

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS
DE HIDRODESULFURACIÓN DEL 2-METILTIOFENO E HIDROGENACIÓN DEL
2,4,4-TRIMETILPENTENO SOBRE EL CATALIZADOR $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.**

**NAYIVE BERNAL LANCHEROS
SERGIO ANDRÉS CARREÑO**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS
DE HIDRODESULFURACIÓN DEL 2-METILTIOFENO E HIDROGENACIÓN DEL
2,4,4-TRIMETILPENTENO SOBRE EL CATALIZADOR $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.**

**NAYIVE BERNAL LANCHEROS
SERGIO ANDRÉS CARREÑO**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director
Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO**

**Co-director
Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

La realización de este trabajo de grado la dedico a Dios quien guía mis pasos, me da la fortaleza para asumir los momentos difíciles, retos y metas en mi vida.

A mis Abuelos, mi madre y demás familiares quienes con sus enseñanzas, comprensión y esfuerzo han hecho posibles este logro, brindándome en todo momento su apoyo incondicional.

A Sergio Carreño, mi compañero y amigo, por su dedicación y fortaleza al asumir y desarrollar este proyecto.

A Bibian B. Díaz, compañera, confidente y amiga por motivarme, ser parte importante de mi vida, apoyándome en todo momento y en todas mis locuras.

A mis amigos Andrea, Diana, Liliana y Javier quienes creyeron en mí; por su compañía y amistad durante todos estos años, hicieron que el proceso de aprendizaje fuese más llevadero y agradable.

A mis profesores por sus enseñanzas y constante estímulo a lo largo de la carrera para salir adelante, cumplir mis sueños y metas.

Nayive

A Dios que esta por encima de todas las cosas.

*A mi madre y a mi hermano, los seres que más quiero, la
razón de mi vida.*

*A mi familia por su comprensión, cariño, apoyo y por
motivarme cada día a ser mejor persona.*

*A Nayive Bernal y Liliana Mesa por su gran amistad,
cariño y apoyo incondicional.*

*A Nefer Tavera que más que un amigo, es mi hermano, mi
compadre y mi socio.*

*A YSenia por su compañía en los momentos adversos,
motivación y por creer siempre en mi.*

Sergio

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de COLCIENCIAS, en el marco del proyecto 112-06-17636.

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la facultad de Ingeniería Química, por la oportunidad de formarnos como profesionales.

A los profesores Aristóbulo Centeno y Sonia Giraldo, quienes dirigieron nuestra tesis transmitiéndonos su pasión por la investigación, y por sus valiosas contribuciones a éste trabajo.

A todos los miembros del CICAT, por su oportuna colaboración, especialmente al Ingeniero David Pérez por su orientación y permanente asesoramiento en el desarrollo de este proyecto.

Al profesor Pedro Ferrada y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hacemos extensivo nuestro más sincero agradecimiento.

TABLA DE CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. MODELO CINÉTICO | 5 |
| 1.1. SELECCIÓN DEL MODELO CINÉTICO | 5 |
| 1.2. ESQUEMAS DE REACCIÓN | 6 |
| 1.3. DEDUCCIÓN DEL MODELO CINÉTICO | 8 |
| 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 13 |
| 2.1. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR | 14 |
| 2.2. PROTOCOLO DE REACCIÓN | 14 |
| 2.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA | 15 |
| 2.4. ENSAYOS PRELIMINARES | 17 |
| 2.5. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR | 19 |
| 2.5.1. Resultados de la actividad del catalizador | 20 |
| 2.5.1.1. Ensayos serie 1 | 20 |
| 2.5.1.2. Ensayos serie 2 | 21 |
| 3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS | 22 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 24 |
| CONCLUSIONES | 29 |
| RECOMENDACIONES | 30 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 31 |
| ANEXO A. AJUSTE MATEMÁTICO DEL MODELO CINÉTICO | 36 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1. Esquema de reacción del 2MT. | 6 |
| Figura 2. Esquema de reacción del TMP. | 7 |
| Figura 3. Pasos para el mecanismo elemental de HID del TMP. | 8 |
| Figura 4. Pasos para el mecanismo elemental de HDS del 2MT. | 10 |
| Figura 5. Ecuaciones de las velocidades de reacción para HID y HSD. | 10 |
| Figura 6. Ecuaciones para leyes de Arrhenius y Van't Hoff. | 11 |
| Figura 7. Etapas del desarrollo experimental. | 13 |
| Figura 8. Valores de conversión de 2MT y TMP para el intervalo de temperaturas. | 18 |
| Figura 9. Variación de la concentración de 2MT. | 20 |
| Figura 10. Variación de la concentración de TMP. | 21 |
| Figura 11. Dispersión de los datos experimentales. | 25 |

LISTA DE TABLAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Productos de reacción del 2MT y TMP. | 6 |
| Tabla 2. Composición de la carga modelo. | 15 |
| Tabla3. Moléculas modelo de la solución reactiva. | 16 |
| Tabla 4. Condiciones de evaluación para la reacción de HDS y HID de olefinas. | 16 |
| Tabla 5. Variación de la composición de la carga modelo. | 19 |
| Tabla 6. Parámetros estimados. | 26 |

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HIDRODESULFURACIÓN DEL 2-METILTIOFENO E HIDROGENACIÓN DEL 2,4,4-TRIMETILPENTENO SOBRE EL CATALIZADOR $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.*

AUTORES: NAYIVE BERNAL LANCHEROS, SERGIO ANDRÉS CARREÑO**

PALABRAS CLAVES: Adsorción, Cinética, HDS, HID, Naftas de FCC.

En este trabajo de investigación, se desarrolló una ley de velocidad y se determinaron los parámetros de dicha ley para las reacciones simultáneas de hidrodeshulfuración de compuestos tiofénicos (HDS) e hidrogenación de olefinas (HID), que ocurren en el hidrotreatmento (HDT) de las naftas de FCC de la gasolina, a partir de datos obtenidos experimentalmente, haciendo reaccionar y realizando variaciones de concentración de 2,4,4-trimetil-pentenos (mezcla de olefinas ramificadas internas y externas) y 2-metil-tiofeno, como moléculas modelo representativas de las naftas de FCC de la gasolina, sobre el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para ello, fue necesario tomar como referencia los esquemas de reacción de estas moléculas modelo y los mecanismos elementales para la HID y HDS; se consideró que las reacciones involucradas ocurren simultáneamente sobre un mismo tipo de sitio activo sobre la superficie del catalizador, determinando de esta manera las ecuaciones de velocidad involucradas para cada una de las reacciones, proponiendo un modelo cinético formulado en función de las conversiones y de las presiones parciales de cada una de las especies, así como de ciertos parámetros físico-químicos y cinéticos a determinar, que relacionan los calores de adsorción y las energías de activación, planteando un algoritmo de estimación para dichos parámetros que utiliza métodos numéricos y estocásticos como herramientas para encontrar la solución.

Los resultados evidencian que la consideración de un solo tipo de sitio activo sobre la superficie del catalizador, aporta valiosa información que sirve como referencia para el sistema de reacción estudiado y por consiguiente se debe utilizar un modelo cinético que considere la existencia de más de un solo tipo de sitio activo para obtener información que pueda ser comparada con la obtenida durante este estudio.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Prof. Aristóbulo Centeno. Prof. Sonia A. Giraldo.

ABSTRACT

TITLE: KINETICS OF THE SIMULTANEOUS REACTIONS 2-METHYLTHIOPHENE HDS AND DIISOBUTYLENE HYD ON CoMo/ γ -Al₂O₃ CATALYST*.

AUTHORS: NAYIVE BERNAL LANCHEROS, SERGIO ANDRÉS CARREÑO**

KEYWORDS: Adsorption, Kinetics, HDS, HYD, FCC Naphtha.

In this investigation a work rate expression was developed and the parameters for this expression were determined for the simultaneous reactions of thiophenic compounds hydrodesulphurization and olefin hydrogenation. Those reactions occur through hydrotreating processes of FCC from gasoline, starting from data experimentally obtained and doing variations on the diisobutylene concentrations (a mix of internal and external branched olefins) and 2-methylthiophene, as representative model molecules of FCC gasoline on the catalyst CoMo/ γ -Al₂O₃.

It was necessary to take the reactions schemes of these model molecules as a reference and the elementary steps for the HYD and HDS mechanisms; it was considered that both reactions occur simultaneously on the same active site on the surface of the catalyst. On this way, equation rates were determined for each one of the reactions involved. Proposing a kinetic model as a function of the conversions and partial pressures of each specie, as well as physical-chemical and kinetic parameters that relate adsorption heat and activation energy; formulating an estimation algorithm for these parameters using numeric and stochastic methods as tools to find the solution.

Results showed that the consideration of the same active site on the surface of the catalyst gives valuable information that can be taken as a reference for the studied reaction system, and consequently, it should be used a kinetic model that considers the existence of more different types of active sites in order to obtain information that can be compared with the one obtained on this study.

* Final studies work report.

** Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School.
Teacher. Aristóbulo Centeno. Teacher. Sonia A. Giraldo.

INTRODUCCIÓN

La presencia de azufre en los combustibles, constituye un riesgo de contaminación y deterioro ambiental por su relación directa con la producción de los SO_x que son emitidos a la atmósfera. La necesidad de eliminar este problema desde su origen, y el hecho de que las normas ambientales impuestas en casi todos los países del mundo, entre esos Colombia, se hacen cada vez más estrictas en cuanto a los niveles de S y aromáticos, han impulsado a la investigación en este campo, buscando mejoras en los procesos de refinación o trabajando directamente sobre los catalizadores [1-6]. Además hay que considerar que este problema se hace aún más grave, si se tiene en cuenta que las cargas que actualmente están llegando a las refinerías colombianas provienen de crudos pesados, con altos contenidos de S y otros heteroátomos, que contienen moléculas muy recalcitrantes a los tratamientos para la eliminación de azufre que existen actualmente [1,7]. Por lo tanto se hacen necesarios estudios para el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos para la industria de la refinación que sean más activos y selectivos que los actuales en uso, para lograr una eliminación más profunda del azufre en el hidrotreatmento (HDT) de esas fracciones pesadas del petróleo [2].

