r_{DBT} = \kappa_{DBT} C_{DBT} \quad (VI.17)$$

Para la reacción de HDS de DBT sin inhibidores, el valor de  $\kappa_{DBT}$  se estimó, como ya se había mencionado, utilizando el método integral:

$$r_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt} = \kappa_{DBT} C_{DBT} \quad (VI.18)$$

Como la reacción tiene un comportamiento de primer orden, la ecuación (VI.16) se integra con los límites:

$$\text{En } t = 0 \quad C_{DBT} = C_{DBT_0}$$

$$\text{En } t = t \quad C_{DBT} = C_{DBT}$$

Por lo que la ecuación (VI.16) quedará de la forma:

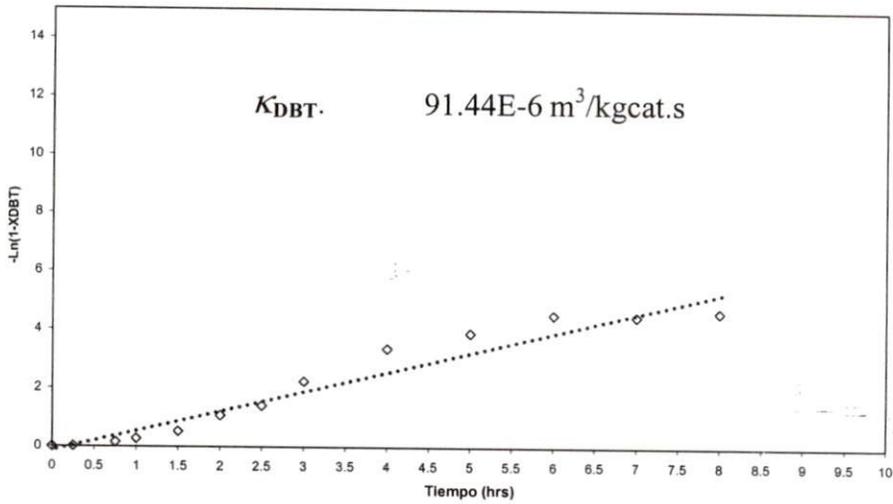
$$-\int_{C_{DBT_0}}^{C_{DBT}} \frac{dC_{DBT}}{C_{DBT}} = \kappa_{DBT} \int_{t=0}^{t=t} dt \quad (VI.19)$$

Para dar:

$$-\ln \frac{C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \kappa_{DBT} t \longrightarrow -\ln(1 - X_{DBT}) = \kappa_{DBT} t \quad (VI.20)$$

Con la ecuación (VI.18), se evaluaron los datos experimentales de  $X_{DBT}$  versus  $t$  (ver gráfica VI.I.1) para la reacción de HDS de DBT a 320 °C y 56 kg/cm<sup>2</sup> con 0.20 g de catalizador y se obtuvo el siguiente valor de  $\kappa_{DBT}$ .

gráfica VI.I.1 -Ln(1-XDBT) vs TIEMPO (hrs)



### VI.I.1 Inhibición por los compuestos nitrogenados

En la sección IV.IV.2.1, se explicó el procedimiento experimental para llevar a cabo las reacciones de HDS con inhibidor y en el capítulo VI se realizó un análisis mecanístico de los resultados cinéticos, de forma inductiva. En esta sección, se hará el análisis cinético que evidenciará el efecto de inhibición a través de las constantes globales de reacción.

Los resultados experimentales de la HDS del DBT se ajustaron a la ecuación (VI.15) de velocidad de reacción, sólo que en este caso se involucrarán los efectos de los compuestos nitrogenados de la siguiente forma.

$$r_{DBT} = \frac{k_{DBT} K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + \sum C_N K_N} \quad (VI.21)$$

Al igual que en la sección anterior,  $K_{DBT} C_{DBT} \cong 0$  y el cociente de  $\frac{k_{DBT} K_{DBT}}{1 + \sum C_N K_N}$

es una pseudoconstante  $k'_{DBT}$ , la cual involucra los efectos de inhibición de los compuestos nitrogenados. Este tipo de propuesta ha sido manejada, por un lado, La Vopa y Satterfield [62], quienes proponen una pseudoconstante de primer orden para la velocidad de

desaparición del tiofeno en presencia de diversos inhibidores, y, por otro lado, Laredo y col. [68] proponen una pseudoconstante de primer orden para la desaparición del DBT en presencia de diversos inhibidores nitrogenados.

Por lo tanto, la ecuación (VI.21) quedará de la siguiente forma:

$$r_{DBT} = k'_{DBT} C_{DBT} \quad (VI.22)$$

Con la ecuación (VI.20), al igual que en la sección VI.I, se evalúa la  $k'_{DBT}$  de cada una de las reacciones con inhibidor.

### VI.I.1.1 HDS de DBT + indol

En el capítulo V se analizó cada reacción con inhibidor a las concentraciones de 22, 43.5, 87, 174 y 250 ppm. En esta sección se presenta el valor de las pseudoconstantes para cada una de estas concentraciones.

#### a) con indol 22 ppm

El valor de la  $k'_{DBT}$  es  $39.022E-06 m^3/kgcat.s$ , y su coeficiente de correlación es de **0.92**. La diferencia que existe entre la  $k_{DBT}$  ( $91.44E-6 m^3/kgcat.s$ ) y la  $k'_{DBT}$  ( $39.022E-6 m^3/kgcat.s$ ) se puede asociar directamente con el efecto de la molécula del indol y sus derivados nitrogenados producidos durante la reacción. La disminución en la pseudoconstante fue aproximadamente del 57%. Lo que lleva a creer que, a bajas concentraciones de compuestos nitrogenados, la reacción de HDS se ve seriamente inhibida [67][68], además de que el efecto de inhibición se puede deber a una gran fuerza de adsorción por parte de los compuestos nitrogenados presentes en esta reacción, pues éstos pueden pasar largos periodos de adsorción [85], lo cual reduce la cantidad de sitios activos y afecta de forma constante la HDS del DBT.

#### b) con indol 43.5 ppm

El valor de la  $k'_{DBT}$  es  $32.59E-6 m^3/kg.cat.s$  y su coeficiente de correlación es de **0.90**. Con una concentración de indol de 43.5 ppm, la pseudoconstante de velocidad de reacción del DBT disminuyó en un 74% con respecto a la  $k_{DBT}$  estimada en la reacción de HDS sin inhibidor.

