

A. AYERBE DE S.

P. ANDREU

N. BARROETA

Centro de Petróleo y Química

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas

Apartado 1827

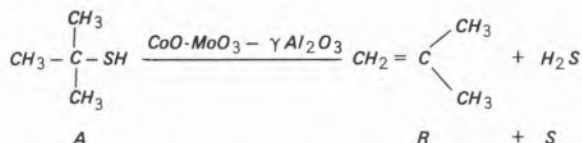
Caracas

VENEZUELA

ESTUDIO CINETICO DE LA DESULFURACION DEL ter-BUTIL MERCAPTANO SOBRE OXIDOS DE COBALTO Y MOLIBDENO SOPORTADOS SOBRE ALUMINA

KINETICS OF THE DESULFURIZATION OF ter-BUTYL MERCAPTANE ON ALUMINA SUPPORTED OXIDES OF COBALT AND MOLYBDENUM

El presente trabajo está dedicado al estudio cinético de la desulfuración del tert-butil mercaptano sobre un catalizador de óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre alúmina. A partir de los valores de las velocidades iniciales obtenidas a 205 °C y varias presiones parciales de reactivo, se analiza el mecanismo cinético utilizando los modelos de Langmuir-Hinshelwood, con ayuda de un programa de ajuste de rectas por el método de regresión lineal-no lineal.

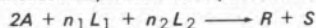


Las experiencias se llevaron a cabo en un sistema dinámico de flujo continuo, midiéndose los porcentajes de conversión a) en función del tiempo de contacto, b) en función de la temperatura, c) en función de la presión parcial de reactivo. Los tiempos de contacto se variaron entre 0,3 y 1,5 horas, las temperaturas entre 205 °C y 306 °C y las presiones parciales de reactivo entre 0,07 y 0,69 atmósferas.

Los resultados obtenidos indican que:

1) El paso lento determinante de la velocidad del proceso es la reacción superficial.

2) El mecanismo cinético más probable corresponde al modelo general:



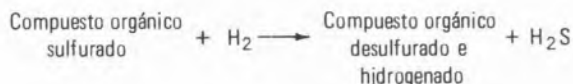
no pudiéndose discernir el número de centros activos que requiere el reactivo para adsorberse ni si estos son de igual o de diferente naturaleza.

3) La energía de activación aparente de la reacción es de 27 kcal/mol.

4) El estudio cinético se realizó fuera del rango de influencia de los fenómenos de difusión externa e interna.

1. INTRODUCCION

Existe una multitud de trabajos recientes dedicados al estudio de la desulfuración de destilados de petróleo, en virtud del incremento de las regulaciones de control ambiental. El método más utilizado, por ser el más efectivo, es el de HIDRODESULFURACION (HDS), según el cual:



Entre estos trabajos, caben ser destacados los de Griffith y colaboradores (1), así como los de Satterfield y Roberts (2) en los que se discuten los posibles modelos mecanísticos de la hidrodesulfuración de tiofeno, la cual se considera representativa de las reacciones que tienen lugar en la hidrodesulfuración comercial de destilados de petróleo.

En una serie de publicaciones, Amberg y colaboradores (3) estudian el curso de la reacción antes citada, a presión atmosférica, sobre catalizadores de cromia-alúmina y óxidos de cobalto y molibdeno soportados sobre alúmina, utilizando el método de pulso y el continuo. Sus resultados indican que los productos primarios de la reacción son butanos, butenos y butadieno, no observándose la formación de mercaptanos ni tiofano, y que el paso más lento determinante de la velocidad del proceso es la hidrogenación de las olefinas resultantes.

Frye y Mosby (4) estudian a su vez la cinética de la hidrodesulfuración de los compuestos sulfurados contenidos en un crudo de base aromática, es decir benzotiofeno y dibenzotiofeno, utilizando para ello un reactor de escurrimiento (trickle-bed) y un catalizador comercial de CoO-MoO₃-Al₂O₃. Los resultados obtenidos concuerdan con una cinética de orden uno tanto con respecto a los compuestos sulfurados como con respecto al hidrógeno.

Metcalfe (5) y Phillipson (6) ponen de manifiesto el efecto inhibitor del H₂S en la hidrodesulfuración de destilados de petróleo, factor este muy importante en la HDS comercial ya que al aumentar la concentración de H₂S en el medio de 2% a 5% la velocidad del proceso decae entre un 30% y un 50%.