Para el caso particular de la producción de gasolina, que es una mezcla de varias corrientes de refinería, dentro de las cuales se encuentra en gran proporción la nafta de FCC (por las siglas en Inglés de *Fluid Catalytic Cracking*), se requiere de un HDT muy selectivo [8]. Esta nafta contiene una cantidad significativamente alta de compuestos de azufre y aporta entre el 85 y 95% del azufre total presente en la gasolina. El tiofeno y sus derivados alquílicos, se constituyen en el grupo de compuestos azufrados más importante entre los presentes en esa carga. Por otra parte, la nafta, por su alto contenido en olefinas (30 – 40% en peso), es la que más aporta al octanaje de la gasolina comercial [1, 3, 7, 8]. Desafortunadamente en el HDT utilizado para remover el azufre, se presentan simultáneamente

reacciones de hidrogenación (HID), que son inherentes a la misma naturaleza de este proceso. Estas reacciones de HID saturan las olefinas presentes en la carga, disminuyendo consecuentemente el índice de octano (RON) [4]. Así que el desafío consiste en eliminar al máximo el azufre, evitando la saturación de las olefinas. Para esto se necesita un catalizador altamente selectivo a la desulfuración relativa a la hidrogenación de olefinas.

Por lo tanto, se desea, para el caso del HDT de las naftas de craqueo, el desarrollo de catalizadores que sean altamente selectivos a la hidrodesulfurización (HDS) comparada con la HID de olefinas. Buscando este objetivo, se han dirigido los esfuerzos de muchos grupos de investigación en el mundo [1-6]. El catalizador que más ha sido estudiado por su mejor desempeño para este proceso, en cuanto a actividad, estabilidad y selectividad, es el $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [3, 9-11]. A pesar de que en la actualidad se han desarrollado sistemas catalíticos bastantes selectivos hacia la ruta HDS comparada con la HID, todavía no ha sido totalmente eliminada una cierta competición típica en estas reacciones, la cual continúa presente. Por esta razón muchos investigadores han dedicado gran esfuerzo al estudio de este fenómeno, analizando la interferencia de los diferentes tipos de olefinas, sobre la HDS selectiva de las naftas de FCC llegando a desarrollar modelos cinéticos [12-14], que permiten reproducir resultados catalíticos obtenidos experimentalmente y que a su vez se convierten en el camino para obtener información de los parámetros cinéticos y termodinámicos, que posteriormente se pueden utilizar para el diseño de nuevos reactores, para tener un mayor control de las variables que influyen en el proceso e interpretar acertadamente los fenómenos que ocurren durante la actividad catalítica y así mismo para comparar ciertas teorías y consideraciones que han surgido en torno a ésta.

Algunos autores, entre ellos Vrinat [14,15] y Kasztelan et al. [16-18] han publicado información valiosa acerca de este fenómeno, logrando deducir modelos cinéticos, los cuales consiguen ajustarse a los resultados catalíticos experimentales

obtenidos para las reacciones simultáneas de HDS y HID de diferentes compuestos sobre el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; la deducción de la mayoría de estos modelos presentados en la literatura se basa en el enfoque Langmuir – Hinshelwood, que se deriva de los principios de adsorción formulados por Langmuir y de las ideas propuestas por Hinshelwood para determinar los mecanismos catalíticos que describen el proceso global por el cual proceden las reacciones catalíticas heterogéneas, y así postular el paso limitante de la velocidad.

Aunque en su mayoría todos los modelos antes mencionados parten de las mismas bases, estos difieren los unos de los otros en las consideraciones hechas para su deducción, Vanrysselberghe y Froment [19,20], A. E. Hargreaves y Ross [21,22] y Lee et al.[23] han desarrollado modelos cinéticos considerando la existencia de dos diferentes tipos de sitios activos sobre la superficie del catalizador, uno para las reacciones de HDS y otro para las de HID, obteniendo modelos que describen de manera acertada el comportamiento de lo que realmente sucede en la superficie del catalizador. Por otra parte, autores como A. Daudin et al. [24,25], Kasztelan y Guillaume [16-18], Okamoto et al. [26], Hatanaka et al. [27], han hecho estudios en donde sus modelos cinéticos tienen en cuenta la existencia de un solo tipo de sitio activo, por el cual compiten las reacciones de HDS y HID. Aunque esto no necesariamente corresponde al verdadero comportamiento sobre la superficie del catalizador, ya que la posibilidad que exista más de un solo sitio es grande, el trabajo de estos autores permite concluir que esta aproximación no causa muchas diferencias en los resultados, cuando se han comparado con modelos que consideran la presencia de dos diferentes sitios de adsorción [24].

En este trabajo de grado, se busca desarrollar con base en un modelo cinético clásico utilizado en el ambiente de HDT de las naftas de FCC propuesto por A. Daudin et al. [24], una ley de velocidad que se ajuste a las observaciones y datos obtenidos experimentalmente y, que además permita determinar los parámetros

cinéticos que lo conforman, llevando a la predicción de propiedades termodinámicas sin necesidad de utilizar equipos y diseños experimentales especializados, para el caso particular de reacciones simultáneas de HDS y HID que ocurren durante el HDT de las naftas de FCC. Para este propósito, se utilizará una carga modelo representativa de las naftas reales, la cual está formada por 2,4,4-trimetil-pentenos (mezcla de olefinas ramificadas internas y externas) y 2-metil-tiofeno (2MT), empleando un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃.

Para efectos de simplicidad, en el desarrollo de este modelo se tiene en cuenta la consideración de que las reacciones de HDS del 2MT y de HID del TMP ocurren simultáneamente en un mismo sitio sobre la superficie del catalizador, tal como lo planteó A. Daudin et al. [24]; sin embargo, para la determinación de la cinética, el sistema a desarrollar consta de dos ecuaciones de velocidad que deben ser resueltas simultáneamente, por lo cual resulta extremadamente tedioso y casi imposible la aplicación del método diferencial de análisis cinético, puesto que se consideran dos pasos controlantes de la velocidad y 12 parámetros a determinar de los cuales 10 son comunes (calores de adsorción y factores de frecuencia) tanto para la ecuación de velocidad de HDS como de HID; por consiguiente, se utilizó el método integral de análisis cinético, que brinda soluciones para sistemas con un gran número de parámetros en consideración con el número de ecuaciones existentes. Para dar solución al sistema, inicialmente se aplicó el método numérico de Marquardt, que es un método de pendiente que direcciona la búsqueda de soluciones; posteriormente se utilizaron algoritmos genéticos (AG), método estocástico de búsqueda dirigida basada en probabilidad, los cuales son una propuesta de solución alternativa a problemas cuya complejidad matemática y computacional dificulta su tratamiento por métodos exactos [28].

1. MODELO CINÉTICO

1.1 SELECCIÓN DEL MODELO CINÉTICO

Con base en estudios previos, se seleccionó un modelo cinético clásico utilizado en el ambiente de HDT de las naftas de FCC propuesto por A. Daudin et al. [24], el cual es el único modelo que se conoce en la literatura abierta, que además de considerar la HDS de un compuesto azufrado, específicamente del 2MT y la HID de una olefina ramificada, también tiene en cuenta el efecto de adsorción competitiva de los dos compuestos sobre el mismo sitio en la superficie del catalizador. Como se dijo antes es bastante probable que exista más de un solo sitio, pero también se ha demostrado que esta aproximación no causa muchas diferencias en los resultados, cuando se han comparado con modelos que consideran la presencia de dos diferentes sitios de adsorción [19-23], y por el contrario esta aproximación trae simplicidad en el desarrollo del modelo, puesto que se disminuye el número de grados de libertad, así como de constantes cinéticas a determinar, lo mismo que la experimentación a realizar.

La técnica usada para la deducción de este modelo se basa en los principios de adsorción de Langmuir y de las ideas propuestas por Hinshelwood para determinar los mecanismos catalíticos y el paso limitante de la velocidad, información que para el caso en particular de este trabajo se encuentra publicada en la literatura [14, 15, 24]. Además, este modelo requiere de un conocimiento previo de las reacciones de HDS y HID involucradas en el sistema, las reacciones de HDS de 2MT y HID del TMP, respectivamente, lo cual también ya se encuentra reportado por otros autores [29-32].

Por otra parte, para desarrollar este modelo y conocer los parámetros cinéticos que lo conforman, las variables que influyen dentro del sistema y la forma como lo afectan, se requiere de un procedimiento de experimentación clásico y sencillo, lo cual no genera complicaciones a la hora de escoger la experimentación adecuada para tal fin.

1.2 ESQUEMAS DE REACCIÓN

Teniendo en cuenta las reacciones reportadas en la literatura para el 2MT y TMP [3, 30, 32, 33], en el ambiente de HDT de las naftas de FCC; se especifican los productos de reacción de las moléculas modelo seleccionadas, presentadas en la Tabla 1.

