

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA



**HIDROTRATAMIENTO ASISTIDO ELECTROQUÍMICAMENTE, VÍA PERMEACION
DE HIDRÓGENO, EMPLEANDO SUPERFICIES DE NEGRO DE PALADIO Y SUS
MODIFICACIONES: DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por el Técnico medio en Electricidad Alberth Josmar Berríos Araujo, para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, septiembre de 2011

AGRADECIMIENTOS

Principalmente agradezco a Las Tres Divinas Personas y todos los santos benditos de rodillas y con obras, que no hice por dar excesiva dedicación a mi carrera, a todos mis familiares en especial: a mis Padres (Pablo y Mari) y hermanos (Nata, Yeselberth, Yeiberth y Zatmari), a mis mejores profesores y miembros del jurado: Katya, Caetano, Hasegawa, Luis Gómez, Mariana, María de los Ángeles, Edgardo Leal, Gilberto Jorge, Susana Martínez, Paulino Betancourt, José Ledesma, Lewis Valero, Lola de Lima, Cabrera, Soraya, Goldín, Lupe, Rubén Machado, Landaeta, Holguín, Iván Scheurmann, Iván Escalona, Elis Cordero, Salvatore, Fuenmayor, Andrés Pérez, José Hernández, Kendy, Pedro Márquez, Rynaldo Santyago, Luis Amarista, Luis Basket, Fergusson, El Locutor de Radio, María y La Chaparrita, a mis Amigos: Carmen, Familia Aquino, Keymar, Quimberly, Neidy, Annelise, Carolina, Martha, Betzabet, Mario, Jorge, Angie, Sol, Dubrazka, Albani, Yurvi, María Eugenia, Benjamín, Génesis, Erika, Riderick, Alvaro, Daniel Manaure, Douglas, Jose, Alejandro, Rubén Bastidas, Yandri, Monstruo, Luis, La Estrellita, Maribel, Palmira, Alí, Ardío, Jacke y a mis preparadores: María, Daniel Arismendi, Marcos, Karina, Gissel, Yisel, Harold, Soat, Mariú, Alberto, y Keily, personal de La UCV y La OBE: Damarys Barrantes, Mariangela, Dionorys González, Camión Martínez y obreros y aquellas personas de PDVSA Intevep lo cuales aportaron su valiosa ayuda, especialmente al grupo de electroquímica aplicada conformado por: Iván Machín y Zogehil Puentes con los cuales conviví y compartí durante todo mi trabajo. Gracias a todos por regalarme, en algunas o en todas las etapas de mi vida: asistencia, descubrimientos, favores, atención, apoyo, comprensión, colaboración, dedicación, motivación, recomendaciones, consejos, libros, inspiración, alegrías, felicidad, amor, serenidad, tranquilidad, placer, paciencia, optimismo, perseverancia, fuerzas, energías, alimento, vestido, techo, viajes, fé, confianza, humildad, sencillez, astucia, rapidez, inteligencia, genialidades, destrezas, valentía, orgullo, ejemplos, enseñanzas y/o pedagogía. Nada es imposible solo creé en Dios.

Yo Profesor Edgardo Leal, Investigador de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela y Luis F. D'Elia Camacho, Investigador de PDVSA-Intevep.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“HIDROTRATAMIENTO ASISTIDO ELECTROQUIMICAMENTE, VIA PERMEACIÓN DE HIDROGENO, EMPLEANDO SUPERFICIES DE NEGRO DE PALADIO Y SUS MODIFICACIONES: DESARROLLO DEL MODELO CINETICO”.

Que presenta el Técnico medio en electricidad Alberth Josmar Berríos Araujo, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de PDVSA-Intevep, bajo nuestra dirección, durante los años 2010 y 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, ____ de septiembre de 2011.

(Prof. Edgardo Leal)

(Dr. Luis F. D'Elia Camacho)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "HIDROTRATAMIENTO ASISTIDO ELECTROQUÍMICAMENTE, VÍA PERMEACION DE HIDRÓGENO, EMPLEANDO SUPERFICIES DE NEGRO DE PALADIO Y SUS MODIFICACIONES: DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO". Presentado por el Técnico medio en electricidad Alberth Josmar Berríos Araujo, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Edgardo Leal (Fac. Ciencias UCV)

Dr. Luis F. D'Elia Camacho

Prof. Gilberto Jorge
(Jurado)

Prof. Paulino Betancourt
(Jurado)

RESUMEN

Las reacciones asistidas electroquímicamente ocurren bajo condiciones poco severas de presión y temperatura, sobre superficies de paladio. El hidrógeno atómico (H^\bullet) generado por electrólisis del agua en un lado de la superficie de paladio, se adsorbe y luego permea a través de la lamina de paladio. Una vez que el H^\bullet ha permeado o atravesado la lámina de paladio queda adsorbido sobre el lado de la superficie que está en contacto con el sustrato orgánico y finalmente reacciona con éste. El presente trabajo muestra el desarrollo de un modelo cinético para las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación asistidas electroquímicamente vía permeación de H^\bullet , considerando: aspectos cinéticos, termodinámicos, electroquímicos y el conocimiento asociado a los mecanismos de reacciones en sistemas catalíticos (procesos convencionales). Se muestra la conceptualización y desarrollo de la infraestructura de cálculo que complementa y robustece la propuesta ya existente para el modelaje cinético. El nuevo modelo establece una constante específica de velocidad exclusiva para la difusión de H^\bullet a través de la membrana de paladio, considerándolo como otro paso elemental. El modelo desarrollado predice los resultados de conversión, como función del tiempo, de las reacciones asistidas electroquímicamente sobre superficies de negro de paladio de las siguientes moléculas: Tiofeno, Dibenzotiofeno, 4,6-Dimetildibenzotiofeno, 4-Metildibenzotiofeno, Piridina y Quinolina. Para las tres primeras moléculas las predicciones estuvieron dentro del error promedio aceptado para la curva experimental (5%), por el contrario el resto de las moléculas estuvieron fuera de este margen de error. En el caso del modelo de las reacciones donde se emplean superficies de negro de paladio modificadas con otros metales, se hicieron varias propuestas para futuros estudios; resaltando los cálculos (en cambios de entalpía y entropía de reacción que consideren la doble naturaleza de la superficie) y datos experimentales (perfiles de concentración de H_2 y otros productos de reacción) que serían necesarios obtener para iniciar la construcción de las nuevas estructuras del modelo en una versión detallada y completa.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS	viii
1. INTRODUCCION.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. Objetivo general.....	2
2.2. Objetivos específicos.....	2
3. MARCO TEÓRICO	3
3.1. Reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico.....	3
3.1.1. Generación electroquímica de hidrógeno atómico	5
3.1.2. Difusión o permeación de hidrógeno	6
3.1.3. Reacción de las especies o carga con el hidrógeno atómico permeado	7
3.2. Modelaje cinético de reacciones.....	9
3.3. Modelaje cinético de reacciones asistidas electroquímicamente vía permeación de hidrógeno	13
4. FUNDAMENTACIÓN METODOLÓGICA.....	20
4.1. Filosofía general de construcción de los modelos cinéticos	20
4.2. Selección de las moléculas modelo.....	23
4.3. Selección del tipo de modelo.....	23
4.4. Establecimiento de las premisas del modelo.....	23
4.5. Herramientas y teorías a usar.....	25
4.6. Planteamiento del mecanismo de reacción y su codificación	27
4.7. Planteamiento de las ecuaciones diferenciales	31
4.8. Establecimientos de las condiciones iniciales.....	33
4.9. Definición de los parámetros cinéticos	35
4.9.1. Cálculo de las constantes cinéticas.....	35
4.9.2. Definición y cálculo de la constante “cinética” de difusión	46
4.10. Puesta en marcha o funcionamiento del modelo	48
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53

5.1.	Mecanismos de reacciones asistidas electroquímicamente	53
5.1.1.	Mecanismos de conversión de azufrados.....	54
5.1.2.	Mecanismos de conversión de nitrogenados.....	58
5.2.	Confrontación del modelo cinético con datos experimentales	60
5.3.1.	Confrontación del modelo cinético de azufrados con datos experimentales	61
5.3.2.	Confrontación del modelo cinético de nitrogenados con datos experimentales	65
5.3.	Constantes específicas de velocidad.....	68
5.4.	Propuestas de modelos cinéticos considerando la superficie de negro de paladio modificada con otros metales.....	71
6.	CONCLUSIONES	78
7.	RECOMENDACIONES.....	80
8.	REFERENCIAS	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática del sistema de reacción asistida electroquímicamente con hidrógeno atómico para hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación	4
Figura 2. Mecanismo de reacción de tiofeno propuesto para el ajuste del modelo cinético empleando ACUCHEM	15
Figura 3. Rutas mecanísticas de hidrodesulfuración catalítica para dibenzotiofenos [18-20]	18
Figura 4. Rutas mecanísticas de hidrodesnitrogenación catalítica de quinolina [22].....	20
Figura 5. Difusión ideal de hidrógeno atómico (esferas blancas) en la membrana de paladio (esferas grises)	25
Figura 6. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de tiofeno	28
Figura 7. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de piridina.....	29
Figura 8. Diagrama ilustrativo de la forma funcional de la energía de activación para una reacción endotérmica.	37
Figura 9. Diagrama ilustrativo de la forma funcional de la energía de activación para una reacción exotérmica.	38
Figura 10. Codificación de los datos y verticalización del mecanismo de entrada a LSODE.	49
Figura 11. Algoritmo para encontrar el valor óptimo de los parámetros de ajuste del modelo.....	50
Figura 12. Esquema de funcionamiento general para el modelo cinético de reacciones asistidas electroquímicamente	52
Figura 13. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de dibenzotiofeno	56

Figura 14. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de 4-metildibenzotiofeno	57
Figura 15. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de 4,6-dimetildibenzotiofeno	58
Figura 16. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de quinolina.....	59
Figura 17. Perfiles de conversión de tiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).	62
Figura 18. Perfiles de conversión de dibenzotiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).	63
Figura 19. Perfiles de conversión de 4-metildibenzotiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).	64
Figura 20. Perfiles de conversión de 4,6-dimetildibenzotiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).	65
Figura 21. Perfiles de conversión de piridina: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).	66
Figura 22. Perfiles de conversión de quinolina: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).	67
Figura 23. Representación esquemática de la heterogeneidad de la superficie de reacción (negro de paladio de color gris) y del recubrimiento de hidrógeno cuando es decorada con un metal (níquel como óvalos naranja).....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Propuesta mecanística codificada para la reacción de conversión de tiofeno asistida electroquímicamente	30
Tabla 2.	Condiciones iniciales para la conversión de compuestos azufrados	33
Tabla 3.	Formas funcionales de las diferencias de entalpías y entropías para cada paso elemental del mecanismo de conversión asistida electroquímicamente de tiofeno	45
Tabla 4.	Constantes específicas de velocidad para las reacciones asistidas electroquímicamente de azufrados	68
Tabla 5.	Constantes específicas de velocidad para las reacciones asistidas electroquímicamente de nitrogenados	70

LISTA DE ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS

A	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius
A_b	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, asociado a la constante cinética de un paso elemental que involucra al paladio
A_c	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, asociado a la constante cinética de un paso elemental que involucra a un metal distinto del paladio
A_E	Área específica de la superficie de paladio en el compartimiento químico
A_{Pd}	Área geométrica de la superficie de paladio en el compartimiento químico
Al_2O_3	Alúmina
BEP	Bells-Evans-Polanyi
BF	Bifenilo
BT	Benzotiofeno
C	Concentración de hidrógeno atómico que difunde en una lámina de paladio de espesor x (mol)
C_d	Constante de dimensionalidad de la velocidad de aparición de los electrones (e^-) (1 seg^{-1})
ce	Compartimiento electroquímico del sistema de reacción
CHB	Ciclohexilbenceno
CHCH	Ciclohexilciclohexano
CoMo	Catalizador de cobalto-molibdeno
CoMo/ Al_2O_3	Catalizador de cobalto-molibdeno, soportado sobre alúmina
cq	Compartimiento químico del sistema de reacción
CR	Coordenada de reacción
D	Coefficiente de difusión de hidrógeno atómico ($cm^2 \cdot \text{seg}^{-1}$)
DBT	Dibenzotiofeno

DDS	Ruta mecanística de desulfuración directa, de sus siglas en inglés <i>Direct Desulfurization</i>
DHT	Dihidrotiofeno
DHQ	Decahidroquinolina
E_a	Energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E_a^b	Energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) para un paso elemental que involucra a un átomo de paladio
E_a^c	Energía de activación ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) para un paso elemental que involucra a un metal distinto del paladio
E_p	Energía potencial
E_0	Factor de ajuste de la energía de activación
E_u	Energía umbral asumiendo que durante la reacción se cumple la distribución Maxwell-Boltzmann de equilibrio de las velocidades moleculares
EB	Etilbenceno
ED_{AB}	Energía de disociación del enlace entre los átomos A y B
$E_{\%}$	Promedio de las desviaciones porcentuales absolutas
F	Constante de Faraday ($96.484 \text{ Coul}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$f(\theta_H, \theta_{\text{sustrato}})$	Función de disponibilidad de hidrógeno y adsorción del sustrato en la superficie de Pd
G	Reactante hipotético
h	Constante de Planck
H^*	Hidrógeno atómico adsorbido sobre un sitio activo de la superficie de paladio (s)
H_s	Codificación de H^* en el compartimiento químico
$H_{ce}S_{ce}$	Codificación de H^* en el compartimiento electroquímico
H_{abs}	Hidrógeno atómico absorbido
H_{ads}	Hidrógeno atómico adsorbido

H_{ce}	H [•] en el compartimiento electroquímico
H_{cq}	H [•] en el compartimiento químico
$H_{disponible}$	Hidrógeno atómico disponible para la reacción química
$H_{generado}$	Hidrógeno atómico generado
H_{seno}	Hidrógeno atómico en el seno del metal
HDA	Hidrodesaromatización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDM	Hidrodesmetalización
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HYD	Hydrogenación, de sus siglas en inglés <i>Hydrogenation</i>
H_{2ce}	Codificación H ₂ libre en el compartimiento electroquímico
H_2Ss	Codificación de sulfuro de hidrógeno adsorbido sobre un sitio activo de la superficie de paladio (s)
i_c	Intensidad de corriente catódica
j_c	Densidad de corriente catódica
$J(x,t)$	Flujo de especies a través de una membrana de espesor definido, en un intervalo de tiempo (mol.cm ⁻² .seg ⁻¹)
s	Sitio activo de la superficie de paladio en el compartimiento químico
k_a	Constante de velocidad de adsorción del sustrato azufrado o nitrogenado (R) sobre un s
k_b	Constante específica de velocidad asociada a un paso elemental que involucra un sitio catalítico del paladio
k_c	Constante específica de velocidad asociada a un paso elemental que involucra un sitio catalítico de un metal distinto al paladio
k_B	Constante de Boltzmann

k_D	Constante cinética de difusión de H^\bullet en paladio
k_n	Constante de velocidad del paso elemental enésimo (seg^{-1})
L	Intermediario hipotético de reacción L
LSODE	Solucionador de ecuaciones diferenciales ordinarias Livermore, de sus siglas en inglés <i>Livermore Solver for Ordinary Differential Equations</i>
M_s	Superficie del metal
M_{ss}	Sub-superficie del metal
n_{e^-}	Moles de e^-
nH_{ce}	Moles de H^\bullet en el compartimiento electroquímico
nH_{cq}	Moles de H^\bullet en el compartimiento químico
n_{agua}	Moles de agua
n_R	Moles de sustrato azufrado o nitrogenado
n_s	Fracción de sitios activos de la superficie de paladio
NiMo	Catalizador de níquel-molibdeno
NiMo/ Al_2O_3	Catalizador de níquel-molibdeno, soportado sobre alúmina
OPCHA	Ortopropilciclohexilamina
OPA	Ortopropilanilina
P	Piridina
PB	Propilbenceno
PCH	Propilciclohexano
Pd/Pd	Negro de paladio
Q	Quinolina
R	Constante de gases ($1,98 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
s_{ce}	Sitio activo de la superficie de paladio en el compartimiento electroquímico
s_b	Sitio activo de la superficie de paladio en el compartimiento químico

S_c	Sitio activo de la superficie de un metal distinto del paladio en el compartimiento químico
$sH_{2ce}s$	Codificación de H_2 adsorbido sobre dos sitios activos del compartimiento electroquímico
sH_{2ce}	Codificación de H_2 adsorbido sobre un sitio activo del compartimiento electroquímico
sH_2s	Codificación de H_2 adsorbido sobre dos sitios activos del compartimiento químico
sH_2	Codificación de H_2 adsorbido sobre un sitio activo del compartimiento químico
sNH_3	Codificación de amoníaco adsorbido sobre un sitio activo de la superficie de paladio (s)
S_0	Parámetro de ajuste de la entropía
S_z	Entropía de la especie z
S_z^T	Entropía traslacional de la especie z
S_z^V	Entropía vibracional de la especie z
t_R	Tiempo de reacción
T	Tiofeno
T_a	Temperatura de reacción o temperatura ambiente
TC	Teoría de las colisiones
TET	Teoría del estado de transición
THT	Tetrahidrotiofeno
V_a	Velocidad de adsorción del sustrato azufrado o nitrogenado (R) sobre un s
V_D	Velocidad de difusión
W	Producto hipotético W
x	Espesor de la membrana de paladio (cm)

1THQ	1,2,3,4-tetrahidroquinolina
5THQ	5,6,7,8-tetrahidroquinolina
4DBT	4-metildibenzotiofeno
46DBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
Δc	Diferencia de concentraciones molares
ΔH_a	Diferencia de entalpía de activación
ΔH_R	Diferencia de entalpía de reacción
ΔS_a	Diferencia de entropía de activación
ΔS_R	Diferencia de entropía de reacción
Δx	Espesor de la membrana de paladio (cm)
θ_H	Recubrimiento de hidrógeno en la superficie de Pd
θ_{sustrato}	Recubrimiento del sustrato en la superficie de Pd
θ_b	Recubrimiento del sustrato en la superficie de Pd cuando hay otro metal involucrado en la reacción
θ_c	Recubrimiento del sustrato en la superficie de un metal distinto del paladio

1. INTRODUCCION

Con la finalidad de mejorar la competitividad de combustibles en el mercado y disminuir la emisión de contaminantes al medio ambiente, PDVSA Intevep desarrolla un proceso asistido electroquímicamente para la conversión de compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados difíciles de eliminar a través de procesos convencionales o catalíticos [1-5]. Para comprender más a fondo el proceso asistido electroquímicamente, vía permeación de hidrógeno y desarrollar una capacidad predictiva de resultados, se desarrolla un modelo cinético que incorpora conceptos electroquímicos y termodinámicos; además del conocimiento de propuestas mecanísticas disponibles para las reacciones catalíticas.

El modelo cinético existente resuelve las ecuaciones diferenciales con poca precisión, sólo acepta valores numéricos para las constantes cinéticas y el número de pasos elementales que se pueden proponer en el mecanismo está limitado, por lo cual se podrían descartar propuestas mecanísticas sin ser probadas [6]. La nueva versión del modelo a presentar en este trabajo resuelve las ecuaciones diferenciales con doble precisión, acepta formas funcionales para las constantes cinéticas y también valores numéricos; adicionalmente, se pueden proponer mecanismos con un mayor número de pasos elementales que en la versión existente, lo que permite una mejor aproximación a la realidad.

El presente trabajo persigue establecer los perfiles teóricos (comparándolos con datos experimentales obtenidos previamente en PDVSA Intevep) de conversión en función del tiempo para la reacción de conversión de moléculas modelos (Piridina, Tiofeno, Dibenzotiofeno, 4-Metildibenzotiofeno, 4,6-Dimetildibenzotiofeno y Quinolina) asistida electroquímicamente, con hidrógeno atómico permeado, a través de la conceptualización y desarrollo de la infraestructura de cálculo para el desarrollo del modelo cinético. Adicionalmente, se presenta una propuesta de modelaje para las reacciones asistidas electroquímicamente empleando superficies de negro de paladio modificadas con otros metales diferentes al paladio.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Desarrollar un modelo cinético para el hidrot ratamiento, asistido electroquímicamente, de moléculas modelos presentes en combustibles (tiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, piridina y quinolina).

2.2. Objetivos específicos

- ❖ Conceptualizar y desarrollar la infraestructura de cálculo del modelaje cinético de reacciones asistidas electroquímicamente, vía permeación de hidrógeno, sobre superficies de negro de paladio.
- ❖ Aplicar la infraestructura de cálculo desarrollada a una serie de modelos cinéticos propuestos y su confrontación con datos experimentales obtenidos para una superficie de negro de paladio.
- ❖ Desarrollar una propuesta para un modelo cinético que considere superficies de negro de paladio modificadas con otros metales.

3. MARCO TEÓRICO

Con el objetivo de encontrar herramientas que permitan obtener perfiles teóricos de concentración de especies, en función del tiempo, se establecen los modelos cinéticos. El modelaje cinético del hidrot ratamiento (HDT) asistido electroquímicamente comprende las reacciones de conversión de sustratos azufrados y nitrogenados con hidrógeno atómico (H^{\bullet}) sobre superficies de paladio. Estos sustratos son el tiofeno y algunos compuestos que presentan dificultad para ser removidos frente al HDT convencional, los cuales naturalmente se encuentran en los combustibles y traen consecuencias negativas al medio ambiente. El modelaje del hidrot ratamiento asistido electroquímicamente es reciente, razón por la cual la información encontrada en la literatura es escasa y muchas de las ideas, para los aspectos fundamentales, han sido tomadas de los procesos catalíticos de desulfuración y desnitrogenación; por ejemplo, las rutas mecanísticas.

3.1. Reacciones asistidas electroquímicamente con hidrógeno atómico

PDVSA Intevep, consciente del compromiso con el medio ambiente, desarrolla un proceso de hidroconversión no convencional el cual opera bajo condiciones poco severas de presión y temperatura. En esta sección se explican los fundamentos de las reacciones que comprenden el novedoso proceso de hidroconversión. Este proceso de tratamiento de cargas toma lugar en tres etapas paralelas: generación electroquímica de H^{\bullet} , difusión o permeación de H^{\bullet} y conversión de las especies o carga con el H^{\bullet} permeado. Estas reacciones se llevan a cabo en una celda de dos compartimientos (electroquímico y químico) separado por una lámina de paladio (Figura 1).

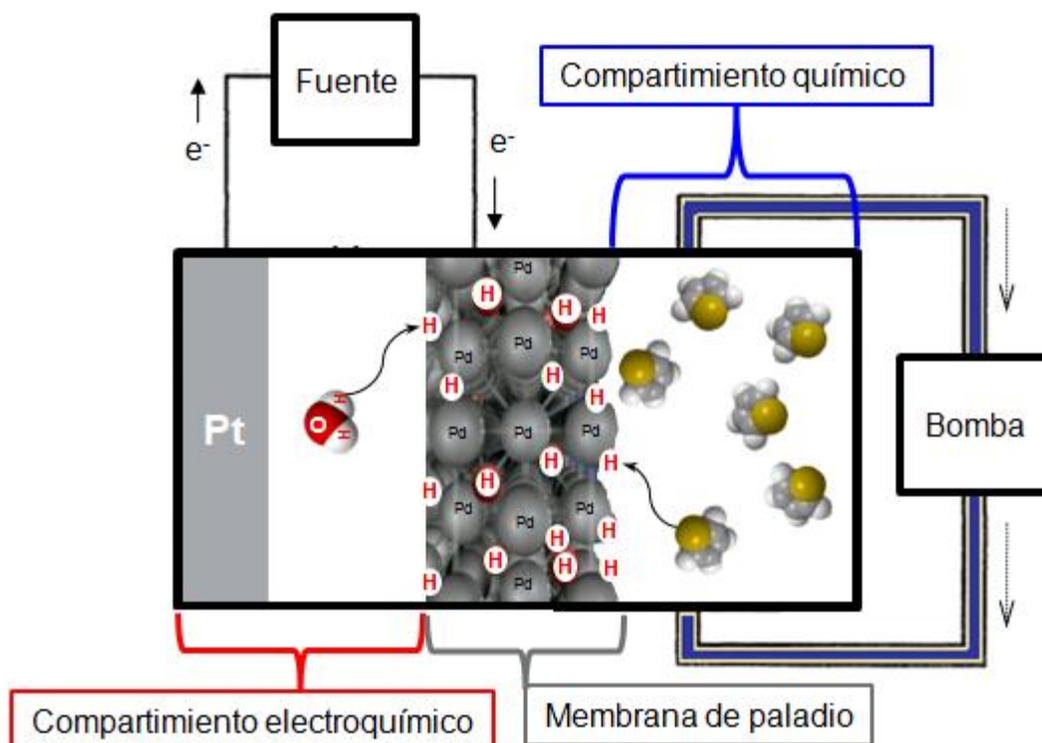


Figura 1. Representación esquemática del sistema de reacción asistida electroquímicamente con hidrógeno atómico para hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación

La lámina de paladio que separa ambos compartimientos (químico y electroquímico) del sistema de reacción posee tres funciones:

- ❖ En el compartimiento electroquímico la superficie de paladio funciona como electrodo de trabajo para la formación del H^{\bullet} a partir de la electrólisis de agua en medio alcalino.
- ❖ Membrana de paladio permeable, altamente selectiva al hidrógeno atómico generado.
- ❖ En el compartimiento químico la superficie de paladio funciona como la zona de la reacción de conversión del sustrato azufrado o nitrogenado con el hidrógeno atómico permeado.

