

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

---

## MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA CINÉTICA DE CATALIZADORES PARA LA PRODUCCION DE DIESEL DE ULTRA BAJO AZUFRE (UBA)

## MATHEMATICAL MODELLING OF THE KINETICS OF CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF ULTRA LOW SULFUR (ULS) DIESEL

Lucero González Camacho<sup>1</sup>, Elizabeth Ruiz Garduño<sup>1</sup>, Yolanda León Castelazo<sup>1</sup> y César A. González Ramírez<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Pachuca Pachuca, Hidalgo, 42080 México. Email: lucerogreen\_28@hotmail.com; kemacokuz@live.com.mx; yleonc@hotmail.com*

<sup>2</sup>*Área Académica de Química, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184 México. Email: ccr\_gonzalez@yahoo.com*

### Resumen

En este trabajo se establece una metodología de análisis teórico para la evaluación preliminar del funcionamiento de catalizadores de hidrodesulfuración (HDS). Para esto, se estudiaron los mecanismos de reacción de diferentes catalizadores, como el Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como un catalizador compuesto de Ga-Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a dos diferentes proporciones, que participan en el proceso de HDS con el objeto de remover, con la mayor eficiencia el dibenzotiofeno (DBT). Para el estudio se construyeron los modelos matemáticos de la cinética del catalizador y se acoplaron a las ecuaciones de diseño del reactor y a los balances de materia en el reactor de HDS, de tal manera que se desarrolló una serie de experimentos por simulación computacional, con cuyos resultados fue posible generar una misma metodología de evaluación de cada catalizador y hacer comparables los resultados para determinar el tipo de catalizador más conveniente para el proceso.

### Abstract

In this work it is established a methodology of theoretical analysis for the preliminary evaluation of the functioning of hydrodesulphurization (HDS) catalysts. For this, reaction mechanisms of different catalysts, such as Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as well as a mixed catalyst of Ga-Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at two different compositions, were under study; these catalysts take part in the HDS process, in order to remove, with the highest efficiency, the dibenzotiofene (DBT). For this study, mathematical models of the kinetics of the catalyst were built and were coupled to design equations as well as to mass balance of the HDS reactor, in this way a series of several experiments was performed by computational simulation, with these results it was possible to generate a common methodology applicable to the evaluation of each catalyst and results were comparable among them, in order to determine the most suitable type of catalyst of the process.

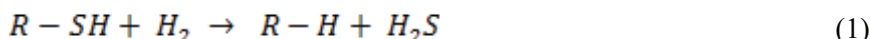
### INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles constituyen alrededor del 70% de las fuentes de energía primaria (Avilés Cabrera *et al.*, 2003), esto conlleva problemas fuertes de contaminación, debido a que dichos combustibles aún contienen compuestos azufrados y nitrogenados que, durante la combustión, generan dióxido de azufre y diversos óxidos de nitrógeno. Estos compuestos son considerados como agentes contaminantes, para mitigar sus efectos contaminantes se pueden implementar actividades correctivas, que consisten en el tratamiento de los efluentes contaminantes por medio de convertidores catalíticos o, actividades preventivas, que involucran la remoción de los compuestos que originan los contaminantes durante el proceso de elaboración de los combustibles en las refinerías (Cortés, 1999).

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

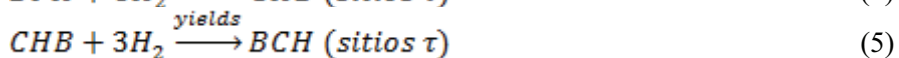
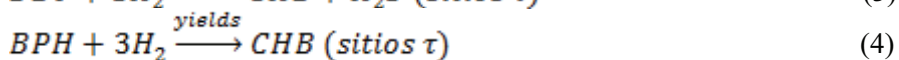
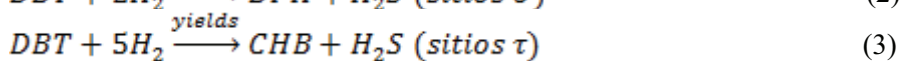
El tratamiento catalítico con hidrógeno, denominado hidrotratamiento, en la industria de la refinación del petróleo, consiste en poner en contacto las fracciones de petróleo con el hidrógeno, en presencia de catalizadores y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50-200 bar y temperaturas entre 300 y 700K), a fin de eliminar contaminantes como azufre, nitrógeno y metales (vanadio y níquel) y convertir las fracciones más pesadas en ligeras, que tienen un mayor valor agregado (Aboites *et al.*, 2004). La concentración de los contaminantes y las especificaciones requeridas en el combustible final, determinan el costo de procesamiento y la complejidad del catalizador. Las fracciones que son difíciles de procesar por hidrotratamiento son aquellas que tienen un alto contenido de aromáticos policíclicos y/o altas concentraciones de azufre y nitrógeno. Las reacciones deseadas en la hidrodesulfuración (HDS) son las de hidrogenólisis, que resultan en el rompimiento del enlace C-S y su conversión a H<sub>2</sub>S e hidrocarburos, de acuerdo con la siguiente reacción:



