

HIDRODENITROGENACION DE CARBAZOL SOBRE CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x)

HYDRODENITROGENATION OF CARBAZOLE OVER NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) CATALYSTS

Felipe Sánchez-Minero^{1,*}, Jorge Ramírez², Aida Gutiérrez-Alejandre², Guadalupe Silva-Oliver¹ y Edgar Rodríguez-Santos¹

(1) Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Adolfo Lopez Mateos, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Edificio 8, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

(2) Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Anexo E, Unidad de Catalisis, Ciudad de México, C. P. 04510, México.

*autor de contacto (e-mail: jfsmpipen@hotmail.com)

Recibido: 10/02/2011 - Evaluado: 09/04/2011 - Aceptado: 11/05/2011

RESUMEN

En este trabajo se estudió la velocidad de reacción del carbazol sobre catalizadores NiMo soportados sobre Al₂O₃ modificada superficialmente con SiO₂ (0 y 10 % en peso de SiO₂ en el soporte). Los catalizadores fueron evaluados en un reactor intermitente a cuatro temperaturas (287, 300, 312 y 325°C), presión de 4.0 MPa y relación molar hidrogeno/carbazol de 2400. A partir de los resultados experimentales se realizó un estudio cinético utilizando ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). Luego, los parámetros cinéticos fueron estimados mediante la minimización de Powell (programa Scientist de MicroMath). Los resultados muestran que el catalizador con sílice (NiMo-SAC 10) alcanza una mayor actividad para la HDN de carbazol debido a que presenta un mayor número de sitios activos (valor de A), así como una menor fuerza de adsorción entre el reactante y la superficie catalítica (valor de K_N), lo cual posiblemente favorece una mejor regeneración de sitios activos.

ABSTRACT

In this work, the reaction rate of carbazole over NiMo catalysts supported on Al₂O₃ modified with SiO₂ (0 and 10 wt % of SiO₂ in the support) was studied. The catalysts were evaluated in an intermittent reactor at four temperatures (560, 573, 585 and 598 K), 4.0 MPa of pressure and hydrogen/carbazole molar ratio of 2400. Starting from the experimental data a kinetic study using Langmuir-Hinshelwood (L-H) type equations was carried out. The kinetic parameters were estimated by means of Powell's minimization (MicroMath Scientist Software). Results show that catalyst with silica (NiMo-SAC 10) reaches a higher activity for the HDN of carbazole due to that present a high number of active sites (related to A), as well as a minor adsorption strength between reactant and catalytic surface (related to K_N), which possibly favors a better regeneration of active sites.

Palabras clave: hidrogenitrogenación; carbazol; catalizador; cinética
Keywords: hydrodenitrogenation; carbazole; catalyst; kinetic

INTRODUCCIÓN

La reacción de hidrogenación (HDN) presenta cierta importancia dentro del proceso de hidrotratamiento debido a que los compuestos nitrogenados envenenan los sitios activos de los catalizadores comerciales (Ho, 2010). Laredo et al. (2004), han reportado que los compuestos de nitrógeno inhiben fuertemente las reacciones de hidrodesulfuración (HDS). Por lo tanto, si se desea establecer el potencial de un nuevo catalizador, es necesario evaluarlo en presencia de estos compuestos nitrogenados.

La literatura muestra que la mayoría de los compuestos de nitrógeno presentes en el corte de destilados intermedios tienen una naturaleza no básica (Dorbon y Bemasoni, 1989). En este sentido aparecen compuestos como el indol y carbazol (Laredo et al., 2002). Consecuentemente, el carbazol puede ser utilizado como molécula de prueba para el estudio de la reacción de HDN. Estudios previos de Katzer y Sivasubramaniam (1979), revelan que la molécula de carbazol se transforma mediante la ruta de hidrogenación, ya que para llevar a cabo la escisión del enlace C-N es necesario que primero se hidrogene uno de los anillos aromáticos del carbazol. Un estudio más reciente de Perot (1991), confirma lo anterior.