En la generación de hidrógeno está involucrada la etapa electroquímica y no el sustrato orgánico a transformar, es decir la reacción de conversión no es electroquímica; por esta razón, se dice que es un hidrotreamiento asistido electroquímicamente y no un hidrotreamiento electroquímico.

3.1.1. Generación electroquímica de hidrógeno atómico [7]

El H[•] se obtiene a partir de la electrólisis del agua en medio alcalino, según la ecuación 1; aunque también se podría generar en medio ácido. Dicha reacción consiste en la disociación del agua por una corriente eléctrica que circula entre un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo de paladio.



Cuando la reacción se lleva a cabo sobre una superficie de paladio, el hidrógeno se adsorbe sobre éste y se pueden distinguir dos comportamientos límites: la fisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos mixtos. En el caso de la fisorción, la especie se adsorbe como multicapas y conserva su naturaleza química; mientras que durante la quimisorción, se forma una monocapa de la especie y sufre una reacción para dar lugar a una nueva especie. Usualmente, los átomos de hidrógeno entran al metal por dos mecanismos:

- ❖ *Absorción indirecta.* Donde el hidrógeno es inicialmente adsorbido en la superficie del metal (s) para luego ingresar a su interior. Por otro lado, este hidrógeno adsorbido (Hs) puede ser transformado en hidrógeno gaseoso por una reacción electroquímica (ecuación 2) o una simple recombinación química (ecuación 3); las cuales son consideradas como reacciones colaterales en nuestro caso.



- ❖ *Absorción directa.* Aquí el hidrógeno es absorbido directamente de la solución a la sub-superficie metálica (ecuación 4). Al igual que el paso indirecto, podría suceder la reacción de evolución de hidrógeno molecular a través de los mecanismos mencionados previamente.



3.1.2. Difusión o permeación de hidrógeno [7,8]

Cuando se da la disolución del átomo de hidrógeno en el paladio (metal que posee la mayor eficiencia para adsorber y absorber H^\bullet , le confiere una alta solubilidad y movilidad) se presenta la difusión de este en el interior del metal. La difusión se describe como un proceso en el cual los átomos de H^\bullet se mueven a través de la membrana de Pd; por la diferencia de concentración que existe a ambos lados de la membrana. La forma más sencilla de considerar esta etapa es asumir que los átomos de paladio de la membrana no interaccionan con el H^\bullet y estos átomos tampoco interaccionan entre sí, de esta forma la membrana de paladio funciona como un filtro selectivo de H^\bullet . La difusión depende del gradiente de concentración, como lo expresa la primera Ley de Fick; la cual describe un sistema que inicialmente no está en equilibrio químico y se aplica a situaciones en las que existen gradientes de concentración de una sustancia, en donde se produce un flujo de partículas que tiende a homogeneizar la disolución y uniformizar la concentración. Para una membrana que separa dos cámaras, la derivación de la ley de Fick en una dimensión, para el flujo difusivo que atraviesa una superficie, viene dada por la siguiente expresión:

$$J = D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (5)$$

, donde D es el coeficiente de difusión de H^\bullet en paladio, Δc es la diferencia de concentraciones molares y Δx es el espesor de la membrana. La difusión de hidrógeno en la mayoría de los metales a excepción de Pd (se pueden formar hidruros de paladio alfa y beta, siendo el primer proceso reversible pero no el segundo) es un proceso físico

irreversible. Para que ocurra el movimiento de los átomos debe existir un espacio libre adyacente o que el átomo que difunda posea la suficiente energía como para romper los enlaces químicos y causar una distorsión en el reticulado cristalino; así dos mecanismos de difusión se pueden distinguir:

- a) *Difusión sustitucional*. Llamada también difusión por mecanismo de vacantes que consiste en el movimiento de los átomos en estructuras cristalinas, generado principalmente por la energía térmica de los átomos; aunque también existen otros factores que pueden contribuir a este tipo de difusión; como las impurezas en el cristal.
- b) *Difusión intersticial*. Este tipo de difusión se produce cuando los átomos entrantes son más pequeños que los existentes en la red cristalina, en este caso los átomos intersticiales se desplazan hacia posiciones intersticiales adyacentes no ocupadas en el reticulado.

El parámetro que gobierna, idealmente, el proceso de difusión de H^\bullet en el metal es la concentración de hidrógeno atómico absorbido (H_{abs}) en la sub capa del metal (C_o). El debilitamiento del enlace hidrógeno metal puede ser causado por la adsorción de especies que contienen oxígeno u óxidos. En el caso del paladio, C_o es grande y todo el H^\bullet adsorbido es absorbido dentro del metal, por tanto la tasa de penetración es muy alta.

3.1.3. Reacción de las especies o carga con el hidrógeno atómico permeado

Luego del proceso de permeación, ocurre la descarga del H^\bullet en la superficie de la lámina de paladio que está en el compartimiento químico, para así reaccionar con la carga (sustrato azufrado o nitrogenado). En primera instancia el sustrato azufrado o nitrogenado llega a una región de la superficie de reacción, en la cual puede interactuar hasta la reacción con el H^\bullet disponible.

Báez y Sánchez estudiaron este tipo de reacciones y demostraron que el porcentaje de conversión de tiofeno en la reacción de hidrodesulfuración (HDS), asistida

electroquímicamente, aumenta con el tiempo de reacción (40% en 24 h) [1]. D'Elia y colaboradores demostraron que moléculas como quinolina (Q), piridina (P), tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (46DBT) sometidas a reacción son convertidas con un porcentaje de conversión mayor al 60%; de tal forma que el azufre es eliminado de los compuestos azufrados como H_2S (detectado cualitativamente). Además, estudiaron las condiciones óptimas de este novedoso proceso de hidroconversión asistida electroquímicamente, vía permeación de H^* ; encontrando que la conversión se optimiza disminuyendo la reacción colateral de evolución de hidrógeno (aumento de la disponibilidad de H^*) y aumentando el tiempo de reacción y el número de sitios activos según: densidad de corriente catódica aplicada (j_c) de $-1,92 \text{ mA.cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, elevada concentración del sustrato y superficies de paladio de alta área superficial o rugosidad (negro de paladio). [4,5].

Iwakura demostró que la hidrogenación del 4-metilestireno, vía permeación de hidrógeno a través de una membrana de paladio modificada, procede con mejores rendimientos cuando la membrana es modificada con depósitos metálicos, debido al aumento del área específica y por ende del número de sitios activos a través del cual se descarga H^* [9]. Cuando la lámina de paladio fue recubierta con un depósito de níquel se obtuvo 58% de conversión, ya que mejora la permeación. Esto no sucede con depósitos de cinc y cobre, cuando se intenta hidrogenar el 4-metilestireno; en este último caso ocurre un bloqueo en la membrana de paladio.

D'Elia y colaboradores estudiaron el efecto de la naturaleza de la superficie de reacción en la HDS de tiofeno asistida electroquímicamente [3]. En cuanto a los resultados con negro de paladio (Pd/Pd) el porcentaje de conversión máximo fue de 40%, pero usando una superficie de negro de paladio modificada Ni (Pd/Pd/Ni) aumenta a un máximo de 58% de conversión. Las modificaciones con cobalto (Pd/Pd/Co), oro (Pd/Pd/Au) y plata (Pd/Pd/Ag) influyen negativamente en el rendimiento de la reacción, ya que se obtuvieron porcentajes de conversión menores que al usar Pd/Pd, menos del 40% de

conversión usando (Pd/Pd/Co) o (Pd/Pd/Au) y menos del 25% usando (Pd/Pd/Ag). Probablemente, este resultado se deba a que el uso de estas especies suprima la velocidad de conversión de tiofeno, lo cual podría ser debido a una adsorción irreversible de esta molécula sobre la lámina modificada, siendo este efecto mucho más fuerte en la plata.

3.2. Modelaje cinético de reacciones

Un modelo cinético, según Weller, se define como una representación conveniente y razonable de una reacción química que si bien, no es única, al menos es consistente con los datos experimentales conocidos y permite predecir su comportamiento en función del nivel de severidad y demás variables de proceso.

La cinética es el estudio del movimiento de los cuerpos sin tomar en cuenta las causas que lo generan, por ende la cinética química estudia el movimiento o cambio de las moléculas debido a reacciones químicas a través de expresiones matemáticas que relacionan la velocidad de reacción con parámetros operacionales como concentración; a través de una constante de proporcionalidad denominada constante cinética de reacción. Estas expresiones son denominadas ecuaciones de velocidad y proporcionan información valiosa, como los cambios de concentración de una especie (reactante, intermediario o producto) en determinada reacción por unidad de tiempo. La principal herramienta para obtener las ecuaciones de velocidad son los modelos cinéticos. La selección y construcción de dichos modelos dependen, fundamentalmente, de cuanto se ajuste al comportamiento real, ya que un análisis matemático elegante que no corresponda con la realidad no es útil [10,11].

Bos y colaboradores publicaron los resultados de una encuesta sobre el uso de modelos cinéticos realizada en veinticuatro compañías de distinta índole: ocho relacionadas con la industria química, siete con petróleo-productoras de catalizadores y cinco consultoras [12]. Luego del análisis de los resultados, se concluyó que todas las compañías que se sometieron a la encuesta usan los modelos cinéticos y que las principales áreas de aplicación son: Desarrollo de procesos, Optimización de procesos

y Desarrollo de catalizadores; también se observó que la mejor forma de conseguir buenos modelos es a través de la cooperación entre la industria y la academia.

Los modelos cinéticos son cada vez más importantes en el análisis, diseño y control de procesos químicos de reacción [13]. Las principales ventajas se mencionan a continuación [14,15]:

- ❖ Debido a que predicen la distribución de productos, es posible proponer nuevas alternativas de producción; con el fin de aumentar el rendimiento del producto deseado y disminuir la aparición de productos colaterales.
- ❖ Ahorran tiempo y dinero, ya que minimizan el trabajo en el laboratorio una vez que son validados.
- ❖ Permiten determinar el rendimiento de reacción.

Por lo tanto, desarrollar un modelo cinético que describa a un proceso no es un trabajo en vano, por el contrario, es una necesidad. Para crear un modelo cinético se debe tener información sobre cuatro aspectos [16,17]:

- ❖ *Química.* Se refiere a la estequiometría y el mecanismo de la reacción, según ocurre el contacto físico entre las fases de los componentes que participan en la reacción. La complejidad del modelo aumenta con el nivel de detalle del mecanismo.
- ❖ *Teorías cinéticas.* Cubre el conocimiento para estimar los valores de los parámetros cinéticos (energía de activación, entropía de activación y factor pre-exponencial). Entre las principales teorías se encuentran: Teoría del Estado de Transición (TET), Principio de Bells-Evans-Polanyi (BEP) y Teoría de las Colisiones (TC).
- ❖ *Observaciones.* Abarca toda la información relativa a resultados experimentales, los cuales son esenciales al momento de corregir y validar el modelo.
- ❖ *Instrumentos matemáticos.* Este grupo lo integran todas las herramientas matemáticas y computacionales, con las cuales es posible desarrollar y resolver los complejos sistemas de ecuaciones que se generan debido a la variedad y

combinaciones de componentes, entre estas herramientas están: editores de estructuras moleculares, cuya función es optimizar una molécula empleando la mecánica molecular como Alchemy; programas capaces de evaluar la estructura electrónica de las molécula y dar toda la información inherente a la misma basado en métodos de la mecánica cuántica y otros para elaborar la interfaz entre el usuario y los diferentes programas que constituyen un modelo como CATIVIC y DIRECTOR respectivamente. También están los programas a través de los cuales es posible obtener la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales usando doble precisión, como por ejemplo LSODE, de sus siglas en inglés *Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*, que esta codificado en el lenguaje de programación Fortran 77.

Los modelos cinéticos se pueden clasificar, según las diferentes formas de proponer el mecanismo de reacción del sistema, como [17]:

- a) *Modelos mecanísticos*. Los intermediarios y sitios activos que se proponen son especies que han sido detectadas experimentalmente, y por lo tanto, se conocen a fondo sus propiedades. Debido a que es muy difícil detectar, experimentalmente a los intermediarios y si esto se alcanzara el sistema de ecuaciones diferenciales generado sería muy extenso y complejo (a pesar de los avances en computación), resulta ser engorroso y poco práctico desde el punto de vista ingenieril este tipo de modelaje.
 - b) *Modelo cinético*. En este tipo de modelo, a diferencia del anterior, el sistema de reacción no necesariamente está compuesto por intermediarios y sitios activos verdaderos, lo cual se conoce como sistema de reacción formal. A las ecuaciones de velocidad que se obtienen a partir de él, se les llama ecuaciones cinéticas formales. Debido a dicha característica los modelos cinéticos se subdividen en: Sencillos, Detallados y “Ab initio”.
- ❖ *Sencillos*. Son los más conocidos, las reacciones que integran el mecanismo van de primer a tercer orden. Las suposiciones que se hacen son lo menos

especulativas posibles, porque generalmente se cuenta con pocos datos experimentales para su validación.

- ❖ *Detallados*. En estos se describen las transformaciones químicas en forma detallada, en este caso se incluyen intermediarios.
 - ❖ *Ab initio*. Se basa en la teoría del estado de transición y en la configuración electrónica de las especies que participan en el sistema para generar el mecanismo de reacción. Este método trata a las moléculas como una colección de núcleos positivos y negativos que se mueven bajo la influencia de potenciales eléctricos.
- c) *Redes neurales*. Son modelos que simulan la actividad del cerebro humano y generan sus resultados por interpolación sobre la base de reglas pre-establecidas. Una de las habilidades de estos modelos es que son capaces de “aprender”, es decir a medida que evolucionan descartan o refuerzan las reglas iniciales, además de crear nuevas reglas.
- d) *Esquema de reacción*. Estos son sistemas de reacción no necesariamente elementales. Se subdividen en Tipo “Lumped” y Moleculares:
- ❖ *Tipo “Lumped”*. Este se aplica a sistemas químicos complejos, consiste en agrupar reactantes y/o reacciones con el fin de simplificar la cinética en estudio, partiendo de un modelo mecanístico robusto conformado por un vector de reactantes, el cual es transformado en uno de menor dimensión y así las ecuaciones que se obtienen son más fáciles de resolver.
 - ❖ *Moleculares*. Estudia de manera explícita cómo se transforman los reactantes en productos, basándose en estructuras concretas de las moléculas que participan en la reacción; este tipo de modelos puede ser tan detallados como se requiera. La metodología parte de una o varias moléculas modelo que representen a los reactantes en cuanto a sus propiedades químicas y a su reactividad química, para generar el mecanismo de reacción correspondiente al caso en estudio bajo ciertas reglas predefinidas.

Por otra parte, según el contacto entre las fases, específicamente en el caso de reacciones gas-sólido los modelos cinéticos se pueden clasificar en [17]:

- a) *Modelos no estructurales.* Se basan en que la reacción primero tiene lugar en la superficie externa del sólido, después la zona de reacción se desplaza hacia el interior de la partícula dejando atrás el material convertido. De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción. Generalmente, las partículas se consideran esféricas.
- b) *Modelos estructurales.* Estos toman en cuenta los cambios que sufre la superficie del sólido a medida que transcurre la reacción química, considerando la forma real del sólido, tamaño de las partículas, porosidad, entre otras.

Por último, cuando ninguno de los modelos cinéticos (hasta ahora mencionados) logra describir de manera aceptable el sistema de reacción en estudio, los investigadores proponen incorporar a dichos modelos parámetros experimentales relacionados con los reactantes, temperatura, presión, tratamiento térmico, superficie del sólido, entre otros; y así construir los denominados modelos semi-empíricos [17].

Basado en lo anterior, PDVSA Intevep está realizando investigaciones sobre un modelo cinético que permita emular las reacciones asistidas electroquímicamente empleando hidrógeno atómico permeado, siendo este modelo del tipo cinético y de subclasificación sencilla.

3.3. Modelaje cinético de reacciones asistidas electroquímicamente vía permeación de hidrógeno

Machín y D'Elia desarrollaron la primera estructura del modelo cinético que predecía los datos de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de tiofeno con hidrógeno atómico permeado [6]. Todo esto mediante la codificación de una propuesta mecanística que era transformada en ecuaciones diferenciales, usando como condiciones de contorno las concentraciones iniciales de los reactantes y como

incógnitas las constantes cinéticas de cada uno de los pasos elementales. Adicionalmente, emplearon el programa denominado ACUCHEM para hacer los cálculos computacionales. Este programa es limitado por tres razones: primero, los mecanismos propuestos tenían un número limitado de pasos elementales, razón por la cual algunas propuestas mecanísticas eran descartadas sin ser consideradas y sin saber si el perfil de concentración teórico que generaban era el más aproximado al perfil experimental; segundo, la manera de calcular las constantes cinéticas era por operaciones entre escalares (sólo números) y no aceptaba formas funcionales y tercero, el sistema de ecuaciones diferenciales que se generaba al transformar los mecanismos y que daban como resultado las constantes cinéticas, se resolvía con un sólo rango de precisión. Las propuestas mecanísticas estaban constituidas por reacciones reversibles e irreversibles, aumentando el nivel de detalle y por ende la complejidad del modelo.

El mecanismo propuesto en el modelo cinético existente considera los siguientes pasos elementales: la electrólisis del agua con generación de la especie H^\bullet , la adsorción del H^\bullet sobre un lado de la superficie de la lámina de paladio que divide la celda en compartimiento electroquímico y el químico, la recombinación del H^\bullet en el compartimiento electroquímico para producir H_2 , la difusión del H^\bullet dentro de la membrana de paladio (considerada como un paso elemental sin mayor descripción asociada al proceso de permeación o difusión), la recombinación de H^\bullet para producir H_2 en el compartimiento químico, un paso reversible ficticio que permite “generar” sitios activos dobles (necesarios para las reacciones que implican adsorción de moléculas que necesitan un anclaje constituido por dos sitios activos y permitir que se conserve el número total de sitios y el balance de las ecuaciones), la adsorción reversible del sustrato sobre dos sitios activos con generación de un intermediario superficial y por último los pasos de reducción de tiofeno para eliminar el heteroátomo como el gas correspondiente (H_2S o NH_3). La secuencia esquemática de pasos que consideraba el mecanismo propuesto era la siguiente (figura 2):

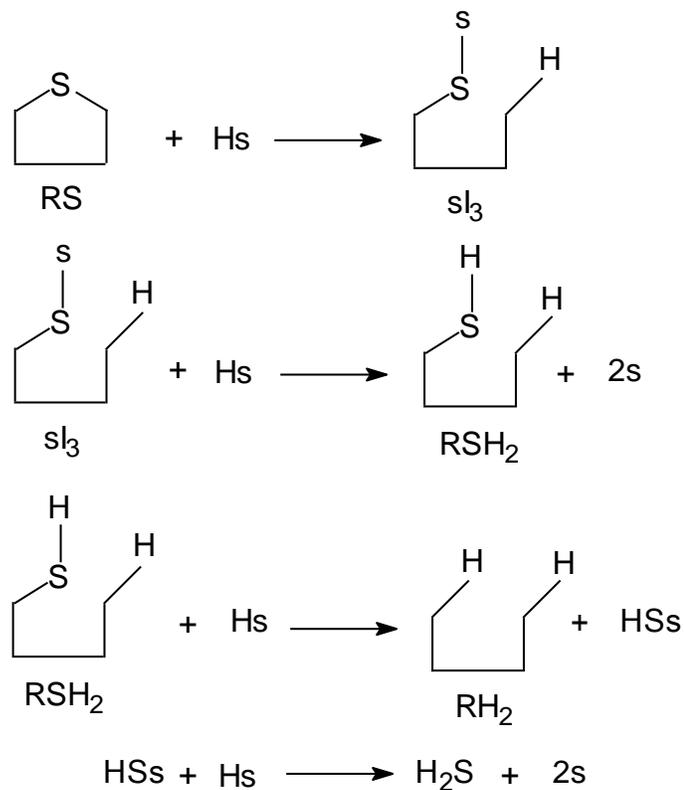


Figura 2. Mecanismo de reacción de tiofeno propuesto para el ajuste del modelo cinético empleando ACUCHEM

La figura 2 muestra la propuesta de mecanismo de reacción empleando ACUCHEM programa con el cual el número de pasos elementales que se podían postular era limitado lo cual alejaba de la realidad las predicciones teóricas del modelo.

Esta versión del modelo sólo toma en cuenta el cambio de entropía de reacción (ΔS_R) para calcular la constante cinética, mediante el factor pre-exponencial y la energía de activación (E_a) a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

, donde A es el factor pre-exponencial, R la constante de los gases ideales en $\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ y T en K.

La forma funcional de la diferencia de entropía de activación (ΔS_a) está dada por la ecuación:

$$\Delta S_a = \Delta S_R + S_0 \quad (7)$$

, donde S_0 es denominado parámetro de ajuste de la entropía de activación.

El cálculo de la energía de activación se hace directamente, considerándola como parámetro de ajuste. En la confrontación del modelo con datos experimentales, se observa que las predicciones del modelo se encuentran dentro del error experimental de la curva conversión, asistida electroquímicamente, de tiofeno versus el tiempo. Esta versión del modelo es demasiado detallada respecto a la superficie y por ende los datos experimentales que se tienen eran insuficientes para su validación (únicamente un gráfico de conversión experimental de tiofeno para una reacción de 72 horas). A medida que se obtienen más datos experimentales o simplemente desde el momento en que el modelo empieza a entregar resultados, se generan nuevas ideas que se revisan y ejecutan. Estos antecedentes, en la evolución del modelo, son claves para su desarrollo; con el fin de no cometer los mismos errores, aunque al modelar se hagan retrospecciones.

Como se ha mencionado el modelaje cinético de la conversión asistida electroquímicamente se fundamente en varios aspectos; entre otros, los relacionados al conocimiento asociado a conocimiento HDT convencional, específicamente los aspectos mecanísticos reportados en la transformación catalítica de algunos compuestos modelo. Siendo específicos, para lograr el desarrollo de este modelo cinético se usaron datos experimentales de conversión y antecedentes sobre la estructura previa del modelo empleando el programa ACUCHEM, ambos generados previamente en PDVSA Intevep; además de todas las teorías cinéticas y termodinámicas que aportan al menos una ecuación ya validada y aceptada (disminuyendo así las especulaciones, las cuales se deben evitar y con más razón si los datos experimentales que se usan para validar el modelo son pocos o restringidos). Los fundamentos sobre el tipo de reacción a modelar y también los conocimientos sobre

otras tecnologías (por ejemplo el fenómeno de permeación de hidrógeno, papel de la superficie, entre otros) también soportan la concepción de cualquier mecanismo de reacción.

Los mecanismos para las reacciones de conversión de compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados, a través del HDT convencional, han sido ampliamente reportados. Es importante resaltar que, al igual que las reacciones asistidas electroquímicamente, los procesos convencionales involucran superficies ricas en hidrógeno. Estas dos razones son la base para plantear las rutas mecanísticas de las reacciones asistidas electroquímicamente, a pesar de que se llevan a cabo bajo condiciones, de temperatura y presión, totalmente distintas.

Los mecanismos de reacción aceptados para el HDT convencional de compuestos azufrados coinciden en varios aspectos entre ellos: la conversión se inicia por ruptura del enlace carbono-azufre, esta ruta se denomina desulfuración directa (DDS, del inglés *Direct Desulfurization*) o por hidrogenación previa de los dobles enlaces carbono-carbono, esta ruta se denomina hidrogenación (HYD, del inglés *hydrogenation*); únicamente bajo condiciones severas se logra hidrogenar los dobles enlaces comprometidos con la aromaticidad [18-20]. El HDT del tiofeno tiene como productos: butano, 1-buteno, 1,3-butadieno, *cis*-2-buteno y el *trans*-2-buteno. En el caso de los dibenzotiofenos (DBTs) se obtienen productos compuestos del tipo ciclohexilciclohexanos (CHCH) y bifenilos (BF); en todos los casos el azufre es eliminado como sulfuro de hidrógeno. Las rutas mecanísticas para la HDS de dibenzotiofenos se muestra en la Figura 3.

