

Simulación HDT. Ecuaciones Cinéticas para el sistema Pt-Mo. Basado en la teoría del Control a Distancia.

Luis Carlos Porras Monroy.

Tesis presentada como requisito para el título de
Ingeniero Químico

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga
2007

**Simulación HDT. Ecuaciones Cinéticas para el sistema Pt-Mo. Basado
en la teoría del Control a Distancia.**

Luis Carlos Porras Monroy.

Tesis presentada como requisito para el título de
Ingeniero Químico

Directores
Sonia A. Giraldo
Aristóbulo Centeno

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga
2007

Título: Simulación HDT. Ecuaciones Cinéticas para el sistema Pt-Mo. Basado en la teoría del Control a Distancia*.

Autor: Luis Carlos Porras Monroy**.

Palabras Claves: Hidrotratamiento, Control a distancia, Cinética, Simulación.

Resumen:

Este trabajo muestra un método determinista que se basa en la teoría del control a distancia, siendo un modelo comprensible aplicado a hidrodesulfurización (HDS) e hidrogenación (HID) sobre catalizadores sulfurosos. Realizando un avance en la simulación de la microcinética del sistema catalítico Pt-Mo, considerando la información disponible sobre HID y HDS promovida sobre el tipo de catalizadores MoS_2 . Este modelo es insertado en los balances de materia de un reactor continuamente agitado (CSTR) para simular el estado estacionario, así como las tendencias dinámicas de la hidrodesulfurización e hidrogenación de carga modelo representada por mezcla de tiofeno y ciclohexeno. Estas curvas de tendencia son cualitativamente comparadas con las observaciones experimentales. Los modelos basados en la teoría del control a distancia permiten predecir los comportamientos sinérgicos observados en los experimentos.

Es claro que la representación clásica de Langmuir-Hinshelwood es insuficiente para describir la cinética de hidrotratamiento. Un acercamiento moderno es necesario, debido a esto proponemos aquí una familia de nuevos modelos, que reflejan todos los aspectos de la teoría del control a distancia con especial énfasis en el proceso dinámico involucrado en esta teoría. Estos modelos combinan, en forma lógica, toda la información disponible por la teoría y los experimentos, de entre ellos el estudio de la estructura de la superficie catalítica, la posible estructura de los sitios activos, los probables mecanismos para HID y HDS, la migración del hidrogeno spillover desde el promotor a el aceptor y la creación de sitios activos por reacción con el H_{SO} .

*Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
Directora: Sonia A. Giraldo.

Title: Simulation HDT. Kinetics equations of system Pt-Mo. Based on the remote control theory*.

Author: Luis Carlos Porras Monroy**.

Keywords: Hydrotreating; Remote control; Kinetics; Simulation.

Abstract:

This work shows a deterministic method based on the remote control theory, was used a comprehensive kinetic model of hydrodesulphurization (HDS) and hydrogenation (HYD) on sulfide catalysts. It performs an advance in microkinetics of catalytic system Pt-Mo. By considering available information on the HYD and HDS catalysis over promoted MoS₂ type catalyst. They were inserted into a continuous stirred tank reactor (CSTR) model to simulate both the steady states and the dynamic trends of the hydrodesulphurization and hydrogenation of model feeds represented by a mixture of thiophene and unsaturated hydrocarbons. These trends are qualitatively compared with the experimental observations. The models based on the remote control are able to predict synergetic behaviors observed in experiments.

It becomes clear that the classical Langmuir-Hinshelwood representation is insufficient to describe the hydrotreating kinetics. A modern accurate modeling of hydrotreating reactions is therefore needed. We propose here a family of new models, which reflect all the aspects of the remote control theory with emphasis on the particular dynamic process involved in this theory. Our models combine, in a logical way, all the available information provided both by theory and by experiments, namely the structure of catalytic surface, the possible structure of active sites, the probable mechanism for HID and HDS, the hydrogen migration from donor to acceptor and creation of active sites by reaction of spillover hydrogen.

*Grade work.

** Physicochemical faculty. Chemical Engineering. Director: Sonia A. Giraldo.

Índice

1. Introducción	3
2. Marco Teórico	4
2.1. Bases Teóricas y Experimentales	5
3. Modelado del Mecanismo	8
3.1. Proceso Spillover	8
3.2. Génesis de los Sitios Activos	10
3.3. Mecanismo de las Principales Reacciones	13
3.4. Dinámica del Hidrógeno Spillover H_{so}	17
3.5. Ecuaciones Cinéticas Finales	18
4. Organización del Programa de simulación	21
4.1. Modelo del Reactor	21
4.2. Efecto de Sinergia	22
4.3. Programa de Simulación	23
4.4. Estimación de Parámetros	23
4.4.1. Parámetros cinéticos	23
4.4.2. Parámetros del Reactor y condiciones de operación	23
5. Simulación y Discusión	25
6. Conclusión	26

7. Notación	30
8. Bibliografía	32

Índice de figuras

1. Actividad Catalítica de Mezclas Mecánicas $MoS_2 + PtS/\gamma-Al_2O_3$	27
2. Intensidad de Sinergia de Mezclas Mecánicas $MoS_2 + PtS/\gamma-Al_2O_3$	28
3. Influencia del H_2S sobre las actividades HID y HDS de Mezclas Mecánicas $MoS_2 + PtS/\gamma-Al_2O_3$	29

Índice de tablas

1. Parámetros iguales para los modelos	24
2. Parámetros diferentes para los modelos	24
3. Condiciones de Operación	24
4. Modelos investigados en este trabajo	25

1. Introducción

En el pasado, el diseño de catalizadores fue basado en el conocimiento heurístico; recientemente, métodos deterministas han sido desarrollados. Los métodos heurísticos adquieren el conocimiento manejando de manera intuitiva la experimentación y los modelos cualitativos. De esta manera, este proceso iterativo puede ayudar a entender el sistema catalítico en general [1].

Catálisis determinista complementa el tradicional acercamiento, comprendiendo:

- Derivación y aplicación de relaciones cuantitativas, para la predicción de propiedades químicas y físico-químicas de los diversos materiales usados en catálisis, asociando estas con las interacciones entre las moléculas participes de las reacciones y la superficie catalítica.
- Modelado y descripción de la reacción catalítica, su cinética, el esquema de reacción, las constantes de las ecuaciones cinéticas involucradas, las energías de activación, las propiedades físicas y químicas del catalizador como base para desarrollo de catalizadores.
- Combinación de la cinética de la reacción catalítica con los fenómenos de transporte, así como de la hidrodinámica del reactor usado como base para la operación del catalizador final.

En un marco más grande, la aplicación de catálisis determinista, eventualmente incluye cálculos de dinámica molecular, los cuales están siendo usados para simular el comportamiento de moléculas sobre superficies catalíticas y, en particular, sobre sitios activos.

Los métodos deterministas plantean mecanismos de la reacción catalítica esto significa que están basados en un análisis de la microcinética. La derivación de la microcinética no está necesariamente basada en una detallada experimentación. De acuerdo a Dumesic et al. [2], en una situación ideal, la microcinética de una reacción catalítica estará completamente definida cuando se haya:

- Identificado sin ambigüedad todas las especies químicas presentes en la reacción catalítica.
- Observado y descrito los pasos elementales incluyendo la formación de productos intermedios y los enlaces químicos establecidos en cada paso.
- Medido las diferentes constantes para cada reacción elemental de manera independiente.

Desafortunadamente estas condiciones no han sido completadas totalmente, aunque para reacciones catalíticas sencillas si ha sido posible tener este conocimiento. El modelo cinético aplicado deberá ser consistente con el experimento, de manera que se pueda tener evidencia de los productos y los intermediarios superficiales que sugiere el mecanismo.

El análisis de la microcinética es ciertamente un interesante acercamiento, que contribuye a la identificación y selección de compuestos catalíticos en situaciones más complejas. Sin embargo, un problema que permanece y se debe resolver es la determinación experimental y/o estimación de los parámetros usados en las simulaciones de la microcinética, lo cual limita la amplia aplicabilidad del método. La estimación de parámetros vía *ab initio* o métodos semiempíricos han sido tomados con precaución puesto que se suponen superficies ideales.

Este trabajo muestra un método determinista que se basa en la teoría del control a distancia, siendo un modelo comprensible aplicado a hidrodesulfurización (HDS) e hidrogenación (HID) sobre catalizadores sulfurosos [3]. Realizando un avance en la simulación de la microcinética del sistema catalítico $Pt - Mo$, considerando la información disponible sobre HID y HDS promovida sobre el tipo de catalizadores MoS_2 . Este modelo es insertado en los balances de materia de un reactor continuamente agitado (CSTR) para simular el estado estacionario, así como las tendencias dinámicas de la hidrodesulfurización e hidrogenación de carga modelo representada por mezcla de tiofeno y ciclohexeno. Estas curvas de tendencia son cualitativamente comparadas con las observaciones experimentales [4]-[6]. Los modelos basados en la teoría del control a distancia permiten predecir los comportamientos sinérgicos observados en los experimentos.

