

SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS Pt-Mo EN REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HIDROGENACIÓN E HIDRODESULFURACIÓN, BASADA EN LA TEORÍA DEL CONTROL A DISTANCIA

L.C. PORRAS; A. CENTENO; S.A. GIRALDO*

Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Escuela de Ingeniería Química,
Universidad Industrial de Santander (UIS), Calle 9, Cra 27 Bucaramanga, Colombia,
*sgiraldo@uis.edu.co

Fecha Recepción: 26 de Octubre de 2009

Fecha Aceptación: 1 de Abril de 2010

RESUMEN

Este trabajo muestra un método determinista que se basa en la teoría del control a distancia. Esta teoría ha sido propuesta para explicar los efectos de sinergia observados en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HID) sobre catalizadores sulfurados. Se plantea un modelo de la microcinética del sistema catalítico Pt-Mo teniendo en cuenta la información disponible sobre HID y HDS de estos catalizadores. Este modelo se inserta en los balances de materia de un reactor continuamente agitado (CSTR) para simular el estado estacionario, así como las tendencias dinámicas de la HDS y la HID de una carga compuesta por una mezcla de moléculas modelo, tiofeno y ciclohexeno. Las curvas de tendencia son cualitativamente comparadas con las observaciones experimentales. Los resultados de la simulación utilizando los modelos basados en la teoría del control a distancia indican que es posible predecir el efecto de sinergia observado cuando se utilizan catalizadores $MoS_2+PtS/\gamma-Al_2O_3$ en estas reacciones.

Palabras Claves: hidrotratamiento, hidrógeno spillover, microcinética, $MoS_2+PtS/\gamma-Al_2O_3$.

ABSTRACT

This work shows a determinist method based in the remote control theory. This theory has been proposed to explain the synergy observed when sulfide catalysts are used in hydrodesulfurization (HDS) and hydrogenation (HYD) reactions. A microkinetics model of the Pt-Mo catalytic system based on the available information for these catalysts in HYD and HDS reactions is proposed. This model is inserted into the mass balance of a continuously stirred tank reactor (CSTR) and the steady state as well as dynamic tendencies of the HDS and HYD of thiophene, and cyclohexane is simulated. The tendency curves are qualitatively compared with experimental observations. Results of this simulation using models based on the remote control theory indicate that it is possible to predict the observed synergy effect when $MoS_2+PtS/\gamma-Al_2O_3$ catalysts are used in these reactions.

Keywords: hydrotreatment, spillover hydrogen, microkinetic, $MoS_2+PtS/\gamma-Al_2O_3$.

INTRODUCCIÓN

Los modelos que describen el comportamiento de catalizadores cobalto-molibdeno (Co-Mo) en hidrotratamiento (HDT) basados en la teoría del control a distancia propuesta por Delmon [1] han demostrado una adecuada aproximación

en la reproducción de la sinergia observada en las reacciones de HDT cuando se emplean estos catalizadores. En esta teoría se plantea la hipótesis de que una especie móvil de hidrógeno llamada hidrógeno "spillover" (H_{so}) se genera sobre la fase llamada fase donora (en ese caso la fase con Co) y que migra hacia la fase aceptora

(MoS_2) modificando su superficie y generando los sitios activos de hidrogenación (HID) y de hidrodesulfuración (HDS) sobre el catalizador.

En el trabajo con el $CoMo$ efectuado por Li y $Delmon$ [2] las ecuaciones cinéticas planteadas van más allá de las clásicas de Langmuir-Hinshelwood, ya que considera la presencia y la acción del H_{so} y en donde la presencia de la fase con Co no tiene en estos catalizadores, otra función que la generación de la mencionada especie móvil. La necesidad de hacer una desulfuración profunda para el HDT de las fracciones más pesadas de petróleo ha forzado a utilizar otros sistemas catalíticos, específicamente aquellos que utilizan metales nobles [3-10] los cuales en algunos casos, como sucede en el sistema $Pt-Mo$, su comportamiento es diferente al del $CoMo$. En este caso, a diferencia del Co , el Pt actúa como generador de H_{so} y a su vez tiene sus propios sitios activos para la hidrogenólisis del enlace $C-S$. Este hecho se ha demostrado en trabajos desarrollados en nuestro laboratorio [5,6,9].

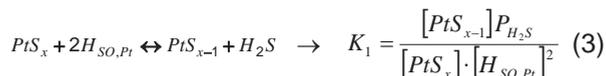
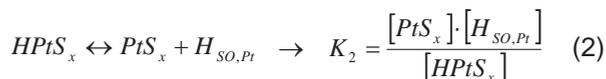
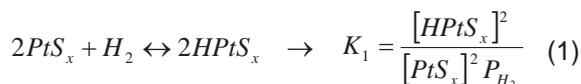
Por lo tanto la idea central que se persigue desarrollar en el presente trabajo es extender las ecuaciones cinéticas que describen el comportamiento del sistema $Co-Mo$ al sistema $Pt-Mo$ y validarlas con los resultados experimentales con que se cuenta.

MODELO CINÉTICO

La microestructura exacta de la superficie catalítica en un catalizador de HDT a un nivel atómico/molecular aún no está completamente entendida. Una de las razones por las cuales esto no es posible aún, se debe a las dificultades de analizar el catalizador en condiciones reales de reacción: altas presiones, altas temperaturas y un ambiente con H_2 y H_2S .

Una descripción alternativa se desarrolla en este trabajo con base en la teoría del control a distancia. En esta teoría se supone que el H_{so} se genera en la fase de Co y actúa sobre la fase MoS_2 removiendo un número suficiente de átomos de S y rompiendo el puente $Mo-S-Mo$ para crear grupos $S-H$, manteniendo así la superficie del catalizador en un estado reducido, requerido para la formación de sitios activos para HDS y HID . Esta teoría propone que el H_{so} mantiene un balance adecuado entre la sulfuración y la reducción de la fase MoS_2 .