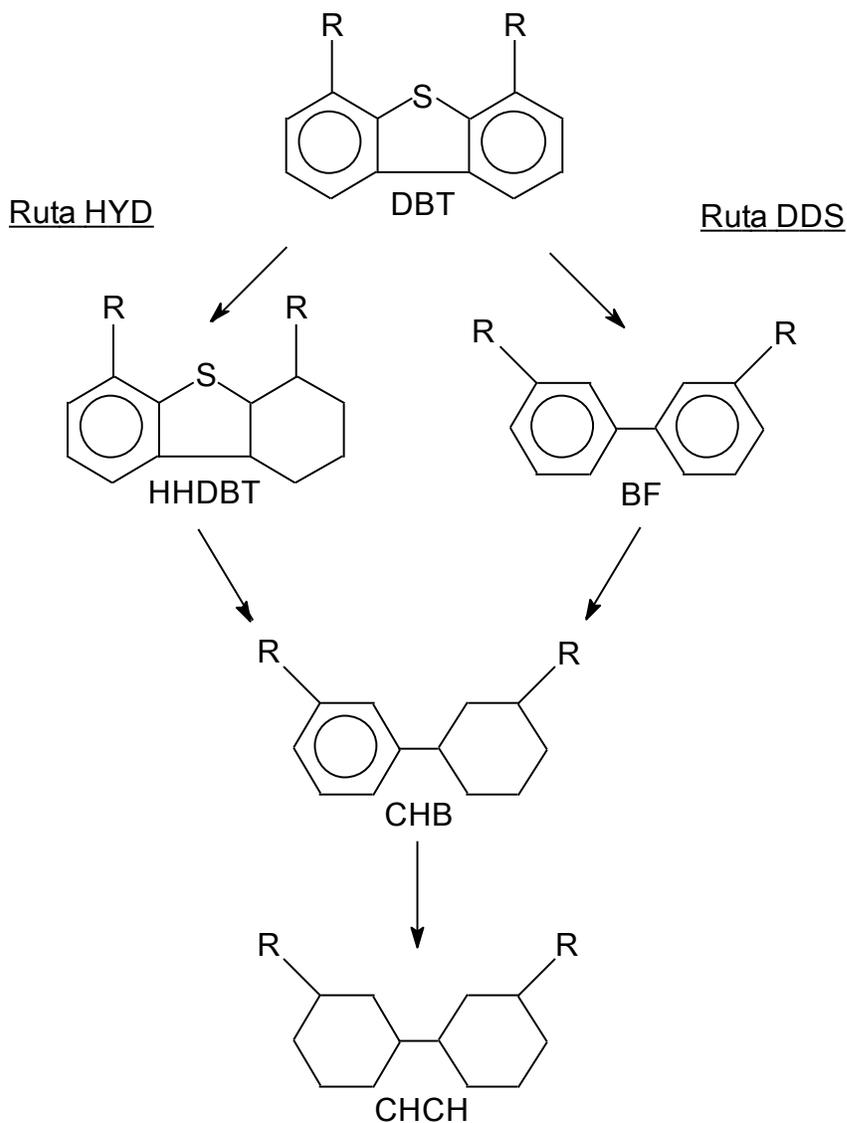


Figura 3. Rutas mecánicas de hidrodesulfuración catalítica para dibenzotiofenos [18-20]

En el mecanismo de la Figura 3, R es un grupo metilo o H. También se muestran los intermediarios parcialmente hidrogenados, como hexahidrodibenzotiofenos (HHDBT) en el caso de la HYD y ciclohexilbencenos (CHB) para la ruta de DDS. La naturaleza de la superficie define la ruta de HDS [21]; así sobre la superficie de un catalizador de níquel-

molibdeno soportado sobre alúmina ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), el cual tiene un alto poder de hidrogenación, la ruta favorecida es HYD; mientras que si la reacción se lleva a cabo sobre el catalizador de cobalto-molibdeno soportado sobre alúmina ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) la vía favorecida es la DDS.

A diferencia de las reacciones de HDS las reacciones de hidrodensnitración (HDN) requieren un paso previo de hidrogenación [22], luego de este paso el rompimiento del enlace carbono-nitrógeno ocurre; por esta razón, se usa el catalizador de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ya que es necesario disminuir la alta energía que se requiere para el rompimiento del enlace entre el carbono y el nitrógeno (no es lo mismo romper un enlace sencillo carbono-nitrógeno de 73 Kcal.mol^{-1} que un enlace doble carbono-nitrógeno de $147 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). Estudios cinéticos muestran que los principales productos de reacción de la HDN son hidrocarburos y amoníaco, pentano en el caso de la piridina y propilciclohexano (PCH) en el caso de la quinolina.

Para el nitrógeno, Prins y colaboradores plantearon dos rutas de desnitración de quinolina (Q) [22], una de ellas pasa a través de la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1THQ) y la otra a través de Decahidroquinolina (DHQ) como intermediarios; ya que estas estructuras sólo poseen enlaces sencillos C-N que son más fáciles de romper. Es aceptado que en la reacción de HDN de Q se pasa a través de los intermediarios: 1THQ, 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (5THQ), DHQ, o-propilanilina (OPA), o-propilciclohexilamina (OPCHA), propilbenceno (PB) y propilciclohexano (PCH), (Figura 4).

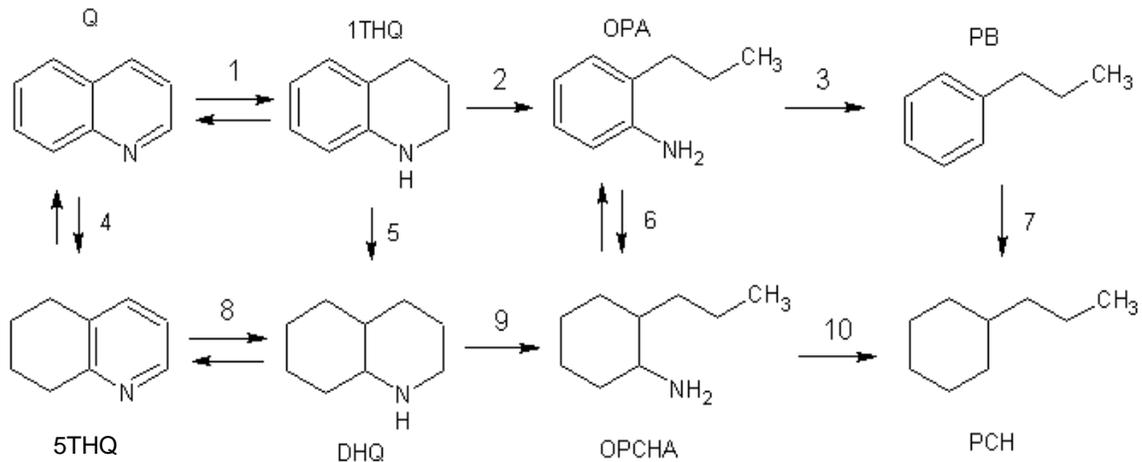


Figura 4. Rutas mecanísticas de hidrogenación catalítica de quinolina [22]

4. FUNDAMENTACIÓN METODOLÓGICA

El modelo cinético del presente estudio es un modelo tipo cinético y de subclasificación sencilla. Está conformado por una serie de suposiciones o premisas (que garantizan la sencillez y originalidad) y también por un conjunto de programas que (cumpliendo con las teorías cinéticas y termodinámicas) mediante un algoritmo matemático emulan los porcentajes de conversión en función del tiempo de las reacciones asistidas electroquímicamente, empleando hidrógeno atómico permeado a través de superficies de negro de paladio y sus modificaciones, de algunas moléculas azufradas y nitrogenadas.

4.1. Filosofía general de construcción de los modelos cinéticos [23]

En términos generales para construir un modelo cinético se debe seguir la secuencia que se describe a continuación:

- a) Plantear las etapas elementales del mecanismo que explican o describen la formación de especies en la reacción de interés. Para ilustrar este punto, se puede considerar un mecanismo de sólo dos pasos elementales, para una reacción de un reactante G que genera un producto W,:



, donde L es un intermediario de la reacción cuya transformación química genera el producto W. Los parámetros k_1 y k_2 son las constantes cinéticas asociadas a cada uno de los pasos elementales.

- b) De este mecanismo se deducen las siguientes leyes de velocidad expresadas como cambios de concentración respecto al tiempo:

$$-\frac{dG}{dt} = k_1 G \quad (10)$$

$$\frac{dL}{dt} = k_1 G - k_2 L \quad (11)$$

$$\frac{dW}{dt} = k_2 L \quad (12)$$

- c) Las constantes específicas de velocidad se calculan a través de la ecuación de Arrhenius (ecuación 6) o de una forma menos empírica a través de la ecuación de Eyring-Polanyi:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S_a}{T}} \quad (13)$$

, de donde T es temperatura (298 K), R es la constante de los gases ($1,98 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH_a la diferencia de entalpía de activación, ΔS_a la diferencia de entropía de activación y por último el cociente entre las constantes de Boltzmann y Planck (ecuación 14):

$$\left(\frac{k_B}{h} \right) = 2 \times 10^{10} \text{ seg.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (14)$$

- d) Resolver el sistema de ecuaciones diferenciales a través de alguno de los métodos de solución, los cuales se explican a continuación:

- ❖ *Métodos analíticos.* La aplicación de este tipo de métodos da como resultado una solución exacta al sistema de ecuaciones planteado, se basa en la solución estrictamente analítica dada por la matemática.
- ❖ *Estado estacionario.* Son sistemas de solución que se basan como su nombre lo indica en el estado estacionario o pseudo estacionario. Se dividen en lineales y no lineales.
- ❖ *Algoritmo genético (AG).* Son algoritmos de optimización que imitan los principios de la evolución biológica. Es capaz de resolver una gran cantidad de procesos complejos de optimización usando tres operadores genéticos: mutación, selección y cruce; mediante aproximaciones sucesivas.
- ❖ *Métodos numéricos.* Resuelven los problemas mediante algoritmos iterativos obteniendo aproximaciones de las soluciones. Se han desarrollado programas de computación basados en los métodos numéricos para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, más específicamente usando el Método Implícito de Adams-Moulton y el Método Predictor Corrector. Tal es el caso del solucionador de ecuaciones diferenciales ordinarias (LSODE) [24], un paquete primario de la colección ODEPACK el cual ha ganado gran aceptación, ya que es capaz de dar soluciones exactas a sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias. En una publicación, en la que se comparan varios métodos de solución de estos sistemas, se concluye que LSODE es el método que proporciona soluciones más exactas y eficientes a problemas cinéticos [25].

Como se mencionó, esta metodología se emplea para construir cualquier tipo de modelo cinético. Es una metodología general, por esta razón se explica a continuación de manera detallada y específica todos los pasos que constituyeron el camino para el desarrollo del modelo cinético de las reacciones asistidas electroquímicamente de moléculas modelos azufradas y nitrogenadas presentes en los combustibles.

4.2. Selección de las moléculas modelo

El concepto de molécula modelo es ambiguo pero los significados coinciden en que una molécula modelo es aquella que representa una mezcla de compuestos, en cuanto a reactividad química y propiedades físicas. En química comúnmente se usan sólo fracciones de moléculas de una mezcla que representan los compuestos reactivos frente a las condiciones o reacción particular que se quiere estudiar. Este es el caso del presente estudio, donde la mezcla es un combustible el cual comúnmente está contaminado con compuestos azufrados y nitrogenados de distintos tipos y que según su estructura química presentan diferencias considerables en la reactividad; por ejemplo: tiofenos, dibenzotiofenos, quinolinas, entre otras.

4.3. Selección del tipo de modelo

En el caso de interés, es decir el modelaje cinético de reacciones asistidas electroquímicamente, se cuenta con una serie de datos experimentales escasa, sólo reportes de conversión de sustratos azufrados y nitrogenados como función del tiempo. Por esta razón, para evitar excesivas especulaciones, se desarrolla un modelo cinético del tipo cinético y subclasificación sencilla. En esta subclasificación las reacciones que integran el mecanismo van de primer a tercer orden; sistema de reacción no necesariamente compuesto por intermediarios y sitios activos verdaderos, lo cual se conoce como sistema de reacción formal.

4.4. Establecimiento de las premisas del modelo

En la creación del modelo cinético se hace una serie de consideraciones, a continuación las más importantes:

- ❖ El modelo en este estudio es del tipo modelo cinético. Los intermediarios son de naturaleza formal y se mantiene el carácter elemental de cada paso de reacción, asumiendo los siguientes protocolos: (i) En cada paso elemental sólo pueden existir dos reactantes o dos productos y (ii) En cada paso elemental

sólo pueden haber dos enlaces rotos en los reactantes y dos enlaces formados en los productos. Esta concepción de ruptura y formación de enlaces considera la ruptura homolítica del enlace entre un átomo carbono y otro átomo (hidrógeno, azufre y nitrógeno), es decir la ruptura de un enlace siempre genera dos radicales libres. Cualquier otro proceso no es tomado en cuenta.

- ❖ Debido a que los datos experimentales otorgados y que son necesarios para validar el modelo estaban limitados únicamente a la evolución de la conversión de cada uno de los reactantes que conforman los mecanismos (moléculas modelo) como función del tiempo (no hay datos sobre cambios de concentración de otras especies de la reacción), se ha desarrollado un modelo lo más sencillo posible con un mínimo de reacciones elementales. Esta suposición permite reducir muchas especulaciones entre ellas: cómo se generan y evolucionan los intermediarios sobre la superficie de paladio. Además, se quiere hacer hincapié en que el presente estudio busca el desarrollo de metodologías que permitan, de manera eficiente, convertir propuestas de mecanismos en cambios de concentraciones de especies como función del tiempo (ya que el cálculo de los parámetros de reacción depende de que enlaces se formen o se rompan y estos dependen de la ruta mecanística planteada), a la espera de nuevos y más detallados datos experimentales.
- ❖ La difusión de H^\bullet dentro de la membrana de paladio (Figura 5) ocurre de manera ideal, los átomos de H^\bullet no sufren recombinaciones para dar H_2 y no hay reacción química entre los átomos de H^\bullet y el paladio (no hay formación de hidruros). Por lo tanto, se asume que la velocidad de difusión (V_D) es directamente proporcional al producto entre la constante “cinética” de difusión (k_D) y la diferencia en moles de H^\bullet que hay en los compartimientos químico y electroquímico:

$$V_D = k_D (nH_{ce} - nH_{cq}) \quad (15)$$

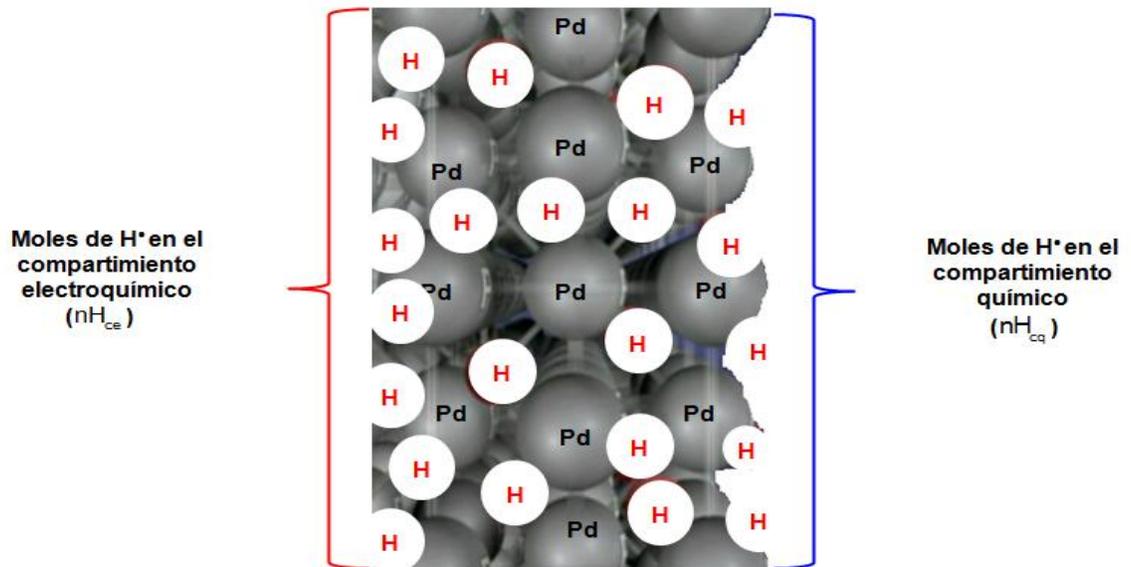


Figura 5. Difusión ideal de hidrógeno atómico (esferas blancas) en la membrana de paladio (esferas grises)

- ❖ Como regla para generar el mecanismo de reacción sólo se consideran las siguientes reacciones: (i) rupturas homolíticas de los enlaces; (ii) hidrogenación o ambas sucesivamente y (iii) hidrogenólisis.
- ❖ Inicialmente en el reactor únicamente hay una solución del compuesto modelo en un solvente orgánico en recirculación (compartimiento químico) y una solución de hidróxido de sodio 0,1 M (compartimiento electroquímico), es decir la concentración inicial en el mismo viene dada por dicho componente.
- ❖ La temperatura se considera constante en el intervalo de integración para hallar las soluciones del sistema de ecuaciones diferenciales.

4.5. Herramientas y teorías a usar

El modelo cinético del presente estudio usa como herramientas dos programas: LSODE y Microsoft Office Excel. Los parámetros cinéticos como energía de activación y entropía de activación, asociados a los sistemas de reacciones químicas, se estiman

por medio de las teorías cinéticas. Existen muchas teorías y principios empíricos para calcular los valores de dichos parámetros, en este modelo se emplearon las siguientes: Teoría de las Colisiones, Teoría del Estado de Transición y Principio de Bell-Evans-Polanyi (BEP). La descripción de estos programas y cada una de las teorías cinéticas empleadas se describen a continuación.

LSODE [24]. Es un programa codificado en lenguaje Fortran a través del cual es posible obtener la solución de sistemas de ecuaciones diferenciales usando doble precisión. Además es libre, es decir no es comercial.

Fortran [24]. Es un lenguaje de programación en el cual están codificados la mayoría de las rutinas de cálculo que conforman el modelo cinético.

Microsoft Office Excel. Es un programa que trabaja bajo el ambiente Windows el cual brinda la plataforma de cálculo y grafica los perfiles de concentración teóricos y experimentales. Además, es capaz de dar la ecuación o forma funcional, incluyendo el gráfico de cualquier fenómeno con todas sus variables y errores. En nuestro caso los perfiles experimentales de concentración, que no son más que el porcentaje de conversión de un sustrato en función del tiempo, se elaboran con este programa.

Principio de Bell-Evans-Polanyi (BEP) [26]. Establece que para un grupo de reacciones relacionadas, las cuales pueden ser representadas en términos de ruptura y formación de enlaces (reacciones BEP), existe una relación lineal entre la energía de activación y la entalpía de reacción; por lo tanto se pueden calcular las constantes específicas de velocidad de cada uno de los pasos elementales que conforman un mecanismo a partir de la ecuación de Arrhenius.

Teoría de las colisiones [27]. Una de las formas de calcular teóricamente la velocidad de un paso elemental es empleando la teoría de las colisiones, ésta considera que:

- ❖ Las moléculas son esferas duras (ellas chocan como esferas de billar).
- ❖ Para que una molécula reaccione con otra debe haber un choque o al menos contacto entre ellas.
- ❖ No todas las colisiones conducen a reacción, sólo ocurre reacción si la energía cinética relativa traslacional (a lo largo del centro de masas que unen las

moléculas) excede una energía umbral y si la orientación en el espacio de los átomos o grupos funcionales reactivos al momento del choque es adecuada.

- ❖ La distribución Maxwell-Boltzmann de equilibrio de las velocidades moleculares se mantiene durante la reacción. Esta aproximación es aceptable si se cumple que la energía umbral (E_u) a temperatura ambiente (T_a):

$$E_u \approx E_a = \frac{3}{2}RT_a \quad (16)$$

Teoría del estado de transición (TET) [27]. La TET toma en cuenta todos los movimientos internos de las moléculas reaccionantes, para ello considera que:

- ❖ La energía potencial de las moléculas que interactúan en el momento de la colisión es conocida como una función de las coordenadas relativas de los núcleos.
- ❖ Hay una configuración de los núcleos de mínima energía potencial (relacionada con la energía de activación), a través de la cual o cerca de ella se espera que el sistema pase de reactantes a productos. Esta región del espacio de configuración es llamada “Estado de transición”. Un sistema en el estado de transición se llama complejo activado.
- ❖ La velocidad de reacción viene dada por la rapidez con la cual las moléculas pasan sobre el estado de transición (paso sobre la barrera de energía potencial).
- ❖ En todo momento el número de complejos activados está determinado por un equilibrio entre estos y las moléculas de los reactantes.

4.6. Planteamiento del mecanismo de reacción y su codificación

Tanto para los compuestos azufrados como para los compuestos nitrogenados los perfiles de conversión teóricos que tuvieron mejor correlación con los perfiles experimentales fueron aquellos originados por mecanismos de reacción vía radical libre, es decir donde se postulan radicales libres como intermediarios (Figuras 5 y 6). Una de las razones es porque el H^\bullet , al ser un reactante con un sólo electrón en su capa de

valencia, se comporta como un iniciador de radicales libres. Sólo las formulas estructurales de los mecanismos (Figuras 6 y 7) son codificadas, las demás especies de la reacción (Hs, s, H₂Ss y H₂S) conservan su respectiva simbología ya que cumplen con las reglas (mínimo de caracteres y espaciados nulos) con que se programa en Fortran 77. Con el fin de cumplir también con las reglas de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, de sus siglas en inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*) y darle elegancia al escrito la codificación es tal como se muestra:

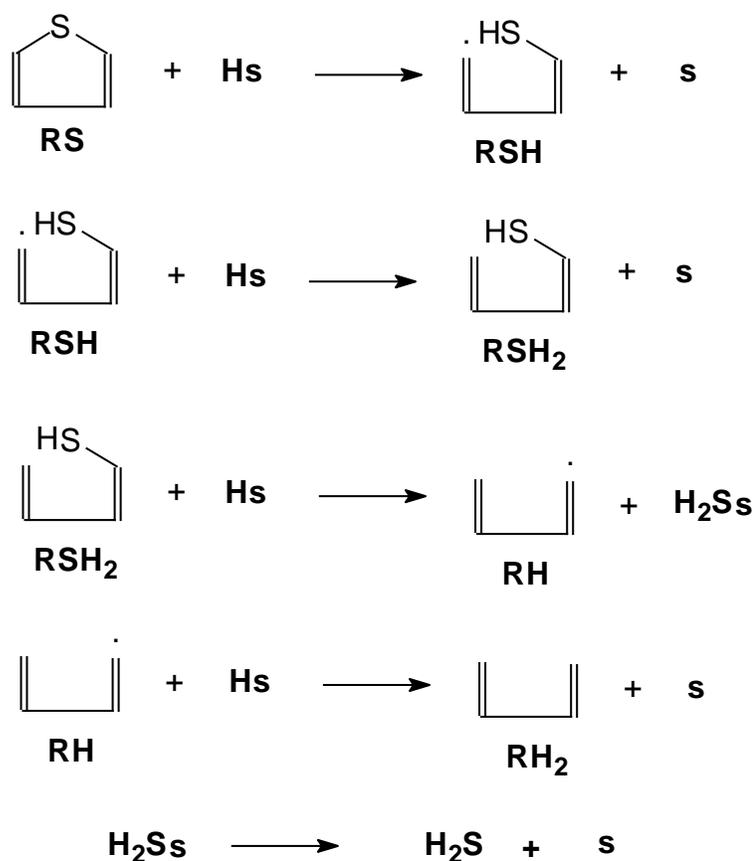


Figura 6. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de tiofeno

La razón que soporta el hecho de asumir el mecanismo vía DDS es porque es más fácil romper un enlace sencillo carbono-azufre que un enlace doble carbono-carbono.