Por su parte Kemball y colaboradores (7, 8) han estudiado la cinética y el mecanismo de las reacciones de desproporciónación, dehidrodesulfuración e hidrogenólisis de etil y metil mercaptanos, en presencia de hidrógeno, sobre disulfuros de tungsteno y molibdeno. Sus resultados permiten solamente concluir que estos catalizadores activan los enlaces S-H más rápidamente que los C-H.

De lo anterior se deduce que no existen estudios fundamentales que aclaren la cinética y el mecanismo de la desulfuración catalítica de compuestos sulfurados sobre catalizadores industriales. En consecuencia, hemos creído conveniente dedicar el presente trabajo a estudiar el modelo cinético que corresponde a la desulfuración de mercaptanos, compuestos estos que han sido encontrados en los destilados más volátiles del petróleo. Con este fin se ha escogido el ter-butil mercaptano como compuesto modelo, dada su gran reactividad y la simplicidad de sus productos de reacción y un catalizador industrial del tipo cobalto-molibdeno, soportado sobre alúmina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. TECNICA Y METODO

El estudio cinético se llevó a cabo en un microreactor de flujo, del tipo descrito en (9). El reactivo, terbutil mercaptano, diluido en un solvente adecuado, heptano en este caso, se inyecta continuamente al evaporador, mediante un perfusor, donde pasa a la fase gaseosa. Una vez establecida la presión parcial de reactivo deseada, ajustando convenientemente la concentración de reactivo en el solvente y diluyendo seguidamente la mezcla gaseosa en un gas inerte, esta se hace pasar sobre un catalizador a la velocidad de flujo deseada. La mezcla de reacción efluyente se inyecta periódicamente a un cromatógrafo de gases mediante una válvula de inyección calentable. La evaluación cuantitativa de los resultados se hace con ayuda de un integrador digital. Las medidas experimentales comprenden la determinación del porcentaje de conversión en base a la formación de uno de los productos:

- a) en función del tiempo de contacto sobre el catalizador,
- b) en función de la presión parcial de reactivo y
- c) en función de la temperatura.

2.2. EQUIPO DE TRABAJO

El sistema experimental utilizado, cuyo esquema se representa en la figura 1, consta de las siguientes partes:

- Un flujómetro diferencial.
- Un perfusor o bomba de inyección continua Sage, modelo 355.
- Un evaporador, termostatzado a la temperatura deseada por medio de un reóstato Variac.
- Un reactor, consistente de un tubo de vidrio Pyrex de 6 mm de diámetro externo y 30 cm de longitud, en cuyo interior se coloca el catalizador.

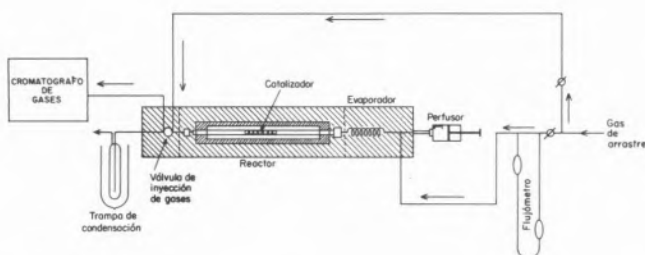


Fig. 1

Esquema del aparato utilizado

El volumen restante se rellena con cuarzo molido, a fin de asegurar un flujo uniforme. La temperatura del reactor se regula por medio de un control proporcional de temperatura Hewlett-Packard, modelo 220.

- Una válvula de inyección de gases calentable Valco, de doble lazo, de 300 μ l cada uno.
- Un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard, modelo 700, con

detector de conductividad térmica.

- Un integrador digital Hewlett-Packard, modelo 2373 B.

2.3. CATALIZADOR

Se utilizó un catalizador comercial de cobalto-molibdeno soportado sobre alúmina, cuya composición y características se indican en la tabla 1. Dicha caracterización ha sido realizada en nuestros laboratorios.