2. Marco Teórico

Desde mucho tiempo atrás, se ha reconocido que existen al menos dos clases de sitios activos sobre los catalizadores utilizados para hidrotratamiento (HDT), para hidrogenación (HID) de moléculas insaturadas y la hidrodesulfurización (HDS) de compuestos que contienen azufre, respectivamente. Pero el hecho que los sitios HID y HDS se puedan convertir uno en el otro cuando las proporciones de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno cambian, no está universalmente aceptado. Esta conversión es explicada por la teoría del control a distancia, cual está recibiendo confirmaciones de diferentes experimentos. Se hace énfasis que, de acuerdo a esta teoría, los sitios activos en HDS y HID son creados por una clase de hidrógeno disociado, llamado hidrógeno “spillover”, H_{so} , fluyendo desde el promotor (donor, Pt) a la fase activa (acceptor, MoS_2). Esta especie spillover reacciona con la superficie de MoS_2 para crear sitios HID y HDS.

Es claro que la representación clásica de Langmuir-Hinshelwood es insuficiente para describir la cinética de hidrotratamiento. Por lo tanto un acercamiento moderno es necesario. Delmon y Li [3], propusieron una familia de nuevos modelos, reflejando todos los aspectos de la teoría del control a distancia con especial énfasis en el proceso dinámico involucrado en esta teoría. Este modelo combina, en una forma lógica, la información disponible provista por la teoría y los experimentos, a saber: la estructura de la superficie catalítica, la posible estructura de los sitios activos, los probables mecanismos para HID y HDS, la migración del H_{so} desde el donador (Pt) a el aceptor (MoS_2) y la creación de sitios activos sobre el MoS_2 por reacción del hidrógeno spillover ($H_{so,Mo}$).

2.1. Bases Teóricas y Experimentales

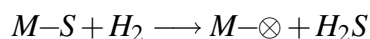
La microestructura exacta de la superficie catalítica a un nivel atómico/molecular aún no está completamente entendida. Una de las razones por las cuales esto no es posible aún, es por las dificultades de analizar el catalizador en condiciones reales de reacción: altas presiones y temperaturas, y la presencia de H_2 y H_2S . Incluso la caracterización del catalizador luego de haber sido sujeto a condiciones reales de reacción es muy difícil [7].

En contraste con esta limitación y que la literatura aún está debatiendo sobre la naturaleza de los sitios activos en catalizadores de MoS_2 para HDS y HID, se ha aceptado generalmente que los sitios de coordinación insaturados del Mo (CUS, coordinatively unsaturated metal sites) son esenciales para la actividad en las reacciones de HDS y HID. Hay cierto acuerdo en que los sitios con 3-CUS localizados en los bordes cristalográficos son los responsables de la HID. Esto es basado en el estudio experimental de Kasztelan et al. [8]. La suposición de los sitios con 3-CUS para HID está basada sobre consideraciones geométricas y estequiométricas. También se acepta que los sitios para HDS se encuentran situados en los bordes de las láminas del MoS_2 [8, 9]. La situación real, no obstante, es más complicada [10]. Es difícil definir la composición y coordinación de los sitios activos exactamente, puesto que existen muchas posibilidades para la estructura de los bordes de las láminas del MoS_2 . Tomando en cuenta resultados experimentales [8, 9, 10], la estructura de los sitios para HDS puede compararse con un alto número de coordinación insaturado para el HDS que para el HID. Esto puede ser relacionado al hecho que la actividad en HDS de los sitios con 4-CUS es mayor que los sitios con 2-CUS [8]. Nótese que bajo condiciones de alta presión de hidrógeno normalmente usadas en HDT, mas sitios reducidos con 4-CUS, lógicamente podrían existir, y constituirse en los precursores de sitios para HDS. Se usa la palabra *precursor* porque estos sitios fueron modificados luego para volverse activos; esto ocurriría como una consecuencia de la presencia de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno sobre la superficie bajo condiciones reales de reacción.

Una complicación adicional es la existencia de especies atómicas o protónicas de hidrógeno y grupos SH sobre la superficie activa. Estas especies superficiales podrían jugar un papel importante en las reacciones de HDT. La razón para considerar esta posibilidad es el intercambio de estas especies con la carga de las moléculas, esto ha sido observado [9, 11], reflejando uno de los aspectos de la complejidad y la naturaleza dinámica de las superficies catalíticas para HDS y HID. Esta complejidad sugiere que los sitios activos para HID y HDS no pueden ser entendidos correctamente desde un punto de vista clásico, donde la cantidad de sitios permanece constante cuando las condiciones de reacción cambian [9, 12, 13].

Una discusión de la estructura de las fases activas y la estructura a nivel atómico-molecular de los sitios activos en HID y HDS puede ayudar a entender por qué la estructura de los sitios activos puede cambiar en HDT. Esto resulta de la posibilidad del cambio en el número de coordinación de los átomos de molibdeno localizados sobre los bordes de las láminas del MoS_2 cuando las condiciones cambian. El MoS_2 tiene una estructura laminar, en el seno de esta estructura, cada átomo de Mo está rodeado por seis átomos de azufre en una coordinación prismático trigonal, y donde cada átomo de azufre está fuertemente rodeado por tres átomos de Mo [17]. Los átomos de azufre existentes en una estructura perfecta, son clasificados según sus estados de coordinación, y ellos son: terminales, $S(T)$, puente, $S(B)$, y de plano base, $S(S)$, los átomos de S están fuertemente rodeados por uno, dos y tres átomos de Mo , respectivamente.

La reactividad de estos átomos de S con el hidrógeno determina la posibilidad de reducir la superficie del MoS_2 , lo cual influencia la activación del catalizador. Esto ha sido comprensiblemente discutido por Yermakov et al. [18]. Ellos consideraron la extracción a través de la reacción, de diferentes tipos de átomos S con el hidrógeno como sigue:



Donde M representa un centro metálico, S el átomo de azufre, que puede ser terminal $S(T)$, puente, $S(B)$, o de plano base, $S(S)$ y \otimes una vacante formada sobre el sitio M por remoción de un átomo S . Las entalpías de reacción para las diferentes clases de átomos de S fueron calculadas como la diferencia entre las sumas de las entalpías de atomización de los productos y los reactivos. El resultado es el siguiente: $-25 \text{ kcal/mol} < \Delta H_{S(T)} < -5 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H_{S(B)} \approx 21,5 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta H_{S(S)} \approx 82,3 \text{ kcal/mol}$. Las entalpías de atomización fueron calculadas usando una aproximación semi-empírica (técnica IBM) [18, 24]. Estos resultados indican que bajo una atmósfera reducida, la remoción de átomos $S(T)$ conduce a la disminución de la energía total del sistema haciéndolo más estable, mientras que la extracción de los átomos $S(B)$ conduce a un incremento considerable y los átomos $S(S)$ a un incremento sustancial de la energía total.

Por lo tanto, es razonable asumir que los átomos $S(T)$ no permanecerán más tan pronto como las condiciones de trabajo empiecen a ser establecidas, quedando los sitios Mo en una configuración con 2-CUS. De hecho, el más alto nivel de reducción es con 2-CUS, puesto que es imposible remover los átomos vecinales $S(S)$ de los átomos de Mo bajo condiciones típicas de HDT. Para que exista actividad HID y HDS, es de esperarse que los sitios estén en un estado de mayor reducción [8, 10]. Sin embargo, los átomos $S(B)$ pueden ser removidos en HDT si la razón H_2/H_2S es suficiente para vencer su moderada energía de enlace. Esto es facilitado en gran medida por los H_{so} átomos/protones [17, 24], disponibles sobre la superficie catalítica y que exhiben muy alta reactividad [19]. Una mayor reducción de la estructura del MoS_2 conduce a la formación de varios tipos de sitios. La remoción de los átomos $S(B)$ puede formar vacantes de sitios desde 1-CUS a un máximo de 4-CUS. Para los sitios con 4-CUS, cada átomo de Mo es enlazado con sólo 2 átomos $S(S)$. La remoción de estos átomos $S(S)$ podría ser posible sólo en condiciones extremas (muy altas temperaturas) debido a su fuerte energía de enlace, y estas condiciones podrían destruir la estructura del MoS_2 . Se supondrá que la remoción de los átomos $S(B)$ facilita la formación de sitios con 3-CUS, responsables del HID [8, 10], siendo más difícil que la remoción de aquellos para formar sitios con 1 o 2-CUS. Por ende, este trabajo se centra en la formación de sitios con 3-CUS a partir de los con 2-CUS y su transformación en modelos cinéticos. Se conjetura que los sitios con 3-CUS son formados de los sitios con 2-CUS y este paso es importante en el modelo cinético. Conduciendo a considerar que los sitios con 2-CUS existirán inicialmente sobre la superficie activa. Sugiriendo que los átomos de azufre podrán ser removidos por hidrogenación de los enlaces $Mo-S$, formando sitios con 3-CUS a partir de los con 2-CUS.