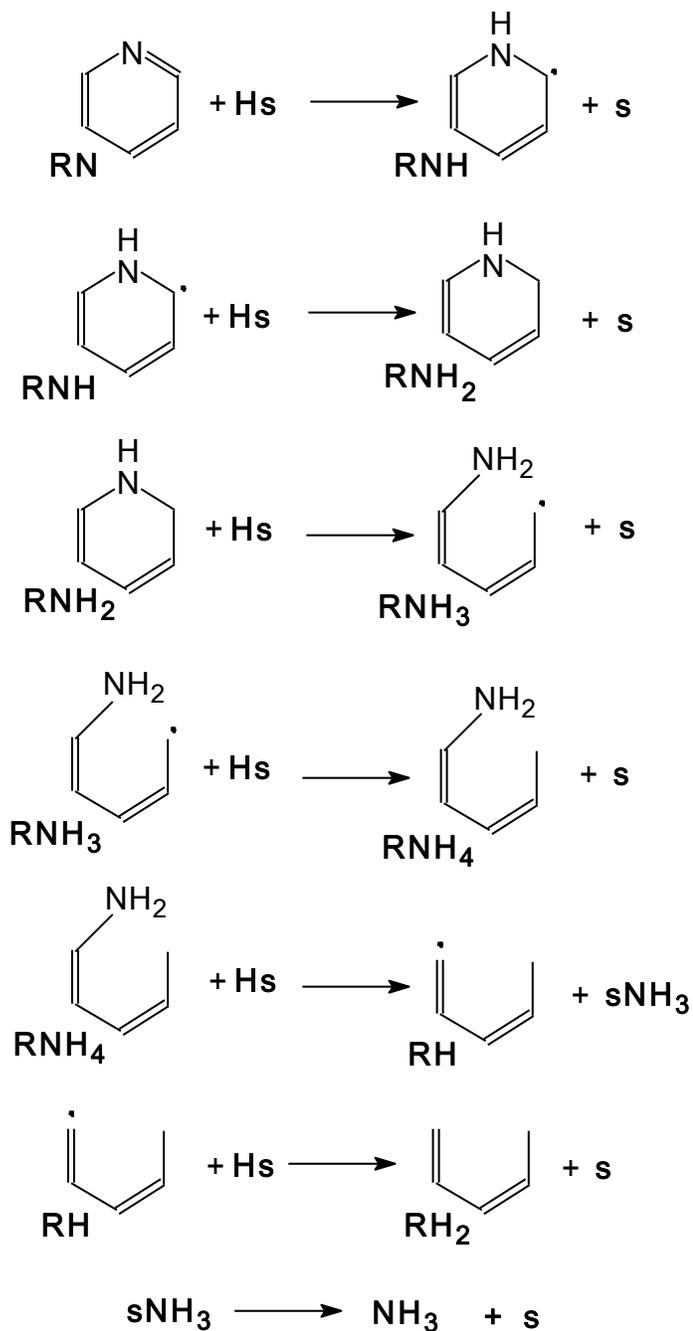


Figura 7. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de piridina

La codificación del mecanismo de reacción, por ejemplo para el caso de tiofeno (Tabla 1), es necesaria ya que el programa LSODE no entiende, y tampoco lo necesita, el mecanismo escrito con las formulas estructurales; por esta razón, se emplea una etiqueta o código para cada reactante, intermediario y producto durante la introducción del mecanismo en el programa para la alimentación del modelo. Para cada una de estas etiquetas se siguen ciertas reglas para caracteres típicos en programación.

Aunque nunca se sabe cuál es el verdadero mecanismo a través del cual transcurre una reacción, sino que se toma la propuesta que concuerde mejor con evidencias experimentales, se sabe con absoluta certeza que el mecanismo está compuesto por tres grupos de reacciones; esta clasificación se hace principalmente de acuerdo al compartimiento en el cuál ocurren los cuales están indicados en la Tabla 1 con distintos colores. Así los pasos elementales en color rojo, muestran la generación de hidrógeno atómico en el compartimiento electroquímico (ce), en gris se indica la difusión de H[•] en el Pd, el negro destaca la reacción no deseada de recombinación de hidrógeno y por último la coloración azul oscura destaca la reacción del H[•] con el sustrato orgánico.

Tabla 1. Propuesta mecanística codificada para la reacción de conversión de tiofeno

Paso elemental	Ecuación química
1	$H_2O + e^- \rightarrow H_{ce} + OH^-$
2	$H_{ce} + S_{ce} \rightarrow H_{ce}S_{ce}$
3	$H_{ce}S_{ce} + H_{ce}S_{ce} \rightarrow sH_{2ce}S$
4	$sH_{2ce}S \rightarrow sH_{2ce} + S_{ce}$
5	$sH_{2ce} \rightarrow H_{2ce} + S_{ce}$
6D	$H_{ce}S_{ce} + s \rightarrow Hs + S_{ce}$
7	$Hs + Hs \rightarrow sH_2s$
8	$sH_2s \rightarrow sH_2 + s$
9	$sH_2 \rightarrow H_2 + s$

Tabla 2. Propuesta mecanística codificada para la reacción de conversión de tiofeno (continuación)

Paso elemental	Ecuación química
10	$RS + H_s \rightarrow RSH + s$
11	$RSH + H_s \rightarrow RSH_2 + s$
12	$RSH_2 + H_s \rightarrow RH + H_2Ss$
13	$RH + H_s \rightarrow RH_2 + s$
14	$H_2Ss \rightarrow H_2S + s$

Los pasos elementales (1 al 9) son idénticos para todos los compuestos estudiados, puesto que este conjunto de reacciones BEP ocurren en el compartimiento electroquímico o sobre la lámina de Pd y son termodinámicamente independientes del sustrato. A partir del paso elemental 10, aunque la codificación se mantenga para cada tipo de sustrato (azufrado o nitrogenado), el mecanismo se cambia para cada uno, aunque la ruta mecanística sea DDS para todos los casos.

4.7. Planteamiento de las ecuaciones diferenciales

Supongamos que nuestro mecanismo consta de cuatro pasos elementales:



Para cada uno de los reactantes e intermediarios involucrados en estos pasos escribimos las leyes de velocidad como cambios de concentración en función del tiempo, las constantes de aparición de las especies son positivas y las constantes de desaparición de las especies son negativas. El electrón es considerado como un reactante puesto que aparece en el primer paso elemental del mecanismo; sin

embargo, presenta la particularidad de no estar presente a $t=0$, razón por la cual la expresión de velocidad para éste posee un término adicional a la desaparición. Este término establece que la aparición de electrones durante el transcurso de la reacción es directamente proporcional a la intensidad de corriente y el tiempo de su aplicación (según la Ley de Faraday).

Debido a que nuestro modelo parte de hechos que no son necesariamente ciertos (premisas del modelo), las ecuaciones de velocidad que representan los cambios de concentración en función del tiempo de algunas de las especies del mecanismo que se muestran a continuación (ecuaciones 21 y 22), se les llama ecuaciones cinéticas formales.

$$\frac{dH_2O}{dt} = -k_1 \cdot H_2O \cdot e^- \quad (21)$$

Para el resto de las especies el cálculo es similar, la única excepción se muestra en la ecuación 22; una de las particularidades de la cinética electroquímica es que al electrón se le considera como un reactante ya que además del término de desaparición también se incluye un término de aparición en su ecuación de velocidad.

$$\frac{de^-}{dt} = \left(\frac{C_d i_c}{F} \right) \cdot \int_0^{t_R} dt - k_1 \cdot H_2O \cdot e^- \quad (22)$$

Por esta razón en el presente estudio se propone, en concordancia con la Ley de Faraday, que la aparición de electrones en un intervalo igual al tiempo de reacción $[0, t_R]$ es directamente proporcional a este intervalo mediante una constante de proporcionalidad que involucra la intensidad de corriente catódica aplicada (i_c) igual a 0,025 A, la constante de Faraday (F) igual a 96.500 Coul.mol⁻¹ y una constante (C_d) en seg⁻¹. Esta última constante sólo garantiza la correcta dimensionalidad (mol.seg⁻¹) del primer término del segundo miembro de la ecuación 22 y por lo tanto es igual a la unidad.

4.8. Establecimientos de las condiciones iniciales

Para poner en marcha el modelo se necesitan las constantes cinéticas específicas de velocidad (k_n), junto a las concentraciones iniciales de los reactantes. Las demás magnitudes son constantes que se emplean en la infraestructura de cálculo de las k_n , por ejemplo el área geométrica de la superficie de paladio es una constante que se usa para calcular la concentración inicial de los electrones. Las condiciones iniciales son indispensables para la puesta en marcha del modelo cinético. El mecanismo de reacción no es en realidad una condición inicial, puesto que una vez que se propone este se transforma en el sistema de ecuaciones diferenciales y las constantes específicas de velocidad. La primera transformación se hace escribiendo los cambios de concentración en función del tiempo (Ley de velocidad) para cada reactante, intermediario y producto; mientras la segunda transformación se hace calculando las k_n a partir los parámetros cinéticos que están asociados a las transformaciones químicas que son propias del mecanismo propuesto.

Las condiciones de contorno del sistema de ecuaciones diferenciales del modelo cinético, están asociadas a las concentraciones iniciales de cada uno de los componentes del modelo cinético (Tabla 2).

Tabla 3. Condiciones iniciales para la conversión de compuestos azufrados

Parámetro	moles iniciales
n_{agua}	2,78
n_R	$7,4 \times 10^{-4}$
n_{e^-}	0,07

Donde n_{agua} es la cantidad en moles de agua en medio básico que hay en el compartimiento electroquímico, n_R es la cantidad en moles de compuesto azufrado en el compartimiento químico del sistema de reacción y n_{e^-} es el número de moles de

electrones usado para la generación del H[•]. La razón por la cual se usan moles en lugar de unidades de concentración molar se debe a que el volumen se mantiene constante, además que las expresiones cinéticas siguen leyes de molecularidad.

En el caso del cálculo de los moles de electrones se considera la Ley de Faraday (ecuación 23):

$$n_{e^-} = \frac{\Delta t_R A_{Pd} j_c}{F} \quad (23)$$

, donde Δt_R es el tiempo de la reacción e igual a 72 horas (259.200 seg), j_c igual a 0,00192 A.cm⁻², A_{Pd} es igual a 12,96 cm² (y no el área específica (A_E)) y F es la constante de Faraday igual a 96.500 Coul.mol⁻¹.

El sitio activo también es una especie que interviene en los mecanismos cuya cantidad inicial es distinta de cero. La cantidad inicial de sitios activos también es una condición inicial, pero se expresa de manera un tanto diferente a los parámetros anteriores, esta diferencia radica en las unidades. En este caso no se emplea moles para la cantidad inicial de sitios activos, sino que se habla en términos de fracción de sitios activos ocupados (θ) por el sustrato que reacciona y fracción de sitios activos disponibles ($1-\theta$), por esta razón inicialmente la cantidad de sitios activos disponibles es 1, ya que θ es cero (ecuación 24). Es decir justo antes de que empiece la reacción hay disponibilidad total de los sitios activos. Este tratamiento de definir la fracción de sitios activos igual a 1, es igual que en catálisis heterogénea y se basa en la Ley cinética de Langmuir-Hinshelwood [28,29]:

$$s = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (24)$$

El establecimiento de las condiciones iniciales para los compuestos nitrogenados es similar, salvo los moles de compuesto nitrogenado (iguales a 1,2x10⁻³ mol) y los tiempos de reacción (1 hora para piridina y 7 horas para quinolina).

4.9. Definición de los parámetros cinéticos

Con la finalidad de poner en marcha al solucionador de ecuaciones diferenciales *LSODE* se debe tener con anticipación la infraestructura de cálculo de los cambios de entalpía y entropía de activación, necesarios para calcular las constantes cinéticas de cada uno de los pasos elementales que conforman el mecanismo de cada compuesto. Estas vienen a ser las condiciones de contorno de las ecuaciones diferenciales, derivadas de las leyes de velocidad y que tienen como variables los cambios de concentración de especies en función del tiempo, a través de los cuales se construyen los perfiles concentración.

4.9.1. Cálculo de las constantes cinéticas

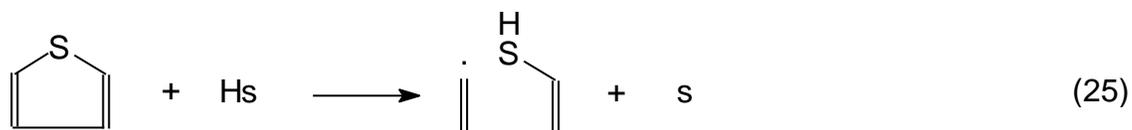
Para comprender más a fondo la dimensionalidad de los cálculos que vendrán a continuación es importante recalcar que las constantes cinéticas de cada paso elemental, es decir las constantes específicas de velocidad de las propuestas mecanísticas para las reacciones asistidas electroquímicamente, poseen distintas unidades; este hecho no es contradictorio ya que en cinética clásica las unidades de estas constantes dependen del orden de reacción. Como en nuestro caso estamos considerando a los pasos elementales como reacciones, sería un especulativo y extenso trabajo, no necesario además, determinar la dimensionalidad de estas constantes por este método, simplemente al plantear las leyes de velocidad se deduce rápidamente que unidades posee cada constante ($\text{mol} \cdot \text{seg}^{-1}$, seg^{-1} o $\text{mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)

Para calcular las constantes cinéticas de cada paso elemental, empleando la ecuación de Arrhenius, es necesario determinar las diferencias de energía y entropía de activación de cada uno de los pasos elementales que conforman el mecanismo propuesto para cada uno de los compuestos estudiados mediante las entalpía y entropía de reacción (ΔH_R y ΔS_R respectivamente), ya que se asume que existe una relación lineal entre ΔH_R y la E_a , así como también entre la diferencia ΔS_R y la ΔS_a . De esta manera, cada uno de los pasos elementales es considerado como reacciones

BEP. Tal como lo expresa el principio de Bells-Evans-Polanyi, los parámetros de activación se obtendrán a través de la correlación con sus respectivos parámetros de reacción, ya que el cálculo para estos últimos está bien definido desde la termodinámica clásica o elemental. Para ello se emplea un diagrama de energía potencial versus coordenada de reacción para un paso elemental hipotético, en el cual puede verse claramente que existe una relación lineal entre los cambios de entalpía de reacción con sus respectivas energías de activación.

Para cada uno de los compuestos estudiados estos parámetros se calcularon de manera similar. La manera como fueron calculados se indica a continuación:

1. Los cambios de entalpía de reacción de cada uno de los pasos elementales se calculan mediante la termodinámica clásica, donde se establece que estos son iguales a las diferencias de energías de disociación de los enlaces rotos menos los enlaces formados. Por ejemplo, el mecanismo de conversión de tiofeno involucra entre otros pasos elementales el siguiente:



, siguiendo el principio anterior el ΔH_R para este paso elemental será:

$$\Delta H_R = ED_{\text{HPd}} + ED_{\text{CS}} - ED_{\text{SH}} \quad (26)$$

, donde ED_{AB} (ED_{HPd} o ED_{CS} o ED_{SH}) significa energía de disociación del enlace existente entre un átomo A y un átomo B. En otras palabras, se forma un enlace azufre-hidrógeno y se rompe un enlace carbono-azufre y se supone que la energía de enlace de H^\bullet adsorbido sobre un sitio activo de la superficie de paladio (s), es decir la energía de enlace de la especie Hs, es igual a ED_{HPd} .

2. Se asume que existe una relación matemática entre las diferencias de entalpías de reacción de los pasos elementales con sus respectivas energías de activación. En el caso que el paso elemental considerado como reacción, según

el Principio de Bells-Evans-Polanyi, es endotérmico; la forma funcional más sencilla para la energía de activación viene dada por:

$$E_a = E_0 - |\Delta H_R| \Leftrightarrow \Delta H_R < 0 \quad (27)$$

, debido a que el cambio de entalpía de reacción es negativo. La ecuación 27 es derivada del diagrama de energía potencial (E_p) versus coordenada de reacción (CR) dado en la Figura 8.

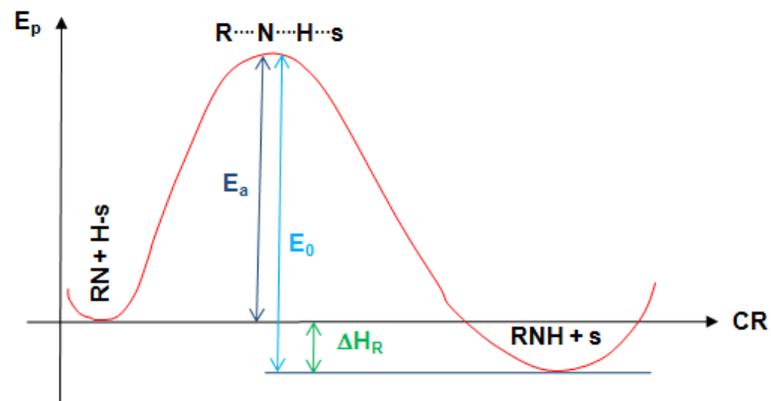


Figura 8. Diagrama ilustrativo de la forma funcional de la energía de activación para una reacción endotérmica.

En la Figura 8 se muestra como ejemplo el diagrama de energía potencial versus coordenada de reacción de conversión de un compuesto orgánico nitrogenado para el paso elemental donde el sustrato reacciona con el hidrógeno adsorbido sobre un sitio activo de la superficie de paladio denotado como s. El cálculo del ΔH_R resultó ser negativo para este paso elemental, que es considerado como una reacción según el principio de BEP. El estado de transición ($R \cdots N \cdots H \cdots s$) se alcanza luego de superar la barrera de energía de activación, que es obtenida por diferencia entre el parámetro de ajuste E_0 y el ΔH_R , indicados con la flecha azul y verde respectivamente.

Además de sencillez del modelo, también se busca una buena aproximación a la realidad; para ello se corrigen los defectos de cálculo de los ΔH_R de la

ecuación 27 empleando términos de ajuste (f y F_{pe}) que son manipulables, razón por la cual son parámetros de ajuste del modelo cinético, resultando la ecuación 28.

$$E_a = E_0 - f \frac{|\Delta H_R|}{F_{pe}} \Leftrightarrow \Delta H_R < 0 \quad (28)$$

, el término f es un parámetro de ajuste adimensional que en el caso de las reacciones asistidas electroquímicamente se encontró que siempre era igual a cero. Por esta razón la expresión definitiva para el cálculo de la energía de activación de un paso elemental endotérmico, resulto ser:

$$E_a = E_0 \Leftrightarrow \Delta H_R < 0 \quad (29)$$

En el caso de una reacción es exotérmica la expresión más sencilla, según el Principio de Bells-Evans-Polanyi para el cálculo de la energía de activación, toma la siguiente forma:

$$E_a = E_0 + |\Delta H_R| \Leftrightarrow \Delta H_R > 0 \quad (30)$$

Debido a que el cambio de entalpía de reacción es positivo, la ecuación 30 es derivada del diagrama de energía potencial versus coordenada de reacción dado en la Figura 9.

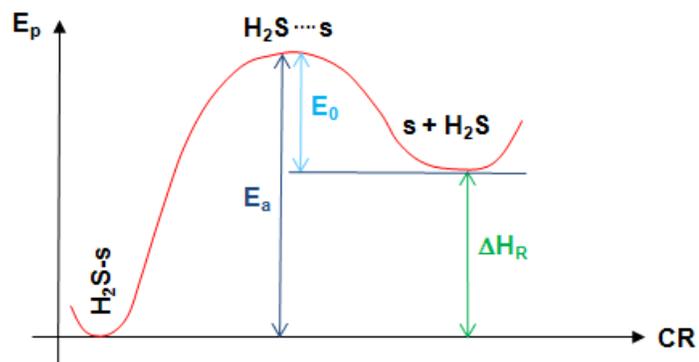


Figura 9. Diagrama ilustrativo de la forma funcional de la energía de activación para una reacción exotérmica.

La Figura 9 muestra un diagrama de energía potencial versus coordenada de reacción de la disociación entre el sulfuro de hidrógeno producido en la reacción de conversión asistida electroquímicamente de un compuesto azufrado y el sitio catalítico de paladio. El cálculo del ΔH_R resultó ser positivo para este paso elemental, que es considerado como una reacción según el principio de BEP. El estado de transición (H_2S^{\ddagger}) se alcanza luego de superar la energía de activación, que es obtenida al sumar el parámetro de ajuste E_0 y el ΔH_R , indicados con la flecha azul y verde, respectivamente.

Al igual que en el cálculo anterior, además de sencillez que es sinónimo de elegancia en modelaje, también se busca la aproximación a la realidad; para ello se corrigen los defectos de cálculo de los ΔH_R de la ecuación 30 empleando la ecuación 31.

$$E_a = E_0 + (1-f) \frac{|\Delta H_R|}{Fpe} \Leftrightarrow \Delta H_R > 0 \quad (31)$$

Fpe es uno de los términos de ajuste de ΔH_R y el término f es un parámetro de ajuste adimensional que en el caso de las reacciones asistidas electroquímicamente se encontró que siempre era igual a cero. Así la expresión definitiva para el cálculo de la energía de activación de un paso elemental exotérmico, resulta ser:

$$E_a = E_0 + \frac{|\Delta H_R|}{Fpe} \Leftrightarrow \Delta H_R > 0 \quad (32)$$

Fpe es un factor de corrección adimensional de ΔH_R el cual se encuentra dividiendo simplemente por cuestiones de forma o de gusto, bien podría ajustar la ecuación estando como factor, claro tendría otro valor que sería el inverso, pero no es importante ya que no tienen significado físico, lo que sí es importante resaltar es porque hay que modular los ΔH_R la razón es porque algunos de los valores de energías de disociación con los cuales fueron calculados son valores tomados del Handbook, los cuales son valores estimados bajo otras

condiciones de reacción no catalizadas, razón por la cual eran exageradamente altos y se modularon. Este parámetro de ajuste solo modula los ΔH_R de los pasos elementales con valores altos que no están estimados de acuerdo a las condiciones de reacción, por esta razón se exceptúan los pasos (4, 5, 6, 8 y 9) de todos los mecanismos. Tanto F_{pe} como f , al ser factores de ajuste del ΔH_R , se manipulan para encontrar los valores óptimos que hacen que el modelo concuerde mejor con los datos experimentales para luego ser transformados en parámetros de ajuste de las entropías de activación y por ende del modelo cinético de reacciones asistidas electroquímicamente, al igual que E_0 .

3. Se asume que existe una relación matemática entre las entropías de reacción de los pasos elementales con sus respectivas entropías de activación. Si la reacción posee un $\Delta S_R \leq 0$, esta relación es de la forma:

$$\Delta S_a = S_0 \Leftrightarrow \Delta S_R < 0 \quad (33)$$

, donde S_0 es el parámetro de ajuste de ΔS_a ; si la reacción posee un $\Delta S_R \leq 0$ la expresión es la siguiente:

$$\Delta S_a = S_0 + \Delta S_R \Leftrightarrow \Delta S_R > 0 \quad (34)$$

La primera correlación entre parámetros de reacción con parámetros de activación (ecuaciones 27 y 30) se fundamenta en el principio de Bell-Evans-Polanyi y la segunda relación (ecuaciones 33 y 34) es una propuesta original del presente estudio. Aunque no se puede ser exacto en las definiciones de los parámetros de activación, la exactitud en los parámetros de reacción (ΔH_R y ΔS_R) se logra con el empleo de E_0 , S_0 , f y F_{pe} que son los factores de ajuste o de corrección de E_a y ΔS_a , comúnmente son llamados parámetros de ajuste del modelo cinético.