Por otro lado, Lewandowski y Sarbak (2008), han reportado que los catalizadores de PtSn alcanzan una mayor actividad que los catalizadores NiMo/Al₂O₃ para las reacciones de HDN. Un resultado similar ha sido reportado por Prins (2001) y Szymanska et al. (2007), cuando se utilizan catalizadores de carburo de molibdeno (Mo₂C). Estos catalizadores pueden ser una buena alternativa para la eliminación de compuestos contaminantes de azufre y nitrógeno, sin embargo, es necesario un estudio cinético para poder establecer su verdadero efecto en las diferentes reacciones de hidrotratamiento.

Así, el siguiente trabajo tiene como objetivo estudiar la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂ con diferente contenido de SiO₂ en el soporte (0 y 10 % en peso). Primero, se obtuvieron las ecuaciones del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) que presentan un mejor ajuste con los datos experimentales. En seguida, se estimó el valor de los parámetros cinéticos (constante aparente de reacción, constante aparente de adsorción y energía aparente de activación) utilizando la minimización de Powell.

METODOLOGÍA

Para este estudio, se utilizaron dos catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂ con diferente contenido de SiO₂ en el soporte (0 y 10 % en peso). El tetraetil-orto-silicato (TEOS) de 99.5 % en peso de pureza fue adherido a una suspensión de etanol anhidro en orden a obtener la cantidad de SiO₂ requerido. La suspensión fue agitada a 78°C durante 12 h. Luego, el soporte fue filtrado a vacío, secado a 100°C por 24 h y finalmente calcinado a 550°C por 4 h. Los soportes fueron etiquetados como SAC X, en donde SAC representa al óxido mixto Al₂O₃-SiO₂ y X el contenido de SiO₂ en el soporte. Los catalizadores NiMo-SAC fueron sintetizados mediante impregnaciones sucesivas (método del volumen de poro) de Mo y Ni, respectivamente. Primero, una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado fue utilizada en una cantidad apropiada para obtener una concentración de 2.8 átomos de Mo por nm² de soporte. Los catalizadores Mo-SAC fueron secados a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 h. Luego, una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado fue preparada en una cantidad apropiada para obtener una relación atómica Ni/Ni+Mo=0.3. Los catalizadores NiMo-SAC fueron secados a 100°C y calcinados a 500°C durante 3 h.

La evaluación de los catalizadores se realizó en un reactor intermitente, el cual fue operado a cuatro temperaturas (287, 300, 312 y 325°C) y una presión de 4 MPa. Para cada prueba, el reactor fue cargado con 200 mg de catalizador previamente sulfurado con una mezcla de H₂S/H₂ (15 % en peso de H₂S), 40 ml de una mezcla n-decano/m-xileno (70/30 % en peso), 100 ppm de N como carbazol e hidrogeno en exceso (relación molar hidrogeno/carbazol de 2400).

La velocidad de agitación mecánica en el reactor (1000 rpm) y el tamaño de partícula del catalizador (0.25 mm) fueron obtenidos para realizar el estudio cinético en donde las limitaciones difusionales están ausentes. El

análisis de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatografo HP 6890 acoplado a un espectrómetro de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Actividad Catalítica

El mecanismo de reacción para la transformación de carbazol depende principalmente del catalizador utilizado. Por lo tanto, para establecer un posible esquema de reacción para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC se presenta la grafica de rendimiento de los productos como una función de la conversión del reactante (Figura 1).

Los resultados muestran que el carbazol se transforma a través de la ruta de hidrogenación debido a que el producto de la denitrogenación directa (difenilo) no fue detectado. El tetrahidrocarbazol (THC) aparece como producto primario intermediario de reacción, ya que presenta un rendimiento ascendente al inicio de la reacción hasta llegar a un punto máximo, en seguida, empieza a decrecer su rendimiento debido a que reacciona para formar otros productos.

