



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA
Y TECNOLOGÍA AVANZADA - UNIDAD LEGARIA**

POSGRADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

**MODELAMIENTO DE LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS DE
NITRÓGENO CONTENIDOS EN LA CORRIENTE DE CARGA AL PROCESO DE
HIDRODESULFURACIÓN CATALÍTICA DE DIESEL DE ULTRA-BAJO AZUFRE**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

PEDRO MARTIN VEGA MERINO

DIRECTOR DE TESIS:

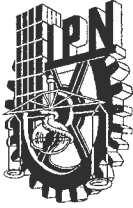
DR. FERNANDO TREJO ZÁRRAGA

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DRA. GEORGINA CECILIA LAREDO SÁNCHEZ

MÉXICO D.F.

DICIEMBRE DE 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D.F., siendo las 11:00 horas del día 3 del mes de Diciembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA - Legaria para examinar la tesis titulada:

Modelamiento de la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno contenidos en la corriente de carga al proceso de Hidrodesulfuración Catalítica de Diesel de Ultra-Bajo Azufre

Presentada por el alumno:

Vega
Apellido paterno

Merino
Apellido materno

Pedro Martín
Nombre(s)

Con registro:

A	1	1	0	4	3	0
---	---	---	---	---	---	---


aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

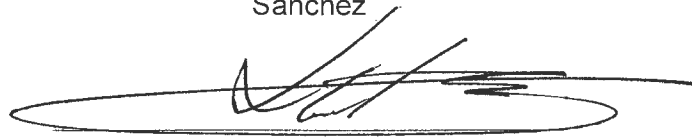
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

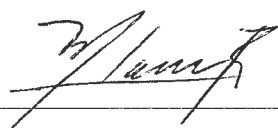
LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dra. Georgina Cecilia Laredo
Sánchez


Dr. Fernando Trejo Zárraga


Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora


Dra. Mónica Rosalía Jaime Fonseca


Dra. María de los Angeles Mantilla
Ramírez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. José Antonio Calderón Arenas



CICATA - I.P.N. U. LEGARIA
Centro de Investigación en Ciencia
Aplicada y Tecnología Avanzada
del Instituto Politécnico Nacional



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 3 del mes de Diciembre del año 2014, el (la) que suscribe Pedro Martín Vega Merino alumno(a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada, con número de registro A110430, adscrito(a) al C.I.C.A.T.A.-IPN Unidad Legaria, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Fernando Trejo Zárraga y Dra. Georgina Cecilia Laredo Sánchez y cede los derechos del trabajo titulado Modelamiento de la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno contenidos en la corriente de carga al proceso de Hidrodesulfuración Catalítica de Diesel de Ultra-Bajo Azufre, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones: pvega@imp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

PEDRO MARTÍN VEGA MERINO
Nombre y firma del alumno(a)

Agradecimientos

Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) el haberme otorgado una Beca de Estudios de Doctorado a Tiempo completo en el País y por las facilidades brindadas para el desarrollo experimental de esta investigación.

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) Unidad Legaria mi formación académica, y a la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores por el apoyo recibido.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo recibido del Programa de Becas CONACYT Nacionales y al Fondo Sectorial CONACYT-SENER-HIDROCARBUROS el apoyo proporcionado para realizar este trabajo.

Agradezco a PEMEX-Refinación el apoyo brindado para desarrollar este trabajo y en particular, a los ingenieros y especialistas de los sectores Hidros de las seis refinerías.

Agradezco a la Dra. Georgina Cecilia Laredo Sánchez del IMP y al Dr. Fernando Trejo Zárraga del CICATA Unidad Legaria su dirección, asesoría e innumerables muestras de apoyo y comprensión brindadas para la realización de esta investigación.

Agradezco a los investigadores y directivos del IMP: Dra. Patricia Pérez Romo, Dr. Juan Navarrete Bolaños, y M. en C. Edith Meneses Ruiz por su apoyo en la realización e interpretación de pruebas analíticas. Al M. en C. J. Jesús Castillo Munguía por su apoyo en la realización e interpretación de pruebas analíticas y experimentales. Al Ing. José Luis Cano Domínguez, Dr. Rodolfo J. Mora Vallejo, Dr. J. Ascención Montoya De la Fuente, M. en C. Florentino R. Murrieta Guevara, M. en C. Julia S. Siu Chirinos, Ing. Marco Antonio Osorio Bonilla, Ing. Ana Lilia Pérez García, Ing. Rodolfo Del Rosal Díaz, y M. I. César Edmundo Figueroa Gutiérrez, por su valioso apoyo.

Agradezco su apoyo permanente a tod@s mis compañer@s del IMP, especialmente a: Ing. Oscar H. Bermúdez Mendizábal[†], Ing. Alfonso García López, Ing. Ricardo Agueda Rangel, Ing. Víctor Hugo Martínez Moreno, Ing. Rocío Santiago Barrera, Dr. Sergio Ramírez Amador, Ing. Candido Aguilar Barrera, Ing. Carlos Cureño Rodríguez, Ing. A. Alberto Neri Gómez, Ing. Lizbeth Vital Gutiérrez, Quím. Erica M. L. Díaz Aranda, Dr. Francisco Javier Hernández Beltrán, Dr. José Antonio Muñoz Arroyo, Dr. Felipe de Jesús Ortega García, Quím. Catalina Díaz Castañeda, Ing. Blanca Estela Martínez Gutiérrez, Ing. Martha Patricia Martínez Gutiérrez y M. en C. Ignacio Paz Paredes.

Agradezco a mi madre Celia y a mi hermano Francisco Javier su amor incondicional. A Rebeca, Cecilia, Gloria, Paula, Brandon, Alejandro, Pedro Francisco, Georgina y a toda mi familia y seres queridos su cariño y apoyo.

Agradezco a mi esposa Laura Beatriz y a mis hijos Ana Laura y Pedro Eduardo su amor infinito: Nunca jamás dejen de soñar y luchar. Sean felices.

El agradecimiento es la memoria del corazón...

Lao-Tsé, filósofo chino.

Índice

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tablas.....	ii
Resumen.....	iii
Abstract.....	iv
Introducción.....	1
1. Antecedentes.....	7
1.1 Conceptos de adsorción.....	8
1.2 Variables de la adsorción.....	10
1.3 Destilados intermedios del petróleo.....	11
1.3.1 Interacciones entre átomos y moléculas.....	11
1.3.2 Compuestos heterocíclicos aromáticos.....	13
1.3.3 Compuestos orgánicos de nitrógeno.....	17
1.3.4 Grupos funcionales.....	18
1.4 Adsorbentes.....	19
1.4.1 Propiedades.....	19
1.4.2 Adsorbentes de nitrógeno.....	25
1.4.3 Selección del adsorbente.....	30
1.4.4 Catalizadores utilizados en procesos de refinación.....	31
1.5 Diseño experimental.....	33
1.6 Sistema de lotes.....	34
1.6.1 Equilibrio de adsorción.....	34
1.6.2 Cinética de adsorción.....	38
1.7 Sistema de lecho fijo.....	39
1.8 Modelamiento de sistemas de adsorción.....	42
1.8.1 Sistema de lotes.....	42
1.8.2 Sistema de lecho fijo.....	43
2. Objetivo.....	47
3. Justificación.....	49
4. Hipótesis.....	51

5.	Metodología experimental.....	53
5.1	Caracterización de adsorbentes comerciales.....	54
5.1.1	Materiales.....	54
5.1.2	Métodos de caracterización.....	54
5.2	Adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de una carga modelo con materiales y catalizadores comerciales utilizados en procesos de refinación del petróleo.....	55
5.2.1	Materiales.....	55
5.2.2	Método experimental.....	55
5.3	Determinación de condiciones experimentales.....	56
5.3.1	Materiales.....	56
5.3.2	Método experimental.....	57
5.4	Adsorción de nitrógeno de dos cargas modelo y una carga real con un adsorbente comercial en un sistema de lotes.....	57
5.4.1	Materiales.....	57
5.4.2	Método experimental.....	58
5.5	Adsorción de nitrógeno de cargas modelo y carga real con adsorbentes comerciales en sistemas de lotes y lecho fijo.....	59
5.5.1	Materiales.....	59
5.5.2	Método experimental.....	59
5.6	Modelos matemáticos.....	61
5.6.1	Balance global de masa.....	61
5.6.2	Modelo de Langmuir.....	62
5.6.3	Modelo de Freundlich.....	63
5.6.4	Modelos cinéticos.....	64
5.6.5	Modelo de Clark.....	65
5.6.6	Modelo de Thomas.....	66

6.	Resultados y Discusión.....	67
6.1	Caracterización de adsorbentes comerciales.....	68
6.1.1	Propiedades texturales.....	68
6.1.2	Interacciones piridina-CDX y piridina-SG.....	70
6.1.3	Interacciones indol-CDX e indol-SG.....	74
6.1.4	Grupos funcionales de oxígeno del VG-077.....	75
6.2	Adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de una carga modelo con materiales y catalizadores comerciales utilizados en procesos de refinación del petróleo.....	79
6.2.1	Quinolina.....	79
6.2.2	Indol.....	85
6.2.3	Carbazol.....	90
6.3	Determinación de condiciones experimentales.....	96
6.4	Adsorción de nitrógeno de dos cargas modelo y una carga real con un adsorbente comercial en un sistema de lotes.....	98
6.4.1	Isotermas de adsorción de cargas modelo.....	98
6.4.2	Cinética de adsorción de cargas modelo.....	102
6.4.3	Isoterma y cinética de adsorción del GLP.....	106
6.5	Adsorción de nitrógeno de cargas modelo y carga real con adsorbentes comerciales en sistemas de lotes y lecho fijo.....	111
6.5.1	Isotermas de adsorción de cargas modelo.....	111
6.5.2	Cinética de adsorción de cargas modelo.....	117
6.5.3	Isoterma y cinética de adsorción del GLP.....	119
6.5.4	Sistema de lecho fijo.....	123
6.5.5	Aplicación industrial.....	125
7.	Conclusiones y Recomendaciones.....	126
8.	Referencias.....	132

Índice de Figuras

Fig	Descripción	Hoja
1	Tipos de isothermas de adsorción	35
2	Curva y punto de ruptura, y zona de transferencia de masa	40
3	Sistema de lotes utilizado en pruebas experimentales	56
4	Sistema de lecho fijo utilizado en pruebas experimentales	60
5	Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los adsorbentes comerciales	69
6	Distribución del diámetro de poro de los adsorbentes comerciales	69
7	Espectros FTIR de piridina en el CDX: a) adsorción a temperatura ambiente; desorción: b) 373K, c) 473K, d) 573K, y e) 673K	71
8	Espectros FTIR de piridina en la SG: a) adsorción a temperatura ambiente; desorción: b) 373K, c) 473K, d) 573K, y e) 673K	72
9	Espectros FTIR de la superficie de la SG: a) 373K, b) 473K, c) 573K, y d) 673K	73
10	Espectros FTIR de la superficie del CDX: a) 373K, b) 473K, c) 573K, y d) 673K	73
11(a)	Espectros FTIR en la región de 4000 a 2500cm ⁻¹ del CDX: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K, d) 423K, e) 473K, f) 533K, y g) 573K	76
11(b)	Espectros FTIR en la región de 1700 a 1400cm ⁻¹ del CDX: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K, d) 423K, e) 473K, f) 533K, y g) 573K	76
12(a)	Espectros FTIR en la región de 4000 a 2600cm ⁻¹ de la SG: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K, d) 393K, e) 403K, y f) 473K.	77
12(b)	Espectros FTIR en la región de 1700 a 1400cm ⁻¹ de la SG: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K, d) 393K, e) 403K, y f) 473K	77
13	Espectros FTIR del VG-077: a) muestra activada; desorción de piridina: b) 323K, c) 373K, y d) 473K	78
14	Adsorción de quinolina con catalizadores de HDS sin presulfurizar	79
15	Adsorción de quinolina con catalizadores de HDS presulfurizados	82
16	Adsorción de quinolina con catalizadores de FCC, reformación de naftas y HOil	84

17	Adsorción de quinolina con materiales diversos	85
18	Adsorción de indol con catalizadores de HDS sin presulfurizar	86
19	Adsorción de indol con catalizadores de HDS presulfurizados	87
20	Adsorción de indol con catalizadores de FCC, reformación de naftas y HOil	89
21	Adsorción de indol con materiales diversos	89
22	Adsorción de carbazol con catalizadores de HDS sin presulfurizar	90
23	Adsorción de carbazol con catalizadores de HDS presulfurizados	91
24	Adsorción de carbazol con catalizadores de FCC, reformación de naftas y HOil	93
25	Adsorción de carbazol con materiales diversos	93
26	Adsorción de compuestos de nitrógeno en catalizadores y materiales utilizados en procesos de refinación del petróleo	95
<hr/>		
27	Isotermas de adsorción de quinolina de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	99
28	Isotermas de adsorción de indol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	100
29	Isotermas de adsorción de carbazol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	102
30	Velocidades de adsorción de quinolina de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	103
31	Velocidades de adsorción de indol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	104
32	Velocidades de adsorción de carbazol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	105
33	Isotermas de adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP y de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	106
34	Velocidades de adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP y de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX	109
<hr/>		
35	Isotermas de adsorción de quinolina en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)	111
36	Isotermas de adsorción de indol en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)	112
37	Isotermas de adsorción de carbazol en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)	112

38	Velocidades de adsorción de quinolina en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)	117
39	Velocidades de adsorción de indol en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)	118
40	Velocidades de adsorción de carbazol en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)	118
41	Isotermas de adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)	120
42	Velocidades de adsorción compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)	122
43	Curvas de ruptura de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX. SG y VG-077. Clark (líneas continuas), Thomas (líneas discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)	123

Índice de Tablas

Tabla	Descripción	Hoja
1	Propiedades de la quinolina, indol y carbazol	17
2	Composiciones del gasóleo ligero primario (GLP) y aceite cíclico ligero (ACL)	18
3	Frecuencias características de absorción infrarroja	23
4	Composiciones de las cargas modelo MF-4 y MF-5, y del GLP	58
5	Condiciones experimentales de pruebas termodinámicas y cinéticas	58
6	Área superficial y volumen de poro de los adsorbentes comerciales	68
7	Catalizadores y materiales utilizados en procesos de refinación del petróleo	80
8	Condiciones y resultados del diseño experimental L_93^4 de Taguchi	96
9	Concentración promedio de nitrógeno (ppmp), efecto y jerarquía de factores	96
10	Niveles de los factores correspondientes al <i>Campeón de papel</i>	97
11	Adsorción de compuestos de nitrógeno en CDX a 15min de tiempo de contacto	105
12	Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de quinolina (Q), indol (I), y carbazol (C), en los adsorbentes CDX, SG y VG-077 con cargas modelo	116
13	Constantes de velocidad de modelos cinéticos para la adsorción de quinolina (Q), indol (I), y carbazol (C), en los adsorbentes CDX, SG y VG-07 con cargas modelo	116
14	Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077	121
15	Constante de velocidad del modelo de pseudo segundo-orden para la adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077	122
16	Parámetros de los modelos de Clark y Thomas para la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077	124

Resumen

El objetivo de esta investigación fue modelar la adsorción de compuestos de nitrógeno para establecer la factibilidad de incluir este proceso en las unidades de hidrodesulfuración de diesel de ultra-bajo azufre. Los experimentos se llevaron a cabo en 5 pasos: (1) la adsorción de piridina e indol en los materiales comerciales: selexsorb® (CDX), silica gel (SG), y carbón activado (VG-077), se estudió por espectroscopia FTIR; (2) adsorción de quinolina, indol, y carbazol de una carga modelo con 1%p de benzotiofeno (mezcla 1:1g/g de n-hexadecano:tolueno), en 36 catalizadores y materiales comerciales, en un sistema de lotes a 0.034g/g, y 30 min; (3) adsorción de compuestos de nitrógeno de un gasóleo ligero primario (GLP), GLP/Querosina (85/15%v) y GLP/Aceite cíclico ligero (85/15%v) en CDX, en un sistema de lotes a 288-318K, 0.01-0.05g/g, y 5-25min, en base a un diseño experimental L_93^4 ; (4) adsorción de quinolina, indol y carbazol de dos cargas modelo y compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, en un sistema de lotes a 303K, 0.01-0.09g/g, y 1-60min; y (5) adsorción de quinolina, indol y carbazol de tres cargas modelo y compuestos de nitrógeno de GLP en CDX, SG, y VG-077, en un sistema de lotes a 303K, 0.02-0.12g/g, y 1-60min; y de compuestos de nitrógeno de GLP en CDX, SG, y VG-077 en una columna de lecho fijo (CLF) a 303K y $LHSV=5h^{-1}$. La temperatura y presión fueron de 303K y 0.078MPa, respectivamente. Los resultados mostraron que: (1) la piridina se adsorbe en los sitios ácidos fuertes de Lewis y Brønsted del CDX; la piridina en la SG y el VG-077, y el indol en los tres adsorbentes se adsorben con un enlace tipo puente de hidrógeno; (2) la capacidad de adsorción obtenida ($q \leq 0.26 \text{ mmol/g}$) fue menor a la requerida ($q \geq 2.0 \text{ mmol/g}$); (3) en el diseño experimental L_93^4 , el orden de importancia fue: tipo de carga > relación adsorbente/carga > tiempo de contacto > temperatura; los valores recomendados fueron: GLP+Querosina, 0.05g/g, 25 min, y 303K; (4) el orden decreciente de las capacidades y velocidades de adsorción fue: quinolina > carbazol > indol; la adsorción disminuyó hasta 32% con el GLP respecto a las cargas modelo; (5) los modelos de Langmuir y Freundlich mostraron valores de $R^2 \geq 0.9853$; la adsorción siguió una cinética de pseudo-segundo orden ($R^2 \geq 0.9995$); el modelo de Clark reprodujo mejor los resultados que el modelo de Thomas con $R^2 \geq 0.9972$. El adsorbente VG-077 mostró la mayor adsorción de compuestos de nitrógeno en la CLF ($q=0.38 \text{ mmol/g}$); sin embargo, se requiere una capacidad de adsorción mayor que 2.0mmol/g para la aplicación comercial de este proceso.

Abstract

The aim of this research was to model the adsorption of nitrogen (N-) compounds to establish the feasibility of including this process in the ultra-low sulfur diesel hydrodesulfurization units. The experiments were carried out in 5 steps: **(1)** the adsorption of pyridine and indole on commercial materials: selexsorb® (CDX), silica gel (SG), and activated carbon (VG-077), was studied by FTIR spectroscopy; **(2)** adsorption of quinoline, indole, and carbazole from a model fuel with 1wt% of benzothiophene (1:1g/g n-hexadecane:toluene mixture), on 36 commercial catalysts and materials, in a batch setup at 0.034g/g, and 30min; **(3)** adsorption of N-compounds from straight run gas oil (SRGO), SRGO/Kerosene (85/15v%), and SRGO/Light cycle oil (85/15v%) on CDX, in a batch setup at 288-318K, 0.01-0.05g/g, and 5-25min, based on the L_93^4 experimental design applied; **(4)** adsorption of quinoline, indole, and carbazole from two model fuels and N-compounds from SRGO on CDX, in a batch setup at 303K, 0.01-0.09g/g, and 1-60min; and **(5)** adsorption of quinoline, indole, and carbazole from three model fuels and N-compounds from SRGO on CDX, SG, and VG-077, in a batch setup at 303K, 0.02-0.12g/g, and 1-60min; and, N-compounds from SRGO on CDX, SG, and VG-077 in a fixed-bed column (FBC) at $LHSV=5h^{-1}$. Temperature and pressure were 303K and 0.078MPa, respectively. The results of the experiments showed that: **(1)** pyridine was adsorbed on the Lewis and Brønsted strong acid sites of CDX; pyridine on SG and VG-077, and indole on the three adsorbents were adsorbed through a hydrogen bonding interaction; **(2)** the N-adsorption capacity achieved by the solids ($q \leq 0.26 \text{mmol/g}$) was quite lower than that required ($q \geq 2.0 \text{mmol/g}$); **(3)** in the L_93^4 experimental design, the order of importance was: feed type > adsorbent/feed ratio > contact time > temperature; therefore, the recommended values were: SRGO+Kerosene, 0.05g/g, 25min, and 303K; **(4)** the decreasing order of N-adsorption capacities and N-adsorption rates was: quinoline > carbazole > indole; N-adsorption decreased up to 32% with SRGO related to model fuels; and **(5)** the Langmuir and Freundlich models showed values of $R^2 \geq 0.9853$; N-adsorption followed a pseudo second-order kinetics ($R^2 \geq 0.9995$); the Clark model agreed better with results than the Thomas model with $R^2 \geq 0.9972$. The material VG-077 achieved the highest N-adsorption in the FBC runs ($q=0.38 \text{mmol/g}$); however, an N-adsorption capacity higher than 2.0mmol/g is still required for a commercial application of this process.



Introducción

La mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son sencillas y, por regla general, pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos...

Albert Einstein, científico estadounidense de origen alemán.

Introducción

La producción de Diesel de Ultra-Bajo Azufre (diesel UBA) es prioritaria en la actualidad por razones ambientales, de normatividad y demanda (Song, 2003; Topsoe y col., 2004). Para atender este requerimiento se utiliza el proceso de Hidrodesulfuración catalítica (HDS) y sus múltiples variantes (e.g. Tecnologías Syn desarrolladas por Shell Global Solutions, ABB Lummus Global y Criterion Catalyst Company o el proceso UD HDS desarrollado por las compañías Topsoe, UOP e IFP), según lo reportado por Stanislaus y col. (2010). No obstante lo anterior, cabe agregar que existen también otras familias de procesos que permiten la remoción de compuestos de azufre, tales como:

- Oxidación (Cullen y Avidan, 2001; García-Gutiérrez y col., 2008; Goslin y col., 2004; Levy, 2003; Liotta y Han, 2003; Palomeque y col., 2002; Qian, 2008).
- Adsorción (Almarri y col., 2009; Hernández-Maldonado y Yang, 2004; Kim y col., 2006; Macaud y col., 2004; Min, 2002; Park y col., 2008; Sano y col., 2004; Sano y col., 2005; Selvavathi y col., 2008; Slater y col., 2002; Zhang y col., 2008).
- Extracción [Eber y col., 2004; Liu y col., 2008; Zhang y col., 2004).
- Biodesulfuración (Mohebbali y Ball, 2008; Soleimani y col., 2007; Yu y col., 2006).

En este trabajo se considera el proceso HDS para producir diesel UBA, considerando el programa general de desarrollo de la industria nacional de refinación. En este programa se contempla el diseño y construcción de plantas HDS nuevas o una combinación de las siguientes opciones para las plantas HDS existentes (Stanislaus y col., 2010):

- Utilizar catalizadores más activos, selectivos, estables y regenerables.
- Aumentar la temperatura de reacción y la presión parcial de hidrógeno (aumentando la presión, pureza de hidrógeno, y/o relación hidrógeno/hidrocarburo).
- Disminuir el espacio velocidad (disminuyendo el flujo y/o instalando otro reactor).
- Mejorar la distribución de la carga dentro del reactor (usando platos de distribución).
- Remover el ácido sulfhídrico del gas de recirculación.

- Procesar cargas con una menor temperatura final de ebullición y/o disminuir la incorporación de fracciones pesadas como el aceite cíclico ligero.
- Adicionar una etapa de post-tratamiento.
- Efectuar un pretratamiento de la carga para eliminar compuestos inhibidores de reacción

En este trabajo se considera el pretratamiento de carga, ya que es aplicable a plantas HDS nuevas y existentes. Específicamente, el pretratamiento a estudiar consiste en remover los compuestos de nitrógeno contenidos en la carga al proceso HDS de diesel debido a que:

- Presentan baja reactividad química y gran fuerza de adsorción (Girgis y Gates, 1991).
- Los compuestos de nitrógeno básico son fuertes inhibidores de las reacciones de HDS, ya que compiten por los sitios ácidos de los catalizadores (Stanislaus y col., 2010).
- Los compuestos de nitrógeno no-básico pueden convertirse en compuestos de nitrógeno básico por medio de una hidrogenación parcial (Girgis y Gates, 1991).
- Los compuestos de nitrógeno no-básico forman depósitos poliméricos en la superficie catalítica, obstruyendo la difusión de reactivos y productos, incrementando la caída de presión en el reactor, y desactivando al catalizador con carbón (Dong y col., 1997).
- Consumen más hidrógeno que las reacciones de HDS y promueven la formación de sales de cloruro de amonio, las cuales causan taponamientos en líneas y equipos de proceso.

Para remover los compuestos orgánicos de nitrógeno contenidos en la carga a las unidades HDS de diesel se dispone de varios tipos de proceso, a saber:

- Extracción con solventes (Merdrignac y col., 1998; Qi y col., 1999).
- Intercambio iónico (Cronauer y col., 1986; Michael y col., 1986).
- Extracción con líquidos iónicos (Huh y col., 2009; Li-Li Xie y col., 2008).
- Extracción por formación de complejos químicos (Narangerel y Sugimoto, 2008).
- Membranas (Matsumoto y col., 2006).
- Adsorción (Laredo y col., 2013; Lee y col., 2003; Liu y col., 2008; Zhang y col., 2009).

En esta investigación se estudia el proceso de adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno en fase líquida como una etapa de pretratamiento al proceso HDS de diesel UBA. Este trabajo se dividió en cinco secciones:

- **Caracterización de adsorbentes comerciales**

Se realizaron análisis de área superficial, volumen de poro y distribución del tamaño de poro; los resultados obtenidos fueron asociados al desempeño de los tres adsorbentes comerciales considerados. Además, se estudiaron las interacciones de la piridina e indol con los adsorbentes Selexsorb CDX (CDX), y silica gel (SG), y se identificaron grupos funcionales en el carbón activado VG-077 (VG-077), mediante análisis de espectroscopia FTIR (Fourier transform infrared, por sus siglas en inglés), a fin de formular posibles mecanismos de adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno y facilitar el análisis de resultados. Los resultados obtenidos se asocian a cuando menos dos mecanismos de adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno en los materiales estudiados.

- **Adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de una carga modelo con materiales y catalizadores comerciales utilizados en procesos de refinación del petróleo**

Estas pruebas se realizaron para estimar la capacidad de adsorción de compuestos de nitrógeno de los materiales citados dada la escasa información disponible en literatura abierta, con la idea de encontrar un material comercial que coadyuvara a la pronta aplicación industrial de esta etapa de pretratamiento. Se realizaron pruebas de adsorción de quinolina, indol y carbazol contenidos en una carga modelo, en un sistema de lotes, a presión y temperatura dadas. Los resultados obtenidos por cromatografía de gases mostraron la capacidad de adsorción y afinidad de los sólidos por los compuestos de nitrógeno en función de sus características físicas y químicas; la ausencia de patrones de comportamiento de los catalizadores considerando el tipo y concentración de sus metales activos; y se identificó al material con la mayor capacidad de adsorción.

- **Determinación de condiciones experimentales**

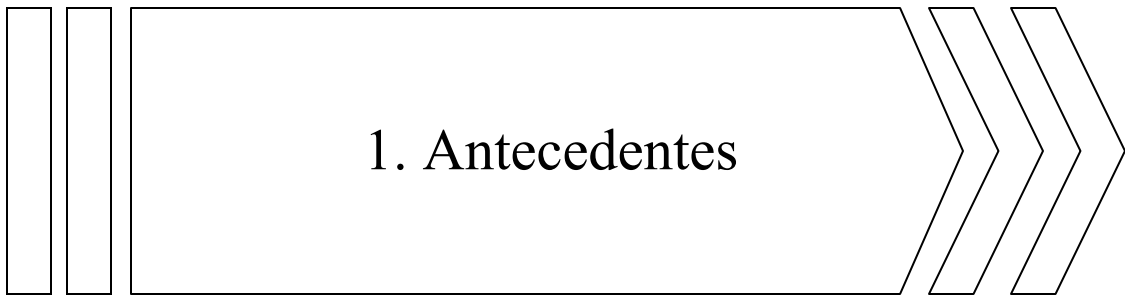
Una vez identificado el material de uso frecuente en refinerías de petróleo con la mayor capacidad de adsorción, se llevaron a cabo pruebas experimentales para estudiar las principales variables del proceso. Se consideraron como referencia las condiciones de operación reportadas en literatura abierta (Laredo y col., 2013), y las condiciones de operación de las plantas HDS de diesel del país. Se efectuaron pruebas de adsorción de compuestos de nitrógeno en un sistema de lotes, con el adsorbente comercial CDX, tres cargas reales, y un diseño experimental de Taguchi tipo ortogonal L_93^4 . El análisis de los resultados obtenidos por quimioluminiscencia mostraron la tendencia, jerarquía, efecto y nivel requerido de la relación adsorbente/carga, carga, tiempo de contacto y temperatura.

- **Adsorción de nitrógeno de dos cargas modelo y una carga real con un adsorbente comercial en un sistema de lotes**

Habiendo determinado las condiciones de operación más convenientes para la adsorción de compuestos de nitrógeno, se realizaron pruebas experimentales para estimar las diferencias en los resultados obtenidos con cargas modelo y carga real. Estas pruebas se realizaron en un sistema de lotes con el adsorbente comercial CDX, dos cargas modelo y una carga real, a condiciones establecidas según los hallazgos de la sección anterior. Cabe agregar que la adsorción de nitrógeno se llevó a cabo en un sistema de lotes de una sola etapa, porque es la forma tradicional de efectuar el pretratamiento de cargas a nivel industrial. Los resultados obtenidos permitieron identificar al compuesto de nitrógeno que se adsorbió en mayor cantidad y se transfirió a mayor velocidad, corroborar el desplazamiento molecular entre los compuestos de nitrógeno, ver el efecto del benzotiofeno en la adsorción de los compuestos de nitrógeno, y el tiempo de contacto requerido para alcanzar un estado estable. Adicionalmente, se obtuvo una expresión polinomial para representar la isoterma de adsorción de compuestos de nitrógeno de la carga real.

- **Adsorción de nitrógeno de cargas modelo y carga real con adsorbentes comerciales en sistemas de lotes y lecho fijo**

Una vez evaluada la relación entre los resultados obtenidos con cargas modelo y carga real, se estudió la adsorción de compuestos de nitrógeno en un sistema de lotes y en una columna de lecho fijo. En estos experimentos se probaron los adsorbentes comerciales: CDX, SG y VG-077, con tres cargas modelo y una carga real, a condiciones típicas de las unidades HDS comerciales. Además, se estudió la adsorción de compuestos de nitrógeno utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, pseudo primer-orden, pseudo segundo-orden, Clark y Thomas. Los resultados obtenidos con los tres materiales considerados mostraron las diferencias en las cantidades adsorbidas y velocidades de adsorción de los compuestos de nitrógeno, así como, los modelos matemáticos que mejor reprodujeron la adsorción. En el procesamiento de la carga real en la columna de lecho fijo, se ubicaron los puntos de saturación y ruptura, se calculó la capacidad de adsorción de cada material y la confiabilidad de los modelos considerados para predecir las curvas de ruptura. Finalmente, se estimó la capacidad requerida de adsorción de compuestos de nitrógeno para la aplicación industrial de este proceso en unidades HDS de diesel UBA.



1. Antecedentes

No hay nada nuevo bajo el sol, pero cuantas cosas viejas hay que conocer...

Ambrose Gwinett Bierce, periodista y escritor estadounidense.

1. Antecedentes

En este capítulo se citan conceptos fundamentales de la adsorción, propiedades de la carga y de los compuestos de nitrógeno, aspectos generales de materiales adsorbentes y de los sistemas de adsorción de lotes y de lecho fijo, y se plantean las características generales de los modelos matemáticos utilizados para simular estos sistemas.

1.1 Conceptos de adsorción

La *adsorción* en fase líquida con sólidos porosos es un proceso de separación utilizado para purificar soluciones de diversa naturaleza, donde el compuesto de interés o *adsorbato* se difunde desde una *fase líquida* (mezcla homogénea del adsorbato con un solvente o con un solvente y otros adsorbatos), hasta una *fase sólida* (*sólido, adsorbente o material*).

En general, los sólidos tienen la propiedad de adsorber moléculas, átomos o iones que están a su alrededor debido a que los átomos localizados en su superficie tienen valencias libres que se generaron durante la ruptura del cristal o síntesis del sólido amorfo (esta energía libre superficial es mayor que la tensión superficial de los líquidos debido a la mayor energía de cohesión del sólido). Si se considera que la adsorción es el resultado de fuerzas de enlace originadas por interacciones electromagnéticas entre átomos, iones, o moléculas de un adsorbato y la superficie del sólido, entonces se puede considerar la existencia de cuatro tipos de adsorción (Fuentes y Díaz, 1988; Slejko, 1985):

- **Adsorción química o quimisorción.**- ocurre cuando una molécula de adsorbato se acerca tanto a las valencias libres y afines del sólido que se produce un rearrreglo electrónico y desprendimiento de una cantidad considerable de calor. Es decir, la quimisorción es una reacción química del adsorbato con el adsorbente, ya que se genera un enlace químico polar más fuerte que el generado por la acción de fuerzas de van der Waals. Durante la quimisorción ocurre un cambio en la composición del adsorbente y se forma solo una capa de moléculas adsorbidas. Termodinámicamente, la quimisorción es un proceso no-espontáneo, porque requiere del suministro de energía para llevarse a cabo.

- **Adsorción física o fisisorción.**- ocurre por la acción de fuerzas de van der Waals (compuestas de fuerzas de dispersión London y fuerzas electrostáticas), entre un átomo o una molécula y la superficie del sólido. Durante la fisisorción no hay un rearrreglo electrónico y se asume que procede exclusivamente por la acción de fuerzas de atracción electrostática o atracciones dipolares. Para que la fisisorción ocurra, no se requiere del suministro de energía; de hecho, se desprende menos calor que en la quimisorción y a diferencia de ésta, las moléculas adsorbidas pueden formar más de una capa.
- **Adsorción de intercambio o intercambio iónico.**- se refiere a la fijación electrostática de especies iónicas de adsorbato en sitios de carga opuesta localizados en la superficie del adsorbente. Durante este fenómeno, puede presentarse el desplazamiento subsecuente de dichas especies iónicas por otras especies de mayor afinidad electrostática.
- **Adsorción específica.**- es la unión de moléculas de adsorbato a grupos funcionales localizados en la superficie del adsorbente como resultado de interacciones específicas que no transforman al adsorbato, pero cuyos valores de energías de enlace van desde los típicos de una fisisorción hasta los de una quimisorción.

La adsorción se puede visualizar también mediante el diagrama de Lennard-Jones, el cual establece la variación de energía potencial de una molécula de adsorbato al aproximarse a un átomo de la superficie del sólido. Según esta teoría, la adsorción física ocurre cuando a una distancia dada por los radios atómicos de la molécula de adsorbato y átomo de la superficie del sólido, las fuerzas de atracción y repulsión se equilibran de tal manera que la molécula de adsorbato se estabiliza en un cierto potencial energético. La energía potencial cedida al ambiente durante la adsorción física se denomina *calor de fisisorción*, y lo dota de un carácter exotérmico. Asimismo, cuando se minimiza la distancia entre la molécula de adsorbato y el átomo de la superficie del sólido, entonces la energía potencial disminuye a un valor mínimo, y ocurre la quimisorción. Esto es, una molécula puede pasar de un estado de fisisorción a uno de quimisorción si se suministra la energía de activación requerida que es mucho menor que la energía de disociación (Fuentes y Díaz, 1988).

1.2 Variables de la adsorción

El tamaño, estructura molecular y polaridad del adsorbato, el *pH* y temperatura de la carga, y la presencia de otros adsorbatos condicionan el acceso del adsorbato al interior del sólido, y determinan su difusión, afinidad y competencia por los sitios de adsorción.

- **Tamaño y estructura molecular.**- la difusión en el interior del sólido será más rápida cuando el adsorbato tenga un menor tamaño molecular. Además, a mayor tamaño molecular del adsorbato, menor será la solubilidad en la carga, mayor será su tendencia a adsorberse en la superficie del sólido y a bloquear poros y conductos intraparticulares, y aumentará el tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio. La adsorción también depende de si el adsorbato es de cadena lineal o con ramificaciones, ya que entre más ramificado sea, mayor dificultad tendrá para ingresar al interior del sólido y menor será su adsorción.
- **Polaridad.**- la adsorción depende de si el adsorbato es un compuesto neutro o iónico. La adsorción de un compuesto en un sólido polar se favorece aumentando su polaridad (ésta depende de la separación interna de sus cargas y de la simetría de su estructura –e.g. grupos funcionales como el hidroxilo (-OH) generan altas polaridades-).
- **pH.**- el *pH* de la carga refleja el grado de ionización de los compuestos básicos y ácidos que contiene. El *pH* más conveniente para un sistema dado depende del adsorbato y sólido. Cuando un adsorbente tiene afinidad por iones H^+ ú $-OH$, puede afectar la solubilidad del adsorbato, de esta manera: a mayor solubilidad del adsorbato en el solvente, más fuerte es la unión entre ambos y más difícil es la adsorción. La medición del *pH* es importante porque es una indicación del nivel de corrosión que puede presentarse en el proceso y por lo tanto, influye en la selección de los materiales de construcción del equipo.
- **Temperatura.**- la adsorción de un compuesto aumenta al disminuir la temperatura de la carga porque la adsorción es un proceso exotérmico; sin embargo, debe considerarse que la temperatura favorece la velocidad de adsorción debido a una mayor difusión e incluso, puede llegar a afectar también la solubilidad del adsorbato.

- **Competencia entre adsorbatos.**- si la fase líquida contiene varios adsorbatos, éstos pueden actuar independientemente, o algunos de ellos pueden inhibir o promover la adsorción de otros. En general, la capacidad y velocidad de adsorción disminuyen si las afinidades de los adsorbatos son del mismo orden de magnitud y no hay interacciones específicas entre ellos que incrementen su adsorción. Esto se debe a que la adsorción de más de un compuesto disminuye los sitios de adsorción disponibles en el sólido. Si la velocidad de adsorción está controlada por la difusión en el interior del sólido, entonces los adsorbatos con difusión lenta obstruyen la difusión de los más adsorbatos veloces y la adsorción disminuye. Puesto que la adsorción física es un fenómeno reversible, algunos adsorbatos tienen mayor afinidad con ciertos sitios de adsorción que otros y los desplazan a pesar de que pudieran haberse difundido más lentamente (Slejko, 1985).

Así pues, es recomendable conocer la naturaleza y concentración de los compuestos que integran la carga a tratar a fin de conocer los compuestos que competirán por los sitios de adsorción, establecer las condiciones de operación, y estimar la calidad del producto.

1.3 Destilados intermedios del petróleo

El petróleo crudo es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos agrupados en familias según un átomo o grupo funcional que los distinga. En una fracción del petróleo como el gasóleo ligero primario (GLP), se pueden encontrar parafinas, olefinas, naftenos, y aromáticos, con átomos de azufre, oxígeno y nitrógeno. El número de interacciones que pueden ocurrir entre estos compuestos es muy grande.

1.3.1 Interacciones entre átomos y moléculas

Un gran número de interacciones entre moléculas se pueden comprender con el concepto de *interacciones electromagnéticas*, el cual establece que las cargas opuestas se atraen y las cargas iguales se repelen. La estructura de una molécula se relaciona con su reactividad al conocer la naturaleza positiva o negativa de su carga (i.e. *sitios reactivos*). La *fuerza de interacción* depende de la magnitud de esas cargas (Morrison y Boyd, 1998).

Otro concepto igualmente útil para comprender las interacciones entre moléculas es el concepto ácido-base. Según Arrhenius, un *ácido* es una sustancia que se ioniza y cede protones cuando se disuelve en agua; una *base* se ioniza y cede iones hidróxido. Los ácidos difieren en su grado de ionización; mientras que los ácidos fuertes se ionizan por completo, la fuerza de un ácido débil se mide con su *constante de disociación ácida*. Por otra parte, Brønsted-Lowry establecieron que una *base* es un aceptor de protones y un *ácido* un donador. Es decir, la reacción entre un ácido y una base es esencialmente una transferencia de protones. La base se convierte en *ácido conjugado* y el ácido en *base conjugada*. Entre más fuerte es el ácido, más débil es la base conjugada. Un ácido y su base conjugada siempre difieren solo por un protón. Un concepto más general fue establecido por Lewis, quien se enfocó en los pares electrónicos para sus definiciones: un *ácido* es un aceptor de pares electrónicos y una *base*, un donador. Es así como un par de electrones no-compartidos de una base se utilizan para formar un enlace covalente con un ácido. Dado que las bases de Lewis utilizan un par electrónico no-compartido para formar un enlace con algún otro átomo, se les conoce como *nucleófilos* (i.e. buscadores de núcleos); por su parte, los ácidos de Lewis son *electrófilos* (i.e. buscadores de electrones), (Carey, 2006).

La interacción entre moléculas depende de los enlaces entre los átomos que las conforman. El *modelo del enlace de valencia* dice que la unión entre dos átomos se debe al traslape entre los orbitales medio llenos de los dos átomos para formar un orbital nuevo asociado con ambos. Por su parte, el *modelo del orbital molecular* genera un conjunto de orbitales moleculares (OM) al combinar los orbitales atómicos (OA) de los átomos en la molécula.

De la misma manera como los electrones en los átomos ocupan OA, en las moléculas ocupan OM. La combinación de OA siempre genera el mismo número de OM (OM de *enlace* y OM de *antienlace*). El concepto de OM es muy útil ya que permite asociar a un mismo electrón con todos los átomos de una molécula (Morrison y Boyd, 1998).

Se puede deducir que un traslape entre orbitales va a generar un enlace entre los átomos involucrados. Por ejemplo: el enlace en el que los orbitales se traslapan a lo largo de una

línea que conecta a los átomos a través de un eje internuclear se llama *enlace sigma* (σ). La distribución electrónica en un enlace σ es cilíndricamente simétrica (Carey, 2006).

Un caso especial lo constituye el Carbono (C). Pauling propuso que la configuración electrónica de un C enlazado a otros átomos era diferente a la de un átomo de C libre. Este *modelo de hibridación orbital* es muy importante, ya que explica porque el C tiene cuatro enlaces en lugar de dos, que los enlaces sean más fuertes de lo que serían sin hibridación y que el arreglo tenga forma tetraédrica alrededor del átomo de C. Al mezclar (i.e. *hibridar*) los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, se obtienen cuatro orbitales nuevos sp^3 (i.e. *orbitales híbridos*). Cada orbital sp^3 tiene, 25% de carácter s y 75% de carácter p , y todos tienen la misma energía. En la hibridación sp^3 , cuatro átomos están unidos al C mediante enlaces σ y por lo tanto, se tienen cuatro orbitales sp^3 (e.g. metano). El esquema de hibridación se determina por el número de átomos a los que se une el C de forma directa (Carey, 2006).

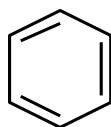
En la hibridación sp^2 , el orbital $2s$ se combina con dos orbitales $2p$ para generar 3 orbitales sp^2 ; uno de los orbitales $2p$ se queda sin hibridar. Los tres orbitales sp^2 son utilizados para formar enlaces σ con dos átomos de H y el otro átomo de C (i.e. eteno). Los dos orbitales $2p$ no hibridados (uno por cada átomo de C), tienen sus ejes perpendiculares a la estructura de los enlaces σ de la molécula y se traslapan paralelamente para crear un *enlace π* . El enlace C=C es una combinación de un enlace π con un enlace σ , y es más fuerte y corto que un C-C. Los electrones que forman el enlace π se denominan *electrones π* (Carey, 2006).