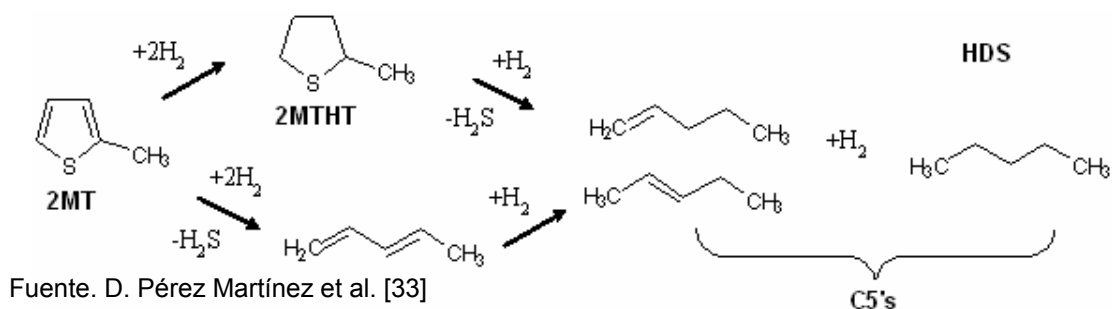
Tabla 1. Productos de reacción del 2MT y TMP.

| Reactivos | Productos |
|---------------------------------|--|
| 2-metiltiofeno (2MT) = RS | C5's (1-penteno + 2-penteno + n-pentano) |
| 2,4,4-trimetilpentenos(TMP) = R | <i>i</i> -C8 (isooctano) <i>i</i> -C4's (isobuteno + isobutano) Iso. TMP (isómeros estructurales de los TMP) |

Fuente. D. Pérez Martínez et al. [33].

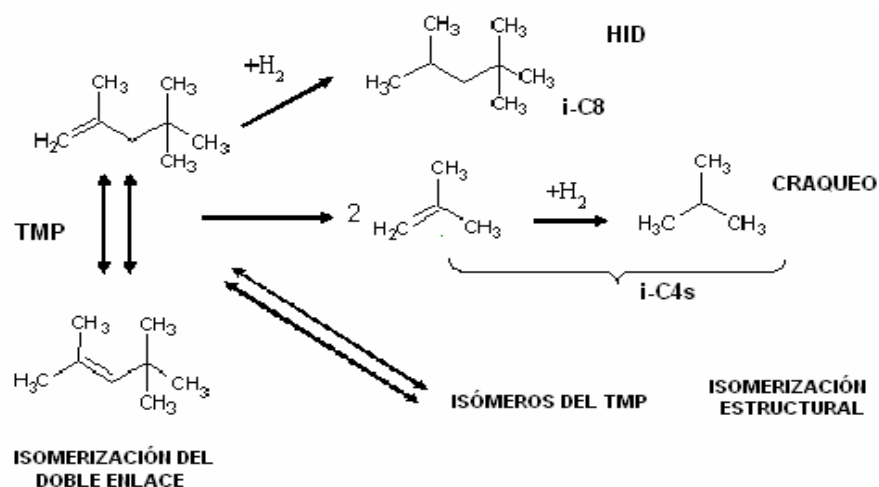
Al ser identificados los productos de reacción, se extrajeron los esquemas de reacción deducidos de trabajos recientes de Pérez-Martínez et al. [32] que se presentan en las Figuras 1 y 2 para el 2MT y TMP respectivamente.

Figura 1. Esquema de reacción del 2MT.



En la Figura 1, se observa que la reacción de HDS se caracteriza por sus dos rutas principales; una ruta hidrogenante donde se destaca el producto intermedio hidrogenado 2-metiltetrahidrotiofeno (2-MTHT), y una ruta que conduce a la producción de 1-penteno, 2-penteno y n-pentano (C5's) siendo éstos los únicos productos desulfurados del 2MT [3].

Figura 2. Esquema de reacción del TMP.



Fuente. D. Pérez Martínez et al. [33]

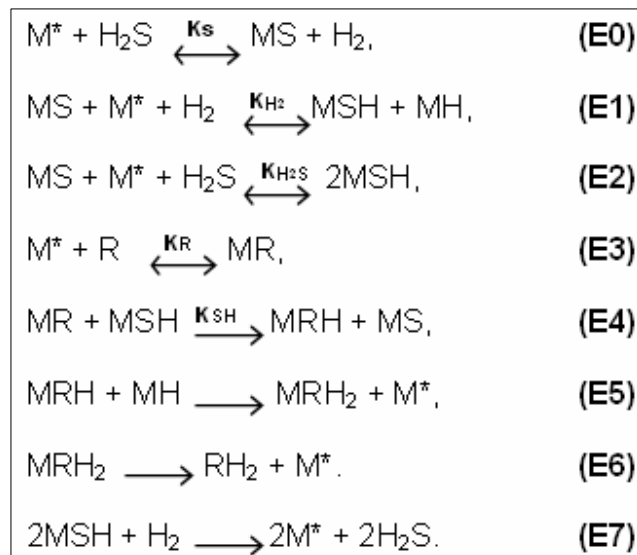
En la figura 2 se observa que el esquema de reacción del TMP comprende, la reacción de HID directa del TMP hacia la producción de isooctano (i-C8), la isomerización del doble enlace, isomerización estructural y craqueo de las olefinas ramificadas, en donde los productos del TMP poseen un menor número de octano debido principalmente a la saturación de la olefina [4,34], que conlleva a un número bastante limitado de isómeros, lo cual depende de la naturaleza de ésta [3, 5].

Para la deducción del modelo cinético, en el caso del TMP, solamente se tuvo en cuenta la ruta de HID directa que conduce a la producción de i-C8, despreciando las rutas de craqueo e isomerización debido a que estas hacen un aporte poco significativo que puede considerarse insignificante al utilizar el catalizador convencional $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.3 DEDUCCIÓN DEL MODELO CINÉTICO

Para el planteamiento del modelo cinético se partió del siguiente mecanismo, en el cual se considera el efecto de la competición por un solo tipo de sitio de adsorción sobre el catalizador. En las Figuras 3 y 4 se presentan los mecanismos considerados para las reacciones de HID del TMP y HDS de 2MT, respectivamente.

Figura 3. Pasos para el mecanismo elemental de HID del TMP.



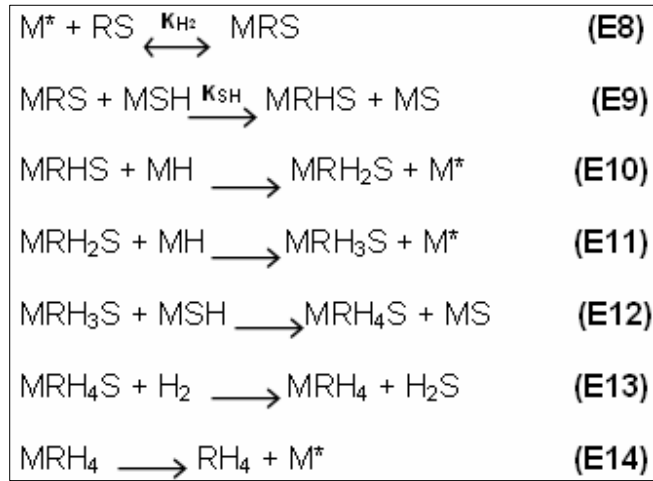
Fuente. A. Daudin et al. [24]

Las ecuaciones (E0)-(E4) definidas en la Figura 3, describen los pasos elementales de los mecanismos involucrados en el modelo cinético para la HID del TMP. El paso (E0), es aquel que corresponde a la creación de las especies MS (sulfuros metálicos) a partir del sitio M^* (sitio en la superficie del catalizador donde ocurre el efecto de adsorción), que se relaciona directamente con el estado de equilibrio de sulfidación de la superficie catalítica; es decir, la obtención de la fase activa del catalizador, evitando la necesidad de postular un modelo más complejo

con dos sitios independientes si no se considera una relación entre dichos sitios [24, 25].

El H_2 y el H_2S son activados mediante una disociación heterolítica en los pasos (E1) y (E2). La adsorción del TMP (identificado como R), se realiza en el paso (E3). Para el modelo descrito aquí, se asumió como limitante de la velocidad de reacción el paso (E4), que corresponde al primer hidrógeno transferido del grupo –SH (tiol) al TMP adsorbido; posteriormente en los pasos (E5) y (E6), ocurre la transferencia del segundo hidrógeno desde las especies MH y la desorción de los productos hidrogenados (i-C'8) con una regeneración simultánea de los sitios M^* respectivamente. Con el fin de equilibrar el esquema global de la reacción, el paso (E7) fue propuesto, ya que evidencia la participación del H_2S en la producción de las especies MS y MSH en la superficie del catalizador, donde es regenerado al final del ciclo catalítico para que no aparezca en la reacción global [24,25]. De la misma forma se definen los mismos mecanismos para la HDS del 2MT, que se muestran en la Figura 4. Los primeros 3 pasos ((E0), (E1) y (E2)), son idénticos a los mecanismos descritos anteriormente para la HID del TMP. La adsorción del 2MT (identificado como RS), se evidencia en el paso (E8). Para la reacción de HDS se considera como limitante de la reacción, la hidrogenación del ciclo tiofénico antes de la ruptura del enlace C-S, es decir, el primer hidrógeno transferido al 2MT adsorbido que se describe en el paso (E9). El paso (E10) da lugar a la segunda hidrogenación del grupo MH; los pasos elementales subsecuentes, conducen a la desorción de los productos desulfurados (C'5s) con una regeneración parcial de los sitios M^* , reportados en los pasos (E11)-(E14). Al igual que para el caso de HID, para la HDS, el paso (E7) permite el equilibrio del sistema global de reacción con la recuperación completa de las especies M^* evitando el consumo excesivo de H_2S [24].

Figura 4. Pasos para el mecanismo elemental de HDS del 2MT.



Fuente. A. Daudin et al. [24]

Dentro de los mecanismos propuestos anteriormente, se asume que los pasos (E0)-(E3) y (E8), están en equilibrio; los pasos (E5)-(E7) y (E10)-(E14) correspondientes a la desorción y equilibrio para el sistema global de reacción de HID y HDS, no forman parte de las ecuaciones de velocidad puesto que no contribuyen al planteamiento del modelo cinético, ya que se han definido la adsorción en un sitio único de reacción y los pasos limitantes de la velocidad como criterios para la postulación del modelo cinético. Tomando en cuenta éstas consideraciones, se realiza un acomodamiento matemático de cada término de la ecuación (ver Anexo A), para así obtener las ecuaciones de las velocidades de reacción tanto para HID como para HDS, las cuales se muestran en la figura 5.