Los primeros pasos para realizar un modelo del mecanismo catalítico para HDS y HID , son: la producción del H_{so} sobre el promotor, la difusión superficial de esta especie desde el promotor (donor) a la fase activa (acceptor) y la creación de sitios activos sobre la fase activa. La producción H_{so} sobre el promotor Pt , se describe mediante las Ecs. (1-3) con sus correspondientes constantes de equilibrio (K_i) que se describen en términos de la concentración de cada una de las especies superficiales [n] ($mol/m^2 Pt$), y de las presiones parciales de H_2 (P_{H_2}) y H_2S (P_{H_2S}).



Donde: PtS_x no implica un estado específico sulfurado o de coordinación como PtS_2 , pero si representa los sitios para disociación del H_2 , es decir, la generalización de la fase promotora. La Ec. (1) describe la disociación del H_2 en especies atómicas adsorbidas ($HPtS_x$), la Ec.(2) la formación del H_{so} sobre la fase de Pt ($H_{SO,Pt}$) y la Ec.(3) la formación de los sitios más reducidos en la fase promotora (PtS_{x-1}) estos sitios son activos para HDS y HID , debido al comportamiento dual del PtS_x .

La fracción de sitios reducidos (θ_{x-1}) corresponde a la relación entre la concentración de sitios más reducidos y la cantidad total de sitios. Entonces, la concentración relativa de sitios no-reducidos ($1-\theta_{x-1}$), se deduce en términos de las K_i como lo muestra la Ec. (4).

$$1-\theta_{x-1} = \frac{1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}} + \sqrt{K_3 / P_{H_2S}} [H_{SO,Pt}]} \quad (4)$$

La [$H_{SO,Pt}$] se deduce de las constantes de equilibrio K_1 y K_2 y se describe mediante la Ec. (5).

$$[H_{so, Pt}] = K_2 \sqrt{K_1 P_{H_2}} \quad (5)$$

La migración del H_{so} de la fase con Pt a la fase con Mo , en principio se supone como el paso controlante, y se describe mediante la Ec. (6).



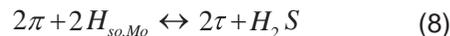
El flujo de difusión del H_{so} (r_7) en $[mol/kg \text{ cat.}s]$, ya sea para catalizador soportado o no, se expresa mediante la Ec. (7).

$$r_7 = \frac{D_s S_g S_{Pt} \rho (1 - \theta_r)}{L} \beta \rho_{cat} ([H_{so, Pt}] - H_{so, Mo}) \quad (7)$$

$$D_s = D_{s,0} \exp(-E_s/R_g T)$$

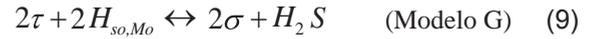
Donde: D_s es el coeficiente de difusión del H_{so} sobre la fase aceptora (m^2/s), S_{Pt} es la superficie específica del promotor Pt (mol/m^2Pt), S_g es la superficie específica del soporte ($m^2/kg \text{ cat.}$), ρ es la relación molar $Pt/(Pt+Mo)$, ρ_{cat} es la densidad aparente del catalizador usado en el reactor (kg/m^3), β es la carga metálica del catalizador ($mol(Pt+Mo)/kg \text{ cat.}$), L es la distancia de difusión característica del H_{so} (m), $D_{s,0}$ es el factor preexponencial de difusión superficial de H_{so} , E_s es la energía de activación de la migración superficial del H_{so} y R_g es la constante de los gases.

La formación de los sitios activos para HID (τ) con tres insaturaciones de coordinación (3-CUS: *coordinatively unsaturated metal sites*), a partir de los sitios inactivos (π , sitios con 2-CUS), se describe mediante la reacción química expresada por la Ec. (8).



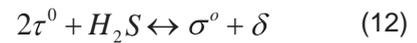
La formación de sitios para HDS (σ) se considera mediante tres posibilidades: sitios con 4-CUS que es el estado de mayor reducción de la fase MoS_2 (Ec. (9)), sitios-pareja que son dos sitios vecinos 3-CUS (Ec. (10)), y el grupo SH involucrado en los sitios vecinos con 3-CUS (Ec. (11)). Estos tres posibles sitios activos para HDS se utilizan respectivamente en los modelos que se identifican

como G , I y J , propuestos por Van Parijs y Froment [11], porque ellos reflejan de manera precisa la estructura de la superficie catalítica y los sitios activos.



Los mecanismos de HID y HDS sobre los sitios que inicialmente existen en la fase MoS_2 , denominados τ^0 y σ^0 respectivamente, son considerados iguales a los que ocurren sobre los sitios creados por el H_{so} , llamados τ y σ .

Lógicamente, se considera una interconversión entre los sitios originales [12,13]. Por analogía entre el funcionamiento de estos sitios, su desactivación obedece la reacción (12), donde σ representa los sitios desactivados originales.