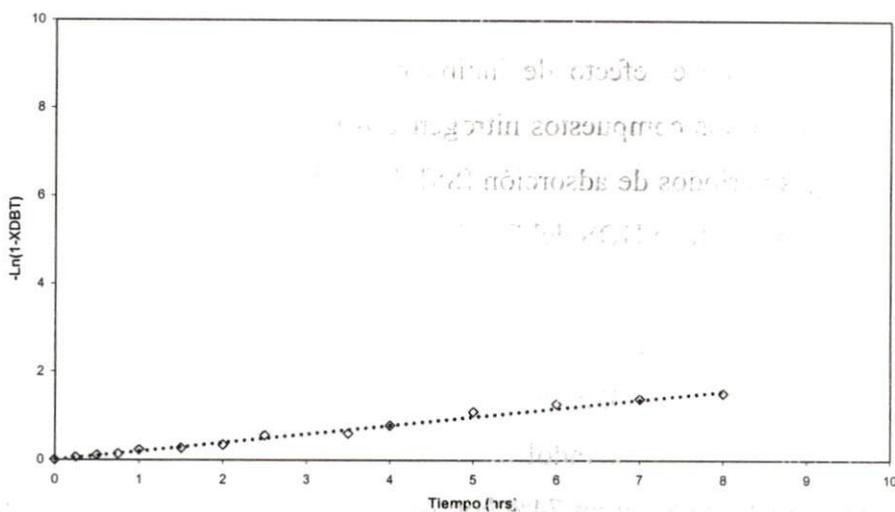
Obsérvese que los coeficientes de correlación de las dos reacciones anteriores son relativamente bajos. El motivo de que esto suceda puede ser que, a bajas concentraciones de indol, la reacción de HDS de DBT aún se lleva a cabo por las dos vías de reacción, es decir, por la vía de la hidrogenólisis y de la hidrogenación. Entonces, a medida que se aumenta la concentración de indol se observa que la vía de hidrogenación directa desaparece casi en su totalidad (véase sec. V.II) y, a su vez, los coeficientes de correlación se elevan considerablemente.

Aunque la diferencia entre la concentración de indol en la primera reacción (22 ppm) es considerable con respecto a la concentración de la segunda (43.5 ppm), el valor de cada una de las  $k'_{DBT}$ 's correspondientes no varía en la misma proporción, es decir, que la diferencia entre estos dos valores es de 16% y la diferencia entre las concentraciones es del 97% de la de 22 ppm con respecto a la de 43.5%.

### c) Con indol 87 ppm

En esta concentración, el valor de la pseudoconstante  $k'_{DBT}$  es  $27.18E-6 \text{ m}^3/\text{kg.cat.s}$  y su coeficiente de correlación es de **0.98**, según la gráfica siguiente. En esta reacción se observa una pequeña disminución en la  $k'_{DBT}$  con respecto a la anterior.

gráfica VI.I.1.1.3 EVALUACIÓN DE LA  $k'_{DBT}$  CON INDOL 87 ppm



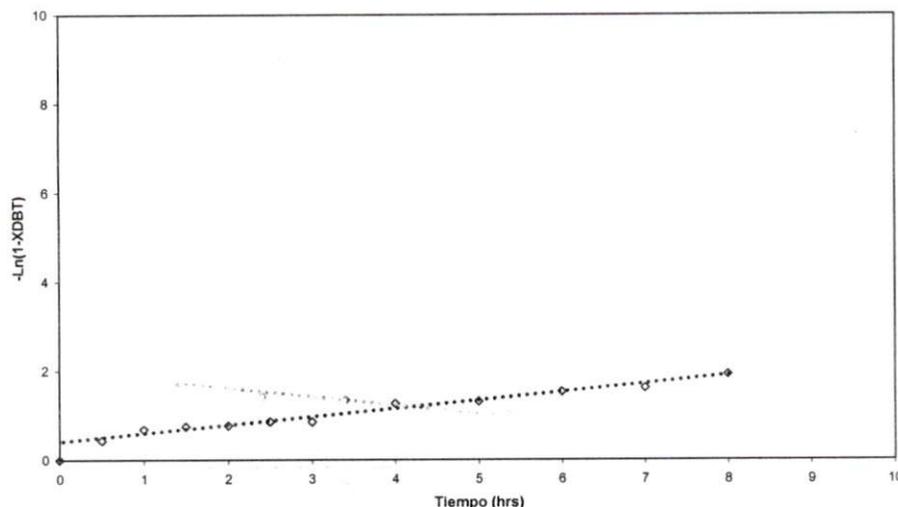
En la gráfica VI.I.1.1.3, se puede observar que el trazo de  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  versus tiempo es casi una línea recta, y esto, aunado al análisis hecho en la sección V.II.3 —(HDS de DBT + indol 87 ppm) en donde se sugiere una sola vía de reacción para la HDS del DBT—, muestra que el comportamiento de la reacción de HDS se ajusta más a una de primer orden.

Por lo que respecta a las  $k'_{\text{DBT}}$ 's, la diferencia entre la constante sin inhibidor y la estimada con 87 ppm de indol es del 70%, y la diferencia entre la  $k'$  a 43.5 ppm y ésta es de sólo el 4%.

#### d) Con indol 174 ppm

En esta concentración, el valor de la pseudoconstante  $k'_{\text{DBT}}$  es **23.91E-6 m<sup>3</sup>/kg.cat.s** y su coeficiente de correlación es de **0.98**.

gráfica VI.I.1.1.4 EVALUACIÓN DE LA  $k'_{\text{DBT}}$  CON INDOL 174ppm



En la gráfica anterior, se puede observar que el  $-\ln(1-X_{\text{DBT}})$  versus  $t$  se ajusta a una línea recta con pocas desviaciones, hecho que da seguridad en la estimación de las pseudoconstantes de reacción. Y además, la comparación entre las constantes es cada vez más aceptable.

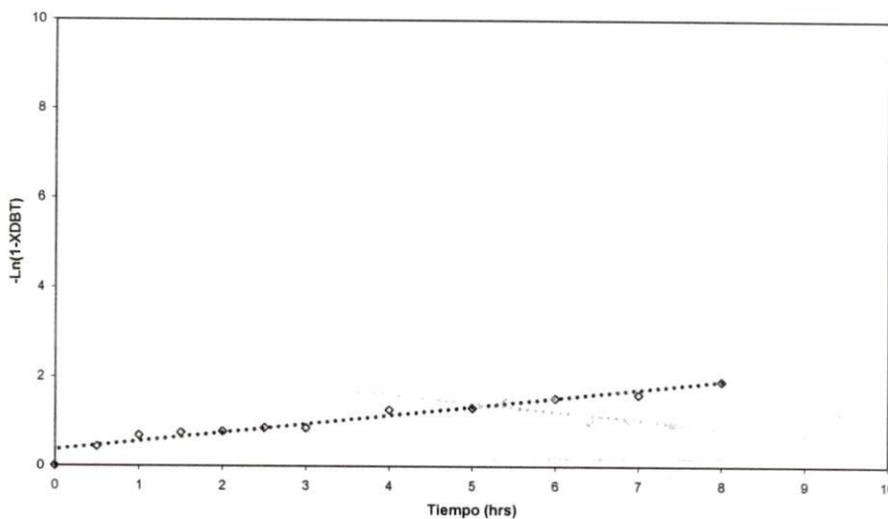
En esta reacción se puede observar un comportamiento de pseudoprimer orden, tal cual se había mencionado en la sección anterior, lo que es consistente con la sección V.II.4 que maneja la hipótesis de una vía de reacción para la HDS de DBT a altas concentraciones de indol. Para corroborar esta hipótesis, se presentará el comportamiento de la reacción de HDS con indol 250 ppm.

