

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN DE TOLUENO A ESCALA PILOTO

TUTORES ACADÉMICOS:
Prof Josefina Trujillo (U.C.V.)
Prof Johnny Vásquez (U.C.V.)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al título
de Ingeniero Químico
por los Brs. De León, Gerald
Rivero, Gerardo

Caracas , Octubre de 2002

SUMARIO

El objetivo principal de este trabajo es la evaluación de los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃, para posteriormente estudiar la cinética de la reacción de hidrogenación de tolueno con el catalizador que obtenga la mayor conversión.

Entre los objetivos específicos de esta investigación se encuentran: la determinación de las condiciones óptimas de operación (temperatura, presión y tiempo de contacto) para la hidrogenación de tolueno con los catalizadores anteriormente mencionados, en un rango de temperaturas entre 120 y 280 °C, presiones de 2 a 10 atm y tiempos de contacto entre 0,125 y 0,021 h. Para el catalizador Pt/Al₂O₃ se realizaron pruebas a presión y temperatura constante, variando el tiempo de contacto, y a presión constante, variando la temperatura y el tiempo de contacto. Además, se realizó la selección de los esquemas de reacción más apropiados y la evaluación de los mejores modelos cinéticos encontrados en la literatura mediante un programa de ajuste de datos denominado M3D, el cual permite comparar los valores obtenidos experimentalmente, con los predichos por los modelos.

Para la realización de las experiencias, fue necesario tamizar los catalizadores bajo estudio para llevarlos a un tamaño de partícula en el rango de 0,125 – 0,150 mm, el cual garantiza relaciones de longitud de lecho catalítico a diámetro de partículas (L/D_p) adecuadas, con la finalidad de evitar efectos difusionales. Asimismo permitió obtener relaciones de diámetro del reactor a diámetro de partícula (D/D_p) favorables para prescindir de perfiles de velocidad inadecuados que ocasionen problemas de acanalamiento. Adicionalmente, se calcinaron y activaron estos catalizadores.

Se utilizó una Unidad Catatest, Modelo D de la Geomecanique, la cual está conformada por un sistema de manejo de materia prima, un sistema fundamental constituido por un reactor de lecho fijo y finalmente, un sistema de manejo de productos. El reactor de flujo integral, consiste en un tubo de acero inoxidable en cuyo interior se encuentra el catalizador diluido con carborundum al 50%. La cantidad de catalizador a introducir en el reactor depende de los criterios utilizados para minimizar los efectos de dispersión axial y acanalamiento, así como del factor de dilución. Considerando estos aspectos el volumen óptimo del catalizador utilizado fue de 1,8 cm³. Para el análisis de productos se empleó un cromatógrafo de gases.

El catalizador más activo para la hidrogenación de tolueno resultó ser el de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (reformación de naftas), con el que se obtuvo una conversión máxima de 50,09 %. Mientras que con el catalizador $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la máxima conversión alcanzada fue de 1,5 %. Para ambos catalizadores el aumento de la presión en las experiencias favorece la conversión de reactantes en productos y la conversión de la reacción exhibe un máximo como función de la temperatura característico en las reacciones reversibles exotérmicas, como es el caso de la hidrogenación de aromáticos. Este máximo corresponde a 200 °C para el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 240 °C para el de $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estos resultados evidencian la superioridad del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre el de $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Experimentalmente al utilizar el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encontró que las condiciones óptimas de operación, para el rango de variables exploradas, corresponden a 200 °C y 10 atm. A estas condiciones se varió el tiempo de contacto a fin de obtener datos experimentales para el estudio cinético.

A través del programa computacional M3D⁽⁶²⁾ y los datos experimentales correspondientes a la hidrogenación de tolueno en presencia del catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se evaluaron los modelos cinéticos 1 y 2 propuestos por Marzuka⁽⁵³⁾, el modelo 3 propuesto por Papa⁽⁵⁹⁾, y el modelo empírico utilizado normalmente para reportar el orden de la reacción y energía de activación aparente en reacciones de hidrogenación de aromáticos, con la finalidad de establecer el mecanismo que mejor describe el proceso de hidrogenación de tolueno.