4. El parámetro ΔS_R se calcula mediante la aplicación de los principios de la termodinámica. Sin embargo, para el caso de las reacción donde hay sitios activos asociados con el H^* adsorbido, los términos de entropía para estas especies son difíciles de determinar, por lo cual se debe explicar el cálculo de

ΔS_R para el paso elemental de la adsorción de hidrógeno atómico sobre un sitio activo de la superficie de la lámina de paladio, según la reacción:



, donde s es un sitio activo de la superficie de paladio y Hs es la especie hidrógeno atómico adsorbida sobre s , la cual es reactiva y por conveniencia en la codificación del mecanismo no se colocó como H^{\bullet} . Para el cálculo deseado se debería aplicar la siguiente relación:

$$\Delta S_R = S_{Hs} - S_{H^{\square}} - S_s \quad (36)$$

, donde los términos S_{Hs} , $S_{H^{\square}}$ y S_s son las entropías de Hs , H^{\bullet} y s respectivamente. La ecuación 36 es la expresión termodinámicamente exacta para el ΔS_R del paso elemental de la ecuación 35; es decir la diferencia de entropía de cada uno de los pasos elementales es igual a la sumatoria de las entropías de cada una de las especies de los productos menos la sumatoria de las entropías de cada uno de los reactantes, ya que se considera que cada paso elemental es una reacción BEP. Los términos entrópicos que contienen la matriz del sitio activo se calculan de otra forma, S_{Hs} y S_s son difíciles de hallar; por esta razón, se propone (con base a la teoría del estado de transición) que la diferencia entre estos términos es aproximadamente igual a:

$$S_{Hs} - S_s \cong S_H - S_H^T + S_{Hs}^V \quad (37)$$

, donde los términos S_H^T y S_{Hs}^V representan la entropía traslacional y entropía vibracional de hidrógeno atómico respectivamente. Esta aproximación es válida, ya que el hidrógeno atómico cuando es absorbido sobre la superficie de paladio pierde un grado de libertad traslacional y gana un grado de libertad vibracional, la componente rotacional de la entropía se desprecia por ser mucho menor que los otros dos componentes. Luego de sustituir la ecuación 37 en la ecuación 36 se obtiene:

$$\Delta S_R \cong -S_H + S_H - S_H^T + S_{Hs}^V \quad (38)$$

, donde el término entropía vibracional del hidrógeno atómico adsorbido es aproximadamente igual a cero, ya que se asume (según el teorema de equipartición de la energía) que el producto entre la constante de Boltzmann (k_B) y la temperatura (T) es mucho menor que la constante de Planck (h) y la frecuencia de dicha vibración (ν):

$$k_B T \ll h\nu \quad (39)$$

Esta aproximación (ecuación 39) ha sido derivada de la física estadística para el cálculo de la entropía de una molécula diatómica homonuclear [30]; simplificando la ecuación 38, según el razonamiento anterior, se obtiene una expresión para el cambio de entalpía de reacción de la adsorción de hidrógeno atómico sobre un sitio activo de la superficie de la lámina de paladio, según:

$$\Delta S_R \cong -S_H^T \quad (40)$$

5. Para los pasos elementales restantes, donde están involucrados sitios activos asociados con el hidrógeno atómico adsorbido (ecuación 41), el cálculo es distinto:



, donde A representa cualquiera de los intermediarios involucrados en el mecanismo y AH es el intermediario hidrogenado. El cálculo para el ΔS_R sigue la ecuación:

$$\Delta S_R = S_{AH} + S_s - S_A - S_{H_s} \quad (42)$$

, donde S_{AH} y S_A son las entropías de los intermediarios AH y A , respectivamente y se obtienen a través de métodos de adición de grupos funcionales [31]. El segundo término (S_s) y el tercero ($-S_{H_s}$) del segundo miembro de la ecuación contienen al sitio activo asociado con el hidrógeno atómico adsorbido; por esta razón también se sustituye, al igual que el caso anterior la ecuación 37, (según el razonamiento anterior) una expresión para el cambio de entalpía de reacción de cualquiera de los intermediarios postulados en cualquiera de las propuestas mecanísticas que alimentan el modelo:

$$\Delta S_R \cong S_{AH} - S_A - S_H + S_H^T \quad (43)$$

6. Para el caso de los pasos elementales donde se produce H₂S adsorbido sobre un sitio activo de la superficie de paladio (H₂Ss), según:



La expresión termodinámicamente exacta para el cambio de entropía es la siguiente:

$$\Delta S_R \cong S_{H_2S} + S_s - S_{H_2Ss} \quad (45)$$

, debido a que esta expresión también contiene términos de entropía de especies que involucran sitios activos de la superficie de paladio (S_s y S_{H₂Ss}), lo cuales son difíciles de hallar, se usa la siguiente aproximación:

$$\Delta S_R \cong S_{H_2S} - S_{H_2S} - S_{H_2S}^T \quad (46)$$

Similar a la ecuación 31, la diferencia entre los términos que son difíciles de hallar puede ser rescrita y calculada según:

$$S_{H_2Ss} - S_s \cong S_{H_2S} - S_{H_2S}^T \quad (47)$$

Debido a que en la ecuación 46 existen dos términos iguales de entropía (S_{H₂S}), pero con distintos signos, se cancelan resultando la ecuación 48; según el razonamiento anterior es una expresión para el cambio de entalpía de reacción de pasos elementales donde hay sitios activos asociados con el H₂S adsorbido sobre la superficie de paladio:

$$\Delta S_R \cong S_{H_2S}^T \quad (48)$$

7. Para el caso de las reacciones donde hay sitios activos asociados con el H[•] y H₂S adsorbidos, según:



, donde RSH₂ representa por ejemplo el sustrato azufrado el cual ha sido hidrogenado dos veces y RH representa el sustrato desulfurado. Para calcular el respectivo ΔS_R se aplica la siguiente relación:

$$\Delta S_R = S_{RH} + S_{H_2S_s} - S_{RSH_2} - S_{H_s} \quad (50)$$

Esta es la expresión termodinámicamente exacta para el paso elemental descrito en la ecuación 49 y donde S_{RH} y S_{RSH_2} representan las entropías de las especies RH Y RSH_2 .

Pero ¿Cómo hacer con los términos que contienen la matriz del sitio activo? No hay sitio activo de paladio libres (s) involucrados en el paso elemental de la ecuación 49; por esta razón, no existen los términos entrópicos de la especie denominada sitio activo de paladio (S_s) y no se puede aplicar directamente los mismos razonamientos de las secciones anteriores. Para calcular dicho valor se procede de la siguiente forma: se suma y resta S_s en el segundo miembro de la ecuación y se aplica la aproximación previamente discutida para el cálculo de la entropía del H^* adsorbido, obteniéndose:

$$\Delta S_R = S_{RH} + S_{H_2S_s} - S_s - S_{RSH_2} - S_{H_s} + S_s \quad (51)$$

De esta manera se pueden aplicar las aproximaciones discutidas en los casos previos (ecuaciones 37 y 47). Sustituyendo ambas expresiones en la ecuación 51, resulta:

$$\Delta S_R \cong S_{RH} - S_{RSH_2} + S_{H_2S} - S_{H_2S}^T - (S_H - S_H^T) \quad (52)$$

, que representa una expresión para hallar los cambios de entalpía de reacción de pasos elementales donde hay sitios activos asociados con el H y H_2S adsorbidos simultáneamente.

La Tabla 4 contiene el resumen de la forma funcional de los ΔH_R y ΔS_R para todos los pasos elementales considerados en el mecanismo de la reacción asistida electroquímicamente de tiofeno; a excepción del paso elemental que corresponde a la electrolisis del agua, valor que se conoce con exactitud de la literatura y del paso de difusión de hidrógeno atómico a través de la membrana de paladio para el cual se calcula la constante “cinética” de una manera distinta debido a su particularidad.

Tabla 4. Formas funcionales de las diferencias de entalpías y entropías para cada paso elemental del mecanismo de conversión asistida electroquímicamente de tiofeno

Paso elemental	ΔH_R (cal.mol ⁻¹)	ΔS_R (cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$H_2O+e^- \rightarrow H_{ce}+OH^-$	65	8
$H_{ce}+S_{ce} \rightarrow H_{ce}S_{ce}$	$-ED_{HPd}$	$S_H - S_H^T - S_H$
$H_{ce}S_{ce}+H_{ce}S_{ce} \rightarrow sH_{2ce}S$	$-ED_{HH}$	$S_{H_2} - S_{H_2}^T - S_H - S_H^T - S_H - S_H^T$
$sH_{2ce}S \rightarrow sH_{2ce}+S_{ce}$	ED_{H_2Pd}	$S_{H_2} - S_{H_2}^T - S_{H_2} - S_{H_2}^T$
$sH_{2ce} \rightarrow H_{2ce}+S_{ce}$	ED_{H_2Pd}	$S_{H_2} - S_{H_2} - S_{H_2}^T$
$H_{ce}S_{ce}+s \rightarrow Hs+s_{ce}$		
$Hs+Hs \rightarrow sH_2S$	$-ED_{HH}$	$S_{H_2} - S_{H_2}^T - S_H - S_H^T - S_H - S_H^T$
$sH_2S \rightarrow sH_2+s$	ED_{H_2Pd}	$S_{H_2} - S_{H_2}^T - S_H - S_H^T - S_H - S_H^T$
$sH_2 \rightarrow H_2+s$	ED_{H_2Pd}	$S_{H_2} - S_{H_2}^T - S_H - S_H^T - S_H - S_H^T$
$RS+Hs \rightarrow RSH+s$	$ED_{HPd} + ED_{CS} - ED_{SH}$	$S_{RSH} - S_{RS} - S_H - S_H^T$
$RSH+Hs \rightarrow RSH_2+s$	$ED_{HPd} - ED_{CH}$	$S_{RSH_2} - S_{RSH} - S_H - S_H^T$
$RSH_2+Hs \rightarrow RH+H_2Ss$	$ED_{HPd} + ED_{CS} - ED_{SH}$	$S_{RH} - S_{RSH_2} + S_{H_2S} - S_H - S_H^T$
$RH+Hs \rightarrow RH_2+s$	$ED_{HPd} - ED_{CH}$	$S_{RH_2} - S_{RH} - S_H - S_H^T$
$H_2Ss \rightarrow H_2S+s$	ED_{SPd}	$S_{H_2S} - S_{H_2S} - S_{H_2S}^T$

Donde ED_{AB} significa energía de disociación del enlace entre el átomo A y el átomo B (por ejemplo ED_{HPd} , entre otras), S_z^T entropía traslacional de la especie z y S_z^V es la entropía vibracional de la especie z.

Una vez calculados las energías y entropías de activación de cada uno de los pasos elementales (salvo la reacción de difusión a través del Pd donde se aplica un tratamiento diferente y se muestra en la siguiente sección) considerados en las propuestas mecanísticas de cada sustrato, se obtienen de forma empírica las constantes específicas de velocidad a través de la ecuación de Arrhenius.

4.9.2. Definición y cálculo de la constante “cinética” de difusión

La constante “cinética” para la difusión de hidrógeno atómico a través del Pd no se obtiene a través de la ecuación de Arrhenius. Este fenómeno se considera como un paso elemental exclusivo en los mecanismos de reacción, ya que las únicas especies involucradas (paladio e hidrógeno atómico) no reaccionan, por esta razón se obtiene a través del siguiente razonamiento.

Según la Ley de Fick en una dimensión el flujo de especies (J en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{seg}^{-1}$), a través de una membrana de espesor definido y en un intervalo de tiempo, viene dado por la siguiente expresión:

$$J_{x,t} = D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (53)$$

J es directamente proporcional al coeficiente de difusión (D) en $\text{cm}^2\cdot\text{seg}^{-1}$ de la especie en la membrana (en nuestro caso hidrógeno atómico en paladio) y el gradiente de concentración de esta especie en $\text{moles}\cdot\text{cm}^{-3}$ en una dirección, ya que en el presente estudio se considera la difusión como único mecanismo de transporte del hidrógeno atómico. Mediante el análisis dimensional podemos relacionar el flujo de especies (ecuación 53) con la velocidad de difusión en $\text{mol}\cdot\text{seg}^{-1}$, respecto al hidrógeno que está dentro de la membrana de paladio en un tiempo dado ($n_{\text{H}_{\text{ce}}\text{S}_{\text{ce}}} - n_{\text{H}_s}$), esta velocidad es:

$$V_D = k_D \cdot n_{\text{H}_{\text{ce}}\text{S}_{\text{ce}}} - n_{\text{H}_s} \quad (54)$$

, donde k_D es la constante “cinética” de difusión en seg^{-1} , $n_{\text{H}_{\text{ce}}\text{S}_{\text{ce}}}$ representa los moles de H^* que están en la superficie del compartimiento electroquímico mientras que n_{H_s} son

los moles de H^{*} que llegan a la superficie del compartimiento químico. El producto entre el flujo de especies, dado por La Ley Fick y el área geométrica de la membrana (A_{Pd}) en cm², es igual a la velocidad de difusión de hidrógeno en paladio:

$$J \cdot A_{Pd} = D \frac{\partial C}{\partial x} \cdot A_{Pd} = V_D \quad (55)$$

, por tanto se llega a una expresión que relaciona a k_D con D. Multiplicando la ecuación 53 por el A_{Pd} e igualándola con la ecuación 54 se obtiene:

$$J \cdot A_{Pd} \approx D \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot A_{Pd} = D \frac{\Delta n_H}{\Delta x \cdot V_L} \cdot A_{Pd} = D \frac{\Delta n_H}{\Delta x \cdot A_{Pd} \cdot \Delta x} \cdot A_{Pd} = D \frac{\Delta n_H}{\Delta x^2} \quad (56)$$

Haciendo de manera directa esta relación, es decir igualando las ecuaciones 54 y 56, esta ecuación es de la forma como se muestra:

$$k_D \cdot n_{H_{ceS_{ce}}} - n_{H_s} = D \frac{\Delta n_H}{\Delta x^2} = \frac{D}{\Delta x^2} \cdot n_{H_{ceS_{ce}}} - n_{H_s} \quad (57)$$

, se nota que en ambos miembros de la ecuación existe el término Δn_H por lo cual se cancelan y k_D es igual a:

$$k_D = \frac{D}{\Delta x^2} \quad (58)$$

Así se expresa la constante “cinética” de difusión empleada en los modelos y es una propuesta con la cual se encuentran buenos resultados. La magnitud de esta constante se obtiene sustituyendo $D = 3,97 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ y el espesor de la membrana de paladio $\Delta x = 0,0125 \text{ cm}$; de esta manera se obtiene que k_D es igual a $2,54 \cdot 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$

Este es el valor de la constante “cinética” de difusión empleado en la infraestructura de cálculo del presente modelo cinético, en la cual se busca determinar los cambios de concentración de especies presentes en los mecanismos de conversión de azufrados y nitrogenados en función del tiempo.

4.10. Puesta en marcha o funcionamiento del modelo

Una vez que se tienen las concentraciones iniciales de todas las especies que conforman la propuesta mecanística, se calculan todas las constantes cinéticas para cada paso elemental de este mecanismo y se procede a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales con LSODE. Para ello se genera el código de encabezado y subrutina del programa LSODE Fortran 77 (Figura 10), el cual se puede describir según: Consiste en utilizar los programas de conversión de texto en ecuaciones diferenciales codificadas en el lenguaje de programación Fortran 77. La aplicación denominada *transpuesto.for* posee como entrada a los archivos *compNocero.dat* (Archivo con las concentraciones distintas de cero de los componentes del mecanismo) y *mecanizador1.dat* (Contiene el mecanismo escrito en horizontal) y como salida a los archivos: *compon.dat* (Contiene todos los componentes del mecanismo y sus concentraciones) y *mecanis.dat* (Contiene el mecanismo escrito en vertical). Es decir *transpuesto.for* transforma el mecanismo propuesto de forma horizontal en vertical y crea una salida de componentes con su respectiva concentración para que ambos datos puedan ser entendidos por la máquina y así mediante la aplicación *generar.for* se puedan generar las ecuaciones diferenciales asociadas las leyes de velocidad del mecanismo. Por último, los archivos de salida de *generar.for* (*modi4.dat* y *modi6.dat*) se convierten en archivos de entrada para el programa LSODE; que resuelve las ecuaciones diferenciales y entrega un archivo denominado *resultados.dat*. Este archivo contiene una tabla de los perfiles de concentración en función del tiempo que es manejada en Microsoft office Excel y transformada en un gráfico teórico de conversión como función del tiempo.

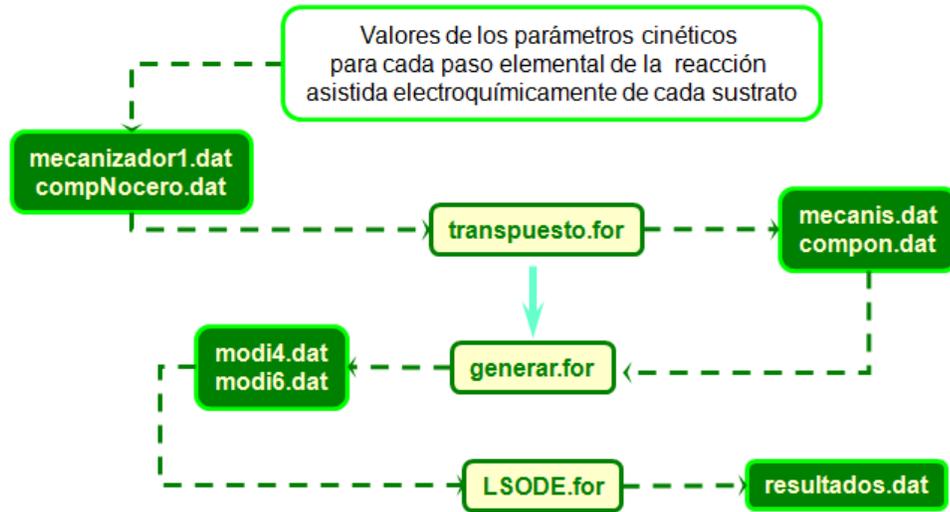


Figura 10. Codificación de los datos y verticalización del mecanismo de entrada a LSODE.

La puesta en marcha o funcionamiento del modelo, es decir una vez que se ingresa un mecanismo, consta de tres pasos:

1. Fijar valores de los parámetros de ajuste. Los parámetros de ajuste son F_{pe} , S_0 , E_0 y f , pero se encontró que f era cero para todos los cálculos por esta razón se mantiene este valor fijo y se varía el resto de los parámetros de ajuste. Por ejemplo segundo se varía F_{pe} , manteniendo fijos a S_0 y E_0 e iguales a cero; cuando se ha encontrado un valor óptimo para F_{pe} (es decir el valor en el cual la desviación porcentual promedio entre la curva experimental y el modelo es mínima) se deja fijo E_0 y se varía S_0 hasta encontrar un óptimo y así sucesivamente (el procedimiento rutinario se encuentra esquematizado en la Figura 11). Inicialmente el factor de ajuste F_{pe} es 1 kcal.mol^{-1} , que es el mínimo valor que podría tener para que el resultado no sea una indeterminación, ya que este parámetro de ajuste es un divisor y no un múltiplo. Luego, por tanteo, se obtiene el valor que logra que los resultados experimentales y los teóricos sean lo más cercanos entre sí, según el margen de error fijado. Inicialmente el factor de ajuste de la energía de activación E_0 es 0, luego, por tanteo, se obtiene el

valor que logra que los resultados experimentales y los teóricos sean lo más cercanos entre sí, según el margen de error fijado. Por otra parte, el factor de ajuste de la entropía S_0 es 0 y luego, por tanteo, se obtiene el valor que logra que los resultados experimentales y los teóricos sean lo más cercanos entre sí, según el margen de error fijado.

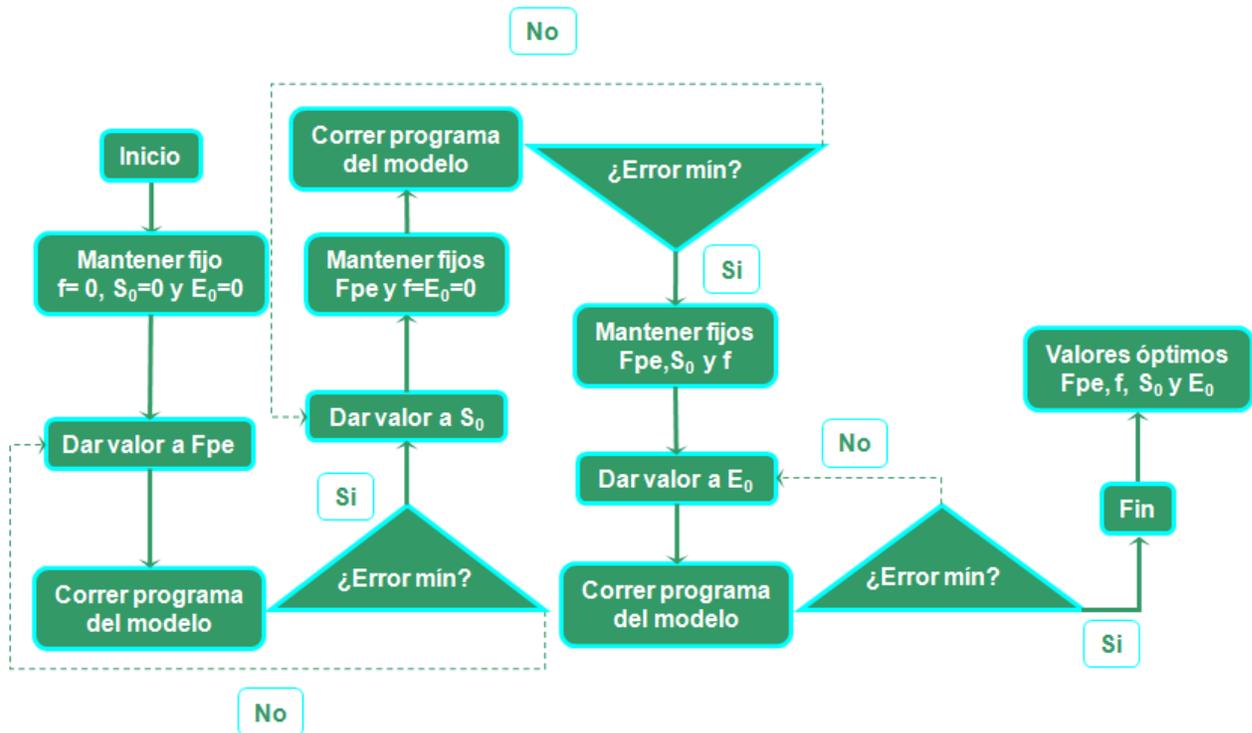


Figura 11. Algoritmo para encontrar el valor óptimo de los parámetros de ajuste del modelo.

2. Calcular las constantes cinéticas k , a través de la ecuación de Arrhenius bajo el ambiente de Excel.
3. Utilizar el programa LSODE para resolver las ecuaciones diferenciales. Luego de que el programa LSODE entrega los resultados, van al tabulador en Fortran.

El algoritmo general de funcionamiento del modelo se ilustra en la Figura 12. Los cuadros de color azul representan la codificación del mecanismo de reacción propuesto

y el establecimiento de las formas funcionales de los parámetros de reacción (ΔH_R y ΔS_R), los cuadros de color verde representan la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales, las cuales se generan luego que el mecanismo codificado escrito en forma vertical (lenguaje que entiende el programa) ha sido leído y el programa *generar.for* ha planteado las ecuaciones de velocidad de cada especie (reactante, intermediario y producto); que son ecuaciones diferenciales que tienen como constantes las constantes cinéticas de cada paso elemental del mecanismo propuesto. Una vez que se han encontrado las incógnitas de estas ecuaciones, los cambios de concentración en función del tiempo de cada especie, el programa LSODE entrega en el ambiente de Microsoft Office Excel los perfiles teóricos de concentración que deben ser sometidos a validación mediante su confrontación con los perfiles experimentales, siguiendo las hipótesis que se indican en los cuadros de color rojo del diagrama de flujo. En caso de que los resultados del modelo no coincidan con los datos experimentales se procede a variar los parámetros de ajustes sistemáticamente, para así hallar las mejores constantes cinéticas; éstas son aquellas que generan los perfiles teóricos que coinciden con los experimentales dentro su margen de error experimental. Si los parámetros de ajuste son agotados (es decir no existe otra combinación de sus valores que arroje una mejor solución) y que aún no se obtiene una correlación aceptable entre los perfiles, esto significa que el mecanismo propuesto no es el correcto, es decir no se aproxima bien a la realidad. Por lo tanto hay que plantear un nuevo mecanismo y se repiten los pasos descritos anteriormente.