Figura 5. Ecuaciones de las velocidades de reacción para HID y HDS.

$$r_{HID} = k_{HID} \frac{(K_R P_R)(K_{H_2S} P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2}}{\left[1 + (K_R P_R) + (K_{RS} P_{RS}) + \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right) + (K_{H_2S} P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} + (K_{H_2} P_{H_2})(K_{H_2S} P_{H_2S})^{-1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} \right]^2}$$

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(K_{RS}P_{RS})(K_{H_2S}P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2}}{\left[1 + (K_R P_R) + (K_{RS} P_{RS}) + \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right) + (K_{H_2S} P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} + (K_{H_2} P_{H_2})(K_{H_2S} P_{H_2S})^{-1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} \right]^2}$$

Fuente. A. Daudin et al [24]

Donde k_{HID} y k_{HDS} , son las constantes de velocidad de reacción para las reacciones de HID y HDS respectivamente en función de las conversiones y de las presiones parciales, y a su vez obedecen a la ley de Arrhenius que es dependiente de la temperatura (Figura 6). K_R , es la constante de adsorción del TMP; K_{RS} , es la constante de adsorción del 2MT; K_S , corresponde a la constante de equilibrio de la especie MS sulfurada; K_{H_2} y K_{H_2S} , corresponden a las constantes de adsorción en equilibrio sobre la superficie del catalizador del H_2 y H_2S . Estas constantes, que compiten por el mismo tipo de sitio obedecen a la ley de Van't Hoff que relaciona los calores de adsorción, los cuales son términos dependientes de la temperatura al igual que las constantes cinéticas (Figura 6) [19,20]. P_R , P_{RS} , P_{H_2} , P_{H_2S} , son las presiones calculadas del cociente entre las presiones parciales del TMP, 2MT, H_2 y H_2S respectivamente y la presión total del sistema P_0 , que se encuentran en función de las concentraciones iniciales de la carga alimentada al reactor y de las conversiones del 2MT y TMP.

Figura 6. Ecuaciones para leyes de Arrhenius y Van't Hoff.

$$k = A^{\#} \exp \left[- \frac{E_a}{R_{gas} T} \right]$$

$$K = A^{\#} \exp \left[- \frac{\Delta H_a}{R_{gas} T} \right]$$

Fuente. Vanrysselberghe y Froment [19,20].

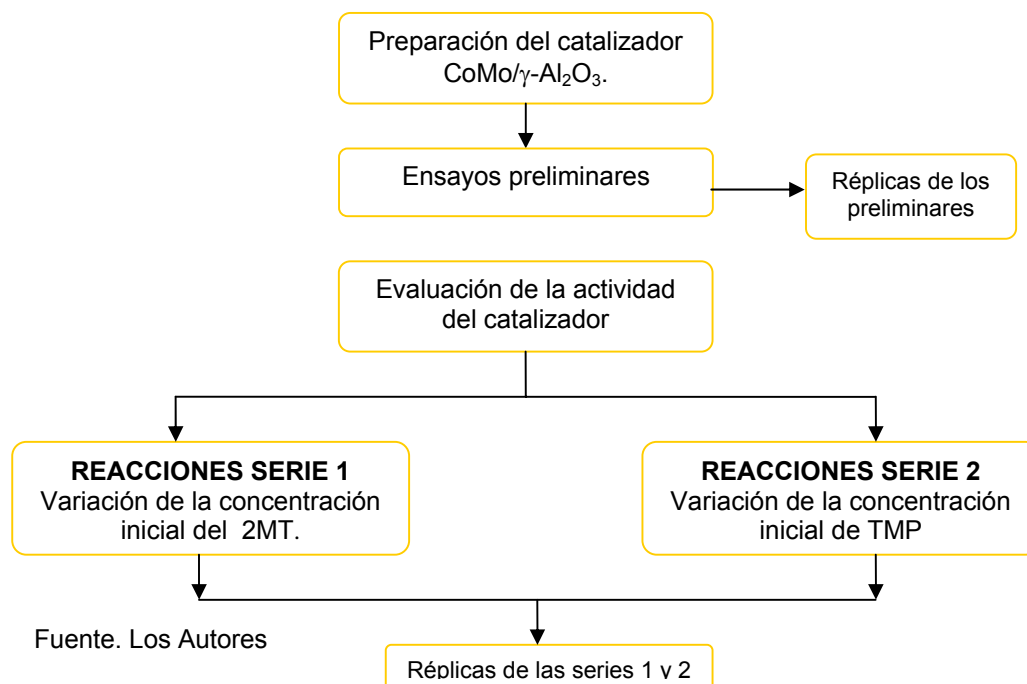
Utilizando estas leyes se establece una relación entre los parámetros cinéticos, los de adsorción y la temperatura, que conduce a una reparametrización de los coeficientes del modelo, que llevan a la predicción de propiedades termodinámicas sin el requerimiento de equipos especializados para este tipo de mediciones dentro del desarrollo experimental.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los ensayos catalíticos realizados para evaluar la actividad del catalizador, en busca de determinar la influencia que tienen la temperatura y la variación de las concentraciones de la carga alimentada, en el comportamiento de las reacciones simultáneas de HDS y HID sobre el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual brinda parte de la información necesaria para determinar los parámetros cinéticos y termodinámicos involucrados en dicho sistema de reacción. También se describen, el procedimiento usado para la preparación del catalizador CoMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el protocolo de reacción utilizado, y una serie de ensayos preliminares que fue necesario realizar con el fin de encontrar las condiciones adecuadas para llevar a cabo la evaluación de la actividad catalítica.

El diagrama de bloques mostrado en la Figura 7, muestra las etapas seguidas en el desarrollo experimental.

Figura 7. Etapas del desarrollo experimental.



2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Para la preparación del catalizador bimetálico CoMo/ γ -Al₂O₃, se utilizó alúmina comercial Procatalyse (con una área específica BET = 208 m²/g, volumen total de poro = 0.6 cm³/g y diámetro promedio de poro = 116 Å). Ésta alúmina se molió y tamizó previamente a un tamaño de partícula entre 0.3 mm - 0.6 mm. Posteriormente se secó (aproximadamente 10 g) en flujo de aire seco (100 ml/min). El secado comenzó a temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de 2 °C.min⁻¹ y se llevó hasta 120 °C. Esta temperatura se mantuvo por 2 h y luego se calcinó a 500 °C durante 4 h. La temperatura se elevó a una velocidad de calentamiento de 5 °C.min⁻¹. A la γ -Al₂O₃ se le impregnó el molibdeno (10% MoO₃) y el cobalto (2% CoO) por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva, usando como sales precursoras (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck, 99%) y Co (NO₃)₂·6H₂O (Sigma, 99.5%) respectivamente. Después de cada impregnación, los sólidos se secaron bajo el mismo flujo de aire seco (100 ml/min), aumentando la temperatura hasta 120 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C.min⁻¹, y se mantuvo por un período de 12 h. Seguidamente el catalizador se calcinó a 500 °C por 4 h. La elevación de la temperatura fue de 5 °C.min⁻¹.

2.2 PROTOCOLO DE REACCIÓN

Las pruebas catalíticas que hacen parte del desarrollo experimental, se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo (CATATEST), que se encuentra ubicado en el laboratorio del Centro de investigaciones en Catálisis, CICAT- UIS. Este sistema permite evaluar catalizadores para HDT en reacciones a altas temperaturas y altas presiones [29]. El catalizador (aproximadamente 0,35 g) fue secado con un flujo de N₂ de 100 ml/min, elevando la temperatura desde la del ambiente hasta 120 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C.min⁻¹ y manteniendo esta por 1 h, seguido de una activación *in situ*, con una mezcla H₂S/H₂ (15% v/v) por 3 h, a 400°C. La elevación de la temperatura fue a una

velocidad de de 10 °C.min⁻¹. Una vez terminada la activación, se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura de reacción, manteniendo el catalizador bajo el flujo de mezcla de activación, el cual sólo se suspendió al momento de realizar la presurización del reactor con un flujo de H₂. Una vez activado el catalizador, los reactivos fueron inyectados al reactor para dar inicio a la reacción. El protocolo de activación y operación del equipo utilizado fue reportado en trabajos anteriores de nuestro laboratorio [29].

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La evaluación catalítica se llevó a cabo con una carga modelo líquida la cual fue seleccionada con base a la composición típica de las naftas reales de FCC de refinería [3]. Esta carga modelo estaba conformada por 2MT, como compuesto representativo de los compuestos azufrados presentes en la nafta, y una mezcla de olefinas ramificadas externas e internas (en proporción 3:1) de TMP (2,4,4-trimetil-1-penteno y 2,4,4-trimetil-2-penteno) como compuestos insaturados, disueltos en n-Heptano. Además se agregó dodecano como estándar interno para el análisis cromatográfico de la fracción condensable del producto de las reacciones. La composición de esta carga se presenta en la Tabla 2.

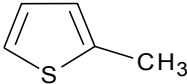
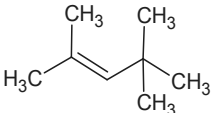
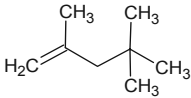
Tabla 2. Composición de la carga modelo.

| Componente | %Peso |
|-----------------------------|--------------|
| 2-metiltiofeno | 2 |
| Olefinas | 20 |
| Dodecano (estándar interno) | 2 |
| n-Heptano (solvente) | 76 |

Fuente. Los Autores.

En la Tabla 3, se muestran las moléculas modelo seleccionadas para las reacciones de HDS y HID de olefinas.