En la hibridación sp , el C está enlazado con dos átomos. El orbital $2s$ y uno de sus orbitales $2p$ se combinan para generar dos orbitales híbridos sp ; dos de los orbitales $2p$ originales permanecen sin hibridar, por lo que se traslapan con sus contrapartes para formar dos enlaces π . Un enlace triple está formado por un enlace σ y dos enlaces π (Carey, 2006).

1.3.2 Compuestos heterocíclicos aromáticos

Uno de los compuestos orgánicos más conocidos es el benceno. Kekulé propuso que los seis átomos de C del benceno estaban unidos formando un anillo, donde cada C tenía cuatro enlaces, con un H en cada C, en un sistema que alternaba enlaces sencillos y dobles. Se ha

aceptado que la molécula de benceno es plana, y que su esqueleto de C tiene la forma de un hexágono regular, no hay evidencia de que tenga enlaces sencillos y dobles alternantes. Se ha establecido también la baja reactividad del benceno como resultado de su gran estabilidad. Esta característica se ha asociado con el concepto de *resonancia*, la cual no asigna una posición fija en la molécula para los electrones como lo consideraba Lewis, sino considera que los electrones se distribuyen de tal forma en el anillo que se llega al arreglo más estable. Es decir, los electrones están *deslocalizados* y son compartidos por varios núcleos. La representación gráfica del benceno es de hecho un *híbrido de resonancia*, mismo que es la suma de varias *estructuras contribuyentes* (Morrison y Boyd, 1998).

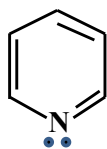


Benceno

Los hechos estructurales de que el benceno sea una molécula plana, de que todos los ángulos de enlace sean de 120° y que cada C esté enlazado a otros tres C , sugieren la hibridación sp^2 para el C y una estructura de enlaces σ . Además de sus tres orbitales híbridos sp^2 , cada C tiene un orbital $2p$ medio lleno que puede participar en enlaces π . Los seis electrones π del benceno están deslocalizados sobre los seis átomos de C . Los *mapas de potencial electrostático* del benceno muestran regiones de alta densidad electrónica arriba y abajo del plano del anillo, que es donde se esperaría que estuvieran los electrones π atraídos con menos fuerza. Esta región de alta densidad electrónica es responsable de la reactividad química del benceno y sus derivados. Se dice que el benceno tiene una configuración electrónica de capa completa (Morrison y Boyd, 1998).

El patrón de energía de los orbitales es diferente para el benceno de lo que sería si los seis electrones π estuvieran confinados en tres enlaces dobles sin interacción. La deslocalización proporcionada por la conjugación cíclica en el benceno causa eso. El enlace más fuerte de sus electrones π es responsable de la estabilidad o *aromaticidad* del benceno (Carey, 2006).

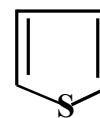
Existen otros compuestos cíclicos que incluyen al menos un átomo distinto al C, estos son llamados *compuestos heterocíclicos*; un caso especial son aquellos compuestos que poseen estabilidad aromática (i.e. *compuestos heterocíclicos aromáticos*). Algunos de los compuestos heterocíclicos aromáticos más conocidos son: piridina, pirrol, y tiofeno, los cuales se parecen al benceno en su estabilidad y comportamiento químico (Carey, 2006).



Piridina



Pirrol



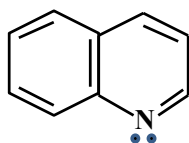
Tiofeno

La *regla de Hückel* (i.e. *entre polienos planos, monocíclicos, totalmente conjugados, sólo los que posean $(4n + 2)$ electrones π serán aromáticos; n es un número entero*) aplica también para los compuestos heterocíclicos aromáticos. Un heteroátomo, como el nitrógeno, puede contribuir con cero o dos de sus electrones no-compartidos al sistema π para cumplir con la regla de Hückel. Por ejemplo: el par electrónico no-compartido de la piridina no es necesario para cumplir el requerimiento de 6 electrones π para la aromaticidad, así que no está deslocalizado en el sistema π aromático, ocupa un orbital híbrido sp^2 en el nitrógeno y se asocia por completo a este átomo. Un caso distinto es el pirrol, en este compuesto los 4 electrones π de los dos enlaces dobles se deben agregar al sistema a fin de cumplir el requerimiento de 6 electrones π . El par electrónico no-compartido del nitrógeno ocupa un orbital p , el cual se traslapa con los orbitales p de los cuatro C del anillo para formar un sistema cíclico conjugado que contiene 6 electrones π . Tanto en la piridina como en el pirrol, el par electrónico no-compartido ocupa el orbital que genera la estructura más estable. Los mapas de potencial electrostático muestran que la región que rodea al nitrógeno en la piridina es roja (con carga negativa) y en el pirrol es azul (con carga positiva), lo cual es consistente con su densidad electrónica (Carey, 2006).

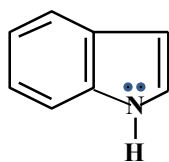
La diferencia de enlaces en la piridina y el pirrol se refleja en sus propiedades. Aunque ambos son bases débiles, la piridina es 10^7 a 10^9 veces más básica que el pirrol. Cuando la

piridina actúa como una base de Brønsted, la protonación del nitrógeno convierte el par electrónico no-compartido en un enlace N-H, dejando intacto el sistema π aromático. Sin embargo, en el caso del pirrol, el par electrónico no-compartido, en realidad es parte del sistema π aromático; si este par electrónico estuviera implicado en el enlace covalente con un protón, se perdería toda la estabilización asociada con su aromaticidad (Carey, 2006).

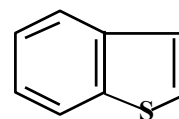
Los compuestos heterocíclicos aromáticos también pueden ser *policíclicos*. Un anillo de hexeno y un anillo de piridina pueden compartir un lado común en dos formas diferentes: una llamada quinolina y otra, isoquinolina (Carey, 2006). Otros compuestos análogos derivados de la fusión de un anillo bencénico con un pirrol o un tiofeno, se llaman indol, y benzotiofeno, respectivamente (Morrison y Boyd, 1998).



Quinolina

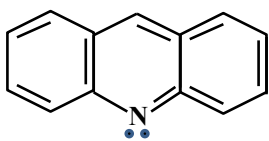


Indol

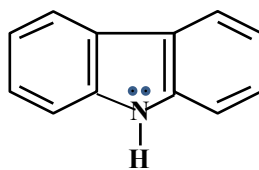


Benzotiofeno

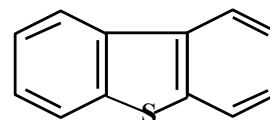
Existen también compuestos heterocíclicos con dos anillos bencénicos fusionados, a saber:



Acridina



Carbazol



Dibenzotiofeno

Estos compuestos orgánicos de nitrógeno se clasifican comúnmente en dos grandes familias (Girgis y Gates, 1991): *compuestos orgánicos de nitrógeno básico* (con un par de electrones por compartir); y *compuestos orgánicos de nitrógeno neutro* (sin electrones por compartir). En la Tabla 1 se incluyen algunas propiedades de los compuestos de nitrógeno utilizados en la pruebas experimentales con cargas modelo (Wikipedia, 2014).

Tabla 1. Propiedades de la quinolina, indol y carbazol

Compuesto	Quinolina	Indol	Carbazol
Fórmula molecular	C ₉ H ₇ N	C ₈ H ₇ N	C ₁₂ H ₉ N
Peso molecular (g/gmol)	129.16	117.15	167.21
Estado de agregación	Líquido	Sólido	Sólido
Densidad (g/mL)	1.093	1.175	1.301
Punto de fusión (C)	-15	52-54	246.3
Punto de ebullición (C)	108-110/11mmHg	253-254	354.69
Solubilidad			
en agua	Soluble; higroscópico	0.19g/100mL (20C)	-
en solventes orgánicos	Soluble	Soluble	Soluble
Acidez pK_a	4.85	16.2	-

1.3.3 Composición del GLP

El tipo y concentración de los compuestos de nitrógeno en la corriente de carga a las unidades HDS de diesel condiciona la calidad del diesel producto y las condiciones de operación requeridas. Por ejemplo, se ha observado que el efecto inhibitor de los compuestos de nitrógeno básico en la HDS es mayor que el efecto de los compuestos de nitrógeno neutro (Koltai y col., 2002; Laredo y col., 2001; Turaga y col., 2003; Zeuthen y col., 2001; Adam y col., 2009). En algunas corrientes de hidrocarburos ligeros aparecen compuestos no-heterocíclicos de nitrógeno (i.e. anilinas), cuyo efecto inhibitor en el proceso HDS es menor dada su alta reactividad química (Girgis y Gates, 1991).

Varios grupos de investigación han determinado la composición de fracciones del petróleo en cuanto a su concentración de compuestos orgánicos de nitrógeno. Laredo y col., (2002) caracterizaron muestras de GLP y aceite cíclico ligero (ACL), encontrando una relación másica de 1.0/0.75/2.5 (quinolina/indol/carbazol), para el GLP, de 1.0/2.3/12.2 (anilina/indol/carbazol) para el ACL, y las composiciones incluidas en la Tabla 2.

El ACL presenta una mayor concentración de nitrógeno total pero menor contenido de nitrógeno básico. El ACL tiene mayor contenido de azufre total que el GLP, y además, mayor concentración de dibenzotiofeno y sus derivados. Las parafinas representan dos tercios de los hidrocarburos presentes en el GLP y un tercio en el ACL; en contraparte, los aromáticos representan un tercio en el GLP y dos tercios en el ACL. Las pruebas realizadas

por Laredo y col., (2002) mostraron que en estas fracciones, las concentraciones de los compuestos de nitrógeno, azufre, y aromáticos se incrementan al aumentar el punto de ebullición aunque con diferente patrón de comportamiento.

Tabla 2. Composiciones del gasóleo ligero primario (GLP) y aceite cíclico ligero (ACL)

Compuestos	GLP	ACL
Nitrógeno total (pmp)	380	774
Nitrógeno básico (ppmp)	89	55
Azufre total (%p)	1.18	3.10
Parafinas (%p)	66.86	32.28
Mono-aromáticos (%p)	16.08	17.59
Di-aromáticos (%p)	9.71	33.28
Poli-aromáticos (%p)	4.88	6.84
Polares (%p)	2.47	10.01

1.3.4 Grupos funcionales

Un *grupo funcional* es un átomo o grupo de átomos que definen la estructura de una familia particular de compuestos orgánicos y las reacciones químicas que sufren (e.g. el átomo de N de los compuestos orgánicos de nitrógeno es el grupo funcional que distingue a estos compuestos). Es común asociar un conjunto de propiedades con un grupo funcional determinado; por eso, cuando una molécula contiene grupos funcionales diferentes, sus propiedades son una mezcla de las propiedades de esos grupos. Más aún, las propiedades de un grupo funcional son modificadas por la presencia en la molécula de otros grupos funcionales (e.g. el grupo -OH en los alcoholes tiene un entorno diferente en los fenoles).

Los grupos funcionales: carbonilo (i.e. -C=O , presente en éteres, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido, ésteres y amidas); carboxilo (i.e. -COOH , presente en ácidos carboxílicos); acilo (i.e. -COOR , presente en anhídridos de ácido y ésteres); y -CN (presente en amidas, aminas y nitrilos), atraen fuertemente electrones, con lo cual desactivan el enlace C=C para la adición electrofílica pero lo activan para un ataque nucleófilo, incrementando sus interacciones con otras especies (Morrison y Boyd, 1998). Estos grupos funcionales se estudian no solo en compuestos orgánicos sino también en sólidos. Kim y col. (2006) estudiaron los grupos funcionales de oxígeno de los carbones

activados y los agruparon en: ácidos (e.g. grupos carboxilo, anhídrido carboxílico y lactona), y básicos (e.g. grupos carbonilo, cetona, anhídrido, fenol y quinona).

El grupo funcional del adsorbato y las propiedades del adsorbente determinan las interacciones que pueden ocurrir entre ellos y por lo tanto, el mecanismo de adsorción (Abedin Khan y col., 2013). Estas interacciones tienen una naturaleza electrostática y se clasifican en las siguientes categorías a fin de diferenciar los mecanismos de adsorción:

- Adsorción vía una interacción ácido-base (e.g. compuesto básico en un sitio ácido).
- Adsorción con un enlace por puente de hidrógeno (e.g. de un grupo funcional -OH).
- Adsorción por la formación de un complejo π (e.g. electrones π de un anillo aromático).

En la interpretación de resultados del capítulo 6, se consideran estos mecanismos. Es muy probable que la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno en los adsorbentes sea el resultado de la ocurrencia simultánea de algunos de estos mecanismos.

1.4 Adsorbentes

Aunado a la composición de la carga a tratar, el adsorbente es un factor vital en la obtención de buenos resultados en cualquier proceso de adsorción. Es conveniente conocer sus propiedades generales y particulares para lograr su máximo aprovechamiento. En el estudio de la adsorción en fase líquida se ha utilizado una amplia gama de sólidos porosos, cuyas características físicas y químicas son fundamentales para lograr la separación deseada en un requerimiento establecido (Do, 1998; Zhang y col., 2010).

1.4.1 Propiedades

Para que un proceso de adsorción sea económica y técnicamente factible, el adsorbente utilizado debe tener un área superficial interna alta y accesible para el adsorbato a fin de favorecer la rápida difusión del adsorbato hacia los sitios de adsorción. A continuación se describen algunas propiedades de los mismos (Crittenden y Thomas, 1998):

- **Área superficial, volumen, tamaño y distribución de poro:-** el área superficial, y el volumen, tamaño y distribución de poro determinan la cantidad de adsorbato que será adsorbido en el sólido y el tamaño y forma de las moléculas que serán adsorbidas. Típicamente, el área superficial de los adsorbentes varía de 100 a 3000m²/g, debido al área superficial interna formada por la interconexión de poros de varios tamaños. Los poros con diámetros mayores a 50nm son llamados *macroporos*; los poros con diámetros de 2 a 50nm se denominan *mesoporos* mientras que aquéllos con diámetros menores a 2nm se conocen como *microporos*. Cada adsorbente tiene su propia porosidad, estructura de poro y área superficial y es la sinergia de estas propiedades estructurales la que determina su desempeño (Crittenden y Thomas, 1998).

Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, los adsorbentes utilizados deben tener una alta área superficial. El valor de área superficial y la distribución de área respecto al tamaño de poro determinan la cantidad de adsorbato que será adsorbido por el sólido. El área superficial disponible para la adsorción depende del adsorbato y puede ser considerablemente menor que el valor de área superficial total.

Análogamente, solo una fracción del volumen de poro total determina la capacidad del adsorbente, la cual depende de la distribución del área o volumen respecto al tamaño de poro y de la distribución de los tamaños moleculares de los adsorbatos. Cabe señalar que la distribución del tamaño de poro es controlada durante la síntesis del adsorbente y permite definir la estructura de la matriz y por lo tanto, la estructura porosa del sólido. De esta manera, es importante diferenciar entre el área superficial total y el área superficial disponible para un cierto adsorbato, porque el tamaño y estructura molecular de éste pueden impedir su acceso a algunas zonas internas del sólido. En este sentido, el tamaño y distribución de poro son también factores clave para la adsorción.

- **Interacción sólido-adsorbato.-** las propiedades químicas de la superficie del sólido en términos del tipo, número y distribución de sitios de adsorción, determinan la adsorción del adsorbato. La ionización de la superficie y los grupos funcionales del adsorbente definen su

interacción química con el adsorbato. Por ejemplo, los grupos funcionales formados durante el proceso de síntesis dotan al adsorbente de propiedades iónicas que corresponden a una cierta interacción adsorbato-adsorbente; la dispersión e interacciones electrostáticas de los grupos funcionales establecen la afinidad del adsorbente con el adsorbato. Existen otros tipos de interacción sólido-adsorbato, tales como la electrostática, enlace de hidrógeno y quimisorción. Estas interacciones superan a las interacciones físicas en tenacidad, amplían el espectro y grado de adsorción ofrecen la ventaja de ser aplicables a sistemas donde la concentración del adsorbato es relativamente muy baja.

- **Resistencia a la fractura.**- determina las pérdidas de material en cada ciclo de adsorción-regeneración como resultado de la atrición. Entre mayor sea la resistencia a la fractura del sólido menores serán la formación de finos y la reposición de adsorbente. Esta propiedad es muy importante en lechos empacados, ya que una baja resistencia a la fractura representa una mayor formación de finos y problemas de alta caída de presión.
- **Geometría de la partícula.**- está dada por la distribución del tamaño de partícula, diámetro promedio de partícula, tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad. La materia prima a partir de la cual es fabricado el adsorbente y el proceso de manufactura determinan la geometría de la partícula. Al disminuir el tamaño de partícula se incrementa la velocidad de adsorción y la caída de presión a través del lecho de adsorbente.
- **Densidad.**- la densidad puede medirse de varias formas: en base a la estructura del sólido, a la densidad de partícula incluyendo el volumen de poro, a la densidad empacada en base seca o húmeda, y a la densidad empacada. Sea cual fuere el método, una densidad alta significa una mayor cantidad de adsorbente disponible para la adsorción.
- **Espectroscopia de infrarrojo.**- (Handbook of Petroleum Spectroscopic Methods, 2001; Morrison y Boyd, 1998; Carey, 2006). Es una técnica de análisis semicuantitativo que proporciona información de la estructura y grupos funcionales de un compuesto orgánico. Algunos espectrómetros de infrarrojo operan en un modo de *barrido continuo* mientras otros emplean tecnología de *transformadas de Fourier por pulsos*. La espectroscopia FTIR

(Fourier transform infrared, por sus siglas en inglés), es una técnica de alta sensibilidad y precisión por el gran número de mediciones que se pueden realizar de una muestra en pocos minutos. Todos los espectros de infrarrojo incluidos en este trabajo, fueron obtenidos con un espectrómetro de FTIR. Los espectros de infrarrojo pueden ser registrados en una muestra sin importar el estado físico de ésta ya que la espectroscopia de infrarrojo se basa en la absorción de energía por una molécula. En este caso, la luz infrarroja se encuentra más allá del rojo del espectro visible y muestra propiedades tanto de partícula como de onda (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor -*cuantos* de energía o *fotones*-). Las moléculas son muy selectivas en la absorción de energía, solo absorben fotones de ciertas energías de acuerdo a su estructura molecular. Esto es, la excitación de una molécula de un estado menor o *basal* a uno mayor, requiere de un incremento de energía DE (i.e. $DE=E_2-E_1=h\nu$); por lo que cuando la luz infrarroja incide sobre una molécula, solo la frecuencia cuya energía correspondiente es igual a DE es adsorbida, todas las otras frecuencias son transmitidas. En la espectroscopia de infrarrojo, los estados de energía E_1 y E_2 son estados de energía vibratoria.

Una molécula vibra constantemente; los enlaces entre los átomos que la integran se alargan, contraen, flexionan y/o presentan torsión en el plano de la molécula o fuera de él. La absorción de luz infrarroja cambia las vibraciones en una molécula. Un grupo funcional da origen a *bandas de absorción* características (e.g. el grupo -OH absorbe fuertemente a $3200-3600\text{cm}^{-1}$ y el grupo -C=O a 1710cm^{-1}). Por ello, las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su *longitud de onda* o por su *frecuencia*, la cual se expresa en *números de onda* o *centímetros recíprocos* (es el número de ondas por centímetro, es igual al recíproco de la longitud de onda y se expresa en cm^{-1}). Los espectros infrarrojos se muestran en porcentaje de *transmitancia* o *absorbancia* vs. frecuencia.

Las bandas de espectroscopia de infrarrojo están identificadas (Tabla 3); sin embargo, mejoras en la resolución de los espectros ha permitido distinguir bandas que no habían sido separadas antes. La fracción de la región infrarroja de más uso para determinar estructuras de compuestos orgánicos está en $2.5-16\mu\text{m}$ de longitud de onda que corresponde a números de onda de 4000 (i.e. energía alta) a 625 (i.e. energía baja) cm^{-1} . Los picos en la región de

4000 a 1600cm^{-1} corresponden a vibraciones características de los grupos funcionales particulares (e.g. casi todos los compuestos orgánicos exhiben un pico o grupo de picos a 3000cm^{-1} debido al alargamiento del enlace C-H). La región de 1300 a 625cm^{-1} se conoce como la *región de las huellas digitales*, porque es donde el patrón de picos varía más de un compuesto a otro (e.g. los picos a 1460 , 1380 y 725cm^{-1} se deben a vibraciones de torsión).

Tabla 3. Frecuencias características de absorción infrarroja (Morrison y Boyd, 1998).

Enlace*	Compuestos	Números de onda (cm^{-1})
C-H	Alcanos	2850-2960
		1350-1470
C-H	Alquenos	3020-3080 (<i>m</i>)
		675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100 (<i>m</i>)
		675-870
C-H	Alquinos	3300
C=C	Alquenos	1640-1680 (<i>v</i>)
C≡C	Alquinos	2100-2260 (<i>v</i>)
C=C	Anillos aromáticos	1500, 1600 (<i>v</i>)
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080-1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760
		Alcoholes monómeros, fenoles
O-H	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200-3600 (<i>ancha</i>)
		Ácidos carboxílicos
N-H	Aminas	2500-3000 (<i>ancha</i>)
C-N	Aminas	3300-3500 (<i>m</i>)
C≡N	Nitrilos	1180-1360
-NO ₂	Compuestos nitro	2210-2260 (<i>v</i>)
		1515-1560
		1345-1385

*Todas las bandas intensas, excepto las marcadas como: *m*, moderada; *v*, variable.

Cabe destacar que en la interpretación de un espectro infrarrojo debe considerarse que ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el solapamiento de otras, y que pueden aparecer *sobretonos* (armónicos) a frecuencias exactamente del doble que la banda fundamental. Además, la banda de absorción de un grupo en particular puede desplazarse por vías características estructurales (e.g. conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular o de van der Waals, puentes de hidrógeno), y puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente. No obstante, si se reconocen correctamente dichos desplazamientos, se pueden identificar las características estructurales

que los originan. Comúnmente, la superposición de sus espectros de infrarrojo se ofrece como prueba de que dos compuestos son iguales.

Es sabido que las bandas de alargamiento del enlace C-C aparecen en varias regiones del espectro infrarrojo, dependiendo del tipo de enlace que los une y de los sustituyentes. Asimismo, la absorción por alargamiento del enlace C-H se observa en el extremo de alta frecuencia del espectro, en función del tipo de hibridación (i.e. sp , sp^2 o sp^3). La absorción por torsión del enlace C-H en alquenos y anillos aromáticos se da tanto en el plano como fuera de él, siendo más útil esta última; por ejemplo: para anillos aromáticos, la torsión fuera del plano del enlace C-H da absorción intensa en la región $675\text{-}870\text{cm}^{-1}$ dependiendo de la frecuencia exacta del número y la ubicación de los sustituyentes.

En el análisis de componentes del petróleo de alto peso molecular, la espectroscopia de infrarrojo ha permitido diferenciar a los compuestos aromáticos de los alifáticos, identificar grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno y evaluar picos en ciertas bandas causadas por agregación u otras interacciones como ácidos carboxílicos, fenoles, carbazoles, amidas cíclicas, así como, derivados de la piridina y acridina.

La espectroscopia infrarroja es la mejor forma de detectar la presencia de un grupo carbonilo (-C=O) en una molécula. La banda intensa, por alargamiento del enlace -C=O aparece a unos 1700cm^{-1} , donde raras veces es ocultada por otras absorciones intensas; es una de las bandas más útiles del espectro infrarrojo y frecuentemente, la primera que se busca. No sólo los aldehídos, cetonas y ésteres muestran la banda carbonílica, sino también los ácidos carboxílicos y sus derivados (i.e. anhídridos de ácido, ésteres y amidas).

El grupo carboxilo (-COOH) está constituido por un grupo -C=O y un grupo -OH , de modo que el espectro infrarrojo de los ácidos carboxílicos refleja ambas unidades estructurales. Para ácidos unidos con puentes de hidrógeno, los alargamientos del enlace -OH dan una banda ancha, intensa, en la región de $2500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$. En los ácidos, se observa el alargamiento del grupo -C=O ; esta banda intensa aparece en una región que normalmente está libre de otras absorciones intensas y debido a su frecuencia exacta proporciona mucha

información estructural del compuesto. Para ácidos con puentes de hidrógeno, la banda del enlace -C=O está alrededor de 1700cm^{-1} ; los ácidos presentan una banda de alargamiento del enlace -C-O a unos 1250cm^{-1} y bandas de torsión del enlace -OH a 1400 y 920cm^{-1} .

El espectro infrarrojo de un compuesto con un grupo acilo (e.g. anhídridos de ácido) presenta una banda intensa próxima a 1700cm^{-1} , asociada al alargamiento del enlace -C=O . Además de la banda carbonílica, las amidas presentan absorción en la región de $3050\text{-}3550\text{cm}^{-1}$ debido al alargamiento del enlace -NH y absorción debida a la torsión de este enlace en la región de $1600\text{-}1640\text{cm}^{-1}$. Como siempre, el número y ubicación de las bandas de absorción dependen del tipo de amina. Los fenoles presentan una banda intensa y ancha debido al alargamiento del enlace -OH en la región de los alcoholes ($3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$); sin embargo, se diferencian por la posición de la banda de alargamiento del enlace -C-O .

1.4.2 Adsorbentes de nitrógeno

La adsorción en fase líquida de compuestos de nitrógeno se ha estudiado empleando materiales de naturaleza diversa, entre los cuales se encuentran los siguientes:

- Carbón activado (Muzic y col., 2009; Sano y col., 2004; Zhou y col., 2004).
- Silica gel (Choi y col., 2004; Knudsen y col., 2000).
- Alúmina activada (Kim y col., 2006).
- Zeolitas (Hernández-Maldonado y Yang, 2004).
- Silica-alúmina (Wu y col., 2000).
- Silica mesoporosa (Koriakin y col., 2010; Kwon y col., 2008).
- Estructuras metal-orgánicas (Nuzhdin y col., 2010).
- Resinas de intercambio iónico (Xie y col., 2010).

Estos adsorbentes se diferencian entre sí por sus propiedades físicas y químicas que se citan a continuación (Crittenden y Thomas, 1998):

- **Carbón activado.**- es una estructura de microcristales elementales estacados con una orientación al azar; son fabricados por descomposición térmica de materiales carbonáceos y pasan por una etapa de activación. El tamaño y distribución de poro del carbón activado depende del método de activación. La activación con gas se lleva a cabo a 400-500°C en ausencia de aire y forma poros pequeños mientras que la activación con vapor se realiza a 800-1000°C. La activación química puede llevarse a cabo usando ácido fosfórico para obtener un carbón activado directamente de la materia prima y los poros tienden a ser más grandes que en los carbones activados con vapor (Crittenden y Thomas, 1998).

Los carbones activados poseen un amplio intervalo de tamaño de poro, aunque algunos poros pueden ser inaccesibles porque están cerrados en ambas entradas. El control del tamaño y distribución de poro durante la producción de los carbones activados genera una gran variedad de adsorbentes con selectividades propias. Los carbones para aplicaciones en fase líquida tienen diámetros de poro más grandes respecto a aquéllos que se utilizan en aplicaciones en fase gas. Otras propiedades importantes de los carbones activados son su contenido y composición de cenizas y pH. La superficie de un carbón activado es esencialmente no-polar pero la oxidación superficial puede generar cierta polaridad. Tal oxidación superficial puede generarse por calentamiento con aire a 300°C o por tratamiento químico con ácido nítrico. Esto puede crear un carácter hidrofílico, el cual puede aprovecharse para la adsorción de moléculas polares, pero también interferir en la adsorción de compuestos orgánicos de corrientes de gas húmedo. En general, los carbones activados son hidrofóbicos y organofílicos y por lo tanto, son muy usados para adsorber compuestos de baja polaridad. Otra diferencia de los carbones activados respecto a otros adsorbentes es que la adsorción de compuestos orgánicos tiende a ser no-específica.

- **Silica gel.**- es una forma polimérica parcialmente deshidratada del ácido silícico coloidal con la fórmula: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este material amorfo comprende partículas esféricas cuya área superficial depende de la densidad del gel. La superficie de la silica gel incluye principalmente grupos SiOH y SiOSi, y dado su carácter polar, puede ser usada para adsorber agua, alcohol, fenoles y aminas mediante un enlace por puente de hidrógeno.

Otras aplicaciones de la sílica gel incluyen la separación de aromáticos mezclados con parafinas y la separación cromatográfica de moléculas orgánicas. La sílica gel es fácilmente regenerable a 150°C por calentamiento y puede perder capacidad de adsorción debido a la polimerización de grupos OH localizados en su superficie.

- **Alúmina activada.-** es un sólido poroso de alta área superficial con la fórmula: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Este material tiene una superficie con mayor polaridad que la sílica gel y debido a la naturaleza anfótera del aluminio, tiene características tanto básicas como ácidas. La alúmina activada se utiliza en cromatografía y secado de hidrocarburos por lo que es uno de los sólidos más utilizados para adsorber compuestos de nitrógeno debido a que presenta ventajas competitivas respecto a materiales como la sílica gel en lo referente a la capacidad de adsorción, selectividad, vida y regenerabilidad.

- **Zeolitas.-** son aluminosilicatos cristalinos porosos que comprenden ensamblajes de SiO_4 y tetraedros de AlO_4 unidos por átomos de oxígeno compartidos. Las zeolitas de mayor uso en la industria son: zeolita A, zeolita X, faujasita y mordenita. Las cavidades o jaulas contenidas dentro de la estructura de una zeolita están conectadas por canales regulares de dimensiones moleculares o poros, en los cuales penetran las moléculas de adsorbato. En su forma cristalina, las zeolitas se distinguen de otros adsorbentes en que no presentan una distribución de tamaño de poro porque la estructura cristalina es uniforme. La porosidad de una zeolita es alta y por ello, la adsorción ocurre en su superficie interna.

Las zeolitas son capaces de separar moléculas según su tamaño y es por esta razón que se utilizan también como mallas moleculares. De hecho, la adsorción y desorción de moléculas en zeolitas se basa en las diferencias de tamaño y forma molecular. En la adsorción física, las cavidades se llenan y vacían de adsorbato en forma reversible mediante un mecanismo simple de “llenado de poro”. Por tal motivo, el concepto de área superficial utilizado en el estudio de otros adsorbentes no aplica estrictamente para las zeolitas.

El tamaño del canal regular de una zeolita está determinado por el número de átomos que forman las aberturas o ventanas que llevan a las cavidades ya que dependiendo del número de átomos de oxígeno que se combinan con el mismo número de átomos de aluminio y/o sílice, es el tamaño de las aberturas y el tamaño de las moléculas que pueden ingresar a las cavidades. Las moléculas ligeramente más grandes que la abertura pueden ingresar a las cavidades debido a la vibración de las mismas y de la estructura cristalina.

La fórmula empírica de una zeolita es: $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, donde $x \geq 2$, n es la valencia del catión e y y representa el agua contenida en las cavidades. El agua puede ser removida reversiblemente de las cavidades de la zeolita mediante calentamiento dando como resultado una estructura mesoporosa que puede llegar a representar hasta el 50% de los cristales por unidad de volumen. La relación de átomos de oxígeno a los átomos combinados de aluminio y silicio es siempre igual a 2; por lo tanto, cada átomo de aluminio introduce una carga negativa en la estructura de la zeolita balanceada con un catión intercambiable. Al cambiar la posición y tipo de catión, cambia el tamaño del canal y las propiedades de la zeolita (e.g. selectividad). Las posiciones ocupadas por cationes en la zeolita dependen del número de cationes por celda unitaria. Al reemplazar Ca^{2+} por Na^+ se incrementa el número de cationes por celda unitaria. En este caso, los cationes adicionales son acomodados en sitios ubicados dentro de los ocho anillos de las aberturas ocasionando que las ventanas se obstruyan parcialmente y reduciendo el tamaño del cristal. La relación Si/Al puede también modificarse durante la síntesis de la zeolita.

En suma, pueden sintetizarse un gran número de zeolitas con propiedades muy diferentes seleccionando convenientemente su estructura, forma catiónica y relación Si/Al para alcanzar la selectividad requerida. Muchas zeolitas son extremadamente polares, por lo que las separaciones pueden realizarse usándolas como mallas moleculares y aprovechando la polaridad de su superficie interna. La selectividad está determinada por los diámetros libres de las aberturas de la estructura intraparticular. La naturaleza iónica de las zeolitas les permite tener una gran afinidad por las moléculas polares como el agua y el CO_2 . Sin embargo, al aumentar la relación Si/Al, la zeolita se vuelve hidrofóbica y puede utilizarse

para remover hidrocarburos de sistemas acuosos y gases húmedos. A diferencia del carbón activado, las zeolitas pueden regenerarse con aire debido a su naturaleza inorgánica.

- **Estructuras metal-orgánicas.**- estos materiales son conocidos como MOFs (Metal-organic frameworks, por sus siglas en inglés), y constituyen una familia de materiales con una variedad única de interacciones potenciales dentro de los poros. Los MOFs se diferencian de otros sólidos en su alta y ajustable porosidad, estructuras de poro, composición, y funcionalidad (Abedin Khan y col., 2013).

Los MOF's pueden ser funcionalizados para un caso en particular utilizando el metal adecuado. Por ejemplo: una base fuerte como la quinolina interactúa con un sitio ácido de Lewis fuerte como Fe^{III} , Cr^{III} , o Al^{III} y también con sitios ácidos de Lewis intermedios (Maes y col., 2011). Más aún, los MOFs pueden ser regenerados por extracción de los compuestos adsorbidos con acetona; después de eliminarles la humedad, los MOFs pueden reusarse sin una pérdida apreciable de su capacidad de adsorción (Nuzhdin y col., 2010).

Uno de los MOFs reportados en la literatura es el MIL-101(Cr) (Materials of Institute Lavoisier, por sus siglas en inglés); este material puede ser adecuado para la adsorción de compuestos de nitrógeno debido al entorno de coordinación insaturada de los cationes de Cr^{III} que los convierten en sitios de enlace fuertes. El MIL-101(Cr) es un polímero construido a partir de elementos triangulares de complejos Cr_3O puenteados con ligantes lineales de tereftalato en una estructura regular altamente porosa con topología zeolítica (Nuzhdin y col., 2010).

El mecanismo de adsorción en estos materiales se basa en la coordinación electrónica entre el átomo de nitrógeno y los centros metálicos del MOF (Nuzhdin y col., 2010). Los resultados obtenidos son alentadores y han impulsado el desarrollo de nuevos MOFs con funcionalidad específica para el nitrógeno. Abedin Khan y col. (2013) realizaron una revisión de artículos publicados sobre la adsorción de compuestos peligrosos presentes en combustibles, agua, y aire con MOFs sin modificar y modificados. Sin embargo, existen pocos estudios publicados sobre la adsorción de compuestos de nitrógeno en MOFs

procesando destilados intermedios en columnas de lecho fijo. Esta es una oportunidad para equipos de investigación interesados en el comportamiento de estos materiales.

1.4.3 Selección del adsorbente

Cuando para una aplicación en particular se tienen varios adsorbentes que pueden cubrir el requerimiento, es necesario establecer criterios de selección que conduzcan a la opción técnica y económicamente más atractiva. En general, el adsorbente seleccionado debe tener una alta capacidad de adsorción y selectividad, ser regenerable y barato.

Utilizar un sólido poroso con una alta capacidad de adsorción pero con una difusión lenta del adsorbato en el espacio intraparticular, significa que para alcanzar la separación deseada se requieren tiempos de contacto largos y por lo tanto, se tendrán volúmenes de producción bajos. En contraste, utilizar un sólido poroso con baja capacidad de adsorción pero con una difusión rápida del adsorbato en el espacio intraparticular, implica la necesidad de utilizar grandes cantidades de adsorbente para alcanzar la separación deseada.

Lo ideal es contar con un adsorbente con una alta capacidad de adsorción y una difusión rápida del adsorbato; es decir, un sólido con alta área superficial, alto volumen de poro, distribución y diámetro de poro adecuados para el adsorbato y una estructura interna (i.e. cristalina o amorfa) que favorezca la rápida difusión del adsorbato.

La capacidad de adsorción depende también de la variedad, distribución y densidad de los grupos funcionales localizados en su superficie. Entre mayor sea la afinidad de los grupos funcionales con el adsorbato, mayor será la capacidad de adsorción (Do, 1998). Esta variable determina el factor económico del proceso en términos del costo de la reposición del adsorbente y el tamaño del adsorbedor, y debe ser estimada en pruebas experimentales en laboratorio y planta piloto para cada aplicación en particular.

Algunas características del adsorbente que deben ser consideradas son las siguientes:

- **Capacidad de adsorción.**- es una propiedad que establece la cantidad de adsorbato que el material es capaz de adsorber. Regularmente, se expresa en términos de los moles de adsorbato adsorbido por unidad de masa del material.
- **Selectividad.**- es la habilidad del material para adsorber al adsorbato. Depende de la naturaleza de la interacción adsorbente-adsorbato, polaridad de la superficie, temperatura, presión, y concentración del adsorbato; de la velocidad a la que viaja el adsorbato dentro del adsorbente y del tamaño de la entrada a los poros (Crittenden y Thomas, 1998).
- **Regenerabilidad.**- a fin de incrementar la rentabilidad del proceso, el adsorbente debe ser regenerable para que pueda ser utilizado en el mayor número de ciclos de operación, aceptando que es difícil recuperar la capacidad de adsorción inicial y que eventualmente, habrá que reactivarlo o reemplazarlo. La regeneración del adsorbente se lleva a cabo a temperatura controlada, como resultado de un cambio químico o por la acción de un solvente. El método de regeneración a utilizar depende del adsorbato y adsorbente, aunque independientemente de éste, existe una pérdida sostenida en la capacidad de adsorción del sólido al aumentar el número de regeneraciones. Tal variación debe estimarse para optimizar la operación del sistema y para mantener un favorable balance económico.

1.4.4 Catalizadores utilizados en procesos de refinación

En la refinación del petróleo se utilizan diversos tipos de catalizadores y materiales, entre los cuales se encuentran: catalizadores de HDS sin presulfurizar (CHDSs/p), o presulfurizados (CHDSp); catalizadores de reformación de naftas (CRN); catalizadores de desintegración catalítica fluida de gasóleos (CFCC); catalizadores de hidrodésintegración (CHOil); y materiales usados como soporte en reactores de HDS.

Los CHDS contienen molibdeno (Mo), níquel (Ni) y/o cobalto (Co) como especies metálicas dispersas en el soporte catalítico (típicamente, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$). El Mo es el metal principal y su concentración en los CHDS está relacionada con la actividad catalítica; por ejemplo: los CHDS utilizados para producir diesel UBA tienen un contenido de $\text{Mo} > 20\%$.

El Ni y el Co son promotores de las reacciones del proceso y su concentración es menor que el contenido de Mo. Los CHDS de NiMo favorecen la hidrogenación; por ejemplo: hidrogenar los anillos aromáticos antes de eliminar el átomo de azufre del 4,6-dimetildibenzotiofeno y el átomo de nitrógeno de los compuestos de nitrógeno heterocíclicos para alcanzar la remoción deseada de azufre y nitrógeno. De hecho, los CHDS de NiMo son los materiales más usados para la producción de diesel UBA y se asocian a un alto consumo de hidrógeno. Por otra parte, los CHDS de CoMo favorecen las reacciones de HDS donde se produce una separación directa del átomo de azufre de compuestos que no presentan un impedimento estérico importante. Los catalizadores de CoMo siguen siendo utilizados en la HDS de naftas, turbosina, querosina y diesel de bajo azufre. Frecuentemente, los sistemas catalíticos consisten de lechos combinados de catalizadores NiMo y CoMo, para aprovechar las ventajas que presentan. Los CHDSs/p y CHDSp deben ser activados en los reactores antes de iniciar su operación; un CHDS que está presulfurado tiene un compuesto orgánico de azufre depositado en su superficie a diferencia de otro que no lo está. Como ya se ha citado en esta tesis, los compuestos de nitrógeno son fuertes inhibidores de las reacciones de los compuestos refractarios de azufre y es conveniente removerlos antes de que entren al reactor de HDS.

Los CRN tienen como metal activo al platino (Pt) y como metales promotores al renio (Re) o estaño (Sn), soportados en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Estas especies metálicas favorecen las reacciones de deshidrogenación e hidrodésintegración. Los CRN tienen también una función ácida, dada por la presencia de agua e iones cloruro, la cual favorece las reacciones de isomerización y desintegración. Los catalizadores de PtSn son utilizados en plantas con sistema de regeneración continua de catalizador y los catalizadores de PtRe en plantas que carecen de este sistema. Al igual que los CHDS, los CRN son activados en los reactores antes de iniciar su operación. El nitrógeno en la nafta hidrotratada afecta el balance agua/cloro en los reactores de RN, disminuyendo el número de octano y rendimiento de reformado.

Los CFCC están integrados por un componente activo (zeolita faujasita Y con sitios ácidos Lewis y Brønsted, una matriz (soporte del componente activo), y regularmente, por una

mezcla de tierras raras, cuya función es proporcionar estabilidad térmica e hidrotérmica al CFCC. En el proceso de FCC, el nitrógeno presente en la carga contamina los sitios ácidos del catalizador afectando el número de octano y rendimiento de gasolina.

Si bien la naturaleza y concentración de los compuestos contenidos en la carga a tratar y el adsorbente seleccionado constituyen dos pilares básicos para el desempeño de un sistema de adsorción, es indudable que las condiciones de operación deben también ser incorporadas al análisis del proceso para lograr los resultados esperados.

1.5 Diseño experimental

Un experimento es una prueba o una serie de pruebas en las que se realizan cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar los cambios generados en las variables de salida. La experimentación desempeña un papel muy importante en el desarrollo y mejoramiento de procesos (Montgomery, 2011).

Definir las variables de entrada y sus cambios durante la experimentación es un punto fundamental para obtener conclusiones válidas y objetivas. Es tan importante esta tarea, que se ha desarrollado una amplia gama de metodologías experimentales para la planeación y realización de experimentos y para el análisis de resultados (Montgomery, 2011).

Una de las metodologías experimentales más utilizadas por los investigadores cuando existe una disponibilidad limitada de tiempo y recursos materiales y económicos es el diseño experimental de Taguchi del tipo ortogonal L_93^4 . Entre otros beneficios, este diseño experimental permite: (Mendoza, 2007; Montgomery, 2011)

- orientar el trabajo experimental,
- acortar el tiempo de prueba,
- aprovechar al máximo los recursos materiales y económicos disponibles,
- obtener de nueve pruebas las mismas conclusiones que se obtendrían de ochenta y una,
- confirmar los resultados obtenidos en las pruebas de principio,
- trazar las tendencias de las variables de entrada,

- determinar los efectos de las variables de entrada en las variables de salida,
- identificar a las variables de entrada con mayor impacto en las variables de salida,
- saber las condiciones de operación a las que se obtiene el mejor resultado experimental,
- conocer las condiciones de operación a las que se obtiene el mejor de los resultados.
- estimar el mejor de los resultados en caso de no haberlo obtenido experimentalmente.

El diseño experimental de Taguchi del tipo ortogonal L_93^4 es una metodología eficiente para estudiar los efectos de cuatro variables de entrada o variables independientes o *factores* (exponente), cada uno en tres valores o *niveles* (base). Se hace referencia a estos tres niveles como *bajo*, *medio* y *alto*. La variable de salida o variable dependiente o *variable de respuesta* es el resultado principal, objeto del estudio y los *factores bloqueados* son todas aquellas variables independientes que se mantienen constantes durante la experimentación (Mendoza, 2007; Montgomery, 2011).