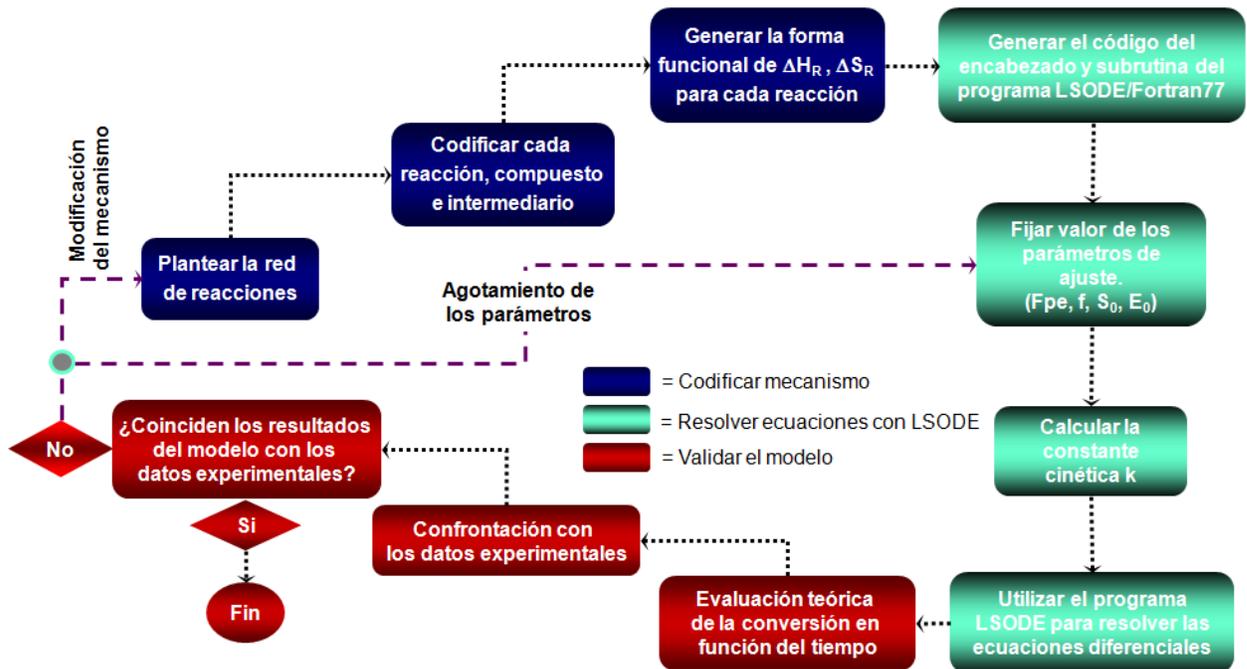


Figura 12. Esquema de funcionamiento general para el modelo cinético de reacciones asistidas electroquímicamente

La nueva estructura del modelo cinético que se desarrolla en el presente trabajo se diferencia de la versión anterior, principalmente porque emplea un solucionador de ecuaciones diferenciales de doble precisión denominado LSODE y no el programa ACUCHEM. Las razones por las cuales se decide migrar representan múltiples ventajas:

- ❖ Anteriormente habían combinaciones de los parámetros de ajustes para los cuales ACUCHEM no arrojaba una solución, indicaba error.
- ❖ LSODE también permite diferenciar los parámetros de ajuste para cada paso elemental, esto permite un mayor control de la curva teórica para el ajuste con la curva experimental y así se obtienen mejores resultados.
- ❖ LSODE es capaz de aceptar formas funcionales para las constantes cinéticas, pero ACUCHEM sólo acepta un número, aumentando así la exactitud.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La nueva versión del modelo cinético para las reacciones asistidas electroquímicamente, vía permeación de hidrógeno, arrojó tres familias de resultados: los posibles mecanismos de las reacciones de conversión de compuestos azufrados y compuestos nitrogenados, los perfiles de concentración teóricos en función del tiempo para cada uno de los compuestos estudiados y las constantes específicas de velocidad para cada una de las reacciones a partir de la infraestructura de cálculo.

Adicionalmente, este trabajo condujo a una propuesta para el modelaje cinético de estas reacciones, considerando superficies de negro de paladio modificadas con metales. Esta propuesta está construida con base a: los nuevos cálculos computacionales que hay que hacer y los resultados experimentales que hay que obtener para validar el modelo cinético en cada una de las nuevas versiones que se proponen.

5.1. Mecanismos de reacciones asistidas electroquímicamente

El primer paso para el desarrollo del modelo cinético de las reacciones asistidas electroquímicamente de moléculas modelo fue establecer los mecanismos de reacción basados en las premisas expuestas anteriormente en la sección 4.4. y luego poner en marcha el modelo (sección 4.10.) con el fin de encontrar los perfiles de concentración teóricos de cada compuesto.

Debido a que los mecanismos de reacción propuestos arrojaran perfiles de concentración teóricos más acorde con los datos experimentales, se cree que las reacciones asistidas electroquímicamente van vía radical libre. El H^\bullet es el iniciador de estos radicales libres ya que este intermediario posee un número impar de electrones, puesto que es generado tras la ruptura homolítica de uno de los enlaces de la molécula de agua. Estos mecanismos constan de 14 pasos elementales y 21 especies en el caso de la conversión de azufrados, así como de 16 pasos elementales y 23 especies en el caso de los nitrogenados.

La codificación de las especies que conforman los mecanismos de reacción empleada para T, DBT, 4DBT y 46DBT es igual, ya que los cálculos de los parámetros cinéticos no dependen de la etiqueta de las especies (por ejemplo el cálculo de los ΔH_R depende de las energías de enlaces que se rompen y se forman en cada paso), para P y Q también se emplean etiquetas idénticas.

Los mecanismos de reacción propuestos para la conversión de compuestos orgánicos azufrados (T, DBT, 4DBT y 46DBT) y nitrogenados (P y Q) con H^\bullet permeado, consisten en que una vez que la molécula orgánica llega a la superficie de paladio (superficie de reacción) la cual es rica en H^\bullet , el sustrato reacciona con el H^\bullet apareciendo el primer intermediario radical codificado como RSH en el caso de los azufrados y RNH en el caso de los nitrogenados, los cuales se consideran con una sola estructura de resonancia y no el híbrido, ya que el modelo es lo más simple posible y de lo contrario se tendría que considerar otras reacciones colaterales como la dimerización y una posible polimerización. En todos los casos se debe decidir si el primer paso es la hidrogenación del doble enlace carbono-nitrógeno o la hidrogenación de uno de los enlaces carbono-carbono, encontrándose total concordancia con los mecanismos propuestos en el hidrot ratamiento convencional donde se afirma que la desnitrógenación necesita un paso previo de hidrogenación, antes del rompimiento del enlace carbono-heteroátomo a diferencia de la desulfuración.

A continuación se muestra los mecanismo para la conversión de estos sustratos con las moléculas de reactantes, intermediarios y productos escritas bajo su formula estructural y acompañadas de la respectiva codificación.

5.1.1. Mecanismos de conversión de azufrados

Para las reacciones de conversión de compuestos azufrados se propone un mecanismo vía radical libre cuyo radical iniciador es el H^\bullet que se encuentra en todo momento disponible en la superficie de negro de paladio (superficie de reacción). Según la

propuesta mecanística que se mostró en la Figura 5 el tiofeno reacciona con el H^\bullet para dar 1,3-butadieno (RH_2) y H_2S como productos.

En un primer paso se genera una radical de tipo mercaptano (RSH_2) a través de desulfuración directa, tiofeno es más fácil de desulfurar ya que no es aromática (lo más probable es que el único producto orgánico en la reacción no contenga azufre). Los mecanismo consiste en la eliminación del azufre del esqueleto carbonado de tiofeno con el mínimo de pasos elementales, para garantizar la sencillez del modelo y evitar las especulaciones, ya que los únicos datos experimentales con los cuales se cuenta son datos de conversión de reactantes en función del tiempo; otras posibilidades de mecanismos, como por ejemplo las hidrogenaciones sucesivas del 1,3-butadieno (para dar por ejemplo butano e isómeros del buteno para el caso de la reacción con T) no son postulados, se descartan ya que esta propuesta es la más simple que arroja una correlación aceptable con los perfiles de concentración experimentales.

En esta propuesta mecanística se postulan una serie de intermediarios que pueden ser detectados a nivel experimental (por ejemplo los mercaptanos que aparecen luego del rompimiento del primer enlace carbono-azufre), a diferencia de los radicales ya que son muy reactivos por lo cual aparecen y desaparecen rápidamente.

La idea de un mecanismo vía desulfuración directa, no a través de la hidrogenación, se asume porque la desulfuración, a diferencia de la desnitrogenación, no necesita un paso previo de hidrogenación para el rompimiento del enlace carbono-heteroátomo, debido a que en general los enlaces carbono-azufre son más débiles que los enlaces carbono nitrógeno.

Con el objetivo de desarrollar un modelo cinético lo más simple posible se plantean mecanismos similares para los compuestos azufrados estudiados, encontrándose buena correlación salvo para el 4DBT, cuyo perfil teórico de conversión no esta dentro del error experimental, probablemente debido a que los mecanismos de reacción dependen de la simetría de la molécula, puesto que se sabe que la reactividad química depende de la estructura de las moléculas.

Según la propuesta mecanística que se muestra en la Figura 13 el dibenzotiofeno reacciona con el H^\bullet para dar bifenilo (RH_2) y H_2S como productos. Como la molécula es simétrica cualesquiera de los enlaces carbono-azufre que se rompa primero es indiferente.

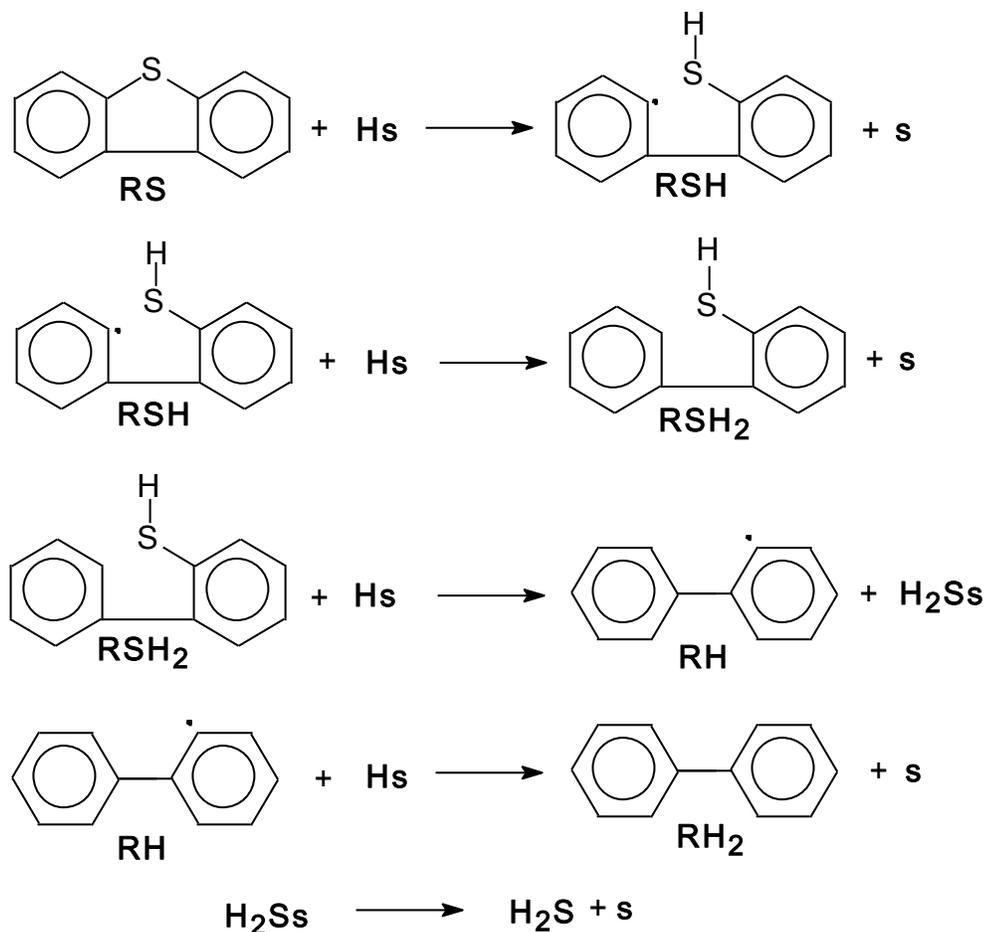


Figura 13. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de dibenzotiofeno

Según la propuesta mecanística que se muestra en la Figura 14 el 4-metildibenzotiofeno reacciona con el H^\bullet para dar 3-metilbifenilo (RH_2) y H_2S como productos. La molécula de 4-metildibenzotiofeno no es simétrica; por lo tanto, cuál de

los dos enlaces carbono-azufre se rompa primero depende de la densidad electrónica de cada uno, o mejor dicho de fuerza del enlace, debido a que el grupo metilo es dador de densidad electronica por efecto inductivo; el enlace carbono azufre que esta más cerca del metilo en la molécula es menos "lábil" que el otro enlace carbono azufre, por eso se postula esta ruptura en el primer paso elemental del mecanismo para el 4DBT.

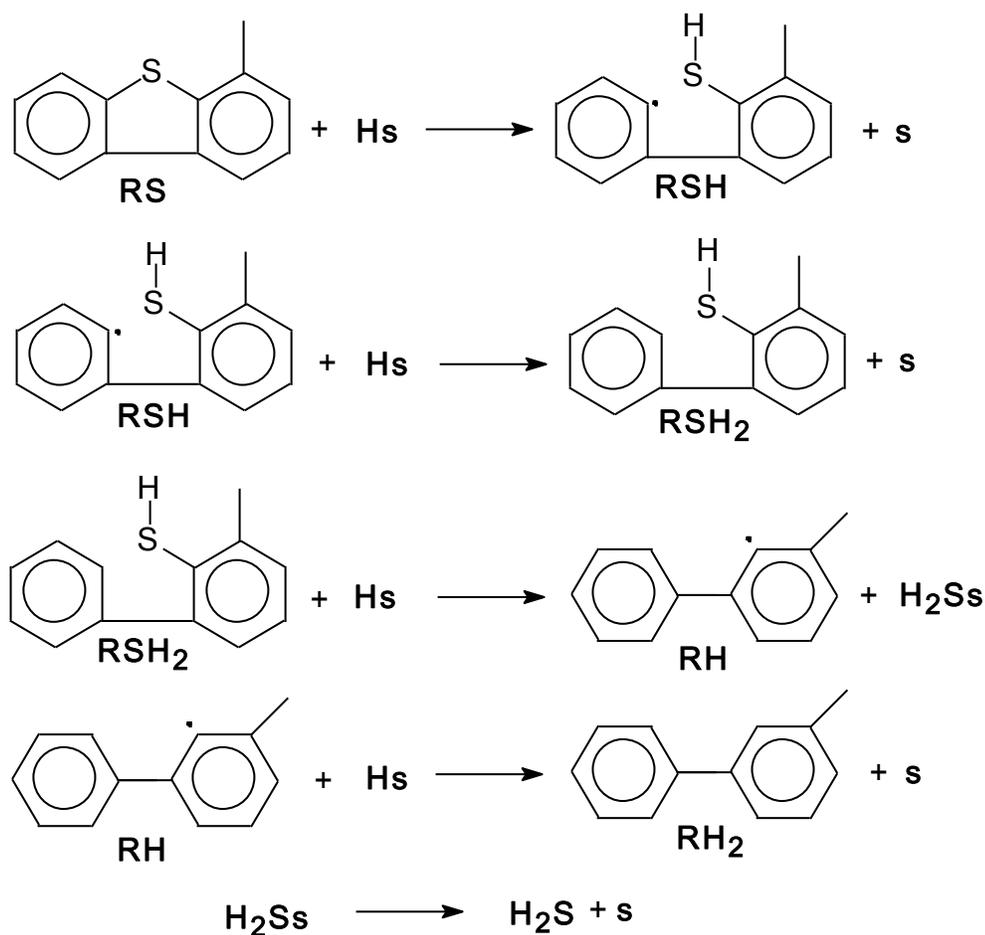


Figura 14. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de 4-metildibenzotiofeno

Según la propuesta mecanística que se muestra en la Figura 15 el 4,6-Dimetildibenzotiofeno reacciona con el H^\bullet para dar 3,3'-dimetilbifenilo (RH_2) y H_2S como

productos. Al igual que en el caso del tiofeno y el dibenzotiofeno esta molécula es simétrica, por esta razón es indiferente cual de los dos enlaces carbono-azufre se rompe primero.

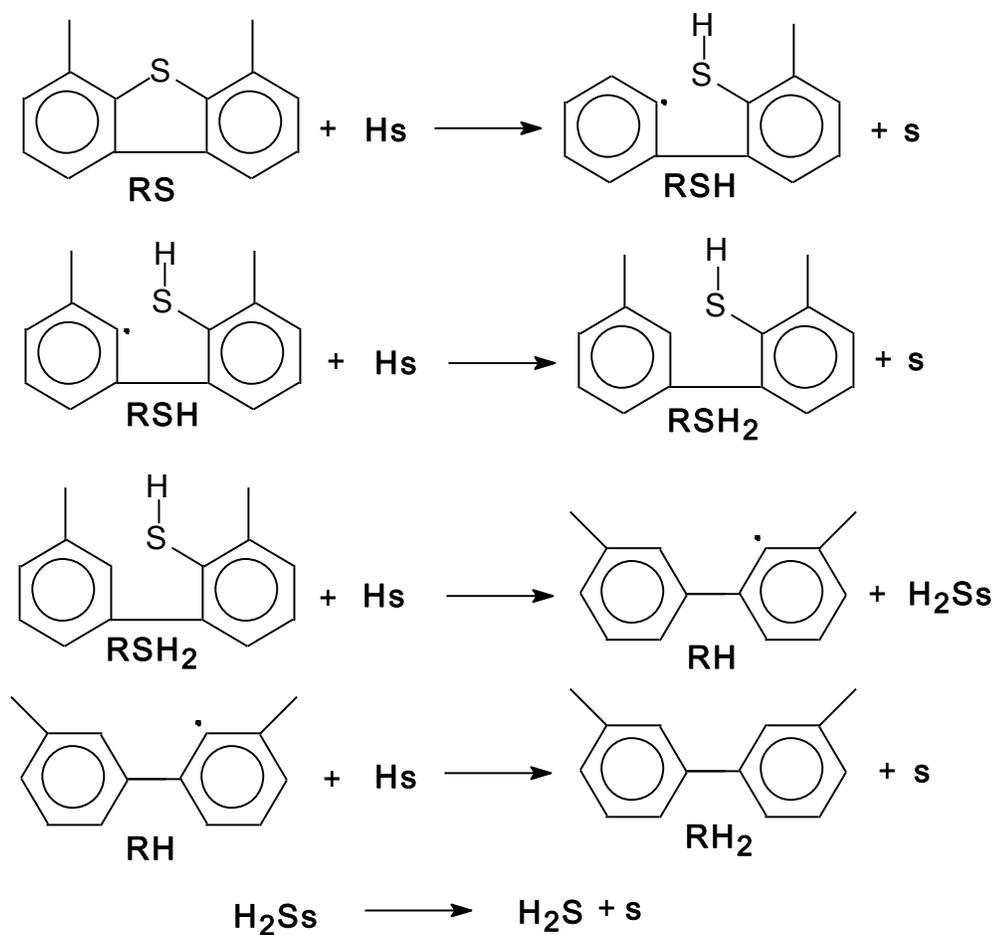


Figura 15. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de 4,6-dimetildibenzotiofeno

5.1.2. Mecanismos de conversión de nitrogenados

Para las reacciones de conversión de compuestos nitrogenados se propone de manera general un mecanismo vía radical libre cuyo radical iniciador es el H^\bullet que se encuentra

en todo momento disponible en la superficie de negro de paladio (superficie de reacción). Según la propuesta mecanística que se muestra en la Figura 6, la piridina reacciona con el H^\bullet para dar los isómeros geométricos del 1,3-pentadieno (RH_2) y NH_3 como productos. En el caso de la quinolina (Figura 16) también se propone un mecanismo muy parecido al de piridina, según la propuesta mecanística que se muestra a continuación la quinolina reacciona con el H^\bullet para dar los isómeros geométricos del 2-propenilbenceno (RH_2) y NH_3 como productos.

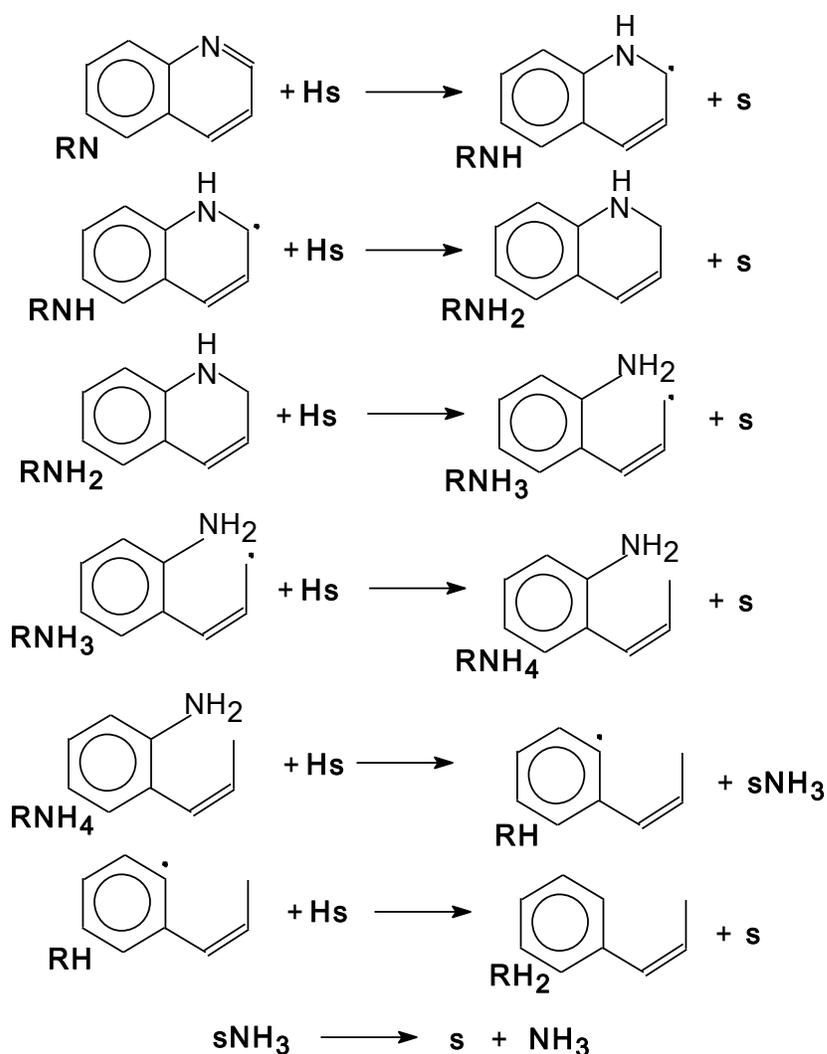


Figura 16. Mecanismo y su codificación (en negrita) de la reacción de conversión asistida electroquímicamente de quinolina

El mecanismo de reacción propuesto para la conversión de quinolina con H^\bullet permeado a través de una superficie de negro de paladio, el cual es generado electroquímicamente, consiste en que una vez que la molécula orgánica llega a la superficie de paladio (superficie de reacción), rica en H^\bullet , ésta reacciona apareciendo el primer intermediario radicalario codificado como RNH, el cual se considera como única estructura de resonancia y no el híbrido, ya que el modelo es lo más simple posible y de lo contrario se tendría que considerar otras reacciones colaterales como la dimerización y una posible polimerización. Para la postulación de cada de los pasos elementales se debe decidir por ejemplo si el primer paso es la hidrogenación del doble enlace carbono-nitrógeno o la hidrogenación de uno de los enlaces carbono-carbono. Esta propuesta esta en total concordancia con los mecanismos propuestos en el hidrotreamiento convencional donde se afirma que la desnitrogenación necesita un paso previo de hidrogenación antes del rompimiento del enlace carbono-heteroátomo a diferencia de la desulfuración.

5.2. Confrontación del modelo cinético con datos experimentales

En esta sección se muestra la confrontación de las predicciones del modelo cinético con los perfiles experimentales, para cada una de las moléculas modelo evaluadas mediante gráficos de conversión en función del tiempo. Las hipótesis de validación de cada uno de los perfiles teóricos son las siguiente: el modelo será validado si se cumple que el perfil de concentración predicho por el modelo cinético se encuentra dentro del margen de error que posee el perfil experimental, entonces el modelo cinético para esa molécula en particular reproduce satisfactoriamente los datos de conversión en función del tiempo y por lo tanto la mayoría de las consideraciones que sirvieron de fundamento para su desarrollo (mecanismo, aproximaciones, premisas, etc....) están al menos muy próximas a la realidad. En caso contrario, el modelo no será validado si el perfil de concentración predicho por el modelo cinético no se encuentra dentro del margen de error que posee el perfil experimental, entonces el modelo cinético para esa molécula

no reproduce satisfactoriamente los datos de conversión en función del tiempo y por lo tanto al menos una de las consideraciones que sirvieron de fundamento para su desarrollo (mecanismo, aproximaciones, premisas, etc....) no tiene nada que ver con la realidad. A pesar de la rigurosidad de estas hipótesis, las mismas no son suficientes para validar el modelo; así otros parámetros además del error experimental deben ser considerados. Uno de ellos toma en cuenta la forma del gráfico y es evaluado en forma visual; el otro parámetro es aún más riguroso ya que considera la curva experimental sin el error que la acompaña, por eso mide directamente el grado de solapamiento de la curva del modelo con la experimental mediante el promedio de las desviaciones porcentuales absolutas ($E\%$) existentes entre cada punto experimental con su respectivo punto teórico, que en todos los casos no debería ser mayor al 5%.