**e) con indol 250 ppm**

En esta concentración, el valor de la pseudoconstante  $k'_{DBT}$  es  $20.21E-6$  m<sup>3</sup>/kg.cat.s y su coeficiente de correlación es de 0.99.

La reacción de HDS, que se lleva a cabo por dos vías de reacción [2][7][27][81][83][84], sufre cambios importantes cuando está presente la molécula del indol. Estos cambios se reflejan directamente en la disminución de la constante de reacción

gráfica VII.1.1.5 EVALUACIÓN DE LA  $k'_{DBT}$  CON 250 ppm



y también sobre las vías de reacción de HDS de DBT. Por ejemplo, el valor de la constante ha disminuido en un 78% con respecto al estimado en la reacción sin inhibidor, pero la diferencia no es tan notable en comparación con la constante a 22 ppm de indol, pues la diferencia es de sólo el 21%, mientras que la diferencia entre las concentraciones es más del 1000%. Lo que demuestra que los efectos de inhibición se deben más a la fuerza de adsorción y a los largos periodos que permanecen adsorbidas las moléculas nitrogenadas

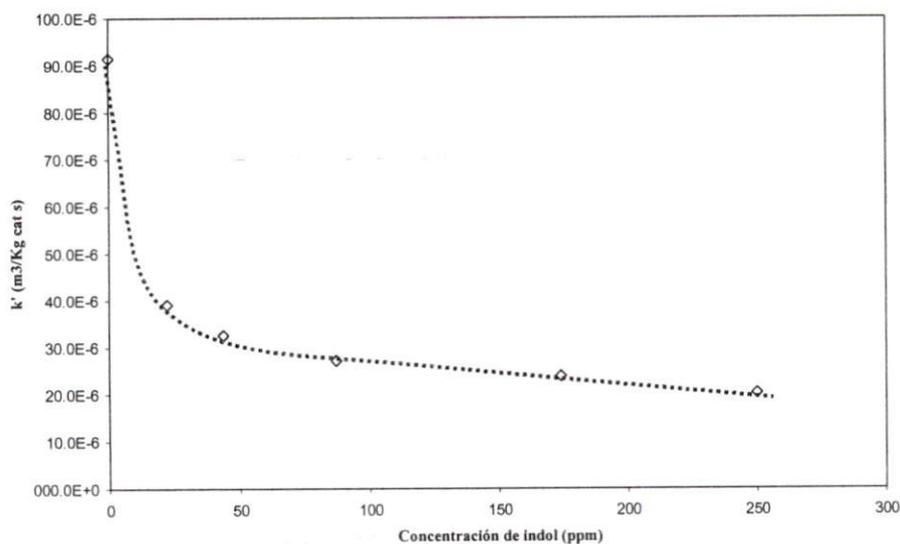
que a la competencia que se puede dar por adsorberse, siguiendo el mecanismo de Langmuir-Hishelwood.

En la tabla VI.I.1.1.1, se listan todas las  $k'$  de velocidad de reacción para la HDS de DBT con indol en todas las concentraciones. En la gráfica VI.I.1.1.4, se podrá comparar la variación de una con respecto a las otras. De esta forma, se tendrá una perspectiva global del efecto del indol sobre la HDS del DBT.

**Tabla VI.I.1.1.1** Pseudoconstantes cinéticas de velocidad de reacción

Conc. de indol ppm	$k'_{DBT}$ m <sup>3</sup> /kg.cat.s	Coef. corr. (R <sup>2</sup> )
0	91.44E-6	0.95
22	39.02E-6	0.92
43.5	32.59E-6	0.91
87	27.18E-6	0.99
174	23.91E-6	0.99
250	20.21E-6	0.99

gráfica VI.I.1.1.4 Efecto del indol sobre la constante global de desaparición del DBT



En la gráfica anterior, se puede observar que a bajas concentraciones de inhibidor la constante de desaparición global del DBT se ve afectada considerablemente, y a medida

que la concentración de inhibidor aumenta, el valor de la constante no se ve tan afectado, como a bajas concentraciones.

### VI.1.1.2 HDS de DBT + indolina

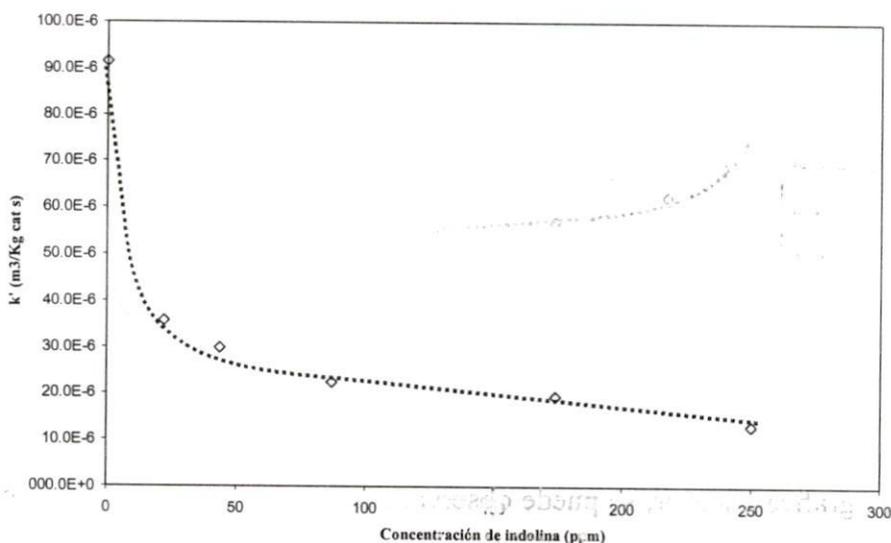
En esta sección se mostraran las pseudoconstantes  $k'_{DBT}$  y sus coeficientes de correlación correspondientes para cada una de las reacciones de HDS.

Si existe una variación significativa con respecto a lo mostrado en la HDS de DBT + indol, se hará el comentario correspondiente y se intentará dar una justificación a este cambio en función de lo expuesto a lo largo de esta tesis.

**Tabla VI.1.2.1.1** Pseudoconstantes cinéticas de velocidad de reacción

Conc. de inda ppm	$k'_{DBT}$ m <sup>3</sup> /kg.cat.s	Coef. corr. (R <sup>2</sup> )
0	91.44E-6	0.96
22	35.78E-6	0.98
43.5	29.87E-6	0.98
87	22.46E-6	0.98
174	19.42E-6	0.97
250	13.10E-6	0.99

gráfica VI.1.1.2.1 Efecto de la indolina sobre la constante global de desaparición del DBT



Según la gráfica anterior, la fuerza de inhibición de la indolina es mayor que la del indol, pues basta con comparar el valor de las constantes reportadas en las tablas VI.I.1.1.1 y VI.I.1.2.1. Esta se debe a la diferencia de basicidad [48][54] entre la molécula del indol y la indolina y, por añadidura, esta diferencia provoca que la fuerza de adsorción de la indolina sea mayor que la del indol. Como ya se ha explicado, el carácter básico de las moléculas nitrogenadas ayuda a que éstas se adsorban con mayor fuerza sobre los sitios catalíticos, lo que provoca un envenenamiento temporal, mientras estas moléculas reaccionan para producir OEA, OECHA, OHI, ECE, EB y ECA, según sea la concentración inicial de la indolina.