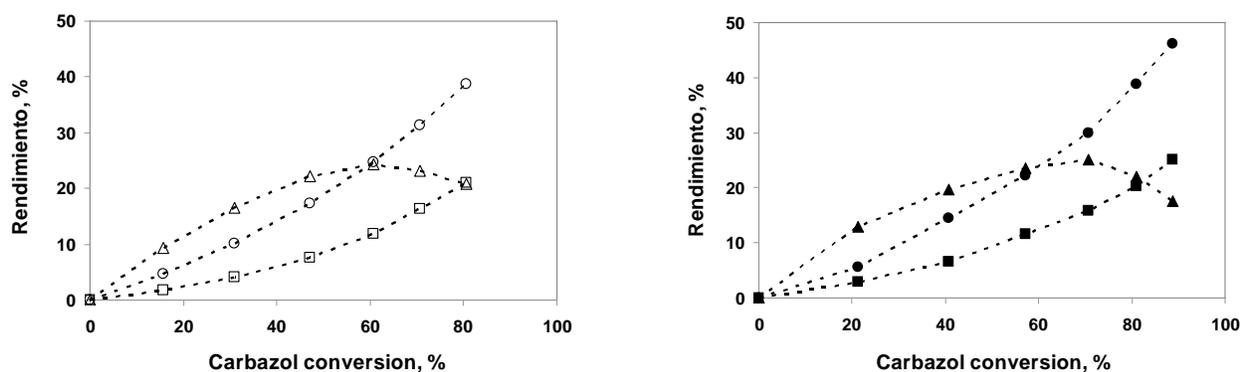


Fig. 1: Rendimiento de productos para la HDN de carbazol (100 ppm de N, 325°C y 4 MPa) utilizando catalizadores NiMo-SAC 0 [THC (Δ), CHB (○), DCH (□)] y NiMo-SAC 10 [THC (▲), CHB (●), DCH (■)].

El ciclohexilbenceno (CHB) y el dicitohexilo (DCH) se presentan como productos secundarios de reacción debido a que aparecen después de cierto tiempo de reacción. Se forman a partir de la reacción de THC. El análisis de ambos productos muestra que el CHB es el secundario más estable, ya que alcanza un rendimiento cercano al 60%, mientras que el DCH alcanza solo el 30%.

Estudios previos de Szymanska et al. (2007), muestran la presencia de otros productos de reacción como la ortociclohexilanilina (OCHA) y el ciclohexilciclohexeno (CHCH), ambos obtenidos a partir de la hidrogenación de THC, previo a la formación de CHB y DCH. Sin embargo, en este estudio no se observaron tales productos debido a que posiblemente aparecen y desaparecen rápidamente en el medio de reacción. Partiendo de los resultados anteriores, se puede establecer el esquema de reacción para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC (Figura 2).

En la Figura 3 se presenta la conversión de carbazol como una función del tiempo de reacción para los dos catalizadores NiMo-SAC a diferentes temperaturas de reacción. Los resultados muestran que el catalizador NiMo-SAC 10 alcanza una mayor actividad que el catalizador NiMo-SAC 0, independientemente de la temperatura de reacción. Por lo tanto, la presencia de sílice en el catalizador mejora la capacidad de hidrogenación del

catalizador debido a que el carbazol se transforma a través de esta ruta de reacción. Esto confirma lo previamente reportado para la HDS de 4,6-DMDBT y la hidrogenación de naftaleno en presencia de catalizadores NiMo-SAC (Sánchez et al., 2009; 2010).

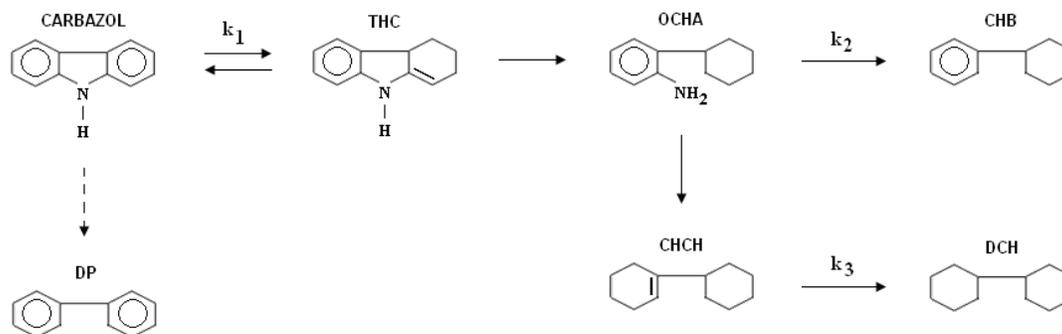


Fig. 2: Esquema de la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC.