Los resultados de la evaluación de los distintos modelos cinéticos indican que el modelo cinético 1, propuesto por Marzuka⁽⁵³⁾ es el que mejor ajusta el comportamiento de la reacción, éste supone comportamiento Langmuir-Hinshelwood con adsorción no competitiva y no disociativa de hidrógeno, y como limitante de la velocidad la adición de la primera molécula de hidrógeno. Los calores de adsorción del hidrógeno y del producto, siempre fueron menores a los del tolueno, lo que indica una menor adsorción del hidrógeno y del producto sobre la superficie del catalizador. El modelo empírico resultó el menos eficiente con un orden de reacción respecto al compuesto aromático de 0,250 y de 0,806 respecto al hidrógeno, y valores de Energía de Activación de 42,2 a 61,1 KJ/mol que se aproximan a los publicados en la literatura consultada^(18,47,55,57).

Finalmente sería conveniente continuar los estudios sobre hidrogenación de tolueno con el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ampliando el rango de operación y modificando otras variables tales como el soporte o el porcentaje de Platino presente en el catalizador, para observar los efectos de estas variables en la actividad del catalizador. Se recomienda además, sulfurar previamente al catalizador $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para incrementar su actividad.

Caracas, Octubre de 2002

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Espacial de Grado presentado por los Bachilleres De León S, Gerald H y Rivero T, Gerardo G, Titulado:

**“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL PROCESO DE HIDROGENACIÓN DE
TOLUENO A ESCALA PILOTO”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducentes al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**.

Prof : Samir Marzuka.
(Jurado)

Prof : José Papa.
(Jurado)

Prof : Josefina Trujillo.
(Tutor)

Prof : Johnny Vásquez.
(Tutor)

Dedicatoria

*A mi madre por haberme apoyado en las buenas y en las malas
“TE QUIERO ” y no hay palabras con que decirte cuanto
has hecho para que yo llegara aquí y seguir creciendo.
A mi hermano Harold (Junior), por ayudarme en todo e inculcarme
siempre terminar, llegar a la meta sin desmayar
y no abandonar a la mitad del camino el objetivo fijado.
A alguien muy especial que quiero como mi mamá, que siempre me deja
quedar bien con todos y no me abandona nunca, mi Madrina Mery,
TE QUIERO POR SIEMPRE y nunca te abandonaré en los
momentos difíciles y en los de alegrías, gracias por apoyarme en todo
TE QUIERO BASTANTE.*

Gerald.

Dedicatoria

*Con cariño para el mayor “registro de éxitos”
que existió en mi vida,
mi Madre, Yajaira, quien solo con su recuerdo
hace que mi corazón lata más rápido.*

Gerardo G Rivero T.

AGRADECIMIENTOS

A Nuestro Señor Creador Dios, el mensaje de Jesús que siempre me dio mucho apoyo “Jesús, yo confío en ti, que cuando me sentí agobiado siempre me dio mucha fuerza”.

A mi hermana, Andrea por no dejarme morir y siempre apoyarme en todo.

A mi cuñada, Edith que siempre me apoyó en todo.

A mis amigos que siempre estuvieron pendiente: Rafael (Rafa), Castillo (Castilllenche), Félix (Capo), Jimmy (Simansky), José (Campanoso), Rolando (Rolo). A pesar que de algunos ya están graduados y son profesionales siempre me dijeron, Geraldo “pa’ lante que tu puedes”.

A Adriana Briceño que me ayudo en un momento sumamente importante para la culminación de la tesis, mil gracias.

A todas las personas que me ayudaron para culminar el Trabajo Especial de Grado (Alexandra, Pili, Leudith, Jhoubert, y Eduardo).

Gerald.