Con la ecuación de equilibrio:

$$K^o = \frac{[\sigma^0][\delta]}{[\tau^0]^2 P_{H_2S}} \quad (13)$$

Para tener un modelo autoconsistente, es necesaria una relación adicional entre los sitios σ^0 y δ , se supone una simple relación lineal (Ec. 14).

$$[\sigma^0] = k_\sigma [\delta] \quad (14)$$

Sin embargo, se destaca el hecho de no haber evidencia directa aún, para darle soporte a la conversión entre sitios activos originales. La conversión entre los sitios τ para HID y los sitios inactivos π se definen con la Ec. (15).

$$[\tau] = a_\tau [\pi] \quad (\text{Para todos los modelos}) \quad (15)$$

Donde a_τ es el coeficiente de conversión entre sitios π y τ que se deduce a partir de la Ec. (8), resultando la Ec. (16).

$$a_{\tau} = \sqrt{K_8 / P_{H_2S}} [H_{so,Mo}] \quad (16)$$

Las relaciones de interconversión entre sitios τ y σ se obtienen de las relaciones de equilibrio de las reacciones descritas por las Ecs. (9), (10), (11) que corresponden a las tres posibilidades de estudio. Para los modelos *G* y *J*, esta interconversión se expresa mediante la Ec. (17).

$$[\sigma] = a_{\sigma} [\tau] \quad (17)$$

Donde el coeficiente de conversión entre τ y σ , a_{σ} , se expresa mediante las Ecs. (18) y (19) para los modelos *G* y *J* respectivamente y para el modelo *I* se utiliza la Ec. (20).

$$a_{\sigma} = \sqrt{K_9 / P_{H_2S}} [H_{so,Mo}] \quad (18)$$

$$a_{\sigma} = \sqrt{K_{11}} P_{H_2S} \quad (19)$$

$$[\sigma] = a_{\sigma} [\tau]^2 \quad (20)$$

Donde el correspondiente coeficiente de conversión a_{σ} se define a partir de la Ec. (10), dando como resultado la Ec. (21).

$$a_{\sigma} = K_{10} [H_{so,Mo}]^2 \quad (21)$$

De igual manera, la conversión entre sitios originales, τ^o y σ^o se describe con la Ec.(22).

$$[\sigma^o] = a_{\sigma}^o [\tau^o] \quad (22)$$

Donde el coeficiente de conversión entre τ^o y σ^o , a_{σ}^o , se deduce a partir de las Ecs. (13) y (14), para todos los modelos resultando la Ec. (23).

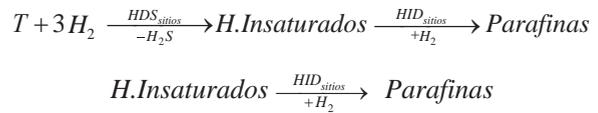
$$a_{\sigma}^o = \sqrt{k_{\sigma} K^o P_{H_2S}} \quad (23)$$

En síntesis, la conversión entre sitios se determina de manera única por los coeficientes, a_{τ} , a_{σ} y a_{σ}^o , los cuales son funciones de P_{H_2S} , P_{H_2} y $[H_{so}]$, esta última es función de P_{H_2} según la Ec. (5) para los tres modelos considerados.

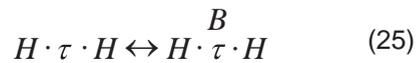
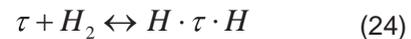
MECANISMO DE LAS REACCIONES

Las reacciones simuladas deben reflejar las características reales de los procesos *HID* y *HDS*. Se considera, de acuerdo con pruebas experimentales realizadas [14], una carga modelo compuesta por: tiofeno (*T*), solvente (*S*), H_2 , H_2S , ciclohexeno representante de hidrocarburos insaturados (*B*) y parafinas (*A*).

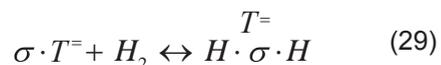
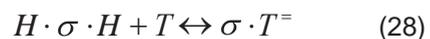
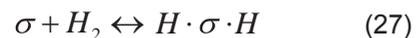
Los esquemas de reacción para *HDS* del tiofeno y para la *HID* de hidrocarburos insaturados se representan de la manera siguiente:



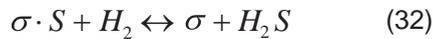
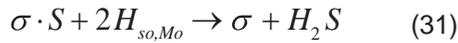
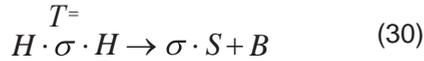
Las Ecs. (24 a 26), describen la reacción de *HID* sobre los sitios τ . La Ec. (24) representa la adsorción y disociación del H_2 sobre los sitios τ (modificación de los sitios τ por el hidrógeno atómico), Ec (25) representa la adsorción de hidrocarburos insaturados sobre los sitios modificados τ y la etapa controlante Ec. (26) representa la hidrogenación de los hidrocarburos insaturados adsorbidos en productos que son inmediatamente desorbidos de los sitios τ .



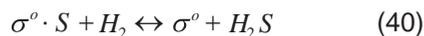
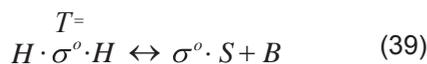
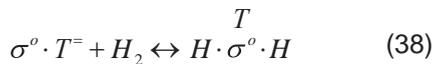
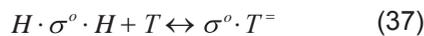
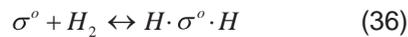
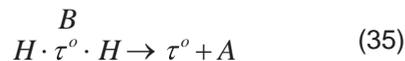
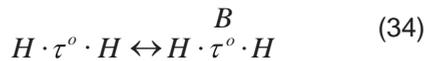
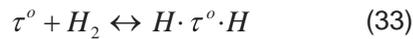
Las Ecs. (27 a 32) describen la *HDS* del *T*. Los sitios σ son modificados inicialmente por adsorción y disociación del H_2 (Ec. (27)). Las moléculas de *T* son adsorbidas y parcialmente hidrogenadas ($T^=$) sobre los sitios σ modificados (Ec. (28)), los sitios σ con el $T^=$ adsorben disociativamente una molécula de H_2 (Ec.(29)).



La Ec. (30) representa la producción de hidrocarburos insaturados y de S ocupando los sitios σ . Seguidamente, los átomos de S sobre los sitios σ se hidrogenan en una etapa en equilibrio descrita por la Ec. (32).