Tabla 3. Moléculas modelo de la solución reactiva.

| Componente de las naftas FCC | Molécula modelo |
|------------------------------|--|
| Compuesto azufrado |  2-metil-tiofeno (2MT) |
| Olefinas ramificadas | |
| Internas |  2,4,4-trimetil-2-penteno (TM2P) |
| Externas |  2,4,4-trimetil-1-penteno (TM1P) |

Fuente. Arias et al [30].

Estudios previos realizados en el laboratorio comprobaron la no existencia de limitaciones disfuncionales a las condiciones de la experimentación. Las condiciones a las cuales se llevo a cabo la experimentación se ajustaron para obtener un valor de conversión, para el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, cercano al 50% en las reacciones principales a analizar [30].

Las condiciones a las que se llevaron a cabo las reacciones se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de evaluación para las reacciones de HDS y HID de olefinas

| VARIABLE | VALOR |
|---|-----------------|
| Rango de Temperatura | 240 °C – 255 °C |
| Presión Total | 17 bar |
| Flujo de H ₂ | 166,66 ml/min |
| Relación: H ₂ /carga líquida (vol) | 500 |
| Flujo de carga líquida | 20 ml/h |
| Cantidad de catalizador | 0.35 g |

| | |
|---|------------|
| Tamaño partícula catalizador | 0.3-0.6 mm |
| Longitud del lecho | 3.3 cm |
| Volumen lecho catalítico diluido esferas de borosilicatos de 1 mm de diámetro | 1 ml |

Fuente. Los Autores.

Se tomaron muestras líquidas durante aproximadamente 5 horas, que fue en la mayoría de los casos el tiempo en que se alcanzó el estado estable, y se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100 m x 0.25 mm x 0.5 μ m).

Los productos de cada reacción (Tabla 1), junto con sus esquemas de reacción (Figuras 1 y 2) fueron tomados de estudios antes realizados en nuestro laboratorio por D. Pérez-Martínez et al. [33].

La actividad catalítica se expresó como la conversión total (C) de los reactivos (2MT y TMP), y la conversión parcial de estos hacia cada uno de sus productos de reacción definida como rendimiento (**R**). El rendimiento del compuesto *j* (**R_j**), a partir del reactivo *i*, se calculó según la siguiente ecuación:

$$R_j = \frac{\text{moles producidas de } j}{\text{moles totales de } i \text{ consumidas}} * 100$$

2.4 ENSAYOS PRELIMINARES

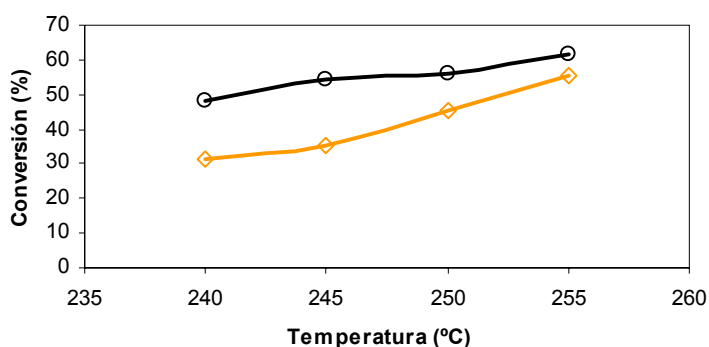
Con el fin de encontrar unas condiciones de temperatura adecuadas para llevar a cabo las reacciones que hacen parte de la experimentación que conduce a encontrar la información necesaria para completar el modelo cinético propuesto, se realizó un conjunto de ensayos preliminares, los cuales se llevaron a cabo bajo las condiciones de reacción antes mencionadas y partiendo de la carga modelo cuya composición se presentó en la Tabla 2. Estos ensayos incluyen un grupo de reacciones en donde se mantuvo constante la composición de la carga

alimentada, haciendo una variación de la temperatura de reacción entre 220°C y 280°C con un incremento de 5°C.

Se tomó como criterio de selección aquellas temperaturas a la cuales la conversión de los compuestos no alcanzó el equilibrio y donde además se obtuvo un intervalo de valores de conversiones intermedias, en el cual sea posible identificar fácilmente cualquier cambio que pueda sufrir ésta, cuando se varíen las concentraciones de los reactivos en el procedimiento para la determinación de la cinética propuesta.

La Figura 8, muestra los valores de conversión obtenidos tanto para el 2MT como para la mezcla de olefinas durante la actividad catalítica, al ser sometidos a una variación en la temperatura de reacción entre 240 y 255°C, rango escogido como el intervalo de temperaturas recomendable para realizar los ensayos correspondientes a la evaluación de la actividad catalítica, con base en el criterio de selección antes mencionado.

Figura 8. Valores de conversión de 2MT y TMP para el intervalo de temperaturas.



Fuente. Los Autores. —◇— 2 MT —●— Olefinas Totales

De los resultados obtenidos de los ensayos preliminares presentados en la Figura 8, se observa que la variación de la actividad del catalizador expresada como la conversión del 2MT y de las olefinas totales, en función del aumento de la

temperatura, es creciente en todo momento, como era de esperarse, tendiendo a un equilibrio en los dos casos a una temperatura de 255°C aproximadamente.

2.5 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR.

Con el fin de observar la influencia que tiene la concentración inicial de los reactivos alimentados en el comportamiento de las reacciones simultáneas de HDS y HID, se realizaron dos conjuntos de reacciones denominados serie 1 y serie 2. La serie 1 consistió en un grupo de reacciones en las cuales se varió la concentración del 2MT entre 1 y 2% en peso, manteniendo constante la concentración de TMP; mientras que en la serie 2, se varió la concentración de la mezcla de TMP entre 15 y 30% en peso, esta vez manteniendo constante la concentración del 2MT. En la Tabla 5 se presentan las concentraciones de la mezcla inicial de reacción para las series de reacciones 1 y 2.

Tabla 5. Variación de la composición de la carga modelo.

| Serie | Prueba | Carga Alimentada | | |
|-------|--------|----------------------------|----------------------------|-----|
| | | Componente | %Peso | |
| 1 | 1 | 2-Metiltiofeno | 1 | |
| | | Olefinas | 20 | |
| | | Dodecano(estándar interno) | 2 | |
| | | n-Heptano (solvente) | 77 | |
| | 2 | 2 | 2-Metiltiofeno | 1,5 |
| | | | Olefinas | 20 |
| 2 | 3 | Dodecano(estándar interno) | 2 | |
| | | n-Heptano (solvente) | 76,5 | |
| | | 2-Metiltiofeno | 2 | |
| | | Olefinas | 15 | |
| | 2 | 2 | Dodecano(estándar interno) | 2 |
| | | | n-Heptano (solvente) | 81 |

| | | |
|---|----------------------------|----|
| 4 | 2-Metiltiofeno | 2 |
| | Olefinas | 30 |
| | Dodecano(estándar interno) | 2 |
| | n-Heptano (solvente) | 66 |

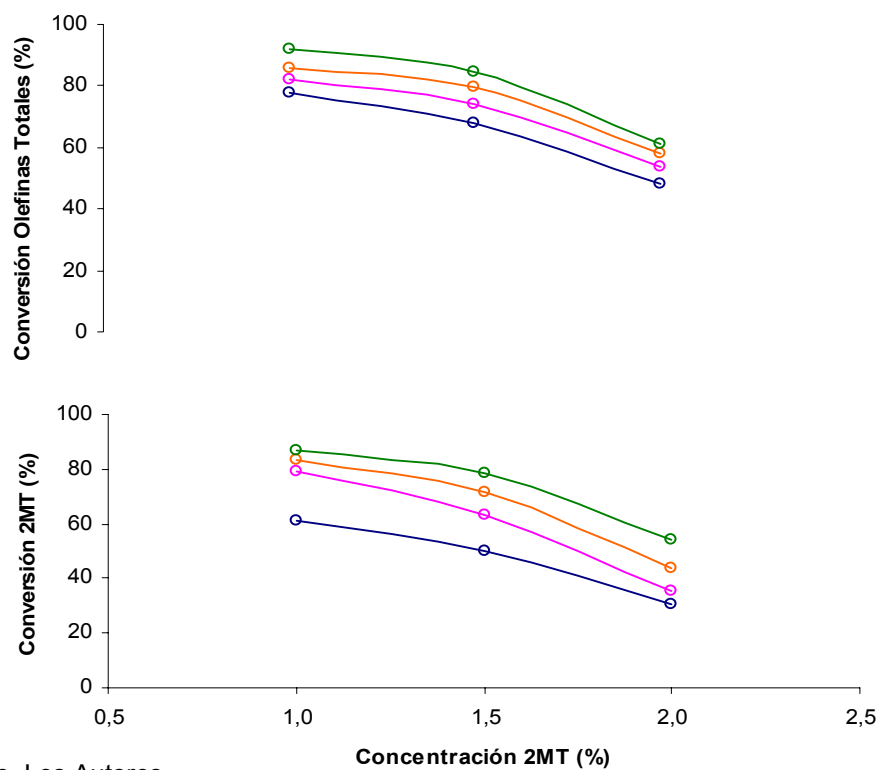
Fuente. Los Autores.

2.5.1 Resultados de la evaluación de la actividad del catalizador.

2.5.1.1 Ensayos Serie 1.

La Figura 9, muestra el efecto que tiene la variación de la concentración inicial del 2MT, sobre la conversión total del mismo y de las olefinas totales a diferentes temperaturas. A medida que se incrementa la concentración inicial del 2MT, se disminuye tanto la actividad de HDS (conversión del 2MT hacia productos C'5s) como la actividad de HID (conversión del TMP hacia C'8s).

Figura 9. Variación de la concentración de 2MT.