Tabla 1

Caracterización del catalizador Ketjen 124 — 1 1/2 E (HD)

Característica	Valor
Contenido MoO_3	12.30%* (12.83%)**
Contenido CoO	4.15%* (3.63%)**
Volumen de poros	0.59 cc/g
Area superficial	264 m^2/g
Densidad real	3.34 g/cc
Densidad aparente	1.12 g/cc
Densidad de lecho	0.78 kg/l
Resistencia mecánica	6.98 kg-f
Porosidad	0.66

* Valor indicado por el fabricante

** Valor promedio determinado por los siguientes métodos:

Fluorescencia de rayos X

Absorción atómica

Prompt-Gamma y

Activación neutrónica.

2.4. CONDICIONES DE TRABAJO

Inicialmente se preparó una mezcla de ter-butil mercaptano y heptano con un contenido del 7% en azufre elemental, con la cual se midió la estabilidad del catalizador. Para ello se hizo pasar sobre éste un flujo determinado de mezcla de reacción y se midió la magnitud de ésta a 205 °C, en función del tiempo, obteniéndose la curva de estabilidad representada en la figura 2.

Una vez estabilizado el catalizador, la temperatura de reacción se ajustó a fin de obtener un 8 ó 9% de conversión al máximo tiempo de contacto, con objeto de medir las velocidades iniciales de la reacción. Cuando el catalizador perdía actividad, se procedía a regenerarlo en corriente de aire durante unas 8 horas, a la temperatura de trabajo, estabilizándolo seguidamente con la carga hasta obtener de nuevo el nivel de actividad inicial.

2.5. EVALUACION DE RESULTADOS

2.5.1. CALCULO DE LA FRACCION MOLAR

La fracción molar de reactivo transformado se calcula por medio de

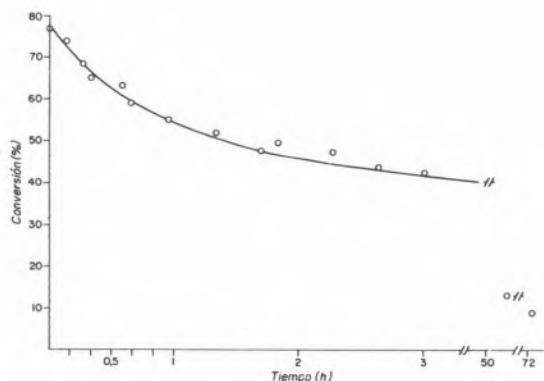


Fig. 2

Estabilidad del catalizador en función del tiempo. Temperatura: 205 °C; catalizador: 0.53 g; presión parcial de reactivo: 0.12 atm.; tiempo de contacto: 0.76 h

la siguiente expresión :

$$\text{fracción molar, \%} = \frac{A_p \times f_m(p)}{\sum A_i f_{mi}} \times 100$$

donde A_i representa el área del cromatograma correspondiente a los diferentes componentes de la mezcla de reacción y f_{mi} el factor de respuesta molar del detector para cada uno de ellos. En nuestro caso los factores molares usados fueron los siguientes :

f_m isobutileno : 0.82

f_m ter-butil mercaptano : 1.04.

2.5.2. CALCULO DEL TIEMPO DE CONTACTO

El tiempo de contacto viene dado por la relación W/F donde W es el peso del catalizador, expresado en gramos, y F el flujo de reactivo, expresado en gramos/hora.

2.5.3. CALCULO DE LA PRESION PARCIAL DE REACTIVO

La presión parcial del ter-butil mercaptano viene dada por la relación :

$$P_{p \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{S}} = X_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}} \cdot P_T$$

donde $X_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}}$ representa la fracción molar del ter-butil mercaptano y P_T la presión total del sistema.

Para una mezcla dada de ter-butil mercaptano y heptano, la fracción molar de reactivo vendrá expresada a su vez, por :

$$X_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}} = \frac{N_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}}}{N_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}} + N_{\text{C}_7\text{H}_{16}} + N_{\text{He}}}$$

donde N representa el número de moles de cada componente.

2.6. ANALISIS CINETICO

El análisis cinético se llevó a cabo utilizando los modelos de Langmüir-Hinshelwood (10) simplificados para las condiciones iniciales de reacción. Las velocidades iniciales de reacción, a diferentes presiones parciales de reactivo, se midieron calculando el gradiente de presión del isobutileno formado en función del tiempo de contacto, al inicio de la reacción. Este método, sin embargo, presenta el inconveniente de que no permite analizar la influencia de los productos de la reacción sobre la velocidad de esta.