A la caracterización de la carga a tratar, y uso del adsorbente y condiciones de operación adecuados para la adsorción de los compuestos de interés, se debe agregar el tipo de sistema de adsorción donde se llevará a cabo el proceso adsorptivo.

1.6 Sistema de lotes

El tipo de contacto entre el adsorbente y la fase líquida reviste particular importancia en aplicaciones a gran escala. En el adsorbedor de lotes, la concentración del adsorbato en la fase líquida disminuye continuamente conforme avanza la adsorción. Es por ello que se debe determinar cuánto adsorbato por unidad de masa de adsorbente puede ser removido y cuánto tiempo de contacto se requiere para efectuar tal remoción. Las pruebas experimentales de equilibrio y de cinética de adsorción son indispensables para tal fin.

1.6.1 Equilibrio de adsorción

La distribución del adsorbato en la fase líquida y en el sólido se establece a través de una relación de equilibrio específica para un adsorbente, carga y condiciones de operación dadas (i.e. relación adsorbente/carga, temperatura, pH). Esta relación de equilibrio

termodinámico se expresa mediante las variables: q_e (concentración de equilibrio del adsorbato en el adsorbente), y C_e (concentración de equilibrio del adsorbato en la fase líquida). El punto ideal es cuando q_e es máxima y C_e es mínima. Cabe agregar que para que este proceso de separación sea eficiente, es necesario además que el tiempo de contacto requerido para alcanzar el equilibrio pueda ser implementado a nivel industrial.

Tal distribución termodinámica del adsorbato en la fase líquida y en el sólido cuando el sistema alcanza el equilibrio a temperatura constante es conocida como *Isoterma de adsorción*. Esta relación de equilibrio se puede expresar además mediante el equilibrio dinámico entre la adsorción y desorción, y según la teoría de potencial de adsorción.

Se ha reconocido la existencia de seis tipos de isotermas de adsorción (Noll y col., 1992; Fuentes y Díaz, 1988), a saber (Fig. 1):

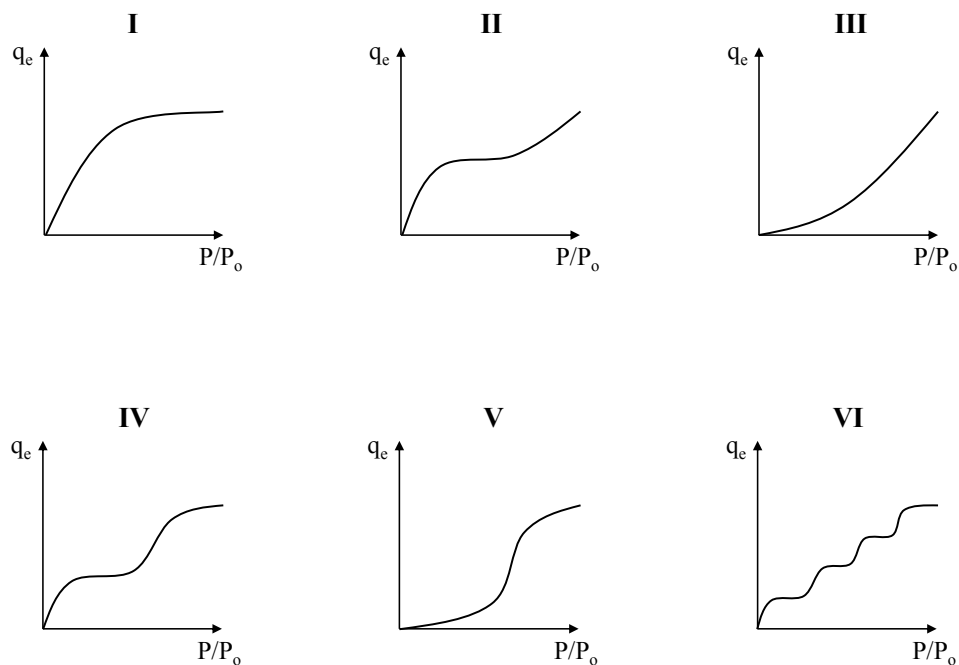


Fig. 1. Tipos de isotermas de adsorción

La isoterma reversible Tipo I o isoterma de Langmuir es cóncava al eje P/P_0 y la presentan sólidos microporosos con una superficie externa relativamente pequeña (e.g. carbón activado, mallas moleculares), por lo que la adsorción es controlada por el volumen accesible de microporos más que por el área superficial interna. La isoterma reversible Tipo II es la isoterma más común, se obtiene con adsorbentes no-porosos o microporosos y representa sin restricción la adsorción monocapa-multicapa: el comienzo de la sección media casi lineal indica la etapa donde la monocapa está completa e inicia la adsorción multicapa; aplicando la ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller) a esta isoterma se puede obtener la capacidad de formación de una monocapa. La isoterma reversible Tipo III es convexa al eje P/P_0 en todo el intervalo, no muestra puntos de inflexión y es un tipo de isoterma poco común. La isoterma Tipo IV es importante porque representa el fenómeno de *histéresis* (la adsorción y desorción siguen diferentes caminos), el cual está asociado con la condensación capilar en los mesoporos; esta isoterma es típica de adsorbentes mesoporosos utilizados a nivel industrial y permite determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos. La isoterma Tipo V no es muy común, se obtiene con ciertos adsorbentes porosos y se parece a la isoterma Tipo III en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. La isoterma Tipo VI representa la adsorción multicapa en una superficie no-porosa uniforme; la altura de cada escalón representa la capacidad de adsorción de cada capa, la cual permanece casi constante para dos o más capas.

Las isotermas de adsorción son funciones construidas a partir de cuando menos cuatro puntos experimentales obtenidos frecuentemente, variando la masa de adsorbente y manteniendo constantes el resto de los factores (carga, tiempo de contacto, temperatura, presión, agitación). La isoterma de adsorción permite:

- conocer la capacidad de adsorción del sólido,
- estimar la factibilidad técnico-económica de la aplicación comercial,
- determinar la concentración de equilibrio del adsorbato (una concentración constante es indicación de que el compuesto no se adsorbe),

- conocer la sensibilidad del adsorbato a cambios en la concentración (la sensibilidad a cambios en la concentración es mayor al aumentar la pendiente de la isoterma),
- establecer la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente,
- identificar adsorbatos competidores (isotermas no-lineales),
- evaluar el efecto del pH de la fase líquida en la adsorción,
- seleccionar el adsorbente apropiado de un conjunto de materiales propuestos,
- estimar la cantidad requerida de adsorbente a nivel industrial para un caso dado,
- determinar las condiciones más favorables para la adsorción (temperatura, presión, relación adsorbente/carga, tiempo de contacto y tipo de carga),
- evaluar e interpretar parámetros termodinámicos,
- modelar el sistema de adsorción en las etapas de diseño y operación normal.

No obstante lo anterior, es preciso mencionar que la principal limitación de la isoterma de adsorción estriba en el hecho de que la experimentación se realiza en un sistema de lotes. Esto significa que en base a la isoterma de adsorción no se puede predecir el comportamiento dinámico y el tiempo de contacto en un sistema de lecho fijo.

Dada la importancia de la isoterma de adsorción es necesario controlar durante la experimentación los factores que pueden modificar su forma. El tamaño de partícula del sólido no cambia su capacidad de adsorción en el equilibrio; sin embargo, un tamaño de partícula pequeño le permite al adsorbente arribar más rápido a ese estado de equilibrio. El *pH* de la fase líquida afecta también la adsorción en los términos descritos previamente.

Respecto a la temperatura, se recomienda realizar las pruebas a la temperatura real esperada y tener en cuenta que a mayor temperatura, el adsorbato tendrá una difusión rápida. En lo referente al tiempo de contacto, considerar que al aumentar la masa de adsorbente se alcanza el equilibrio más rápido (normalmente, <60 min para alcanzar el equilibrio). Para determinar si la concentración residual de adsorbato en la fase líquida puede ser reducida al nivel deseado, se deben utilizar cantidades altas de adsorbente durante la experimentación. Recordar que la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa del adsorbente

aumenta al aumentar la concentración, aunque no en una proporción directa. Es evidente que la medición de la concentración del adsorbato remanente en la fase líquida después de la adsorción es fundamental para construir la isoterma de adsorción y por lo tanto, el método analítico empleado para determinarla debe ser confiable.

Una vez que se ha construido la isoterma de adsorción, y para una correcta interpretación de la misma, debe considerarse que la forma de la isoterma y la capacidad de adsorción dependen de si existe en el sistema un solo adsorbato o una familia de adsorbatos, de los compuestos no-adsorbibles, y de los compuestos que compiten con los adsorbatos por los sitios de adsorción. En este sentido, la pendiente de la isoterma permite establecer la dependencia de la capacidad de adsorción respecto a la concentración de equilibrio: entre mayor sea la pendiente mayor será tal dependencia. Además, puede darse el caso que a una cierta concentración de equilibrio uno de los adsorbentes que se están evaluando tenga la mayor capacidad de adsorción pero en otro valor de concentración, su comportamiento sea inferior; en este caso, el mejor adsorbente será el que tenga la mayor concentración de adsorbato a la menor concentración de adsorbato en la fase líquida.

1.6.2 Cinética de adsorción

En general, la adsorción de un soluto presente en una mezcla homogénea en estado líquido mediante un sólido es un fenómeno de transferencia del soluto:

- del seno del líquido a la película de líquido que cubre la superficie del sólido (esta es una etapa que procede rápidamente debido al mezclado de la fase líquida),
- en la película de líquido (es la difusión molecular del soluto en la película de líquido),
- en la superficie y dentro de los poros del sólido (es la difusión del soluto hacia un sitio de adsorción localizado en la superficie externa o en las paredes internas del sólido).

La transferencia del soluto en la película de líquido y en el espacio intraparticular del sólido son las etapas controlantes de la adsorción y se expresan en función de los coeficientes de transferencia de masa. Estos coeficientes dependen no sólo de la hidrodinámica del sistema sino también de las características del soluto y sólido. Matemáticamente tal dependencia se

establece en términos de los números de Reynolds y Schmidt y por ende, de la viscosidad, densidad, velocidad superficial, radio de partícula, fracción hueca del lecho de adsorbente, difusividad del soluto, entre otros factores.

El sistema de adsorción de lotes es un sistema experimental recurrente en pruebas de principio y estudios fundamentales que permite disponer del conocimiento termodinámico y cinético del proceso bajo observación. Si los resultados obtenidos en esta etapa muestran factibilidad de aplicación comercial, entonces, es recomendable corroborar estos indicios y obtener más información técnica en un sistema de adsorción en lecho fijo.

1.7 Sistema de lecho fijo

Existen dos modos básicos de contacto adsorbato-adsorbente en columna: lecho fijo y lecho fluidizado. Las aplicaciones en lecho fluidizado se utilizan cuando se procesan cargas con alta concentración de adsorbato y por lo tanto, se padece de alto consumo de adsorbente. En contraparte, las columnas empacadas con adsorbente (*adsorbedor*) en lecho fijo son utilizadas para procesar cargas con una baja concentración de adsorbato, como es el caso de estudio (i.e. Concentración de nitrógeno total en el GLP<400ppmp).

Usualmente, la corriente de entrada al adsorbedor se identifica como *carga* y la corriente de salida como *efluente*. En un adsorbedor de lecho fijo prevalecen las condiciones de régimen no-estacionario, ya que el sólido adsorbe el soluto desde el inicio del ciclo de operación hasta que se presenta un *punto de ruptura* (Fig. 2).

A partir del punto de ruptura, la concentración de adsorbato en el efluente crece sostenidamente hasta un punto en el que se debe regenerar o remplazar al adsorbente. Este comportamiento genera una *curva de ruptura* al graficar la concentración de adsorbato en el efluente en función del *tiempo de operación* o el *volumen de carga procesado*. La forma de la curva de ruptura depende de todas aquéllas variables estudiadas en el sistema de lotes y además, de las particularidades del adsorbedor, tales como: el tamaño de partícula del sólido, la velocidad de flujo, la concentración de adsorbato en la carga, la altura del lecho de adsorbente y el diámetro interno del adsorbedor, entre otras.

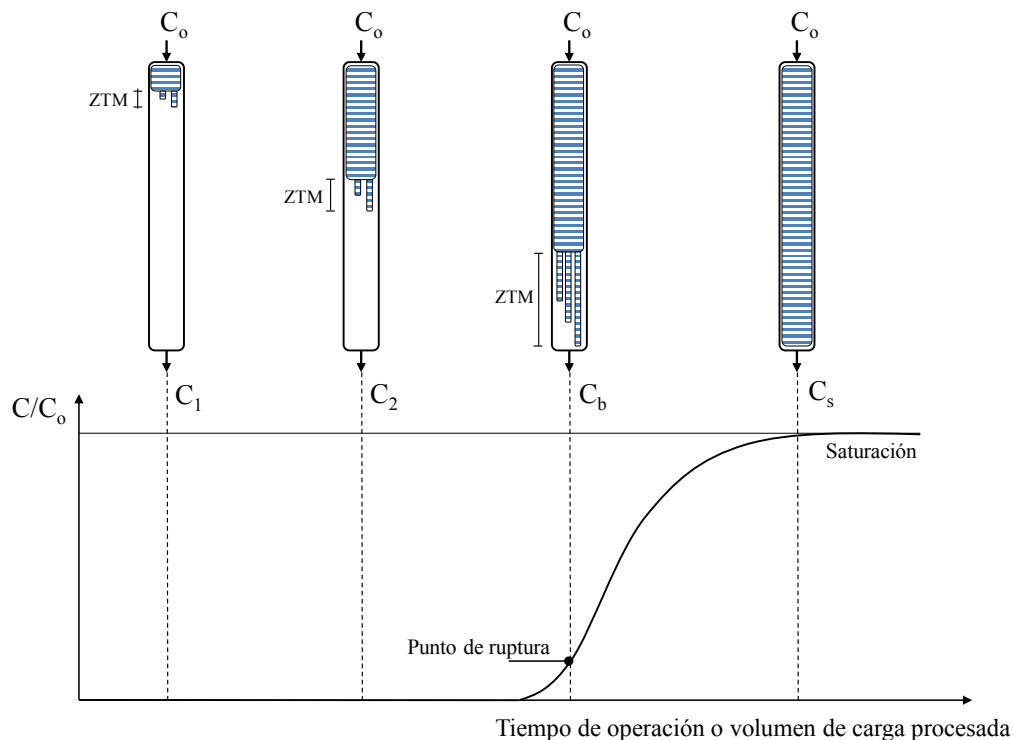


Fig. 2. Curva y punto de ruptura, y zona de transferencia de masa

La condición ideal en el adsorbedor de lecho fijo consiste básicamente en que el tiempo de operación transcurrido para llegar al punto de ruptura sea prolongado. Para cumplir este propósito, se puede utilizar un tamaño de partícula pequeño para favorecer la velocidad de adsorción, operar con baja velocidad de flujo y baja concentración de adsorbato en la carga para retardar la saturación del adsorbente, y/o utilizar la altura adecuada del lecho de adsorbente para optimizar la relación L/D (altura del lecho de adsorbente/diámetro del adsorbedor) para favorecer así el máximo aprovechamiento del sólido.

Es importante señalar que a medida que transcurre el tiempo de operación una región conocida como *zona de transferencia de masa (ZTM)* avanza desde la entrada hasta la salida del lecho de adsorbente en la dirección de flujo. La ZTM es la longitud del cambio gradual en concentración a través de una fracción del lecho considerando la adsorción continua del sólido. Cuando el frente de la curva de la ZTM aparece en el efluente se

determina la vida útil del lecho de adsorbente. La longitud de la curva de la ZTM se relaciona con el tiempo de contacto de la siguiente forma: si la fase líquida fluye a través del lecho de adsorbente a una velocidad alta, el tiempo de contacto disminuye, el frente de la curva se alarga y el adsorbato se detecta en la salida poco después de haber iniciado la operación de la columna, quedándose sin aprovechar una fracción del lecho.

Un punto importante de los adsorbedores en lecho fijo es la dirección del flujo de carga. En este caso, se recomienda la dirección de flujo ascendente cuando no se requiere que el lecho empacado cumpla con funciones de filtrado; cuando se busca minimizar la canalización del lecho que genera una deficiente distribución de la carga y contacto con el adsorbente; y cuando se utilizan tamaños pequeños de partícula del sólido. La altura del adsorbedor de lecho fijo que opera en flujo ascendente es menor respecto al mismo adsorbedor operando en flujo descendente con la misma carga y a las mismas condiciones.

En aplicaciones comerciales es común encontrar sistemas de adsorción compuestos por más de un adsorbedor de lecho fijo con la idea primordial de mejorar la rentabilidad del proceso. De esta manera, cuando se colocan dos adsorbedores de lecho fijo en serie se aprovecha al máximo el adsorbente cargado en el primer adsorbedor y disminuye el costo total respecto a tener el mismo volumen de adsorbente en una sola columna. Asimismo, cuando se procesan flujos altos de carga se recomienda utilizar un arreglo de adsorbedores de lecho fijo en paralelo para mejorar la eficiencia del proceso. Frecuentemente resulta conveniente la operación de los adsorbedores de lecho fijo en contracorriente, condición que debe ser evaluada también en pruebas de planta piloto.

A fin de disponer de toda la información técnica requerida para el diseño y operación de adsorbedores de lecho fijo, se realizan pruebas experimentales en planta piloto adicionales a las realizadas en el sistema de lotes. Para que los resultados sean representativos, las pruebas en planta piloto deben realizarse en condiciones escaladas del sistema real. En estas pruebas se estima el tiempo de contacto para determinar la cantidad requerida de adsorbente, el tamaño del equipo y por lo tanto, el capital de inversión. Además, se calcula también el consumo de adsorbente a fin de conocer la frecuencia de regeneración o cambio

de adsorbente y con ello, muchos de los costos operativos. Es necesario también determinar si se requieren pre y/o post tratamientos en las corrientes de entrada y salida del proceso; por ejemplo, el pretratamiento de la carga se realiza cuando la carga contiene altas concentraciones de sólidos suspendidos y sustancias que puedan causar canalización, flujos preferenciales y la aparición prematura del punto de ruptura. El desempeño del adsorbedor depende de la efectividad de su diseño y eficiencia operativa.

Por otra parte, el modelamiento de un sistema de adsorción dado, con la carga y adsorbente considerados, a las condiciones de operación establecidas, es el complemento ideal para profundizar en el estudio del fenómeno adsorptivo.

1.8 Modelamiento de sistemas de adsorción

Según el modo operativo, la adsorción se clasifica en: *adsorción estática* (sistemas de lotes: sistema cerrado, con cantidades fijas de carga y adsorbente) y *adsorción dinámica* (columna de lecho fijo: sistema abierto, cantidad fija de adsorbente y variable de carga).

Existen dos maneras de conocer el comportamiento de un sistema de adsorción: una, es por experimentación directa y otra, por modelamiento matemático. La primera se caracteriza por proveer información directa del sistema bajo estudio aunque sólo es válida para las condiciones establecidas, costosa y consume tiempo. La segunda, cubre un rango más amplio de condiciones, es menos costosa y más rápida, aunque sólo proporciona datos aproximados a los valores experimentales. Entre mayor sea esa aproximación, mejor será el modelamiento y se tendrá mayor confiabilidad en los resultados obtenidos.

1.8.1 Sistema de lotes

La representación matemática del sistema de adsorción es de gran utilidad aun cuando sea de carácter empírico. Es así como se han desarrollado varios modelos para representar las isotermas de adsorción, a saber: Langmuir, BET, Gibbs, Freundlich, Lineal, entre otros. La aplicación de estos modelos depende de cada caso en particular. Ninguna isoterma se ajusta perfectamente a un modelo dado y la mejor manera es determinarla experimentalmente.

Para el caso de la adsorción de compuestos de nitrógeno, los modelos de Langmuir y Freundlich son apropiados y son discutidos en las secciones 5.6.2 y 5.6.3, respectivamente.

Adicionalmente, las velocidades de adsorción de los compuestos de nitrógeno se estudian en este trabajo con los modelos de pseudo primer-orden y pseudo segundo-orden. Estos modelos son de uso frecuente ya que representan al fenómeno real con buena aproximación. Las respectivas expresiones matemáticas se incluyen en la sección 5.6.4.

1.8.2 Sistema de lecho fijo

El diseño de un adsorbedor de lecho fijo depende de la determinación experimental de la curva y punto de ruptura en laboratorio y planta piloto. La duración y costo de estas pruebas puede reducirse si se cuenta con modelos matemáticos representativos del sistema. Estos modelos deben incluir la difusión del adsorbato, tanto en la película como en el espacio intraparticular, y predecir la operación del adsorbedor en términos de las curvas de ruptura para varios adsorbentes, configuración de la columna, condiciones hidrodinámicas, tipos de soluto y condiciones de operación, entre otras variables.

En la construcción de los modelos matemáticos se consideran las ecuaciones de continuidad, la isoterma de adsorción, las resistencias a la transferencia de masa externa e intraparticular, las características del material, el valor del coeficiente de difusión superficial, entre otros factores. La solución de este sistema de ecuaciones es necesariamente de carácter numérico, por lo que las consideraciones y elección de las condiciones iniciales y frontera adecuadas, así como, del algoritmo numérico apropiado (e.g. colocación ortogonal) permitirá representar con veracidad el sistema bajo estudio.

Para modelar una columna de lecho fijo, se consideran tres etapas (Xu y col., 2013):

- **Transferencia de masa en la fase líquida.**- incluye la transferencia de masa convectiva y la difusión molecular. Las moléculas e iones se pueden mover en dirección axial y radial en la columna; por simplificación, se considera que cada volumen de control es homogéneo

(la concentración varía en dirección axial pero no en dirección radial). De esta manera se plantea una ecuación diferencial parcial de conservación de masa en función de la altura de la columna y el tiempo, y condiciones iniciales y frontera. Esta ecuación considera que el proceso es isotérmico, no hay dispersión axial, no ocurre ninguna reacción química en la columna, el adsorbente es un material poroso esférico y uniforme en tamaño, el lecho es homogéneo, y el flujo es constante a lo largo de la columna.

- **Difusión entre la fase líquida y el adsorbente.**- es identificada también como difusión de película. El gradiente de concentración es la fuerza impulsora de esta difusión. En primera instancia, la difusión de película domina la adsorción total y por lo tanto, es la etapa controlante. Es sabido que al aumentar el flujo de carga, el espesor de la película disminuye; y que una resistencia a la difusión alta puede ser causada por utilizar partículas pequeñas de adsorbente ya que éstas aumentan el área superficial externa.

- **Transferencia de masa intraparticular.**- la difusión en poros, la difusión superficial, la adsorción-desorción, y la difusión Knudsen constituyen la transferencia de masa intraparticular. Para modelar la adsorción dinámica se plantea un complejo conjunto de ecuaciones que representa a todos los fenómenos simultáneos que ocurren en el sistema. Por simplificación, los modelos predictivos de curvas de ruptura tienen una ecuación de conservación de masa, una ecuación cinética de adsorción, y una relación de equilibrio.

La adsorción en sistemas de lecho fijo está considerada como de alta eficiencia y fácil operación. Un modelo debe ser matemáticamente sencillo pero dar una buena estimación de la curva de ruptura y evaluar el efecto de cada variable de operación. A fin de mantener la simplicidad matemática y precisión de los resultados, se han deducido modelos de diversa índole para estos sistemas a partir de consideraciones específicas para el caso de estudio. Sea cual fuese el caso, siempre se debe realizar trabajo experimental para determinar los parámetros relacionados. Estos modelos se agrupan de la siguiente forma (Xu y col., 2013):

- **Modelos de velocidad.**- considerando que la difusión intraparticular se puede representar por la ley de Fick, se han desarrollado modelos de difusión en poro, difusión en

superficie homogénea, y difusión en superficie y poro. Para obtener resultados confiables, es necesaria la determinación experimental de la tortuosidad y el coeficiente de difusión en la superficie. La solución numérica se obtiene con métodos de diferencias finitas y colocación ortogonal. Estos modelos presentan un buen ajuste numérico a los datos experimentales pero consumen más tiempo de máquina (Tien, 1994; Peel y col., 1981; Ko y col., 2001; Abuzaid y Nakhla, 1997; Yun y col., 2004).

- **Modelo de fuerza impulsora lineal.**- considera un coeficiente de transferencia global para representar la difusión intraparticular, y un gradiente de concentración nulo en la interfase sólido-líquido. La solución numérica se obtiene con programas de cómputo, especialmente cuando la isoterma es no-lineal. Este modelo es muy utilizado porque ofrece una precisión aceptable (Glueckauf, 1955; Gholami y Talaie, 2010).

- **Modelo basado en la teoría de propagación de onda.**- define la velocidad de onda como la velocidad de un valor dado de una variable; por ejemplo: define una velocidad para la onda de concentración (concentración en función del tiempo y altura). Este modelo requiere solo de la isoterma pero presenta algunas desviaciones cuando la velocidad de flujo es alta y la difusión molecular es considerable (Helfferich y Klein, 1970).

- **Modelo basado en la teoría de patrón de flujo constante.**- basado en el modelo anterior, se asume que una onda se mueve a una velocidad constante en la columna. La aplicación de este modelo proporciona resultados satisfactorios y solo es limitada por la notable resistencia intraparticular que presentan los adsorbentes de estructura microporosa, es decir, cuando la velocidad de adsorción es controlada por la difusión intraparticular (Chern y Chien, 2002; Pan y col., 2005).

- **Modelo de Bohart-Adams y modelo de tiempo de servicio del lecho.**- considera que la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración del compuesto en el seno del fluido. Los parámetros de estos modelos son calculados teórica o experimentalmente, y dimensionan la difusión de película e intraparticular (Xu y col., 2013; Hutchins, 1973).

- **Modelo de Yoon-Nelson.**- asume que la disminución en la probabilidad de cada compuesto a ser adsorbido es proporcional a la probabilidad de su adsorción y ruptura en el adsorbente. Su expresión matemática es concisa y no requiere de datos del compuesto, adsorbente y lecho fijo, pero su aplicación es limitada (Yoon y James, 1984).
- **Modelo de Wang.**- considera adsorción isotérmica, curva de ruptura simétrica y sin dispersión axial en la columna. Es un modelo de transferencia de masa que ofrece resultados satisfactorios pero información limitada del sistema (Wang y col., 2003).

Como se ha mencionado, la adsorción dinámica es un proceso complicado de reproducir y es complicado dar una descripción completa de cada variable. Aún los modelos teóricamente rigurosos excluyen condiciones reales, por ejemplo: distribución no-uniforme de partículas de adsorbente no-esféricas y de diferente tamaño en la columna, efecto de pared, y transferencia de masa causada por la transferencia de momentum y calor.

En esta investigación, se utilizaron los modelos de Clark y Thomas para simular las curvas de ruptura considerando su complejidad matemática, precisión y el hecho de que el ajuste de los datos experimentales para obtener los coeficientes correspondientes compensaría sus limitaciones inherentes. Estos modelos se incluyen en las secciones 5.6.5 y 5.6.6.



2. Objetivo

*Lo que obtienes al lograr tus metas no es tan importante como la persona en
la que te conviertes al lograrlas...*

Zig Ziglar, escritor y conferencista estadounidense.

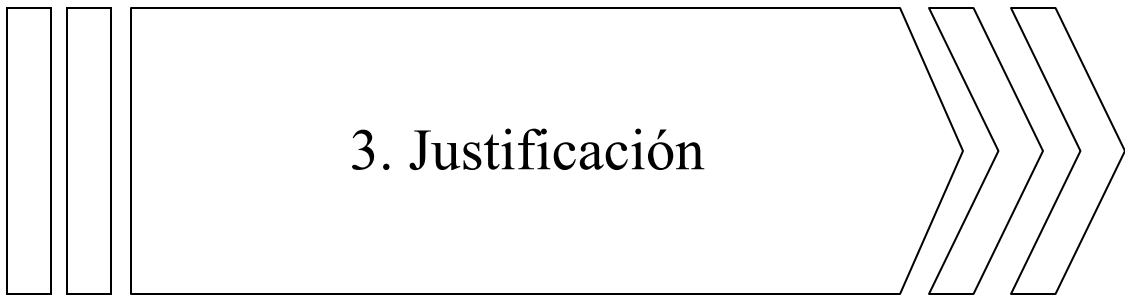
2. Objetivo

General

Modelar la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno para definir la factibilidad de incluir este proceso en la corriente de carga a las unidades HDS de diesel UBA.

Particulares

- Caracterizar adsorbentes comerciales de uso frecuente en la industria a fin de formular posibles mecanismos de adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno.
- Estimar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de catalizadores y materiales utilizados en la industria de la refinación del petróleo para determinar si es factible la pronta aplicación industrial de este proceso de adsorción.
- Estimar la relación adsorbente/carga, tipo de carga, tiempo de contacto, y temperatura adecuadas para la adsorción en fase líquida de compuestos orgánicos de nitrógeno en un sistema de lotes, con un adsorbente comercial y carga real.
- Estudiar la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno mediante isothermas y cinéticas de adsorción, y curvas de ruptura, tratando cargas modelo y carga real, con adsorbentes comerciales, en sistemas de lotes y de lecho fijo, a condiciones dadas.
- Modelar el equilibrio termodinámico con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, y la cinética de adsorción con las ecuaciones de pseudo primer- y segundo- orden. Además, modelar la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno en términos de curvas de ruptura con los modelos de Clark y Thomas.
- Estimar la capacidad requerida de adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno para la aplicación industrial de este proceso en plantas de HDS de diesel UBA.



3. Justificación

Los cielos son tan grandes como grande es nuestra aspiración...

Henry David Thoreau, escritor, poeta y pensador estadounidense.

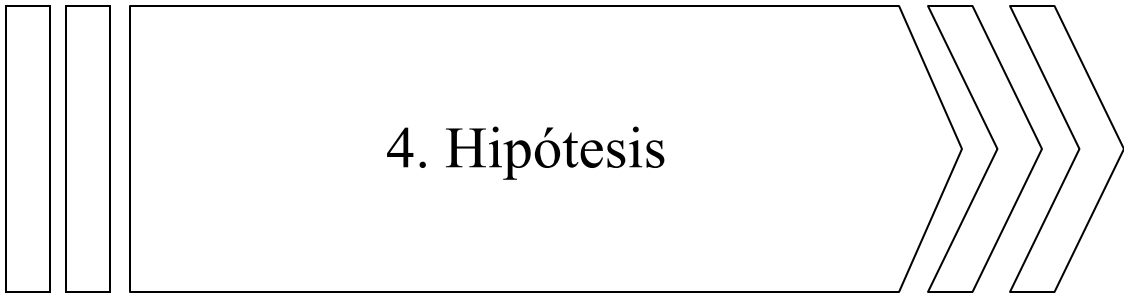
3. Justificación

En el Sistema Nacional de Refinación, ninguna planta HDS de diesel existente o en etapa de diseño/construcción, incluye la adsorción de nitrógeno como etapa de pretratamiento de la carga en su esquema de proceso. Sin embargo, la integración de esta etapa de adsorción a las plantas HDS actuales y futuras ofrece un beneficio potencial muy alto, ya que en caso de obtener resultados satisfactorios se podrían disminuir:

- a) costos de producción, al disminuir la temperatura de operación –consumo energético- y prolongar la vida de los catalizadores de HDS,
- b) inversión para plantas HDS nuevas y modernización de plantas HDS existentes, al aprovechar al máximo la infraestructura y recursos disponibles,
- c) requerimientos para cumplir con la normatividad futura.

Esta investigación pretende aportar evidencia experimental básica que permita delinear estrategias de desarrollo de esta alternativa tecnológica y coadyuvar así al cumplimiento de la normatividad y producción requerida de diesel UBA en nuestro país. En este sentido, se estima la capacidad de adsorción de compuestos de nitrógeno requerida y características del adsorbente para la aplicación industrial de este proceso en plantas HDS de diesel.

Además, con este trabajo se espera contribuir al estudio de la adsorción en fase líquida de corrientes de hidrocarburos procesadas en la industria de la refinación, reportando resultados experimentales de pruebas realizadas con adsorbentes comerciales bajo la misma filosofía de operación de plantas HDS a nivel industrial. Aunado a lo anterior, se aplican modelos matemáticos descriptivos del desempeño de adsorbentes comerciales con cargas modelo y real, en sistemas de lotes y lecho fijo.



4. Hipótesis

Demostramos con la ciencia, pero descubrimos con la intuición...

Henri Poincaré, matemático francés.

4. Hipótesis

Los catalizadores, adsorbentes y materiales de uso frecuente en los más importantes procesos de refinación del petróleo, carecen de la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno requerida para la aplicación industrial de este proceso de adsorción como etapa de pretratamiento de la carga en unidades HDS de diesel.



5. Metodología experimental

*Si puedes medir aquello de lo que hablas y expresarlo mediante un número,
entonces puedes pensar que sabes algo...*

William Thompson, físico alemán.

5. Metodología experimental

En este capítulo se citan los materiales, y métodos analíticos utilizados para la determinación del contenido de nitrógeno de las cargas modelo, y cargas reales, y de algunas propiedades de los adsorbentes. Además, se describen los métodos experimentales y modelos matemáticos empleados en el modelamiento de los sistemas de adsorción.

5.1 Caracterización de adsorbentes comerciales

5.1.1 Materiales

Los materiales utilizados en esta investigación son productos comerciales. El adsorbente Selexsorb CDX (CDX) fue adquirido en Almatris CA, Inc., la silica gel (SG) en Merck-Schuchardt Co., y el carbón activado (VG-077) en Clarimex.

5.1.2 Métodos de caracterización

El área superficial, volumen de poro y distribución del tamaño de poro de los materiales fueron determinados utilizando el equipo automatizado de sorción de gas Quantachrome (Barrett y col., 1951). Este analizador mide la cantidad de gas adsorbido/desorbido de un sólido poroso a una presión de vapor de equilibrio predeterminada por el método volumétrico estático con nitrógeno líquido a 77K. Las muestras se desgasificaron previamente a vacío (1.33×10^{-10} MPa) a 573K (CDX y SG) y 473K (VG-077) durante 18h.

La acidez de los sólidos fue estudiada en términos de la adsorción de piridina (i.e. molécula sonda) mediante espectroscopia FTIR en un espectrómetro Nicolet 710. Los espectros fueron obtenidos de pastillas de muestra autosoportadas y colocados en una celda pyrex equipada con ventanas de CaF_2 . Antes de las pruebas, las muestras se desgasificaron a 673K a vacío. La piridina fue adsorbida a temperatura ambiente y desorbida progresivamente a diferentes temperaturas a vacío. La existencia de sitios ácidos de Lewis y Brønsted fue determinada a partir de la integración del área de las bandas correspondientes, siguiendo la metodología establecida (Emeis, 1993), donde se utilizaron el coeficiente de extinción y la masa de las pastillas de muestra autosoportadas. Adicionalmente, se adsorbió indol por sublimación sobre un disco de presión, mismo que

fue activado previamente por desgasificación a 673K. Una vez que el indol estuvo en contacto con el sólido mediante varias etapas de sublimación, el sistema se desgasificó y calentó a varias temperaturas.

5.2 Adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de una carga modelo con materiales y catalizadores comerciales utilizados en procesos de refinación del petróleo

5.2.1 Materiales

Los reactivos utilizados en este trabajo son productos comerciales. La quinolina, indol, benzotiofeno y n-hexadecano fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, y el carbazol y tolueno en Merck-Schuchardt Co. Estos reactivos químicos se usaron siempre en todos los experimentos sin purificación adicional. La carga modelo se preparó disolviendo quinolina (80ppmp de N), indol (70ppmp de N), carbazol (150ppmp de N), y benzotiofeno (1%p de S), en una mezcla 1:1g/g de tolueno:n-hexadecano. Estas concentraciones de nitrógeno y azufre se establecieron tomando en cuenta los contenidos típicos de azufre (1-1.3%p) y nitrógeno total (250-400ppmp), de un GLP. Los 36 catalizadores y materiales evaluados fueron suministrados por varias compañías, triturados y tamizados a malla 60 o 120, y sometidos a una etapa de secado en un horno convencional a 373-423K durante 20-24h.

5.2.2 Método experimental

Los experimentos se realizaron en un sistema de lotes integrado por una celda de equilibrio con un baño de agua, colocada sobre un plato de agitación magnética Thermolyne NUOVA II y conectada a un equipo HAAKE K20, utilizado para recircular el agua de enfriamiento y mantener constante la temperatura de adsorción (Fig. 3).

Se obtuvo únicamente un punto experimental para cada uno de los materiales considerados a las siguientes condiciones: 303K, 0.078MPa, 10g de carga modelo, 0.3412g de material, 30min de tiempo de contacto, y 460rpm de velocidad de agitación. Estas condiciones de operación se establecieron según lo reportado en literatura abierta (Laredo y col., 2013). El contenido de nitrógeno de la carga y productos se determinó por cromatografía de gases en un equipo Bruker modelo 450-GC equipado con un detector fotométrico de impulsos.

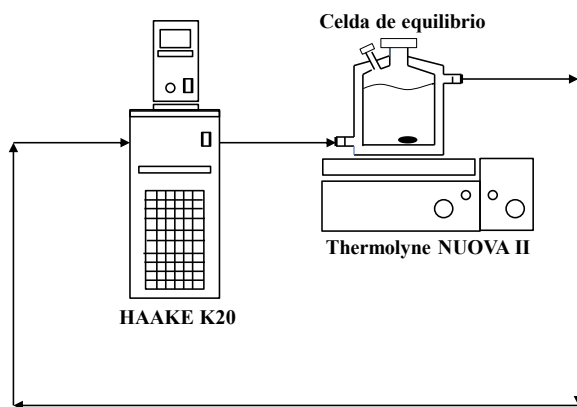


Fig. 3. Sistema de lotes utilizado en pruebas experimentales

5.3 Determinación de condiciones experimentales

5.3.1 Materiales

Las muestras de querosina (Q), gasóleo ligero primario (GLP), y aceite cíclico ligero (ACL) utilizadas en este trabajo fueron proporcionadas por PEMEX-Refinación. Las mezclas de GLP+Q (85+15%v), y GLP+ACL (85+15%v) se prepararon en la misma proporción para evidenciar el efecto del tipo de carga en la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno. Asimismo, el adsorbente comercial CDX fue elegido dado su buen desempeño en la prueba de adsorción de nitrógeno reportada en la sección 5.2.

5.3.2 Método experimental

Las pruebas experimentales se realizaron en el sistema de lotes mostrado en la Fig. 3, estableciéndose como variables independientes la temperatura, el tipo de carga, la relación adsorbente/carga y el tiempo de contacto (Laredo y col., 2013). En principio, la combinación de estos cuatro factores en tres niveles arroja un total de ochenta y uno (81) puntos experimentales. Sin embargo, de acuerdo al diseño ortogonal L_93^4 de Taguchi sólo es necesario realizar nueve pruebas. Estas nueve combinaciones de factores están definidas, así como, su colocación en la tabla de experimentos. Los factores bloqueados fueron: la presión (0.078MPa), la velocidad de agitación (460rpm), y el adsorbente de prueba (CDX). Cabe agregar que cada uno de los nueve puntos experimentales fue realizado por duplicado a las condiciones establecidas a fin de obtener resultados confiables.

El adsorbente CDX fue sometido a una etapa de secado en un horno convencional a 423K durante 20-24h como etapa de pretratamiento, con el propósito de eliminar la humedad ambiental adsorbida y compuestos volátiles que podrían interferir en su comportamiento. La concentración de nitrógeno en la fase líquida fue la variable de respuesta y se determinó con un equipo ANTEK MultiTek™ equipado con un detector de quimioluminiscencia.

5.4 Adsorción de nitrógeno de dos cargas modelo y una carga real con un adsorbente comercial en un sistema de lotes

5.4.1 Materiales

La carga modelo identificada como MF-4 se obtuvo disolviendo 80ppmp de quinolina, 70ppmp de indol, y 150ppmp de carbazol, en la mezcla de tolueno:n-hexadecano (1:1g/g). La carga modelo denominada MF-5 se preparó de manera análoga, agregando 1%p de benzotiofeno a la carga modelo MF-4. La carga real utilizada en estos experimentos fue el mismo GLP citado en la sección 5.3, el cual fue seleccionado para estas pruebas por ser la carga más comúnmente procesada en unidades HDS de diesel. A fin de mantener la misma línea de comparación, se mantuvo el uso del adsorbente comercial CDX.

En la Tabla 4 se incluye la composición de las cargas modelo: MF-4 y MF-5, así como, la composición del GLP utilizados en estas pruebas. La diferencia entre las cargas modelo MF-4 y MF-5 radica principalmente en la presencia de benzotiofeno en la carga MF-5, lo cual se espera que modifique la adsorción de compuestos de nitrógeno. La mayor variedad de los compuestos de nitrógeno presentes en el GLP respecto a los contenidos en las dos cargas modelo debe incrementar la competencia por los sitios de adsorción.

Tabla 4. Composiciones de las cargas modelo MF-4 y MF-5, y del GLP

Compuesto	MF-4	MF-5	GLP
Nitrógeno (ppmp)	300	300	332
Quinolina	80	80	
Indol	70	70	
Carbazol	150	150	
Azufre (%p)			1.15
Benzotiofeno	0.0	1.0	
Aromáticos (%p)			n.r. ^a
Tolueno	Balance	Balance	
Parafinas (%p)			n.r. ^a
n-hexadecano	Balance	Balance	

^a No reportado.

5.4.2 Método experimental

Las pruebas de adsorción se realizaron en el sistema de lotes descrito en la sección 5.2.2 (Fig. 3), a las condiciones establecidas en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones experimentales de pruebas termodinámicas y cinéticas

Prueba	Carga líquida	Relación A/C^a (g/g)	Tiempo de contacto (min)
Termodinámica	MF-4, MF-5	0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09	60
	GLP	0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09	60
Cinética	MF-4, MF-5	0.013	1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 60
	GLP	0.013	1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 60

^a Adsorbente/Carga.

La temperatura, presión, y velocidad de agitación se mantuvieron constantes en 303K, 0.078MPa, y 460rpm, respectivamente. El adsorbente CDX fue triturado y tamizado a malla 60 para mantener el tamaño de partícula; además, fue secado en un horno convencional a 423K durante 20-24h. En las pruebas donde se trataron cargas modelo, la concentración de nitrógeno se determinó por cromatografía de gases con el equipo Bruker; y cuando se trató GLP, por quimioluminiscencia con el equipo ANTEK MultiTek™.

5.5 Adsorción de nitrógeno de cargas modelo y carga real con adsorbentes comerciales en sistemas de lotes y lecho fijo

5.5.1 Materiales

Tres cargas modelo se obtuvieron por la disolución por separado de quinolina (MF-1, 300 ppmp), indol (MF-2, 300ppmp), y carbazol (MF-3, 150ppmp) en una mezcla 1:1g/g de tolueno:n-hexadecano. El GLP y los adsorbentes: CDX, SG, y VG-077, utilizados en estas pruebas son los mismos materiales descritos en las secciones previas.

5.5.2 Método experimental

Sistema de lotes

Los adsorbentes se trituraron y tamizaron a malla 200/400 y se secaron en un horno convencional a 423K, por un tiempo máximo de 24h, antes de los experimentos. Los tres adsorbentes se probaron con las tres cargas modelo y el GLP. Los experimentos termodinámicos y cinéticos se llevaron a cabo en el sistema de lotes descrito (Fig. 3). Los resultados de las pruebas de equilibrio se obtuvieron variando la relación adsorbente/carga (A/C)=0.02-0.12g/g y midiendo la concentración de nitrógeno después de 60min de tiempo de contacto. Los resultados de las pruebas cinéticas se obtuvieron a una A/C =0.083g/g y tiempos de contacto de 1-60min. La temperatura, presión, y velocidad de agitación se mantuvieron constantes en 303K, 0.078MPa, y 460rpm, respectivamente.