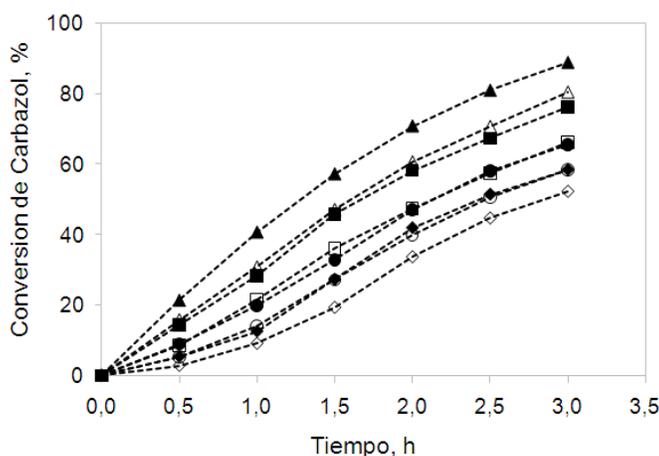


Fig. 3: Conversión de carbazol como una función del tiempo de reacción, catalizadores NiMo-SAC 0 [287(◇), 300(○), 312(□) y 325°C(Δ)] y NiMo-SAC 10 [287(◆), 300(●), 312(■) y 325°C(▲)].

Además, a una temperatura de reacción menor a 300°C se observa un cambio en la pendiente de conversión del carbazol. De acuerdo con los estudios de Szymanska et al. (2007), al inicio de la reacción se presenta una baja transformación de este compuesto debido a que se adsorbe fuertemente sobre la superficie catalítica. Sin embargo, después de cierto tiempo de reacción, las moléculas de carbazol empiezan a transformarse en productos.

Estudio Cinético

Los datos experimentales de la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC fueron utilizados para establecer un estudio cinético. Primero, se obtuvieron las ecuaciones del tipo L-H que se ajustan mejor a los datos experimentales. Después, se estimaron los parámetros cinéticos presentes en los modelos L-H (constantes aparentes de reacción y adsorción) mediante el método de minimización de Powell.