AGRADECIMIENTOS

Por su eficaz y cordial ayuda en las actividades que han hecho posible este trabajo, deseo testimoniar aquí mi reconocimiento y eterno agradecimiento al grupo de colaboradores que me han asistido, y en especial a:

Mis padres Tadeo y Coromoto, quienes en todo momento con su ejemplo, generoso apoyo a mis actividades y diaria conversación acrisolaron mi norma de conducta y concepción ideológica.

Mis hermanos Víctor y Miguel, por ayudarme y comprenderme en todas las circunstancias que lo ameritaron para culminar esta laboriosa tarea.

Mis tíos Manolo y Berta, por su decidido, continuo, perpetuo e infatigable apoyo a todos los proyectos que he emprendido a lo largo de mi vida.

Mis primos Juan Carlos, José y Víctor, manantiales de sabiduría emocional, quienes con sus acertados y oportunos consejos me ayudaron a continuar y no decaer nunca.

Mi hermana Marinés, por su majestuosa existencia, gracias por estar siempre ahí y lograr que mi vida sea más grata y menos áspera.

Miroslava, compañera inseparable, quien me ha hecho comprender y valorar la influencia positiva que una amiga puede tener en la vida de un hombre.

Jacqueline, pilar fundamental en los últimos años de mi carrera, gracias por recordarme lo maravilloso que es la vida sólo con tu presencia y contar con tu invariable, imprescindible y persistente ayuda en estos años.

Fidel, gracias por tu inquebrantable apoyo y ayudarme a continuar y finalizar este proyecto.

Adriana Briceño, quien con sus sensatas orientaciones y excelente ayuda profesional me ayudó a finalizar este trabajo.

Berenice Blanco y Norka Armas, profesoras y amigas incondicionales, gracias por sus inmejorables consejos en los momentos más difíciles durante mi carrera, y por ser motivo de inspiración y admiración en todas las dimensiones posibles en las cuales se puede desarrollar un ser humano.

Leudith, quien con su firme, inmutable e incesante cooperación logró que esta investigación fuese todo un éxito.

Mis amigos Ana Sosa, Bárbara, Carla, Daniel T, Danny, Edelmira, Gregbenny, Javier F, Jorge, Maritza, Mercedes, Meybel y Ruth, quienes con su apoyo diario y constante insistencia, me ayudaron a entender y comprender que las grandes metas requieren de grandes esfuerzos y que ellos estaban ahí precisamente para ayudarme a lograr lo que hoy en día es una realidad.

Finalmente mi más grande deuda es con María Cecilia y Eduardo Andara, la primera es la bondad personificada, gracias a ella y a su valiosa colaboración este proyecto llega a su culminación, y el segundo es mi gran hermano quien con empeñosa insistencia, actitud crítica, y solidaridad cotidiana me convenció de continuar y finalizar esta ardua tarea.

Un agradecimiento especial a las memorias de mi madre, Yajaira, y de mi abuela, Elena, por haberme proporcionado en todo momento las condiciones adecuadas y necesarias para el desarrollo y manifestación de mi potencial.

...A todos un perenne agradecimiento.

Gerardo Gabriel Rivero T.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo General	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. METODOLOGÍA.....	5
4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1 Catálisis.....	7
4.1.1 Etapas de las Reacciones Catalizadas por Sólidos.....	8
4.1.2 Variables de Proceso	14
4.2 Catalizadores.....	15
4.2.1 Catalizadores y su Preparación	18
4.2.2 Componentes de los Catalizadores.....	19
4.2.3 Desactivación de un Catalizador.....	20
4.2.4 Evaluación Física de los Catalizadores	21
4.2.5 Clasificación de los Catalizadores de Hidrogenación	22
4.3 Hidrogenación.....	23
4.3.1 Aspectos Termodinámicos.....	24
4.3.2 Hidrogenación Catalítica de Hidrocarburos Aromáticos.....	25
4.3.3 Alúmina como Soporte	30
4.3.4 Estructura y Actividad de Catalizadores Metálicos Soportados .	32
4.3.5 Catalizadores Empleados en la Hidrogenación de Tolueno	34
4.3.6 Catalizadores del tipo Metal-Molibdeno Soportados	36
4.4 Aspectos Cinéticos.....	37
4.4.1 Definición de la Región Cinética	38
4.4.2 Estudios Realizados con Modelos Cinéticos.....	39
4.4.3 Obtención de los Órdenes de Reacción	44
4.4.4 Modelos Cinéticos	48
4.4.5 Criterios para Seleccionar el mejor Modelo Cinético	49