Los sitios con 3-CUS también pueden ser modificados para formar sitios HDS [7, 20, 21]. Si aceptamos el hecho que la estructura y los sitios de coordinación pueden cambiar, entonces es fácil de entender el mecanismo por el cual los sitios activos se forman o cambian. Grupos $S-H$ mencionados por algunos autores [9, 20, 21, 22] pueden desarrollarse abriendo el puente $Mo-S-Mo$ con hidrógeno y, junto con los sitios con 3-CUS, formar sitios HDS. Una descripción alternativa se propone en acuerdo con el modelo basado en el control a distancia aquí desarrollado, el cual supone que el hidrógeno atómico, en forma de especies móviles $H_{so,Mo}$ sobre la superficie MoS_2 puede remover un número suficiente de átomos de azufre $S(B)$ y abrir un puente $Mo-S-Mo$ para crear grupos $S-H$, manteniendo así la superficie en un estado reducido requerido para la formación de sitios activos. La teoría propone de manera más precisa que el $H_{so,Mo}$ mantiene un balance adecuado entre sulfurización y reducción de la fase MoS_2 . Promotores del catalizador MoS_2 , como Co_9S_8 , Ni_xS_y y Pt_xS_y , incrementan el suministro de hidrógeno $H_{so,Mo}$ [17, 24], y el equilibrio será así desplazado en la dirección de más sitios reducidos (3-CUS y $-SH$ modificado) sobre la superficie. Esta descripción corresponde a la teoría del control a distancia [20]. Respecto a los sitios HDS, varias posibilidades existen, entre las cuales no es posible discriminar basados en los resultados actuales. Estas posibilidades son: (1) sitios más reducidos, con 4-CUS, (2) una clase de sitio compuesto constituido de dos sitios con 3-CUS, uno llevando un grupo SH y el otro llevando un protón, juntos formados por la acción del $H_{so,Mo}$ y (3) un solo sitio Mo con 3-CUS con grupos

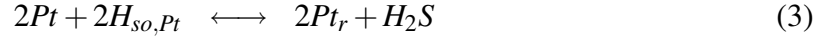
vecinales SH formados por adsorción disociativa del H_2S . Sin embargo, es de subrayar que no todas las posibilidades están descritas. El aspecto esencial de la presentación anterior es mostrar que la conversión es posible a través de la acción de las especies, como H_2S y $H_{so,Mo}$. La anterior discusión hace énfasis en el papel de las especies atómicas de hidrógeno, llamado “spillover” $H_{so,Mo}$ [20]. Esto no está en contradicción con la interpretación de Li et al. [17]. Estos autores sugieren que el incremento de la actividad de la HID y HDS por adición de un promotor en el catalizador del tipo MoS_2 es atribuida a mayor disociación de hidrógeno. Esto es en esencia similar a la hipótesis basada en el mecanismo del control a distancia. Pero la teoría del control a distancia es más precisa, pues esta supone que los átomos de hidrógeno disociados son formados sobre el promotor (Co_9S_8 , Ni_xS_y , Pt_xS_y) y migran desde este promotor a la fase activa, llamada MoS_2 , donde estos son consumidos. La consecuente descripción dinámica es que la difusión superficial del H_{so} controla el balance del suministro y consumo de hidrógeno entre el promotor y la fase activa de la HID y HDS.

No se debe olvidar que los experimentos muestran que el catalizador MoS_2 sin algún promotor tiene una actividad significativa para HDS y HID. Esto se explica por los defectos estructurales de las láminas del MoS_2 , debido al hecho que algunos sitios poseen normalmente 3 o 4-vacantes debido a que las láminas del MoS_2 son “ásperas” a escala atómica, especialmente en la intersección de los bordes con diferentes orientaciones. Estos sitios dependen de la estructura, y ellos son probablemente modificados por el H_2S como se consideró en los modelos cinéticos tratados aquí basados en un análisis cinético de las reacciones de HID y HDS [12, 13, 23].

3. Modelado del Mecanismo

3.1. Proceso Spillover

Los primeros pasos a tener en cuenta para realizar un modelo del mecanismo catalítico para HDS y HID, son: la producción del hidrógeno móvil sobre el promotor, la transferencia de este hidrógeno desde el promotor (donor) a la fase activa (aceptor) y la creación de sitios activos sobre la fase activa. La producción H_{so} sobre el promotor, Pt , se describe por las ecuaciones (1-3).



El símbolo Pt no implica un estado específico sulfurado o de coordinación, pero si representa los sitios para disociación del hidrógeno, mientras que Pt_r representa sitios desactivados. La ecuación (1) describe la disociación del hidrógeno molecular en especies atómicas adsorbidas, HPt , ec.(2) la formación de hidrógeno móvil sobre la superficie del Pt y ec.(3) la desactivación de los sitios activos por reducción del Pt . Las correspondientes ecuaciones de equilibrio se pueden escribir como:

$$K_1 = \frac{[HPt]^2}{[Pt]^2 P_{H_2}}$$

$$K_2 = \frac{[Pt][H_{so,Pt}]}{[HPt]}$$

$$K_3 = \frac{[Pt_r]^2 P_{H_2S}}{[Pt]^2 [H_{so,Pt}]^2}$$

Donde la concentración de la especie superficial, i , está representada por $[i][mol/(m^2 Pt)]$, la presión parcial (Pa) de los gases; H_2 y H_2S , por P_{H_2} y P_{H_2S} , respectivamente, y las constantes de equilibrio químico por K_i . La concentración relativa de sitios no-desactivados, $1 - \theta_r$:

$$1 - \theta_r \equiv \frac{1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}} + \sqrt{K_3 / P_{H_2S}} [H_{so,Pt}]} \quad (4)$$

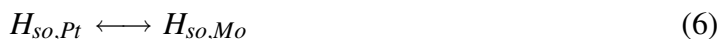
La fracción de sitios desactivados θ_r es tomada de su definición estándar:

$$\theta_r = \frac{[Pt_r]}{[Pt] + [HPt] + [Pt_r]}$$

Y de las ecuaciones de equilibrio K_1 y K_2 , la concentración de $H_{so,Pt}$ sobre el promotor se calcula con la ec.(5):

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

La migración del H_{so} , en principio es un paso controlante, esta se describe con la ec.(6):



Donde los símbolos $H_{so,Pt}$ y $H_{so,Mo}$ representan respectivamente, hidrógeno spillover sobre Pt y sobre MoS_2 y son usadas sólo cuando la distinción es necesaria. Es prácticamente imposible representar de manera precisa la velocidad de migración del H_{so} y, en particular el gradiente de concentraciones de H_{so} , entre el punto donde este es producido y el punto de contacto donador-aceptor. La misma dificultad existe para la difusión entre este punto de contacto y el punto donde se consume. Generalmente, es suficiente tomar en cuenta la velocidad de difusión entre el donador y el aceptor, la cual ocurre ya sea a través del contacto directo entre las fases, o a través de la superficie del soporte, de acuerdo a cuando el donador y el aceptor están puros o soportados. La correspondiente ecuación para el flujo de difusión del H_{so} ($mol/kg\ cat\ s$) en forma general, ya sea para catalizador soportado o no, se expresa mediante la ec. (7):

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

Donde los diferentes parámetros son definidos como:

S_g	Area específica del soporte o de la fase activa, $m^2/(kg\ cat)$
D_S	Coefficiente de difusión del hidrógeno spillover, m^2/s
S_{Pt}	Area específica del promotor Pt , $m^2/(mol\ Pt)$
ρ	Proporción de promotor, $\rho = Pt/(Pt + Mo)$ razón molar.
ρ_{cat}	Densidad del catalizador, kg/m^3
β	Carga metálica del catalizador, $mol(Pt + Mo)/kg\ cat$
L	Distancia característica de difusión, m .

3.2. Génesis de los Sitios Activos

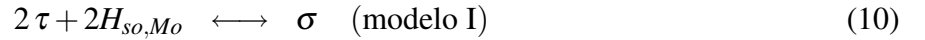
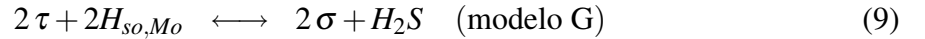
En el presente trabajo, los sitios con 3-CUS, corresponden a una estructura especial de los bordes de las láminas del MoS_2 y son sitios activos para HID, serán expresados por τ . Su formación a partir de los sitios inactivos (π , sitios con 2-CUS), son representados mediante la siguiente reacción química:



Correspondiéndole la ecuación de equilibrio:

$$K_8 = \frac{[\tau]^2 P_{H_2S}}{[\pi]^2 [H_{so,Mo}]^2}$$

De acuerdo a lo anterior, la formación de sitios para HDS, σ , son considerados aquí por tres posibilidades, descritos en tres modelos cinéticos diferentes: sitios con 4-CUS ec.(9), sitios-pareja ec.(10), y el grupo SH involucrado en los sitios con 3-CUS ec.(11):



Las correspondientes relaciones de equilibrio se expresan con las siguientes ecuaciones:

$$K_9 = \frac{[\sigma]^2 P_{H_2S}}{[\tau]^2 [H_{so,Mo}]^2}$$

$$K_{10} = \frac{[\sigma]}{[\tau]^2 [H_{so,Mo}]^2}$$

$$K_{11} = \frac{[\sigma]^2}{[\tau]^2 P_{H_2S}^2}$$

Aquí se refleja el hecho, aceptado generalmente, que los sitios para HID son con 3-CUS. Respecto a los sitios σ , no se intenta representar todas las posibles estructuras, sino algunas que tentativamente se proponen como probables.