Sistema de lecho fijo

En cada caso, el adsorbente se trituró y se tamizó a malla 40/80 y se cargó en una columna de acero inoxidable con diámetro interior=1.13cm y altura de lecho=22cm, para mantener

un espacio velocidad ($LHSV$) constante (volumen=22mL), (Fig. 4). Debido a sus diferentes densidades de cargado, las cantidades de adsorbente cargadas en la columna fueron también diferentes: 13.9g (CDX), 11.5g (SG) y 7.0g (VG-077). Antes de alimentar el GLP a la columna, los sólidos fueron puestos bajo flujo de nitrógeno a contracorriente (50-100mL/min), calentados hasta 473K y mantenidos a esta temperatura durante 60min para eliminar la humedad adsorbida y otros compuestos que pudieran influir en los resultados. Después de este pretratamiento, la temperatura del lecho se redujo a 303K para la prueba. Los experimentos se llevaron a cabo alimentando GLP por la parte inferior de la columna a un flujo de 1.84mL/min ($LHSV=5h^{-1}$), mediante una bomba de velocidad constante. Las muestras de producto se recuperaron periódicamente de la parte superior de la columna y se sometieron a pruebas analíticas de determinación de nitrógeno.

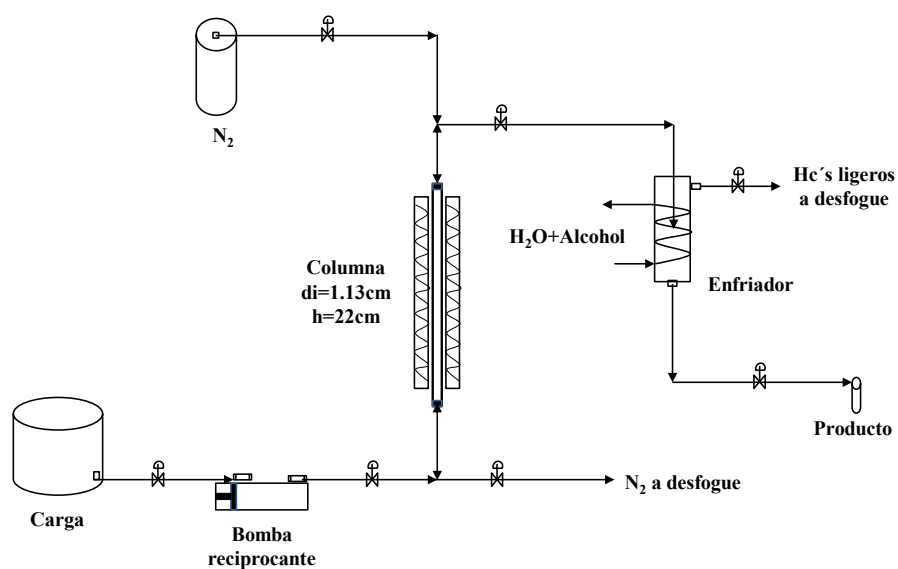


Fig. 4. Sistema de lecho fijo utilizado en pruebas experimentales

Cabe agregar que la concentración de nitrógeno se determinó con el equipo Bruker cuando se trataron cargas modelo y con el equipo ANTEK MultiTekTM cuando se procesó GLP.

5.6 Modelos matemáticos

5.6.1 Balance global de masa

El balance global de masa establece que la masa de nitrógeno adsorbido en el sólido es igual a la masa de nitrógeno removido de la carga. Esta es una premisa básica observada en todos y cada uno de los experimentos realizados en esta investigación.

En las pruebas de equilibrio, la capacidad de adsorción fue calculada a partir de la diferencia existente entre las concentraciones de nitrógeno en la fase líquida al inicio y en el equilibrio. Matemáticamente, se expresa de la siguiente forma (Cooney, 1999):

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (1)$$

donde: q_e es la capacidad de adsorción del material en el equilibrio en términos de la masa de nitrógeno adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g); C_o y C_e son las concentraciones inicial y de equilibrio de nitrógeno en la fase líquida (mg/mL), respectivamente; V es el volumen de carga (mL); y m es la masa de adsorbente (g).

En las pruebas cinéticas, la masa de nitrógeno adsorbido en el tiempo t , fue calculada mediante la Ec. (2), (Cooney, 1999):

$$q_t = \frac{C_o V_o - C_t V_t}{m} \quad (2)$$

donde: q_t es la capacidad de adsorción del material en el tiempo t expresada en términos de la masa de nitrógeno adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g); C_o y C_t son las concentraciones de nitrógeno (mg/mL) y V_o y V_t son los volúmenes (mL) de la fase líquida al inicio y al tiempo t , respectivamente; m es la masa de adsorbente (g).

5.6.2 Modelo de Langmuir

Este modelo incluye las siguientes consideraciones:

- La adsorción ocurre cuando una molécula de adsorbato colisiona con un sitio de adsorción desocupado; cada molécula adsorbida tiene el mismo porcentaje de desorción,
- la adsorción tiene una naturaleza reversible,
- la adsorción ocurre solo en sitios de adsorción específicos de la superficie del sólido,
- cada sitio adsorbe solamente una molécula de adsorbato,
- no hay fuerzas de interacción entre moléculas adsorbidas en sitios adyacentes,
- sólo existe una energía de adsorción (es decir, sólo hay un tipo de sitio de adsorción),
- las moléculas adsorbidas forman solamente una capa sobre la superficie del sólido,
- la energía de adsorción es constante e independiente de la formación de la monocapa,
- la adsorción máxima se alcanza cuando termina la formación de la monocapa,
- existe una adsorción lineal para soluciones diluidas.

El modelo de Langmuir, cuyo uso se recomienda solo en el intervalo experimental considerado, está definido por la siguiente expresión matemática:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

donde: q_e es la capacidad de adsorción del material en el equilibrio expresada por el número de moles de nitrógeno adsorbido por gramo de adsorbente (mmol/g); q_m es la capacidad de adsorción del material cuando se alcanza un recubrimiento completo de su superficie con una monocapa, y está definida por el número de moles de nitrógeno adsorbido por gramo de adsorbente (mmol/g); K_L es la constante de Langmuir para la energía de adsorción (fuerza del enlace generado entre la superficie del sólido y las especies adsorbidas), (L/mmol); C_e es la concentración de equilibrio del nitrógeno en la fase líquida (mmol/L).

El modelo de Langmuir es reconocido por su simpleza matemática y buen ajuste a datos experimentales. Los parámetros: q_m y K_L se estiman a partir de un ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales de la gráfica: ($1/C_e$ vs. $1/q_e$).

Por otra parte, Almarri y col., (2009) definieron la *afinidad relativa* (RA , L/g) de un adsorbente a partir del modelo de Langmuir, con la siguiente expresión:

$$RA = q_m K_L = K_L Q_m S \quad (4)$$

donde: q_m y K_L son los parámetros de Langmuir; Q_m es la densidad máxima de sitios de adsorción por unidad de área ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$); S es el área superficial del sólido (m^2/g).

5.6.3 Modelo de Freundlich

A diferencia del modelo de Langmuir, en el modelo de Freundlich se considera que:

- existe una distribución exponencial de la energía de adsorción (es decir, existen sitios débiles y fuertes, lo cual es una característica de las superficies heterogéneas),
- es factible la adsorción de moléculas en varias capas sobre la superficie del sólido.

El modelo de Freundlich es utilizado en casos de adsorción en fase líquida, proporciona resultados satisfactorios en casos donde ocurre quimisorción y frecuentemente, presenta resultados similares a los obtenidos con el modelo de Langmuir. El modelo de Freundlich está definido matemáticamente por la siguiente expresión:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

donde: K_F ($\text{mmol}^{(1-1/n)}\text{L}^{(1/n)}/\text{g}$), y n (adimensional) son los parámetros de Freundlich para la capacidad e intensidad de adsorción, respectivamente; q_e y C_e son las mismas variables descritas para el modelo de Langmuir (Eq. 3).

Al igual que el modelo de Langmuir, el modelo de Freundlich es también un modelo muy utilizado por su simpleza matemática y buen ajuste a datos experimentales. Los parámetros del modelo de Freundlich: K_F y n se estiman también mediante un ajuste de mínimos cuadrados de los datos experimentales de la gráfica: ($\log C_e$ vs. $\log q_e$).

Cabe agregar que existen otros modelos para describir el equilibrio de adsorción de un compuesto, por ejemplo: el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), (Brunauer y col., 1938); sin embargo, los modelos de Langmuir y Freundlich tienen una amplia aceptación. Normalmente y dependiendo de la expresión lineal de cada isoterma, los parámetros de estos modelos se obtienen por regresión lineal (Foo y Hammed, 2010).

Cuando la carga contiene una gran variedad de compuestos que pueden ser adsorbidos, la isoterma de un componente de esa mezcla puede no ajustarse al modelo individual debido a la adsorción competitiva existente. Para este caso en particular, se han desarrollado modelos de isothermas multicomponentes (e.g. Modelo de Langmuir-Freundlich).

En este trabajo se consideraron los modelos de Langmuir y Freundlich para describir las isothermas de adsorción de la quinolina, indol y carbazol. Por cuestiones prácticas, también se utilizaron estos modelos cuando estos compuestos de nitrógeno estuvieron mezclados con otros compuestos de nitrógeno, azufre, aromáticos y parafinas. Es decir, se consideró a la familia de compuestos de nitrógeno como un pseudo-componente.

5.6.4 Modelos cinéticos

Se han desarrollado varios modelos para representar la cinética de adsorción, cuya aplicación depende de cada caso en particular. En este trabajo, la cinética de adsorción de los compuestos de nitrógeno se estudió usando los modelos de pseudo primer-orden (Ec. 6) y pseudo segundo-orden (Ec. 7), en los términos establecidos por Wen y col. (2010):

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1ad} t}{2.303} \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2ad} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

donde: q_e es la capacidad de adsorción del material en el equilibrio en términos de los moles de nitrógeno adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio (mmol/g); q_t es la capacidad de adsorción del material en el tiempo t en términos de los moles de nitrógeno adsorbido por gramo de adsorbente (mmol/g); k_{1ad} es la constante de velocidad de pseudo primer-orden de adsorción (1/min), t es el tiempo de contacto (min), y k_{2ad} es la constante de velocidad de pseudo segundo-orden de adsorción (g/(mmol min)). Cabe señalar que la k_{1ad} se determina a partir de la pendiente de la gráfica de $(\log (q_e - q_t))$ vs. t y la k_{2ad} de la ordenada al origen de la gráfica de $(t/q$ vs. $t)$.

5.6.5 Modelo de Clark

Este modelo matemático fue desarrollado inicialmente por Clark (1987) para predecir el comportamiento de un sistema de un compuesto orgánico con un carbón activado granular.

La deducción del modelo de Clark se basó en las siguientes consideraciones:

- expresiones de continuidad para la fase líquida y la velocidad de adsorción;
- la forma de la zona de transferencia de masa es constante;
- todos los adsorbatos se eliminan al final de la columna y;
- la isoterma se ajusta al modelo de Freundlich.

Matemáticamente, el modelo de Clark está dado por las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{C_i^{n-1}}{1 + A e^{-rt}} \right)^{\frac{1}{n-1}} = C \quad (8)$$

$$A = \left(\frac{C_i^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1 \right) e^{rt_b} \quad (9)$$

donde: para la Ec. 8: C_i es la concentración de nitrógeno en la carga (mg/L); n es la constante de Freundlich de la intensidad (adimensional); A es un parámetro de Clark que

está en función de las concentraciones de nitrógeno, tiempo y r (adimensional); r es un parámetro que depende de n , del coeficiente de transferencia de masa, del flujo de carga por unidad de área transversal de flujo, y del cambio diferencial de altura de la columna respecto al cambio diferencial del tiempo de servicio (1/min); t es el tiempo de servicio (min); C es la concentración de nitrógeno del efluente en el tiempo t (mg/L). Para la Ec. 9: C_b es la concentración de nitrógeno en el punto de quiebre (mg/L); y t_b es el tiempo de servicio en el punto de quiebre (min). A , C_i , y r son los parámetros citados para la Ec. 8.

Para usar el modelo de Clark, se debe estimar n en el sistema de lotes, generar la curva de ruptura y escribir la Ec. 9 en forma lineal (i.e. la pendiente y la intersección de la gráfica de $(\ln [(C_i/C)^{n-1} - 1])$ vs. t) permiten encontrar r y A , respectivamente).

5.6.6 Modelo de Thomas

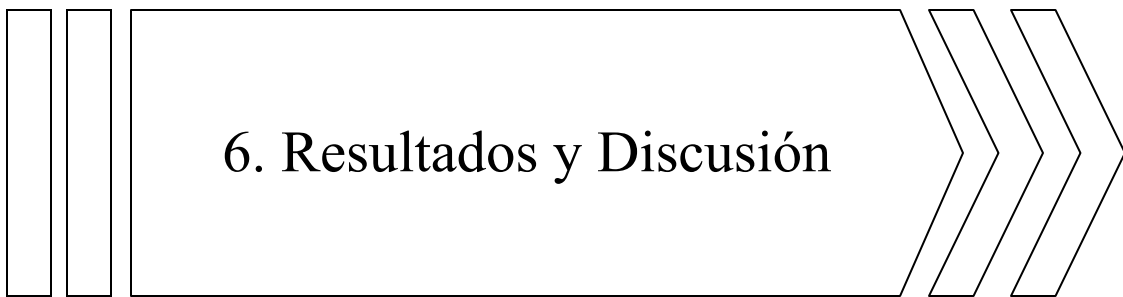
El modelo de Thomas estima la capacidad de adsorción del adsorbente y predice curvas de ruptura y la adsorción cuando las resistencias a la difusión externa e interna son extremadamente pequeñas (Wen y col., 2010; Ghasemi y col., 2011). Thomas considera básicamente dos premisas:

- cinética de segundo orden para reacciones reversibles;
- la isoterma se ajusta al modelo de Langmuir.

El modelo de Thomas está dado por la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{C_F}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} q_F m}{Q} - k_{Th} C_F t \quad (10)$$

donde: C_F y C son las concentraciones de nitrógeno en el equilibrio y en el efluente en el tiempo t , respectivamente (mg/L); k_{Th} es la constante de velocidad de Thomas (L/(min g)); q_F es el valor de q en equilibrio con C_F (mg/g); m es la masa de adsorbente (g); Q es el flujo de carga (L/min); y t es el tiempo de servicio (min). Con varios pares de m y Q , los valores de k_{Th} y q_F pueden obtenerse de la gráfica de $(\ln[(C_F/C) - 1])$ vs. t .



6. Resultados y Discusión

*Aunque la verdad de los hechos resplandezca, los hombres siempre se batirán
en la sutil trinchera de las interpretaciones...*

Gregorio Marañón, médico y escritor español.

6. Resultados y Discusión

En este capítulo se incluyen los resultados y discusión de todas las pruebas experimentales realizadas en el marco de esta investigación. Los resultados obtenidos en las cinco secciones experimentales se validan con resultados reportados en literatura abierta.

6.1 Caracterización de adsorbentes comerciales

6.1.1 Propiedades texturales

El área superficial disminuyó en el siguiente orden: VG-077>SG>CDX (Tabla 6). Si se considera que la cantidad de nitrógeno que un material puede adsorber es proporcional a su área superficial entonces, el VG-077 debe mostrar el mejor desempeño adsorptivo.

Tabla 6. Área superficial y volumen de poro de los adsorbentes comerciales

Propiedades	CDX	SG	VG-077
Área BET (m ² /g)	520	645	1270
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.48	0.82	0.81

El volumen de poro representa el volumen total de los poros por unidad de peso del sólido. Algunos materiales como el VG-077 están formados por una compleja red de poros de diferentes formas y tamaños. Estos poros tienen una geometría irregular, y están ramificados e interconectados por canales que pueden ser o no regulares (Cooney, 1999). Según los resultados de la Tabla 6, el volumen de poro disminuyó así: SG≈VG-077>CDX; por lo que, en principio, el CDX ofrecería mayor resistencia a la difusión de moléculas.

Las Figs. 5 y 6 muestran respectivamente las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno y la distribución del diámetro de poro de los tres adsorbentes. En la Fig. 5 se observa que el CDX y el VG 077 presentan una isoterma Tipo IV, con histéresis a partir de 0.35 (VG-077) y 0.42 (CDX) de P/P_o, lo cual es prueba de mesoporosidad (Sing y col., 1985).

La isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno de la SG fue del Tipo IV, típica de un material mesoporoso con histéresis a partir de 0.70 de P/P_o, (Fig. 5). Este tipo de histéresis corresponde a mesoporos cilíndricos abiertos (Gregg y Sing, 1982).

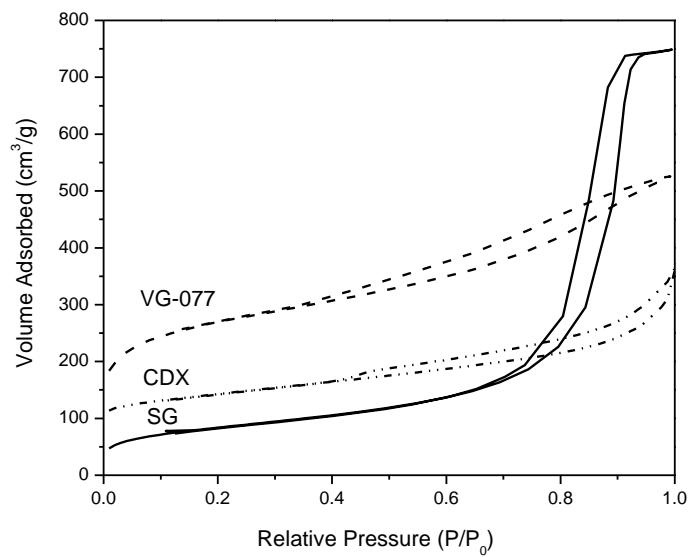


Fig. 5. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de los adsorbentes comerciales

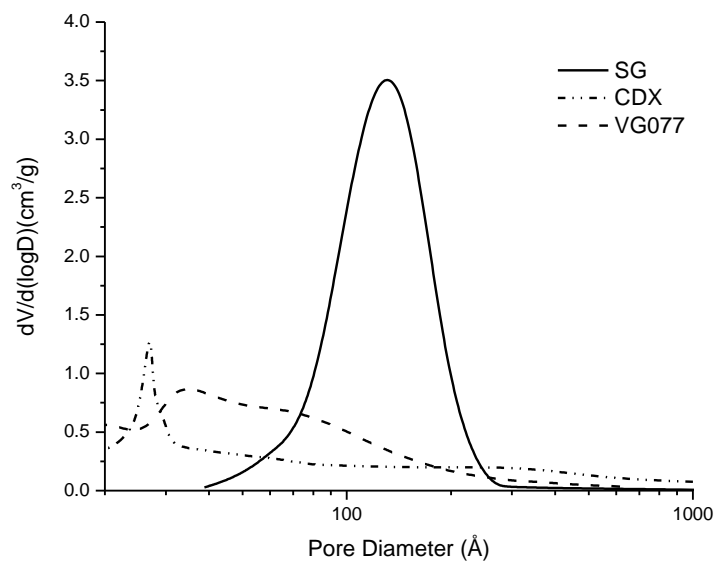


Fig. 6. Distribución del diámetro de poro de los adsorbentes comerciales

El diámetro de poro es muy importante para el acceso de los compuestos de nitrógeno a los sitios de adsorción internos. En la Fig. 6, se observa que el CDX y el VG-077 están formados principalmente por microporos y mesoporos, en tanto, la SG sólo tiene mesoporos. Por eso, el orden de restricción de acceso es: CDX>VG-077>SG.

La distribución del diámetro de poro fue heterogénea, de 20 a 1000Å para el CDX y de 20 a 700Å para el VG-077 (Fig. 6). Asimismo, la curva de adsorción de la SG muestra un diámetro de poro relativamente mayor pero con una distribución más estrecha, para un diámetro de poro promedio de aproximadamente 130Å (Fig. 6).

6.1.2 Interacciones piridina-CDX y piridina-SG

La naturaleza ácida del CDX y SG fue estudiada en términos de la adsorción de piridina con espectroscopia FTIR. La piridina es una base de Lewis porque tiene un par solitario de electrones en su átomo de nitrógeno y es una base de Brønsted también, porque es capaz de aceptar un protón para formar un ión piridinio. La interacción entre la piridina y un sitio ácido de Lewis se lleva a cabo a través de un enlace covalente coordinado y la interacción entre la piridina y un sitio ácido de Brønsted ocurre a través de la formación de un ión piridinio en el sitio ácido (Little y col., 1966). Si la fuerza ácida representa la fuerza con la que se adsorben las moléculas de piridina en los sitios ácidos del sólido entonces, la cantidad de sitios ácidos fuertes es alta cuando se libera una gran cantidad de moléculas de piridina después de hacer vacío a alta temperatura (Parry, 1963).

La Fig. 7 muestra que la adsorción de piridina a temperatura ambiente en el CDX presenta una banda a 1449cm^{-1} , la cual se atribuye a un enlace covalente coordinado; esta banda se volvió más estrecha y declinó al aumentar la temperatura. La banda a 1572cm^{-1} se asocia a una adsorción física de la piridina, y la banda a 1592cm^{-1} a un enlace hidrógeno-piridina. La región de 1572 a 1630cm^{-1} indica que el CDX tiene sitios ácidos fuertes de Lewis porque la piridina fue desorbida cuando la temperatura llegó a 673K. La banda a 1540cm^{-1} vista hasta 673K muestra la presencia de sitios ácidos fuertes de Brønsted (Parry, 1963).

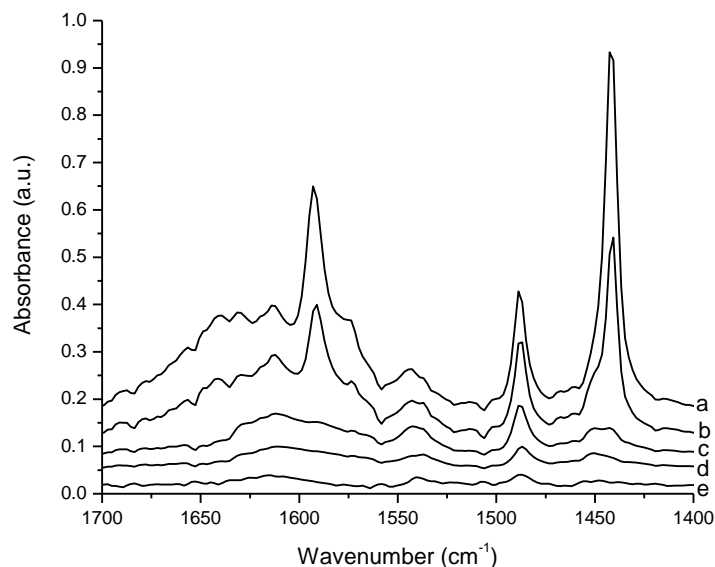


Fig. 7. Espectros FTIR de piridina en el CDX: a) adsorción a temperatura ambiente; desorción: b) 373K, c) 473K, d) 573K, y e) 673K

Respecto a la SG, la Fig. 8 muestra dos bandas, a 1445 y a 1595cm^{-1} , mismas que pueden estar asociadas a un enlace hidrógeno-piridina. El máximo de la banda a 1440cm^{-1} no fue lo suficientemente alto como para asociarlo a acidez de Lewis (Little y col., 1966). Cuando la piridina fue desorbida a temperaturas superiores a 373K , todas las bandas desaparecieron, lo cual significa que la piridina se adsorbió débilmente en la superficie de la SG.

En la Fig. 9 correspondiente a la SG, apareció un conjunto de bandas alrededor de 3520 , 3670 , 3710 y 3745cm^{-1} a 373 y 473K . Debido a que las moléculas de agua adsorbidas en multicapas están sujetas a numerosas interacciones mediante puentes de hidrógeno, se observa un corrimiento batocrómico de la frecuencia de estiramiento del grupo $-\text{OH}$, junto a un ensanchamiento heterogéneo. Estas bandas corresponden a grupos silanol (Si-OH) internos y terminales enlazados con hidrógeno y también, a grupos Si-OH aislados que difícilmente forman puentes de hidrógeno porque están distantes (Morrow y col., 1976; Iler, 1979; Górak-Marek y col., 2005; Ide M. El-Roz y col., 2013). Al presentarse la deshidroxilación por calentamiento a vacío, las cantidades relativas de estas especies

variaron al cambiar las intensidades de banda (Fig. 9). La disminución de la banda a 3520cm^{-1} se atribuye a la eliminación de dos grupos $-\text{OH}$ unidos con hidrógeno para formar agua y un grupo siloxano (Si-OH-Al). La alúmina contiene sólo sitios ácidos de Lewis; sin embargo, al añadir Si durante la síntesis del material, la pérdida de dichos sitios y la formación de sitios ácidos de Brønsted son evidenciados por la aparición de la banda del grupo Si-OH-Al a $3550\text{-}3660\text{cm}^{-1}$ (Górak-Marek y col., 2005).

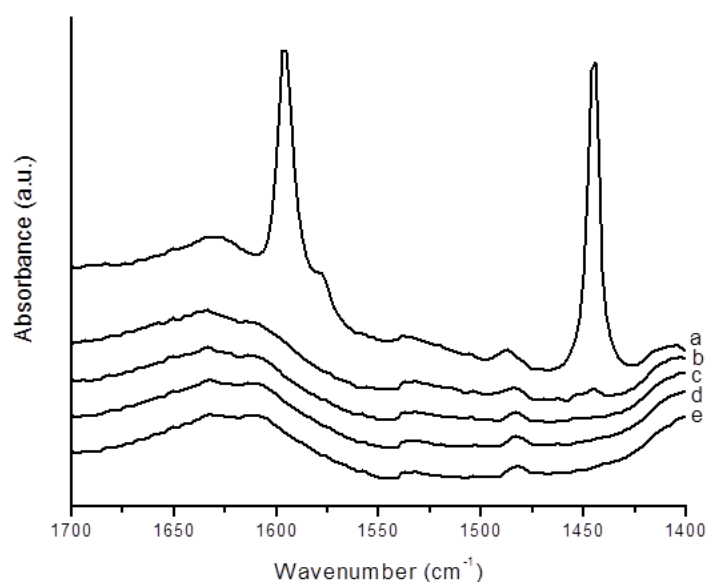


Fig. 8. Espectros FTIR de piridina en la SG: a) adsorción a temperatura ambiente; desorción: b) 373K, c) 473K, d) 573K, y e) 673K

El CDX presenta una banda ancha centrada en 3450cm^{-1} a 373K (Fig. 10). A medida que aumentó la temperatura de desorción, la presencia de grupos $-\text{OH}$ fue más evidente. Una señal asignada al grupo Si-OH apareció en 3735cm^{-1} , y se observaron dos bandas anchas a 3660 y 3530cm^{-1} atribuidas a los grupos Si-OH-Al y $-\text{OH}$.

La integración del área bajo la curva a 373K representa la cantidad total de grupos Si-OH , estén o no en la superficie del sólido. Además, la SG tiene mayor densidad de grupos OH que el CDX (2.1 vs. $0.68\mu\text{mol/m}^2$), (Ide M. El-Roz y col., 2013; Gallas y col., 2009).

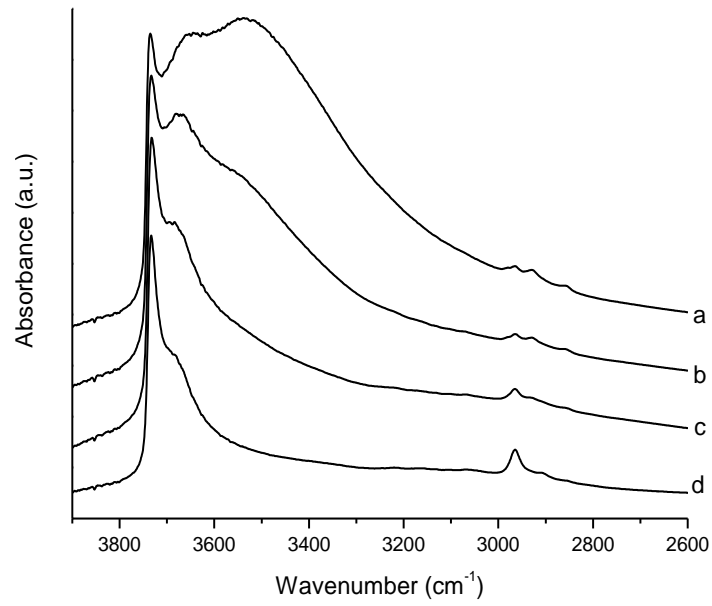


Fig. 9. Espectros FTIR de la superficie de la SG: a) 373K, b) 473K, c) 573K, y d) 673K

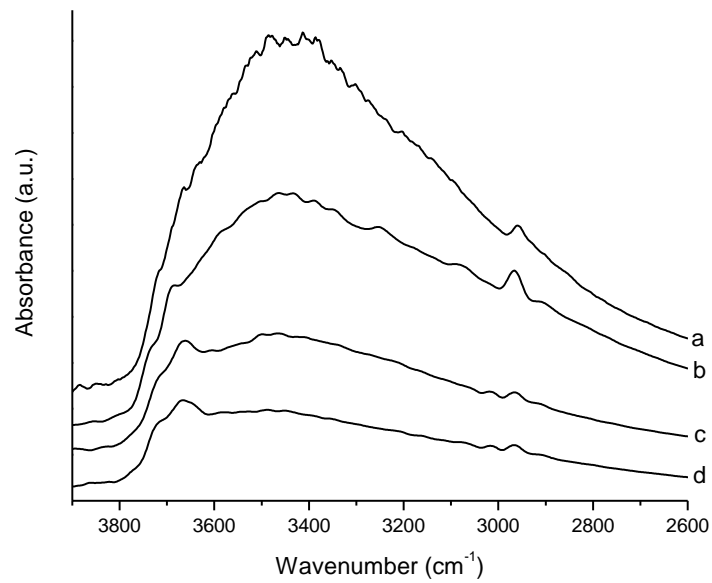


Fig. 10. Espectros FTIR de la superficie del CDX: a) 373K, b) 473K, c) 573K, y d) 673K

La naturaleza no-ácida de los grupos -OH de la SG se hace evidente en la baja adsorción de piridina y la ausencia de sitios ácidos de Lewis (Fig. 8). La adsorción de piridina en este adsorbente se atribuye a un enlace por puente de hidrógeno entre una molécula de piridina y un grupo -OH de un grupo Si-OH. Los grupos Si-OH son los principales sitios de adsorción de nitrógeno en la SG. Por otra parte, la acidez de los grupos -OH del CDX fue puesta en evidencia por la adsorción de piridina y la correspondiente banda asociada a iones piridinio observada a 1545cm^{-1} (Fig. 7). Estos iones se forman mediante la transferencia de un protón de un grupo -OH a una molécula de piridina.

6.1.3 Interacciones indol-CDX e indol-SG

En las Figs. 11(a) y 12(a) se muestran los espectros en la región de 4000 a 2500cm^{-1} resultantes del contacto del CDX y SG con el indol, respectivamente. En ambos casos, la adsorción de indol formó bandas de adsorción anchas en la región de 3650 a 3250cm^{-1} , a expensas de la banda atribuida a grupos -OH superficiales que típicamente aparece en la región de 3800 a 3200cm^{-1} (Parry, 1963). Esto significa que el indol interactúa y perturba los grupos -OH superficiales del CDX y la SG mediante puentes de hidrógeno.

El indol se desorbió de la SG a 393K (Fig. 12(a)), pero resistió en el CDX la desgasificación a 573K (Fig. 11(a)). Esto sugiere una interacción más fuerte y la formación de un complejo de superficie en el CDX por la naturaleza ácida de los grupos -OH superficiales. La importancia del grupo Si-OH en la capacidad de adsorción de los sólidos radica en el hecho de contar con un componente donador-aceptor en la interacción (i.e. puente de hidrógeno), (Iler, 1979). La más fuerte adsorción de compuestos se observó en los grupos -OH aislados en la superficie de la SG deshidratada térmicamente.

En la región de estiramiento del enlace C-H, la interacción entre el CDX y la SG con el indol generó la aparición de tres bandas (Figs. 11(a) y 12(a)): la banda del enlace C-H aromática del indol fue visible a 3055cm^{-1} ; las bandas a 2961 y 2893cm^{-1} son típicas de grupos metilo y metileno, respectivamente (Pouchert, 1989). Los espectros del indol

adsorbido fueron formados por la región de baja frecuencia; las bandas a 1632, 1616, 1574, 1508, 1488, 1456 y 1413 cm^{-1} son típicas del indol (Figs. 11(b) y 12(b)), (Pouchert, 1989).

Estos resultados muestran que el indol se adsorbe en el CDX y la SG con un enlace por puente de hidrógeno. La fuerza de adsorción del indol es más fuerte en el CDX, según se puede observar en la desaparición de bandas desde 373K en las Figs. 12(a) y 12(b). El CDX exhibió mayor afinidad por la quinolina que por el indol debido a que, preferentemente por su naturaleza ácida, favorece la adsorción por interacción ácido-base (Snyder, 1963).

6.1.4 Grupos funcionales de oxígeno del VG-077

Los grupos funcionales de oxígeno localizados en la superficie de los carbones activados desempeñan un rol muy importante en las aplicaciones de estos materiales como adsorbente, catalizador y/o soporte (Kim y col., 2006; Almarri y col., 2009; Almarri y col., 2009). Como se puede observar en el espectro *a* de la Fig. 13, el VG-077 mostró bandas de adsorción muy anchas, de 3500 a 2500 cm^{-1} , que indican la presencia de protones intercambiables típicamente de alcoholes (3500-3100 cm^{-1}), (Wen y col., 2010), y de grupos -COOH (3300-2500 cm^{-1}), (Ide M. El-Roz y col., 2013; Silverstein y col., 1981). La banda a 1705 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento del enlace -C=O, típica de grupos carbonilo (Wen y col., 2010); y la banda ancha a 1257 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C-O. Las bandas a 1700 y 3000 cm^{-1} corresponden a una función ácida carboxílica. La banda a 3062 cm^{-1} es típica de compuestos aromáticos, mientras que las bandas a 2919 y 2854 cm^{-1} son asignadas a grupos C-H residuales y alifáticos, respectivamente (Silverstein y col., 1981; Larkin, 2011).

La desorción de piridina del VG-077 a vacío, 323, 373 y 473K se muestra en la Fig. 13 con los espectros *b*, *c* y *d*. La piridina adsorbida físicamente y la piridina adsorbida con un enlace por puente de hidrógeno de un grupo -OH aparecieron a 1488 y 1445 cm^{-1} , respectivamente. En el extremo de baja frecuencia, se observaron dos bandas de adsorción, a 758 y 703 cm^{-1} , atribuidas a la torsión fuera del plano del anillo y a la torsión fuera del plano del enlace -CH, respectivamente (Zawadzki, 1988).

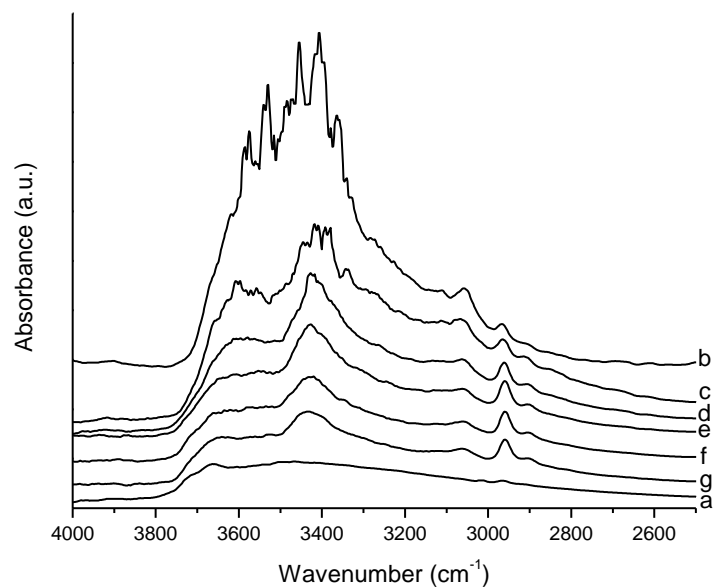


Fig. 11(a). Espectros FTIR en la región de 4000 a 2500cm^{-1} del CDX: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K , d) 423K , e) 473K , f) 533K , y g) 573K

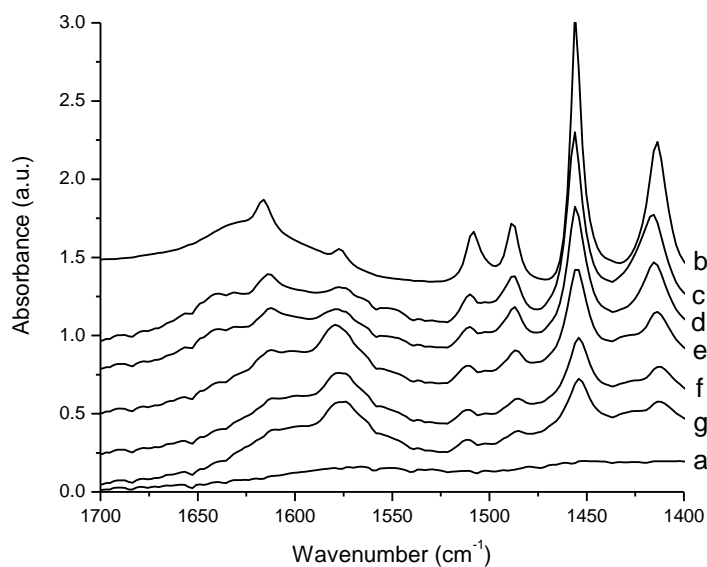


Fig. 11(b). Espectros FTIR en la región de 1700 a 1400cm^{-1} del CDX: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K , d) 423K , e) 473K , f) 533K , y g) 573K

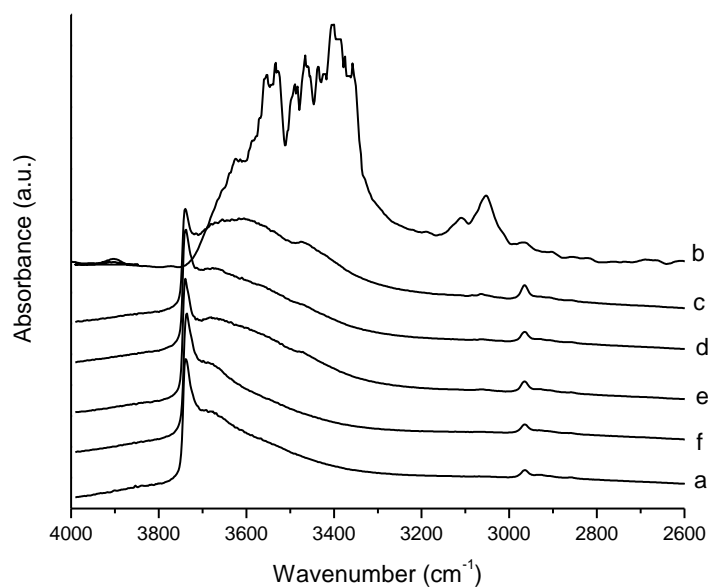


Fig. 12(a). Espectros FTIR en la región de 4000 a 2600 cm^{-1} de la SG: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K, d) 393K, e) 403K, y f) 473K

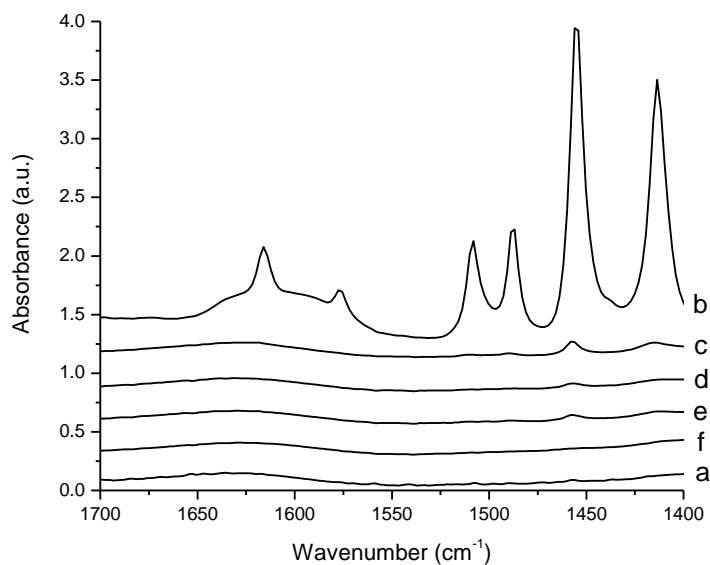


Fig. 12(b). Espectros FTIR en la región de 1700 a 1400 cm^{-1} de la SG: a) muestra activada; b) adsorción de indol a temperatura ambiente; desorción: c) 373K, d) 393K, e) 403K, y f) 473K

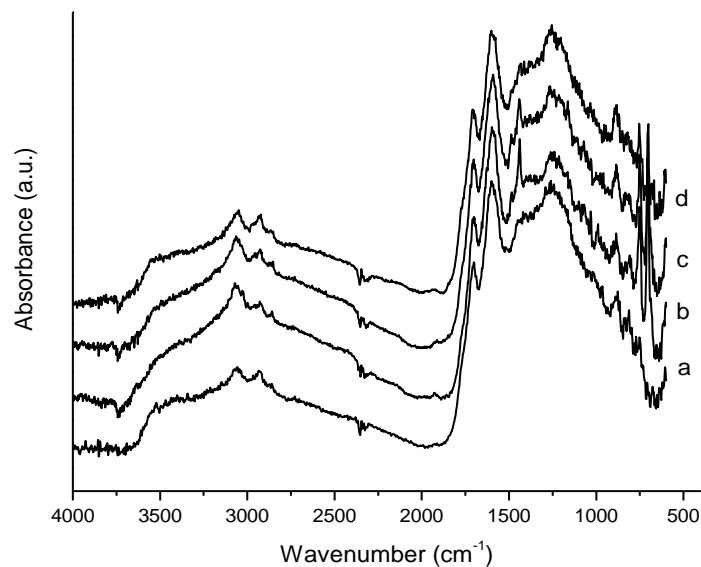


Fig. 13. Espectros FTIR del VG-077: a) muestra activada; desorción de piridina: b) 323K, c) 373K, y d) 473K

Los espectros *b* y *c* de la Fig. 13 no revelaron la presencia del ion piridinio, por lo que no se encontraron sitios Brønsted en el VG-077. Además, el espectro *d* muestra que la piridina fue completamente desorbida a 1488, 1445, 758 y 703 cm^{-1} a 473K.

La alta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno del VG-077 radica en la presencia de grupos funcionales de oxígeno en su superficie (Kim y col., 2006; Almarri y col., 2009; Almarri y col., 2009). Almarri y col. (2009), encontraron que los grupos funcionales de oxígeno ácidos permiten la adsorción de quinolina, mientras que los grupos funcionales de oxígeno básicos favorecen la adsorción de indol; además, encontraron que todos los carbones activados que evaluaron adsorbieron más indol que quinolina: 1.38mmol/g de indol vs. 1.23mmol/g de quinolina.

6.2 Adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de una carga modelo con materiales y catalizadores comerciales utilizados en procesos de refinación del petróleo

6.2.1 Quinolina

Catalizadores de HDS sin presulfurizar (CHDSs/p)

Las combinaciones metálicas NiMo y CoMo, así como, el contenido de metales activos no generaron una diferencia notable en la adsorción de quinolina. Por ejemplo: el material *m9* es un catalizador de CoMo y el material *m10* es un catalizador de NiMo (Tabla 7); sin embargo, la adsorción de quinolina fue similar ($q=0.16\text{mmol/g}$, Fig. 14).