5. PARTE EXPERIMENTAL	52
5.1 Descripción del Equipo.....	52
5.2 Método de Calcinación del Catalizador (Pt/Al ₂ O ₃).....	56
5.3 Sistema Fundamental.....	58
5.3.1 Carga del Reactor.....	59
5.4 Sistema de Análisis de Producto.....	62
5.5 Método de Activación de los Catalizadores.....	65
6. CRITERIOS DE SELECCIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS.....	68
6.1 Definición de los Parámetros Estadísticos.....	68
6.2 Criterios para Seleccionar el mejor Modelo Cinético.....	69
6.3 Descripción y Ventajas del Programa M3D.....	70
6.4 Procedimiento para la Estimación de los Parámetros Cinéticos mediante el Programa M3D.....	71
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	74
7.1 Catalizador Ni-Mo/AL ₂ O ₃	74
7.2 Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ . (Reformación de Naftas).....	77
7.3 Estudio Cinético.....:	82
7.3.1 Modelo Cinético 1.....	85
7.3.2 Modelo Cinético 2.....	91
7.3.3 Modelo Cinético 3.....	96
7.3.4 Modelo Cinético 4 (Modelo Empírico).....	102
7.3.5 Análisis General de los Modelos Cinéticos.....	107

8. CONCLUSIONES.....	111
9. RECOMENDACIONES.....	113
10. BIBLIOGRAFÍA	114
Apéndice I Curva de Calibración de la Bomba B I	120
Apéndice II Cálculo de la Capacidad de Carga del Reactor	121
Apéndice III Descripción de los Reactivos Utilizados.....	124
Apéndice IV Cálculos Tipo para la Conversión.....	130
Apéndice V Promedio de los Resultados Experimentales Obtenidos para los Catalizadores Ni-Mo/Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃	132
Apéndice VI Resultados Experimentales Obtenidos para los Catalizadores Ni-Mo/Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃	138
Apéndice VII Efecto de la Temperatura sobre la Velocidad de Reacción, para un mismo Tiempo de Contacto.....	145

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág
Tabla N°1 Criterios de Distinción entre Quimisorción y Adsorción Física	12
Tabla N°2 Catalizadores Empleados en la Hidrogenación	23
Tabla N°3 Efectos de las Impurezas sobre las Propiedades de Catalizadores de Hidrogenación de Aromáticos	23
Tabla N°4 Resultados de la Hidrogenación de Benceno, Tolueno y o-Xileno a 250°C sobre Pt/Al ₂ O ₃	33
Tabla N°5 Órdenes Parciales y Energía de Activación para el Modelo Empírico ...	48
Tabla N°6 Condiciones de Diseño de la Unidad Catatest Actual	56
Tabla N°7 Dimensiones del Reactor	59
Tabla N°8 Parámetros para Evitar los Efectos de Dispersión Axial y Acanalamiento	60
Tabla N°9 Volumen de Materias Primas y Catalizador que se Empleará en cada Experiencia	60
Tabla N°10 Flujos Volumétricos de Hidrógeno y Tolueno que se Empleará en cada Experiencia	60