En el capítulo V, se ha explicado la variación de la distribución de los productos cuando se aumenta la concentración de la indolina. Como ya se ha mencionado, el efecto de inhibición a altas concentraciones de indolina se debe más a la transformación de indolina en OEA, pues, según Coccheto y Satterfield [46], entre otros [47][48][50][53], la hidrogenólisis del enlace C-N es más fácil cuando se encuentra hidrogenado el heteroanillo, es decir, cuando la energía que se requiere para romper el enlace C=N requiere una energía de activación de 147 kcal/mol y el rompimiento del enlace C-N sólo requiere 73 kcal/mol. Por lo tanto, la formación de OEA a altas concentraciones de indolina es viable y en consecuencia, esto causa un efecto de inhibición más fuerte que la del mismo indol.

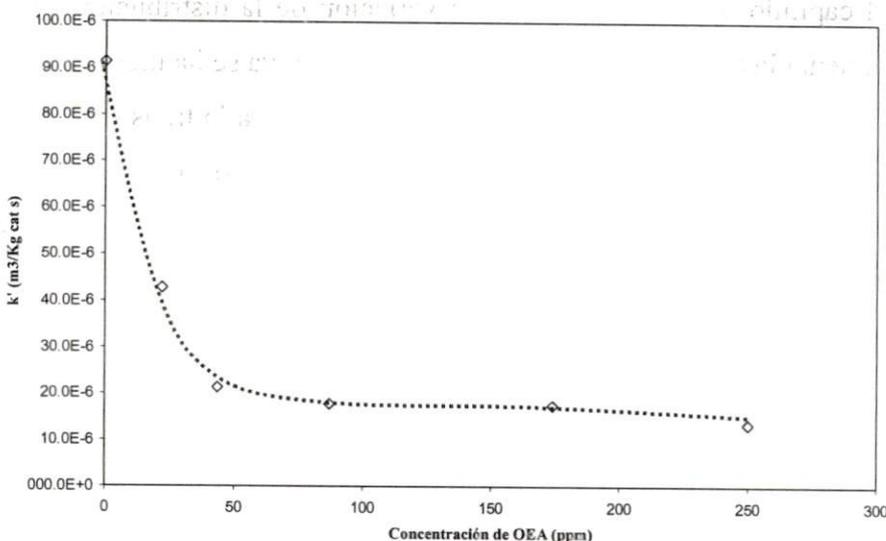
### VI.I.1.3 HDS de DBT + OEA

La OEA, producto de reacción del indol, es la molécula nitrogenada que más efectos de inhibición tiene sobre la HDS del DBT. Esta conclusión se obtuvo en el capítulo V, en donde, con las puras conversiones de DBT, se pudo determinar este efecto. En el presente capítulo, se presentan las pseudoconstantes calculadas, como ya se ha explicado, con el método integral. El valor de las constantes se presentará en la tabla VI.I.1.3.1, de tal forma que se puedan comparar, en cualquier concentración, los valores de las  $k'_{DBT}$ , tanto para el indol, como para la indolina y la OEA.

**Tabla VI.I.1.3.1** Pseudoconstantes cinéticas de velocidad de reacción

Conc. de OEA ppm	$k'_{DBT}$ m <sup>3</sup> /kg.cat.s	Coef. corr. ( $R^2$ )
0	91.44E-6	0.96
22	42.74E-6	0.95
43.5	21.33E-6	0.96
87	17.82E-6	0.98
174	17.43E-6	0.98
250	13.48E-6	0.92

gráfica VI.I.1.3.1 Efecto de la OEA sobre la constante global de desaparición del DBT



El valor de  $k'$  para la concentración de 22 ppm es, inesperadamente, mayor a sus correspondientes con indol e indolina. La diferencia se puede atribuir a que tanto la molécula del indol como la de la indolina requieren cuatro y dos átomos de hidrógeno, respectivamente, para someterse al proceso de hidrogenólisis. Por lo tanto, la hidrogenación del heteroanillo de estas moléculas demanda sitios catalíticos que podrían ser ocupados por el indol. En el caso de OEA este paso no ocurre, lo cual se traduce en una menor demanda de sitios activos catalíticos y, por lo tanto, en un efecto de inhibición menor (a bajas concentraciones) sobre la HDS del DBT.

La fuerza de inhibición de la OEA radica más en el par de electrones libres que en su nube de electrones  $\pi$  que aporta el anillo bencénico. Muy probablemente, las moléculas