La muestra *m24* tiene mayor contenido de metales activos (catalizador diseñado para producir diesel UBA) que la *m21*, ambos catalizadores tienen la misma formulación metálica NiMo, y la adsorción de quinolina fue similar ($q=0.16\text{mmol/g}$, Fig. 14).

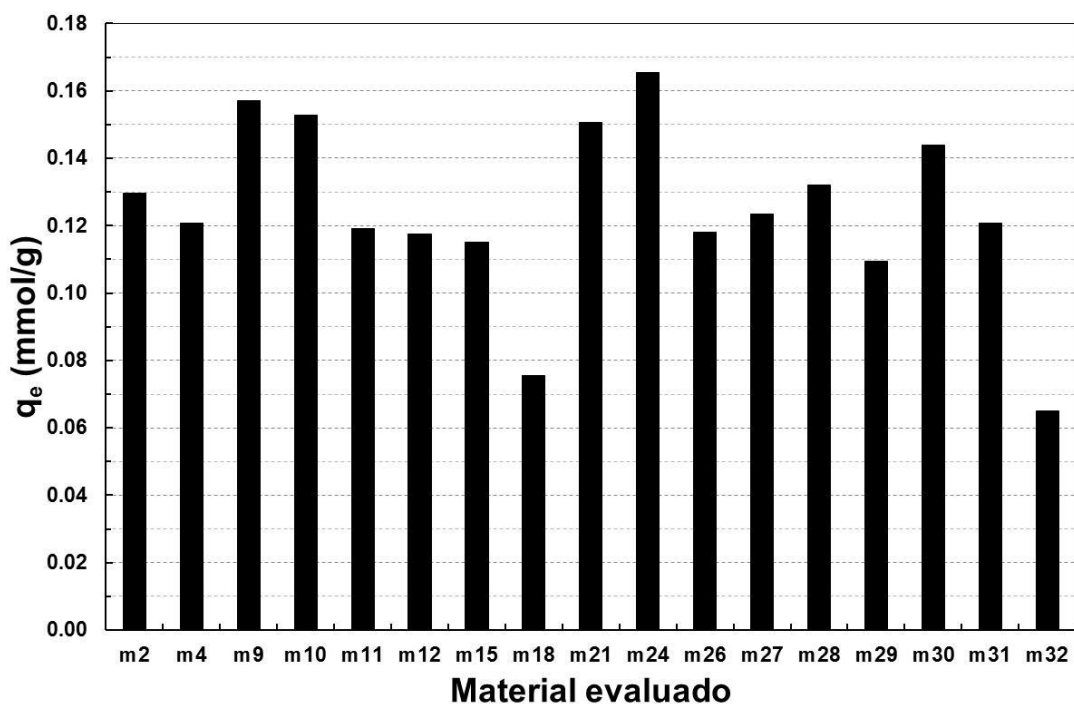


Fig. 14. Adsorción de quinolina con catalizadores de HDS sin presulfurizar

Tabla 7. Catalizadores y materiales utilizados en procesos de refinación del petróleo

Clave	Material/Aplicación/Metales activos	¿Presulfurizado?	Malla
m1	Selexsorb CDX. Secado	No	60
m2	CHDS de diesel	No	60
m3	CFCC. Usado	n.a.	120
m4	CHDS de Naftas de Coquización	No	60
m5	Malla molecular. Secado	n.a.	60
m6	Soporte. HDS	n.a.	60
m7	Silica gel. Secado	n.a.	120
m8	Soporte. HDS	No	60
m9	CHDS de diesel. CoMo	No	60
m10	CHDS de Naftas. NiMo	No	60
m11	CHDS de Turbosina. NiMo	No	60
m12	CHDS de diesel. CoMo	No	60
m13	CHDS de diesel. CoMo	Si	60
m14	CHDS de Naftas. NiMo	Si	60
m15	CHDS de Diesel	No	60
m16	CHOil. NiMo	No	60
m17	CHDS de Diesel	Si	60
m18	CHDS de diesel UBA	No	60
m19	CHDS de diesel	Si	60
m20	CHDS de diesel	Si	60
m21	CHDS de Nafta de Coquización. NiMo	No	60
m22	CHDS de diesel. CoMo	Si	60
m23	CHDS de diesel UBA. NiMo	Si	60
m24	CHDS de diesel UBA. NiMo	No	60
m25	CFCC. Nuevo	n.a.	120
m26	CHDS de diesel UBA	No	60
m27	CHDS. Guarda de metals	No	60
m28	CHDS	No	60
m29	CHDS de diesel UBA	No	60
m30	CHDS	No	60
m31	CHDS de diesel UBA. NiMo	No	60
m32	CHDS de carga a FCC. NiCoMo	No	60
m33	Soporte. HDS	No	60
m34	Soporte. HDS	No	60
m35	CRN. PtRe	n.a.	120
m36	CRN. PtSn	n.a.	120

n.a. no aplica

La capacidad promedio de adsorción de quinolina considerando los materiales incluidos en la Fig. 14 fue de 0.124mmol/g (desviación estándar o $s=0.026\text{mmol/g}$). Doce de los diecisiete CHDSs/p tuvieron una capacidad de adsorción de 0.098 a 0.151mmol/g ($x \pm s$). Considerando que los CHDSs/p evaluados actúan solamente como adsorbentes, entonces el *m24* fue el catalizador que presentó la mayor adsorción de quinolina ($q=0.165\text{mmol/g}$).

Asimismo, el *m9*, *m10*, y *m21* son también materiales interesantes, ya que presentaron una adsorción de quinolina mayor del 90%. El lado opuesto fue representado por el *m32*, con la cantidad más baja de quinolina adsorbida ($q=0.065\text{mmol/g}$). La diferencia entre los valores máximo y mínimo (0.100mmol/g) se atribuye a la diferencia estructural de los soportes y/o a la presencia de otros elementos que modifican la superficie catalítica (e.g. fósforo).

En cuanto al mecanismo de adsorción de nitrógeno y en base a los resultados obtenidos en la sección 6.1.2, se infiere que la adsorción de quinolina ocurre preferentemente en los sitios ácidos del soporte catalítico (Al_2O_3 , en la mayoría de los casos).

Si las características de la superficie del sólido determinan el mecanismo de adsorción entonces, la formación de oxisulfuros en el presulfurizado de los CHDS podría modificar la adsorción de compuestos de nitrógeno. Esta hipótesis se somete a prueba a continuación.

Catalizadores de HDS presulfurizados (CHDSp)

La adsorción de quinolina fue menor en CHDSp (Fig. 15) que en CHDSs/p (Fig. 14). La adsorción de quinolina fue mayor en el *m10* (CHDSs/p) que en el *m14* (CHDSp), aunque se trata del mismo catalizador ($q=0.15$ vs. 0.12mmol/g). El *m12* (CHDSs/p) adsorbió más quinolina que el *m13* (CHDSp) siendo el mismo catalizador ($q=0.12$ vs. 0.08mmol/g).

Esto significa que los oxisulfuros metálicos no crean ninguna condición electrónica favorable para la adsorción de quinolina; por el contrario, el compuesto orgánico y agente sulfhidrante depositados durante la etapa de presulfurizado bloquean los sitios ácidos de la superficie catalítica y/u obstruyen las entradas a los poros y canales intraparticulares.

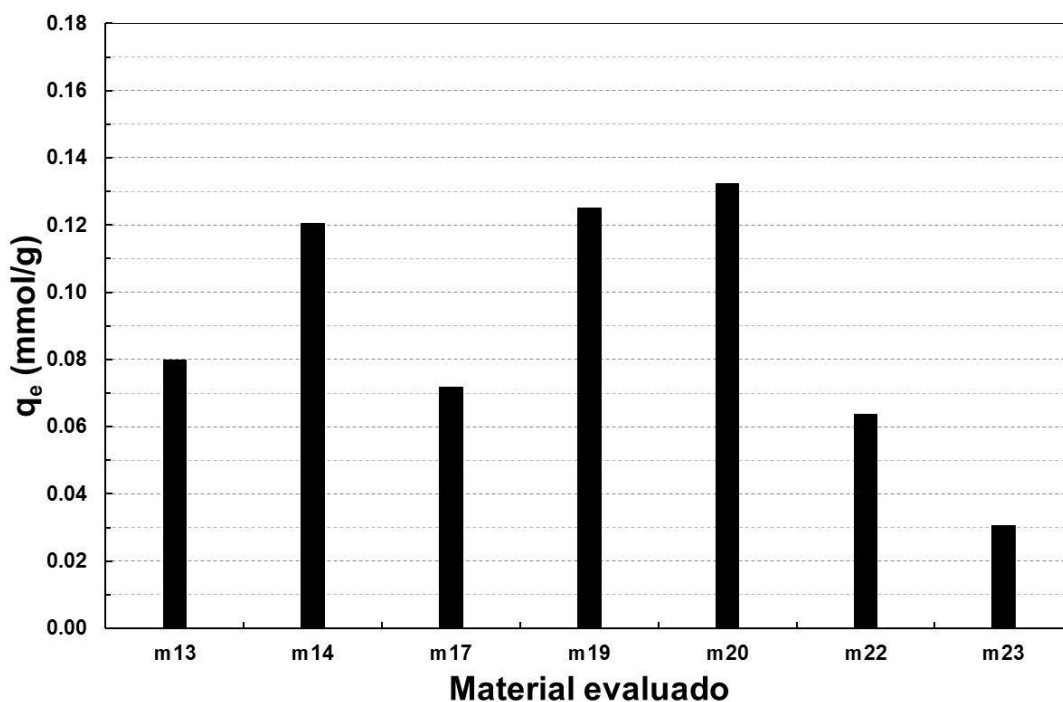


Fig. 15. Adsorción de quinolina con catalizadores de HDS presulfurizados

Las combinaciones NiMo y CoMo no generaron diferencia alguna en la adsorción de quinolina (Fig. 15): el *m14* (NiMo) logró una mayor adsorción de quinolina que el *m13* (CoMo, $q=0.12$ vs. 0.08 mmol/g), pero el *m23* (NiMo) adsorbió menos quinolina que el *m22* (CoMo, $q=0.03$ vs. 0.06 mmol/g). Asimismo, el contenido de metales activos tampoco causó un efecto considerable: el *m14* contiene menos metales activos que el *m23* pero alcanzó una mayor adsorción de quinolina ($q=0.12$ vs. 0.03 mmol/g, Fig. 15).

La capacidad promedio de adsorción de quinolina para los CHDSp fue de 0.089 mmol/g, con $s=0.038$ mmol/g. En la Fig. 15 se observa que cinco de los siete CHDSp tuvieron una capacidad de adsorción de 0.051 a 0.127 mmol/g ($x \pm s$).

En base a estos resultados, el *m20* alcanzó la adsorción más alta ($q=0.132$ mmol/g). El catalizador *m23* utilizado para producir diesel UBA presentó la menor adsorción de quinolina ($q=0.031$ mmol/g), y una diferencia de 0.101 mmol/g respecto al *m20*.

De esta manera, los CHDSs/p mostraron mejores niveles de adsorción de quinolina que los CHDSp; sin embargo, y con la perspectiva de incluir este proceso de adsorción en las unidades HDS comerciales, es conveniente determinar si la más alta adsorción de quinolina ($q=0.165\text{mmol/g}$) obtenida hasta este punto con el material *m24* (CHDSs/p) puede ser superada por catalizadores utilizados en los procesos de FCC, RN o HOil.

Catalizadores del proceso de desintegración catalítica fluida (CFCC), catalizadores del proceso de reformación de naftas (CRN) y catalizadores del proceso HOil (CHOil)

Considerando las propiedades ácidas y alta área superficial de los CFCC, se esperaba alcanzar altos niveles de adsorción de nitrógeno con estos materiales; sin embargo, la adsorción de quinolina fue baja en los dos CFCC evaluados: *m3* y *m25* ($q=0.04$ y 0.06mmol/g , respectivamente, Fig. 16). La diferencia entre estos sólidos se debe al carbón presente en el *m3*, mismo que bloquea sitios ácidos y obstruye canales intraparticulares.

De acuerdo a los resultados obtenidos con los dos CRN evaluados (*m35* y *m36*), parece ser que la presencia de iones cloruro en la superficie de estos catalizadores favoreció la adsorción de quinolina respecto a los CFCC (Fig. 16). Al igual que para los CHDS, la diferencia en la adsorción de quinolina debido a la combinación de metales activos entre el *m35* (Pt-Re) y el *m36* (Pt-Sn) fue de 0.01mmol/g . A juzgar por estos resultados, la adsorción de quinolina fue favorecida también en los CRN por la ausencia de carbón.

El CHOil (*m16*) mostró un comportamiento similar a los CHDS y superior a los CFCC y CRN en la adsorción de quinolina ($q=0.14\text{mmol/g}$, Fig. 16). Este resultado confirma la baja incidencia del tipo y contenido de metales activos en la adsorción de quinolina.

Si el contenido de metales activos en los CHDS, CFCC, CRN, y CHOil no incide en la adsorción de quinolina entonces, se consideró conveniente evaluar el desempeño de otros materiales utilizados en estos procesos, que carecen de metales activos, que no requieren ser activados antes de iniciar su operación y por lo tanto, que son más económicos.

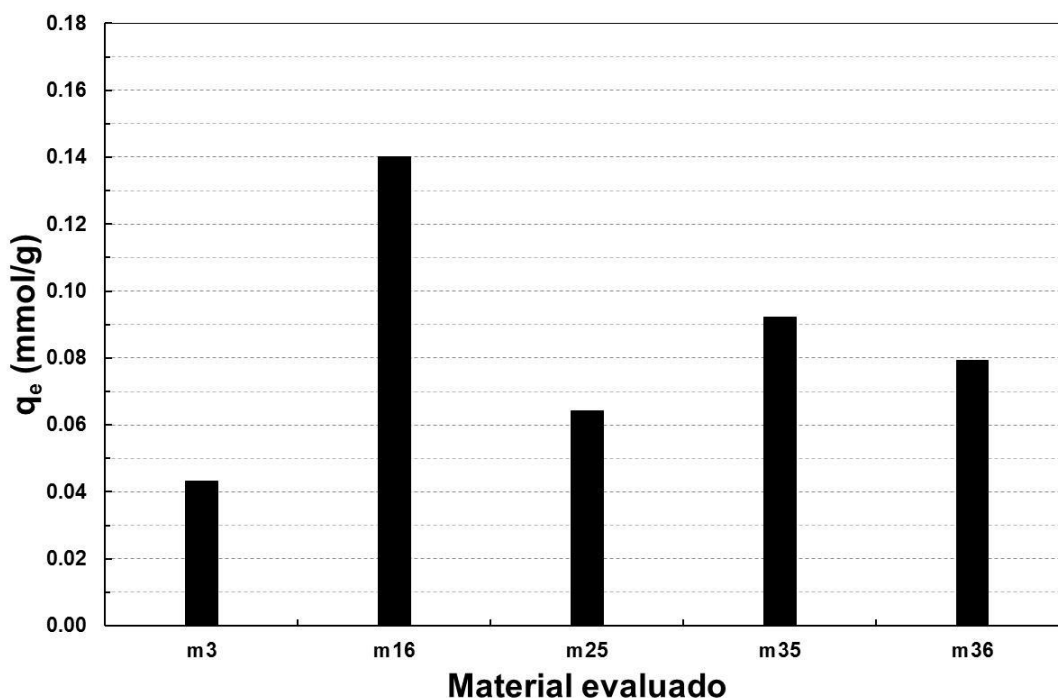


Fig. 16. Adsorción de quinolina con catalizadores de FCC, reformación de naftas y HOil

Materiales diversos

La capacidad de adsorción de algunos materiales de uso frecuente en los procesos de HDS y RN se muestra en la Fig. 17. El adsorbente *m1* (Selexsorb CDX) logró una adsorción de quinolina aceptable ($q=0.13\text{mmol/g}$). Cerca del *m1* se ubicó el *m33* (soporte, $q=0.12\text{mmol/g}$), y un poco más atrás el *m34* (soporte, $q=0.085\text{mmol/g}$). En el lado opuesto, el *m6* (soporte) y el *m8* (soporte), no adsorbieron quinolina. Este resultado es interesante porque demuestra que la naturaleza ácida del material es necesaria para adsorber quinolina a través de una interacción ácido-base. No obstante lo anterior, el *m5* (malla molecular), y el *m7* (silica gel) mostraron una baja adsorción de quinolina ($q=0.01\text{mmol/g}$) a pesar de que estos materiales tienen respectivamente, una estructura y naturaleza ácida adecuadas.

En suma, los tres materiales que adsorbieron más quinolina fueron: *m24* ($q=0.165\text{mmol/g}$), *m9* ($q=0.158\text{mmol/g}$), y *m10* ($q=0.153\text{mmol/g}$); los tres sólidos son CHDSs/p.

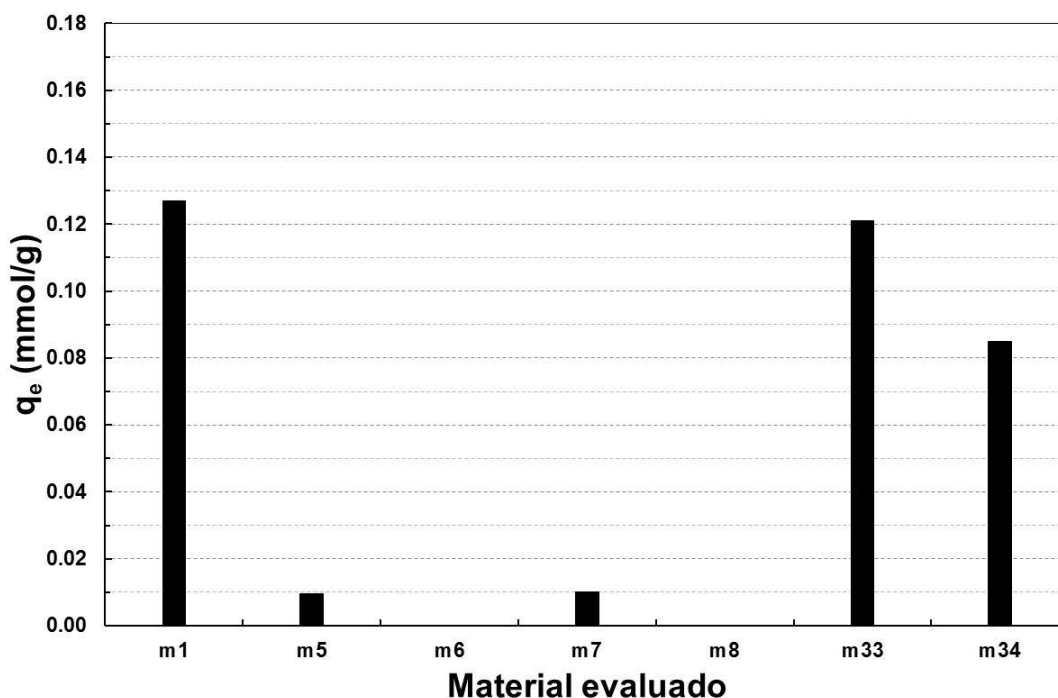


Fig. 17. Adsorción de quinolina con materiales diversos

6.2.2 Indol

CHDSs/p

Estos catalizadores adsorbieron menos indol (Fig. 18) que quinolina (Fig. 14). La adsorción de indol ($q=0.025\text{mmol/g}$, promedio) varió de 0.016 a 0.034mmol/g ($x \pm s$); doce de los diecisiete catalizadores evaluados se ubicaron en este intervalo. Al igual que en el caso de la quinolina, el *m24* fue el catalizador que adsorbió más indol ($q=0.045\text{mmol/g}$).

Las combinaciones metálicas CoMo y NiMo no generaron diferencias sustanciales en la adsorción de indol: *m9* (CoMo) vs. *m10* (NiMo, $q=0.04$ vs. 0.02mmol/g); y *m12* (CoMo) vs. *m21* (NiMo, $q=0.02$ vs. 0.03mmol/g). El contenido de metales activos tampoco generó una marcada diferencia en la cantidad de indol adsorbido: *m9* (contenido metálico medio) vs. *m26* (muy alto contenido metálico, $q=0.04$ vs. 0.02mmol/g).

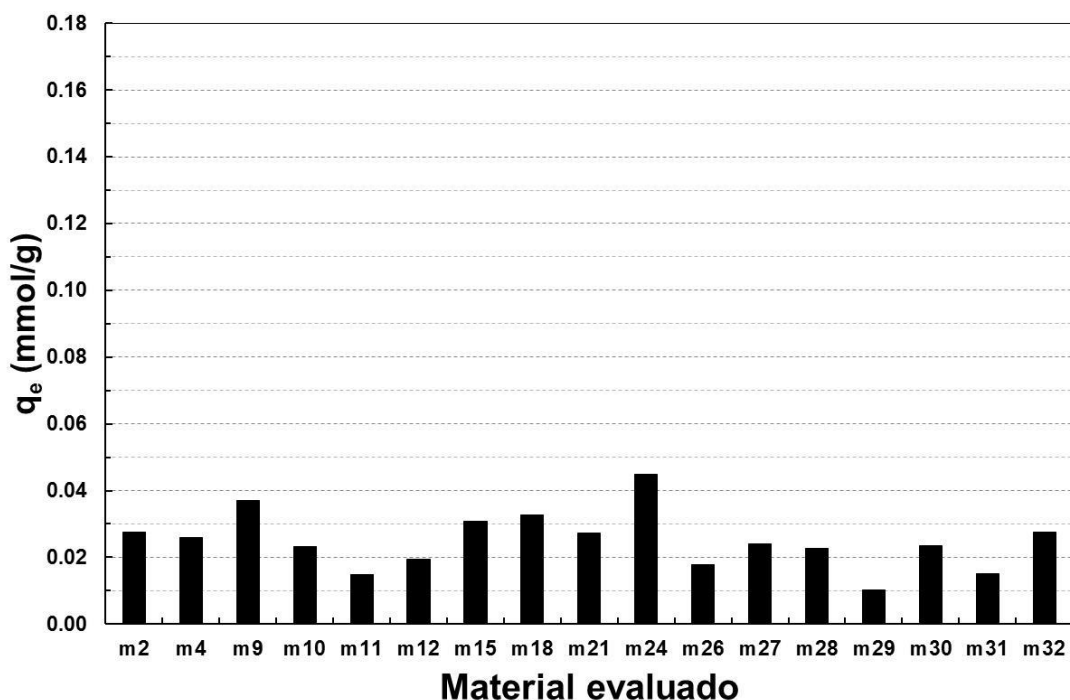


Fig. 18. Adsorción de indol con catalizadores de HDS sin presulfurizar

En lo que se refiere al mecanismo de adsorción, es probable que parte de la adsorción de indol proceda a través de los electrones π del anillo aromático, porque el indol carece de un par de electrones disponible como la quinolina. Aunque esta unión basada en fuerzas electrostáticas no es tan específica y fuerte como una interacción ácido-base, es importante considerarla porque permite la adsorción multicapa de compuestos de nitrógeno neutro.

CHDSp

En términos generales, se adsorbió menos indol en los CHDSp (Fig. 19) que en los CHDSs/p (Fig. 18). El catalizador *m12* adsorbió un poco más de indol cuando estuvo sin presulfurizar (Fig. 18) que cuando estuvo presulfurizado (*m13*, Fig. 19, $q=0.02$ vs. 0.01 mmol/g). Esto podría ser un indicio de que el compuesto orgánico y agente sulfhidrante depositados en la superficie catalítica durante el presulfurizado bloquean no sólo los sitios ácidos para la adsorción de la quinolina sino también desfavorecen la adsorción de indol.

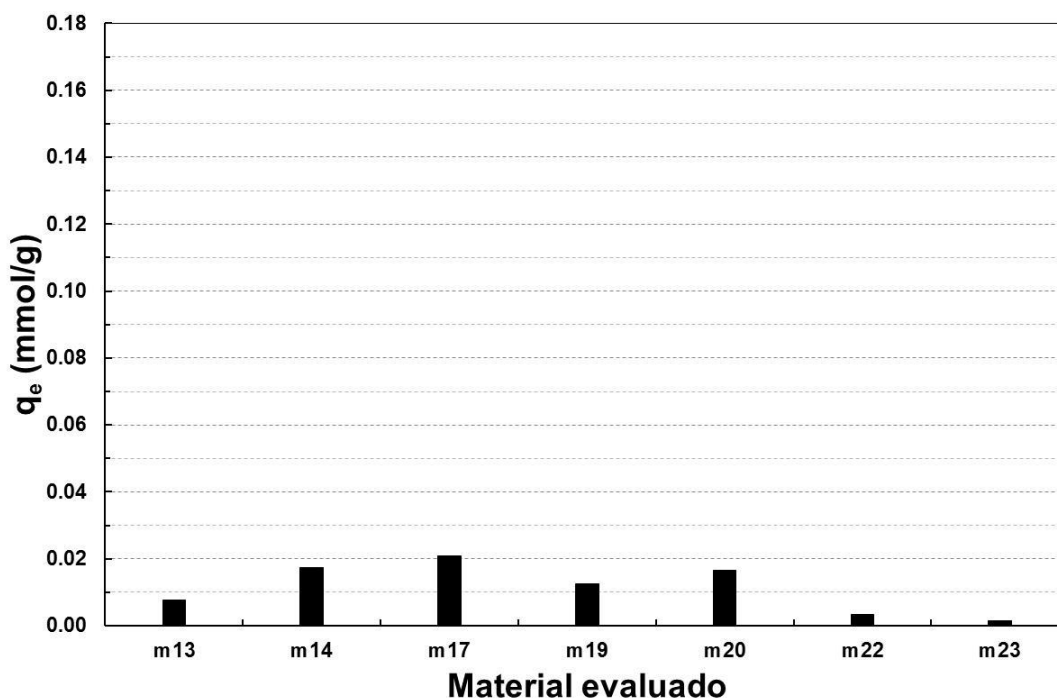


Fig. 19. Adsorción de indol con catalizadores de HDS presulfurizados

La capacidad promedio de adsorción de indol para los CHDSp fue de 0.011 mmol/g , con $s=0.007 \text{ mmol/g}$. En la Fig. 19 se observa que cuatro de los siete CHDSp se ubicaron en el intervalo $x \pm s$ y que el *m17* alcanzó la más alta adsorción de indol ($q=0.021 \text{ mmol/g}$). El *m23* utilizado para producir diesel UBA, presentó la menor capacidad de adsorción de indol ($q=0.002 \text{ mmol/g}$) y una diferencia de 0.019 mmol/g respecto al *m17*.

La Fig. 19 muestra que el *m14* (NiMo) adsorbió un poco más de indol que el *m13* (CoMo, $q=0.02$ vs. 0.01 mmol/g); no obstante, el *m23* (NiMo) presentó relativamente una menor adsorción que el *m22* (CoMo, $q=0.002$ vs. 0.003 mmol/g). La combinación metálica prácticamente no generó una diferencia notable en la adsorción de indol. El contenido de metales activos tampoco causó un efecto considerable: el *m14* contiene menos metales activos que el *m23* y su adsorción de indol fue mayor ($q=0.02$ vs. 0.002 mmol/g , Fig. 19).

CFCC, CRN y CHOil

El CFCC identificado con la clave *m3* no adsorbió indol, debido al carbón depositado en su superficie; asimismo, el *m25* adsorbió menos indol (Fig. 20) que quinolina (Fig. 16). Esto es, los sitios ácidos del *m25* no intervinieron en la adsorción de indol. Los CRN evaluados (*m35* y *m36*) adsorbieron 80% más indol que los CFCC (*m3* y *m25*, Fig. 20), pero adsorbieron menos del 50% de la cantidad que habían adsorbido de quinolina (Fig. 16), evidenciando la diferencia en el mecanismo de adsorción de estos compuestos.

La combinación de metales activos entre el *m35* (Pt-Re) y el *m36* (Pt-Sn) generó una diferencia mínima en la adsorción de indol ($q=0.003\text{mmol/g}$). El CHOil (*m16*) mostró una adsorción de indol similar al de los CRN (*m35* y *m36*, $q=0.03\text{mmol/g}$), lo cual confirma la baja incidencia del tipo y contenido de metales activos en la adsorción de este compuesto.

Materiales diversos

El *m1* (CDX) alcanzó la más alta adsorción de indol ($q=0.043\text{mmol/g}$, Fig. 21) y casi igualó la adsorción de indol del *m24* (CHDSs/p, $q=0.045\text{mmol/g}$, Fig. 18). Mientras que los soportes *m6*, *m34* y *m33* y *m7* (silica gel) mostraron un apreciable desempeño adsorptivo, el *m5* (malla molecular) y *m8* (soporte), no adsorbieron indol (Fig. 21).

En suma, los tres materiales con mayor adsorción de indol fueron: *m24* (CHDSs/p, $q=0.045\text{mmol/g}$), *m1* (Selexsorb CDX, $q=0.043\text{mmol/g}$), y *m9* (CHDSs/p, $q=0.037\text{mmol/g}$). Hasta este punto, el *m24* ha mostrado la mayor adsorción de quinolina e indol. Asimismo, el catalizador *m9* también ha mostrado un comportamiento promisorio.

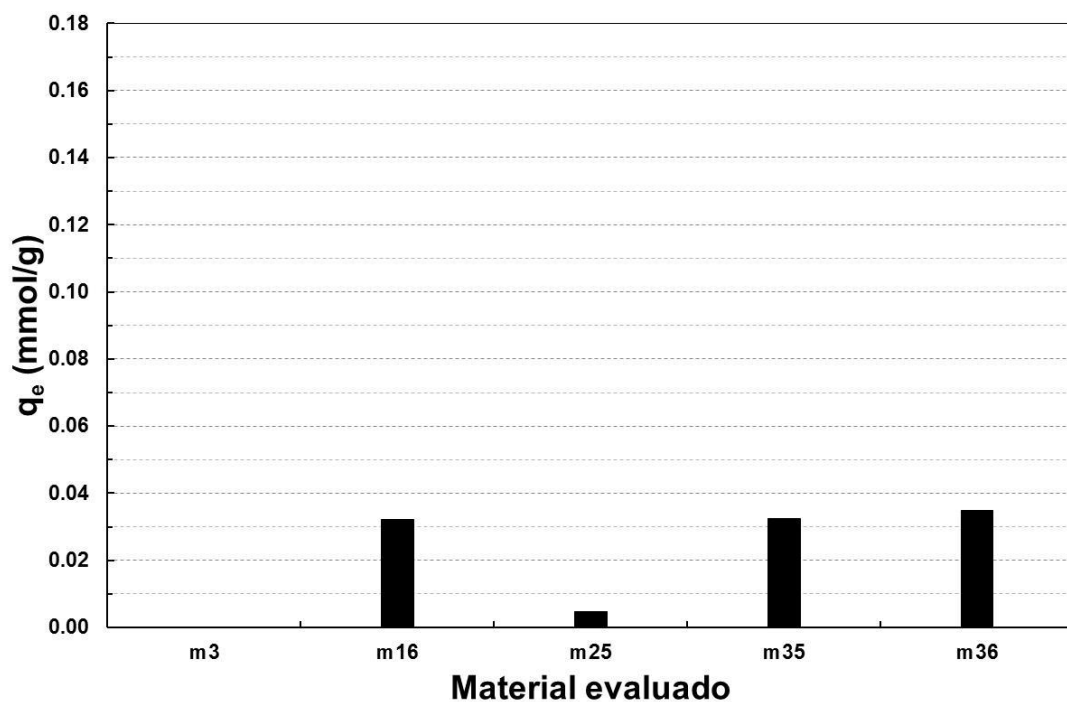


Fig. 20. Adsorción de indol con catalizadores de FCC, reformación de naftas y HOil

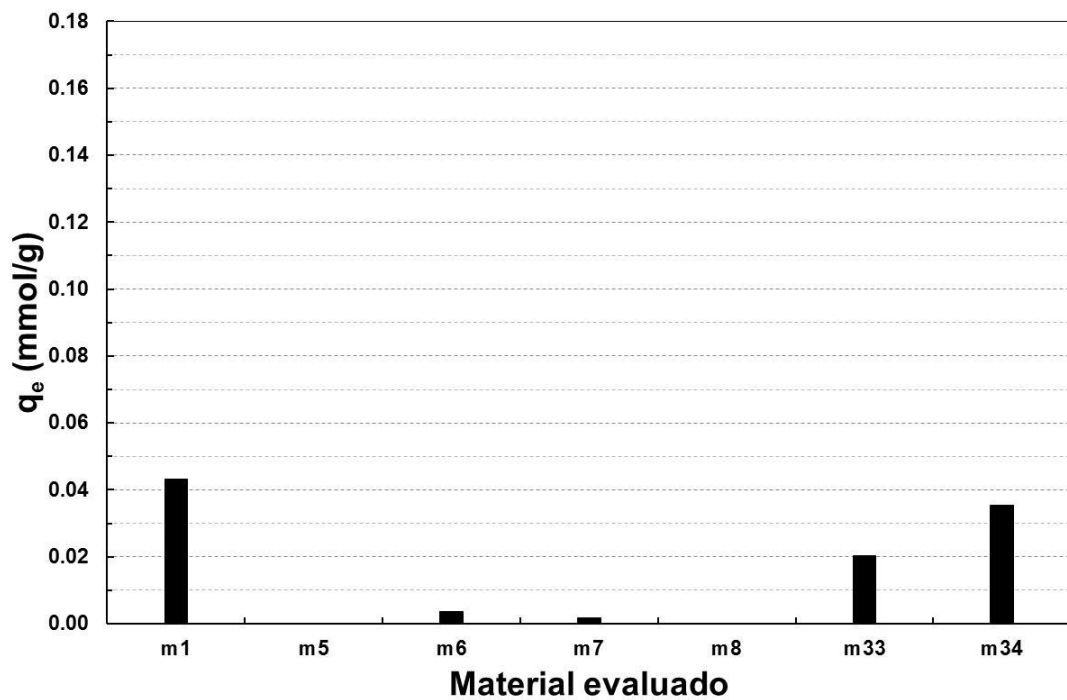


Fig. 21. Adsorción de indol con materiales diversos

6.2.3 Carbazol

CHDSs/p

La adsorción de carbazol (Fig. 22) fue menor que la adsorción de quinolina (Fig. 14) y similar a la adsorción de indol (Fig. 18). La adsorción promedio de carbazol fue de 0.028mmol/g, con $s=0.034$ mmol/g. Esta alta dispersión de resultados se atribuye a que tres de los sólidos evaluados presentaron una adsorción mayor de 0.07mmol/g y siete no adsorbieron carbazol (Fig. 22). El *m28* fue el material que adsorbió más carbazol ($q=0.092$ mmol/g), seguido por el *m26* ($q=0.086$ mmol/g), y el *m4* ($q=0.074$ mmol/g).

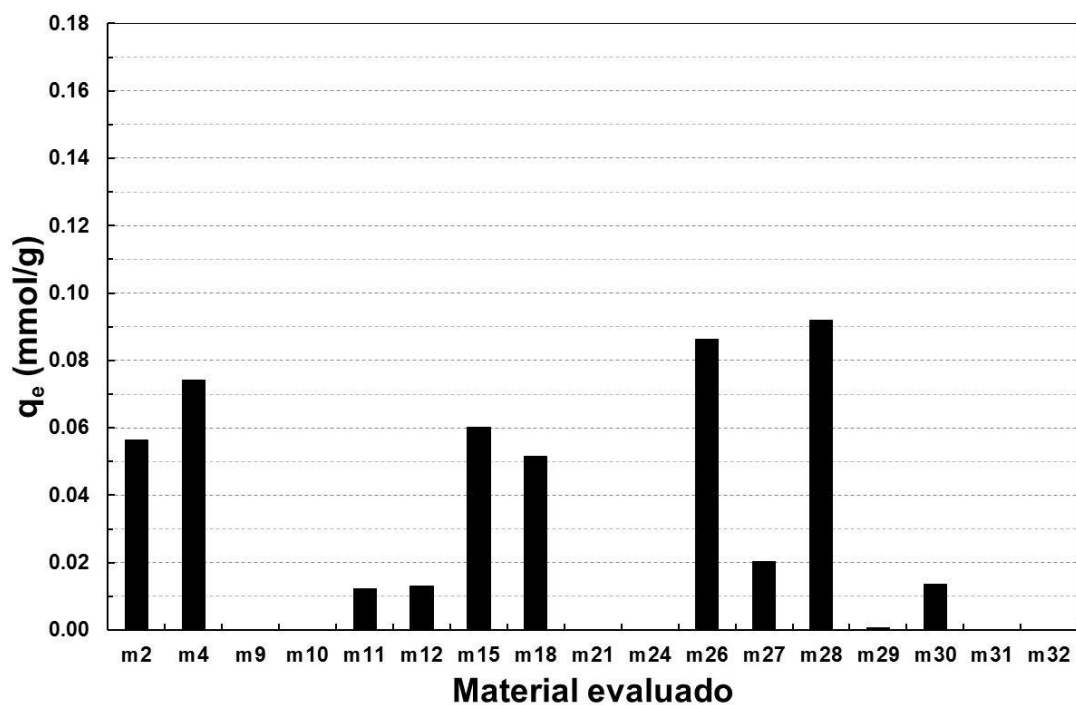


Fig. 22. Adsorción de carbazol con catalizadores de HDS sin presulfurizar

La adsorción de carbazol no dependió de la combinación de metales activos, al igual que en los casos de la quinolina e indol. Por ejemplo, el *m9* (CoMo) y el *m10* (NiMo) no adsorbieron carbazol (Fig. 22). Análogamente, el contenido de metales activos tampoco determinó la cantidad adsorbida de carbazol: *m11* (contenido metálico medio, $q=0.012$ mmol/g) vs. *m24* (alto contenido metálico, $q=0.0$ mmol/g).

La adsorción del carbazol podría proceder al menos parcialmente a través de los electrones π de los anillos aromáticos, al igual que la adsorción del indol (Girgis y Gates, 1991). Puesto que el carbazol dispone de un anillo aromático más que el indol, es factible que esta diferencia estructural produzca un desplazamiento molecular, favoreciendo la adsorción del carbazol. La adsorción a través de electrones π es un mecanismo alternativo al que involucra a grupos funcionales presentes en los catalizadores y materiales evaluados.

CHDSp

Comparativamente, estos catalizadores mostraron el siguiente orden de preferencia de adsorción: quinolina>carbazol>indol (Figs. 15, 19, y 23). Como en los casos anteriores, el mismo catalizador adsorbió más carbazol cuando estuvo sin presulfurizar (*m12*, Fig. 22) que cuando estuvo presulfurizado (*m13*, Fig. 23, $q=0.013$ vs. 0.0mmol/g).

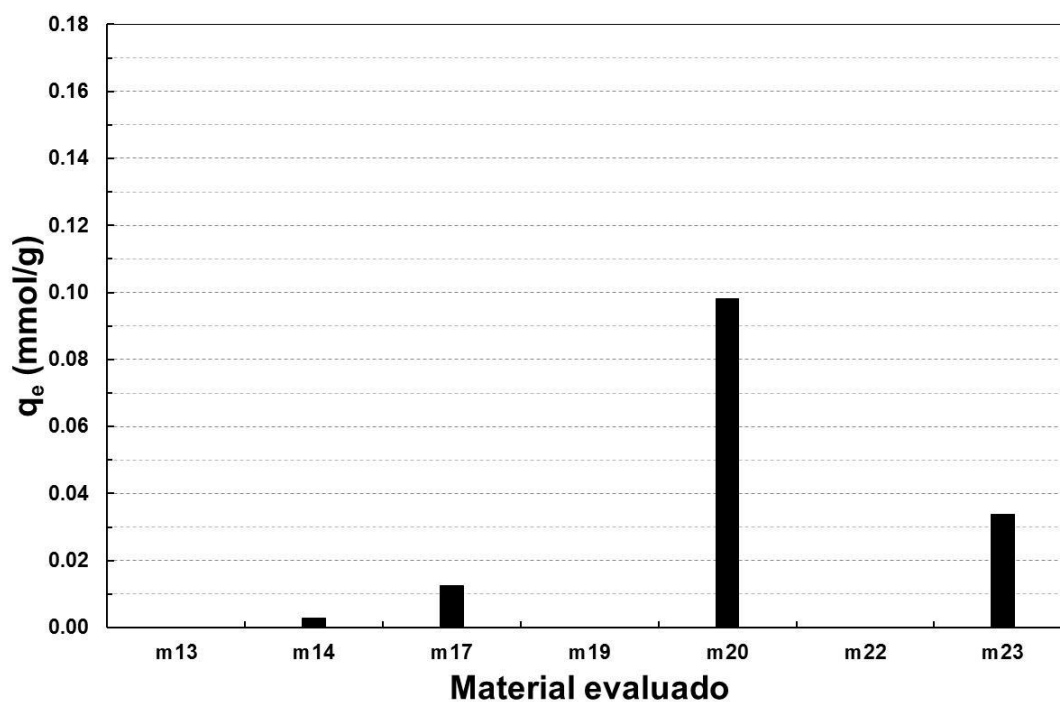


Fig. 23. Adsorción de carbazol con catalizadores de HDS presulfurizados

No se dispone de la combinación metálica y contenido de metales activos de los catalizadores *m17*, *m19*, y *m20*, para establecer su relación con los niveles de adsorción alcanzados. No obstante, considerando los resultados obtenidos con la quinolina e indol, se infiere un efecto menor de estos parámetros en la adsorción de carbazol (Fig. 23).

La capacidad promedio de adsorción de carbazol para los CHDSp fue de 0.021mmol/g, con $s=0.036$ mmol/g. En la Fig. 23 se observa que con el *m20* se logró la más alta adsorción de carbazol ($q=0.098$ mmol/g), superior a la obtenida con el *m28* (CHDSs/p, $q=0.092$ mmol/g). Este resultado es interesante dado que la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno siempre había sido mejor en los CHDSs/p que en los CHDSp.

CFCC, CRN y CHOil

El *m25* (CFCC), *m35* (CRN) y *m36* (CRN) no adsorbieron carbazol (Fig. 24), a pesar de que no contenían carbón. El *m3* (CFCC) adsorbió carbazol ($q=0.083$ mmol/g) a pesar de contener carbón. Es decir, la presencia de carbón en el *m3* (CFCC) e incluso, en el *m20* (CHDSp) no impidió la adsorción de carbazol. Recordar que el *m25* (CFCC), *m35* (CRN) y *m36* (CRN) adsorbieron indol porque no contenían carbón; y el *m3* (CFCC) no adsorbió indol porque contenía carbón (Fig. 20). Esto es, la presencia de carbón en la superficie de algunos sólidos determina al menos en cierto grado la adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno. Finalmente, el *m16* (CHOil) adsorbió más carbazol que indol ($q=0.043$ vs. 0.032 mmol/g), comportamiento también observado en los CHDS.

Materiales diversos

El *m1* (Selexsorb CDX) adsorbió carbazol en una cantidad que duplicó la cantidad adsorbida de indol ($q=0.094$ vs. 0.043 mmol/g, Fig. 21 y Fig. 25). Sin embargo, el material que presentó la mayor adsorción de carbazol en este grupo y de todos los catalizadores y materiales evaluados fue el *m5* (malla molecular, $q=0.104$ mmol/g). Los soportes *m6* y *m33* y el *m7* (silica gel) mostraron cierta capacidad de adsorción de carbazol a diferencia de los soportes *m8* y *m34*, los cuales evidentemente carecieron de ella (Fig. 25).