Los mecanismos de HID y HDS sobre los sitios originales, que inicialmente existen sobre la fase MoS_2 , denominados τ^o para HID y σ^o para HDS, son considerados como los mismos creados por el hidrógeno spillover, nombrados τ para HID y σ para HDS. Lógicamente, una conversión entre sitios originales HID y HDS, que son estructuras defectuosas del MoS_2 con

bajo número de coordinación, debe asumirse. Por analogía entre estos sitios su desactivación obedece la siguiente reacción [12, 13]:



Con la ecuación de equilibrio:

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

Donde δ representa los sitios desactivados originales. Para tener un modelo auto-consistente, una relación adicional entre (σ^o) y (δ) es necesaria. Se supone una simple relación lineal:

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

Sin embargo, se subraya el hecho de no haber evidencia directa aún, para darle soporte a la conversión entre sitios originales activos.

La conversión entre sitios HID (τ) y los sitios inactivos (π) se define como:

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

Donde a_τ es el coeficiente de conversión entre sitios π y τ se deduce de la ec.(8) :

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

Las relaciones de interconversión entre sitios para HID (τ) y sitios HDS (σ) son obtenidas de las relaciones de equilibrio de las ecs.(9), (10), (11), correspondiendo a las tres posibilidades de estudio.

Para modelos G y J:

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

Donde los coeficientes de conversión entre τ y σ , a_σ , se definen mediante las ecs.(18) y (19), para los modelos G y J, respectivamente (Véase también ecs.(9) y (11)).

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

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

Para el modelo I:

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

Donde el correspondiente coeficiente de conversión a_{σ} se define por la (ec.(10)):

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

De igual manera, la conversión entre sitios originales, τ^o para HID y σ^o para HDS, 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 define por (ecs.(13) y (14)), para todos los modelos:

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

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 la presión parcial del sulfuro de hidrógeno y del hidrógeno (la concentración de hidrógeno spillover es función de la presión parcial del hidrógeno, ec.(5)) para los tres modelos considerados.

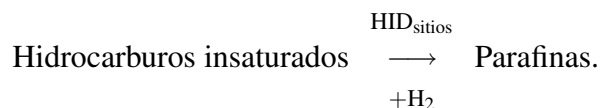
3.3. Mecanismo de las Principales Reacciones

Las reacciones simuladas deben reflejar las características reales de los procesos HID y HDS. Consideramos, de acuerdo con pruebas experimentales realizadas [4, 5, 6], una mezcla modelo compuesta por: tiofeno (T), solvente (S), hidrógeno (H_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), hidrocarburos insaturados (i.e ciclohexeno) (B) y parafinas (A).

Los esquemas de reacción para HDS del tiofeno [14]:



Y para el HID de hidrocarburos insaturados:



Los mecanismos para HID de hidrocarburos insaturados y HDS del tiofeno aún no se han entendido completamente. El mecanismo sugerido por Van Parijs y Froment [15, 16] involucra reacciones entre una molécula insaturada adsorbida sobre un sitio (τ/σ) y una molécula de H_2 adsorbida en otro sitio (τ/σ), reflejando el hecho de que la adsorción de hidrógeno ocupa más sitios activos. Es suficiente suponer un mecanismo simplificado. Esto da mayor generalidad al modelo [3]. Para evitar complejidades innecesarias al tomar un modelo muy preciso, se supondrá que los átomos de hidrógeno necesarios en las reacciones de HID y HDS no se encuentran ocupando sitios diferentes a aquellos ocupados por los hidrocarburos insaturados B o el tiofeno T , posiblemente estos hidrógenos se encuentren en las vecindades de los sitios activos. Esta suposición corresponde al hecho que los hidrógenos adsorbidos están presentes en grandes cantidades sobre la superficie, en un ambiente donde el hidrógeno molecular es dominante (especialmente a altas presiones) y son muy móviles. Los mecanismos para HDS del T y HID de hidrocarburos insaturados son resumidos como sigue:

Los primeros tres pasos ecs. (24-26), describen la reacción de HID sobre los sitios τ . El paso (24) representa la adsorción y disociación del hidrógeno molecular sobre los sitios τ (modificación de los sitios τ por el hidrógeno atómico), paso (25) representa la adsorción de hidrocarburos insaturados sobre los sitios modificados τ y la etapa controlante (26) representa la hidrogenación de los hidrocarburos insaturados adsorbidos en productos que son inmediatamente desorbidos de los sitios τ .



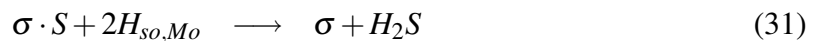
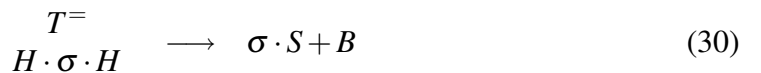
Sus respectivas relaciones de equilibrio y velocidad de reacción.

$$\begin{aligned} K_{24} &= [H \cdot \tau \cdot H] / [\tau] P_{H_2} & [H \cdot \tau \cdot H] &= K_{24} P_{H_2} [\tau] \\ K_{25} &= \left[\begin{matrix} B \\ H \cdot \tau \cdot H \end{matrix} \right] / [H \cdot \tau \cdot H] P_B & \left[\begin{matrix} B \\ H \cdot \tau \cdot H \end{matrix} \right] &= K_{24} K_{25} P_{H_2} P_B [\tau] \\ r_{26} &= k_{260} \left[\begin{matrix} B \\ H \cdot \tau \cdot H \end{matrix} \right] \end{aligned}$$

Los siguientes seis pasos (27-32) describen la HDS del T . Los sitios σ son modificados inicialmente por adsorción y disociación del hidrógeno molecular (27). Las moléculas de T son adsorbidas y parcialmente hidrogenadas¹ sobre los sitios σ modificados (28), los sitios σ con el T parcialmente hidrogenado adsorben disociativamente una molécula de hidrógeno (29).



Luego sigue el paso determinante (30), produciéndose moléculas de hidrocarburos insaturados y azufre ocupando los sitios σ . Finalmente, los átomos S sobre los sitios σ del paso (30) son hidrogenados en una etapa en equilibrio (32).



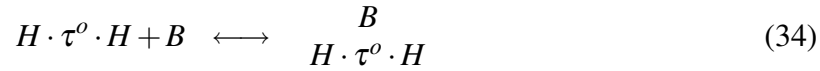
¹ $T^=$ representa las moléculas de T parcialmente hidrogenadas

Sus respectivas relaciones de equilibrio y velocidades de reacción son:

$$\begin{aligned}
 K_{27} &= [H \cdot \sigma \cdot H] / [\sigma] P_{H_2} & [H \cdot \sigma \cdot H] &= K_{27} P_{H_2} [\sigma] \\
 K_{28} &= [\sigma \cdot T^=] / [H \cdot \sigma \cdot H] P_T & [\sigma \cdot T^=] &= K_{27} K_{28} P_{H_2} P_T [\sigma] \\
 K_{29} &= \left[\begin{array}{c} T^= \\ H \cdot \sigma \cdot H \end{array} \right] / [\sigma \cdot T^=] P_{H_2} & \left[\begin{array}{c} T^= \\ H \cdot \sigma \cdot H \end{array} \right] &= K_{27} K_{28} K_{29} P_{H_2}^2 P_T [\sigma] \\
 r_{30} &= k_{300} \left[\begin{array}{c} T^= \\ H \cdot \sigma \cdot H \end{array} \right] & r_c &\ll r_{30} \\
 r_c &= k_c [\sigma \cdot S] [H_{so,Mo}]^2 \\
 K_{32} &= [\sigma] P_{H_2S} / [\sigma \cdot S] P_{H_2} & [\sigma \cdot S] &= P_{H_2S} (K_{32} P_{H_2})^{-1} [\sigma]
 \end{aligned}$$

Los mecanismos para los sitios originales (τ^o y σ^o) se suponen que son los mismos que aquellos creados por el hidrógeno spillover (τ y σ), y son simplemente repetidos en los pasos (33-40).

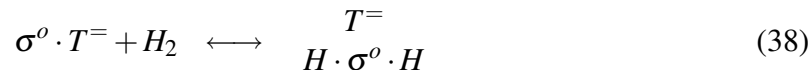
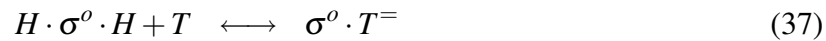
Mecanismo para HID sobre los sitios originales:

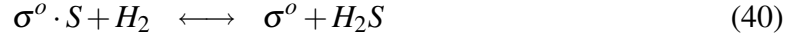
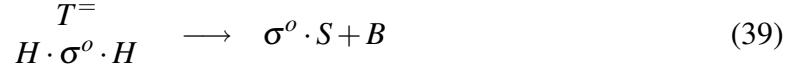


y sus respectivas relaciones de equilibrio y velocidad de reacción son:

$$\begin{aligned}
 K_{24} &= [H \cdot \tau^o \cdot H] / [\tau^o] P_{H_2} & [H \cdot \tau^o \cdot H] &= K_{24} P_{H_2} [\tau^o] \\
 K_{25} &= \left[\begin{array}{c} B \\ H \cdot \tau^o \cdot H \end{array} \right] / [H \cdot \tau^o \cdot H] P_B & \left[\begin{array}{c} B \\ H \cdot \tau^o \cdot H \end{array} \right] &= K_{24} K_{25} P_{H_2} P_B [\tau^o] \\
 r_{35} &= k_{260} \left[\begin{array}{c} B \\ H \cdot \tau^o \cdot H \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