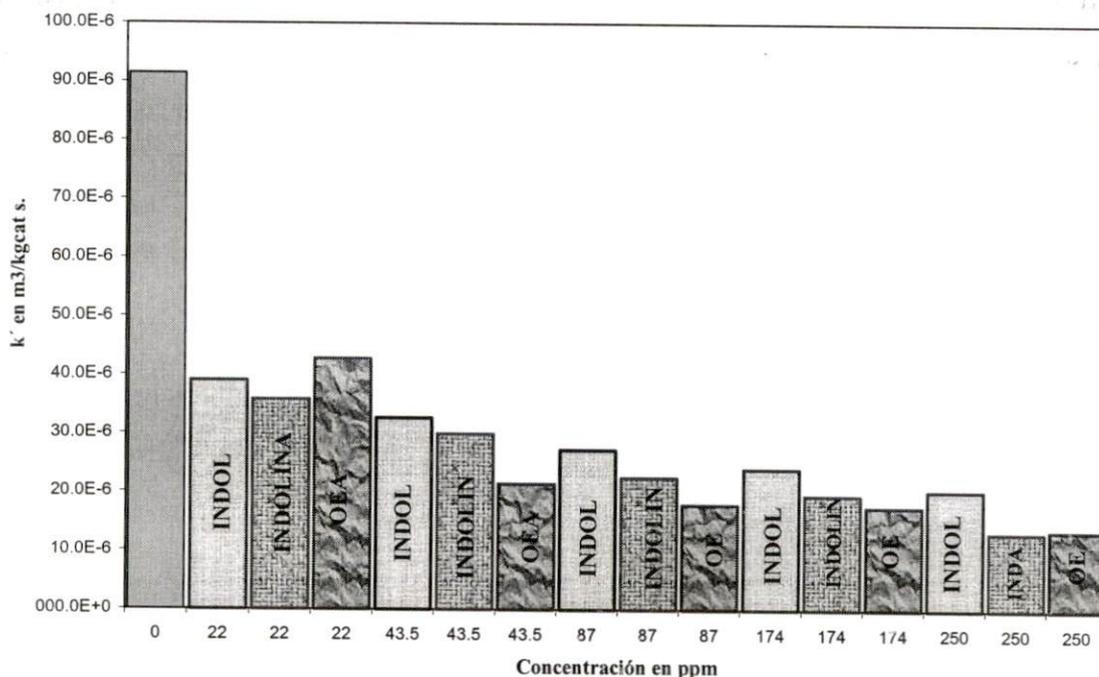


**VI.II Discusión**

La diferencia más importante entre el valor de las constantes está entre el indol y la OEA, pero la diferencia entre la indolina y la OEA es muy semejante a la que ocurre con el indol. La causa se debe a que en las reacciones con indolina como reactivo inicial, ésta establece un equilibrio termodinámico con indol en el momento que se alcanzan los 300 °C en una atmósfera inerte. Por lo tanto, hay una semejanza muy notable entre las reacciones de HDS de DBT con indol y con indolina\*. En el caso de la OEA, no sucede algo similar y, precisamente, aquí radica la diferencia de la fuerza de inhibición de la molécula de OEA con respecto a las otras dos.

En la gráfica VI.II.1, se muestra la variación de las  $k'_{DBT}$  con respecto a las concentraciones iniciales de cada una de las moléculas nitrogenadas. La diferencia en la fuerza de inhibición entre la OEA y el indol radica en dos puntos: uno es la diferencia de basicidad de la que se ha hablado a lo largo de esta tesis y dos, la diferencia estructural que existe entre estas moléculas, es decir, que el indol es una molécula forzosamente plana,

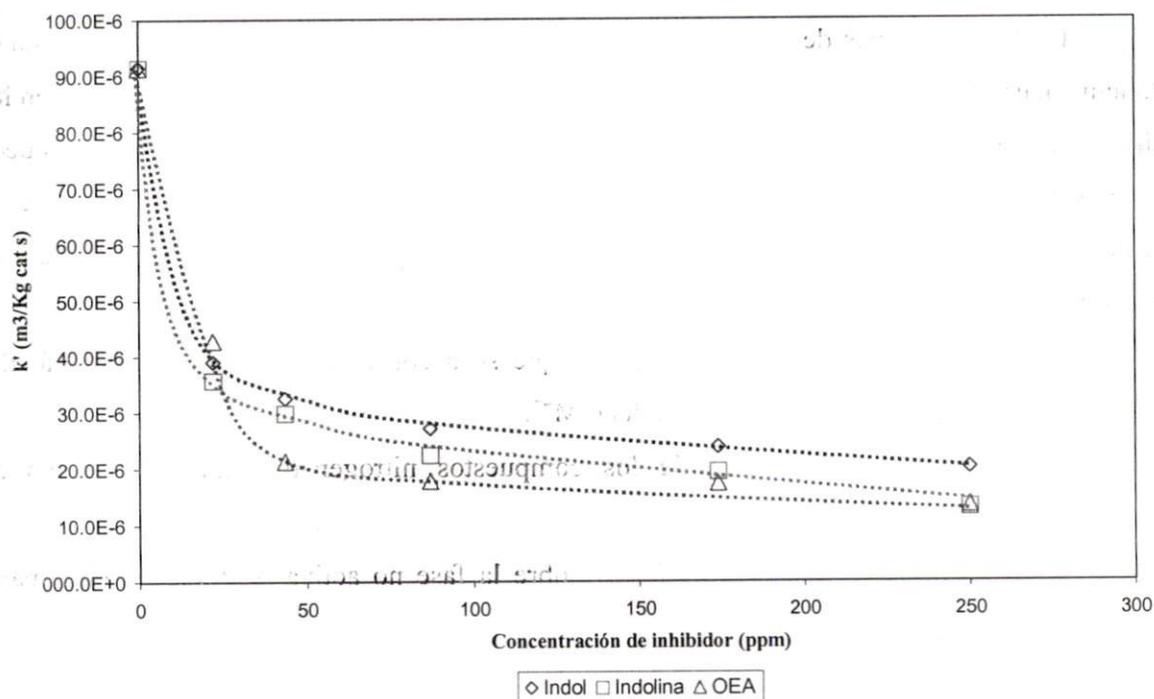
**gráfica VI.II.1  $k'$  CINÉTICAS DE VELOCIDAD DE REACCIÓN CON INHIBIDOR**



pues esta característica se la da su aromaticidad y, evidentemente, sus enlaces dobles. Entonces, la única posibilidad que tiene de adsorberse sobre un sitio catalítico es a través de su nube electrónica de enlaces  $\pi$ , lo que, en consecuencia, le permite desorberse con más facilidad. Por otro lado, la OEA ya no es necesariamente plana, pues por el lado de la amina se tiene una hibridación  $sp^3$ , que le permite tener una estructura piramidal, y, por añadidura, una estructura tridimensional, en la cual el par de electrones se encuentra en hibridación  $sp^3$ . Estas características le permiten a la OEA adsorberse por el par de electrones libres, además de la nube electrónica de enlaces  $\pi$ .

Como se puede observar en la gráfica VI.II.2, la intensidad de inhibición se da en el siguiente orden OEA>INDOLINA>INDOL.

gráfica VI.II.2 Efecto del inhibidor sobre la constante global de desaparición del DBT



En las concentraciones de 174 y 250 ppm, la diferencia entre poder de inhibición es mínima. Esta cercanía en el valor de las pseudoconstantes se debe a la presencia de OEA en cada una de las reacciones (véase capítulo V) y se cree que la cantidad de OEA acumulada, en las reacciones con indol e indolina, es lo suficientemente grande como para causar los efectos de inhibición similares a los que provoca cuando es el reactivo inicial.

## VII. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales de las reacciones de HDS del DBT en presencia del indol, indolina y ortoetilnilina, son en gran medida consistentes con los estudios de diversos investigadores sobre la inhibición de la HDS con compuestos nitrogenados. Sin embargo, en pocos estudios se han tratado los efectos de inhibición de una molécula no básica como el indol, y es por ello que esta tesis representa una aportación a la descripción del mecanismo de inhibición.

Como se ha visto, la reacción de HDS de DBT sigue dos vías de reacción: la hidrogenación y la hidrogenólisis. En general, la primera fue más inhibida que la segunda y el efecto inhibitorio diferenciado en la reacción de hidrogenación, con respecto a la hidrogenólisis, se interpretó como evidencia de dos sitios catalíticos.

De las reacciones de HDS con la molécula de indol se pueden obtener las siguientes conclusiones: la adsorción de este compuesto nitrogenado se lleva a cabo principalmente en los sitios activos de hidrogenación sobre el catalizador Co-Mo-S. No obstante, no puede descartarse la adsorción de este compuesto sobre la alúmina, para formar probablemente un polímero [56]. Por lo tanto, los efectos competitivos en la adsorción de los reactantes serían provocados por los siguientes factores:

- Productos nitrogenados básicos que se adsorben en sitios de carácter ácido, aportados por el ión molibdeno  $M^{4+}$ .
- La adsorción fuerte de los compuestos nitrogenados sobre los sitios de hidrogenólisis.
- La formación de un polímero sobre la fase no activa, y, que, por su tamaño bloquea sitios activos catalíticos [56].