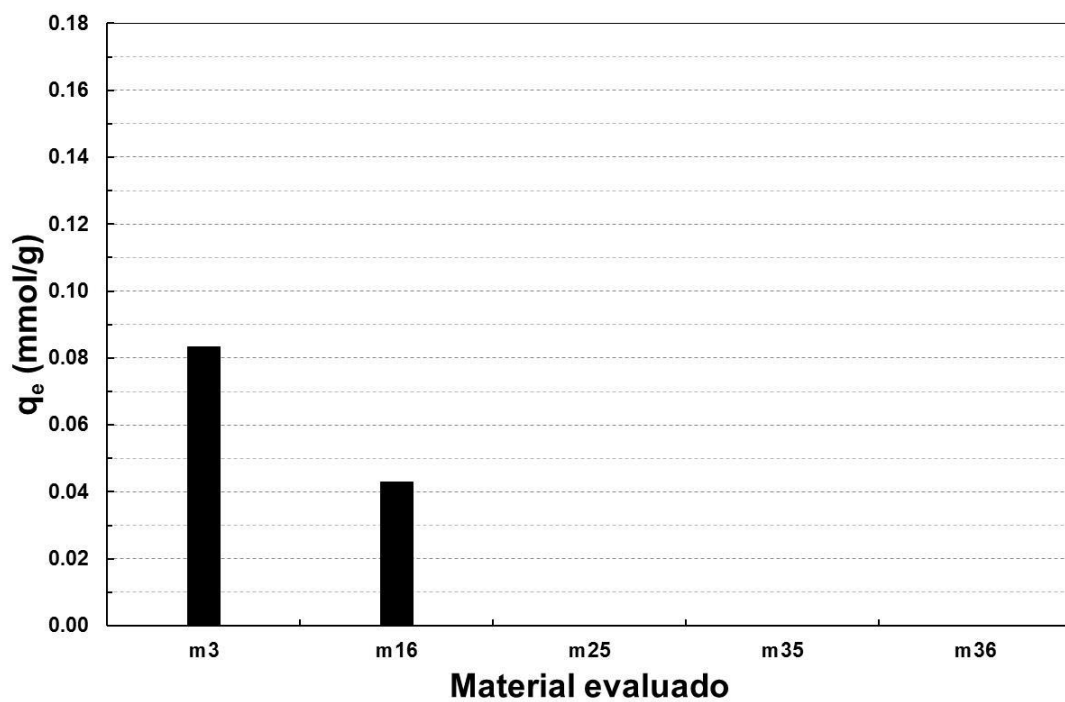


Fig. 24. Adsorción de carbazol con catalizadores de FCC, reformación de naftas y HOil

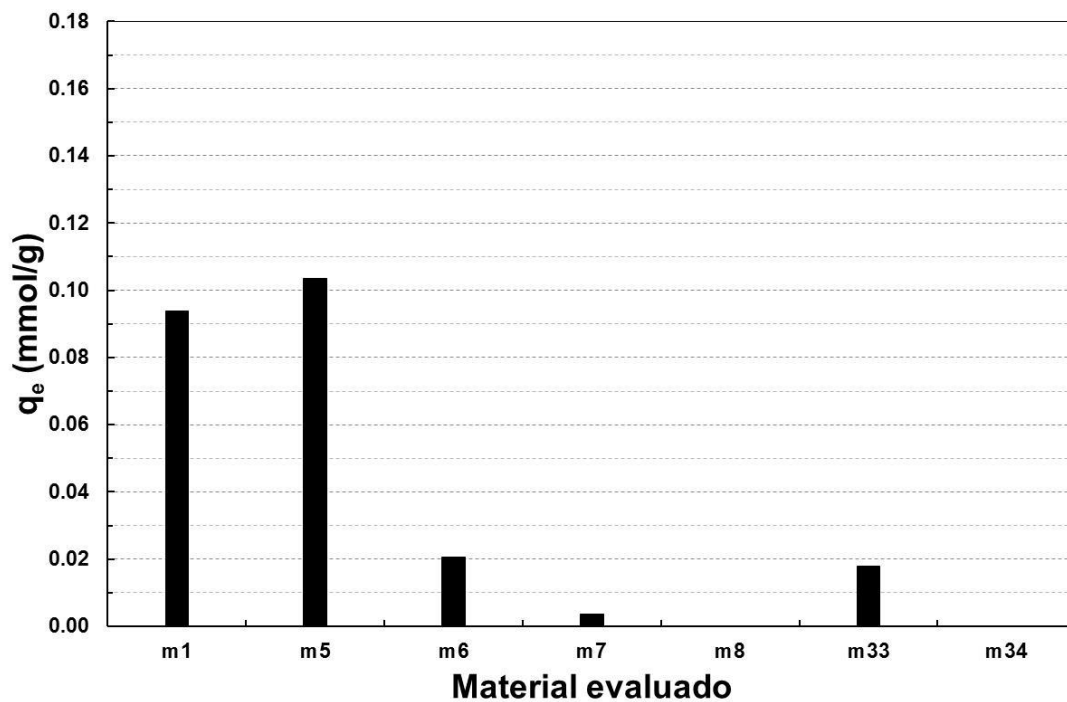


Fig. 25. Adsorción de carbazol con materiales diversos

En suma, los tres materiales que presentaron la mayor adsorción de carbazol fueron: *m5* (malla molecular, $q=0.104\text{mmol/g}$), *m20* (CHDSp, $q=0.098\text{mmol/g}$), y *m1* (Selexsorb CDX, $q=0.094\text{mmol/g}$). Ninguno de estos materiales estuvo dentro de los tres mejores en la adsorción de quinolina (*m24*, *m9*, y *m10*, los tres son CHDSs/p), y sólo el *m1* (Selexsorb CDX) apareció dentro de los mejores en la adsorción de indol (*m24* -CHDSs/p-, *m1* -Selexsorb CDX-, y *m9* -CHDSs/p-). Cabe resaltar el *m24* (CHDSs/p) mostró la mayor adsorción de quinolina e indol pero perdió protagonismo adsorbiendo carbazol. De manera parecida, el *m9* sólo mostró buena capacidad de adsorción de quinolina e indol.

Si se considera la adsorción de quinolina, indol y carbazol de cada uno de los materiales evaluados a fin de obtener una adsorción total de nitrógeno, entonces los tres mejores materiales son: *m1* (Selexsorb CDX, $q=0.264\text{mmol/g}$), *m20* (CHDSp, $q=0.247\text{mmol/g}$), y *m28* (CHDSs/p, $q=0.247\text{mmol/g}$, Fig. 26). Los materiales que no adsorbieron quinolina fueron los soportes *m6* y *m8*; los que no adsorbieron indol: *m3* (CFCC), *m5* (malla molecular), y *m8* (soporte); y los que no adsorbieron carbazol: *m8* (soporte), *m9* (CHDSs/p), *m10* (CHDSs/p), *m13* (CHDSp), *m19* (CHDSp), *m21* (CHDSs/p), *m22* (CHDSp), *m24* (CHDSs/p), *m25* (CFCC), *m31* (CHDSs/p), *m32* (CHDSs/p), *m34* (soporte), *m35* (CRN), y *m36* (CRN). La variedad de materiales que no adsorbieron carbazol plantea la necesidad de desarrollar adsorbentes con grupos funcionales específicos.

El uso de un sistema adsorbente combinado podría ser una buena opción para aprovechar las ventajas de algunos materiales para adsorber cierto tipo de compuestos nitrogenados. Por ejemplo: se puede diseñar un proceso de adsorción integrado por tres etapas: en el primer adsorbedor estaría cargado el *m24* (CHDSs/p), para remover quinolina e indol; en la segunda columna se cargaría el *m5* (malla molecular) y en el tercer adsorbedor el *m1* (Selexsorb CDX) En las dos últimas columnas se adsorbería preferentemente carbazol. Este proceso de adsorción multietapa, en serie y a contracorriente, es mejor opción que utilizar solamente una columna con tres lechos de adsorbente (Slejko, 1985).

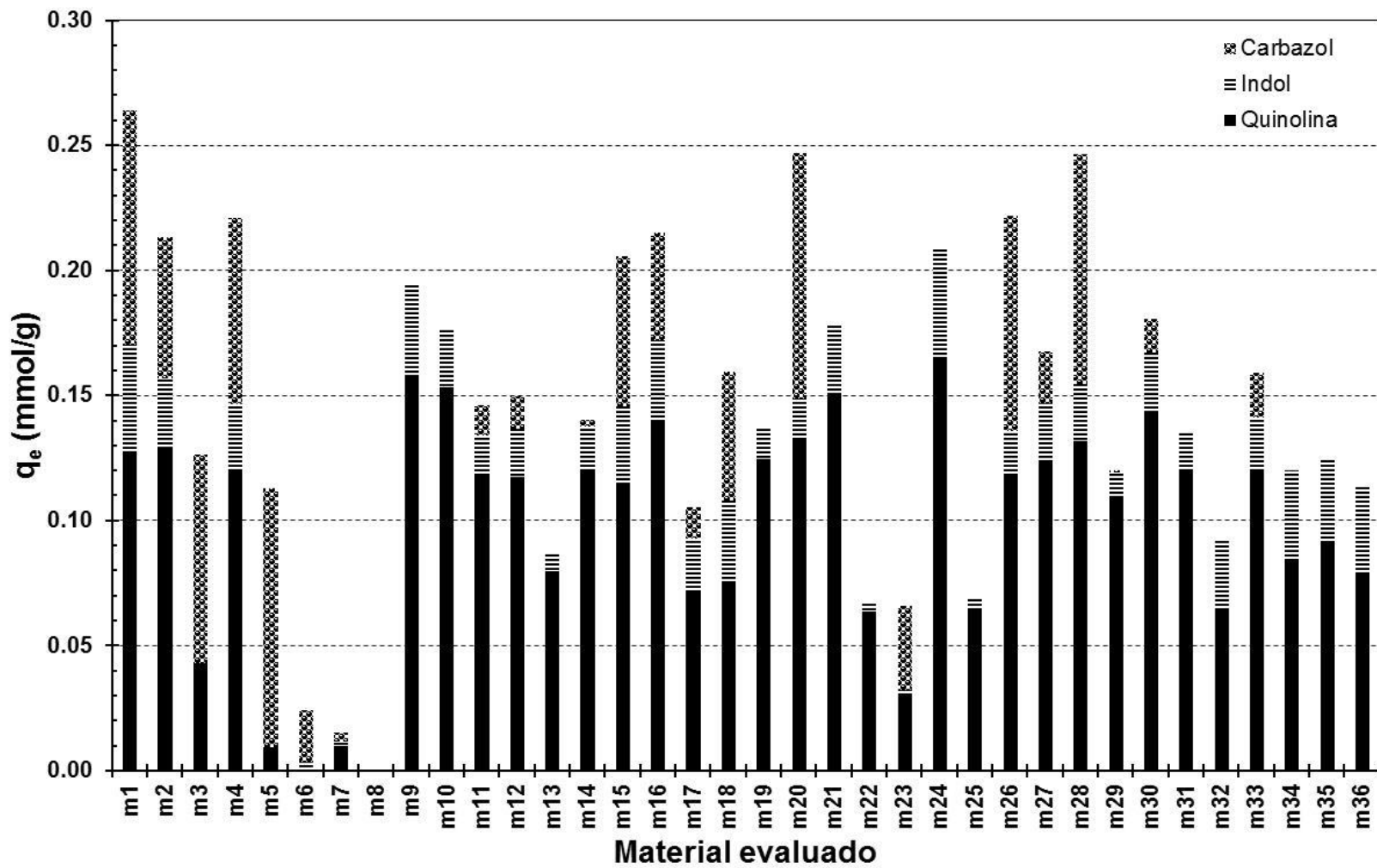


Fig. 26. Adsorción de compuestos de nitrógeno en catalizadores y materiales utilizados en procesos de refinación del petróleo

6.3 Determinación de condiciones experimentales

Las concentraciones de nitrógeno total en el GLP, mezcla de GLP+Q y mezcla de GLP+ACL fueron: 295, 260, y 362ppmp, respectivamente. La Tabla 8 muestra las combinaciones de factores establecidas por Taguchi para un arreglo ortogonal L_93^4 , y el valor promedio de la concentración de nitrógeno total en la fase líquida para cada punto experimental. Cabe agregar que la desviación entre un experimento y su réplica varió de 0.3 a 2.9% (error promedio de 1.2%), y que la concentración promedio de nitrógeno total en la fase líquida de los experimentos realizados fue de 257ppmp.

Tabla 8. Condiciones y resultados del diseño experimental L_93^4 de Taguchi

Exp.	A/C ^a (g/g)	Carga	Tiempo (min)	Temperatura (K)	Nitrógeno (ppmp)
1	0.01	GLP	5	288	282
2	0.01	GLP+Q	15	303	244
3	0.01	GLP+ACL	25	318	344
4	0.03	GLP	15	318	235
5	0.03	GLP+Q	25	288	202
6	0.03	GLP+ACL	5	303	331
7	0.05	GLP	25	303	193
8	0.05	GLP+Q	5	318	196
9	0.05	GLP+ACL	15	288	285

^aRelación Adsorbente/Carga

En la Tabla 8 se observa que la concentración de nitrógeno más baja (193ppmp) fue obtenida en el punto 7 (i.e. *Campeón experimental*). Aplicando la metodología de Taguchi, en la Tabla 9 se incluye la jerarquía y efecto de los factores seleccionados.

Tabla 9. Concentración promedio de nitrógeno (ppmp), efecto y jerarquía de factores

Factor	A/C ^a (g/g)	Tipo de Carga	Tiempo (min)	Temperatura (K)
Nivel bajo	290 (0.01)	237 (GLP)	270 (5)	256 (288)
Nivel medio	256 (0.03)	214 (GLP+Q)	255 (15)	256 (303)
Nivel alto	225 (0.05)	320 (GLP+ACL)	246 (25)	258 (318)
Efecto	65	106	24	2
Jerarquía	2	1	3	4

^aRelación Adsorbente/Carga

En la Tabla 9 se observa que al aumentar la relación A/C y el tiempo de contacto, la concentración de nitrógeno total en la fase líquida disminuyó. La tendencia en la variable de respuesta como resultado de aumentar el tipo de carga fue decreciente y luego, creciente; este comportamiento se atribuye al hecho de haber colocado al GLP en el nivel bajo. Es decir, en caso de haber invertido la colocación del GLP con la mezcla GLP+Q, la tendencia habría sido creciente. Esto significa que la adsorción de nitrógeno es mayor entre menos refractaria es la carga. Asimismo, la temperatura causó sólo una leve tendencia creciente en la variable de respuesta al pasar del nivel bajo al nivel alto.

La metodología del diseño L_93^4 de Taguchi establece que la diferencia entre la mayor y menor concentración de nitrógeno total de cada factor permite definir su efecto y jerarquía. En la Tabla 9, los renglones de efecto y jerarquía establecen que el factor de mayor impacto en la variable de respuesta fue el tipo de carga, seguido de la relación A/C , el tiempo de contacto, y en última instancia, la temperatura de adsorción. Las condiciones experimentales más convenientes se obtienen considerando el nivel del factor donde se ubica la más baja concentración promedio de nitrógeno total. Tales condiciones están dadas por el denominado *Campeón de papel* (Tablas 9-10):

Tabla 10. Niveles de los factores correspondientes al *campeón de papel*

Factor	Nivel
Relación Adsorbente/Carga	0.05
Tipo de carga	GLP+Q
Tiempo de contacto	25min
Temperatura	288-303K

La metodología del diseño L_93^4 de Taguchi permite estimar el contenido de nitrógeno total a las condiciones del *campeón de papel* en 170ppmp. Comparando las condiciones del *campeón experimental* contra las del *campeón de papel* se observa diferencia en el tipo de carga. Este resultado es consistente con el hecho de que la mezcla GLP+Q contiene una menor concentración de nitrógeno total que el GLP, ya que es menos refractaria. La temperatura no generó ningún impacto en la variable de respuesta a 288 o 303K, por lo que cualquiera de estas dos temperaturas es aceptable.

Si los resultados obtenidos se asocian exclusivamente al adsorbente CDX utilizado, pueden constituir un punto de referencia estableciendo una *actividad relativa*. Por ejemplo: si los resultados obtenidos en pruebas experimentales realizadas a las mismas condiciones y procesando las mismas cargas revelan que el adsorbente bajo prueba tiene mayor capacidad de adsorción que el CDX, entonces su actividad relativa se calcula dividiendo su capacidad de adsorción de nitrógeno entre el valor respectivo del CDX. La aplicación de este concepto de actividad relativa es especialmente útil cuando se realiza una comparación objetiva del desempeño de varios materiales en cuanto a su capacidad de adsorción.

6.4 Adsorción de nitrógeno de dos cargas modelo y una carga real con un adsorbente comercial en un sistema de lotes

Se considera que la variedad de los compuestos orgánicos de nitrógeno presentes en el GLP respecto a los contenidos en las dos cargas modelo incrementa sustancialmente la competencia por los sitios de adsorción del adsorbente CDX.

6.4.1 Isotermas de adsorción de cargas modelo

Quinolina

En la Fig. 27 se observa similitud en la forma de las isotermas de adsorción de las cargas modelo MF-4 y MF-5, a $C_e < 1.0 \text{ mmol/L}$. La isoterma de la MF-5 presentó una pendiente mayor a partir de este punto, lo cual denota mayor sensibilidad de q_e a cambios en C_e .

Basados en la teoría funcional de densidad electrónica, Liu y col. (2008), demostraron que existen dos mecanismos para adsorber compuestos de nitrógeno: uno, energéticamente preferido por los compuestos de nitrógeno básico y otro, seguido por los compuestos de nitrógeno neutro. En base a esta premisa y a los resultados de la sección 6.1, si la adsorción de quinolina en el adsorbente CDX es resultado de una interacción ácido-base, entonces se infiere que la adsorción de este compuesto procede únicamente a través de un enlace covalente coordinado entre el par disponible de electrones del átomo de nitrógeno (donador de electrones) y un sitio ácido del adsorbente (aceptor de electrones). En este contexto, sola una molécula de quinolina se adsorbería en un sitio ácido de Lewis del CDX.

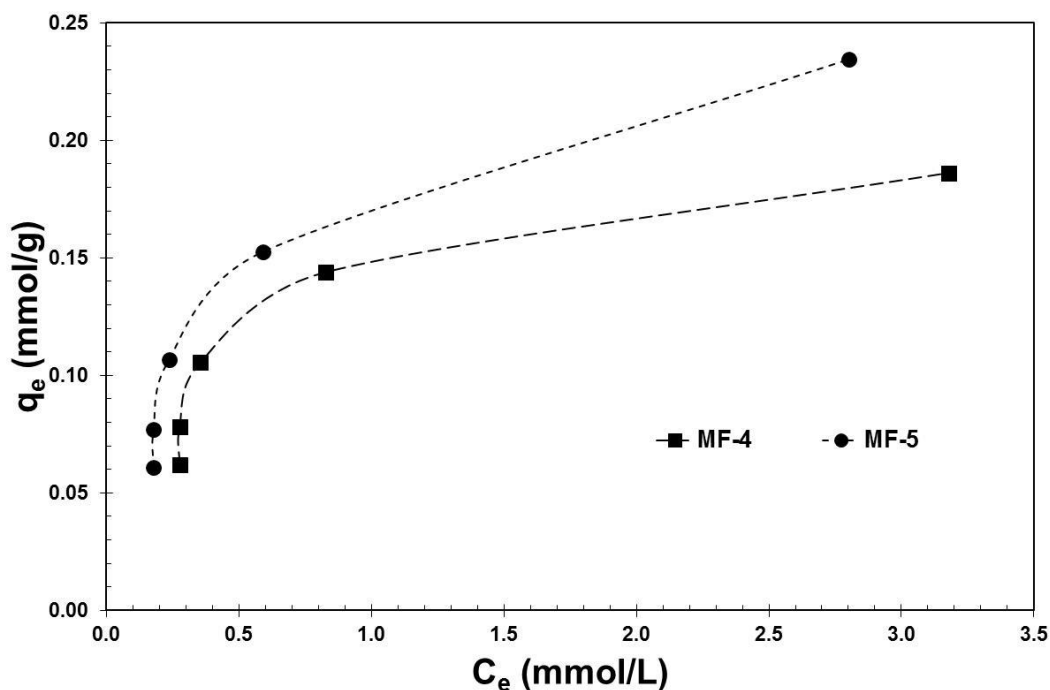


Fig. 27. Isothermas de adsorción de quinolina de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

Considerando que los compuestos de nitrógeno neutro se adsorben por un mecanismo de adsorción energéticamente diferente (Liu y col., 2008; resultados de la sección 6.1), entonces se deduce que la presencia de indol y carbazol en ambas cargas modelo puede disminuir la adsorción de quinolina al bloquear total o parcialmente los sitios ácidos del adsorbente y/u obstruir la difusión de la quinolina dentro del sólido. Es decir, la adsorción de quinolina es relativamente mayor cuando es la única componente de la carga modelo. Esta hipótesis se corrobora más adelante con los resultados de ésta y la siguiente sección.

La presencia de benzotiofeno en la carga modelo MF-5 favoreció la adsorción de quinolina respecto a la carga MF-4 ($q_e=0.163$ vs. 0.144 mmol/g, ambas a $C_e=0.829$ mmol/L, Fig. 27). Es decir, el benzotiofeno no inhibe la adsorción de quinolina a pesar de los dos pares electrónicos disponibles de su átomo de azufre. Esto quizás debido al mayor impedimento estérico del benzotiofeno que dificulta su adsorción por un mecanismo ácido-base. Luego entonces, la adsorción de este compuesto de azufre ocurre en sitios ácidos más expuestos, en otro tipo de sitios, y/o por un mecanismo diferente.

Indol

A diferencia de la quinolina, las isotermas de adsorción del indol presentaron una forma gaussiana y una intersección a $C_e=1.88\text{mmol/L}$ (Fig. 28). Cooney (1999) y Do (1998) establecieron que dicho comportamiento está asociado al desplazamiento molecular de compuestos de la misma naturaleza que compiten por los mismos sitios y/o siguen mecanismos de adsorción similares. Para el caso de estudio, esto significa que las moléculas de indol adsorbidas en la superficie del sólido fueron desplazadas por moléculas de otros compuestos con mayor afinidad con los sitios de adsorción.

Si se asume que la adsorción del indol sigue una ruta diferente al mecanismo ácido-base de la quinolina, entonces es conveniente recordar lo considerado por Girgis y Gates (1991), quienes reportaron la adsorción de compuestos heterocíclicos de nitrógeno a través de los enlaces π de sus anillos aromáticos. La adsorción de indol por la acción de fuerzas electrostáticas, significa que es factible la adsorción de compuestos heterocíclicos de nitrógeno en la superficie del sólido y por lo tanto, una adsorción multicapa.

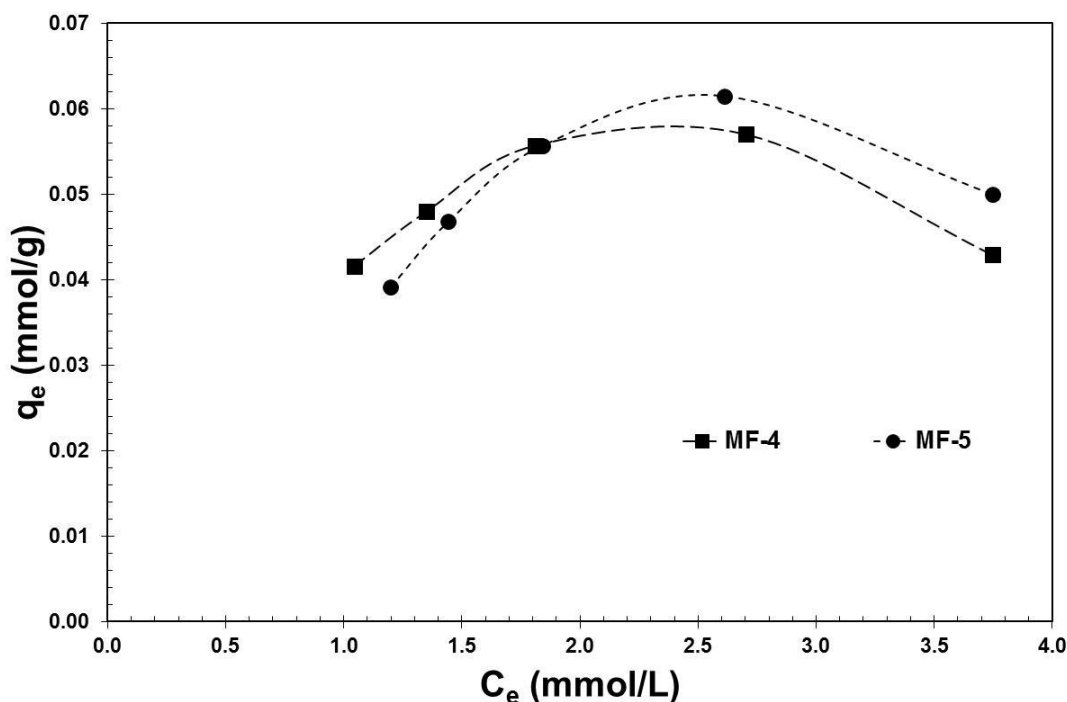


Fig. 28. Isotermas de adsorción de indol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

En la Fig. 28 se observa que la presencia de benzotiofeno en la carga MF-5 generó un corrimiento hacia arriba y a la derecha de la isoterma de adsorción de la carga MF-4.

Cabe resaltar que la adsorción de indol ($q_e=0.062\text{mmol/g}$, Fig. 28) fue menor que la adsorción de quinolina ($q_e=0.226\text{mmol/g}$, Fig. 27), en la carga MF-5 a $C_e=2.61\text{mmol/L}$, debido a su menor afinidad relativa con los sitios del CDX. Análogamente al caso de la quinolina, la adsorción de indol fue mayor con la carga modelo MF-5 que con la MF-4 ($q_e=0.062$ vs. 0.057mmol/g a $C_e=2.61\text{mmol/L}$, Fig. 28). Es decir, el benzotiofeno no interfiere en la adsorción del indol a pesar de la similitud de sus estructuras moleculares.

Carbazol

La adsorción de carbazol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 también exhibió una función gaussiana asociada a un desplazamiento molecular (Fig. 29), tal y como se observó en el caso del indol (Fig. 28). Si bien se ha establecido la diferencia entre los mecanismos de adsorción de los compuestos de nitrógeno básico y neutro, es conveniente indagar sobre las diferencias en los mecanismos de adsorción de compuestos nitrogenados del mismo tipo.

Una hipótesis basada en la adsorción a través de electrones π permite proponer que el carbazol desplaza al indol de los sitios de adsorción, debido a que el carbazol tiene mayor fuerza de adsorción por contar con dos anillos aromáticos en su estructura.

La adsorción de carbazol ($q_e=0.0803\text{mmol/g}$, Fig. 29) fue menor que para la quinolina ($q_e=0.181\text{mmol/g}$, Fig. 27), en la carga MF-4 a $C_e=2.88\text{mmol/L}$. No obstante, la adsorción de carbazol ($q_e=0.100\text{mmol/g}$, Fig. 29) fue mayor que de indol ($q_e=0.0429\text{mmol/g}$, Fig. 28), en la carga MF-4 a $C_e=3.74\text{mmol/L}$. Contrario a lo observado con la quinolina y el indol, el benzotiofeno presente en la carga MF-5 desfavoreció la adsorción de carbazol respecto a la carga MF-4: $q_e=0.094$ vs. 0.107mmol/g a $C_e=6.18\text{mmol/L}$ (Fig. 29).

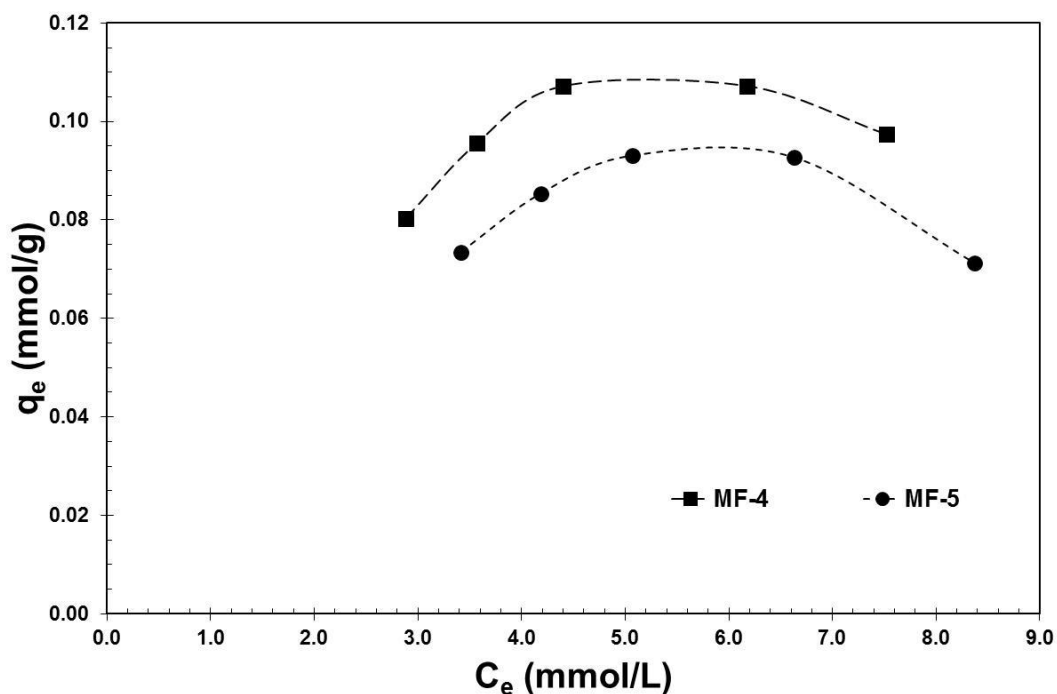


Fig. 29. Isothermas de adsorción de carbazol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

En suma, la adsorción de compuestos de nitrógeno en el adsorbente CDX a las condiciones establecidas siguió este orden: quinolina>carbazol>indol. El carbazol se adsorbió en mayor cantidad que el indol porque lo desplazó de los sitios de adsorción, por tener mayor afinidad con los mismos. No se encontró evidencia de desplazamiento molecular de la quinolina, lo cual confirma la diferencia en los mecanismos de adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno básico y neutro. La presencia de benzotiofeno favoreció la adsorción de quinolina e indol pero no la del carbazol, debido a que el benzotiofeno incrementa la resistencia a la difusión del carbazol. Esto confirma que la adsorción depende del compuesto orgánico de nitrógeno adsorbido y del tipo de carga procesada.

6.4.2 Cinética de adsorción de cargas modelo

Quinolina

En la Fig. 30 se observa que la velocidad de adsorción fue mayor en los primeros 15min de tiempo de contacto: $q=0.171\text{mmol/g}$ (MF-4), y $q=0.269\text{mmol/g}$ (MF-5), observándose después cierta estabilidad: $q=0.186\text{mmol/g}$ (MF-4), y $q=0.291\text{mmol/g}$ (MF-5), a 60 min.

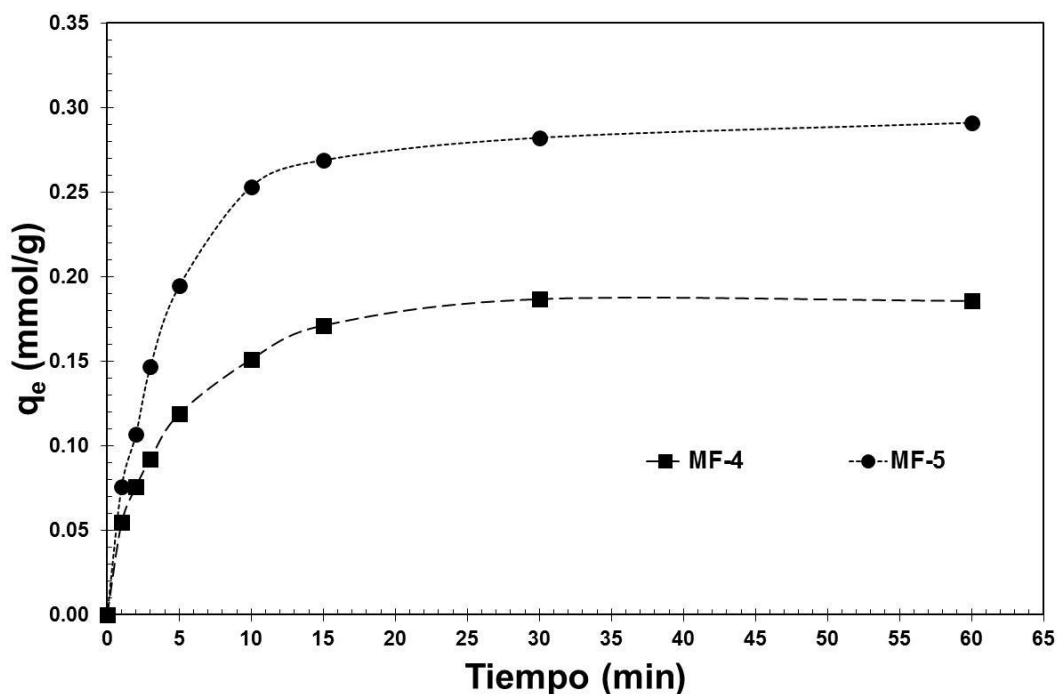


Fig. 30. Velocidades de adsorción de quinolina de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

Asumiendo que la velocidad de agitación aplicada en los experimentos favorece la difusión de la quinolina en la fase líquida, entonces se deduce que la difusión intraparticular de la quinolina en el adsorbente es la etapa controlante de la adsorción.

En la Fig. 30 se observa que la velocidad de adsorción de quinolina fue mayor cuando se trató la carga MF-5, lo cual es consistente con los resultados incluidos en la sección 6.4.1.

Indol

En la Fig. 31 se observa que la diferencia en las velocidades de adsorción apareció a partir de los 2min de tiempo de contacto: $q=0.023\text{mmol/g}$ (MF-4), y $q=0.038\text{mmol/g}$ (MF-5). La velocidad de adsorción fue alta en los primeros 15min con ambas cargas: $q=0.043\text{mmol/g}$ (MF-4), y $q=0.084\text{mmol/g}$ (MF-5). Contrario al caso de la quinolina (Fig. 30), las curvas presentaron pendientes considerables incluso después de 60min. Esto significa que la adsorción de indol no alcanzó una condición estable en 60min, lo cual es consistente con el desplazamiento molecular del indol por parte del carbazol, citado previamente.

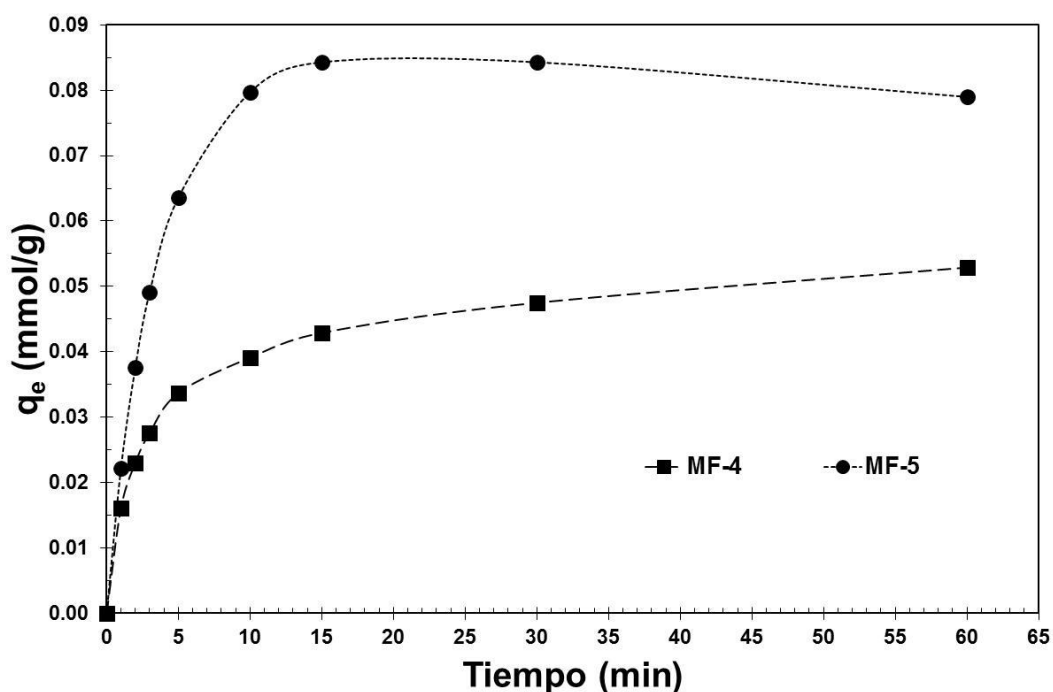


Fig. 31. Velocidades de adsorción de indol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

Al igual que en el caso de la quinolina, la cantidad adsorbida de indol fue mayor con la carga modelo MF-5 que con la carga modelo MF-4, en el intervalo de 0 a 60min (Fig. 31).

Carbazol

Al igual que en los casos de la quinolina e indol, la velocidad de adsorción fue mayor en los primeros 15min de tiempo de contacto con ambas cargas: $q=0.075\text{mmol/g}$ (MF-4), y $q=0.112\text{mmol/g}$ (MF-5, Fig. 32). Pero, a diferencia del indol (Fig. 31) y de similar manera a la quinolina (Fig. 30), las curvas generadas mostraron pendientes leves a partir de los 30min. Es decir, el carbazol se acercaría a una condición estable a partir de este punto.

Los resultados mostrados en la Fig. 32 confirman la menor adsorción de carbazol respecto a la quinolina (Fig. 30) y la mayor adsorción respecto al indol (Fig. 31). La adsorción de carbazol fue mejor cuando se trató la carga modelo MF-5 que con la carga modelo MF-4 en intervalo de tiempo de contacto considerado (Fig. 32). Este comportamiento se atribuye a un efecto promotor del benzotiofeno en la adsorción del carbazol.

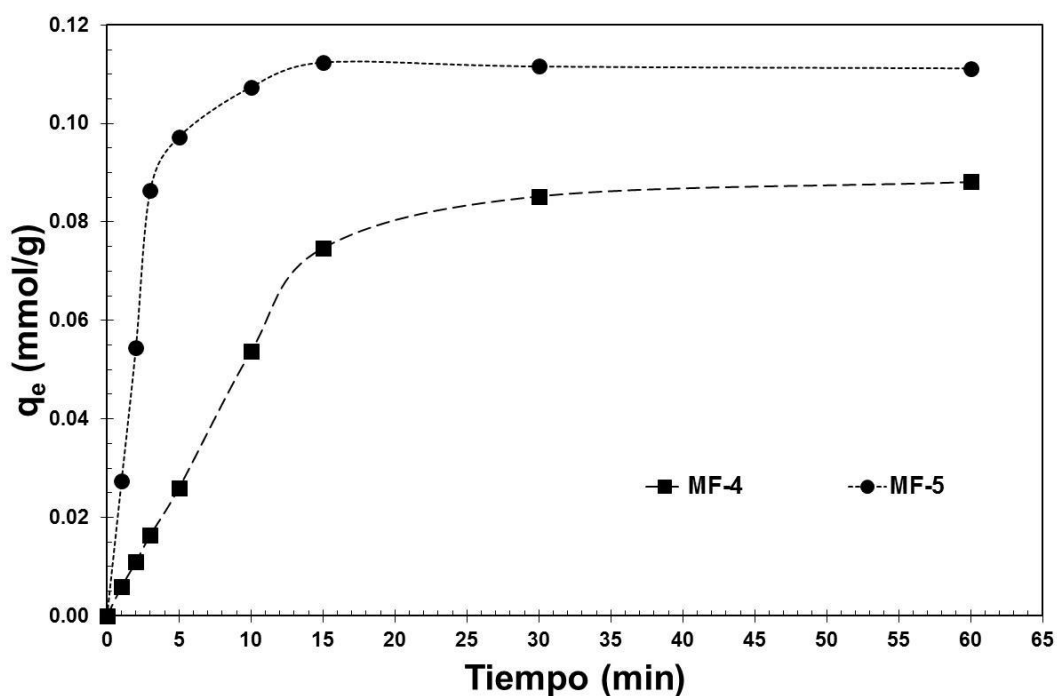


Fig. 32. Velocidades de adsorción de carbazol de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

En suma, en los primeros 15min de tiempo de contacto, la velocidad de adsorción de la adsorción de quinolina (Fig. 30), fue mayor que para el indol (Fig. 31), y carbazol (Fig. 32); asimismo, la del carbazol fue mayor que para el indol. Esta velocidad de adsorción fue mayor con la carga MF-5 que con la carga MF-4, para los tres compuestos (Tabla 11).

Tabla 11. Adsorción de compuestos de nitrógeno en CDX a 15min de tiempo de contacto

q (mmol/g)	MF-4	MF-5
Quinolina	0.171	0.269
Indol	0.043	0.084
Carbazol	0.075	0.112

Además, la adsorción de quinolina alcanzó una condición estable a los 15min de tiempo de contacto y la adsorción de carbazol a los 30 min; no se alcanzó una condición estable en 60min con el indol debido a que fue desplazado por el carbazol de los sitios de adsorción. El mayor peso molecular y complejidad de estructura molecular del carbazol respecto a la quinolina provocan que el carbazol se difunda más lentamente y requiera de mayor tiempo

de contacto para alcanzar una condición estable. Aunado a lo anterior, dado que la capacidad del adsorbente depende no sólo de la difusión sino también de la afinidad y densidad de los sitios de adsorción, los resultados de la Tabla 11 son consistentes con los incluidos en la sección 6.4.1, en lo referente al efecto promotor del benzotiofeno.

6.4.3 Isoterma y cinética de adsorción del GLP

Isoterma de adsorción del GLP

La Fig. 33 muestra los resultados de la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP, y cargas modelo MF-4 y MF-5, en el adsorbente comercial CDX (i.e. contenidos de nitrógeno total de las cargas modelo incluidos en la Tabla 4. La adsorción de compuestos de nitrógeno disminuyó de la siguiente manera: MF-4>MF-5>GLP (Fig. 33). Considerando valores promedio y la carga modelo MF-4 como referencia, la disminución en la adsorción fue de 6 % con la carga modelo MF-5 y 32% con el GLP. La adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP alcanzó un máximo de 57% ($q_e=0.15\text{mmol/g}$).