3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1. EFECTOS DIFUSIONALES

Con el fin de asegurarnos que los fenómenos de transferencia de masa no influyen en las medidas cinéticas, se llevó a cabo un estudio previo de la posible influencia de la difusión externa e interna.

Si no hay difusión externa, al variar el flujo de reactivo y la masa de catalizador de tal modo que la relación W/F , o sea el tiempo de contacto, permanezca constante, el grado de conversión no debe ser afectado. En la figura 3 se representan los porcentajes de conversión

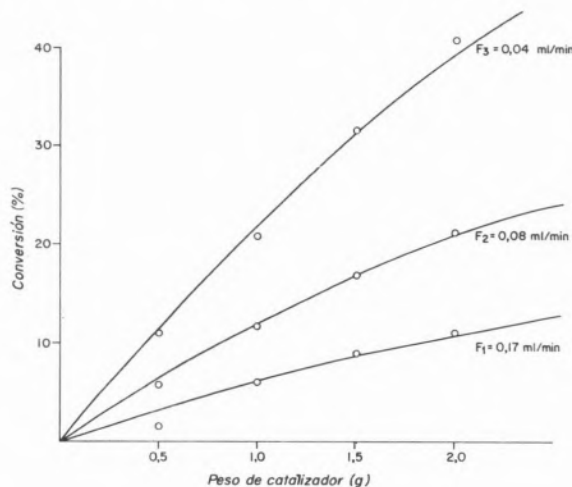


Fig. 3

Influencia de la difusión externa. Temperatura: 205 °C; presión parcial de reactivo: 0.55 atm

obtenidos a varias velocidades de flujo de reactivo y diferentes masas de catalizador. Como puede apreciarse, la difusión comienza a influir en la constante de velocidad a partir de 2.5 gramos de catalizador y 0.042 ml/min de flujo de reactivo.

Por otra parte, si no hay influencia de la difusión interna la conversión debe permanecer constante al variar el tamaño de partícula del catalizador. En la figura 4 se representa el grado de conversión obtenido a un tiempo de contacto dado, en función del tamaño de las partículas del catalizador. Como puede observarse, el porcentaje de conversión permanece constante en el rango de tamaño de partículas considerado.

Como quiera que las medidas cinéticas han sido realizadas en el

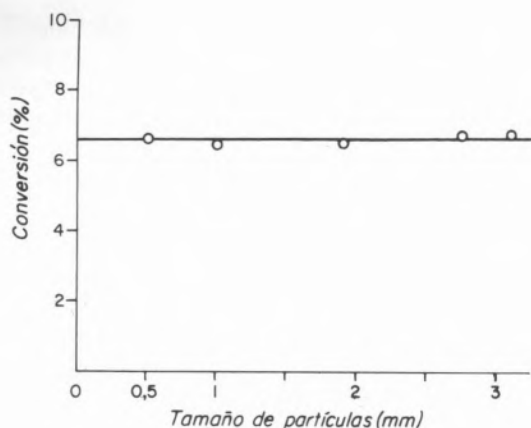


Fig. 4

Influencia de la difusión interna. Temperatura 205 °C; presión parcial de reactivo: 0.55 atm,

rango de 0.1 a 0.6 horas de tiempo de contacto y con partículas de 1.9 mm de diámetro, podemos concluir que las medidas cinéticas han sido realizadas fuera del rango de influencia de los fenómenos de difusión.

3.2. CINÉTICA Y MECANISMO

En la figura 5 se representan los porcentajes de conversión del

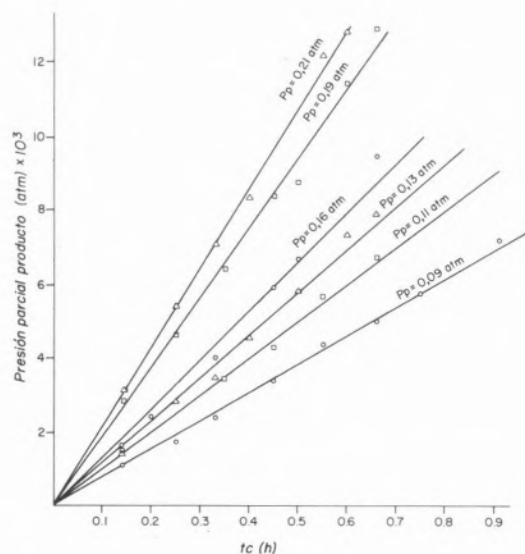


Fig. 5

Presión parcial de isobutileno en función del tiempo de contacto a diversas presiones parciales de reactivo