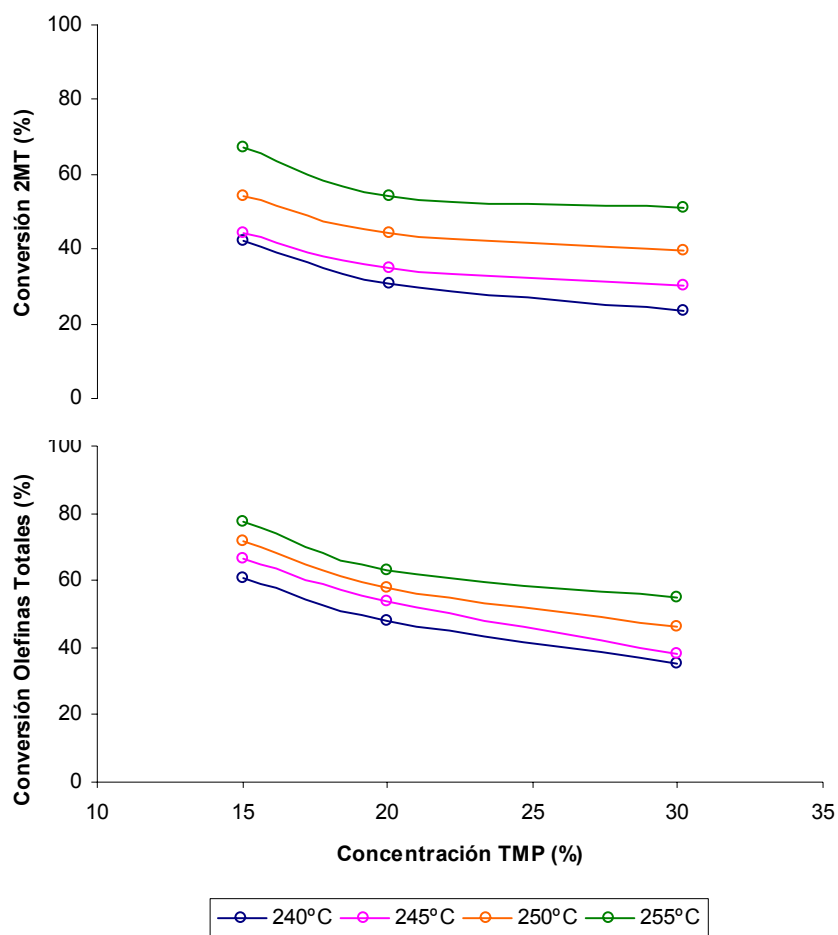
Fuente. Los Autores.



2.5.1.2 Ensayos Serie 2.

El efecto que tiene la concentración inicial de la mezcla de TMP sobre la conversión total del 2MT y la conversión de las mismas a diferentes temperaturas, se muestra en la Figura 10. A medida que se incrementa la concentración inicial de TMP, se produce una disminución tanto en la actividad de HDS, como en la actividad de HID.

Figura 10. Variación de la concentración de TMP.



Fuente. Los Autores.

3. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

La figura 5, muestra las ecuaciones de velocidad obtenidas para las reacciones de HID del TMP y HDS del 2MT, las cuales son función de las constantes de adsorción, las constantes de velocidad y la conversión de los compuestos involucrados. Una vez reemplazados en las ecuaciones de velocidad los valores de las conversiones obtenidas a partir de la evaluación de la actividad del catalizador, se procede a la estimación de los parámetros cinéticos.

La determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos a partir del sistema de ecuaciones planteado, se reduce a un problema de búsqueda y optimización de los valores de las constantes del modelo cinético. Inicialmente, una de las herramientas utilizadas para tal fin, fue el método de Marquardt, el cual combina los algoritmos de Steepest Descent y Gauss-Newton realizando una búsqueda a partir de la formulación de un gradiente, direccionando dicha búsqueda cuando no se cuenta con una buena aproximación de la solución y de un punto lo suficientemente cercano a dicha solución que garantice la convergencia del mismo [36]; por otra parte, se planteó la posibilidad del uso de los algoritmos genéticos (AG), los cuales logran una disminución del espacio de búsqueda de las soluciones en el caso de que los métodos numéricos convencionales fallaran. Para el desarrollo de los métodos de Marquardt y AG, se utilizó MATLAB 7, como lenguaje de programación.

Los AG, son algoritmos matemáticos de optimización de propósito general, basados en mecanismos naturales de selección y genética, que proporcionan excelentes soluciones en problemas complejos con un gran número de parámetros [28]. Dos aspectos que resultan cruciales en el comportamiento de los AG, son la determinación de una adecuada función objetivo, así como la codificación utilizada.

Inicialmente, para la solución del sistema se utilizó el método de Marquardt, para el cual se planteó una función objetivo que acopla en una sola función las dos ecuaciones de velocidades que hacen parte del sistema a optimizar; partiendo de la ecuación de diseño del reactor de lecho fijo definida como:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{x1}^{x2} \frac{dx_A}{r_A}$$

Donde W/F_{A0} , es función de la conversión, de la concentración inicial de la carga alimentada al reactor y de las constantes de adsorción y velocidad. Ésta expresión puede ser minimizada y optimizada mediante la siguiente función multi-respuesta $S(\theta)$ [35]:

$$S(\theta) = \sum_{h=1}^{h=v} \sum_{k=1}^{k=v} \sigma^{hk} \sum_{i=1}^{i=n} (y_{ih} - \hat{y}_{ih})(y_{ik} - \hat{y}_{ik}) \rightarrow Min$$

Fuente. Froment y Bischoff [35].

Donde v son los errores experimentales normalmente distribuidos; los subíndices h y k representan las ecuaciones de HDS y HID respectivamente, σ^{hk} contiene los elementos de la matriz inversa del error, n es el número de experimentos realizados; y_{ih} , y_{ik} son los valores de W/F_{A0} teóricos obtenidos del cociente entre el peso de catalizador utilizado y los flujos iniciales relacionados con la variación de la carga inicial alimentada presentada en la Tabla 5; y finalmente, \hat{y}_{ih} , \hat{y}_{ik} corresponden a los valores de W/F_{A0} calculados mediante el método integral aplicado a las ecuaciones de velocidad. La minimización de ésta función objetivo no dio muy buenos resultados al momento en que se llegaba a un punto muy cercano al mínimo; por lo cual se implementó la utilización de AG, modificando la función objetivo definida anteriormente, por la suma de los errores máximos de cada función de HDS y HID, obteniéndose mejores resultados con la aplicación de éste método.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

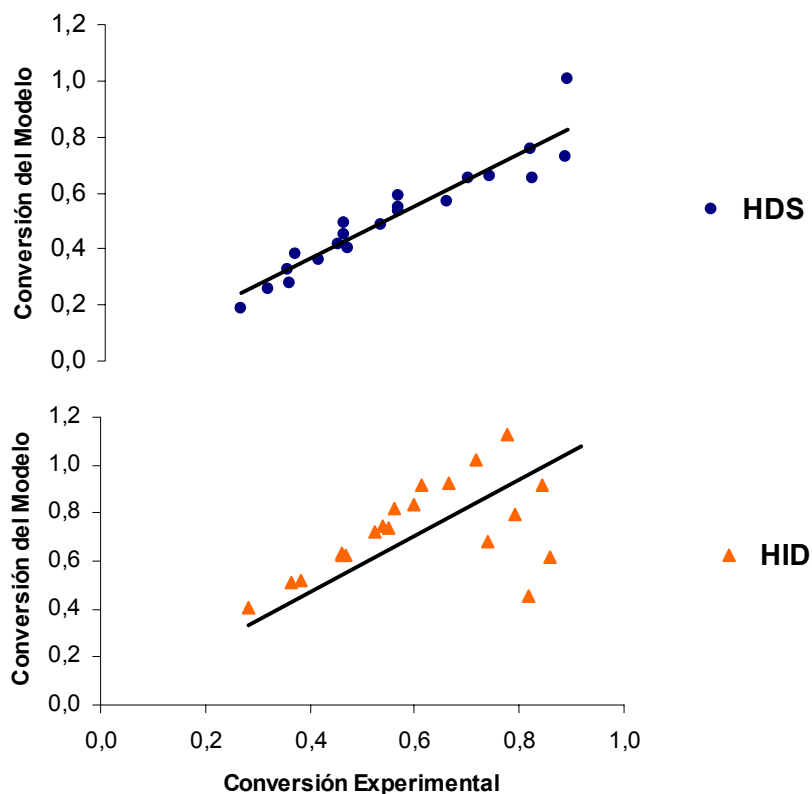
Como se mencionó en el capítulo anterior, para la estimación de los parámetros cinéticos y termodinámicos, se utilizó inicialmente el método de Marquardt, que para la solución del sistema de ecuaciones planteado presentó velocidades de convergencia lentas y altos porcentajes de error, razón por la se cambió la función objetivo y se utilizaron los AG como método de solución alternativo para reducir significativamente el espacio de búsqueda de la solución, mejorar la velocidad de la convergencia y obtener resultados con un mínimo de error.

Dentro del método de AG utilizado para las estimación de los parámetros, se tomó como criterio de parada para la selección de éstos, el valor del error relativo (ϵ_r) correspondiente a los W/F_{A0} teóricos y los valores de r_{HDS} y r_{HID} calculados para las velocidades de reacción de HDS y HID respectivamente obtenidas a partir del modelo cinético propuesto; el cual da una idea de que tan cercanos están los valores obtenidos del modelo cinético propuesto con respecto a los tomados como teóricos. En la minimización de la función objetivo se encontró que para el caso de la reacción de HDS, esta presentaba valores de porcentaje de ϵ_r pequeños los cuales oscilan entre el 1 y 17%; mientras que para el caso de la reacción de HID, los ϵ_r encontrados son algo mayores, alcanzando un valor máximo del 45%, para un punto de los datos obtenidos experimentalmente.