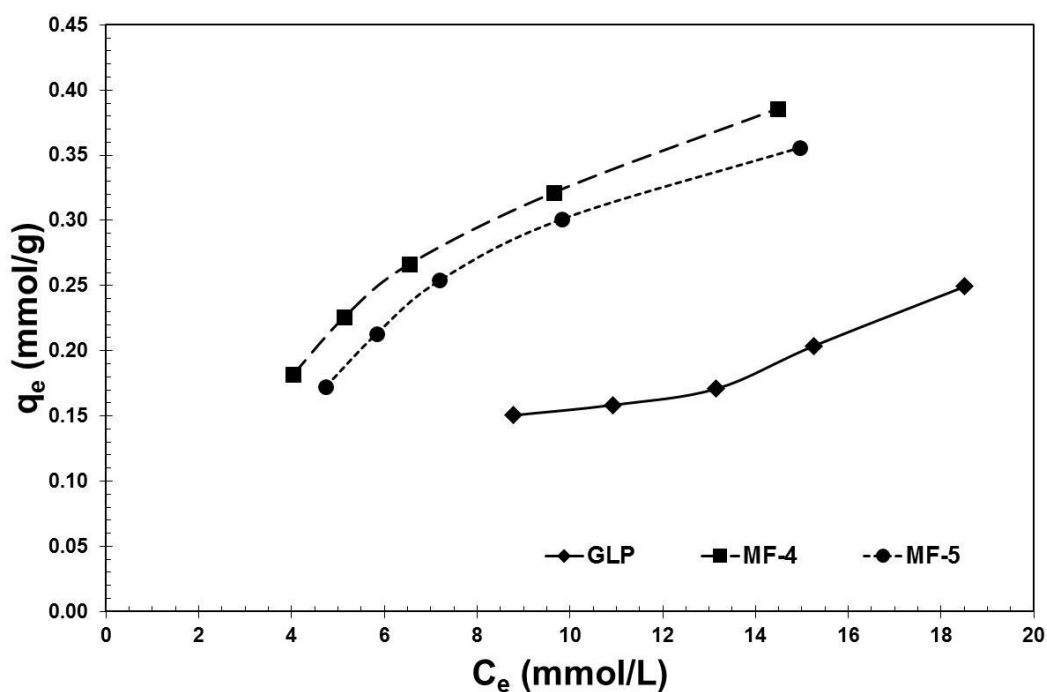


Fig. 33. Isotermas de adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP y de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

Las diferencias encontradas en la adsorción de nitrógeno se asocian a la composición de la carga. Como se mostró en la sección 6.3, la adsorción de nitrógeno disminuye al procesar cargas pesadas debido a la mayor variedad y concentración de compuestos de nitrógeno, a la mayor competencia por los sitios de adsorción y al desplazamiento de compuestos de nitrógeno previamente adsorbidos por otros compuestos con mayor afinidad con los sitios de adsorción. Kim y col. (2006) encontraron que los compuestos de nitrógeno desplazan a compuestos de azufre y aromáticos previamente adsorbidos porque tienen una mejor interacción con los sitios de adsorción. Además, si la velocidad de agitación utilizada en las pruebas experimentales es muy alta, la adsorción de compuestos de nitrógeno puede disminuir debido a los choques moleculares asociados a un sistema en agitación continua.

En la Fig. 33 también se observa un cambio en el tipo de isoterma de adsorción de ambas cargas modelo respecto al GLP. Se realizó un ejercicio de ajuste de los datos experimentales de la isoterma del GLP a una expresión polinomial. El resultado indica que es factible lograr una buena reproducción de datos ($R^2=1.0$) con un polinomio grado cuatro:

$$q_e = -0.00007 C_e^4 + 0.0034 C_e^3 - 0.0648 C_e^2 + 0.532 C_e - 1.4556 \quad (11)$$

Considerar válida esta representación matemática de la isoterma del GLP implica que la adsorción de los compuestos de nitrógeno del GLP en el adsorbente CDX puede ser representada por una isoterma Tipo IV. Esta isoterma representa al fenómeno de *histéresis*, el cual establece que las moléculas adsorbidas dentro de los poros del sólido enfrentan más obstáculos en la etapa de desorción que las moléculas adsorbidas en la superficie externa del mismo (Fuentes y Díaz, 1988). Es decir, los compuestos de nitrógeno adsorbidos en la superficie interna del sólido, se ven impedidos de salir de los poros con la misma facilidad con la que entraron porque existen hidrocarburos pesados bloqueando las entradas/salidas de los poros y/u obstruyendo los canales intraparticulares.

Si se considera una isoterma Tipo IV y el amplio espectro de hidrocarburos contenidos en el GLP, es factible la ocurrencia de una adsorción multicapa en el adsorbente CDX. La

adsorción multicapa puede ser el resultado de la ocurrencia simultánea de varios mecanismos de adsorción. Por ejemplo: si se considera un sitio ácido sobre la superficie del sólido, la capa estaría formada por un compuesto de nitrógeno básico adsorbido en ese sitio. En otra región de la superficie del sólido donde no hubiera un sitio ácido, la primera capa sería formada por compuestos de nitrógeno neutro adsorbidos en la superficie del mismo mediante los electrones π de sus anillos aromáticos; y las capas subsiguientes consistirían en una columna estacada de otros compuestos de nitrógeno neutro. Para una baja densidad de sitios de adsorción, la adsorción predominante en la superficie del sólido sería mediante el mecanismo que involucra a los electrones π de los anillos aromáticos de los compuestos.

En base a lo anterior, se deduce que el mecanismo de adsorción, la zona de la superficie del sólido donde ésta ocurre (i.e. interna o externa), la estructura del sólido (e.g. cristalina o amorfa), la capacidad de adsorción del sólido y la naturaleza, estructura y tamaño molecular de los compuestos orgánicos de nitrógeno, determinan el número, espesor, y las características físico-químicas de las capas formadas.

Cinética de adsorción del GLP

El incremento máximo de la velocidad de adsorción de nitrógeno para las tres cargas ocurrió en los primeros 15min de tiempo de contacto: 0.460mmol/g (MF-5), 0.289mmol/g (MF-4), y 0.115mmol/g (GLP). Después de este punto, hubo casi una separación simétrica entre las curvas; sólo la curva del GLP presentó una leve pendiente de 15 a 60min, mayor que en ambas cargas modelo (Fig. 34). Estos resultados muestran que la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno del GLP procede a menor velocidad respecto a ambas cargas modelo debido a la presencia de otros compuestos orgánicos que incrementan la resistencia a la difusión tanto en la fase líquida como en el interior del CDX.

Adsorción de compuestos de azufre

En estudios realizados con cargas modelo y cargas reales, en sistemas de lotes y lecho fijo, con carbones activados, alúmina activada, y Ni/SiO₂-Al₂O₃, se encontró lo siguiente (Wen y col., 2010; Almarri y col., 2009; Zhou y col., 2006; Kim y col., 2006):

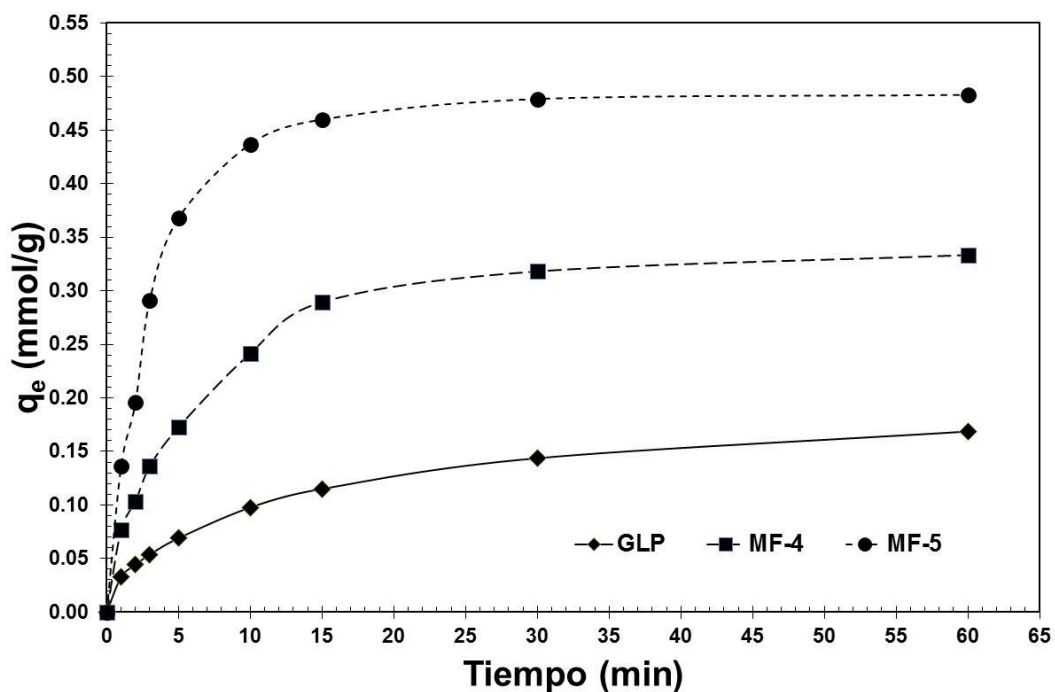


Fig. 34. Velocidades de adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP y de las cargas modelo MF-4 y MF-5 en CDX

- La adsorción de compuestos de nitrógeno siempre es mayor que la adsorción de compuestos de azufre, a pesar de que existen muchas similitudes entre ambas familias de compuestos. Las características físico-químicas y texturales de los materiales (e.g. tipo y concentración de grupos funcionales en carbones activados), determinan la selectividad y capacidad de adsorción de compuestos de azufre de los materiales evaluados.
- En tres adsorbentes de diferente naturaleza, se observó que los compuestos de azufre presentan mayor afinidad con los sitios de adsorción que los compuestos aromáticos pero menor afinidad que los compuestos de nitrógeno. Estos desplazamientos moleculares se observan en isothermas de adsorción y curvas de ruptura. Es probable que los compuestos de azufre y nitrógeno sean adsorbidos preferentemente en sitios de adsorción distintos, pero también es factible que ciertos compuestos de nitrógeno ocupen sitios destinados a la adsorción de compuestos de azufre y viceversa.

- La adsorción del 4,6-dimetildibenzotiofeno es mayor que la del 4-metildibenzotiofeno y la adsorción de éste mayor que la del dibenzotiofeno, porque los grupos metilo unidos a los anillos aromáticos incrementan la selectividad en la adsorción. Esto se debe al aumento en la densidad electrónica de los anillos aromáticos por el grupo metilo y/o porque los átomos de hidrógeno de los grupos metilo favorecen la formación de un enlace por puente de hidrógeno entre la molécula de adsorbato y el sitio de adsorción del adsorbente. Además, el grupo metilo en el anillo aromático aumenta el potencial electrostático negativo en ambos lados del plano molecular porque es un donador de electrones al anillo aromático. Por lo tanto, los compuestos de azufre pueden ser adsorbidos en forma plana en el sitio de adsorción, donde los electrones π de los anillos aromáticos juegan un rol importante.
- Los compuestos de azufre también pueden ser adsorbidos mediante una coordinación directa del átomo de azufre del compuesto con un grupo funcional dado de la superficie del adsorbente (i.e. níquel). En este caso, la accesibilidad al sitio de adsorción y la facilidad de contacto pueden limitar la adsorción de compuestos de azufre más refractarios y/o más ramificados que el 4,6dimetildibenzotiofeno.
- Las isothermas de adsorción de compuestos de azufre son también reproducidas aceptablemente por los modelos de Langmuir y Freundlich. El modelo de pseudo segundo-orden representa apropiadamente el comportamiento cinético de estos compuestos. Valores negativos de la energía libre de Gibbs muestran que la adsorción de los compuestos de azufre es espontánea y favorable y además, reversible, según el valor de su constante de equilibrio. Asimismo, las entalpías negativas establecen que la adsorción de estos compuestos es favorable a baja temperatura.

6.5 Adsorción de nitrógeno de cargas modelo y carga real con adsorbentes comerciales en sistemas de lotes y lecho fijo

6.5.1 Isotermas de adsorción de carga modelo

De acuerdo a la Fig. 35, la adsorción de quinolina disminuyó en el siguiente orden: SG>CDX>VG-077 (0.23-0.40mmol/g a $C_e=6-9$ mmol/L). La adsorción de indol y carbazol disminuyó en este orden: VG-077>CDX>SG; indol: 0.05-0.19mmol/g a $C_e=9-16$ mmol/L; carbazol: 0.01-0.12mmol/g a $C_e=3-7$ mmol/L (Figs. 36-37).

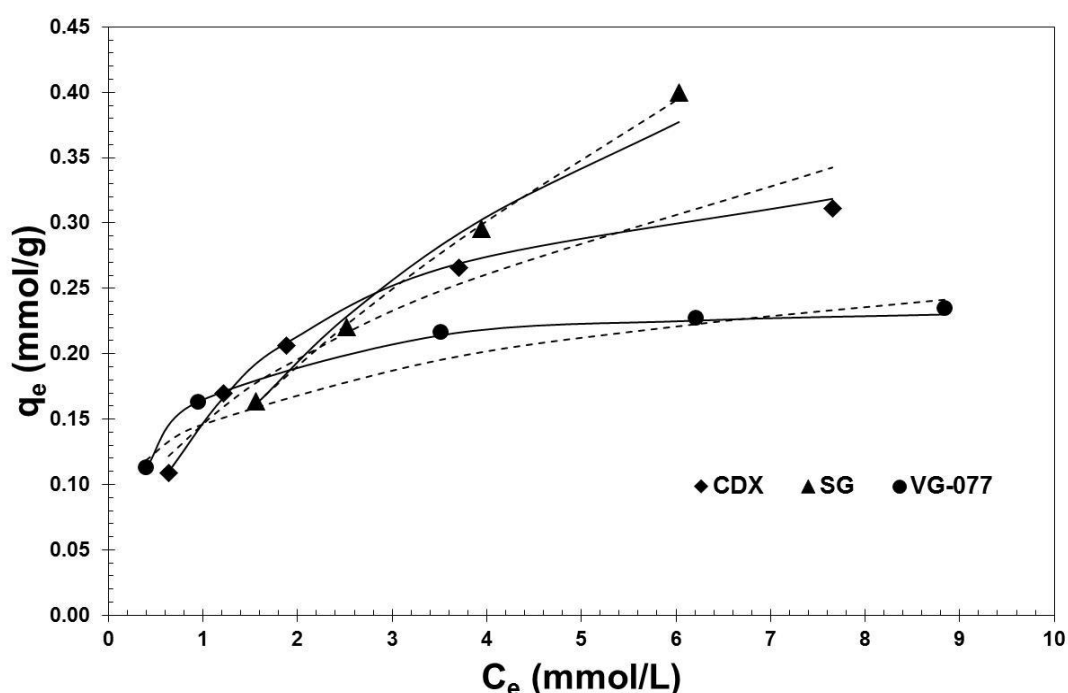


Fig. 35. Isotermas de adsorción de quinolina en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)

El orden de adsorción por tipo de compuesto de nitrógeno para los tres materiales fue: quinolina>indol>carbazol. Como se puede observar en las Figs. 35-37, el VG-077 mostró la más alta adsorción de (indol+carbazol, $q_m=0.795$ mmol/g, Tabla 12) y la SG mostró la más alta adsorción de quinolina ($q_m=0.708$ mmol/g, Tabla 12).

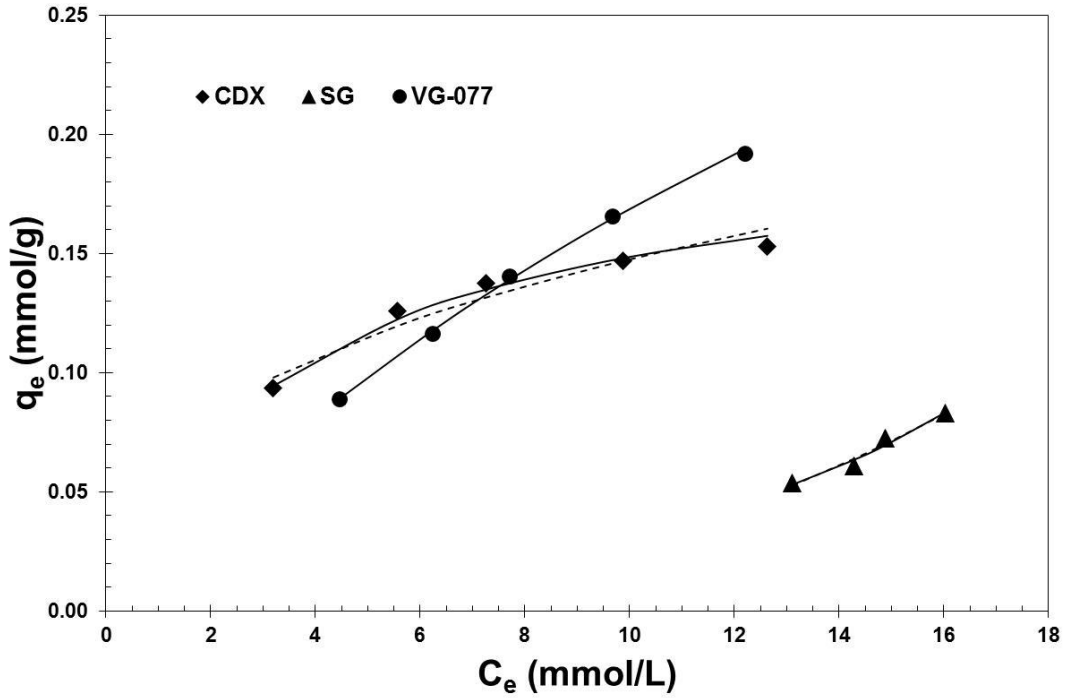


Fig. 36. Isothermas de adsorción de indol en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)

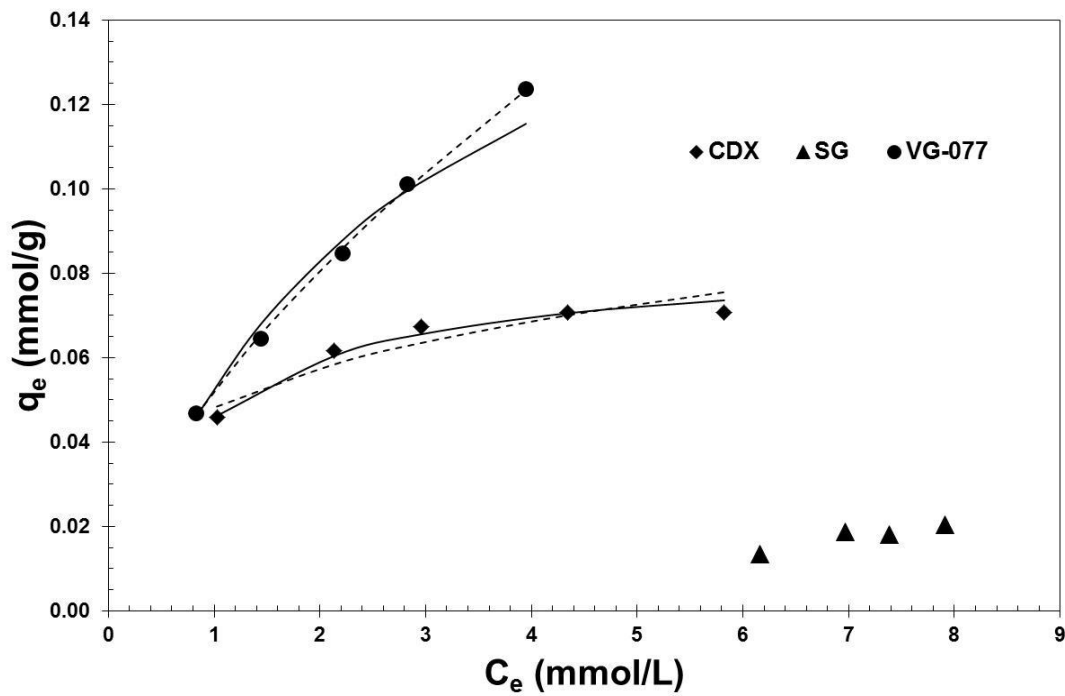


Fig. 37. Isothermas de adsorción de carbazol en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)

El CDX se comportó mejor que el VG-077 adsorbiendo quinolina ($q_e=0.312$ vs. 0.228mmol/g , a $C_e=7.65\text{mmol/L}$), y mejor que la SG adsorbiendo indol y carbazol ($q_e=0.153$ vs. 0.051mmol/g a $C_e=12.63\text{mmol/L}$ de indol, y $q_e=0.071$ vs. 0.012mmol/g a $C_e=5.822\text{mmol/L}$ de carbazol). La adsorción depende del sólido y compuesto de nitrógeno.

En suma, estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos previamente en el sentido de que la adsorción de quinolina ocurre a través de una interacción ácido-base, entre el par solitario de electrones del átomo de nitrógeno de la quinolina (donador de electrones), y un sitio ácido de la superficie del sólido (aceptor de electrones). Asimismo, la adsorción de indol fue menor que la adsorción de quinolina en los tres adsorbentes (Figs. 35-36), lo cual confirma lo discutido previamente en cuanto a que los mecanismos de adsorción para la quinolina y el indol son diferentes, y es consistente con otros trabajos reportados en literatura abierta (e.g. Liu y col., 2008). El carbazol se adsorbió en menor cantidad que la quinolina e indol en los tres adsorbentes (Figs. 35-37). Aunque las moléculas de indol y carbazol tienen una naturaleza neutra, la adsorción de carbazol puede ser menor que la adsorción de indol cuando se involucra el impedimento estérico.

Kubelková y Jíru (1972) reportaron que la piridina se adsorbe en los grupos -OH libres del adsorbente mediante un enlace por puente de hidrógeno. Kim y col., (2006) estudiaron el mecanismo de adsorción de nitrógeno en el sólido Ni/SiO₂-Al₂O₃, alúmina activada y carbón activado, usando cargas modelo, y encontraron que: la selectividad de la alúmina activada hacia la quinolina fue mayor que para el indol debido a una interacción ácido-base. La quinolina puede tener una fuerte interacción con los grupos ácidos, mientras que el indol puede interactuar tanto con los grupos ácidos como con los grupos básicos debido a la débil acidez del átomo de H unido al átomo de N y a la débil basicidad del átomo N. Por esta razón, el carbón activado muestra afinidad con el indol (Kim y col., 2006).

De acuerdo a Almarri y col., (2009), los grupos funcionales de oxígeno en la superficie del carbón activado son esenciales en la adsorción de compuestos de nitrógeno; así, la concentración total de los grupos funcionales de oxígeno ácidos (e.g. grupo carboxilo)

tienen un efecto directo en el incremento de la adsorción de los compuestos de nitrógeno. Almarri y col., (2009) también encontraron que el indol fue adsorbido en mayor cantidad que la quinolina: $q=0.40-1.26\text{mmol/g}$ de quinolina vs. $q=0.67-1.66\text{mmol/L}$ de indol, en pruebas realizadas con carbón activado y cargas modelo (i.e. quinolina o indol en decano).

Los valores para los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich: K_L , q_m , K_F , y n se incluyen en la Tabla 12. La excelente correlación lineal indica que la adsorción de quinolina, indol, carbazol en el CDX corresponde a la isoterma de adsorción de Langmuir, con $R^2 > 0.985$. En el caso de la SG, el modelo de Freundlich presentó un R^2 similar al obtenido con el modelo de Langmuir para la adsorción de quinolina (R^2 : 0.9990 vs. 0.9912); sin embargo, la isoterma de adsorción del indol se ajustó solo al modelo de Freundlich ($R^2=0.9650$), y la del carbazol no se ajustó a ninguno de los dos modelos. En el caso del sólido VG-077, la adsorción de quinolina se representó mejor con el modelo de Langmuir (R^2 : 0.9997 vs. 0.9406); la adsorción de indol fue reproducida casi igualmente bien por ambos modelos (R^2 : 0.9991 vs. 0.9966), y la adsorción de carbazol fue representada de mejor manera con el modelo de Freundlich (R^2 : 0.9988 vs. 0.9879). En las isotermas de Freundlich, un valor de $(1/n) < 1$ indica generalmente que la capacidad de adsorción es ligeramente suprimida a bajas concentraciones de equilibrio (Slejko, 1985).

En base a las consideraciones de los modelos (Ruthven, 1984; Noll y col., 1992; Cooney, 1999; Wen y col., 2010), se puede establecer que en el caso del modelo de Langmuir, la adsorción ocurre en sitios localizados, cada sitio adsorbe sólo una molécula, no hay fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes, hay sólo una energía de adsorción (un solo tipo de sitio), y sólo ocurre adsorción monocapa. Este comportamiento aplica para la adsorción de quinolina, indol y carbazol en el CDX, y quinolina en el VG-077. En el caso del modelo de Freundlich, la SG presenta una superficie altamente heterogénea en la adsorción de quinolina. Lo mismo podría decirse del indol y carbazol en el VG-077. Dado que el modelo de Freundlich no predice la saturación, es factible la cobertura infinita de la superficie y por lo tanto, una adsorción multicapa de estos compuestos sobre la superficie de ambos materiales. Resultados similares fueron reportados por Wen y col. (2010).

Los valores de q_m , RA , y Q_m se muestran en la Tabla 12. La SG presentó la capacidad máxima de adsorción de quinolina ($q_m=0.7077\text{mmol/g}$); y el VG-077 para el indol ($q_m=0.6023\text{mmol/g}$), y el carbazol ($q_m=0.1929\text{mmol/g}$). En cuanto a la afinidad relativa, el VG-077 presentó el valor más alto para la quinolina ($RA=0.531\text{L/g}$), y el CDX para el indol ($RA=0.055\text{L/g}$), y el carbazol ($RA=0.100\text{L/g}$). Referente a la densidad máxima de sitios de adsorción por unidad de área, la SG presentó el valor más alto para la quinolina ($Q_m=1.098\mu\text{mol/m}^2$), el VG-077 para el indol ($Q_m=0.474\mu\text{mol/m}^2$), y el CDX para el carbazol ($Q_m=0.162\mu\text{mol/m}^2$). Luego entonces, la SG presentó la máxima capacidad de adsorción de quinolina porque también tiene la mayor densidad máxima de sitios de adsorción por unidad de área para este compuesto; esta relación se observa también con el VG-077 y el binomio indol+carbazol. Esto confirma lo expresado previamente en esta sección en el sentido de que el VG-077 adsorbe compuestos orgánicos de nitrógeno neutro (i.e. indol+carbazol), y la SG, compuestos de nitrógeno básico (i.e. quinolina). El VG-077 muestra la mayor afinidad relativa por la quinolina porque los grupos funcionales de oxígeno ácidos que tiene en su superficie son muy selectivos para con este compuesto; sin embargo, la adsorción fue baja porque también la densidad de estos sitios fue baja. Es importante la selectividad de un material hacia un compuesto, pero además, es necesaria una alta densidad de sitios por unidad de área para tener una alta capacidad de adsorción.

Por otra parte, las isotermas de adsorción se utilizan comúnmente para comparar el desempeño de los adsorbentes; sin embargo, la comparación se complica cuando las isotermas se cruzan (Fig. 35-36). En estos casos, se puede considerar la deseada baja concentración de nitrógeno residual en la fase líquida y simultáneamente, la deseada alta capacidad de adsorción del material (Slejko, 1985). Una baja concentración de nitrógeno residual en la fase líquida es el objetivo principal de este proceso, porque significa que los efectos de inhibición generados por los compuestos orgánicos de nitrógeno en el reactor de HDS serán bajos (Macaud y col., 2004). Al mismo tiempo, una alta capacidad de adsorción de nitrógeno del sólido es requerida a fin de disminuir el consumo de adsorbente y mejorar el beneficio económico del proceso en su conjunto (Slejko, 1985).

Tabla 12. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de quinolina (Q), indol (I), y carbazol (C), en los adsorbentes CDX, SG y VG-077 con cargas modelo

Modelo	CDX			SG			VG-077		
	Q	I	C	Q	I	C	Q	I	C
Langmuir									
q_m (mmol/g)	0.3850	0.2033	0.0842	0.7077	a	b	0.2419	0.6023	0.1929
K_L (L/mmol)	0.6262	0.2717	1.1858	0.1893	a	b	2.1938	0.0389	0.3776
R^2	0.9988	0.9893	0.9853	0.9912	a	b	0.9997	0.9991	0.9879
RA (L/g)	0.241	0.055	0.100	0.134	a	b	0.531	0.023	0.073
Q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0.740	0.390	0.162	1.098	a	b	0.191	0.474	0.152
Freundlich									
$1/n$	0.4156	0.3588	0.2562	0.6587	2.2544	c	0.2290	0.7713	0.6276
K_F ($\text{mmol}^{(1-1/n)} \text{L}^{(1/n)} / \text{g}$)	0.1470	0.0646	0.0481	0.1210	0.0002	c	0.1466	0.2373	0.0521
R^2	0.9502	0.9415	0.8963	0.9990	0.9650	c	0.9406	0.9966	0.9988

^{a, b, c} No incluidos debido a valores negativos de ^a(q_m and K_L), ^b(K_L), and ^c($1/n$).

Tabla 13. Constantes de velocidad de modelos cinéticos para la adsorción de quinolina (Q), indol (I), y carbazol (C), en los adsorbentes CDX, SG y VG-07 con cargas modelo

Modelo	CDX			SG			VG-077		
	Q	I	C	Q	I	C	Q	I	C
Pseudo primer-orden									
k_{1ad} (1/min)	0.3742	0.2870	0.2812	0.5113	0.3792	0.1246	0.3836	0.3745	0.2880
R^2	0.9661	0.7826	0.9127	0.8405	0.9422	0.9730	0.8907	0.9700	0.9122
Pseudo segundo-orden									
k_{2ad} ($\text{g}/(\text{mmol min})$)	5.1421	12.4521	12.4506	20.0858	18.8807	7.3613	10.4922	5.4544	12.2173
R^2	0.9999	0.9997	0.9995	0.9999	0.9999	0.9151	1.0000	0.9996	0.9998

6.5.2 Cinética de adsorción de cargas modelo

Las velocidades de adsorción de los compuestos de nitrógeno a partir de las cargas modelo con los tres materiales se muestran en las Figs. (38-40). Se puede observar que las mayores pendientes de las curvas están en el intervalo de 0 a 5min de tiempo de contacto y al parecer, sólo 10min fueron necesarios para acercarse a una condición estable para la adsorción de quinolina e indol en los tres materiales. Sin embargo, parece ser que más de 15min serían necesarios en el caso del carbazol para alcanzar la misma estabilidad. Esto es consistente con el hecho de que las moléculas grandes tienden a difundirse más lentamente, y necesitan más tiempo para alcanzar una condición estable (Ruthven, 1984).

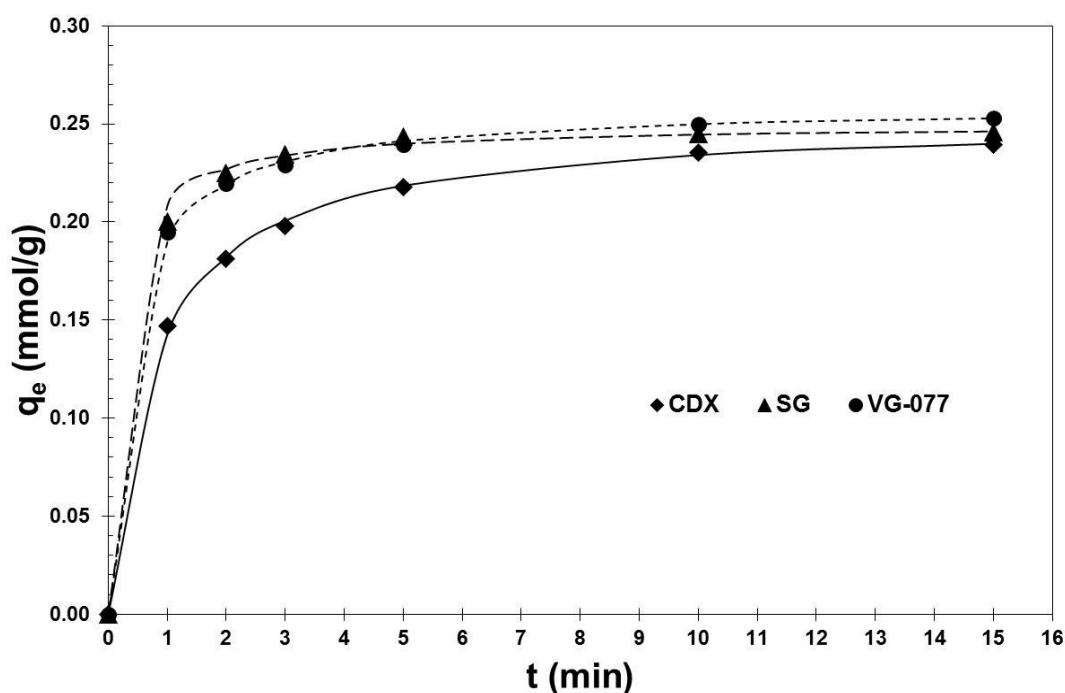


Fig. 38. Velocidades de adsorción de quinolina en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas), y resultados experimentales (símbolos)

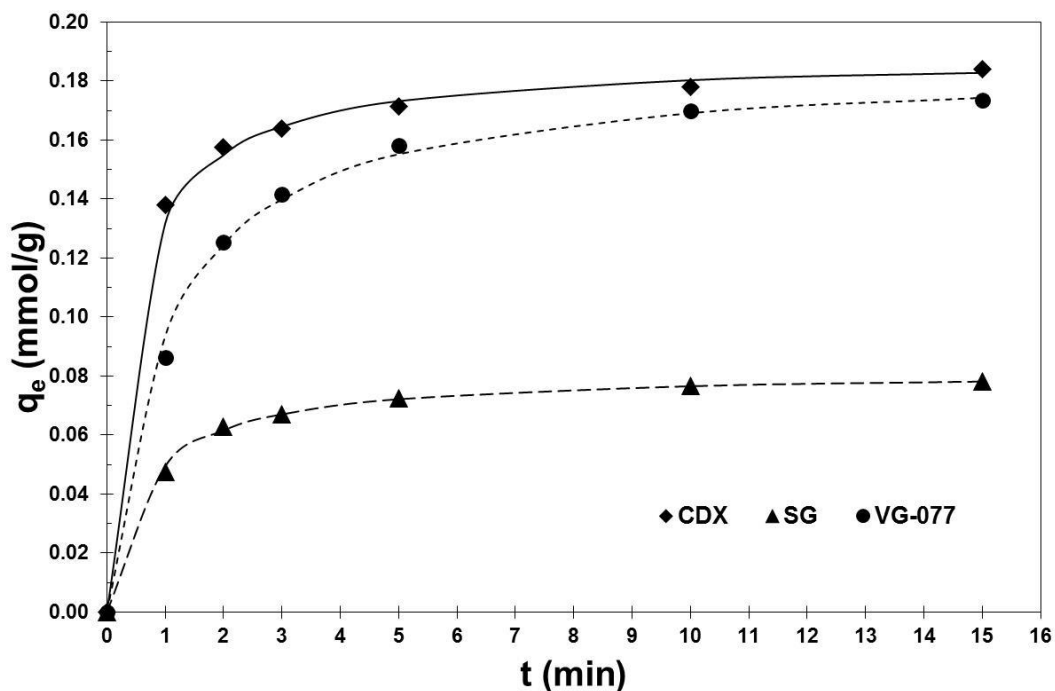


Fig. 39. Velocidades de adsorción de indol en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)

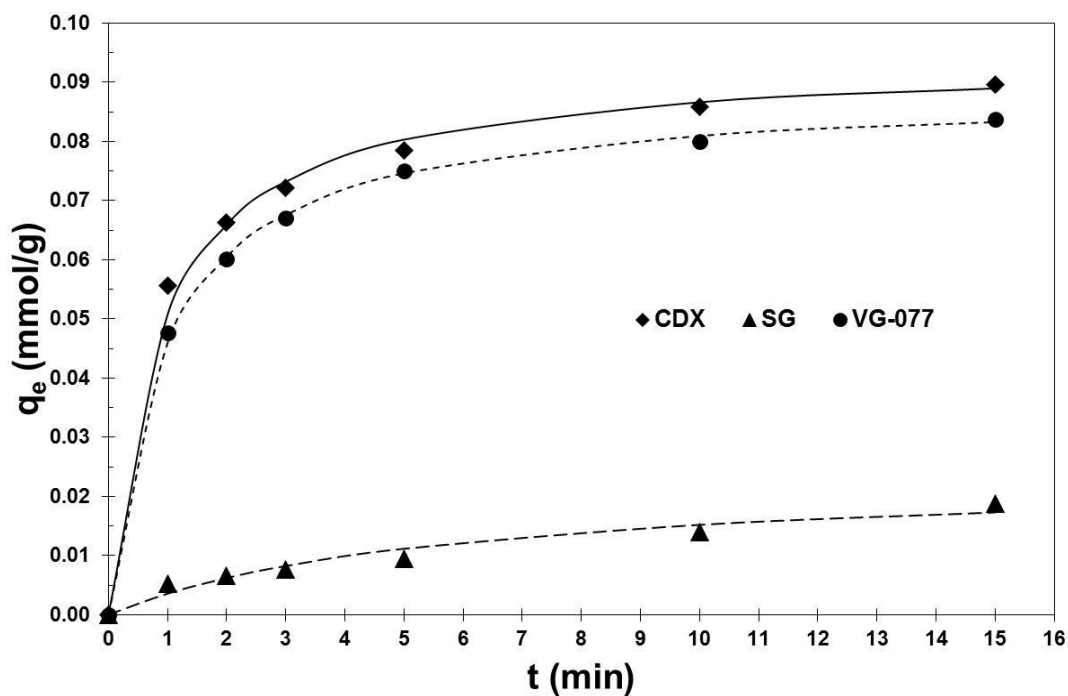


Fig. 40. Velocidades de adsorción de carbazol en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)

Los valores de k_{1ad} , k_{2ad} and R^2 se incluyen en la Tabla 13. Estos resultados muestran que el modelo de pseudo segundo-orden reproduce aceptablemente las velocidades de adsorción de los compuestos de nitrógeno en los tres adsorbentes ($R^2 > 0.9995$). Además, la bondad del ajuste se puede ver en las Figs. 38-40. Un comportamiento cinético de pseudo segundo-orden fue también observado por Wen y col. (2010), en la adsorción de compuestos de nitrógeno de una carga modelo en un carbón activado, reportando una k_{2ad} mayor para la quinolina ($k_{2ad}=0.417\text{mmol/g/min}$) que para el indol ($k_{2ad}=0.267\text{mmol/g/min}$), y el carbazol ($k_{2ad}=0.264\text{mmol/g/min}$). Estos resultados se asocian al hecho de que el átomo de N de la quinolina introduce un momento dipolar con el par de electrones disponible, mejorando las fuerzas de atracción y al mismo tiempo, la difusión intraparticular (Wen y col. (2010).

De acuerdo con la Tabla 13, las velocidades de adsorción de quinolina en términos de la constante k_{2ad} (i.e. todos los parámetros de difusión se agrupan en una constante única de velocidad de adsorción), se redujo en el siguiente orden: SG>VG-077>CDX. Las velocidades de adsorción del indol disminuyeron de esta manera: SG>CDX>VG-077 y las del carbazol así: CDX>VG-077>SG. Las velocidades de adsorción de los compuestos de nitrógeno dependen de la difusión en la fase líquida, y principalmente de la estructura interna de los materiales, la cual favorece la difusión a través de los canales intraparticulares y la accesibilidad a los sitios de adsorción (Noll y col., 1992).

6.5.3 Isoterma y cinética de adsorción del GLP

Isoterma de adsorción del GLP

La adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP (380ppmp; 0.851g/mL; 23.1mmol/L) en los adsorbentes disminuyó en el orden de VG-077>CDX≈SG (Fig. 41). Aproximadamente a $C_e=14.67\text{mmol/L}$, el VG-077 adsorbió $q_e=0.45\text{mmol/g}$, y el CDX y la SG: $q_e\approx 0.21\text{mmol/g}$. Como se observó con las cargas modelo, el VG-077 fue el mejor material para adsorber compuestos de nitrógeno neutro ($\Sigma q_m=0.7952\text{mmol/g}$, Tabla 12); por lo tanto, es lógico que en el caso del GLP, el VG-077 presentara una capacidad de adsorción mayor que los otros materiales porque el 75% de los compuestos de nitrógeno del GLP son de este tipo (Laredo y col., 2002; Adam y col., 2009). Estos resultados son consistentes con los

obtenidos por Wen y col., (2010), quienes lograron una adsorción de nitrógeno de 0.56-0.58mmol/g de una muestra de ACL (32mmol/L de nitrógeno), utilizando carbón activado.

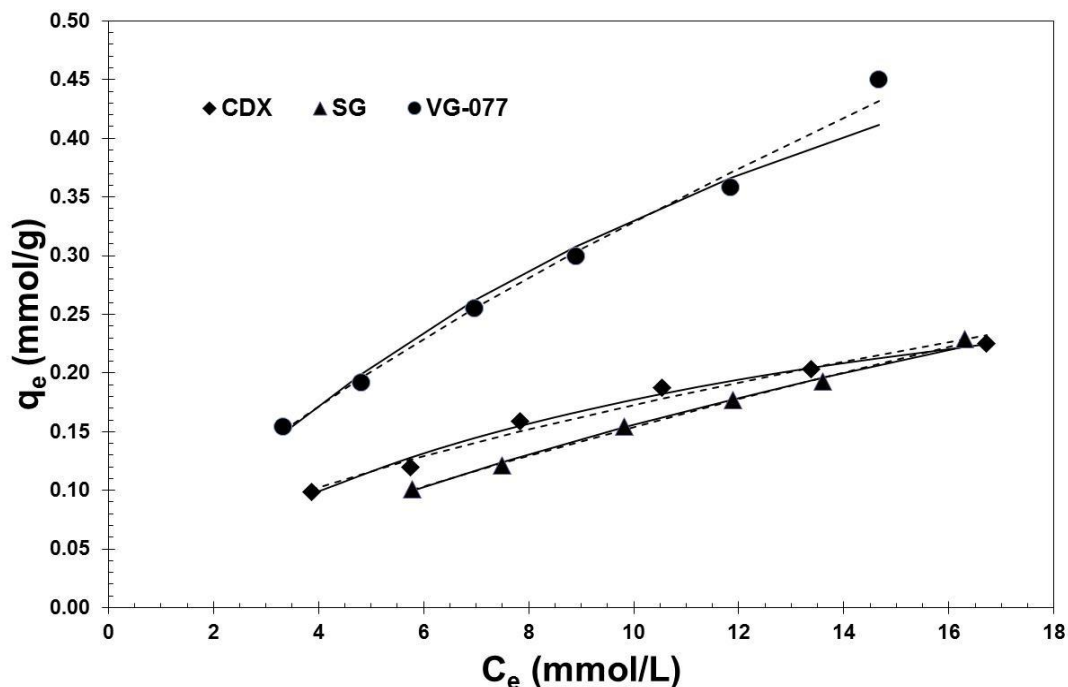


Fig. 41. Isotermas de adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077. Langmuir (líneas continuas), Freundlich (líneas discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)

En la Tabla 14 se observa que la q_m del modelo de Langmuir disminuyó en el siguiente orden: VG-077>SG>CDX; RA en: VG-077>CDX>SG; y Q_m en: SG>CDX>VG-077. El VG-077 mostró la mayor capacidad máxima de adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP debido a la afinidad relativa de sus grupos funcionales con estos compuestos, y a pesar de que mostró una baja densidad de sitios de adsorción por unidad de área. Al igual que con los compuestos modelo (Tabla 12), la constante $(1/n) < 1$ indica una merma en la capacidad de adsorción de los tres materiales a bajas concentraciones de equilibrio (Slejko, 1985).

Las isotermas de adsorción del GLP se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich aceptablemente. Los R^2 (Tabla 14) indican que el modelo de Langmuir mostró un mejor

desempeño que el modelo de Freundlich con el CDX (R^2 : 1.0 vs. 0.9920), y la SG (R^2 : 1.0 vs. 0.9989); sin embargo, la situación se invirtió con el VG-077 (R^2 : 0.9966 vs. 1.0).