ter-butil mercaptano en función del tiempo de contacto a diferentes presiones parciales de reactivo. Como puede observarse, al inicio de la reacción la conversión es función lineal del tiempo de contacto, incrementándose, además, con la presión parcial de reactivo. Las

velocidades iniciales vienen dadas por las pendientes de dichas rectas, las cuales se calculan con ayuda de un programa de regresión lineal. En la figura 6 se representa el curso de la velocidad inicial de

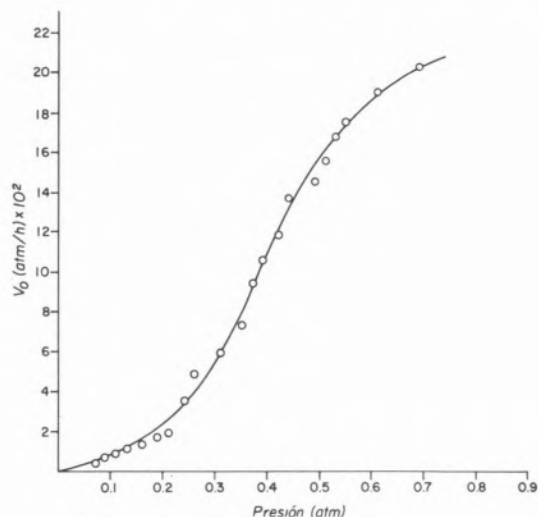


Fig. 6

Velocidades iniciales en función de las presiones parciales de reactivo

reacción en función de la presión parcial de reactivo.

Según la teoría de Langmuir-Hinshelwood, en el caso de reacciones unimoleculares, cuyo esquema general es :



se pueden postular 19 modelos mecanísticos posibles, los cuales se indican en la tabla 2, junto con las correspondientes expresiones cinéticas simplificadas para las condiciones iniciales de reacción. Como puede observarse, las expresiones de velocidad más simples corresponden al caso de que la velocidad del proceso sea controlada por la adsorción de reactivo o por la desorción de alguno de los productos. En el primer caso, la velocidad debe variar linealmente con la presión parcial de reactivo, es decir debe ser de orden uno (modelo n.º 18), mientras que en el segundo debe ser independiente de aquella, es decir, de orden cero (modelo N.º 19).

Una simple observación de la figura 6, en la que se representa el curso de la velocidad inicial de reacción en función de la presión parcial de reactivo, nos indica que la velocidad de la misma no está controlada por procesos de adsorción del reactivo y desorción de los productos, al menos en condiciones iniciales, estando en consecuencia la reacción regida por un proceso superficial.

Los diferentes valores de velocidades iniciales obtenidos experimentalmente, se compararon con los valores óptimos calculados con las ecuaciones cinéticas que se muestran en la tabla 2, aplicando el método de ajuste por regresión lineal y no lineal. Los mecanismos más probables corresponden a los modelos que presentan los valores mínimos de la sumatoria de las desviaciones cuadráticas, es decir :

$$Q(K,KA) = \sum [V_{ex}^0(K,Ka) - V_{cal}^0(K,Ka)]^2$$

donde V_{ex}^0 representa las velocidades iniciales experimentales y V_{cal}^0 las calculadas por el programa.

En la tabla 2 se dan los valores mínimos de la sumatoria de las desviaciones cuadráticas, obtenidos para cada modelo mecanístico. Como puede observarse, los valores mínimos obtenidos corresponden a los modelos mecanísticos N.ºs 14, 15 y 16, todos los cuales involucran dos moléculas de reactivo, diferenciándose en el número y naturaleza de los centros activos requeridos por la reacción. Ahora bien, considerando que los valores obtenidos para estos modelos no difieren sensiblemente, resulta difícil discernir sobre el número de sitios activos requeridos por la reacción, así como dilucidar si estos son de igual o de diferente naturaleza.