Adicionalmente, la variación de la concentración de compuestos nitrogenados tiene una repercusión sobre las rutas que sigue la HDN. A bajas concentraciones, la ruta favorecida es la hidrogenación directa, mientras que, en altas concentraciones, la hidrogenólisis del enlace C-N es la favorecida. Esto tendría que analizarse a luz del mecanismo de la HDN, que se ve afectada a su vez por la HDS. No puede tampoco dejarse de lado que a bajas concentraciones de indol, no se alcanzan a realizar los equilibrios de adsorción por lo que no se cumplirían las hipótesis

de mecanismos de tipo Langmuir-Hinshelwood, lo que probablemente produce vías de reacción aparentemente diferentes, sugeridas por distribuciones de productos distintas.

Para las reacciones de HDS de DBT en presencia de indolina, el comportamiento fue muy similar a la del indol, pero no así para la OEA. Esta molécula presentó diferencias importantes respecto al indol.

Una característica muy importante de la OEA fue que, a bajas concentraciones, se pudo observar que esta molécula inhibió en menor medida la ruta de hidrogenación de la HDS que la provocada por el indol. Este fenómeno es coherente con el hecho de que la OEA se adsorbe en mayor medida sobre los sitios de hidrogenólisis (sitios ácidos, tipo Lewis), en acuerdo con las investigaciones realizadas por Gutberlet y Bertolacini [61]. Esta evidencia sugiere que la OEA se adsorbe por el par de electrones libres deslocalizados que aporta el átomo de nitrógeno, el cual le da a la molécula un carácter básico, tipo Brønsted.

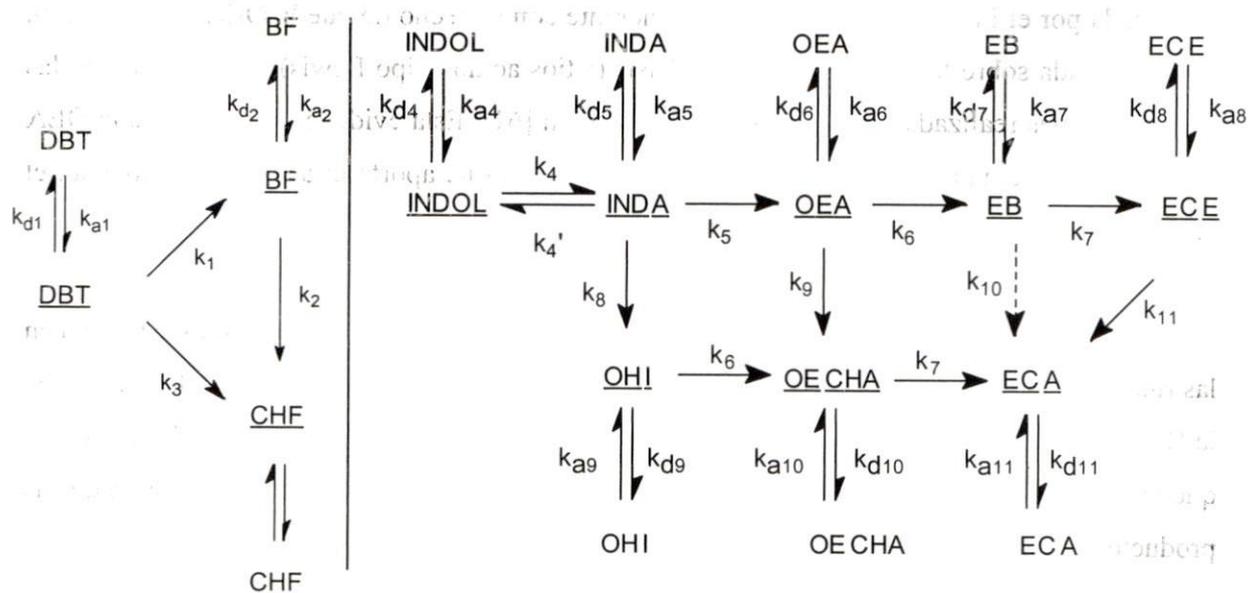
En la medida que se aumenta la concentración de la OEA, se observa como variación en las rutas de reacción de la HDN. Este efecto es muy similar al que presenta el indol. Y, además, la OEA demostró ser una molécula que inhibe con mayor fuerza la HDS del DBT. Esto implica que la fuerza de inhibición se debe en gran medida a la molécula de la OEA, que es uno de sus productos principales a altas concentraciones.

Entonces, la intensidad de inhibición, sobre la HDS del DBT, provocada por el indol y sus derivados nitrogenados (OEA e indolina) se encuentra en el siguiente orden  $OEA > indolina > indol$ .

Con base en todo lo anterior, se debe pensar en la forma de evitar, en la medida de lo posible, el efecto de inhibición sobre la HDS. Una solución inmediata es la innovación de un catalizador en el que el poder de hidrogenación debe ser suficiente para hidrogenar con eficiencia las moléculas nitrogenadas no básicas, y, así, evitar que éstas permanezcan adsorbidas por largos períodos. Además, las fases activas del catalizador deben evitar o limitar la adsorción del indol en la alúmina, en donde, se cree, que se forman polímeros en la superficie del soporte. Esto apunta hacia un rediseño de los catalizadores de hidrotratamiento

actuales, donde se han optimizado los contenidos metálicos con base generalmente en la actividad hidrodesulfurante, o en algunos casos, hidrogenante.

La innovación o mejora de un catalizador será más acertada en la medida que se conozca la cinética de las reacciones del HDT. Entonces, un estudio posterior basado en los resultados de esta tesis, consistirá desarrollar un modelo que describa las cinéticas de las reacciones simultáneas de HDN y HDS. Este modelo deberá contener cada uno de los parámetros de reacción verdaderamente heterogéneos involucrados en los siguientes esquemas, donde los equilibrios de adsorción pueden o no llegar a alcanzarse:



La información que se obtenga de dicho/s modelo/s será valiosísima para sintetizar un catalizador con una capacidad de hidrodesnitrogenación e hidrodesulfuración suficiente para cumplir con los requerimientos ambientales normativos en el contenido de azufre y nitrógeno en combustible diesel.



## VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kijahowski DR, Teeuwen H, De Beer VHJ, Gates BC, Schuit GCA, Kwart H. *Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, and related compounds catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Low-Pressure Reactivity studies*. Journal of Catalysis, 1978, 55, 129-137.
- [2] Vrinat M.L. *The kinetics of the hydrodesulfurization process: a review*. Appl. Catal 1983, 6, 137.
- [3] McMurry J. *Organic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 3<sup>rd</sup> Edition. Belmont, California, 1992.
- [4] Topsøe H, Clausen BS, Massoth FE. *Hydrotreating Catalysis*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 1996.
- [5] Nag NK, Sapre AV, Broderick DH, Gates BC. *Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the relative reactivities*. Journal of Catalysis 1979, 57, 509-512.
- [6] Girgis MS, Gates BC. *Reactivities, reaction networks and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing*. Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2021-2058.
- [7] Lee HC, Butt JB. *Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene*. Journal of Catalysis 1977, 49, 320-331.
- [8] Gates BC, Katzer JR, Schuit GCA. *Hydrodesulfurization, In Chemistry of Catalytic Process*. McGraw Hill, New York, 1979, capítulo V, pp 390-345.
- [9] Kwart H, Schuit GCA, Gates BC. *Hydrodesulfurization of thiophenic compounds: the reaction mechanism*. Journal of Catalysis 1980, 61, 128-134.
- [10] Givens EN, Benuto PB. Preprint. American Chemical Society, Division Petrol. Chemistry. 1970, 15:4, A183.
- [11] Desikan P, Amberg CH. *Catalytic Hydrodesulphurization of Thiophene V. The Hydrothiophenes, selective poisoning and acidity of the catalyst surface*. Canad. J. Chem. 1964, 42, 843-850.
- [12] Ihm SK, Moon SJ, Choi HJ. *Hydrodesulfurization of thiophene over CoMo, NiMo, and NiWAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Kinetics and adsorption*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1990, 29, 1147-1152.

- [13] Van Parijs IA, Froment GF. *Kinetics of Hydrodesulfurization on a Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. I. Kinetics of the hydrogenolysis of thiophene*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1986, 25, 431-436.
- [14] Houalla M, Nag NK, Sapre AV, Broderick DH, Gates BC. *Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network*. AIChE Journal 1978, 24:6, 1015-1021.
- [15] Bhide MV. *Quinoline Hydrodenitrogenation Kinetics and Reaction Inhibition*. Ph.D. Dissertation. University of Delaware, Newark, 1979.
- [16] O'Brien W, Chen JW, Nayak RV, Carr GS. *Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene and a coal-derived liquid*. Ind. Eng. Chem. 1986, 25, 221-229.
- [17] Broderick DH, Gates BC. *Hydrogenolysis and hydrogenation of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: the reaction kinetics*. AIChE Journal 1981, 27:4, 663-672.
- [18] Kabe T, Akamatsu K, Ishihara A, Otsuki S, Godo M, Zhang Q, Qian W. *Deep hydrodesulfurization of light gas oil. I. Kinetics and mechanisms of dibenzothiophene hydrodesulfurization*. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 5146-5152.
- [19] Broderick DH, Sapre AV, Gates BC, Kwart H, Schuit GCA. *Hydrogenation of Aromatic Compounds Catalyzed by Sulfide CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of Catalysis 1982, 73, 45-49.
- [20] Sapre AV, Gates BC. *Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: reactivities and reaction networks*. Ind. Eng. Chem. 1981, 20:1, 68-73.
- [21] Aubert C, Durand R, Geneste P, Moreau C. *Factors affecting the hydrogenation of substituted benzenes and phenols over a sulfided NiO- MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Journal of Catalysis 1988, 112, 12-20.
- [22] Hagenbach G, Courty PL, Delmon B. Journal of Catalysis, 1971, 23, 295.
- [23] Weisser O, Landa S. *Sulphide catalysts: Their properties and applications*. Pergamon, Elmsford, NY, 1973, 127.
- [24] De Beer VHJ, Dahlmann GS, Smeets JGM. J.Catal. 1976, 42, 467.
- [25] Cronaver DC, Jewell DM, Shan Y, Kueiser KA. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1978, 17, 291.

- [26] Cronaver DC, Jewell DM, Shah YT, Modi RJ, Seshadri KS. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1979, 18, 368.
- [27] Meille V, Schulz E, Lemaire M, Vrinat M. *Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: kinetics and mechanism.* *Journal of Catalysis* 1997, 170, 29-36.
- [28] Meille V, Schulz E, Lemaire M, Vrinat M. *Effect of experimental parameters on the relative reactivity of dibenzothiophene and 4-methyldibenzothiophene.* *Applied Catalysis A: General* 1995, 131, 143-157.
- [29] Ho TC, Sobel JE. *Kinetics of 4-benzothiophene hydrodesulfurization.* *Journal of Catalysis* 1991, 128, 581-584.
- [30] Leglise J, Van Gestel JNM, Finot L, Duchet JC, Dubois JL. *Kinetics of sulfur model molecules competing with H<sub>2</sub>S as a tool for evaluating the HDS activities of commercial CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.* *Catalysis Today* 1998, 45, 347-352.
- [31] Hatanaka S, Yamada M, Sadakane O. *Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasolin.2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36, 5110-5117.
- [32] Olguin-Orozco E, Vrinat M. *Kinetics of dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> supported catalysts: modelization of the H<sub>2</sub>S partial pressure effect.* *Applied Catalysis A: General* 1998, 170, 195-206.
- [33] Singhal GH, Espino R., Sobel JE, Huff GA. *Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds.* *Journal of Catalysis* 1981, 67, 457-468.
- [34] Kasztelan S, Guillaume D. *Inhibitiong effect of H<sub>2</sub>S on toluene hydrogenation over a MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.* *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 2:33, 203-210
- [35] Kabe T, Ishihara A, Qian W, Godo M. *Elucidation of hydrodesulfurization mechanism using <sup>35</sup>S radioisotope pulse tracer methods.* *Catalysis Today* 1998, 45, 285-291.
- [36] De Jong AM, Borg HJ, Van Ijzendoorn LJ, Soudant VGFM, de Beer VHJ, Van Veen JAR, Niemantsverdriet JW. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 17722.
- [37] Leliveld R.G, Van Dillen AJ, Geus JW, Koningsterger DC. *Journal of Catalysis*, 1997, 171, 115.
- [38] Scheffer B, Arnoldy P, Moulijn JA. *Journal of Catalysis*, 1986, 112, 516.