Los mecanismos de HID y HDS en los sitios originales, τ^o y σ^o , se supone que son los mismos que ocurren sobre aquellos creados por el H_{so} (τ y σ) y simplemente se repiten. Los mecanismos sobre los sitios originales para HID se describen con las Ecs. (33 a 35) y para HDS con las Ecs. (36 a 40).



Dinámica del hidrógeno “*spill-over*” (H_{so})

El consumo de $H_{so,Mo}$ sobre el aceptor tiene en cuenta el hecho de que el H_{so} pueda reaccionar con el S sobre los sitios para HDS (Ec (31)). La velocidad correspondiente a este consumo (r_c en $mol/(s.m^2 Mo)$) se hace explícita mediante la Ec.(41). La acumulación total de H_{so} sobre el aceptor se

$$r_c = k_c P_{H_2S} (K_{32} P_{H_2})^{-1} [H_{so,Mo}]^2 [\sigma] \quad (41)$$

obtiene substrayendo la velocidad de consumo (Ec.(41)) del flujo de difusión (Ec.(7)), dando como resultado la Ec. (42).

$$r_{H_{so}} = r_f - \beta(1-\rho) S_{Mo} r_c \quad (42)$$

Donde: S_{Mo} es la superficie específica de la fase MoS_2 ($m^2/kg Mo$).

El cambio dinámico de la concentración superficial de H_{so} sobre el aceptor se describe con la Ec.(43).

$$\frac{d}{dt} [H_{so,Mo}] = \frac{r_{H_{so}}}{\beta(1-\rho) S_{Mo}} \quad (43)$$

Ecuaciones cinéticas finales

La conservación de sitios metálicos por los sitios creados y los sitios originales se expresan por las Ecs. (44 y 45), respectivamente.

$$\sum [\tau^*] + \sum [\sigma^*] + [\pi] = [Mo]_t \quad (44)$$

$$\sum [\tau^o] + \sum [\sigma^o] + [\delta] = [Mo]_t^o \quad (45)$$

Donde: (*) indica las especies relacionadas a la clase de sitios considerados, es decir, $\sum[\tau^*]$ se obtiene sumando las concentraciones de sitios τ disponibles o libres y de sitios τ con especies adsorbidas (H y B); $[Mo]_t$ y $[Mo]_t^o$ son las concentraciones totales de sitios activos localizados en los bordes de las laminas del MoS_2 , activados por el H_{so} y originales respectivamente.

Reemplazando cada una de las concentraciones de los diferentes sitios y ordenando el resultado, se obtiene la concentración superficial de sitios π para los modelos G y J (Ec. (46)) y para el modelo I (Ec. (47)).

$$[\pi] = [Mo]_t \{ 1 + a_\tau (1 + K_{24} P_{H_{22}} + K_{24} K_{25} P_H P_B + a_\tau a_\sigma [1 + K_{27} P_{H_2} + K_{27} K_{28} P_T P_{H_2} + K_{27} K_{28} K_{29} P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2S} (K_{32} P_{H_2})^{-1}]) \}^{-1} \quad (46)$$

Donde

$$A_1 = 2a_\tau^2 a_\sigma [1 + K_{27} P_{H_2} + K_{27} K_{28} P_T P_{H_2} + K_{27} K_{28} K_{29} P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2 S} (K_{32} P_{H_2})^{-1}] \quad (47)$$

$$A_2 = [1 + a_\tau (1 + K_{24} P_{H_2} + K_{24} K_{25} P_{H_2} P_B)]$$

Una ecuación general (48) para todos los modelos se obtiene con un tratamiento similar para la conservación de sitios metálicos originales expresados por la Ec. (45).

$$[\tau^\circ] = [Mo]_i^0 \{1 + K_{24} P_{H_2} + K_{24} K_{25} P_{H_2} P_B + a_\sigma^0 [1 + k_\sigma^{-1} + K_{27} P_{H_2} + K_{27} K_{28} P_T P_{H_2} + K_{27} K_{28} K_{29} P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2 S} (K_{32} P_{H_2})^{-1}]\}^{-1} \quad (48)$$

Al remplazar los términos relacionados con las concentraciones superficiales de las diferentes especies en las velocidades de las reacciones cuyos mecanismos se describieron mediante las Ecs. 24 a 40, se encuentran las velocidades de reacción para: *HID* sobre sitios τ y τ° Ecs. (49) y (50) respectivamente, *HDS* sobre los sitios σ Ecs. (51) y (52) y sobre sitios σ° Ec. (53).

$$r_{26} = k_{260} K_{24} K_{25} P_{H_2} P_B a_\tau [\pi] \quad (\text{Todos}) \quad (49)$$

$$r_{35} = k_{260} K_{24} K_{25} P_{H_2} P_B [\tau^\circ] \quad (50)$$

$$r_{30} = k_{300} K_{27} K_{28} K_{29} P_{H_2}^2 P_T a_\tau a_\sigma [\pi] \quad (\text{G y J}) \quad (51)$$

$$r_{30} = k_{300} K_{27} K_{28} K_{29} P_{H_2}^2 P_T a_\tau^2 a_\sigma [\pi]^2 \quad (\text{I}) \quad (52)$$

$$r_{39} = k_{300} K_{27} K_{28} K_{29} P_{H_2}^2 P_T a_\sigma^0 [\tau^\circ] \quad (53)$$

La velocidad total de reacción *HID* (r_{HID} en mol) (s.kg cat), Ec. (54)) es la suma de las velocidades de reacción expresadas por las Ecs. (49 y 50), y la velocidad total de reacción *HDS* (Ec. (55)) se expresa en función de las Ecs. (51 y 53).

$$r_{HID} = (r_{26} \rho + r_{35}) \beta (1 - \rho) S_{Mo} \quad (54)$$

$$r_{HDS} = (r_{30} \rho + r_{39}) \beta (1 - \rho) S_{Mo} \quad (55)$$

Estas ecuaciones cinéticas se combinan en un modelo de reactor, para simular varios casos experimentales de *HDT*.

SIMULACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

Reactor modelo, actividad y sinergia

Se seleccionó el reactor de mezcla completa para simular el modelo cinético expuesto, por su sencillez en el trabajo numérico. Los balances de masa a través del reactor de cada uno de los compuestos involucrados en el proceso, corresponden a las ecuaciones diferenciales representadas por la Ec. (56). Estas ecuaciones describen los balances de materia para el tiofeno (*T*), hidrocarburos insaturados (*B*), parafinas (*A*), H_2S y el H_2 .

$$\frac{d}{dt} \bar{x} = \frac{1}{\varepsilon_B V_{RB}} (F^0 \bar{x}^0 - F \bar{x}) + \frac{R_g T}{P} \frac{\rho_{cat} (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon} \bar{r} \quad (56)$$

Donde: $\bar{x} = (x_T, x_B, x_A, x_{H_2S}, x_{H_2})^T$ es el vector fracción molar en el reactor, $\bar{x}^0 = (x_T^0, x_B^0, x_A^0, x_{H_2S}^0, x_{H_2}^0)^T$ es el vector fracción molar en el alimento, $\bar{r} = (-r_{HDS}, r_{HDS} - r_{HID}, r_{HID}, r_{HDS}, -3r_{HDS} - r_{HID})^T$ es el vector velocidades de reacción, F^0 y F son los flujos volumétricos de entrada y salida al reactor (m^3/s), V_R es el volumen del reactor (m^3), T es la temperatura (*K*) y P la presión total (*Pa*).

La actividad en *HDS* y *HID* del catalizador se expresa por la conversión (*X*), y se calcula con la Ec. (57).

$$X = \begin{cases} X_{HDS} = \frac{F^0 x_T^0 - F x_T}{F^0 x_T^0} \\ X_{HID} = \frac{F^0 x_B^0 - F x_B}{F^0 x_B^0 + F^0 x_T^0 - F x_T} \end{cases} \quad (57)$$

El comportamiento del catalizador *PtS*/ γ - Al_2O_3 se simuló como si obedeciera la ley de sinergia nula, en su contribución de actividad en reacciones de *HID* y *HDS*. Esto significa que todo el efecto sinérgico obedece a la hipótesis del control a distancia. Al realizar esta suposición se tuvieron en cuenta diferentes resultados experimentales que

confirman que el catalizador $PtS/\gamma-Al_2O_3$ realiza dos funciones, una de ellas es suministrar H_{so} y la otra es como catalizador activo para HDS y HID [5,6,9]. Entonces, la actividad final del catalizador bifásico se calcula mediante la Ec. (58).

$$X_{\rho} = X + \rho X_{\rho=1} \quad (58)$$

Donde: $X_{\rho=1}$ es la actividad experimental del catalizador monofásico $PtS/\gamma-Al_2O_3$ (fase donora). El subíndice expresa la proporción molar de cada catalizador (donor/(donor + aceptor)). Luego el efecto de sinergia observado con un catalizador bifásico de una composición determinada ρ se expresa por el porcentaje de intensidad de sinergia $\%I_{Syn}$ calculado por la Ec. (59).

$$\%I_{Syn} = \frac{X_{\rho} - X_t}{X_t} 100 \quad (59)$$

Donde, X_t es la "actividad teórica" descrita por la Ec. (60) que se calcula por la suma aritmética de las contribuciones de los catalizadores monofásicos,

suponiendo una cinética de orden cero con respecto a los reactivos (tiofeno y ciclohexeno).

$$X_t = (1-\rho) X_{\rho=0} + \rho X_{\rho=1} \quad (60)$$

Parámetros cinéticos y condiciones de operación

Los parámetros cinéticos de los modelos descritos anteriormente, se determinan con base en la literatura [15,16]. Los parámetros que se supone son iguales para todos los modelos se presentan en la Tabla 1.

Los otros parámetros, que son diferentes para los tres modelos cinéticos, se presentan en la Tabla 2.

El sistema catalítico no es sensible a las constantes dadas en la Tabla 1, estas constantes de equilibrio pueden variar algunos órdenes de magnitud, sin alterar fuertemente los diferentes modelos. El valor del coeficiente de difusión del H_{so} sobre alúmina se tomó de datos reportados en la literatura [17].

Tabla 1. Parámetros comunes para los tres modelos (G, I, J)

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$K_1 (Pa^{-1})$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$K_{29} (Pa^{-1})$	$5 \cdot 10^{-6}$
$K_3 (Pa(mol/kg Pt)^{-2})$	$1,95 \cdot 10^{10}$	K_{32}	40
$D_{s,o} (m^2/s)$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$K_c (mol/m^2 Mo)^{-2} \cdot s^{-1}$	$1 \cdot 10^{18}$
$E_s (J/mol)$	117 152	$[Mo]_t^o / [Mo]_t$	0,1
$L (m)$	$2 \cdot 10^{-9}$	$[Mo]_t (mol/m^2 Mo)$	$1,73 \cdot 10^{-4}$
$K_{24} K^0 (Pa^{-1})$	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$b (mol/kg cat)$	1,9
$K_{25} (Pa^{-1})$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$S_{Pt} (m^2/mol)$	$3,5 \cdot 10^4$
$K_{27} (Pa^{-1})$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$S_{Mo} (m^2/mol)$	$5,8 \cdot 10^3$
$K_{28} (Pa^{-1})$	$4,32 \cdot 10^{-5}$	$r_{cat} (kg/m^3)$	1 200

Las constantes de velocidad de reacción de los pasos considerados controlantes o de no equilibrio (Tabla 2), para las cuales el sistema es más sensible, son numéricamente manipuladas para así correlacionar las tendencias sinérgicas

observadas en los experimentos, entre estos se encuentran las constantes de velocidad de reacción k_{260} , k_{300} y k_s , cambiando el valor en las cercanía de valores encontrados para el sistema Co-Mo. La carga de catalizador en el reactor es de

5.10^{-4} kg, y la fracción de vacío del lecho catalítico es de $\varepsilon_B = 0.4$, este valor normalmente se supone para lechos fijos catalíticos.