Tabla N° 11 Factor de Dilución y Longitud del Lecho con Diluyente.....	61
Tabla N° 12 Características de la Columna del Cromatógrafo	65
Tabla N° 13 Datos experimentales para el catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ a P = 2- 8 atm T = 120 – 280 °C y t = 0,125 h.....	75
Tabla N° 14 Propiedades del Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ (Reformación de Nafta)	78
Tabla N° 15 Datos Experimentales para el Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ a P =2 – 10 atm, T = 160 – 240 °C y t = 0,125 h	78
Tabla N° 16 Datos Experimentales para el Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ a T = 180 – 220 °C, t = 0,100 – 0,021 h y P =10 atm.....	82
Tabla N°17 Datos de Conversión Experimentales y del Modelo 1 con desviación Estándar a T = 180 – 220 °C	85
Tabla N°18 Valores obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo 1.....	90
Tabla N°19 Valores Estadísticos Obtenidos con el Modelo. 1.....	90
Tabla N°20 Resultados del Modelo 2 para T = 180 – 220 °C.....	91

Tabla N°21 Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo. 2.....	95
Tabla N°22 Valores Estadísticos Obtenidos con el Modelo 2.....	96
Tabla N°23 Resultados del Modelo 3 para T =180 – 220 °C.....	97
Tabla N°24 Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo 3.....	101
Tabla N°25 Valores Estadísticos Obtenidos con el Modelo 3.....	101
Tabla N°26 Resultados del Modelo 4 para T=180–220 °C.....	102
Tabla N°27 Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo Empírico.....	106
Tabla N° 28 Resultados Estadísticos Obtenidos para el Modelo Empírico.....	106
Tabla N°29 Cuadro Comparativo de los Órdenes de Reacción utilizando el Modelo Empírico.....	107
Tabla N°30 Cuadro Comparativo entre los Resultados Estadísticos Obtenidos para cada Modelo en Estudio.....	108
Tabla N°31 Cuadro Comparativo entre las Energías de Activación Obtenidas para cada Modelo en Estudio y la Consultada en la Literatura.....	109

Tabla N°32 Cuadro Comparativo de los Calores de Adsorción del Tolueno, Hidrógeno y Producto entre los diferentes Modelos Cinéticos.....	109
Tabla N°33 Datos Experimentales para el Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ a P = 2 atm y t = 0,125 h.....	132
Tabla N°34 Datos Experimentales para el Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ a P = 4 atm y t = 0,125 h.....	132
Tabla N°35 Datos Experimentales para el Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ a P = 6 atm y t = 0,125.....	133
Tabla N°36 Datos Experimentales para el Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ a P = 8 atm y t = 0,125 h.....	133
Tabla N°37 Datos Experimentales para el Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ a P = 2 atm y t = 0,125 h.....	134
Tabla N°38 Datos Experimentales para el Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ a P = 4 atm y t = 0,125.....	134
Tabla N°39 Datos Experimentales para el Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ a P = 6 atm y t = 0,125.....	135
Tabla N°40 Datos experimentales para el catalizador Pt/Al ₂ O ₃ a P = 8 atm y t = 0,125.....	135

Tabla N°41 Datos experimentales para el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $P = 10 \text{ atm}$ y $t = 0,125$	136
--	-----

Tabla N°42 Datos Experimentales para el Catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $T = 180^\circ\text{C}$ y $P = 10 \text{ atm}$	136
--	-----

Tabla N°43 Datos Experimentales para el Catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $T = 200^\circ\text{C}$ y $P = 10 \text{ atm}$	137
--	-----

Tabla N°44 Datos Experimentales para el Catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $T = 220^\circ\text{C}$ y $P = 10 \text{ atm}$	137
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura N°1 Representación Esquemática de Cuatro Tipos de Respuesta: (1) Velocidad de Adsorción y (2) Velocidad de Reacción en la Superficie al Comienzo de la Alimentación	13
Figura N°2 Variación de la Energía de Activación con la Presencia de un Catalizador	17
Figura N°3 Constantes de Equilibrio para la Hidrogenación de Compuestos Aromáticos Homólogos al Benceno	29
Figura N° 4 Conversión de Tolueno sobre Calizadores Bimetálicos.....	32
Figura N° 5 Esquema de la Hidrogenación de Tolueno sobre Catalizadores de Rutenio	46
Figura N° 6 Unidad Catatest, Modelo D de la Geomecanique.....	52
Figura N° 7 Diagrama de Flujo de la Planta Piloto.....	54
Figura N° 8 Método de Calcinación del Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ (Reformado de Nafta)	57
Figura N° 9 Horno de Calcinación	57
Figura N°10 Sistema Fundamental	58
Figura N°11 Esquema de la Carga del Reactor.....	61