La Figura 11, muestra la conversión del modelo versus la conversión experimental de los resultados obtenidos para las reacciones de HDS y HID; la línea de tendencia representa el ajuste que deberían tener los datos al modelo cinético propuesto señalando el comportamiento definido por el mismo. Como se observa en dicha figura, los resultados obtenidos a partir del modelo cinético propuesto para la reacción de HDS se encuentran cercanos a la línea de tendencia, es decir, que el porcentaje de ϵ_r es mínimo para cada uno de estos datos obtenidos de la

evaluación catalítica, reflejando una buena aproximación para los valores estimados con un buen ajuste al modelo planteado. Por otra parte, para el caso de la reacción de HID, algunos de los datos se encuentran alejados de la línea de tendencia, evidenciando un porcentaje de error significativo para el ajuste de los valores al modelo, luego éstos pueden acomodarse al modelo siempre y cuando se realice una reducción del error, que garantice una mejora en los resultados y a su vez mantenga o mejore aún más los resultados obtenidos para la reacción de HDS.

Figura 11. Dispersión de los datos experimentales.



Fuente. Los Autores.

Se podría pensar que al haberse obtenido un ϵ_r alto para la reacción de HID, el modelo cinético escogido no ajusta de una manera adecuada los resultados obtenidos experimentalmente, y además, la consideración realizada acerca de que el fenómeno de adsorción que solo ocurre en un tipo de sitio sobre la superficie del

catalizador no fue la adecuada, ya que ésta pudo haber desviado el camino para la selección de un modelo que ajustara mejor los datos experimentales, y que pudiera describir el efecto de la adsorción para el caso en particular del 2MT y TMP; sin embargo esto es poco probable, ya que estudios realizados para este tipo de sistemas catalíticos que han considerado la existencia de un solo tipo de sitio, han demostrado que éste modelo logra un ajuste de datos con buenos resultados [24-26]. Éste porcentaje de ϵ_r alcanzado para las velocidades de reacción puede explicarse a partir de que la función que representa las velocidades de reacción planteadas para la solución del modelo propuesto, presenta ciertas dificultades en la búsqueda de los espacios de solución hacia óptimos locales, las cuales afectan la velocidad de convergencia del método utilizado, es decir, que si no existe una restricción en el espacio para la búsqueda de soluciones, aumenta la posibilidad de que haya un gran número de curvas que se ajusten a los datos experimentales, haciendo que el método se dirija hacia la búsqueda de una solución que no representa el comportamiento real de la función objetivo y por consiguiente dificulte su proceso de optimización.

La Tabla 6, muestra los valores de los parámetros estimados, a partir de los cuales se pueden evaluar las constantes que conforman el modelo cinético propuesto.

Tabla 6. Parámetros estimados.

| Parámetro Estimado | | |
|--------------------|------------|-----------------------|
| K_R | $A^\#$ | $5,297 \cdot 10^3$ |
| | ΔH | $-1,076 \cdot 10^4$ |
| K_{RS} | $A^\#$ | $4,900 \cdot 10^{-3}$ |
| | ΔH | $-5,520 \cdot 10^4$ |
| K_{H2S} | $A^\#$ | $3,530 \cdot 10^{-4}$ |
| | ΔH | $-2,250 \cdot 10^5$ |
| K_{H2} | $A^\#$ | $1,653 \cdot 10^4$ |
| | ΔH | $-9,990 \cdot 10^4$ |
| K_S | $A^\#$ | $2,010 \cdot 10^{-2}$ |
| | ΔH | $-8,580 \cdot 10^4$ |
| K_{HDS} | $A^\#$ | $5,100 \cdot 10^8$ |
| | E_a | $1,170 \cdot 10^5$ |

| | | |
|-----------|--------------|--------------------|
| K_{HID} | A^\ddagger | $5,299 \cdot 10^4$ |
| | E_a | $8,788 \cdot 10^4$ |

$\Delta H = \text{J/mol.}; E_a = \text{J/mol.}$

Fuente. Los Autores.

Comparando los valores de los parámetros estimados, con valores de algunos calores de adsorción (ΔH) y energías de activación (E_a) reportados en la literatura [19,20] correspondientes a los pocos estudios realizados y dirigidos en esta misma línea, para las reacciones de HDS de compuestos tiofénicos y HID de olefinas ramificadas, se evidencia que aunque existen algunas diferencias en cuanto a sus valores, éstos en todo momento conservan el mismo orden de magnitud; por ejemplo, las E_a reportadas en la literatura para algunos compuestos tiofénicos están entre $6 \cdot 10^4$ y $1,63 \cdot 10^5$ J/mol, mientras que la E_a para la HDS del 2MT estimada a partir del modelo propuesto es de $1,17 \cdot 10^5$ J/mol; por otra parte, los valores de E_a , para olefinas ramificadas están cercanos a los $5,9 \cdot 10^4$ J/mol y la estimada para la HID del TMP es de $8,78 \cdot 10^4$ J/mol. El ΔH para compuestos tiofénicos e H_2 , reportados en la literatura están en un rango de $-1,9 \cdot 10^4$ a $-5,2 \cdot 10^4$ J/mol y $-2,5 \cdot 10^4$ a $-1,4 \cdot 10^5$ J/mol respectivamente, que comparados con los valores reportados en la Tabla 6 para estos compuestos, pertenecen al intervalo reportado por la literatura.

Por otra parte, al comparar los valores estimados de ΔH para el 2MT (RS) y el TMP (R) reportados en la tabla 6, se observa que el valor de ΔH del 2MT es mayor, lo cual permite afirmar que es más difícil la adsorción de dicho compuesto sobre la superficie del catalizador convencional utilizado favoreciendo la adsorción del TMP, sin importar la consideración de uno o más tipos de sitios activos sobre la superficie del catalizador; razón por la cual se deben buscar catalizadores que sean más activos y selectivos hacia la HDS que hacia la HID, lo cual no es una tarea fácil.

Una de las bondades mostradas por el modelo cinético escogido, es que permite determinar ΔH y E_a sin el requerimiento de equipos especializados y diseños experimentales más complejos propuestos en los métodos convencionales [37-39] para realizar este tipo de mediciones. Si bien, el porcentaje del ϵ_r es grande para algunos de los puntos de los datos obtenidos experimentalmente, y no permite que estos valores sean tomados con una determinada certeza o nivel de confianza, estos pueden ser utilizados como valores de referencia, aportando valiosa información que contribuye a la búsqueda y posterior mejoramiento de métodos aplicables para la optimización de este tipo de problemas.

Partiendo de los aportes realizados por diferentes autores, quienes aseguran la buena aceptación del modelo debido a los resultados alcanzados en sus investigaciones, y haciendo las mejoras pertinentes que permitan reducir el espacio de solución para disminuir el error, éste modelo puede ser tomado como un buen punto de partida para analizar el fenómeno de adsorción que ocurre sobre la superficie del catalizador para las reacciones simultáneas de HDS del 2MT y HID del TMP estudiadas en nuestro laboratorio.

CONCLUSIONES

- Se desarrolló una metodología de fácil implementación para la determinación de la cinética de las reacciones simultáneas de hidrodesulfuración del 2-metiltiofeno e hidrogenación del 2,4,4-trimetilpenteno, utilizando el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃; con base en un modelo cinético que considera la existencia de un único tipo de sitio activo sobre la superficie del catalizador, que ajustado para casos en particular pueda extender su uso en reacciones que se lleven a cabo en el ambiente de hidrotratamiento de las naftas de FCC de la gasolina y describan el fenómeno de adsorción que allí ocurre.
- Para la determinación de la cinética de las reacciones simultáneas de hidrodesulfuración del 2-metiltiofeno e hidrogenación del 2,4,4-trimetilpenteno, fue posible la estimación de parámetros cinéticos y termodinámicos tales como, energías de activación, calores de adsorción y factores de frecuencia a partir del modelo cinético estudiado.
- Se comprobó que la aplicación de métodos exactos, no son la mejor herramienta para la solución de problemas complejos con un gran número de parámetros, los cuales se presentan en el desarrollo de éste tipo de modelos cinéticos; por consiguiente se hace necesaria la utilización de métodos estocásticos como los algoritmos genéticos que permiten soluciones alternativas a este tipo de problemas.

RECOMENDACIONES

- Realizar una investigación más profunda ampliando el desarrollo experimental planteado, en aras de comprobar que el modelo cinético estudiado describe el comportamiento real de este tipo de reacciones y pueda ser extensivo su uso a otro tipo de catalizadores más selectivos hacia la reacción de hidrodeshulfuración.
- Determinar la cinética de las reacciones simultáneas de hidrodeshulfuración del 2-metiltiofeno e hidrogenación del 2,4,4-trimetilpenteno, utilizando un modelo cinético que considere la existencia de más de un tipo de sitio activo sobre la superficie del catalizador, que brinde información que pueda ser comparada con la obtenida durante la realización de éste trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
2. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline 1. Inhibiting effects of olefins on HDS of alkyl(benzo)thiophenes contained in catalytic cracked gasoline. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1519.
3. S. Brunet, D. Mey, G. Pérot. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Appl. Catal. A*, 278 (2005) 143.
4. J. Miller, W. Reagan, J. Kaduk, C. Marshall, A. Kropf. Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS₂ catalysts: The role of cobalt. *J. Catal.*, 193 (2000) 123.
5. D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. *J. Catal.*, 227 (2004) 436.
6. J. S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio. Alumina-supported cobalt–molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins. *Appl. Catal. A: Gen.* 267 (2004) 203.
7. T. Kaufmanna, A. Kaldor, G. Stuntz, M. Kerby, L. Ansell. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. *Catal. Today*, 62 (2000) 77.