- [39] Mangus PJ, Poels EK, Moulijn JA. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1818.
- [40] Farag H, Whitehurst DD, Sakanishi K, Mochida I. *Improving kinetic analysis of sequential and parallel reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes by establishing reasonable boundaries for reaction rate constants.* *Catalysis Today* 1999, 50, 49-56.
- [41] Sabbah R, Hebd RC, Seances Acad. Sci. Ser. 1979, 289, 153
- [42] Daage M, Chianelli J. *Journal of Catalysis*, 1994, 149, 414.
- [43] Katzer JR, Sivasubramanian R. *Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation.* *Cat. Rev-Sci, Eng.* 1979, 20, 155-208.
- [44] Satterfield CN, Cocchetto JF. *Reaction network and kinetics of the vapor-phase catalytic hydrodenitrogenation of quinoline.* *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20, 53-62.
- [45] McIlvried HG. *Kinetics of the hydrodenitrification of pyridine.* *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1971, 10, 125-130.
- [46] Cocchetto JF, Satterfield CN. *Thermodynamic equilibria of selected heterocyclic nitrogen compounds with their hydrogenated derivatives.* *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1976, 15:2, 272-277.
- [47] Streitwieser A. Jr, Heathcock CH. *Introduction to organic Chemistry.* Macmillan: New York, 1976.
- [48] Cocchetto JF, Satterfield CN. *Chemical equilibria among quinoline and its reaction products in hydrodenitrogenation.* *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20, 49-53.
- [49] Gloia F, Lee V. *Effect of hydrogen pressure on catalytic hydrodenitrogenation of quinoline.* *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986, 25, 918-925.
- [50] Hartung GK, Jewel CM, Larson OA, Flinn RA. *J. Chem Eng.* 1961, data 6, 477. [citado por Olive, 1985]
- [51] Aboul-Gheit AK. *Rev. Inst. Mex. Petr.* 1979, 11:3, 72
- [52] Rollmann LD. *Catalytic hydrogenation of model nitrogen, sulfur, and oxygen compounds.* *Journal of Catalysis*, 1977, 46, 243-252.
- [53] Stern EW. *Reaction networks in catalytic hydrodenitrogenation.* *Journal of Catalysis*, 1979, 57, 390-396.

- [54] Olivé JL, Biyoko S, Moulinas C, Geneste P. *Hydroprocessing of indole and o-ethyl aniline over sulfided CoMo, NiMo and NiW catalysts*. Applied Catalysis 1985, 19, 165-175.
- [55] Yang SH, Satterfield CN. Ind Eng Chem. Process Des Dev. 1984, 23, 20
- [56] Yang MH, Grange P, Delmon B. App. Cat. A: 1997, 154- L7.
- [57] Massoth FE, Kim SC. *Polymer formation during the HDN of indole*. Catalysis Letters 1999, 57, 129-134.
- [58] Bunch A, Zhang L, Karakas G, Ozkan US. *Reaction network of indole hydrodenitrogenation over NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis A: General 2000, 190, 51-60.
- [59] Zhang L, Karakas G, Ozkan US. Journal of Catalysis, 1998, 178, 457.
- [60] Nagai M, Kabe T. Jpn. Pet. Inst, 1980, 23, 82.
- [61] Lo HS. *Kinetic Modeling of Hydrotreating*. Ph.D. Dissertation University of Delaware, Newark, 1981.
- [62] Gutberlet LCH, Bertolacini RJ. *Inhibition of hydrodesulfurization by nitrogen compounds*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983, 22, 246-250.
- [63] La Vopa V, Satterfield CHN. *Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds*. Journal of Catalysis 1988, 110, 375-387.
- [64] Nagai M, Kabe T. *Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization*. Journal of Catalysis 1983, 81, 440-449.
- [65] Nagai M, Masunaga T, Hana-Oka N. *Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodenitrogenation, hydrodesulfurization and hydrodeoxygenation: effects of sulfur and oxygen compounds on acridine hydrodenitrogenation*. Journal of Catalysis 1986, 101, 284-292.
- [66] Nagai M, Sato T, Aiba A. *Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and relation to gas-phase basicity*. Journal of Catalysis 1986, 97, 52-58.
- [67] Van Looij F, Van der Laan P, Stock WH, Di Camillo DJ, Swain J. *Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel*. Applied Catalysis A: General, 1998, 170, 1-12.

- [68] Laredo GC, De los Reyes JA, Cano JL, Castillo JJ. *Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene*. Applied Catalysis. Accepted June 2000.
- [69] Laredo-Sánchez GC. *Efecto de la Quinolina, el indol y el carbazol en la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno*. Tesis doctoral, UAM-I, IMP, octubre, 1999.
- [70] Farag H, Whitehurst DD, Sakanishi K, Mochida I. *Carbon versus alumina as a support for Co-Mo catalysts reactivity towards HDS of dibenzothiophenes and diesel fuel*. Catalysis Today 1999, 50, 9-17.
- [71] Geneste P, Olive JL, Biyoko S. *Hydroprocessing of phenothiazine, dibenzothiophene, and thianthrene over Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Structural and Electronic Effects*. Journal of Catalysis 1983, 83, 245-247.
- [72] Isoda T, Nagao S, Ma X, Korai Y, Mochida I. *Catalytic activities of NiMo and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene in the presence of naphthalene*. Applied Catalysis A: General 1997, 150, 1-11.
- [73] Kwak C, Kim MY, Choi K, Moon SH. *Effect of phosphorous addition on the behavior of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene*. Applied Catalysis A: General 1999, 185, 19-27.
- [74] Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*, second edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1990.
- [75] Moreau C, Durand R, Zmimita N, Geneste P. *Hydrodenitrogenation of benzo(f)quinoline and benzo(h)quinoline over a sulfided NiO-MoO<sub>3</sub>/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Journal of Catalysis 1988, 112, 411-417.
- [76] Viljava TR, Krause AOI. *Hydrogenolysis reactions in a batch reactor-effect of mass-balance inaccuracies on the kinetic-parameters*. Applied Catalysis A-General, 1996, 135, 317-328.
- [77] Smith JM. *Chemical Engineering Kinetics*, Third edition. McGraw-Hill, Inc., Chemical Engineering Series, 1981.
- [78] Ma X, Sakanishi K, Mochida I. *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in vacuum gas oil*. Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 2487-2494.

- [79] Ma X, Sakanishi K, Mochida I. *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1994, 33, 218-222
- [80] Malakani K, Magnouz P, Perot G. *Hydrodenitrogenation of 7,8-benzoquinoline over nickel molybdenum alumina*. Applied Catalysis 1987, 30, 371-375.
- [81] Meille V, Schulz E, Lemaire M, Vrinat M. *Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study*. Applied Catalysis A: General 1999, 187, 179-186.
- [82] Kabe T, Ishihara A, Zang Q. *Deep desulfurization of light oil part 2: Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*. Appl, Catal. 1993, 97:L1-L9.
- [83] Kabe T, Yamadaya S, Oba M, Miki Y. Int. Chem. Eng. 1972, 10, 556.
- [84] Vrinat M, Breyse M, Geantet C, Ramirez J, Massoth F. Catal. Letters 1994, 26, 25.
- [85] Furimsky E, Massoth FE. *Deactivation of hydroprocessing catalysts*. Catalysis Today, 1999, 52, 381-495.
- [86] Fisher IP, Wilson MF. *Kinetics and thermodynamics of hydrotreating synthetic middle distillates*. Symposium on advances in hydrotreating. American Chemical Society, Denver Meeting, April 5-10, 1987.
- [87] Topsøe H, Clausen BS, Massoth FE. *Hydrotreating Catalysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [74] ...
- [75] ...
- [76] ...
- [77] Smith JM. Engineering Kinetics. Chemical Engineering Series, 1981.
- [78] Ma X, Sakanishi K, Mochida I. *Hydrodesulfurization of sulfur compounds in vacuum gas oil*. Ind. Eng. Chem. ...