Tabla 2. Parámetros para cada uno de los modelos

Parámetro	Modelo G	Modelo I	Modelo J
K_2 (mol/m ² Pt)	$5,18.10^{-8}$	$5,18.10^{-8}$	$5,9.10^{-8}$
K_8 (Pa(mol/m ² Pt) ⁻²)	$1,5.10^{17}$	$1,5.10^{24}$	$6,5.10^{16}$
K_9 (Pa(mol/m ² Pt) ⁻²)	5.10^{17}		
K_{10} (mol/m ² Pt) ⁻³		7.10^{11}	
K_{11} (Pa) ⁻¹			8.10^{-11}
k_{260} (s ⁻¹)	0,47	0,39	0,51
k_{300} (s ⁻¹)	0,17	0,05	$5,2.10^{-2}$
k_s	0,5	4,5	5,0

Los datos experimentales con los que se compara el modelo son tomados de Giraldo *et al* [14]. Todos los datos de operación del reactor se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de operación

Fracciones molares de entrada al reactor	
Tiofeno (<i>T</i>)	$1,35.10^{-2}$
Solvente (<i>S</i>)	0,19
Hidrógeno (<i>H₂</i>)	0,725
Ciclohexeno (<i>B</i>)	$8,24.10^{-2}$
Hidrocarburos Saturados (<i>A</i>)	0,0
Sulfuro de hidrógeno (<i>H₂S</i>)	10^{-3}
Condiciones de operación	
Presión, <i>Pa</i>	3.10^6
Temperatura (<i>T</i>), <i>K</i>	573
Volumen del reactor (<i>V_R</i>), m ³	$2,8.10^{-6}$

Solución de los modelos

Se codificó un programa en lenguaje Matlab para resolver las ecuaciones y simular el comportamiento dinámico hasta alcanzar el estado

estable del reactor. El sistema de Ecs. diferenciales (56) y la Ec. (43) se integraron utilizando el método de Runge-Kutta de orden 4 para hallar los flujos molares (*F*) y las fracciones molares de los compuestos involucrados. Las demás ecuaciones fueron ubicadas en directorios como funciones. La tolerancia usada para detener la simulación del estado dinámico es cuando las variaciones relativas de las concentraciones de *T* y *B* son menores a 10^{-6} entre dos puntos secuenciales en el tiempo. Además, este proceso de integración de las ecuaciones se repite para 100 valores distintos en el intervalo de 0 a 1 de la fracción molar de *Pt* (ρ) en el catalizador. Finalmente se convierte ρ a relación másica ρ_m y se imprimen los resultados en tablas y figuras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la actividad catalítica en *HDS* y *HID* en estado estable del sistema *Pt-Mo* para los tres modelos (*G*, *I*, *J*) simulados, se presentan en la Fig. 1

En la Fig. 1 se observa que los tres modelos muestran las mismas tendencias que los datos experimentales para las dos reacciones, *HDS* y *HID*. En los tres modelos, para todos los catalizadores del sistema ($0 < \rho_m < 1$), y para las condiciones utilizadas, la conversión en *HID* es mayor que la de *HDS* al igual que la sinergia observada; es decir, los tres modelos reproducen el comportamiento de los catalizadores observado experimentalmente.

También se observa un ligero aumento de la actividad en las dos reacciones al compararla con los resultados experimentales; en parte esta diferencia puede deberse a que en el fenómeno real el *H₂S* compite por los sitios activos provocando un efecto de inhibición. En las ecuaciones que describen la conservación de los sitios activos no se tuvo en cuenta el efecto inhibitorio del *H₂S*, por consiguiente la actividad real o experimental es menor que la simulada.

La intensidad de sinergia en función de la composición del catalizador tanto para *HDS* como para *HID*, experimental y simulada por los tres modelos se presenta en la Fig. 2, es de recalcar que el % de intensidad de sinergia descrito con la Ec. (59), no es más que el aumento de la actividad relativo a un valor teórico o de sinergia nula. Este

valor teórico (Ec. 60) supone un orden de reacción cero con respecto a los reactivos, esta suposición puede ser válida para niveles de conversión muy bajos (< 20%). De hecho, las conversiones experimentales obtenidas en este trabajo varían entre 15 y 80%, por lo tanto los resultados presentados en la Fig. 2 muestran una tendencia, pues las suposiciones que están implícitas en esta definición no permiten describir con precisión los datos experimentales.

En esta figura se observa la tendencia esperada, una mayor intensidad de sinergia para el *HID* que para *HDS*, y el máximo de sinergia en *HID* siempre a más bajos contenidos de *Mo* que el máximo de *HDS* (modelos *G* e *I*). Esta última observación es un argumento adicional a favor de la existencia de los dos tipos de sitios activos diferentes para *HDS*

y *HID* y es uno de los puntos fuertes de la teoría del control a distancia que dice que se requiere mayor cantidad de H_{so} , para reducir la superficie del MoS_2 y así obtener más sitios activos para *HDS* (los más reducidos); la posición de los máximos está en relación directa con la capacidad del *Pt* para formar H_{so} .