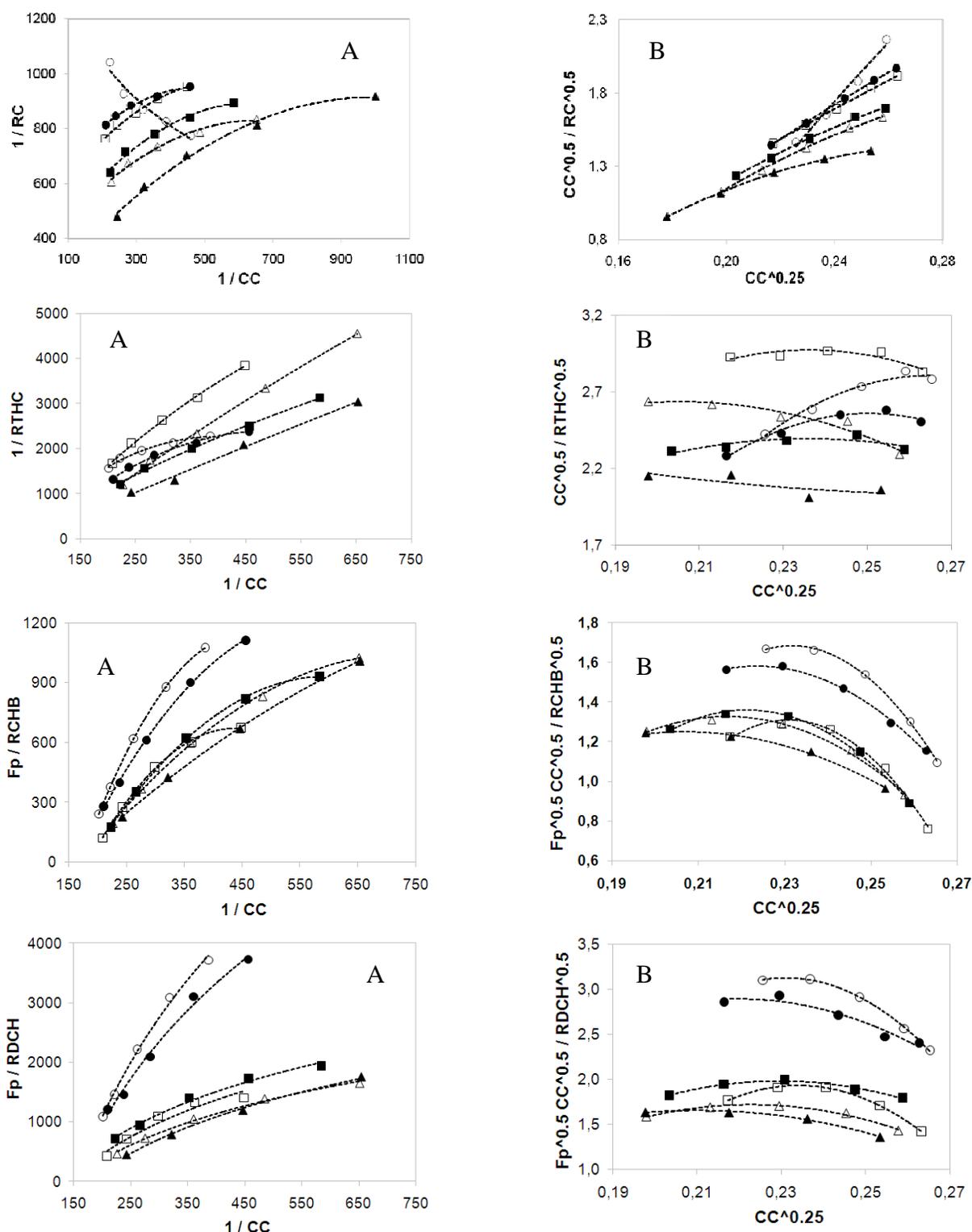


Fig. 4: Análisis de carbazol y productos THC, CHB y DCH utilizando uno (A) y dos (B) sitios de adsorción, catalizadores NiMo-SAC 0 [300(○), 312(□) y 325°C(Δ)] y NiMo-SAC 10 [300(●), 312(■) y 325°C(▲)].

Sistema de Ecuaciones L-H

Para encontrar las ecuaciones del tipo L-H que presentan un mejor ajuste lineal con los datos experimentales se llevo a cabo un análisis simplificado utilizando modelos con uno y dos sitios contiguos para la adsorción de carbazol (ver apéndice). Para este análisis se consideraron las siguientes limitantes: (i) una cinética de primer orden (Laredo et al., 2004; Stern, 1979), (ii) la concentración de hidrogeno permanece constante (se utilizó una relación molar H₂/carbazol de 2400), (iii) no se toma en cuenta la contribución de los productos intermedarios de reacción OCHA y CHCH (el THC se convierte en CHB y DCH), (iv) el análisis del producto THC no considera su desaparición y (v) de acuerdo con los estudios de Ho (2003), se utiliza una constante aparente de adsorción para los compuestos nitrogenados ($K_N = K_C + K_{THC}$).

En la Figura 4 se presenta la correlación para el carbazol y sus productos (THC, CHB y DCH) cuando se utilizan modelos L-H con uno y dos sitios de adsorción para ambos catalizadores. Los resultados muestran una mejor correlación lineal para el carbazol cuando se utiliza el modelo L-H con dos sitios contiguos de adsorción. Este resultado está acorde con los estudios de Sun et al. (2005), los cuales señalan que para poder llevar a cabo la escisión del enlace C-N presente en este tipo de compuestos, es necesario hidrogenar primero el anillo aromático. Para ello, se requieren mínimo dos sitios contiguos de adsorción.

En el mismo sentido, Avraam y Vasalos (2003) y Miyata et al. (2010), reportaron un modelo cinético con dos sitios de adsorción para la HDN de compuestos de nitrógeno (en donde predominan los compuestos de naturaleza no básica como el carbazol). Este modelo cinético ha sido utilizado por Jiménez et al. (2007), para la simulación de reacciones de HDN.