Figura N°12 A Sistema de Análisis de Productos (Cromatógrafo de Gases HP).....	63
Figura N°12 B Sistema de Análisis de Productos (Terminal del Cromatógrafo).....	63
Figura N°13 A Método de Activación del Catalizador Pt/Al ₂ O ₃	65
Figura N°13 B Método de Activación del Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃	66
Figura N°14 Efecto de la Presión y Temperatura para el Catalizador Ni-Mo/Al ₂ O ₃ a T= 120-280 °C, P = 2 - 8 atm y t = 0,125 h.....	76
Figura N°15 Efecto de la Presión y Temperatura para el Catalizador Pt/Al ₂ O ₃ a T= 160-240 °C, P = 2 - 10 atm y t = 0,125 h.....	80
Figura N° 16 Efecto de la Temperatura y Tiempo de Contacto para el Catalizador (Pt / Al ₂ O ₃) a T=180 - 220 °C, t = 0,000 – 0,100 h y P = 10 atm.....	84
Figura N° 17: Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 1.....	86
Figura N° 18 A Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 1.....	88
Figura N° 18 B Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 1.....	88
Figura N° 18 C Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 1.....	89
Figura N° 19 Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 2.....	92

Figura N° 20 A Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 2.....	93
Figura N° 20 B Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 2.....	94
Figura N° 20 C Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 2.....	94
Figura N° 21 Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 3	98
Figura N° 22 A Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 3.....	99
Figura N° 22 B Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 3.....	99
Figura N° 22 C Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 3.....	100
Figura N° 23 Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 4.....	103
Figura N° 24 A Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 4.....	104
Figura N° 24 B Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 4.....	104
Figura N° 24 C Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 4	105
Figura N° 25 Curva de Calibración de la Bomba B1.....	120

LISTA DE SÍMBOLOS

b	Dilución ,%
b_A, b_{Si}	Coeficientes de adsorción para el hidrocarburo aromático y compuesto sulfurado, respectivamente, adim.
C_A	Concentración de aromático, mol/l.
C_{Ae}	Concentración del aromático en el equilibrio, mol/l.
C_{Ao}	Concentración inicial de aromáticos, mol/l.
C_{Ar}	Concentración de aromático, Kmol/m ³ .
D/D_p	Relación entre diámetro efectivo del reactor y el diámetro de partícula del catalizador, adim.
D_E	Diámetro externo, m.
D_I	Diámetro interno, m.
D_T	Diámetro de la termocupla de registro, m.
E_a	Energía de activación, KJ/mol.
F_{oi}	Función objetivo de cada modelo en estudio, adim.
$F_{1-\alpha}$	Valor correspondiente a la distribución F de Fisher para el nivel de significación α , adim.
k	Constante de velocidad , mol/gr cat.seg.
K_A	Constante de equilibrio.
K_{Ar}	Constante específica del aromático, h ⁻¹ .
k_f	Constante específica de velocidad de la hidrogenación, h ⁻¹ Mpa ⁻¹ .
K_H	Constante de adsorción del hidrógeno, h ⁻¹ .
K_r	Constante específica de velocidad de la reacción reversible, h ⁻¹ .
K_{pd}	Constante específica de velocidad de la hidrogenación de compuesto aromático, h ⁻¹ Mpa.
K_l	Constante específica de velocidad de la hidrogenación de compuesto aromático, m ³ /Kmol .
$K' \text{ y } K''$	Son constantes específicas de velocidad , mol/grcat.seg.
L/D_p	Relación entre longitud del lecho a diámetro de partícula del catalizador,.adim.