Mecanismo HDS sobre los sitios originales:





Sus respectivas relaciones de equilibrio y velocidad de reacción son:

$$\begin{aligned} K_{27} &= [H \cdot \sigma^o \cdot H] / [\sigma^o] P_{H_2} & [H \cdot \sigma^o \cdot H] &= K_{27} P_{H_2} [\sigma^o] \\ K_{28} &= [\sigma^o \cdot T^-] / [H \cdot \sigma^o \cdot H] P_T & [\sigma^o \cdot T^-] &= K_{27} K_{28} P_{H_2} P_T [\sigma^o] \\ K_{29} &= \left[\frac{T^-}{H \cdot \sigma^o \cdot H} \right] / [\sigma^o \cdot T^-] P_{H_2} & \left[\frac{T^-}{H \cdot \sigma^o \cdot H} \right] &= K_{27} K_{28} K_{29} P_{H_2}^2 P_T [\sigma^o] \\ r_{39} &= k_{300} \left[\frac{T^-}{H \cdot \sigma^o \cdot H} \right] \\ K_{32} &= [\sigma^o] P_{H_2S} / [\sigma^o \cdot S] P_{H_2} & [\sigma^o \cdot S] &= P_{H_2S} (K_{32} P_{H_2})^{-1} [\sigma^o] \end{aligned}$$

En adición, se resalta que el paso para describir el consumo de hidrógeno spillover sobre el MoS_2 se consideró en el paso (31, pag. 15), y representa la reacción entre dos especies móviles H_{so} con un átomo S adsorbido sobre un sitio σ , que vienen del paso (30). Para todos estos pasos, las expresiones matemáticas correspondientes (ecuaciones de equilibrio y velocidades de reacción), también fueron escritas.

3.4. Dinámica del Hidrógeno Spillover H_{so} .

El consumo sobre el aceptor de ($H_{so,Mo}$) tiene en cuenta el hecho de que el hidrógeno spillover pueda reaccionar con el azufre (paso (31)) consumiéndose sobre los sitios para HDS. La velocidad de reacción para este paso (31) se escribe mediante la ec.(41):

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

r_c tiene unidades de $mol/(s \cdot m^2 Mo)$. La acumulación total de H_{so} sobre el aceptor se obtiene substrayendo la velocidad de consumo ec.(41) del flujo de difusión en ec.(7, pag. 10):

$$r_{H_{so}} = r_7 - \beta(1 - \rho) S_{Mo} r_c \quad (42)$$

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

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

3.5. Ecuaciones Cinéticas Finales

Combinando el mecanismo spillover, y el control a distancia, desarrollados en las secciones 3.1 y 3.2 junto con las principales reacciones en sección 3.3, entonces, la conservación de sitios metálicos para 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, digamos HID, HDS y sitios vacíos, $[Mo]_t$ y $[Mo]_t^o$ representan las concentraciones totales de los sitios metálicos, de aquellos que son activados por el hidrógeno spillover y aquellos activados originalmente por la estructura defectuosa de las capas del MoS_2 . La concentración total de las especies relacionadas τ , se obtiene por la suma de concentraciones disponibles de sitios τ y especies adsorbidas sobre los sitios τ :

$$\sum[*\tau] = [\tau] + [H \cdot \tau \cdot H] + \left[\begin{array}{c} B \\ H \cdot \tau \cdot H \end{array} \right] \quad (46)$$

Sustituyendo las relaciones de equilibrio de las ecs.(24-26) en ec.(46) y tomando en cuenta las relaciones de conversión ecs.(15 y 16) resulta:

$$\sum[*\tau] = a_\tau(1 + K_{24}P_{H_2} + K_{24}K_{25}P_{H_2}P_B)[\pi] \quad (47)$$

De igual manera, la concentración total de sitios σ se obtiene sumando las concentraciones disponibles de sitios σ y las de las especies adsorbidas sobre estos sitios:

$$\sum[*\sigma] = [\sigma] + [H \cdot \sigma \cdot H] + [\sigma \cdot T^=] + \left[\begin{array}{c} T^= \\ H \cdot \sigma \cdot H \end{array} \right] + [\sigma \cdot S] \quad (48)$$

Reemplazando las ecs.(27-32) y las relaciones de conversión ecs.(17) y (20) en la ecuación (48), entonces la suma para los modelos G y J se puede describir mediante la ec.(49):

$$\sum[*\sigma] = a_\tau a_\sigma [1 + K_{27}P_{H_2} + K_{27}K_{28}P_T P_{H_2} + K_{27}K_{28}K_{29}P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2}S(K_{32}P_{H_2})^{-1}][\pi] \quad (49)$$

Para el modelo I se tiene ec.(50):

$$\sum[*\sigma] = 2a_\tau^2 a_\sigma [1 + K_{27}P_{H_2} + K_{27}K_{28}P_T P_{H_2} + K_{27}K_{28}K_{29}P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2}S(K_{32}P_{H_2})^{-1}] [\pi]^2 \quad (50)$$

En ec.(50), el hecho que dos sitios metálicos estén involucrados en cada sitio para HDS se refleja por el factor de 2 y el término $[\pi]^2$.

Por sustitución de las ecs.(47) y (49) en la ec.(44) y ordenando el resultado, se obtiene la concentración superficial de sitios π , para los modelos G y J:

$$[\pi] = [Mo]_t \{ 1 + a_\tau (1 + K_{24}P_{H_2} + K_{24}K_{25}P_{H_2}P_B) + a_\tau a_\sigma [1 + K_{27}P_{H_2} + K_{27}K_{28}P_T P_{H_2} + K_{27}K_{28}K_{29}P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2}S(K_{32}P_{H_2})^{-1}] \}^{-1} \quad (51)$$

Para el modelo I, se obtiene:

$$[\pi] = \frac{2[Mo]_t}{A_2 + \sqrt{A_2^2 + 4A_1[Mo]_t}} \quad (52)$$

Donde

$$\begin{aligned} A_1 &= 2a_\tau^2 a_\sigma [1 + K_{27}P_{H_2} + K_{27}K_{28}P_T P_{H_2} + K_{27}K_{28}K_{29}P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2}S(K_{32}P_{H_2})^{-1}] \\ A_2 &= [1 + a_\tau (1 + K_{24}P_{H_2} + K_{24}K_{25}P_{H_2}P_B)] \end{aligned}$$

Una ecuación general (53) para todos los modelos se obtiene con un tratamiento similar para la conservación de sitios metálicos originales expresados por la ec.(45):

$$[\tau^o] = [Mo]_t^o \{ 1 + K_{24}P_{H_2} + K_{24}K_{25}P_{H_2}P_B + a_\sigma^o [1 + k_\sigma^{-1} + K_{27}P_{H_2} + K_{27}K_{28}P_T P_{H_2} + K_{27}K_{28}K_{29}P_T P_{H_2}^2 + P_{H_2}S(K_{32}P_{H_2})^{-1}] \}^{-1} \quad (53)$$

Reescribiendo las velocidades de reacción mostradas en la sección 3.3, y sustituyendo en estas ecuaciones los términos relacionados a las concentraciones superficiales de varias especies, se obtienen las velocidades de reacción ($mol/s \cdot m^2 Mo$) sobre los sitios para HID y HDS así:

Para HID sobre sitios τ (paso (26), pag. 15)

$$r_{26} = k_{260}K_{24}K_{25}P_{H_2}P_B a_{\tau}[\pi] \quad (\text{todos los modelos}) \quad (54)$$

y sobre sitios τ^o (paso (35), pag. 16)

$$r_{35} = k_{260}K_{24}K_{25}P_{H_2}P_B[\tau^o] \quad (55)$$

Para HDS sobre sitios σ (paso (30))

$$r_{30} = k_{300}K_{27}K_{28}K_{29}P_{H_2}^2 P_T a_{\tau} a_{\sigma}[\pi] \quad (\text{modelos G y J}) \quad (56)$$

$$r_{30} = k_{300}K_{27}K_{28}K_{29}P_{H_2}^2 P_T a_{\tau}^2 a_{\sigma}[\pi]^2 \quad (\text{modelo I}) \quad (57)$$

y sobre sitios σ^o (paso (39))

$$r_{39} = k_{300}K_{27}K_{28}K_{29}P_{H_2}^2 P_T a_{\sigma}^o[\tau^o] \quad (58)$$

La velocidad total de reacción HID es la suma de las velocidades de reacción de los pasos (26 y 35):

$$r_{HYD} = (r_{26}\rho + r_{35})\beta(1 - \rho)S_{Mo} \quad (59)$$

y la velocidad total de reacción HDS:

$$r_{HDS} = (r_{30}\rho + r_{39})\beta(1 - \rho)S_{Mo} \quad (60)$$

Las unidades de estas velocidades de reacción ecs.(59) y (60) son ($mol/s \cdot kg Mo$). Estas ecuaciones cinéticas son combinadas en un modelo de reactor, para simular varios casos experimentales de hidrotatamiento. Esto será expuesto en la sección 4.