5.3.1. Confrontación del modelo cinético de azufrados con datos experimentales

En los perfiles teóricos de concentración de los sustratos estudiados, ajustados a los perfiles experimentales de concentración, en la curva de color azul representa la predicción dada por el modelo cinético como el porcentaje de conversión teórico de azufrado, mientras que la curva de color negro representa el porcentaje de conversión experimental para el mismo. En casi todos los casos las predicciones encontradas por el modelo se encuentran dentro del error experimental indicadas con barras sesgadas de color rojo, como se puede apreciar en la Figura 17 para la conversión de tiofeno con H° permeado:

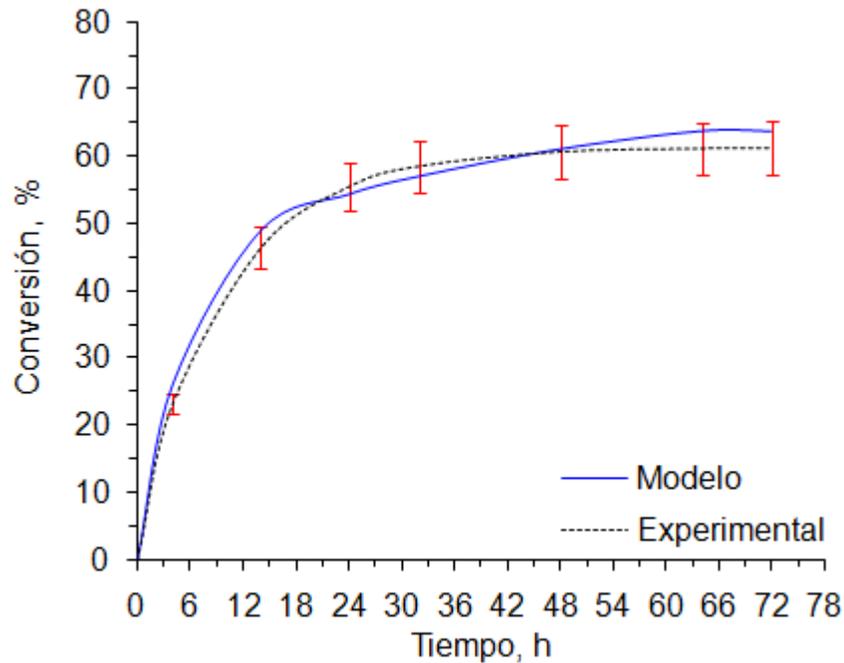


Figura 17. Perfiles de conversión de tiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).

Como se puede apreciar en la Figura 17 las predicciones teóricas hechas por el modelo cinético están dentro del error experimental, ya que la curva de color azul esta en todo momento dentro de las barras de incertidumbre vertical en color rojo que acompañan la curva experimental punteada y en color negro. En el caso del T, $E\%$ es igual a 3,9% menor que el $E\%$ máximo (5%). Además, las formas de las curvas coinciden muy bien; por lo tanto se acepta la hipótesis nula para las predicciones de los perfiles de concentración de T.

Para el caso de la conversión de DBT con H^\bullet permeado, el modelo se correlaciona con los datos experimentales, el gráfico de conversión para esta molécula se muestra en la Figura 18.

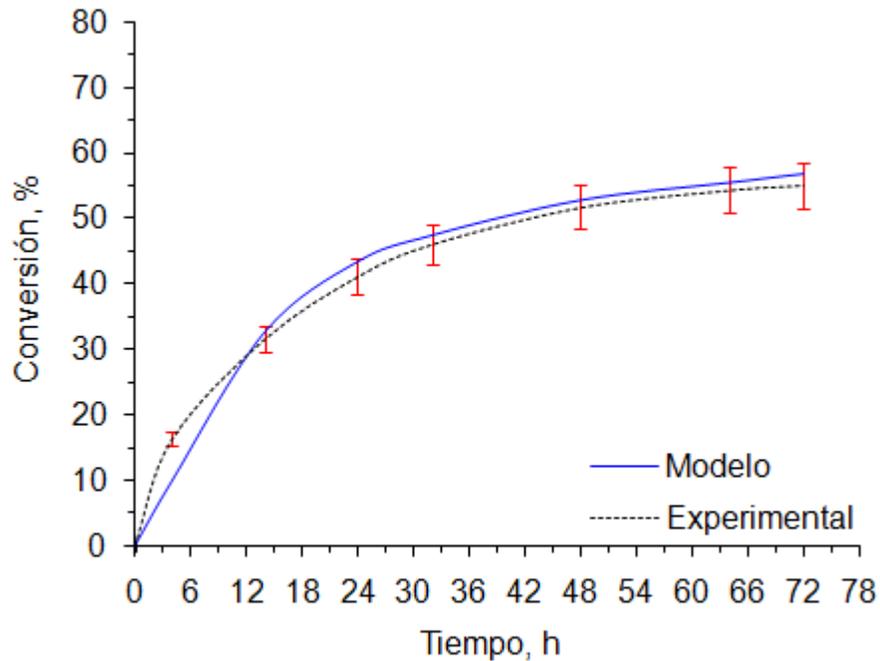


Figura 18. Perfiles de conversión de dibenzotiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).

En el caso del DBT, $E_{\%}$ es igual a 7,5%; un poco mayor que el $E_{\%}$ (5%). Sin embargo, a la hora de validar un modelo otro parámetro que hay que evaluar es la forma del gráfico. Así las predicciones hechas por el modelo para la reacción asistida electroquímicamente de DBT se aceptan como válidas.

A diferencia del DBT y del T, las predicciones teóricas hechas por el modelo para el 4DBT (Figura 19) no arrojan resultados dentro del error experimental (30%) y visualmente se aprecia un gráfico considerablemente distinto al experimental, todo esto después de haber agotado los parámetros de ajuste según el procedimiento que se describe en la metodología.

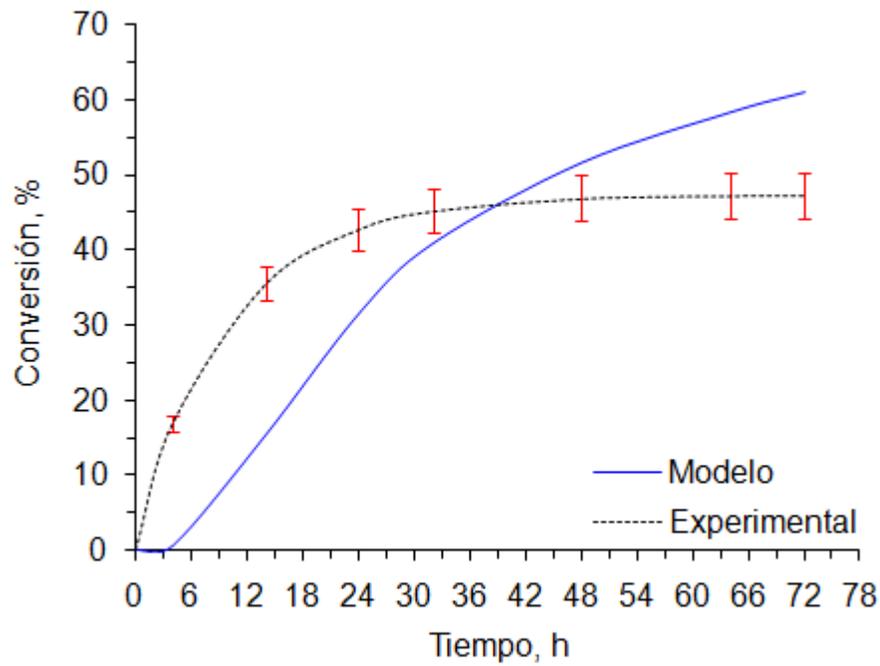


Figura 19. Perfiles de conversión de 4-metildibenzotiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).

Por último la mejor correlación del modelo con los datos experimentales se logra entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales para la conversión del 46DBT asistida electroquímicamente, tal como se muestra en la Figura 20.

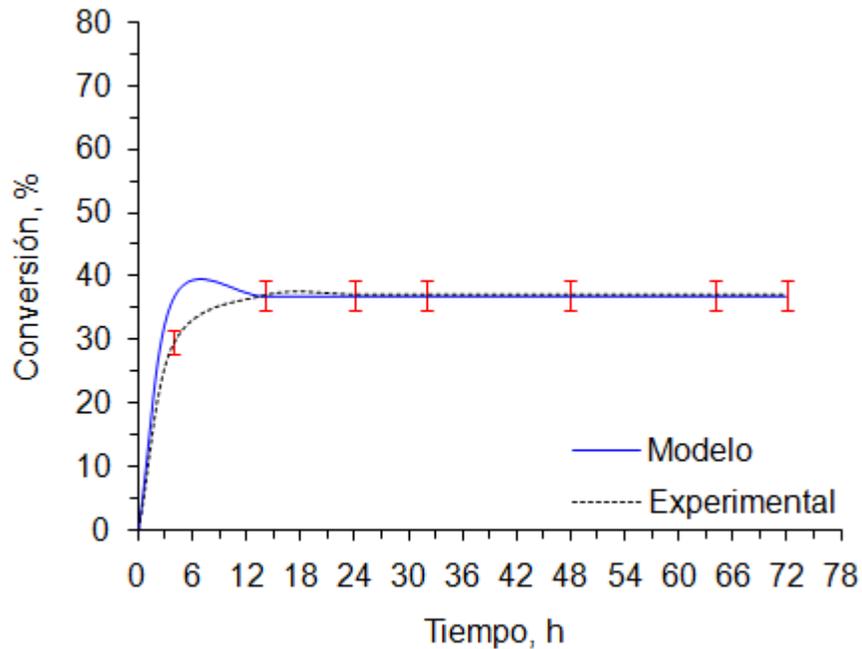


Figura 20. Perfiles de conversión de 4,6-dimetildibenzotiofeno: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).

En el caso del 46DBT, $E\%$ es igual a 3,5%, menor que el $E\%$ máximo permitido (5%), además la forma del gráfico teórico es similar a la experimental al punto que se solapan casi completamente, razón por la cual las predicciones del modelo se encuentran dentro del error experimental.

5.3.2. Confrontación del modelo cinético de nitrogenados con datos experimentales

Los perfiles teóricos de concentración de los sustratos estudiados versus los perfiles experimentales de concentración se muestran a continuación como gráficos de conversión en función del tiempo; la curva de color verde representa la predicción dada por el modelo cinético, mientras que la curva de color negro representa el porcentaje de conversión experimental para él mismo.

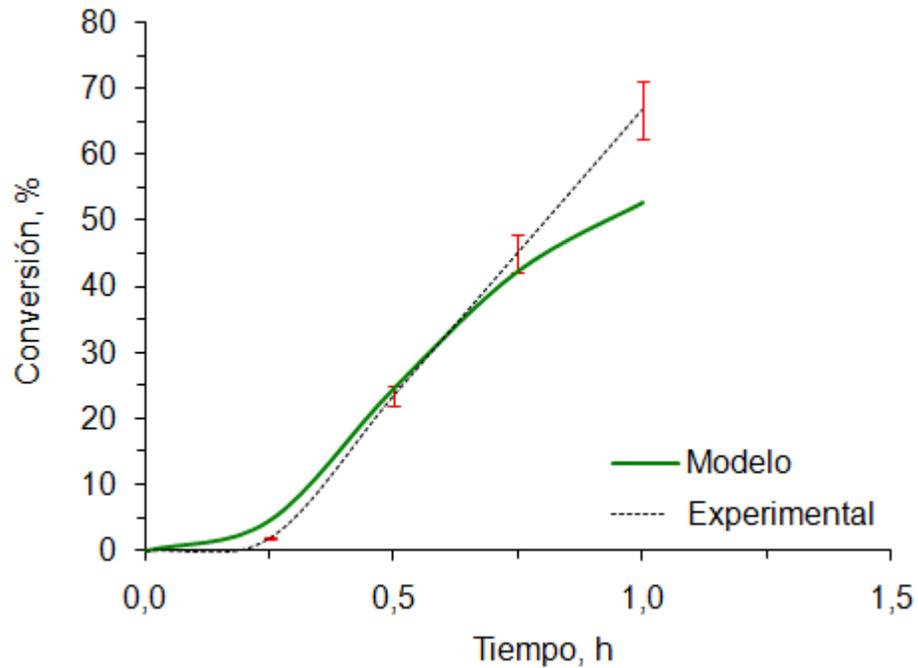


Figura 21. Perfiles de conversión de piridina: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).

En la Figura 21 puede apreciarse como el gráfico de conversión de piridina no muestra el comportamiento sigmoideo usual para los compuestos azufrados; además la correlación del modelo con los datos experimentales no es la ideal. En el caso de la P, $E\%$ es igual a 34% mayor que el $E\%$ máximo permitido (5%), pero la forma del gráfico teórico es algo similar a la experimental al punto que se solapan en una región sin embargo no es suficiente para validar este modelo.

En el caso del gráfico de conversión de quinolina (Figura 22) con la correlación mejoró con respecto a piridina; sin embargo, las predicciones del modelo no están completamente dentro del error experimental.

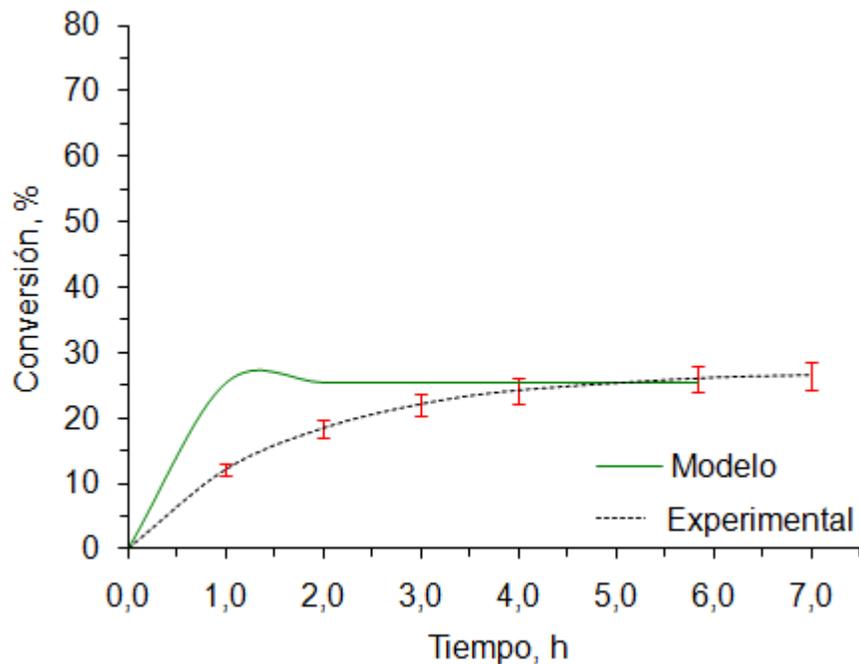


Figura 22. Perfiles de conversión de quinolina: teórico (modelo) y experimental (obtenido bajo condiciones óptimas: densidad de corriente de $-1,92 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y un factor de rugosidad (A_E / A_{Pd}) de 136).

En el caso de la Q, $E_{\%}$ es igual a 23,7% mayor que el $E_{\%}$ máximo permitido, y la forma del gráfico teórico es diferente a la experimental y se solapan en una región; sin embargo, no es suficiente para validar este modelo.

Para todos los compuestos nitrogenados estudiados se encuentra que las predicciones teóricas hechas por el modelo cinético no están dentro del error experimental.

Se ha encontrado que los resultados en el caso del 4DBT, la piridina y la quinolina muestran las mayores desviaciones. Esto se debe a que se usan los mismos parámetros de energía de enlace y de entropía para calcular los calores y entropías de reacción para todos los compuestos azufrados y nitrogenados. Esto significa que los calores y entropía de reacción (ΔH_R y ΔS_R) son los mismos para toda la serie de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados; obviamente que los parámetros de ajuste (E_0 y S_0) deben variar para poder ajustar las E_a y ΔS_a a los distintos tipos de

compuestos. Es claro que para mejorar los resultados y especialmente para el caso de los azufrados con mayor efecto estérico, es necesario hacer cálculos más precisos para sus respectivos ΔH_R y ΔS_R , mediante métodos de Química Computacional.

5.3. Constantes específicas de velocidad

Los valores o magnitudes de las constantes específicas de velocidad (k_n) son los resultados de mayor valor o con mayor significado físico obtenidos a partir de la infraestructura de cálculo del modelo cinético ya que son de vital importancia para ayudarnos comprender desde un puntos de vista cinético cuál de los sustratos reacciona con mayor rapidez en las reacciones asistidas electroquímicamente, las k_n de los compuestos azufrados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 5. Constantes específicas de velocidad para las reacciones asistidas electroquímicamente de compuestos azufrados

Número	Paso elemental codificado	Constantes cinéticas (mol ⁻¹ .seg ⁻¹)			
		T	DBT	4DBT	46DBT
1	$H_2O + e^- \rightarrow H_{ce} + OH^-$	1.10^{-5}	2.10^{-5}	6.10^{-8}	4.10^{-5}
2	$H_{ce} + S_{ce} \rightarrow H_{ce}S_{ce}$	2.10^{-4}	7.10^{-5}	7.10^{-5}	8.10^{-1}
3	$H_{ce}S_{ce} + H_{ce}S_{ce} \rightarrow sH_{2ce}S$	9.10^{-3}	4.10^{-03}	3.10^{-03}	4.10^{+01}
4	$sH_{2ce}S \rightarrow sH_{2ce} + S_{ce}$	2.10^{-10}	10.10^{-11}	9.10^{-11}	1.10^{-6}
5	$sH_{2ce} \rightarrow H_{2ce} + S_{ce}$	4.10^{-3}	2.10^{-3}	2.10^{-3}	2.10^1
6D	$H_{ce}S_{ce} + S \rightarrow Hs + S_{ce}$	3.10^{-3}	3.10^{-3}	3.10^{-3}	3.10^{-3}
7	$Hs + Hs \rightarrow sH_2S$	9.10^{-3}	4.10^{-3}	3.10^{-3}	4.10^1
8	$sH_2S \rightarrow sH_2 + S$	1.10^{-8}	5.10^{-9}	4.10^{-9}	5.10^{-5}
9	$sH_2 \rightarrow H_2 + S$	1.10^{-8}	5.10^{-9}	4.10^{-9}	5.10^{-5}

Tabla 6. Constantes específicas de velocidad para las reacciones asistidas electroquímicamente de compuestos azufrados (continuación)

Número	Paso elemental codificado	Constantes cinéticas ($\text{mol}^{-1}.\text{seg}^{-1}$)			
		T	DBT	4DBT	46DBT
10	$\text{RS}+\text{H}_s \rightarrow \text{RSH}+\text{s}$	2.10^{-3}	8.10^{-4}	8.10^{-4}	9
11	$\text{RSH}+\text{H}_s \rightarrow \text{RSH}_2+\text{s}$	4.10^2	2.10^2	1.10^2	2.10^6
12	$\text{RSH}_2+\text{H}_s \rightarrow \text{RH}+\text{H}_2\text{S}_s$	2.10^{-3}	7.10^{-5}	6.10^{-7}	9.10^2
13	$\text{RH}+\text{H}_s \rightarrow \text{RH}_2+\text{s}$	1.10^1	4	4	5.10^4
14	$\text{H}_2\text{S}_s \rightarrow \text{H}_2\text{S}+\text{s}$	2.10^2	1.10^2	4	6.10^3

En la Tabla 4 se puede apreciar que a pesar de que en los pasos elementales 1 al 9 no interviene directamente el sustrato orgánico a convertir, estas constantes específicas de velocidad también difieren entre sí para cada molécula, al igual que en los pasos elementales 10 al 14, esto quiere decir sin duda alguna que a pesar de que las reacciones asistidas electroquímicamente ocurren en tres etapas distintas y tres regiones distintas del sistema de reacción (como se explicó en la sección 3.1.) los pasos elementales no corresponden a reacciones aisladas o independientes, sino que deben verse en conjunto para una sola reacción, cuya velocidad de un paso elemental afecta el resto. La hidrogenólisis (ruptura e hidrogenación simultánea de un enlace carbono-azufre) viene dada por los pasos elementales 10 y 12, mientras que la hidrogenación viene dada por los pasos 11 y 13; para el T, DBT y el 46DBT se cumple que la velocidad de hidrogenación es mucho más rápida que la velocidad de hidrogenólisis, ya que las constantes específicas de velocidad para la hidrogenación superan a las de hidrogenólisis en 5 y 6 órdenes de magnitud.

La tendencia general de las magnitudes de las k_n muestran que la conversión del 46DBT es más rápida que cualquier otra esto en primera instancia pareciera ser

contradictorio ya que el valor en el plateau de conversión de esta molécula es menor que las del resto, pero este valor corresponde a un valor gobernado por la termodinámica; cuando se hace referencia a las k_n se habla de que tan favorecida cinéticamente esta una reacción. Por esta razón los valores para las k_n del 46DBT en los pasos elementales 10-14 son mayores que para el T y el DBT y con un orden de magnitud mayor a dos.

Como se mostró en la sección 5.3 las predicciones del modelo para el 4DBT están fuera del error experimental, la forma del gráfico es considerablemente distinta y la desviación porcentual promedio entre la curva del modelo y la curva experimental, por lo tanto el modelo cinético respectivo para cada molécula no está validado y no tiene sentido discutir con base a resultados no validados; por ello sólo se muestran las constantes obtenidas de manera informativa o referencial para el 4DBT.

En el caso de los compuestos nitrogenados las constantes cinéticas que se obtuvieron se muestran en la Tabla 5

Tabla 7. Constantes específicas de velocidad para las reacciones asistidas electroquímicamente de compuestos nitrogenados

Número	Paso elemental codificado	Constantes cinéticas (mol ⁻¹ .seg ⁻¹)	
		P	Q
1	H₂O+e⁻ → H_{ce}+OH⁻	2.10 ⁻³	4.10 ⁻¹
2	H_{ce}+S_{ce} → H_{ce}S_{ce}	7.10 ⁻⁴	3.10 ⁻¹
3	H_{ce}S_{ce}+H_{ce}S_{ce} → sH_{2ce}S	9.10 ⁻²	1.10 ²
4	sH_{2ce}S → sH_{2ce}+S_{ce}	7.10 ⁻⁹	8.10 ⁻⁶
5	sH_{2ce} → H_{2ce}+S_{ce}	1.10 ⁻¹	3.10 ¹
6D	H_{ce}S_{ce}+s → Hs+S_{ce}	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³
7	Hs+Hs → sH₂S	9.10 ⁻²	1.10 ²

8	sH₂s → sH₂+s	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$
----------	---	-------------------	-------------------

Tabla 8. Constantes específicas de velocidad para las reacciones asistidas electroquímicamente de compuestos nitrogenados (continuación)

Número	Paso elemental codificado	Constantes cinéticas (mol ⁻¹ .seg ⁻¹)	
		P	Q
9	sH₂ → H₂+s	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$
10	RN+Hs → RNH+s	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{+8}$
11	RNH+Hs → RNH₂+s	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^6$
14	RNH₄+Hs → RH+sNH₃	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$
15	RH+Hs → RH₂+s	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^5$
16	sNH₃ → NH₃+s	$6 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^7$

Las constantes específicas de velocidad que se muestran en la Tabla 5 son producto de modelos no validados, por esta razón al igual que en el caso de 4DBT no tiene sentido discutir con base a estos resultados, lo más probable es que los mecanismos de reacción para las moléculas nitrogenadas no necesariamente vayan vía radical libre como en el caso de los azufrados, debido a la dramática diferencia en los perfiles de concentración de estos compuestos, sobre todo en las escalas de tiempo.

5.4. Propuestas de modelos cinéticos considerando la superficie de negro de paladio modificada con otros metales

La idea de modelar reacciones asistidas electroquímicamente vía permeación de hidrógeno sobre superficie de reacción modificada con metales de transición (es decir sobre la superficie de negro de paladio con otro metal incorporado) surge por la necesidad de conocer más acerca de la diferenciación de sitios activos. Se cree que no sólo la disponibilidad de H[•] sobre la superficie de reacción es importante, también lo es

la afinidad que el sustrato tenga con la superficie, que garantiza el contacto con el H^{\bullet} , ya que algunos de los requisitos para que haya reacción entre dos especies son: que la velocidad con que chocan sea la velocidad óptima y además que ambos reactantes tengan la energía suficiente para superar una barrera igual a la energía de activación y ambos parámetros son influenciados por la naturaleza de la superficie de reacción. Además un modelo cinético para las reacciones asistidas electroquímicamente que considere al paladio no sólo como electrodo y como membrana porosa al H^{\bullet} , sino que también como catalizador, sería un modelo más realístico, ya que se ha comprobado que superficies de negro de paladio modificadas con distintos metales de transición poseen distinta eficiencia de permeación de H^{\bullet} [8]. En la Figura 23 puede apreciarse un esbozo de lo que sería el cambio en la superficie de reacción con la incorporación de un nuevo metal en la superficie, por ejemplo el níquel (óvalos de color naranja); aunque la permeación de H^{\bullet} pueda disminuir por bloqueo; la mayor afinidad de la nueva superficie de reacción con los sustratos a convertir, puede ser una ventaja de mayor importancia al igual que en el HDT convencional.