La producción de diesel de ultra bajo azufre (UBA) es un tema relevante a nivel mundial. México, a través de su empresa: Petróleos Mexicanos (PEMEX), se ha visto en la necesidad de desarrollar tecnología que permita la producción de combustibles limpios. El estudio de los catalizadores es un punto fundamental dentro de esta problemática. Por esta razón, surge la necesidad de realizar un estudio sobre los catalizadores para la producción de diesel UBA. Este trabajo busca evaluar, mediante simulación, el funcionamiento de los catalizadores de HDS, estableciendo que es posible determinar el comportamiento de un catalizador de manera preliminar mediante el uso de modelos matemáticos y numéricos.

## METODOLOGÍA

Se construyó un simulador de la cinética del proceso usando la hoja de cálculo Excel®. Se ha elegido como compuesto azufrado a eliminar del diesel el dibenzotiofeno, en el que las reacciones condensadas para la representación de los mecanismos son:



En donde: **BCH** es Biciclohexil, **BPH** es Bifenil, **CHB** es Ciclohexilbenceno, **DBT** es Dibenzotiofeno, **H<sub>2</sub>S** es Sulfuro de Hidrogeno y **H<sub>2</sub>** Hidrogeno. Haciendo uso del simulador programado en Excel, se evaluaron los catalizadores: Ga-Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las simulaciones que se realizaron se consideró una temperatura de 580K. En la Figura 1 se observa el comportamiento de las diferentes especies de reacción, al utilizar diferentes catalizadores, para el catalizador Ga-Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación de (Ga/Ni-Mo)=0.6, el DBT se consume en su totalidad aproximadamente a las 275 toneladas de catalizador; así la producción de H<sub>2</sub>S se estabiliza a las mismas 275 toneladas de catalizador, en este mismo caso, es interesante observar el comportamiento predicho para el BPH que llega a su máxima concentración alrededor de los primeros 20kg de catalizador, tiene una producción casi inmediata y su consumo es gradual a lo largo de las 350 toneladas del catalizador, este es un efecto deseado ya que el BPH es un producto intermedio del que depende la producción de los otros, así la producción del BCH es acelerada.