4. Organización del Programa de simulación

4.1. Modelo del Reactor

El reactor CSTR se seleccionó para investigar el modelo cinético expuesto, porque permite simular de manera sencilla las tendencias dinámicas así como el estado estacionario del hidrotreamiento catalítico. Algún otro tipo de reactor introduce una mayor complejidad, especialmente en el tratamiento numérico, lo cual es innecesario en este trabajo. Los balances de masa de cada uno de los compuestos involucrados en el proceso a través del reactor, corresponden a las siguientes ecuaciones diferenciales (ecs.(61)-(65)). Estas ecuaciones describen los balances de material para el tiofeno (T), hidrocarburos insaturados (B), parafinas (A), sulfuro de hidrógeno e hidrógeno:

$$\frac{d}{dt}x_T = \frac{1}{\varepsilon_B V_R} (F^o x_T^o - F x_T) + \frac{R_g T}{P} \cdot \frac{\rho_{cat} (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} (-r_{HDS}) \quad (61)$$

$$\frac{d}{dt}x_B = \frac{1}{\varepsilon_B V_R} (F^o x_B^o - F x_B) + \frac{R_g T}{P} \cdot \frac{\rho_{cat} (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} (r_{HDS} - r_{HYD}) \quad (62)$$

$$\frac{d}{dt}x_A = \frac{1}{\varepsilon_B V_R} (F^o x_A^o - F x_A) + \frac{R_g T}{P} \cdot \frac{\rho_{cat} (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} (r_{HYD}) \quad (63)$$

$$\frac{d}{dt}x_{H_2S} = \frac{1}{\varepsilon_B V_R} (F^o x_{H_2S}^o - F x_{H_2S}) + \frac{R_g T}{P} \cdot \frac{\rho_{cat} (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} (r_{HDS}) \quad (64)$$

$$\frac{d}{dt}x_{H_2} = \frac{1}{\varepsilon_B V_R} (F^o x_{H_2}^o - F x_{H_2}) + \frac{R_g T}{P} \cdot \frac{\rho_{cat} (1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} (-3r_{HDS} - r_{HYD}) \quad (65)$$

Donde el volumen del lecho catalítico es V_R (m^3), ε_B la fracción de vacíos, T es la temperatura en K , P es la presión total en Pa , R_g es la constante de los gases ($8,314J/mol K$), ρ_{cat} es la densidad aparente de las partículas del catalizador en kg/m^3 , x_i^o y x_i representan las fracciones molares del componente i en el alimento y en el reactor, respectivamente. En las ecs.(61)-(65), el cambio de las fracciones molares (lado izquierdo de las ecuaciones) consiste de la reposición hidrodinámica representada por el primer término de la derecha y el efecto de la reacción química (cinética) representada por el segundo término.

Debe tomarse con cuidado la dinámica del H_{so} dada por la ec.(43, pag.17) ya que esta debe ser combinada en las ecuaciones dinámicas (ecs.(61)-(65)) definidas por los balances de materia del reactor CSTR. La ec.(43) facilita la información necesaria acerca de la dinámica de la concentración superficial de H_{so} , el cual ha de ser calculada para así determinar los coeficientes de la conversión entre sitios, a_τ , a_σ y a_σ^o en los modelos cinéticos.

De acuerdo con la mayoría de datos experimentales disponibles, las actividades usadas en este trabajo son definidas por la conversión, y son calculados como sigue:

$$\mathbf{X} = \begin{cases} X_{HDS} = \frac{F^o x_T^o - F x_T}{F^o x_T^o} \\ X_{HYD} = \frac{F^o x_B^o - F x_B}{F^o x_B^o + F^o x_T^o - F x_T} \end{cases} \quad (66)$$

Donde las fracciones molares del tiofeno, de los hidrocarburos insaturados (x_T y x_B) y las demas fracciones molares, son calculadas por integración de las ecs.(61)-(65) junto con ec.(43).

4.2. Efecto de Sinergia

La fase $PtS/\gamma-Al_2O_3$ se simuló como si obedeciera la “ley de sinergia nula”. Esto significa que todo el efecto sinérgico obedece a la hipótesis del control a distancia. Al realizar esta suposición se tuvo en cuenta diferentes resultados experimentales que confirman que la fase $PtS/\gamma-Al_2O_3$ realiza dos funciones, una de ellas es promover el suministro de H_{so} y la otra es como catalizador [4, 5, 6, 28, 29]. Entonces la actividad final del catalizador bifásico estará dada por la siguiente relación:

$$\mathbf{X}_\rho = \mathbf{X} + \rho \mathbf{X}_{\rho=1} \quad (67)$$

En la ecuación (67), \mathbf{X} está dada por la ec. (66) y es el resultado del mecanismo planteado antes, $\mathbf{X}_{\rho=1}$ es la actividad experimental para el catalizador monofásico $PtS/\gamma-Al_2O_3$ correspondiente a $\rho = 1$ (fase: promotor).

Luego el efecto de sinergia observado en los catalizadores bifásicos a una composición determinada ρ , se expresa por el porcentaje de intensidad de sinergia ($\%I_{Syn}$) calculado por la ecuación siguiente:

$$\%I_{Syn} = \frac{\mathbf{X}_\rho - \mathbf{X}_t}{\mathbf{X}_t} 100 \quad (68)$$

Donde, \mathbf{X}_ρ es la actividad del catalizador bifásico calculada en la ec. (67), \mathbf{X}_t es la “actividad teórica”.

La “actividad teórica” ec. (69) se calcula por la suma aritmética de las contribuciones de los catalizadores monofásicos en las mezclas mecánicas, y corresponde a la “ley de sinergia nula”, indica el valor teórico que se obtendría en ausencia de efectos sinérgicos siguiendo una cinética de orden cero en relación a los reactivos (tiofeno y ciclohexeno).

$$\mathbf{X}_t = (1 - \rho)\mathbf{X}_{\rho=0} + \rho\mathbf{X}_{\rho=1} \quad (69)$$

Donde $\mathbf{X}_{\rho=0}$ es la actividad experimental para el catalizador monofásico MoS_2 (fase: aceptor).

4.3. Programa de Simulación

Un programa para resolver estos modelos se codificó en el lenguaje de Matlab, las ecs. (43),(61-65) se integraron usando una rutina Runge-Kutta de cuarto orden. El criterio de convergencia de la integración al estado estacionario es tal que la desviación relativa de la conversión del tiofeno y los hidrocarburos insaturados entre dos puntos secuenciales en el tiempo es menor de 10^{-5} . El programa lee los datos de entrada de un archivo y luego procede a realizar la tarea de simulación. El archivo de entrada contiene todos los datos necesarios que definen las propiedades del catalizador y del reactor, para así realizar diferentes simulaciones.

4.4. Estimación de Parámetros

4.4.1. Parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos de los modelos anteriormente discutidos son principalmente determinados sobre la base de aquellos que reporta la literatura [12, 25, 26], y estos pertenecen al sistema catalítico $Co-Mo$. El sistema catalítico es menos sensible a las contantes dadas en la tabla. 1, estas contantes de equilibrio pueden variar algunos órdenes de magnitud. El valor del coeficiente de difusión del hidrógeno móvil (hidrógeno spillover) es tomado de los datos reportados sobre alúmina [27]. Las constates de velocidad de reacción de los pasos de no equilibrio (vea tabla. 2), para las cuales el sistema es más sensible, son numéricamente manipuladas para así correlacionar las tendencias sinérgicas observadas en los experimentos. Los parámetros que se supone son iguales para todos los modelos se muestran en la Tabla. 1. Los otros parámetros, que son diferentes para los tres modelos cinéticos, se presentan en la Tabla. 2.

4.4.2. Parámetros del Reactor y condiciones de operación

La carga del reactor es de $5 * 10^{-4}$ kg, y la fracción de vacío del lecho catalítico es de $\epsilon_B = 0,4$, este valor normalmente se supone para lechos catalíticos fijos. El volumen del reactor se deduce de consideraciones geométricas:

$$V_R = Area * Altura$$

Tabla. 1: Parámetros iguales para los modelos

Parámetro	valor	Parámetro	valor
$K_1 (Pa^{-1})$	4.7E-6	$K_{29} (Pa^{-1})$	5E-6
$K_3 (Pa(mol/KgPt)^{-2})$	1.95E10	K_{32}	40.0
$D_{S,0} (m^2/s)$	1.8E-10	$k_c ((mol/m^2 Mo)^{-2}s^{-1})$	1E18
$E_S (J/mol)$	117152.0	$[Mo]_t^0/[Mo]_t$	0.1
$L (m)$	2E-9	$[Mo]_t (mol/m^2 Mo)$	1.73E-4
$K_{24}, K^0 (Pa^{-1})$	8.2E-8	$\beta (mol/Kg cat)$	1.9
$K_{25} (Pa^{-1})$	3.98E-5	$S_{Pt} (m^2/mol)$	3.5E4
$K_{27} (Pa^{-1})$	1.6E-6	$S_{Mo} (m^2/mol)$	5.8E3
$K_{28} (Pa^{-1})$	4.32E-5	$\rho_{cat} (Kg/m^3)$	1200