En contraste, los productos de la HDN de carbazol (THC, CHB y DCH) presentan una mejor correlación lineal cuando se utiliza un modelo L-H con un solo sitio de adsorción. Estos resultados se presentan como una primera aproximación para el análisis de productos de la HDN de carbazol, ya que el modelo L-H con un sitio de adsorción ofrece un mejor resultado, aunque su ajuste lineal no es completamente satisfactorio. Partiendo de estos resultados, se establece el siguiente sistema de ecuaciones del tipo L-H para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{-k_1 C_C}{(1 + K_N C_C)^2} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{THC}}{dt} = \frac{k_1 C_C - (k_2 + k_3) C_{THC}}{1 + K_N C_C} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = \frac{k_2 C_{THC}}{1 + K_N C_C} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = \frac{k_3 C_{THC}}{1 + K_N C_C} \quad (4)$$

Parámetros Cinéticos

Los parámetros cinéticos de las ecuaciones L-H fueron estimados mediante la minimización de Powell presente en el programa Scientist de MicroMath. La función objetivo que se utilizó para esta correlación fue el coeficiente de determinación R². En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros cinéticos para la HDN de carbazol, así como la función objetivo.

Tabla 1: Parámetros cinéticos para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC

	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	k_3 (h ⁻¹)	K_N (L/gmol)	R^2
325°C					
NiMo-SAC 0	0.47 ± 0.01	0.67 ± 0.02	0.34 ± 0.01	10.5 ± 0.39	0.9871
NiMo-SAC 10	0.61 ± 0.01	0.75 ± 0.02	0.40 ± 0.01	9.2 ± 0.35	0.9880
312°C					
NiMo-SAC 0	0.34 ± 0.01	0.48 ± 0.02	0.26 ± 0.02	11.4 ± 0.50	0.9828
NiMo-SAC 10	0.44 ± 0.01	0.65 ± 0.02	0.24 ± 0.01	10.4 ± 0.40	0.9867
300°C					
NiMo-SAC 0	0.27 ± 0.01	0.36 ± 0.02	0.09 ± 0.02	12.8 ± 0.53	0.9837
NiMo-SAC 10	0.33 ± 0.01	0.41 ± 0.02	0.11 ± 0.01	12.0 ± 0.47	0.9872
287°C					
NiMo-SAC 0	0.22 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.00 ± 0.00	14.0 ± 1.11	0.9659
NiMo-SAC 10	0.27 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.03 ± 0.00	13.6 ± 0.78	0.9797

La constante aparente de reacción de carbazol hacia THC (k_1) presenta un incremento en su valor del orden del 20 a 30 % cuando el catalizador NiMo-SAC10. En suma, los valores de las constantes aparentes de reacción (k_1 , k_2 y k_3) del catalizador NiMo-SAC 10 son superiores a los que presenta el catalizador NiMo-SAC 0. Por lo tanto, el catalizador con sílice mejora de manera global la transformación de carbazol, ya que este reacciona más fácilmente hacia THC y posteriormente hacia CHB y DCH.

Por otro lado, los valores de la constante aparente de adsorción de los compuestos nitrogenados muestran una ligera disminución cuando se utiliza el catalizador con sílice. Esto puede deberse a que la presencia de sílice en el catalizador disminuye la fuerza de adsorción entre el reactante y la superficie catalítica (Sánchez et al., 2009). Esto puede favorecer la regeneración de los sitios activos. En seguida, a partir de los valores de la constante aparente de reacción k_1 , se obtuvo la energía de activación aparente para la transformación de carbazol (Tabla 2). Para ello, se utilizó la ecuación de Arrhenius [$k = A \exp(-E_A/RT)$].

Tabla 2: Energía de activación aparente para la HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC

	NiMo-SAC 0	NiMo-SAC 10
A_1	3.63×10^4	1.03×10^5
E_{A1} (kJ/mol)	56.15	60.00

Los resultados muestran que el catalizador NiMo-SAC 0 requiere de una menor energía (E_{A1}) para transformar el carbazol en productos. Sin embargo, el catalizador NiMo-SAC 10 presenta un valor de A_1 2.8 veces superior al que exhibe el catalizador NiMo-SAC 0. El valor de A esta relacionado con el numero de colisiones efectivas entre el reactante y la superficie catalítica. Por lo tanto, el catalizador con sílice muestra una mayor actividad para la HDN de carbazol debido a que posiblemente presenta un mayor número de sitios activos.