También se observa que las diferentes hipótesis relacionadas con la estructura real de los sitios activos para *HDS* (Ecs. 9-11) y con la forma como sucede la interconversión entre los sitios para *HDS* y *HID* (Ecs. 17 y 20), influyen en la posición de los máximos de sinergia, es decir que estos máximos dependen de la proporción de fases activas en el catalizador, encontrando así que el modelo *I* es el que mejor predice la ubicación del valor más alto de intensidad de sinergia en las dos reacciones.

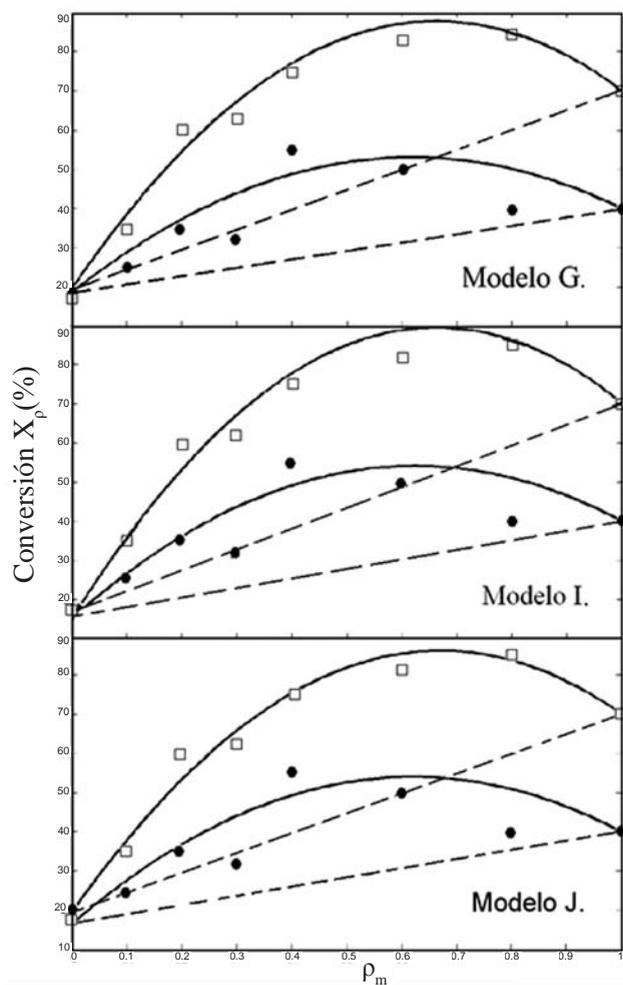


Figura 1. Simulación de la actividad en *HDS* y *HID* en estado estable de catalizadores $MoS_2 + PtS/\gamma-Al_2O_3$ mediante los modelos *G*, *I*, *J* (líneas continuas). Las líneas a trazos representan la actividad teórica (Ec. 60). Datos experimentales: *HID* (\square) y *HDS* (\bullet) [14].

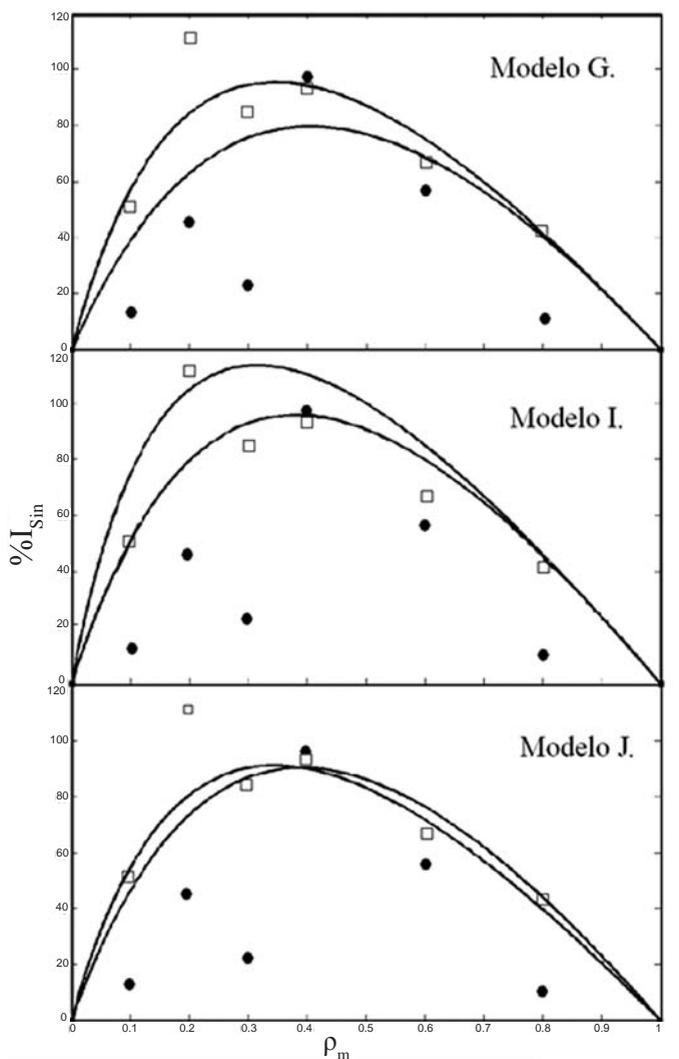


Figura 2. Simulación de la Intensidad de sinergia en *HDS* y *HID* de catalizadores $MoS_2 + PtS/\gamma-Al_2O_3$ mediante los modelos *G*, *I*, *J* (líneas continuas). Datos experimentales: *HID* (\square) y *HDS* (\bullet) [14].

Este modelo predice que dos sitios para *HID* mas dos átomos de H_{so} producen un sitio para *HDS* y que los sitios para *HDS* son proporcionales a los sitios para *HID* al cuadrado.