Tabla. 2: Parámetros diferentes para los modelos

Parámetro	Modelo G	Modelo I	Modelo J
$K_2 (mol/m^2 Pt)$	5.18E-8	5.18E-8	5.9E-8
$K_8 (Pa(mol/m^2 Pt)^{-2})$	1.5E17	1.5E24	6.5E16
$K_9 (Pa(mol/m^2 Pt)^{-2})$	5E12	-	-
$K_{10} ((mol/m^2 Pt)^{-3})$	-	7E11	-
$K_{11} (Pa^{-1})$	-	-	8E-11
$k_{260} (s^{-1})$	0.47	0.39	0.51
$k_{300} (s^{-1})$	0.17	0.05	5.2E-2
k_σ	0.5	4.5	5.0

Tabla. 3: Condiciones de Operación

Fraciones molares de entrada	Valor	Fraciones molares de entrada	Valor
Tiofeno (T)	1.35E-2	Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	1E-3
Solvente (S)	0.19	Condiciones de Operación	Valor
Hidrógeno (H_2)	0.725	Presión (P), Pa	3E6
Ciclohexeno (B)	8.24E-2	Temperatura (T), K	573
Hidrocarburos Saturados (A)	0.0	Volumen del reactor (V_R), m^3	2.8E-6

Tabla. 4: Modelos investigados en este trabajo

Modelo	Interconversión de sitios
A	$(m, n) = (4, 2)$
B	$(m, n) = (4, 4)$
C	$(m, n) = (2, 2)$
D	$(m, n) = (3, 2)$
E	$(m, n) = (3, 4)$
F	$(m, n) = (4, 2)$
G	Discutido en este trabajo
H	$(m, n) = (2, 2)$
I	Discutido en este trabajo
J	Discutido en este trabajo

Las composiciones de entrada son seleccionadas en el rango usual de los experimentos [4]-[6]. Todos los datos de operación del reactor se presentan en la Tabla. 3.

5. Simulación y Discusión

Los modelos investigados son resumidos en la tabla. 4, de entre ellos sólo los modelos G, I y J son discutidos en detalle. Modelos de la A a la F fueron desarrollados por combinación de la teoría del control a distancia junto con mecanismos de *HID* y *HDS* propuestos por Van Parijs y Froment [15, 16], usando las siguientes fórmulas para la interconversión de sitios:



Donde los parámetros m y n son listados en la tabla. 4. Los modelos de la A a la F reproducen correctamente las curvas de sinergia. Sin embargo, solo fueron tomados en este trabajo los modelos G, I y J porque ellos reflejan de manera precisa la estructura real de la superficie catalítica y los sitios activos, los demás modelos no corresponden a la estructura del catalizador MoS_2 [3]. La principal característica, de los modelos descritos, es dar una correcta descripción de los efectos sinérgicos observados en los experimentos [5]. Todos los modelos considerados en este trabajo simulan satisfactoriamente las curvas sinérgicas de mezclas mecánicas de *Pt-Mo*, a saber la variación de la actividad con la composición del

catalizador ρ_m (relación másica ec. (72)),

$$\rho_m = \frac{PtS/\gamma-Al_2O_3}{PtS/\gamma-Al_2O_3 + MoS_2} \quad (72)$$

bajo condiciones típicas de hidrotreamiento. Los resultados son condensados en la Fig. 1.

El máximo de los efectos de sinergia y sus posiciones son mejor observadas en la Fig. 2, es de recalcar que el tratamiento de datos a través de la ecuación (68) y no es más que una desviación relativa a un valor llamado “teórico” o de “sinergia nula”, por lo tanto Fig. 2, apunta en la búsqueda del máximo y no ha una correlación de mayor precisión de los datos experimentales, de esta vemos la tendencia esperada, una mayor intensidad de sinergia para el HID que el HDS y el máximo de HID adelantado siempre al de HDS, y este es uno de los fuertes de la teoría del control a distancia, diciendo que se requiere mayor H_{so} , para reducir más la estructura del MoS_2 y así obtener más sitios activos para HDS (los más reducidos). En general, es concluido que la hipótesis del control a distancia junto con la interconversión de sitios entre HID y HDS conducen a modelos que satisfactoriamente reflejan los comportamientos sinérgicos observados en los experimentos.

La influencia del H_2S sobre las actividades HID y HDS ha sido observada experimentalmente [6, 9, 13]. Los modelos cinéticos aquí desarrollados simulan el efecto sobre las actividades de HID y HDS . Los resultados simulados concernientes a la variación de las actividades de HID y HDS con la concentración de H_2S en el alimento del reactor se muestran en la Fig. 3 Los modelos predicen que el H_2S inhibe la actividad HID y HDS . Las curvas teóricas reflejan cualitativamente las observaciones experimentales, y discriminar entre estos modelos requiere más datos experimentales usando mediciones cinéticas especialmente diseñadas para este propósito.

6. Conclusión

Los resultados obtenidos muestran que los modelos basados en la teoría del control a distancia, presentados en este trabajo reproducen cualitativamente las tendencias observadas en los experimentos de las actividades de los catalizadores sulfurosos promovidos por el Pt en mezclas mecánicas usados en hidrotreamiento.

Conclusión

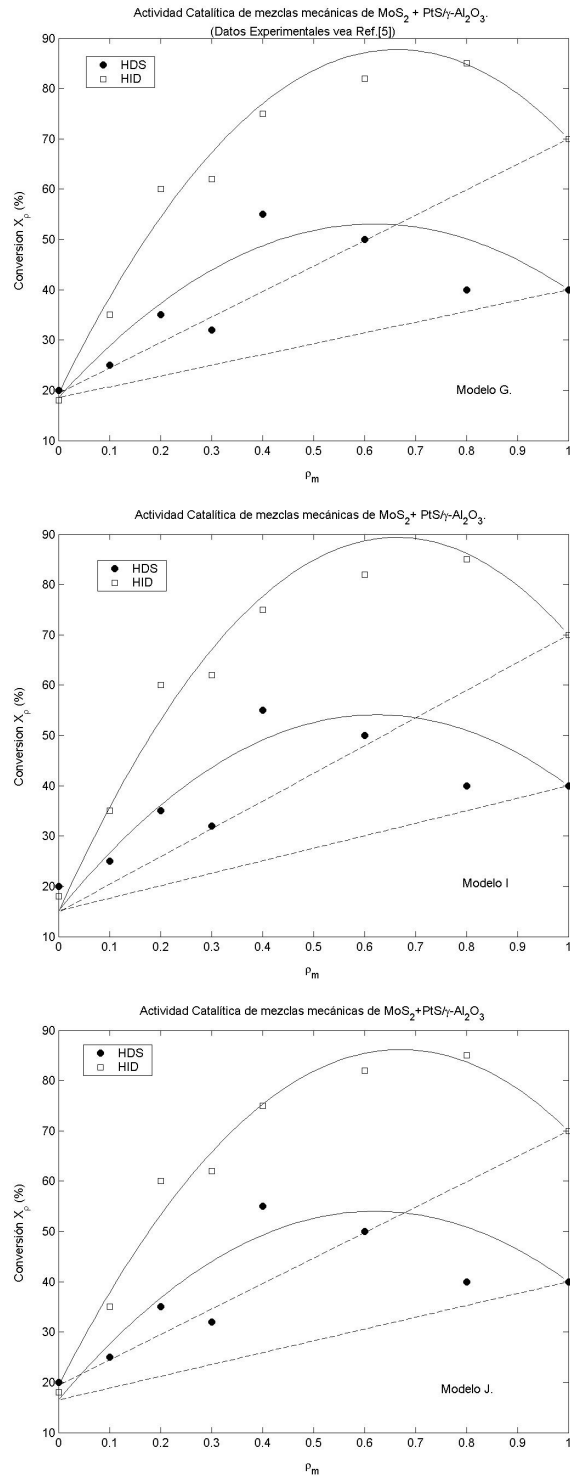


Figura 1: Actividad Catalítica de Mezclas Mecánicas $\text{MoS}_2 + \text{PtS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

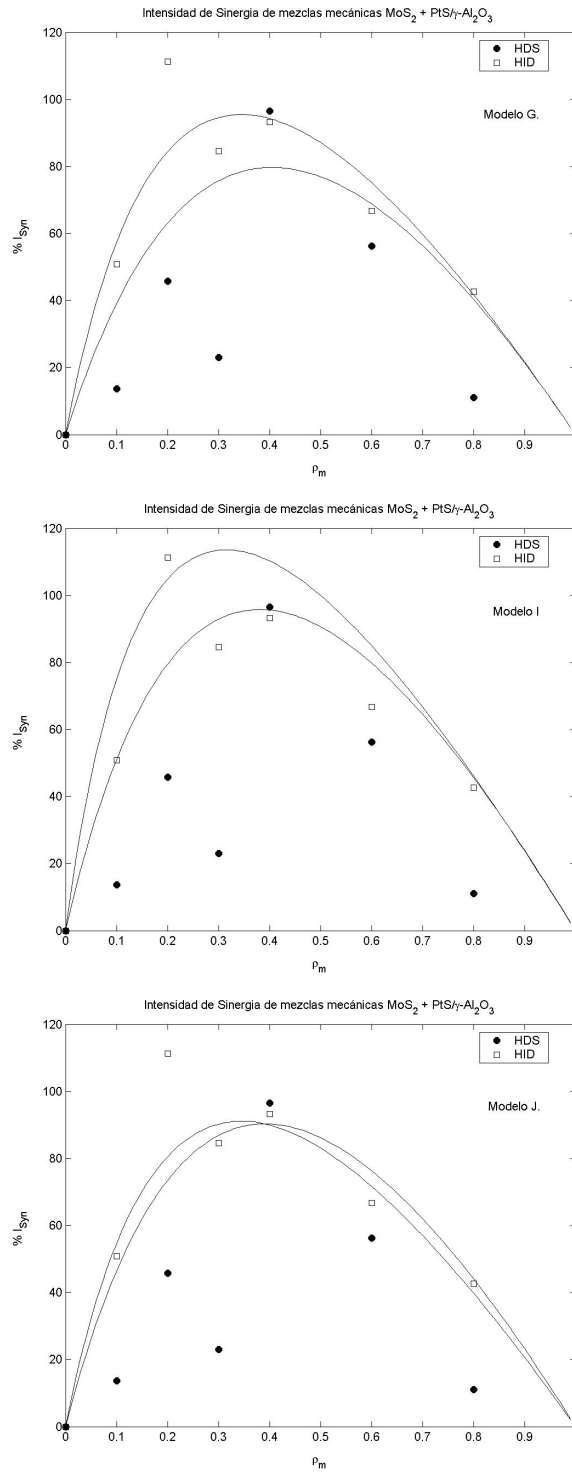


Figura 2: Intensidad de Sinergia de Mezclas Mecánicas $MoS_2 + PtS/\gamma-Al_2O_3$