8. Perez- Martinez D.; Giraldo S.; Centeno A. Effects of H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalyst on simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. *Appl.Catal.A.* 315 (2006) 35.
9. Ch. Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
10. C. Morterra, G. Magnacca. A case of study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catal. Today*. 27 (1996) 497.
11. P. Ratnasamy, S. Sivasanker. Structural chemistry of Co-Mo-Alumina Catalysts. *Catal. Rev.*, 22 (1980) 401.
12. Satterfield, C. H., Roberts, G. W. Kinetics of thiophene hydrogenolysis on a cobalt molybdate catalyst. *AIChE J.* 14 (1968) 159.
13. Hosten, L. H. and Froment, G. F. Isomerization of n-Pentane. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 10 (1971) 280.
14. Vrinat, M.L. The kinetics of the hydrodesulfurization process – a review. *Appl. Catal.* 6 (1983) 137.
15. Vrinat, M.L., de Mourgues, L. Etude cinétique sous pression en présence de catalyseurs sulfurés CoMo/ γ -Al₂O₃, Mo/ γ -Al₂O₃, Co/ γ -Al₂O₃: Hydrodésulfuration du Dibenzothiophène. *J. Chim. Phys.* 79 (1982) 45.
16. S. Kasztelan, *Hydrotreating Technology for Pollution Control*, Marcel Dekker Inc., New York, 1996, pp. 29–45.
17. S. Kasztelan, D. Guillaume. Inhibiting effect of hydrogen sulfide on toluene hydrogenation over a molybdenum disulfide/alumina catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 203.

18. S. Kasztelan, D. Guillaume. Inhibiting Effect of H₂S on toluene hydrogenation over a MoS₂/Al₂O₃ catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1500.
19. V. Vanrysselberghe, G. F. Fromet. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3311.
20. V. Vanrysselberghe, G. F. Fromet. Hydrodesulfurization of 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene on a CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1235.
21. E. Hargreaves, J.R.H. Ross, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), in: *Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis*, London, 1976, the Chemical Society, London, 1977, p. 937.
22. A. E. Hargreaves, J.R.H. Ross. An investigation of the mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided Co---Mo/Al₂O₃ catalysts II. The effect of promotion by cobalt on the C---S bond cleavage and double-bond hydrogenation/dehydrogenation activities of tetrahydrothiophene and related compounds. *J. Catal.* 56 (1979) 363.
23. H.C. Lee, J.B. Butt. Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene. *J. Catal.* 49 (1977) 320.
24. A. Daudin, A. Lamic, G. Pérot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy. Microkinetic interpretation of HDS/HYDO selectivity of the transformation of a model FCC gasoline over transition metal sulfides. *Catal. Today*, 130 (2008) 221.
25. A. Daudin, A. Lamic, G. Pérot, S. Brunet, P. Raybaud, C. Bouchy. Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts. *Catal. Today*, 248 (2007) 111.

26. Y. Okamoto, H. Tomioka, T. Imanaka, S. Teranishi. Surface structure and catalytic activity of sulfided $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities. *J. Catal.* 66 (1980) 93.
27. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5110.
28. O. Vélez. Aplicación de los algoritmos genéticos en problemas de optimización combinatoria. Bucaramanga, UIS. 1999.
29. S. Giraldo, A. Centeno. Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotreatmento (HDT) de fracciones pesadas de Crudos Colombianos. Primera Etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HID). Informe Final Proyecto Conciencias 1102-08-271-94. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2001.
30. C. Arias, A. Lozano. Comportamiento del catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificado con boro, en reacciones simultáneas de hidrogenación de olefinas e hidrodesulfuración del 2-metiltofeno. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2008.
31. D. Pérez-Martínez, S. Giraldo, A. Centeno. Efecto de la acidez del catalizador en las funciones ácidas, HDS y HID de olefinas en ambientes de HDT. Memorias del V simposio Colombiano de catálisis, Bucaramanga, Octubre del 2007.
32. G. Olarte, V. Porras. Determinación de la influencia de Na y K, sobre la actividad y selectividad en reacciones simultáneas de HDS y HID de olefinas. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2008.
33. D. Pérez- Martínez, S. Giraldo, A. Centeno. Efecto de la acidez del catalizador en las funciones ácida, HDS y HID de olefinas en ambientes de HDT.

Memorias del V Simposio Colombiano de Catálisis, Bucaramanga, Octubre de 2007.

34. W. Gruse, D. Stevens, The chemical technology of petroleum. 2 Ed. Mc Graw Hill, New York, 1942. pp 660-705.
35. G. F. Froment y K. B. Bischoff. Chemical reactor analysis and desing. Nueva York; Wiley, 1979, Sec. 2.3.
36. P. M Ferrada. Optimización: con aplicaciones a la ingeniería química. Bucaramanga: UIS, Departamento de Ingeniería Química, 1994.
37. Flora T.T. Ng, A. Rahman, T. Ohasi and M. Jiang. A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. App. Catal. B: Env. 56 (2005)127.
38. Ma, L.; Yang, R. T. Selective Adsorption of sulfur compounds: Isotherms, heats, and relationship between adsorption from vapor and Liquid Solution. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2760.
39. V. I. Erofeev, L. M. Koval, V. V. An, I. V. Kalechits. Gas-chromatographic determination of adsorption heats of thiophene on aluminum-cobalt-molybdenum oxide and sulfided catalysts and their components. Russian Chemical Bulletin. 26(1977) 1300.

ANEXO A. AJUSTE MATEMÁTICO DEL MODELO CINÉTICO

De acuerdo con las consideraciones propuestas por A. Daudin et al. [24], para el planteamiento del modelo cinético, y al estudiar la existencia de un solo tipo de sitio activo por el cual compiten las reacciones de HDS y HID; se formulan los pasos de los mecanismos elementales del sistema de reacción global presentados en las Figuras 3 y 4, con los cuales, se procede al ajuste matemático de las ecuaciones obtenidas para las velocidades de reacción (ver Figura 5).

Partiendo de los mecanismos elementales de reacción (E0)-(E4) y (E8)-(E9), se obtienen cada una de las velocidades para los compuestos involucrados en el sistema de reacción, como se describe a continuación:

$$\begin{aligned}
 r_s &= k_s P_{H_2S} C^* - k_s P_{H_2} C_s \Rightarrow r_s = k_s \left(P_{H_2S} C^* - \frac{P_{H_2} C_s}{K_s} \right) & \text{(E0)} \\
 r_{H_2} &= k_{H_2} P_{H_2} C_S C^* - k_{H_2} C_{SH} C_H \Rightarrow r_{H_2} = k_{H_2} \left(P_{H_2} C_S C^* - \frac{C_{SH} C_H}{K_{H_2}} \right) & \text{(E1)} \\
 r_{H_2S} &= k_{H_2S} P_{H_2S} C_S - k_{H_2S} C_{SH}^2 \Rightarrow r_{H_2S} = k_{H_2S} \left(P_{H_2S} C_S - \frac{C_{SH}^2}{K_{H_2S}} \right) & \text{(E2)} \\
 r_R &= k_R P_R C^* - k_R C_R \Rightarrow r_R = k_R \left(P_R C^* - \frac{C_R}{K_R} \right) & \text{(E3)} \\
 r_{SH} &= k_{SH} P_R C_{SH} & \text{(E4)} \\
 r_{RS} &= k_{RS} P_{RS} C^* - k_{RS} C_{RS} \Rightarrow r_{RS} = k_{RS} \left(P_{RS} C^* - \frac{C_{RS}}{K_{RS}} \right) & \text{(E8)} \\
 r'_{SH} &= k_{SH} P_{RS} C_{SH} & \text{(E9)}
 \end{aligned}$$

Suponiendo el estado de equilibrio (igualando a cero) para las ecuaciones (E0)-(E3) y (E8), que corresponden a la adsorción de cada uno de los compuestos en la superficie del catalizador; las ecuaciones (E4) y (E9), serán las velocidades de reacción para la HID y HDS respectivamente.

Tomando la anterior consideración y expresando las ecuaciones resultantes en función de las concentraciones del sitio M*, de los demás compuestos y de las presiones se tiene:

$$C_S = \frac{P_{H_2S} K_S C^*}{P_{H_2}} \quad (\text{E0})$$

$$C_{SH} C_H = P_{H_2S} K_S K_{H_2} C^{*2} \quad (\text{E1})$$

$$C_{SH} = P_{H_2S} C^* \left(\frac{K_{H_2S} K_S}{P_{H_2}} \right)^{1/2} \quad (\text{E2})$$

$$C_R = P_R K_R C^* \quad (\text{E3})$$

$$C_{RS} = P_{RS} K_{RS} C^* \quad (\text{E8})$$

Considerando que C*, corresponde a la concentración del sitio M*, que las ecuaciones (E4) y (E9) relacionan las velocidades de reacción de HID y HDS respectivamente, y que las reacciones simultáneas compiten por el mismo sitio activo, se realiza un balance de conservación de sitios ($\sum \theta_i$).

$$\theta^* + \theta_S + \theta_{SH} + \theta_H + \theta_R + \theta_{RS} = 1$$

Al ajustar el balance de los sitios y reemplazarlos en las ecuaciones presentadas anteriormente, las velocidades de reacción para HID y HDS son expresadas como:

$$r_{HID} = k_{HID} \frac{(K_R P_R) (K_{H_2S} P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2}}{\left[1 + (K_R P_R) + (K_{RS} P_{RS}) + \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right) + (K_{H_2S} P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} + (K_{H_2} P_{H_2}) (K_{H_2S} P_{H_2S})^{-1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} \right]^2}$$

$$r_{HDS} = k_{HDS} \frac{(K_{RS} P_{RS}) (K_{H_2S} P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2}}{\left[1 + (K_R P_R) + (K_{RS} P_{RS}) + \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right) + (K_{H_2S} P_{H_2S})^{1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} + (K_{H_2} P_{H_2}) (K_{H_2S} P_{H_2S})^{-1/2} \left(\frac{P_{H_2S}}{K_S P_{H_2}} \right)^{1/2} \right]^2}$$