El orden de la reacción con respecto a la concentración se determinó con el mismo programa, en el cual se encuentra incluida la expresión respectiva como función potencia, correspondiendo al modelo N.º 17 de la tabla 2. El orden de reacción encontrado es 1.5. La constante

de velocidad aparente obtenida en este caso es $0.40 \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$. Comparando los valores de velocidades iniciales obtenidos por los mecanismos cinéticos más probables (tabla 2), es decir, los modelos 14, 15 y 16 y especialmente el del modelo 14 por ser el más simple, con los obtenidos para el modelo N.º 17, se observa que estos se diferencian muy poco a partir de una presión parcial de reactivo de 0.15 atm. Por otra parte, en el rango de presiones estudiadas, es decir de 0.07 a 0.69 atm., el término $\sqrt{K_A P_A}$ correspondiente al modelo mecanístico más probable, puede ser despreciado frente a la unidad, por lo que la reacción tiende a comportarse como de orden dos. La energía de activación de la reacción, se determinó entre 205 °C y 306 °C calculándose las constantes de velocidad con la expresión integral de orden dos, por las razones indicadas anteriormente. El valor encontrado para la energía de activación es de 27 kcal/mol.

Tabla 2
Modelos mecanísticos de Langmuir-Hinshelwood y parámetros característicos de la desulfuración de ter-butil mercaptano

Nº	Mecanismo	Ecuación cinética	Constante de velocidad (K)	Coefficiente de adsorción (K _A)	Sumatoria de desviaciones cuadráticas.
1	A+L — A.L ——— Productos	$V^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
2	A+L — A.L ——— ^{+L} Productos	$V^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)^2$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
3	A+L — A.L ——— ^{+2L} Productos	$V^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)^3$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
4	A+L — A.L ——— ^{+3L} Productos	$V^o = kK_A P_A^o / (1 + K_A P_A^o)^4$	2.42×10^6	1.13×10^{-7}	0.0103
5	A+2L — A ₁ .L+A ₂ .L ——— Productos	$V^o = kK_A P_A^o / (1 + 2 \sqrt{K_A P_A^o})^2$	1.26×10^4	2.20×10^{-5}	0.0104
6	A+2L — A ₁ .L+A ₂ .L ——— ^{+L} Productos	$V^o = kK_A P_A^o / (1 + 2 \sqrt{K_A P_A^o})^3$	4.39×10^4	5.61×10^{-6}	0.0104
7	A+2L — A ₁ .L+A ₂ .L ——— ^{+2L} Productos	$V^o = kK_A P_A^o / (1 + 2 \sqrt{K_A P_A^o})^4$	1.66×10^4	1.68×10^{-5}	0.0105
8	A+2L — A ₁ .L+(A ₂ .L) ——— Productos	$V^o = k \sqrt{K_A P_A^o} / (1 + \sqrt{K_A P_A^o})$	1.81×10^1	9.02×10^{-5}	0.0374
9	A+2L — A ₁ .L+(A ₂ .L) ——— ^{+L} Productos	$V^o = k \sqrt{K_A P_A^o} / (1 + \sqrt{K_A P_A^o})^2$	3.27×10^1	2.72×10^{-5}	0.0374
10	A+2L — A ₁ .L+(A ₂ .L) ——— ^{+2L} Productos	$V^o = k \sqrt{K_A P_A^o} / (1 + \sqrt{K_A P_A^o})^3$	3.85×10^1	1.98×10^{-5}	0.0374
11	A+2L — A.2L ——— Productos	$V^o = k (\sqrt{1+8K_A P_A^o} - 1)^2 / 16K_A P_A^o$	4.91×10^3	5.58×10^{-5}	0.0102
12	A+2L — A.2L ——— ^{+L} Productos	$V^o = k (\sqrt{1+8K_A P_A^o} - 1)^3 / 64K_A^2 P_A^o$	5.27×10^3	5.16×10^{-5}	0.0103
13	A+2L — A.2L ——— ^{+2L} Productos	$V^o = k (\sqrt{1+8K_A P_A^o} - 1)^4 / 256K_A^3 P_A^o$	5.71×10^2	4.81×10^{-4}	0.0103
14	2A+L ₁ +L ₂ — A.L ₁ +A.L ₂ ——— Productos	$V^o = kK_A P_A^o^2 / (1 + P_A^o \sqrt{K_A})^2$	1.74×10^0	0.64×10^0	0.0022
15	2A+L ₁ +L ₂ — A.L ₁ +A.L ₂ ——— ^{+L₁} productos	$V^o = kK_A P_A^o^2 / (1 + P_A^o \sqrt{K_A})^3$	4.73×10^0	0.23×10^0	0.0021
16	2A+L ₁ +L ₂ — A.L ₁ +A.L ₂ ——— ^{+2L₁} productos	$V^o = kK_A P_A^o^2 / (1 + P_A^o \sqrt{K_A})^4$	9.15×10^0	0.12×10^0	0.0021
17		$V^o = kP_A^n$	0.40×10^0	1.53×10^0	0.0031
18		$V^o = kP_A$	0.27×10^0	1.49×10^1	0.0102
19		$r^o = k$	0.84×10^{-1}	1.49×10^1	0.0934