L	Longitud del lecho con diluyente,cm.
$L_{columna}$	Longitud de la columna, m
L_R	Longitud del reactor.,m.
L_T	Longitud de la termocupla de registro,m.
LHSV	Velocidad espacial horaria, h^{-1} .
n	Orden de la reacción respecto a la presión parcial del H_2 , adim.
n'	Número de corridas, adim.
m	Orden de la reacción respecto al compuesto aromático, adim.
P_A	Presiones parciales del hidrocarburo Aromático , Mpa.
P_H	Presión parcial de hidrógeno, MPa.
P_{H_2}	Presiones parciales del H_2 , Mpa.
P_{max}	Presión máxima del separador, KPa.
P_{si}	Presiones parciales de los compuestos sulfurados , MPa
$P_{tolueno}$	Presión parcial de tolueno
r	Velocidad de reacción , k mol / gr.s.
s	Velocidad espacial, h^{-1} .
S	Desviación estándar,adim.
t	Tiempo espacial, h.
TOF_T	Expresión de velocidad que indica que el hidrógeno y los hidrocarburos aromáticos son adsorbidos en diferentes sitios catalíticos, $mol\ g^{-1}.h^{-1}.MPa$.
V_C	Volumen del catalizador , cm^3
V_D	Volumen del diluyente, , cm^3
V_{H_2}	Flujo volumétrico de hidrógeno, cm^3/h .
V_{LC}	Volumen del lecho catalítico , cm^3
V_R	Volumen del reactor, m^3 .
$V_{TOLUENO}$	Flujo volumétrico de Tolueno , cm^3/h .
v_1, v_2	Grados de libertad del numerador y denominador respectivamente, adim.
X_i	Valor experimental , adim.
X	Valor teórico, adim.
$Y_{AY} Y_{AH}$	Fracciones molares del compuesto aromático y nafténico respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

Entre las diferentes reacciones que se pueden llevar a cabo para la reducción de los compuestos orgánicos presentes en las fracciones de petróleo, existe una de particular interés, la hidrogenación catalítica de hidrocarburos aromáticos, específicamente la del tolueno, que ofrece numerosas ventajas debido a su inmenso campo de aplicación y a su simplicidad experimental.

El estudio de las reacciones de hidrogenación de tolueno facilita la evaluación de la actividad de los catalizadores, principalmente aquellos del tipo metal soporte y de igual manera permite determinar los mecanismos y cinéticas de reacción, que suministran información acerca de la cantidad de los productos formados. En la industria química se hidrogenan total o parcialmente varios hidrocarburos insaturados con la finalidad de cumplir con las especificaciones del mercado y la industria del refino procesa estos hidrocarburos para su posterior uso como combustible y carburante, tomando en cuenta la necesidad de disminuir la toxicidad de los productos. Entre los principales usos del metilciclohexano, producto principal formado en la hidrogenación de tolueno, está su utilización como disolvente de ésteres de la celulosa, en la síntesis química y en la manufactura de ácido hexahidrobenczoico el cual es materia prima para la producción de pinturas y barnices, jabones para tintorería, aceites lubricantes y estabilizadores para caucho, entre otros.

En el presente trabajo se realiza la evaluación de los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la determinación de las condiciones óptimas de operación, y de los parámetros cinéticos de los modelos que describen a la reacción de hidrogenación de tolueno.

Las experiencias se llevan a cabo en una planta piloto de la Geomecanique, en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.

La metodología utilizada es la siguiente: una serie de experiencias cambiando las variables operacionales (Temperatura, Presión y Tiempo de Contacto) que influyen notoriamente en el proceso de hidrogenación de tolueno. Determinación de las conversiones obtenidas en las diferentes experiencias utilizando cromatografía de gases, para seleccionar el mejor catalizador para el proceso, tomando como criterio la

comparación de dichas conversiones. Y por último con el catalizador seleccionado, se realizan los estudios de cinética de la reacción de hidrogenación de tolueno.