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

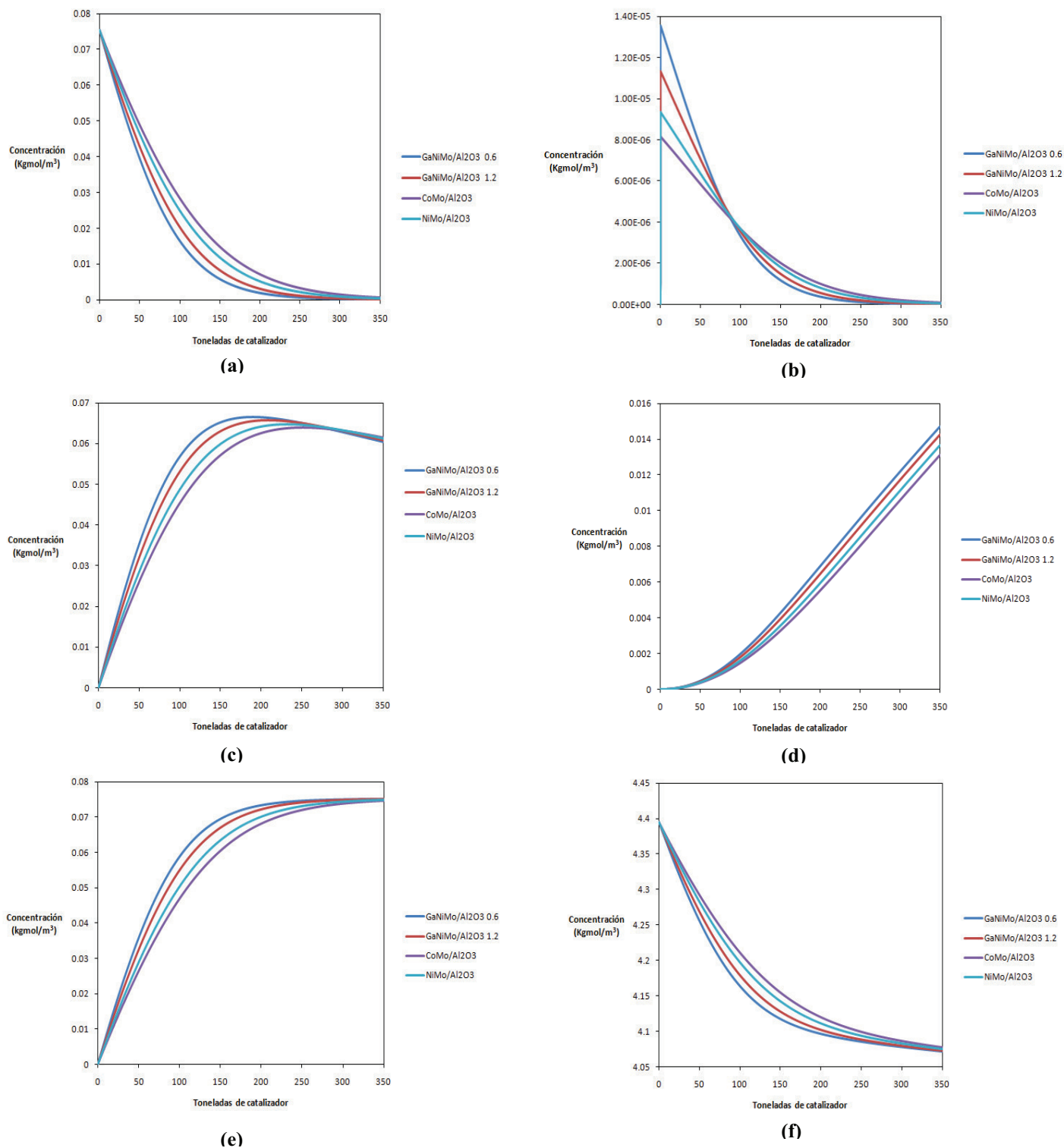


Figura 1. Concentraciones individuales a lo largo del lecho catalítico para diferentes catalizadores: (a) DBT; (b) BPH; (c) CHB; (d) BCH; (e) H<sub>2</sub>S y (f) H<sub>2</sub>

# XXXII Encuentro Nacional y 1<sup>er</sup> Congreso Internacional AMIDIQ

3 al 6 de Mayo de 2011, Riviera Maya, Quintana Roo

---

Evaluando el segundo catalizador de Galio que fue formulado con una relación de  $(\text{Ga/Ni-Mo})=1.2$ , se observa que el DBT se agotará a las 300 toneladas de catalizador, a las que el  $\text{H}_2\text{S}$  alcanzará el equilibrio y, de igual manera que en la proporción  $\text{Ga/Ni-Mo}=0.6$ , el comportamiento del BPH sigue la misma tendencia, se producirá de manera acelerada en los primeros 40kg de catalizador y después se consume de manera uniforme a lo largo del lecho del catalizador; las producciones de CHB y BCH son significativas, en el caso del  $\text{H}_2$ , aunque su concentración disminuye de manera importante, conserva altas concentraciones en relación con los demás componentes debido a que es alimentado en un exceso considerable al reactor.

El catalizador  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  es el que necesita de una mayor cantidad de catalizador para consumir el DBT, siendo por la tendencia de la gráfica un poco mayor a las 350 toneladas; comparado con los demás catalizadores tendrá la concentración mayor de BCH e  $\text{H}_2$  y la menor de  $\text{H}_2\text{S}$ .

El catalizador  $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$  es el catalizador más comúnmente usado de manera comercial para estos procesos, éste consume el DBT en 350 toneladas de catalizador, mismas a las que el  $\text{H}_2\text{S}$  alcanza su concentración máxima; el BPH no es producido de manera tan rápida como en los catalizadores de  $\text{Ga-Ni-Mo//Al}_2\text{O}_3$ .

## CONCLUSIONES

Con el presente estudio sobre los 4 diferentes catalizadores analizados para la producción de diesel hidrodesulfurado, se observa que el catalizador que requiere usarse en menor cantidad para agotar el DBT es el compuesto de  $\text{Ga-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$  en una relación de  $(\text{Ga/Ni-Mo})=0.6$ ; requiriendo de 275 toneladas de catalizador, lo que se traduce en un ahorro de 75 toneladas relacionándolo con el comercialmente usado ( $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ ), así se concluye que la adición del Galio al catalizador comercial es favorable para el proceso de hidrodesulfuración.

## REFERENCIAS

1. Aboites Aguilar, J., Domínguez, J. M. y Beltrán Oviedo, T. 2004. Investigación y desarrollo en catálisis. La experiencia del Instituto Mexicano del Petróleo, *Siglo XXI Editores en coedición con el IMP*. México.
2. Avilés Cabrera, M.L., Cabello Robles, J.J. y Vargas Rodríguez, E., 2003. Hidrodesulfuración profunda del diesel, *UAM*.
3. Cortés Romero, C.M., 1999. Cinética de hidrodesulfuración de los dimetildibenzotiofenos presentes en diesel. *Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*, División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

## [Índice](#)