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su gratitud al Fondo de Investigación Petrolera (FONINVES) por el financiamiento del presente trabajo; así como a las Sras. Julia de D'Hers y Ana de García por su colaboración en la preparación del manuscrito. Por último, desean expresar su agradecimiento al Dr. R. Galiasso por sus valiosas observaciones de carácter técnico.

BIBLIOGRAFIA

1. GRIFFITH, R. H., MARSH, J. D. F. y NEWLING, W. B. S., Proc. Roy. Soc. (London), A197, 194 (1949).
2. SATTERFIELD, C. N. y ROBERTS, G. W., Aiche J., 14, 159 (1968).
3. OWENS, P. J., y AMBERG, C. H., Adv. Chem. Ser., 33, 182 (1961); Can. J. Chem., 40, 941 (1962); 40, 947 (1962).

4. FRYE, C. G. y MOSBY, J. P., Chem. Eng. Progress, 63, 66 (1967).
5. METCALFE, T. B., Chim. Ind. Gen. Chim., 102, 1300 (1969).
6. PHILLIPSON, J. J., Am. Inst. Chem., Engrs. Meeting, Houston (1971).
7. WILSON, R. L. y KEMBALL, J. Catal., 3, 426 (1964).
8. KIERAN, P. y KEMBALL, C., J. Catal., 4, 380 (1965).
9. SCHWAB, G. M. y KNOZINGER, H., Z. Physik. Chem. N. F., 37, 230 (1963).
10. HOUGEN, D. A. and WATSON, K. M., «Chemical Process Principles», John Wiley and Sons, N. Y. (1974).

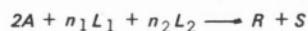
ABSTRACT

This paper deals with a kinetic study of the sulphur removal from tert-butyl mercaptane on a cobalt-molybdenum catalyst. A Langmüir-Hinshelwood treatment has been applied for the analysis of experimental data obtained at 205 °C using a non-linear regression programme.

The experiments have been carried out in a continuous flow system, and the conversion measured as a function of contact time, reactant partial pressure and temperature. Contact time was varied between 0.3-1.5 hours, reactant partial pressures between 0.07 and 0.69 atm., and the temperature range was 205° – 306 °C.

The experimental results suggest that :

- 1) *The rate determining step is the surface reaction.*
- 2) *The most likely mechanism may be of the general type :*



but a definitive statement cannot be made in relation to the number and nature of active sites.

- 3) *The apparent activation energy of the process is 27 kcal/mole.*
- 4) *Diffusion phenomena do not have any influence under the experimental conditions.*

DISCUSSION

M. BOUDART : In trying to decide between alternative Langmüir-Hinshelwood mechanisms on the basis of data fitting, it is important to inquire into the physical meaning of kinetic and equilibrium parameters. Have you done so by calculating not only activation energies but also pre-exponential factors, standard entropies of adsorption and enthalpies of adsorption ?

A. AYERBE DE S.: With regard to your question, we have indeed calculated the kinetic and equilibrium parameters: $\Delta E_{Ac} = 27 \pm \text{ kcal/mol}$. I hope you have recall that the equilibrium results was shown in slide of table 2. Due to the fact that there was a limited time I wasn't able to add the parameters you are asking for. For your information the pre-exponential factor is 10^9 .