CONCLUSIONES

La HDN de carbazol sobre catalizadores NiMo-SAC se lleva a cabo mediante la ruta de hidrogenación (no se observaron productos de la ruta de denitrogenación directa). El catalizador con sílice (NiMo-SAC 10) alcanza una mayor actividad que el catalizador sin sílice (NiMo-SAC 0) debido a que el primero presenta una mayor capacidad de hidrogenación. Esto puede deberse a que la sílice favorece la formación de un catalizador mejor promovido (mayor número de sitios activos).

REFERENCIAS

1. Avraam, D.; Vasalos, I. (2003); *HdPro: a mathematical model of trickle-bed reactors for the catalytic hydroprocessing of oil feedstocks*. Catal. Today: 79, 275-283.
2. Dorbon, M.; Bemasconi, C. (1989); *Nitrogen compounds in Light cycle oils: identification and consequences of ageing*. Fuel: 68, 1067-1074.
3. Ho, T.C. (2003); *Inhibiting effects in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene*. J. Catal.: 219, 442-451.
4. Ho, T.C. (2010); *Hydrodenitrogenation property-reactivity correlation*. Appl. Catal. A: 378, 52-58.
5. Jiménez, F.; Kafarov, V.; Núñez, M. (2007); *Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydridearomatization reactions*. Chem. Eng. J.: 134, 200-208.
6. Katzer, J.R.; Sivasubramaniam, R. (1979); *Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation*. Catal. Rev. Sci. Eng.: 20, 155-208.
7. Laredo, G.; Montesinos, A.; De los Reyes, J.A. (2004); *Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process*. Appl. Catal. A.: 265, 171-183.
8. Laredo, G.C.; Leyva, S.; Álvarez, R.; Mares, M.T.; Castillo, J.; Cano, J.L. (2002); *Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes*. Fuel: 81, 1341-1350.
9. Lewandowski, M.; Sarbak, Z. (2008); *Simultaneous HDS and HDN over supported PtSn catalysts in comparison to commercial NiMo/Al₂O₃*. Appl. Catal. B: 79, 313-322.
10. Miyata A.; Tominaga H.; Nagai M. (2010); *Active site distribution analysis of hydrodenitrogenation catalyst using Fredholm integral equation*. Appl. Catal. A: 374, 150-157.
11. Perot, G. (1991); *The reactions involved in hydrodenitrogenation*. Catal. Today: 10, 447-472
12. Prins, R. (2001); *Catalytic hydrodenitrogenation*. Adv. Catal.: 46, 399-464.
13. Sánchez, F.; Ramírez, J.; Cuevas, R.; Gutiérrez, A.; Fernández, C. (2009); *Kinetic study of the HDS of 4,6-DMDBT over NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x) catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res.: 48, 1178-1185.
14. Sánchez, F.; Ramírez, J.; Cuevas, R. (2010); *Hidrogenación de naftaleno utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x): estudio cinético*. Revista Mexicana de Ingeniería Química: 9, 151-158.
15. Stern, E. (1979); *Reaction networks in catalytic hydrodenitrogenation*. J. Catal.: 57, 390-396.
16. Sun, M.; Nelson, A.; Adjaye, J. (2005); *First principles study of heavy oil organonitrogen adsorption on NiMoS hydrotreating catalysts*. Catal. Today: 109, 49-53.
17. Szymanska, A.; Lewandowski, M.; Sayag, C.; Brodzki, D.; Djega, G. (2007); *Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrodenitrogenation of carbazole*. Catal. Today: 119, 35-38.