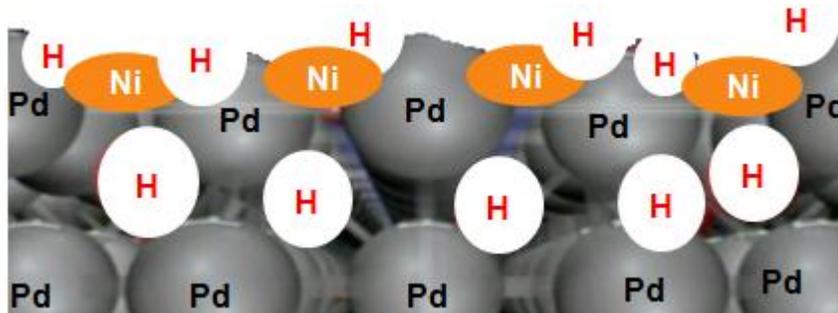


Figura 23. Representación esquemática de la heterogeneidad de la superficie de reacción (negro de paladio de color gris) y del recubrimiento de hidrógeno cuando es decorada con un metal (níquel como óvalos naranja).

La aparición de un nuevo metal causa como mínimo la aparición de un nuevo sitio activo y su diferenciación es fundamental a la hora de plantear los mecanismos de reacción y calcular los parámetros cinéticos. La superficie del paladio modificada o no

desempeña un papel en la reacción, quedando como supuesto la premisa número dos de nuestro modelo que dice que se construye un modelo lo más simple posible y de esta manera permite reducir las especulaciones en torno a cómo se generan y evolucionan los intermediarios sobre la superficie de paladio. Una manera de tomar en cuenta la diferenciación de sitios activos es plantear por separado todas las expresiones para el cálculo de las constantes cinéticas. Así llamaremos s_b a los sitios activos asociados con la superficie de paladio y llamaremos s_c a los sitios activos asociados al metal c, distinto del paladio, con el cual se ha decorado la superficie del paladio. Este problema puede ir tan lejos como se quiera, incluso podría ser planteado en términos de contribución del metal, considerando sólo las cantidades relativas de uno y de otro, pero la idea es ir de menos a más en complejidad y así garantizar la sencillez. Así, empezamos con el planteamiento de las expresiones de velocidad para los pasos elementales que involucran estos sitios catalíticos, en el caso al paladio sería:

$$V_b = k_b \cdot n_i (1 - \theta_b) \quad (59)$$

, donde k_a es la constante específica de velocidad asociada al paso elemental i que es catalizado por el paladio. Y el término $(1 - \theta_b)$ representa la disponibilidad de sitios catalíticos libres asociados al paladio los cuales no son representados en moles sino como una fracción como se dijo en la sección 4.8. Por último n_i , son los moles de la otra especie distinta al metal que participa en el paso elemental. En el caso al metal c sería:

$$V_c = k_c \cdot n_i (1 - \theta_c) \quad (60)$$

, donde k_B es la constante específica de velocidad asociada al paso elemental i que es catalizado por el metal por el término $(1 - \theta_c)$ representa la disponibilidad de sitios catalíticos libres del metal c, los cuales no son representados en moles. De esta manera las constantes específicas de velocidad k_b y k_c , son diferenciadas según cada metal:

$$k_b = A_b e^{-\frac{E_a^b}{RT}} \quad (61)$$

$$k_c = A_c e^{-\frac{E_a^c}{RT}} \quad (62)$$

, donde A_b y A_c son los factores pre-exponenciales de las ecuaciones de Arrhenius de la cada una de las constantes específicas de velocidad y E_a^b y E_a^c son las energías de activación de ese paso elemental debidas a cada metal.

En otras palabras quiere decir que la interacción del sustrato con la superficie se da por dos vías, es decir hay disponibilidad de H^* asociada al paladio y también al metal c. De esta manera la reacción de conversión está catalizada por ambos sitios así el paso elemental número 10 de cualquiera de los mecanismos por ejemplo para las reacciones asistidas electroquímicamente de nitrogenados puede reescribirse como:



Por lo tanto considerar que la velocidad de reacción es función de del recubrimiento de H^* en la superficie (θ_H) y también del recubrimiento del sustrato en la superficie (θ_{sustrato}) no es una idea absurda, como se muestra en la ecuación 65:

$$V_R = f(\theta_H, \theta_{\text{sustrato}}) \quad (65)$$

, donde V_R es la velocidad de cualquiera de los pasos elementales que se consideren en el mecanismo reacción. Debido a que la velocidad V_R de un paso elemental es directamente proporcional a su constante específica de velocidad k_n , que según la ecuación de Arrhenius depende de la energía de activación parámetro que es altamente dependiente de la naturaleza de la superficie, por esta razón una forma de incorporar estos dos parámetros (θ_H y θ_{sustrato}) en la infraestructura de cálculo es cambiar la forma funcional de la E_a a una nueva expresión que sea más realística (ecuación 62). En la catálisis clásica se ha propuesto incorporar el efecto de la modificación o decoración superficial, es decir atacar el problema de la heterogeneidad de la superficie de reacción, calculando la energía de activación considerando que la afinidad del sustrato con las partículas de metal nuevo disminuyen la energía de activación y por lo tanto favorecen la reacción aumentando su velocidad. De esta forma la energía de activación se calcularía, suponiendo que el segundo metal sea níquel según:

$$E_a = f(\theta_H, \theta_{\text{sustrato-níquel}}) \quad (66)$$

, donde $\theta_{\text{sustrato-níquel}}$ que mide la afinidad entre el sustrato azufrado o nitrogenado con el metal c, que puede ser: níquel, molibdeno o cobalto y podría considerarse como una constante de adsorción. La idea es que en el cálculo de las k_n se tome en cuenta el efecto de esta interacción, entonces la para ello forma más simple es considerar que la energía de activación de todos los pasos elementales que involucren la participación del nuevo sitios activo, disminuyen conforme aumenta el $\theta_{\text{sustrato-níquel}}$; sin embargo, la reversibilidad de esta adsorción es importante ya que si la adsorción entre el reactante o intermediario en cuestión con el sitio catalítico nuevo es muy fuerte el paso elemental es irreversible y por lo tanto se causaría un boqueo u obstrucción de estos sitios activos e incluso de la permeación de hidrógeno.

La otra modificación debería ser en los cálculos de los ΔH_R y ΔS_R ya que habría que considerar por ejemplo las energías de disociación la especies Hs (Hs_b y Hs_c) considerando la diferenciación de sitios activos.

En la versión más sencilla del modelo que considere superficies de negro de paladio modificadas con metales sólo se considera como propuesta incluir la θ_H con la superficie modificada, puesto que este modelo tendría en realidad tres versiones más: la otra versión incluiría cómo se organiza el H y también el hidrógeno molecular (H_2) en la superficie y la última versión incluiría además como se organizan los distintos sustratos en la superficie. Por último la versión completa del modelo poseería la diferenciación de sitios activos ya que incluiría como se organizan todas las especies en la superficie incluyendo el H_2S y el NH_3 para sus respectivos casos.

Siguiendo la idea de trasladar el modelo cinético más allá de sus propias fronteras se propone desarrollar las versiones 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4, las cuales se muestran a continuación, así como los datos experimentales que hay que reunir y los cálculos que hay que realizar para desarrollar modelos que consideren superficies de negro de paladio modificadas:

Modelo versión 1.1. En esta versión del modelo se precisa cómo se organizan y distribuyen el H^\bullet y también el H_2 sobre la superficie de negro de paladio modificada con algún metal, para así saber por ejemplo la cantidad de H^\bullet disponible y las consideraciones que habría que hacer para calcular los ΔH_R y los ΔS_R , ya que por ejemplo los ΔH_R dependen de las energías de disociación de los enlaces, entonces sería especulativo calcular la energía de rompimiento del enlace H-s en el intermediario Hs sólo como energía de disociación H-Pd ya que entre el nuevo metal y el hidrógeno también existe una interacción. Es por ello que en esta versión del modelo se precisan los valores de las energías de los intermediarios de reacción del modelo en lugar de usar tablas de energías de disociación de enlace. Esto permitiría calcular con mayor exactitud las energías de disociación del hidrógeno atómico con cualquier tipo de sitios activos y además una individualización del modelo a cada tipo específico de reactante y mayor exactitud en los cálculos de ΔH_R , lo que posiblemente traería como consecuencia la eliminación de uno del parámetro de ajuste F_{pe} . Sin embargo seguiría siendo un modelo cinético sencillo pero en una versión más próxima a la realidad, ya que por ejemplo la energía de disociación de un enlace carbono-azufre en el DBT no es exactamente igual que la energía de disociación de este enlace en el 46DBT y en el modelo considerado en este trabajo especial de grado se asume que si son iguales. Los datos experimentales necesarios para la validación de este modelo cinético serían los perfiles de concentración de la evolución de H_2 experimentales en función del tiempo, para que esta versión del modelo sea capaz de predecir con exactitud el perfil de evolución de H_2 que es el producto de la reacción colateral de recombinación de H^\bullet . Para el desarrollo de este modelo cinético serían necesarios cálculos de química computacional que pudieran llevarse a cabo empleando los programas CATIVIC y Alquemy.

Modelo versión 1.2. En esta versión del modelo se precisa cómo se distribuyen los distintos productos de la reducción del reactante de partida sobre la superficie de reacción, es decir aumentaría el nivel de detalle lo suficiente como para convertirse en

un modelo cinético detallado ya que se evaluarían también las energías de disociación de los sustratos con los sitios activos nuevos. Los datos experimentales necesarios para la validación de este modelo cinético serían, por ejemplo en el caso del tiofeno: los perfiles de concentración de evolución de los gases con cuatro átomos de carbono, ejemplo: n-butano (C_4H_{10}), 1-buteno (C_4H_8), 1,3-butadieno (C_4H_6), los cuales no se sabe con certeza si son todos productos de reacción o sólo es uno de ellos. En el caso del dibenzotiofeno perfiles de aparición como función del tiempo de bifenilo y de ciclohexilbenceno y Ciclohexilciclohexano en caso de existir. En el caso del 4DBT perfiles de aparición como función del tiempo por ejemplo de 3-metilbifenilo y de todos los productos posibles en caso de ser detectados y cuantificados. Para el 46DBT los perfiles de aparición como función del tiempo por ejemplo de 3,3'-dimetilbifenilo y de todos los productos posibles en caso de existir. Para P los perfiles de aparición como función del tiempo por ejemplo de 1,3-pentadieno y de todos los productos con cinco átomos de carbono existentes. Por último, para Q los perfiles de aparición como función del tiempo por ejemplo de propilbenceno o de los isómeros de propenilbenceno en caso de ser detectados y cuantificados.

Modelo versión 1.3. En esta versión del modelo se explica de manera detallada cómo los reactantes se transforman en intermediarios superficiales hasta convertirse en productos, por esta razón ya no sería un modelo del tipo cinético sino que sería un modelo del tipo esquema de reacción molecular o bien podría ser un modelo mecanístico. Será un modelo más complejo ya que los mecanismos propuestos poseerían un mayor número de pasos elementales de reacción. Para el desarrollo de este modelo serían necesarios estudios superficiales de composición elemental de los intermediarios detectables a través espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, de sus siglas en inglés X-ray photoelectron spectroscopy) in situ, determinación de pesos moleculares por espectrometría de masas o también determinación de la estructura del esqueleto carbonado a través de Resonancia magnética nuclear de carbono 13 (RMN- ^{13}C) y la posición de los átomos de hidrógeno a través de Resonancia magnética nuclear de protones (RMN- 1H).

Modelo versión 1.4. Esta versión del modelo sería una versión completa ya que además de considerar todas las anteriores se considera también la existencia de distintos tipos de sitios activos sobre la superficie del metal, sitios activos para desulfuración, desnitrogenación y también para hidrogenación. Este modelo sería muy útil para explicar los efectos debidos a las modificaciones de la superficie del paladio con distintos metales y el nivel de detalle en cuanto a la superficie del sólido puede ser tan profundo que sería considerado como un modelo semi-empírico. Para el desarrollo de este modelo cinético serían necesarios estudios de las superficies de reacción haciendo énfasis en el análisis elemental y las formulas empíricas de los sitios activos mediante XPS en conjunto con la caracterización superficial mediante microscopía electrónica.

6. CONCLUSIONES

- ❖ Se logró desarrollar un modelo cinético para las reacciones de hidrotratamiento, asistidas electroquímicamente, de moléculas modelos presentes en combustibles (tiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, piridina y quinolina). Debido a que los datos experimentales que se usaron para validar el modelo están limitados únicamente a datos de conversión de moléculas como función del tiempo, la estructura desarrollada es de subclasificación sencilla lo cual suma elegancia y disminuye el número de especulaciones, permitiendo una mejor aproximación a la realidad.
- ❖ Mediante el cumplimiento y conexión de las distintas leyes de la cinética (Teoría del complejo activado y Ley cinética de Langmuir- Hinshelwood), las principales teorías de la termodinámica (Teoría del estado de transición) así como también su acoplamiento con conceptos electroquímicos (Constante de Faraday) y usando como base estos conocimientos se logró conceptualizar la infraestructura de cálculo del modelaje cinético de reacciones asistidas

electroquímicamente vía permeación de hidrógeno sobre superficies de negro de paladio.

- ❖ El desarrollo de la infraestructura de cálculo del modelaje cinético de reacciones asistidas electroquímicamente vía permeación de hidrógeno sobre superficies de negro de paladio, se llevo a cabo mediante el empleo de tendencias modernas en cálculo científico (matemática computacional) con LSODE, que es un programa que permitió extender el modelo hacia otras fronteras, como por ejemplo la resolución de las ecuaciones diferenciales producto del planteamiento de las leyes de velocidad para cada especie de mecanismos propuestos con un número más elevado de pasos elementales que en la versión existente. Además con el empleo de esta herramienta el modelo admite formas funcionales para las constantes cinéticas y también valores numéricos.
- ❖ A partir de las moléculas modelo seleccionadas se plantearon una serie de propuestas de mecanismos para las reacciones de conversión asistidas electroquímicamente de T, DBT y 46DBT. En el caso de los mecanismos propuestos para 4DBT, P y Q, estos no se consideran como verdaderos puesto que los perfiles encontrados a partir de los mismos no lograron ser ajustados luego del agotamiento de las posibilidades de los valores de los parámetros de ajustes.
- ❖ El modelo cinético funciona además como una herramienta para calcular las constantes específicas de velocidad de las reacciones asistidas electroquímicamente de forma sencilla, mediante su infraestructura de cálculo.
- ❖ En la confrontación del modelo cinético con los datos experimentales se encontró que éste modelo es capaz de reproducir los valores de conversión de moléculas modelo como función del tiempo dentro del error de los datos experimentales obtenidos para una superficie de negro de paladio, para moléculas azufradas: T, DBT y 46DBT pero no para el 4DBT y las nitrogenadas P y Q.

- ❖ Han sido propuestas varias versiones para el modelaje cinético de reacciones asistidas electroquímicamente, considerando la heterogeneidad de la superficie de reacción (cuando a la superficie de negro de paladio se decora con metales de transición que han mostrado una alta capacidad catalítica y una buena selectividad para reacciones HDS y HDN). La forma más sencilla que se recomienda para abordar este problema es la incorporación de la interacción del nuevo metal con las distintas especies que conforman los mecanismos, en la infraestructura de cálculo de las constantes específicas de velocidad; por ejemplo considerando que la energía de activación de un paso elemental que involucre un sitio activo perteneciente a este nuevo metal, dependerá de la disponibilidad de hidrógeno y de la afinidad del sustrato con el nuevo metal.

7. RECOMENDACIONES

- ❖ Se recomienda elaborar una plataforma que sea capaz de evaluar todas las posibilidades y combinaciones de los parámetros de ajuste de tal forma de ahorrar tiempo, a través de la puesta en marcha de los diferentes programas que constituyen el modelo mediante un algoritmo que ejecute tareas específicas siguiendo el orden deseado.
- ❖ Encontrar el ajuste del modelo cinético para 4DBT, P y Q posiblemente mediante la elaboración y prueba de propuestas mecanísticas con nuevas vías ruptura de enlace, por ejemplo heterolíticas, ya que la ruptura homolítica (vía radial libre) no arrojó perfiles con buena correlación frente a los datos experimentales.
- ❖ Generar más datos experimentales de reacciones de HDT asistido electroquímicamente en un nuevo sistema de reacción que permita detectar algunos intermediarios de reacción, tanto líquidos como gaseosos. De esta forma se puede construir un nuevo modelo que tenga más detalle en los

mecanismos propuestos y sea capaz de entregar perfiles de concentración de todas las especies cuantificables del mecanismo con su respectiva validación.

- ❖ A medida que se van obteniendo los nuevos datos: teóricos (energías de enlace específicas a cada especie de acuerdo al entorno químico de estos enlaces) y experimentales (perfiles de concentración de especies líquidas y gaseosas y estudios de la superficie de reacción in situ) que son necesarios para elaborar las nuevas versiones del modelo (1.1, 1.2, 1.3 y 1.4); se recomienda construir la infraestructura de cálculo del modelo cinético que considera superficies de negro de paladio modificadas e ir generando perfiles teóricos que mediante la confrontación con la realidad, darán paso a ajustes necesarios del modelo para su posterior validación.

8. REFERENCIAS

-
- [1] V. Báez, D. Sánchez. Intevep, S.A., beneficiario. *Desulfurization Process of hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen*. Venezuela, patente No. US 7,244,351. 2006.
- [2] L. D'Elia, G. Rodríguez, V. Báez. Intevep, S.A., beneficiario. *Process for treating hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen*. Venezuela, patente No. US 0251,422 A1. 2008.
- [3] L. D'Elia, V. Báez, G. Rodríguez, Y. Gandica. Intevep, S.A., beneficiario. *Improved desulphurization of hydrocarbon feeds using electrolytic hydrogen*. Venezuela, patente No. US 12/178,669. 2008.
- [4] L. D'Elia, Z. Puentes, J. Moncada, J. Calderón, E. Lucena, K. Saavedra. *Assisted electrochemical hydroconversion of heterocompounds present in fuel and oil using active hydrogen passing through a Pd membrane*. *Petroleum Science and Technology*: 29 (2011) 529-534.
- [5] L. D'Elia, Z. Puentes, J. Moncada, J. Calderón, E. Lucena, K. Saavedra. *Assisted electrochemical conversion of nitrogen*

heterocompounds using active hydrogen passing through a Pd membrane. A non conventional diesel and VGO hydrotreating option. Fuel: 90 (2011) 789-794.

[6] I. Machín, L. D'Elia. *Modelaje cinético de la hidroconversión, asistida electroquímicamente, de tiofeno usando hidrógeno activo* [XXIII Encuentro de la Sociedad Venezolana de Electroquímica]. Maracaibo, Venezuela: La Universidad del Zulia, 2010.

[7] Lucena T., E. M. *Conversión de heterociclos nitrogenados por hidrógeno electroquímicamente adsorbido sobre paladio y negro de paladio.* [Trabajo Especial de Grado] Los Teques, Venezuela; Intevap; 2010. Capítulo 2; Estado del arte de reacciones asistidas electroquímicamente; pp. 9-10.

[8] Calderón R., J. C. *Reducción de Especies Metálicas de V, Ni, Co y Mo con Hidrógeno Atómico (H[•]) Electroquímicamente Adsorbido sobre Superficies de Pd y Negro de Pd.* [Trabajo Especial de Grado] Los Teques, Venezuela; Intevap; 2009. Capítulo 2.4; Difusión o permeación de hidrógeno, p. 23.

[9] C. Iwakura, Y. Yoshida, H. Inoue, H. *A new hydrogenation system of 4-methylstyrene using a palladinized palladium sheet electrode.* Journal Electroanalytical Chemistry: 431 (1997) 43-45.

[10] S. Weller. *Kinetic of Heterogeneous Catalyzed Reactions.* Catalysis Reviews Science Engineering: 35 (1992) 227.

[11] D. Marcano. *Energía, entropía y dinámica química.* Editorial Miró, Venezuela-Caracas, 2da ed., 1992, pp. 119-152.

[12] A. Bos, L. Lefferts, G. Marin, M. Steijns. *Kinetic research on heterogeneously catalyzed processes: A questionnaire on the state-of the-art in industry.* General Catalysis Applied: 160 (1997) 185-190.

[13] M. Okino, S. Miles, M. Mavrovouniotis. *Simplification of mathematical models of chemical reaction systems.* Chemical Reviews: 98 (1998) 391.

[14] Patete G., M. J. *Desarrollo de un modelo de gasificación de coque con vapor usando una molécula modelo representativa del coque retardado venezolano.* [Trabajo

-
- Especial de Grado]. Los Teques, Venezuela: Intevep, 2005. Capítulo 3, Metodología general para la construcción de modelos cinéticos; pp. 32-53.
- [15] Graterol G., A. J. *Modelo cinético de todas las reacciones posibles para los hidrocarburos C1 al C5*. [Trabajo Especial de Grado]. Los Teques, Venezuela: Intevep, 2004.
- [16] Balaguer, A. *Modelaje cinético de la reacción de conversión directa de metano a etano-etileno*. [Trabajo Especial de Grado]. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 1992.
- [17] Carvajal P., J. L. *Construcción de una metodología para el desarrollo de un modelo cinético molecular del proceso de aqua conversión bajo una aproximación térmica*. [Trabajo Especial de Grado]. Los Teques, Venezuela: Intevep, 2004.
- [18] V. Meille, E. Schulz, M. Laaire, M. Vrinat. *Hydrodesulphurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study*. Applied catalysis: 187 (1999) 179-186.
- [19] F. Bataille, J. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. *Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism*. Journal of Catalysis: 191 (2000) 409-422.
- [20] M. J. Girgis J., B. C. Gates. *Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing*. Engineering Chemistry Research: 30 (1991) 2021-2058.
- [21] B. Vogelaar, P. Steiner, T. Van der Zijden, A. van Langeveld, S. Eijsbouts and J. Moulijn. *Catalyst deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur*. General Catalysis Applied: 318 (2007) 28-36.
- [22] R. Prins, M. Jian, M. Flechsenhar. *Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation*. Polyhedron: 18 (1997) 3235-3246.
- [23] I. Machín. *Cinética química*. [Curso] Los Teques, Venezuela; Intevep; 2002. Capítulo 3; Metodología general de construcción de modelos cinéticos; pp. 8-12.
- [24] A. Hindmarsh. *Livemore Solver for Ordinary Differential Equations* [Programa libre] para resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias; Versión 1.0

Copyright (1990). Requerimientos mínimos del sistema: Estación de trabajo IBM 486 o compatible; CPU 33 MHZ de velocidad; Memoria RAM DE 8 MB; Windows 95; Pantalla de 256 colores.

[25] R. Saylor, G. Ford. *On the comparison of numerical methods for the integration of kinetic equations in atmospheric chemistry and transport models*. Atmospheric Environment: 29 (1995) 2585-2593.

[26] M. Dewar, R. Douguerty. *Teoría de las perturbaciones de los orbitales moleculares en Química orgánica*. Editorial Reverté, s.a. España-Barcelona, 2da ed. en español, 1980, pp. 250-259.

[27] T. Engel, P. Reid. *Química Física*. Editorial Addison Wesley, España-Madrid, 1ra ed. en español, 2006, pp. 921-926.

[28] S. Logan. *Fundamentos de cinética química*. Editorial Addison Wesley, España-Madrid, 2da ed. en español, 2000, pp. 145-147.

[29] G. Castellan. *Fisicoquímica*. Editorial Addison Wesley iberoamericana, México-México, 2da ed., 1987, pp. 452-454.

[30] W. Benson. *Thermodynamical kinetics*. Editorial Wiley-Interscience. Estados Unidos-California, 2da ed., 1976, pp. 35-38.

[31] R. Silverstein. *Spectrometric Identification of organic compounds*. Editorial John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos-California, 2da ed., 1974, pp. 5-19.