Tabla 14. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077

Modelo	CDX	SG	VG-077
Langmuir			
q_m (mmol/g)	0.3722	0.6868	0.8548
K_L (L/mmol)	0.0911	0.0294	0.0633
R^2	1.0000	1.0000	0.9966
RA (L/g)	0.034	0.020	0.054
Q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0.715	1.065	0.673
Freundlich			
$1/n$	0.5741	0.7757	0.7092
K_F ($\text{mmol}^{(1-1/n)} \text{L}^{(1/n)} / \text{g}$)	0.0461	0.0258	0.0643
R^2	0.9920	0.9989	1.0000

Los menores valores de q_m de los tres materiales con el GLP (Tabla 14) respecto a las cargas modelo (Σq_m , Tabla 12), a saber: CDX: $q_m=0.3722$ vs. $\Sigma q_m=0.6725\text{mmol/g}$; SG: $q_m=0.6868$ vs. $\Sigma q_m>0.7077\text{mmol/g}$; VG-077: $q_m=0.8548$ vs. $\Sigma q_m=1.0371\text{mmol/g}$, se atribuyen primordialmente a los incrementos en la competencia por los sitios de adsorción. De acuerdo a la Fig. 41, la mayor adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP (34%) se alcanzó a $C_e=14.67\text{mmol/L}$ y $q_e=0.45\text{mmol/g}$ con el VG-077.

Cinética de adsorción del GLP.

La máxima velocidad de adsorción se presentó en los primeros 15min de tiempo de contacto para los tres adsorbentes; observándose disminuciones de 15 a 45min y de 45 a 60min (Fig. 42). Según las tendencias, las curvas serían asintóticas después de 60 min. De manera similar al caso del carbazol, se requieren más de 15min para una condición estable.

Como se puede observar en la Tabla 15, los valores de R^2 muestran que la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP en los tres adsorbentes se ajustó al modelo de pseudo segundo-orden ($R^2 \geq 0.9992$), (Fig. 42 y Tabla 15). Los resultados del ajuste de datos experimentales con el modelo de pseudo primer-orden se excluyen de la Tabla 15 debido a valores negativos de la constante k_{lad} . Este comportamiento cinético también fue observado

por Wen y col. (2010), por lo que se puede deducir que el modelo de pseudo segundo-orden puede utilizarse como una primera aproximación para describir la cinética de adsorción de los compuestos de nitrógeno presentes en cargas reales como el GLP.

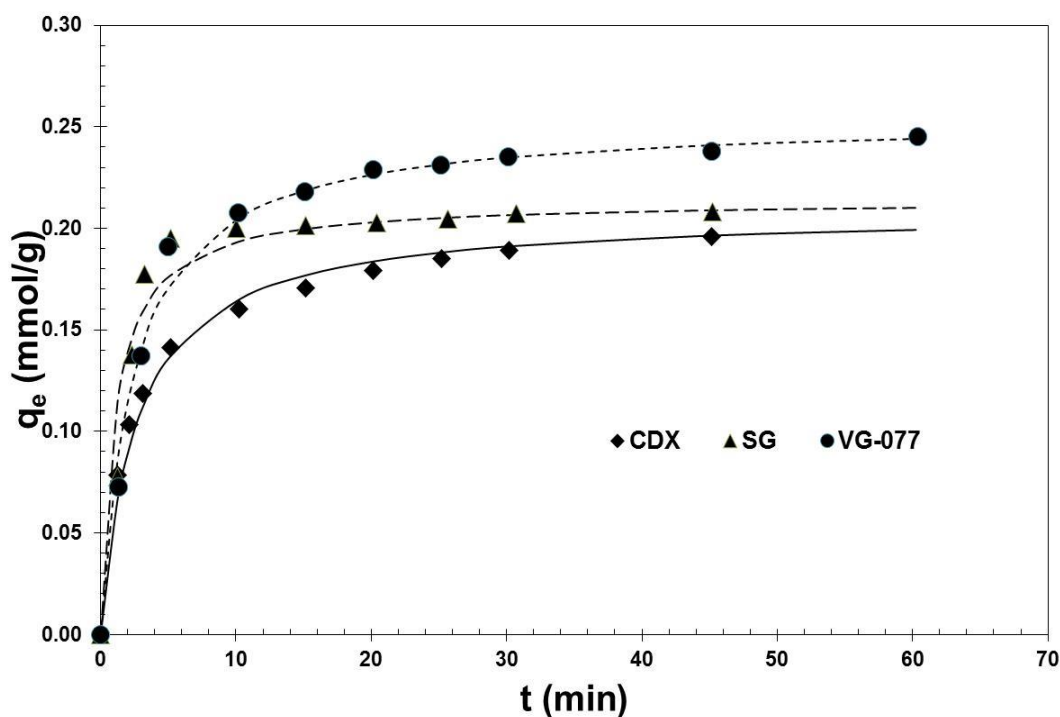


Fig. 42. Velocidades de adsorción compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077. Pseudo segundo-orden (líneas continuas y discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)

Tabla 15. Constante de velocidad del modelo de pseudo segundo-orden para la adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077

Parámetro	CDX	SG	VG-077
k_{2ad} (g/(mmol min))	1.7968	4.3230	1.6060
R^2	0.9992	0.9995	0.9995

Las velocidades de adsorción en términos de la constante k_{2ad} disminuyeron en este orden: SG>CDX>VG-077 (Tabla 15). La constante de velocidad k_{2ad} fue menor para la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP ($k_{2ad} \leq 4.3230$ g/(mmol min), Tabla 15) que para las cargas modelo ($k_{2ad} \geq 5.1421$ - 20.0858 g/(mmol min), Tabla 13), debido a que cuando se procesa GLP existe mayor resistencia a la difusión en la fase líquida e intraparticular.

6.5.4 Sistema de lecho fijo

Las curvas de ruptura de los tres adsorbentes procesando GLP se muestran en la Fig. 43. El CDX fue el primer sólido en llegar al punto de quiebre a 0.72mL de GLP por gramo de adsorbente (mL/g). La SG y el VG-077 presentaron el punto de quiebre en 0.87 y 2.90mL/g, respectivamente. Después del punto de quiebre, los valores de C/C_0 (relación entre las concentraciones de nitrógeno a la salida e inicial en el GLP) del CDX y SG aumentaron rápidamente a 1.0 (i.e. punto de saturación) y gradualmente para el VG-077.

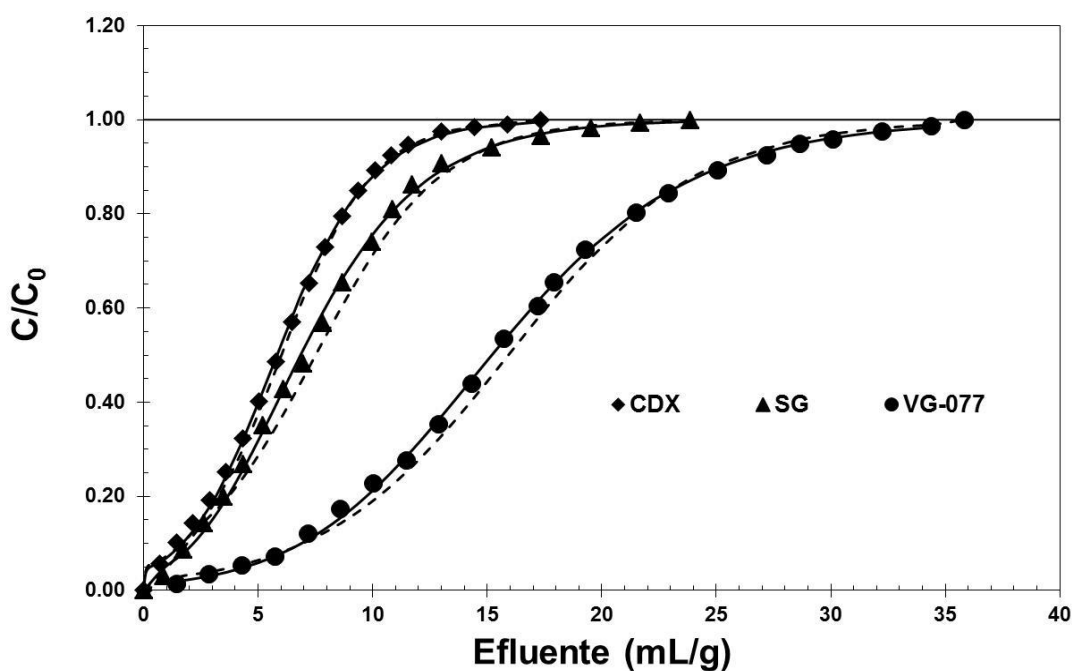


Fig. 43. Curvas de ruptura de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077.

Clark (líneas continuas), Thomas (líneas discontinuas) y resultados experimentales (símbolos)

Considerando al VG-077 como referencia, la cantidad de GLP procesado hasta el punto de quiebre fue cuatro y tres veces mayor que para el CDX y la SG, respectivamente. La cantidad de nitrógeno adsorbido es el área existente entre la curva de ruptura y la línea de $C/C_0=1$ antes del punto de saturación, y fue obtenida por integración numérica: 17.30mL/g (CDX), 23.90mL/g (SG), y 35.80mL/g (VG-077). Confirmando los resultados obtenidos

previamente en esta sección, el VG-077 presentó la mayor capacidad de adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno del GLP ($q=0.38\text{mmol/g}$, Tabla 16).

Tabla 16. Parámetros de los modelos de Clark y Thomas para la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP en CDX, SG y VG-077

Parámetro	CDX	SG	VG-077
Capacidad de adsorción, q (mmol/g)	0.15	0.18	0.38
Modelo de Clark			
R (1/min)	-0.45	-0.31	-0.20
A	9.13	1.67	10.43
R^2	0.9972	0.9974	0.9986
Modelo de Thomas			
k_{Th} (L/(min g))	-1.48	-1.07	-0.72
q_F (mg/g)	-0.27	-0.41	-1.43
R^2	0.9933	0.9795	0.9885

Las curvas de ruptura para los tres adsorbentes calculadas con los modelos de Clark y Thomas se muestran en la Fig. 43, y los resultados del ajuste de datos experimentales con ambos modelos se incluyen en la Tabla 16. Los R^2 indican que el modelo Clark es la mejor opción para simular el comportamiento de los tres sólidos procesando GLP (R^2 : 0.9972-0.9986 vs. 0.9795-0.9933). En base a estos resultados y las consideraciones adoptadas por Clark en el desarrollar su modelo, se deduce que la zona de transferencia de masa es prácticamente constante a lo largo del lecho (i.e. flujo ascendente de la carga), que todos los compuestos se eliminan a la salida de la columna, y que la isoterma es mejor representarla con el modelo de Freundlich (R^2 : 0.9920-1.0, Tabla 14).

Se han publicado en literatura abierta varios estudios sobre la adsorción de compuestos de nitrógeno del GLP utilizando diferentes materiales en sistemas de lecho fijo. Sano y col. (2004) reportaron una adsorción de 2.78mmol/g de compuestos de nitrógeno de un GLP (Nitrógeno=15.9mmol/L) en carbón activado; también, una adsorción de compuestos de nitrógeno de 0.71-2.14mmol/g del mismo GLP en carbones activados convencionales tratados con HNO_3 , H_2SO_4 , y H_2O_2 , y calor (Sano y col., 2004); y una adsorción de 0.43mmol/g de otro GLP (Nitrógeno=30.5mmol/L) en fibras de carbono activadas (Sano y col., 2005). En otro estudio se encontró que las arcillas remueven compuestos orgánicos de

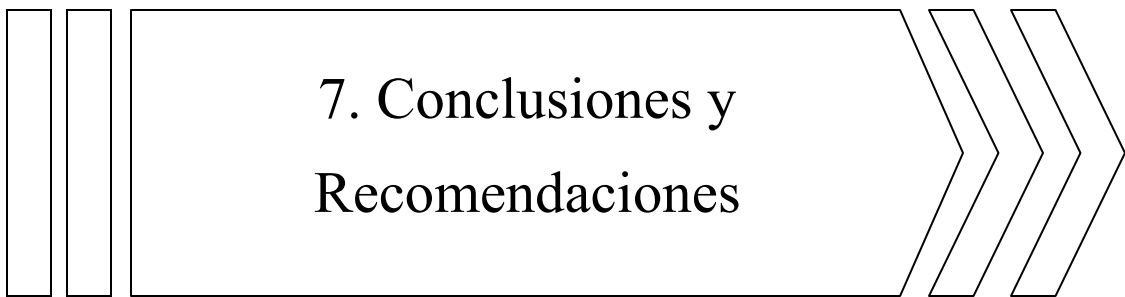
nitrógeno (0.08-0.14mmol/g) del GLP (Nitrógeno=151.3mmol/L), en pruebas realizadas en un sistema de lecho fijo (de Figueiredo y col., 2005).

6.5.5 Aplicación industrial

En esta sección, se estima la factibilidad de incluir el proceso de adsorción de nitrógeno como una etapa de pretratamiento en las unidades HDS que producen diesel UBA con los siguientes datos: $LHSV=1.0\text{ h}^{-1}$, volumen de adsorbente= 165m^3 ; carga líquida=GLP, densidad del GLP= 0.851ton/m^3 , contenido de nitrógeno total del GLP=380ppmp; adsorbente: VG-077, densidad de cargado del VG-077= 0.320ton/m^3 , capacidad de adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno del VG-077= 0.38mmol/g .

Bajo estas condiciones, cálculos preliminares revelan que el VG-077 tendría una duración de ciclo de 5.3h. La capacidad de adsorción de nitrógeno del VG-077 fue baja debido a la temprana aparición del punto de quiebre. Para casos prácticos, un sistema de adsorción con múltiples columnas en serie y operación en contracorriente puede ser una buena opción (Slekjo, 1985), ya que se requiere una capacidad de adsorción de nitrógeno de 1.73mmol/g para extender la duración del ciclo de 5 a 24h sin cambiar el adsorbente, aumentar la cantidad cargada de adsorbente, disminuir el contenido de nitrógeno en la carga, y/o disminuir el flujo de carga. Esto es, el adsorbente debe tener una capacidad de adsorción de nitrógeno cinco veces mayor a la mostrada por el VG-077 en este trabajo para la aplicación industrial de este proceso. Al aumentar la duración del ciclo a 24h o más, el tiempo del punto de quiebre es mayor que el tiempo de regeneración del adsorbente.

Es evidente que la capacidad de adsorción requerida es mayor si el $LHSV$ aumenta de 1.0 a 2.5h^{-1} , el volumen de adsorbente disminuye de 165 a 65m^3 , y/o el contenido de nitrógeno de la carga aumenta de 380 a $>400\text{ppmp}$. Este último caso aplica a unidades HDS que producen diesel de bajo azufre (contenido de azufre total de 250-400ppmp).



7. Conclusiones y Recomendaciones

Todo lo que el hombre es capaz de imaginar, es susceptible de existir...

Luis Racionero, escritor español.

7. Conclusiones y Recomendaciones

Caracterización de adsorbentes comerciales.

La adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno depende de las propiedades físicas y químicas del adsorbente, carga tratada y condiciones experimentales. La adsorción de piridina ocurre a través de un mecanismo ácido-base si el sólido tiene sitios ácidos Lewis y Brønsted fuertes (e.g. adsorbente CDX); de lo contrario, procede mediante un enlace por puente de hidrógeno (e.g. adsorbentes SG y VG-077). La adsorción de indol en los tres adsorbentes ocurre mediante la formación de un enlace por puente de hidrógeno.

La naturaleza ácida y la fuerza de adsorción del adsorbente utilizada para mantener las especies adsorbidas en su superficie pueden compensar en buena medida su limitada accesibilidad y baja área superficial. Es evidente que la caracterización analítica de un adsorbente debe ser tan completa como sea posible para entender su desempeño adsorptivo; sin embargo, para que un material pueda ser un buen candidato para adsorber compuestos orgánicos de nitrógeno, se concluye que debe tener una área superficial mayor de $500\text{m}^2/\text{g}$, una distribución del diámetro poro que incluya micro y mesoporos, un volumen de poro mayor de $0.80\text{cm}^3/\text{g}$, un alto contenido de grupos funcionales de oxígeno ácidos y básicos, y un alto contenido de sitios ácidos fuertes de Lewis y Brønsted.

Adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de una carga modelo con materiales y catalizadores comerciales utilizados en procesos de refinación del petróleo.

El contenido y combinación de metales activos de los catalizadores evaluados no influyen en la adsorción de compuestos de nitrógeno. Excepto en los materiales: *m3* (catalizador del proceso FCC), *m5* (malla molecular) y *m6* (sólido usado como soporte en reactores de HDS), la quinolina fue el compuesto nitrogenado que se adsorbió en mayor cantidad, seguido por el carbazol y el indol, porque el material de soporte de los catalizadores tiene un cierto grado de acidez. El carbazol se adsorbe en mayor cantidad que el indol porque lo desplaza de los sitios de adsorción ya que tiene mayor afinidad con los mismos. Esta competencia es independiente de las diferencias existentes entre los sólidos.

En los catalizadores y materiales evaluados, se estima que la adsorción de quinolina procedió preferentemente por una interacción ácido-base; mientras que la adsorción de indol y carbazol ocurrió por interacciones de los electrones π de los anillos aromáticos y/o por interacciones con grupos funcionales específicos (i.e. enlace por puente de hidrógeno).

El compuesto orgánico y agente sulfhidrante depositados en los catalizadores de HDS durante la etapa de presulfurizado y el tipo de carbón depositado en la superficie de los catalizadores bloquean sitios ácidos para la adsorción de quinolina y sitios de adsorción del indol; además, obstruyen las entradas a los poros y canales intraparticulares. La adsorción de carbazol no se ve igualmente afectada debido a que fue adsorbido en multicapas.

Excepto el material *m8* (sólido usado como soporte en reactores de HDS), todos los catalizadores y materiales evaluados adsorben compuestos de nitrógeno. Sin embargo, no son los mejores candidatos para ser utilizados en la aplicación industrial de este proceso en unidades HDS de diesel UBA por su baja capacidad de adsorción ($q < 0.26 \text{ mmol/g}$). Los resultados de estas pruebas experimentales coadyuvan a orientar la búsqueda de un adsorbente con la capacidad de adsorción requerida en un área diferente donde se encuentran los catalizadores y materiales utilizados en procesos de refinación del petróleo.

Determinación de condiciones experimentales.

El tipo de carga es la variable de mayor impacto en la adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno, seguida por la relación adsorbente/carga, el tiempo de contacto y la temperatura. La adsorción de compuestos de nitrógeno se incrementa al procesar la carga menos refractaria, y aumentar la relación adsorbente/carga y el tiempo de contacto. El efecto de la temperatura en la adsorción es prácticamente insignificante.

El diseño $L_9 3^4$ de Taguchi es un diseño experimental confiable que permite además estimar las condiciones de operación más convenientes para la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno, a saber: tipo de carga: gasóleo ligero primario más querosina; relación

adsorbente/carga=0.05g/g; tiempo de contacto=25min; y temperatura=303K. A estas condiciones, el contenido de nitrógeno es de 170 ppmp (35% de remoción de nitrógeno).

Adsorción de nitrógeno de dos cargas modelo y una carga real con un adsorbente comercial en un sistema de lotes.

La adsorción de compuestos de nitrógeno fue máxima con la quinolina y mínima con el indol porque el carbazol desplaza a este compuesto de los sitios de adsorción por tener mayor afinidad con los mismos. Ni el indol ni el carbazol desplazan a la quinolina porque su adsorción procede a través de un mecanismo diferente. Por esta razón, la adsorción de quinolina alcanza una condición estable a los 15min de tiempo de contacto, el carbazol a 30min y la adsorción de indol fue inestable aún después de 60min. La adsorción de compuestos de nitrógeno ocurre preferentemente en la superficie externa del sólido y regiones cercanas, en los primeros 15min de tiempo de contacto; después, la velocidad de adsorción disminuye porque la adsorción intraparticular es la etapa controlante.

El efecto del benzotiofeno en la adsorción de la quinolina, indol y carbazol depende de su concentración en la carga modelo, de la similitud de su estructura molecular con la de estos compuestos y propiamente, de los mecanismos de adsorción.

La capacidad de adsorción de los compuestos de nitrógeno es menor con el GLP que con las cargas modelo debido a la mayor competencia por los sitios de adsorción entre los compuestos de nitrógeno, azufre, aromáticos, parafinas y otros compuestos heterocíclicos. La velocidad de adsorción de los compuestos de nitrógeno del GLP sigue el mismo patrón porque dichos compuestos también aumentan la resistencia a la difusión en la fase líquida, bloquean sitios de adsorción y/u obstruyen la difusión intraparticular.

La adsorción de compuestos heterocíclicos de nitrógeno a través de los electrones π de sus anillos aromáticos hace factible la adsorción multicapa. La adsorción de los compuestos orgánicos heterocíclicos contenidos en las cargas reales ocurre en la superficie del material como resultado de diferentes mecanismos electrostáticos simultáneos, lo cual origina la formación de una o varias capas. El mecanismo de adsorción, la región de la superficie del

material donde ésta ocurre, las propiedades físicas y químicas del material, así como, la naturaleza, estructura y tamaño molecular de los compuestos de nitrógeno, determinan el número, espesor, y las características de las capas formadas.

Adsorción de nitrógeno de cargas modelo y carga real con adsorbentes comerciales en sistemas de lotes y lecho fijo.

La adsorción de los compuestos orgánicos de nitrógeno es mayor cuando son los únicos componentes de la carga modelo que cuando están mezclados con compuestos similares en cargas modelo o en cargas reales, debido a que no enfrentan competencia por los sitios de adsorción. Si bien la selectividad de un material hacia un tipo de compuestos es muy importante para su remoción, los resultados obtenidos permiten concluir que además, es necesario que el material tenga una alta densidad de sitios por unidad de área para lograr una alta capacidad de adsorción. Análogamente, la velocidad de adsorción de los compuestos de nitrógeno disminuye cuando se procesa GLP respecto al caso de las cargas modelo; sin embargo, se mantiene la cinética de pseudo segundo orden porque la resistencia a la difusión en la fase líquida aumenta por la presencia de otros hidrocarburos y la adsorción ocurre preferentemente en la superficie externa del sólido.

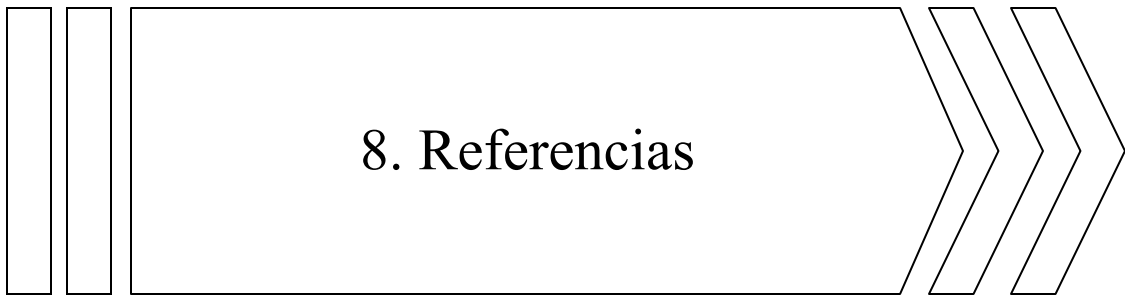
El uso de los modelos de Langmuir y Freundlich fue apropiado, ya que se logró reproducir aceptablemente las isotermas de adsorción de los tres compuestos de nitrógeno modelo e incluso, del GLP. Resultados igualmente satisfactorios fueron obtenidos con el uso del modelo cinético de pseudo segundo orden para reproducir las velocidades de adsorción.

Respecto a las pruebas realizadas en la columna de lecho fijo, el carbón activado VG-077 mostró la mayor capacidad de adsorción de compuestos de nitrógeno a las condiciones experimentales establecidas por su contenido de grupos funcionales de oxígeno ácidos y básicos, alta área superficial y volumen de poro. Puesto que el modelo de Clark exhibió mayor precisión que el modelo de Thomas para reproducir las curvas de ruptura de los adsorbentes procesando GLP, se puede considerar que la zona de transferencia de masa se mantiene prácticamente constante a lo largo del lecho y que la adsorción de los compuestos de nitrógeno ocurre en una superficie heterogénea, formando una o varias capas.

La aplicación de los modelos de Clark y Thomas permitió lograr una buena representación de la adsorción de los compuestos de nitrógeno en el sistema de lecho fijo. La aplicación de los modelos matemáticos considerados en este trabajo coadyuvó notablemente en la interpretación de los resultados y del propio fenómeno adsorptivo.

Para la aplicación industrial de este proceso de adsorción en unidades HDS de diesel UBA, es necesario desarrollar materiales con una capacidad de adsorción mayor a 2mmol/g en sistema de lecho fijo a condiciones similares a las consideradas en esta investigación, alta selectividad hacia compuestos de nitrógeno neutro y con más de 350 ciclos de operación. Además, el adsorbente debe cumplir con ciertos requerimientos adicionales, por ejemplo: tener una alta resistencia a la fractura y un costo competitivo.

Aunado al desarrollo de adsorbentes, se recomienda realizar un diseño de proceso óptimo. El proceso de adsorción podría incluir adsorbedores en serie y paralelo, así como, la opción de dividir el GLP en dos fracciones: una ligera de TIE a $\approx 598\text{K}$, y una pesada de $\approx 598\text{K}$ a TFE. La fracción pesada entraría al proceso de adsorción, donde se removerían los compuestos de nitrógeno y algunos compuestos de azufre; posteriormente, esta corriente producto se reintegraría a la corriente de carga a la planta HDS.



8. Referencias

¿Por qué las cosas son como son y no de otra manera?...

Johannes Kepler, astrónomo y filósofo alemán.

8. Referencias

1. Abedin Khan N., Hasan Z., Hwa Jhung S. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *J. Hazard. Mater.* 244-245 (2013) 444-456.
2. Adam F., Bertoncini, F., Dartiguelongue, C., Marchand, K., Thiebaut, D., Hennion, M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates. *Fuel* 88 (2009) 938-946.
3. Abuzaid, N.S., Nakhala, G. Predictability of the homogeneous surface diffusion model for activated carbon adsorption kinetics; formulation of a new mathematical model. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 32(7) (1997) 1945-1961.
4. Almarri, M., Ma, X., Song, Ch. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and alumina-based adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 951–960.
5. Almarri, M., Ma, X., Song, Ch. Role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorption of nitrogen compounds on carbon-based adsorbents, *Energy & Fuels* 23 (2009) 3940-3947.
6. Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. Determination of pore volume and area distribution in porous substances. I Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
7. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60(2) (1938) 309-319 [doi:10.1021/ja01269a023].
8. Carey, F.A. *Química orgánica*. Ed. McGraw Hill. 6a. Ed. (2006).

9. Chern, J.M., Chien, Y.W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Research* 36(3) (2002) 647-655 [doi:10.1016/S0043-1354(01)00258-5].
10. Choi, K.H., Korai, Y., Mochida, I., Ryu, J.W., Min, W. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization. *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 9.
11. Clark R.M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 573-580.
12. Cooney, D.O. Adsorption design for wastewater treatment. Lewis Publishers. (1999).
13. Crittenden, B., Thomas, W.J. Adsorption Technology & Design. Butterworth & Heinemann (1998).
14. Cronauer, C.D., Young, C.D., Solash, J., Seshadri, K.S., Danner, A.D. Shale oil denitrogenation with ion exchange. 3. Characterization of hydrotreated and ion-exchanged isolated products. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 25 (1986) 756-762.
15. Cullen, M., Avidan, A. SulphCo- Desulfurization via Selective Oxidation. AM01-55, NPRA (2001) Annual Meeting.
16. de Figueiredo, M.A.G., Zotin, F.Z., da Silva Júnior, P.F., Meirelles, S.L., Corrêa, H.L., Pinto, B.E., et al. Nitrogen compound removal for metropolitan diesel: procedures for adsorbent regeneration. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering. 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, August 14-18 (2005).
17. Do, D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics. Imp. Coll. Press. (1998).

18. Dong, D., Jeong, S., Massoth, F.E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. *Catal. Today* 37 (1997) 267-275.
19. Eber, J., Wasserscheid, P., Jess, A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green Chem.* 6 (2004) 316-322.
20. Emeis, C.A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
21. Foo, B., Hameed, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156(1) (2010) 2-10 [doi:10.0116/j.cej.2009.09.013].
22. Fuentes, S., Díaz, G. *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Fondo de Cultura Económica S.A. de C.V. (1988).
23. Gallas, J.P., Goupil, J.M., Vimot, A., Lavalley, J.C., Gil, B., Gilson, J.P., Miserque, O. Quantification of water and silanol species on various silica by coupling IR spectroscopy and in-situ thermogravimetry. *Langmuir* 25 (2009) 5825-5834.
24. García-Gutiérrez J.L., Fuentes, G.A., Hernández-Terán, M.E., García, P., Murrieta-Guevara, F., Jiménez-Cruz, F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al₂O₃-H₂O₂ system: the effect of system parameters on catalytic activity. *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 366-373.
25. Ghasemi, M., Keshtkar, A.R., Dabbagh, R., Safdari, S.J. Biosorption of uranium (VI) from aqueous solutions by Ca-pretreated *Cystoseira indica* alga: Breakthrough curves studies and modeling. *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 141-149.

26. Gholami, M., Talaie, M. Investigation of simplifying assumptions in mathematical modeling of natural gas dehydration using adsorption process and introduction of a new accurate LDF model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(2) (2010) 838-846 [doi:10.1021/ie901183q].
27. Girgis, M.J., Gates, B.C. Reactivities, reaction networks and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021-2058.
28. Glueckauf, E. Theory of chromatography Part 10: Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society* 51(0) (1955) 1540-1551 [doi:10.1039/tf9555101540].
29. Górak-Marek, K., Derewinski, M., Sarv, P., Datka, J. IR and NMR studies of mesoporous alumina and related aluminosilicates. *Catal. Today* 101 (2005) 131-138.
30. Gosling, C., Gatan, R., UOP LLC., Cavanna, A., Eni R&M Division, Molinari, D. EniTecnologie, NPRA (2004) Annual Meeting, San Antonio, Tech. paper AM04-48.
31. Gregg, S.J., Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London and New York, 2nd ed. (1982).
32. *Handbook of Petroleum Spectroscopic Methods*. John Wiley and Sons. (2001).
33. Helfferich, F.G., Klein, G. *Multicomponent chromatography: theory of interference*. M. Dekker, New York (1970).
34. Hernández-Maldonado, A.J.; Yang, R.T. Desulfurization of transportation fuels by adsorption. *Catal. Reviews* 46 (2004) 111-150.

35. Hernández-Maldonado, A.J., Yang, R.T. Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1004.
36. Huh, E.S., Zazybin, A., Palgunadi, J., Ahn, S., Hong, J., Kim, H.S., Cheong, M., Ahn, B.S. Zn-containing ionic liquids for the extractive denitrogenation of a model oil: a mechanistic consideration. *Energy Fuels* 23 (2009) 3032-3038.
37. Hutchins, R. New method simplifies design of activated carbon systems. *Chemical Engineering* 80(19) (1973) 133-138.
38. Ide M. El-Roz, M., Canck, E.D., Vicente, A., Planckaert, T., Bogaerts, T., Van Driessche, I., Lynen, F., Van Speybroeck, V., Thybault-Starzykb, F., Van Der Voort, P. Quantification of silanol sites for the most common mesoporous ordered silicas and organosilicas: total versus accessible silanols. *Phys. Chem.* 15 (2013) 642-650.
39. Iler, R.K. *The chemistry of silica*. USA: John Wiley & Sons (1979).
40. Khan, N.A., Hasan, Z., Jhung, S.H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *J. Hazard. Mat.* 244-245 (2013) 444-456
41. Kim, J.H., Ma, X., Zhou, A., Song, Ch. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catal. Today* 111 (2006) 74–83.
42. Knudsen, K.G., Whitehurst, D.D., Zeuthen, P. A detailed understanding of the inhibition effect of organic nitrogen compounds for ultra deep HDS of diesel. AICHe Spring National Meeting, American Institute of Chemical Engineers, AICHe. Atlanta, Georgia, USA. March 5-9, (2000).

43. Ko, D.C.K., Porter, J.F., McKay, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. *Water Research* 35(16) (2001) 3876-3886 [doi:10.1016/S0043-1354(01)00114-2].
44. Koltai, T., Macaud, M., Guevara, A., Schulz, E., Lemaire, M., Bacaud, R., Vrinat, M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkylbenzothiophenes. *Appl. Cat. A: Gen.* 231 (2002) 253-261
45. Koriakin, A., Muruganandam Ponvel, K., Lee, C. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 649–655.
46. Kubelková L, Jíru P. Study of the nature of silica gel active centers for water adsorption by infrared spectroscopy. Interaction with pyridine-water mixture. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37 (1972) 2853-2857.
47. Kwon, J.-M., Moon, J.-Ho, Bae, Y.-S., Lee, D.-G., Sohn, H.-C., Lee, C.-H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation of refinery fuels using mesoporous silica adsorbents. *ChemSusChem* 1 (2008) 307-309.
48. Laredo, G.C., De los Reyes, J.A., Cano, J.L., Castillo, J.J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Appl. Cat. A: Gen.* 207 (2001) 102-112.
49. Laredo, G.C., Figueroa, Y., Cano, J.L., Mares, M.T., Castillo, J. Chemical composition of LCO obtained from Mexican crudes, *Rev. Soc. Quim. Mex.* 46 (2002) 115-119.
50. Laredo, G.C., Leyva, S., Alvarez, R., Mares, M.T., Castillo, J., Cano, J.L. Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes. *Fuel* 81 (2002) 1341-1350.

51. Laredo, G.C., Vega-Merino, P.M., Trejo-Zárraga, F., Castillo, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: a review. *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 21-32.
52. Larkin, P. *Infrared and Raman spectroscopy*. USA: Elsevier (2011).
53. Lee, S-W., Ryu, J-W., Min, W. SK hydrodesulfurization (HDS) pretreatment technology for ultralow sulfur diesel (ULSD) production. *Cat. Surv. Asia* 7-4 (2003).
54. Levy, R.E. Refining: The oxidative route to ULS production. *Petrol. Technol. Quart.* 8 (2003) 53-58.
55. Li-Li Xie, A., Favre-Reguillon, A., Xu-Xu Wang, X., Fu, S., Pellet-Rostaing, G., Toussaint, C., Geantet, M., Vrinat, M., Lemaire, M. Selective extraction of neutral nitrogen compounds found in diesel feed by 1-butyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chem.* 10 (2008) 524-531.
56. Liotta, F.J., Han, Y.Z. Production of ultra-low sulfur fuels by selective hydroperoxide oxidation. National Petrochemical & Refiners Association, Annual Meetingm, March 23-25, (2003) TX, AM-03-23.
57. Little, L.H., Kiselev, A.V., Lygin, V.I. *Infrared spectra of adsorbed species*. Academic Press Inc. (London) LTD; (1966).
58. Liu, D., Gui, J., Sun, Z. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: a first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 291 (2008) 17-21

59. Liu D., Gui, J., Song, L., Zhang, X., Sun, Z. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-specific ionic liquids. *Petrol. Sci. Tech.* 26 (2008) 973-982.
60. Macaud, M., Sévignon, M., Favre-Réguillon, A., Lemaire, M., Schulz, E., Vrinat, M. Novel methodology toward deep desulfurization of diesel feed based on the selective elimination of nitrogen compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7843-7849.
61. Maes, M., Trekels, M., Boulhout, M., Schouteden, S., Vermoortele, F., Alaerts, L., et al. Selective removal of N-heterocyclic aromatic contaminants from fuels by Lewis acidic metal-organic frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4210-4214.
62. Matsumoto, M., Mikami, M., Kondo, K. Separation of organic nitrogen compounds by supported liquid membranes based on ionic liquids. *J. Jpn. Pet. Ins.* 49 (2006) 256-261.
63. Mendoza Hernández, M. Diseño de experimentos. PACI-Capacitación. (2007).
64. Merdrignac, I., Behar, F., Albrecht, P., Briot, P., Vandenbroucke, M. Quantitative extraction of nitrogen compounds in oils: atomic balance and molecular composition. *Energy fuels*, 12 (1998) 1342-1355.
65. Michael, E., Prudich, D.C., Cronauer, R.F., Vogel, J., Solash, J. Shale oil denitrogenation with ion exchange. 1. Process concept and modeling. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 25 (1986) 742-746.
66. Min, W. A unique way to make ultra low sulfur diesel. *Korean J. Chem. Eng.* 19 (2002) 601-606.
67. Mohebali, G., Ball, A.S. Biocatalytic desulfurization (BDS) of petrodiesel fuels. *Microbiology* 154 (2008) 2169-2183.

68. Montgomery, D.C. Diseño y análisis de experimentos. Limusa Wiley 2ª.ed. (2011).
69. Morrison, R.T., Boyd, R.N. Química orgánica. Ed. Pearson Educación. 5a. Ed. (1998).
70. Morrow, B.A., Cody, I.A., Lee, M.L.S. Infrared studies of reactions on oxide surfaces. Mechanism of the Adsorption of Water and Ammonia on Dehydroxylated Silica. *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2761-2767.
71. Muzic, M., Sertic-Bionda, K., Adzamic, T., Gomzi, Z., Podolski, S. Optimization of diesel fuel desulfurization by adsorption on activated carbon. *Chem. Eng. Trans.* 17 (2009) 1549-1554.
72. Narangerel, J., Sugimoto, Y. Removal of nitrogen compounds before deep hydrotreatment of synthetic crude oils. *J. Jpn. Petrol. Inst.* 51 (2008) 165-173.
73. Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W-S. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers, Inc. (1992).
74. Nuzhdin, A.L., Kovalenko, K.A., Dybtsevb, D.N., Bukhtiyarova, G.A. Removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams by selective sorption on metal-organic framework MIL-101. *Mendeleev. Commun.* 20 (2010) 57–58.
75. Palomeque, J., Clacens, J.M., Figueras, F. Oxidation of dibenzothiophene by hydrogen peroxide catalyzed by solid bases. *J. Catal.* 211 (2002) 103-108.
76. Pan, B.C., Meng, F.W., Chen, X.Q., Pan, B.J., Li, X.T., Zhang, W.M., et al. Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 124(1-3) (2005) 74-80 {doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.052}.

77. Park, J.G., Ko, C.H., Yi, K.B., Park, J.H., Han, S.S., Cho, S.H., Kim, J.N. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica. *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 244-250.
78. Parry, E.P. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.
79. Peel, R.G., Benedek, A., Crowe, C.M. A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption. *AIChE Journal* 27(1) (1981) 26-32 [doi:10.1002/aic.690270106].
80. Pouchert, Ch.J. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra Vol 2.* Aldrich Chemical Company, Inc.USA (1989).
81. Qi, J., Yan, Y., Fei, W., Su, Y., Dai, Y. Solvent extraction of nitrogen compounds from catalytically cracked diesel oil by metal ion complexation. *Fuel* 77 8 (1999) 255-258.
82. Qian, E.W. Development of novel nonhydrogenation desulfurization process -oxidative desulfurization of distillate. *J. Jpn. Petrol Inst.* 51 (2008) 14-31.
83. Ruthven, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes.* John Wiley & Sons, Inc. (1984).
84. Sano, Y., Choi, Ki-H., Korai, Y., Mochida, I. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization. *Appl. Catal., B: Environ.* 49 (2004) 219–225.
85. Sano, Y., Choi, K., Korai, Y., Mochida, I. Selection and further activation of activated carbons for removal of nitrogen species in gas oil as a pretreatment for its deep hydrodesulfurization. *Energy Fuels* 18 (2004) 644-651.

86. Sano, Y., Sugahara, K., Choi, K.H., Korai, Y., Mochida, I. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil. *Fuel* 84 (2005) 903-910.
87. Selvavathi, V., Chidambaram, V., Meenakshisundaram, A., Sairam, B., Sivasankar, B. Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems. *Catal. Today* 141 (2009) 99-102.
88. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley and Sons (1981).
89. Sing, K.S.W., Everet, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
90. Slater, P., Johnson, B., Kidd, D. Phillips'S-Zorb Diesel sulfur removal technology. NPRA Annual Meeting Papers, vol. 2002, (2002), p. 9.
91. Slejko, F.L. Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application. Marcel Dekker, Inc. (1985).
92. Snyder, L.R. Adsorption from solutions. III. Derivatives of pyridine, aniline, and pyrrole on alumina. *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2344-2353.
93. Soleimani, M., Bassi, A., Margaritis, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 570-596.
94. Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis Today* 86 (2003) 211-263.

95. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* 153 (2010) 1-68.
96. Tien, C. Adsorption calculations and modeling. Butterworth-Heinemann Boston (1994)
97. Topsøe, H., Egeberg, R.G., Knudsen, K.G. Future challenges of hydrotreating catalyst technology. *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 49 (2004) 568-569.
98. Turaga, U.T., Ma, X.L., Song, C.S. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethylbenzothiophene over Al_2O_3 - and MCM-41 supported Co-Mo sulfide catalysts. *Catalysis Today* 86 (2003) 265.
99. Vega Merino, P.M., Trejo Zárraga, F., Laredo Sánchez, G.C. Estimación de parámetros de operación para la adsorción de compuestos orgánicos de nitrógeno de un gasóleo ligero primario utilizando un adsorbente comercial. XX Simposio de Tecnología Avanzada. CICATA-IPN. México D. F. 25 – 30 Octubre, (2012).
100. Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 102(2-3) (2003) 291-302 [doi:10.1016/S0304-3894(03)00218-8].
101. Wen, J., Han, X., Lin, H., Zheng, Y., Chu, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Chem. Eng. J.* 164 (2010) 29–36.
102. Wikipedia (2014). Disponible en: <http://www.wikipedia.org/>
103. Wu, J.C.S., Sung, H.C., Lin, Y.F., Lin, S.L. Removal of tar base from coal tar aromatics employing solid acid adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* 21 (2000) 145.

104. Xie, L., Favre-Reguillon, A., Wang, X., Fu, X., Lemaire, M. Selective adsorption of neutral nitrogen compounds from fuel using ion-exchange resins, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4849-4853.
105. Xu, Z., Cai, J-g., Pan, B-c. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Appl. Phys. & Eng.* 14(3) (2013) 155-176.
106. Yoon, Y.H., James, H.N. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *The American Industrial Hygiene Association Journal* 45(8) (1984) 509-516 [doi:10.1080/15298668491400197].
107. Yu, B., Xu, P., Shi, Q., Ma, C. Deep desulfurization of diesel oil and crude oils by a newly isolated *Rhodococcus erythropolis* strain. *Appl. Environ. Microbiol.* 72 (2006) 54-58.
108. Yun, J.X., Yao, S.J., Lin, D.Q., Lu, M.H., Zhao, W.T. Modeling axial distributions of adsorbent particle size and local voidage in expanded bed. *Chemical Engineering Science* 59(2) (2004) 449-457 [doi:10.1016/j.ces.2003.10.009].
109. Zawadzki, J. An infrared study of acid sites on carbons by pyridine adsorption. *Carbon* 26 (1988) 627-633.
110. Zeuthen, P., Knudsen, K.G., Whitehurst, D.D. Organic nitrogen compounds in gas-oil blends and their importance to hydrotreatment. *Catalysis Today* 65 (2001) 307-314.
111. Zhang, H., Li, G., Jia, Y., Liu, H. Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuel. *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 173-177.

- 112.Zhang, J., Liu, Y., An, G., Chai, Y., Liu, C. The adsorptive desulfurization technologies for ultra-clean oil production. *Progr. Chem.* 20 (2008) 1834-1845.
- 113.Zhang, S., Zhang, Q., Zhang, C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Ind. Eng. Chem.* 43 (2004) 614-622.
- 114.Zhou, A., Ma, X., Song, Ch. Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties. *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4699-4707.
- 115.Zhou, A., Ma, X., Song, Ch. Deep desulfurization of diesel fuels by selective adsorption with activated carbons. *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 49 (2004) 329-332.