APÉNDICE

Ecuaciones del tipo L-H para la desaparición de carbazol utilizando uno y dos sitios contiguos para la adsorción:

$$R_C = \frac{k_1 C_C}{1 + K_C C_C} \quad (5)$$

$$R_C = \frac{k_1 C_C}{(1 + K_C C_C)^2} \quad (6)$$

Estas ecuaciones pueden ser expresadas en su forma lineal:

$$\frac{1}{R_C} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_C} + \frac{K_N}{k_1} \quad (7)$$

$$\frac{C_C^{1/2}}{R_C^{1/2}} = \frac{K_N}{k_1^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k_1^{1/2}} \quad (8)$$

Ecuaciones del tipo L-H para la aparición de THC utilizando uno y dos sitios contiguos para la adsorción:

$$R_{THC} = \frac{k_1 C_C}{1 + K_C C_C} \quad (9)$$

$$R_{THC} = \frac{k_1 C_C}{(1 + K_C C_C)^2} \quad (10)$$

Estas ecuaciones pueden ser expresadas en su forma lineal:

$$\frac{1}{R_{THC}} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{C_C} + \frac{K_N}{k_1} \quad (11)$$

$$\frac{C_C^{1/2}}{R_{THC}^{1/2}} = \frac{K_N}{k_1^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k_1^{1/2}} \quad (12)$$

Ecuaciones del tipo L-H para la aparición de CHB utilizando uno y dos sitios contiguos para la adsorción:

$$R_{CHB} = \frac{k_2 C_{THC}}{1 + K_N C_{THC}} \quad (13)$$

$$R_{CHB} = \frac{k_2 C_{THC}}{(1 + K_N C_{THC})^2} \quad (14)$$

Tomando en cuenta que:

$$C_{THC} = \frac{X_{THC}}{1 - X_C} C_C \quad (15)$$

La relación $X_{THC}/1-X_C$ se define como una funcional del producto THC (F_p), por lo tanto:

$$C_{THC} = F_p C_C \tag{16}$$

Así, las ecuaciones pueden ser expresadas en su forma lineal:

$$\frac{F_p}{R_{CHB}} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{C_C} + \frac{K_N}{k_2} \tag{17}$$

$$\frac{F_p^{1/2} C_C^{1/2}}{R_{CHB}^{1/2}} = \frac{K_N}{k_2^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k_2^{1/2}} \tag{18}$$

Ecuaciones del tipo L-H para la aparición de DCH utilizando uno y dos sitios contiguos para la adsorción:

$$R_{DCH} = \frac{k_3 C_{THC}}{1 + K_N C_{THC}} \tag{19}$$

$$R_{DCH} = \frac{k_3 C_{THC}}{(1 + K_N C_{THC})^2} \tag{20}$$

Tomando en cuenta el arreglo realizado para el CHB, las ecuaciones pueden ser expresadas en su forma lineal:

$$\frac{F_p}{R_{DCH}} = \frac{1}{k_3} \frac{1}{C_C} + \frac{K_N}{k_3} \tag{21}$$

$$\frac{F_p^{1/2} C_C^{1/2}}{R_{DCH}^{1/2}} = \frac{K_N}{k_3^{1/2}} C_C^{1/4} + \frac{1}{k_3^{1/2}} \tag{22}$$

Nomenclatura

- A_1 = factor exponencial de la ecuación de Arrhenius
- C_c = concentración de carbazol (gmol/L)
- C_{THC} = concentración de THC (gmol/L)
- C_{CHB} = concentración de CHB (gmol/L)
- C_{DCH} = concentración de DCH (gmol/L)
- E_{A1} = energía de activación aparente para la reacción de carbazol a THC (kJ/mol)
- F_p = funcional del producto tetrahydrocarbazol
- K_1 = constante aparente de rapidez de reacción para la hidrogenación de carbazol a THC (h^{-1})
- K_2 = constante aparente de rapidez de reacción para la transformación de THC a CHB (h^{-1})
- K_3 = constante aparente de rapidez de reacción para la transformación de THC a DCH (h^{-1})
- K_N = constante aparente de adsorción de los compuestos nitrogenados (L/gmol)
- R_C = rapidez de reacción de carbazol (gmol/L.h)
- R_{THC} = rapidez de reacción de THC (gmol/L.h)
- R_{CHB} = rapidez de reacción de CHB (gmol/L.h)
- R_{DCH} = rapidez de reacción de DCH (gmol/L.h)
- X_C = conversión de carbazol
- X_{THC} = rendimiento de THC