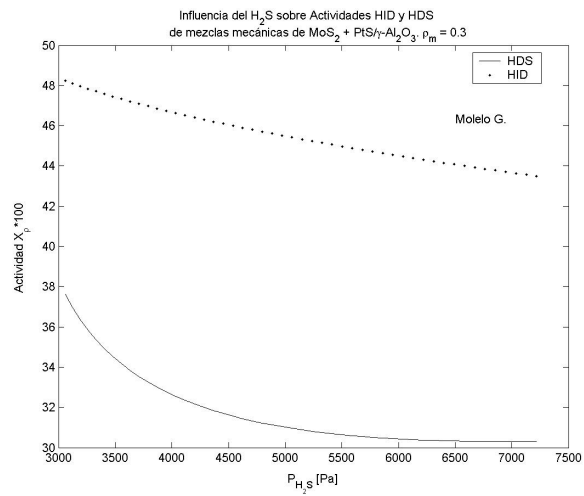


Figura 3: Influencia del H_2S sobre las actividades HID y HDS de Mezclas Mecánicas $MoS_2 + PtS/\gamma-Al_2O_3$

7. Notación

D_s	Coefficiente de difusión del hidrógeno spillover sobre el aceptor, $D_s = D_{s,0} \exp(-E_s/R_g T)$ (m^2/s).
$D_{s,0}$	Factor pre-exponencial de difusión superficial de H_{so} (m^2/s).
E_s	Energía de activación de la migración del H_{so} superficial (J/mol).
F^o	Flujo volumétrico de entrada al reactor (m^3/s).
F	Flujo volumétrico de salida del reactor (m^3/s).
I_{syn}	Porcentaje de intensidad de sinergia, definido en ec.(68).
K_i, K^o	Relaciones de equilibrio de adsorción o de reacciones químicas para el paso i , ver Tabla. 1,2 para unidades.
k_i	Constante de la velocidad de reacción para el paso i , ver Tabla. 1,2.
L	Distancia de difusión característica del H_{so} , (m).
$[Mo]_t$	Concentración total de sitios metálicos sobre los bordes del MoS_2 , cuales son activados por el H_{so} ($mol/m^2 Mo$).
$[Mo]_t^o$	Concentración total de sitios metálicos sobre los bordes del MoS_2 , cuales existen originalmente debidos a los defectos ($mol/m^2 Mo$).
P	Presión total (Pa).
P_i	Presión parcial del componente i , $i = T, S, H_2, H_2S, B, A$ (Pa).
R_g	Constante de los gases ($8,314 J/mol K$).
r_i	Velocidad de reacción ($mol/m^2 Mo s$).
r_c	Velocidad de consumo de H_{so} sobre el aceptor ($mol/m^2 Mo s$).
S_{Pt}	Area superficial específica del promotor Pt ($m^2/mol Pt$).
S_g	Area superficial específica de el soporte, ($m^2/kg cat$).
S_{Mo}	Area superficial específica de la fase MoS_2 ($m^2/kg Mo$).
T	Temperatura (K).
V_R	Volumen del reactor (m^3).
\mathbf{X}	Vector de actividades (X_{HDS}, X_{HYD}) calculado en ec.(66).
X_{HDS}	Actividad del tiofeno definida con la ec.(66).
X_{HYD}	Actividad de los hidrocarburos insaturados definida con la ec.(66).
\mathbf{X}_p	Actividad del catalizador bifásico calculada en la ec.(67).
$\mathbf{X}_{p=0}$	Actividad experimental del catalizador monofásico MoS_2 .
$\mathbf{X}_{p=1}$	Actividad experimental del catalizador monofásico $PtS/\gamma-Al_2O_3$.
\mathbf{X}_t	“Actividad teórica” definida en ec.(69).
x_i	Fracción molar del componente i en el reactor.
x_i^o	Fracción molar del componente i en el alimento.
$[*]$	Concentración superficial de especies intermedias o sitios ($mol/m^2 Mo s$).

Símbolos griegos.

Notación

β	Carga metálica del catalizador, $mol(Pt + Mo)/kg\ cat.$
δ	Sitios inactivos originales en la fase Mo (2-CUS).
ε_B	Fracción de espacios vacíos del lecho catalítico.
π	Sitios inactivos en la fase Mo (2-CUS).
ρ	Proporción de promotor, $\rho = Pt/(Pt + Mo)$ razón molar.
ρ_{cat}	Densidad aparente del catalizador usado en el reactor, kg/m^3 .
ρ_m	Proporción de promotor, $\rho_m = Pt/(Pt + Mo)$ razón másica.
σ	Sitios HDS creados durante la reacción.
σ^o	Sitios HDS formados originalmente durante la etapa de preparación.
τ	Sitios HYD creados durante la reacción.
τ^o	Sitios HYD formados originalmente durante la etapa de preparación.

	A	Parafinas.
	B	Hidrocarburos insaturados.
Subíndices.	R	Reactor.
	S	Solvente.
	T	Tiofeno.

8. Bibliografía

Referencias

- [1] M. Baerns, E. Körting, Section C 2 6 in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, 1997.
- [2] J. A. Dumesic, D. F. Rudd, L. M. Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Treviño, *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.
- [3] Y.W. Li, B. Delmon, *J. Mol. Catal.* 127(1997) 163-190
- [4] M.H. Pinzón, A. Centeno, S. A. Giraldo. *Appl. Catal.* 302 (2006) 118-126.
- [5] S. Giraldo de León, P. Grange and B. Delmon, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 77, 345, 1993 .
- [6] D. Pérez-Martinez, S. A. Giraldo, A. Centeno. *Appl. Catal.* 315 (2006) 35-43.
- [7] B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104(1995) 173.
- [8] S. Kasztelan, J. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot, J. P. Bonelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 1003.
- [9] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds), *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin, 1996.
- [10] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonelle, *Appl. Catal.* 13(1984) 127.
- [11] A. N. Starsev, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37(1995) 353.
- [12] R. C. Pille, C. Y. Yu, G. F. Froment, *J. Mol. Catal.* 94(1994) 369.
- [13] B. Delmon, G. F. Froment, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 69.
- [14] M. H. Pinzón, Ph D. Tesis, Universidad Industrial de Santander, 2006.
- [15] I. A. Van Parijs, G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.* 25(1986) 431.
- [16] I. A. Van Parijs, G. F. Froment, *Appl. Catal.* 21(1986) 273.
- [17] S. Y. Li, J. A. Rodriguez, J. Hrbek, H. H. Huang, G. Q. Xu, *Surf. Sci.* 366(1996) 29.
- [18] Y. I. Yermakov, A. N. Startsev, V. A. Burmistrov, O. N. Shumilo, N. N. Bulgakov, *Appl Catal.* 18(1985) 33.

- [19] B. Delmon, *Surf. Rev. Lett.* 2(1995) 25.
- [20] B. Delmon, in: D.L. Trimm, S. Akashan, M. Absi-Halabi, A. Bishara (Eds.), *Catalysts in Petroleum Refining 1989*, Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 1-40.
- [21] B. Delmon, J. L. Dallons, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 97(1988) 473.
- [22] F. E. Massoth, P. Zeuthen, *J. Catal.* 145(1990) 216.
- [23] G. C. Hadjiloizou, J. B. Butt, J. S. Dranoff, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31(1992) 2503.
- [24] Y.W. Li, X.Y Pang, B. Delmon, *J. Mol. Catal.* 169(2001) 259-268.
- [25] C. Y. Yu, G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.* 46(1991) 3177.
- [26] J. M. Asua, B. Delmon, *Appl. Catal.* 12(1984) 249.
- [27] R. Kramer, M. Andre, *J. Catal.* 58(1979) 287.
- [28] L. I. Meriño, A. Centeno, S. A. Giraldo, *Appl. Catal. A* 197(2000) 61-68.
- [29] A. Estupiñan, S. A. Giraldo, A. Centeno, XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Eds. Sociedad Venezolana de Catálisis, Venezuela, (2002), p. 1062-1067.