Es de resaltar que los catalizadores utilizados son mezclas mecánicas entre el MoS_2 másico y el $PtS/\rho-Al_2O_3$ con 0,2% en peso de Pt , lo que significa que para el catalizador con $\rho_m = 0,2$ donde se observa un máximo de sinergia para *HID*, el contenido de Pt en este catalizador es de 0,04%. Esta cantidad de Pt en su mayoría separado del MoS_2 por la alúmina, produce un aumento en la actividad de casi 120% con

respecto a la teórica, lo que significa que el contacto entre las dos fases sulfuradas activas se hace exclusivamente mediante el H_{so} .

Uno de los hechos por los cuales se tiene mejor correlación en *HID* que en *HDS* en las curvas de actividad (Fig. 1) y de sinergia (Fig. 2) puede ser debido a la definición más precisa de los sitios activos para *HID* que para *HDS*, aún no se tiene una idea clara acerca de la conformación de estos sitios activos. Para aclarar esto es necesario realizar más trabajo experimental en estado dinámico guiado por la simulación molecular y trabajo de optimización, no sólo con el propósito

de elucidar la estructura y el funcionamiento de los sitios activos para *HDS* sino también para determinar los parámetros del sistema *Pt-Mo*.

CONCLUSIONES

En general, se concluye que la hipótesis del control a distancia junto con la de interconversión entre los sitios para *HID* y *HDS* conduce a modelos que satisfactoriamente reflejan el comportamiento de catalizadores del sistema $MoS_2+PtS/\rho-Al_2O_3$ en reacciones simultáneas de *HDS* y *HID*.

La principal característica de los modelos descritos, es la reproducción de los efectos sinérgicos observados experimentalmente, bajo condiciones típicas de *HDT*. Con mezclas mecánicas de dos fases sulfuradas como catalizadores, estos efectos se explican por la acción de una especie de hidrógeno móvil en la superficie del catalizador.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al apoyo financiero de Colciencias y la UIS, a través del proyecto 1102-06-17636.

REFERENCIAS

- [1] Delmon, B. A new hypothesis explain synergy between two phases in heterogeneous catalysts. The case of hydrodesulfurization catalysts. Bull. Soc. Chim. Belg. 88, 1979, p. 979.
- [2] Li, Y.W; Delmon, B. Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS. J. Mol. Catal. A.127, 1997, pgs. 163-190.
- [3] Pinzón, M.H; Meriño, L.I; Centeno, A; Giraldo, S.A. Catalytic performance of noble metal-Mo/Al₂O₃: effect of preparation parameters. Hydrotreatment and Hydrocracking of oil Fractions, B. Delmon, G.F. Froment, P. Grange (Editors), Studies in Surface Science in Catalysis, Vol. 127, Elsevier, 1999, pgs. 97-102.
- [4] Meriño, L.I; Centeno, A; Giraldo, S.A. Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM-Mo/γ-Al₂O₃ (NM=Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions. Appl. Catal. A. 197, 2000, pgs. 61-68.
- [5] Estupiñan, A; Giraldo, S.A; Centeno, A. Naturaleza de los sitios activos en catalizadores monometálicos: Pt/γ-Al₂O₃ y Mo/γ-Al₂O₃ para HDT. Memorias XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Sociedad Venezolana de Catálisis, Venezuela, 2002, pgs. 1062-1067.
- [6] Pinzón, M.H; Centeno, A; Giraldo, S.A. Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions. Appl. Catal. A. 302, 2006, pgs. 118-126.
- [7] Pérez-Martinez, D; Giraldo, S.A; Centeno, A. Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. Appl. Catal. A. 315, 2006, pgs. 35-43.
- [8] Giraldo, S.A; Pinzón, M.H; Centeno, A. Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation reactions, Catal. Today, 133-135, 2008, pgs. 239-243.
- [9] Baldovino-Medrano, V.G; Giraldo, S.A; Centeno, A. The functionalities of Pt/γ-Al₂O₃ catalysts in simultaneous HDS and HAD reactions. Fuel 87, 2008, pgs. 1917-1926.
- [10] Baldovino-Medrano, V.G; Eloy, P; Gaigneaux, E.M; Giraldo, S.A; Centeno, A. Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Pd-Pt/γ-Al₂O₃ catalysts. J. Catal. 267, 2009, pgs. 129-139.
- [11] Van Parijs, I.A; Froment, G.F. Kinetic modelling of catalytic reaction with a varying concentrations of active sites. An analysis of the remote control model for HDS-catalysts. Appl. Catal. 21, 1986, pgs. 273-285.
- [12] Pille, R.C; Yu, C.Y; Froment, G.F. Kinetic study of the hydrogen sulfide effect in the conversion of thiophene on supported Co-Mo catalysts. J. Mol. Catal. 94, 1994, pgs. 369-387.
- [13] Delmon, B; Froment, G.F. Remote control of catalytic sites by spillover species: a chemical reaction engineering approach. Catal. Rev. Sci. Eng. 38, 1996, p. 69.

- [14]Giraldo, S.A; Grange, P; Delmon, B. New evidence of the promotion of activity and selectivity through hydrogen spill-over activation of biphasic sulfided hydrotreating catalysts. En: New aspects of spillover effect in catalysis, T. Inui et al (Eds), Studies in Surface Science in Catalysis, Vol. 77, Elsevier, 1993, pgs. 345-350.
- [15]Asua, J.M; Delmon, B. Separation of the kinetic terms in catalytic reactions with varying number of active sites (case of the remote control model). Appl. Catal. 12, 1984, pgs. 249-262.
- [16]Yu, C.Y; Froment, G.F. Rate equations of the modelling of the synergy in multicomponent catalysts with interconversion of active sites. Chem. Eng. Sci. 46, 1991, pgs. 3177-3188.
- [17]Kramer, R; Andre, M. Adsorption of atomic hydrogen on alumina by hydrogen spillover. J. Catal. 58, 1979, pgs. 287-295.