Para el estudio cinético se estudian esquemas de reacción apropiados y se evalúan modelos cinéticos mediante un programa de ajuste de datos denominado M3D, elaborado por Papa⁽⁶³⁾. El programa de cálculo numérico utiliza los algoritmos de Marquart y Gauss, y permite comparar los valores obtenidos experimentalmente con los predichos por los modelos. Estos resultados se presentan de manera gráfica y numérica, con su correspondiente discusión.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Se realizará la evaluación de catalizadores ($\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$) en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química y posteriormente se estudiará la cinética de la reacción de Hidrogenación de Tolueno con el catalizador que obtenga mayor conversión. El equipo principal lo constituye una planta de la Geomecanique, en el cual se estudiarán las variables operacionales que influyen en el proceso de Hidrogenación de Tolueno.

2.2. Objetivos Específicos

- Revisión bibliográfica realizada por diferentes investigadores sobre el estudio cinético de la Hidrogenación de Tolueno, donde se plantean modelos y mecanismos de reacción para compuestos aromáticos.
- Realización de las pruebas de arranque de la planta.
- Determinación de las condiciones óptimas de operación (Temperatura, Presión, Tiempo de Contacto) para la Hidrogenación de Tolueno, con dos catalizadores que ya han sido previamente preparados y evaluados en operación por cargas ($\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$) en un rango de temperaturas entre 120 y 280 °C, presiones de 2 a 10 atmósferas y tiempos de contacto entre 0,125 y 0,021 h.
- Selección del mejor catalizador para la Hidrogenación de Tolueno, tomando como criterio de comparación la conversión presentada por cada uno de los catalizadores en estudio.

- Para el catalizador seleccionado, se realizarán pruebas a presión y temperatura constante, variando el tiempo de contacto. Luego, a presión constante, variando la temperatura y el tiempo de contacto.
- Selección de los esquemas de reacción que se consideren más apropiados y evaluación de los modelos cinéticos mediante un programa de ajuste de datos, el cual permite comparar los valores obtenidos experimentalmente con los predichos por el modelo.

3. METODOLOGÍA

Con la finalidad de cumplir con los objetivos propuestos, se llevaron a cabo las siguientes actividades:

- Revisión bibliográfica la cual contiene el estudio de la cinética de la hidrogenación de tolueno y donde se plantean modelos y mecanismos de reacción para compuestos aromáticos.
- Familiarización con los equipos existentes para la realización de la hidrogenación de tolueno en una planta piloto, Modelo D de la Geomecanique y el sistema de análisis de productos empleando cromatografía en fase gaseosa.
- Realización de pruebas de arranque de la planta, curva de calibración de la bomba y cálculo de la capacidad de carga del reactor.
- Determinación de variables operacionales (Temperatura, Presión, Tiempo de Contacto, Diámetro de partícula, Longitud del lecho catalítico) que influyen en la hidrogenación de Tolueno.
- Realización de un plan de experiencias, que permite el estudio de la hidrogenación de Tolueno con los catalizadores Ni-Mo/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃.
- Experiencias en la planta piloto para los rangos de las variables operacionales seleccionadas previamente.
- Determinación de conversiones obtenidas en las diferentes experiencias utilizando cromatografía de gases.
- Selección del mejor catalizador para la hidrogenación de tolueno, tomando como criterio de comparación las conversiones obtenidas.

- Para el catalizador seleccionado, se realizó pruebas a presión y temperatura constante, variando el tiempo de contacto y posteriormente a presión constante, variando la temperatura y el tiempo de contacto.
- Selección de los esquemas de reacción que se consideraron más apropiados y evaluación de los modelos cinéticos mediante un programa de ajuste de datos, el cual permite comparar los valores obtenidos experimentalmente , con los predichos por el modelo.
- Se utilizó el programa: M3D para analizar los resultados.
- Selección del mejor modelo cinético, tomando como criterio el que presente menor desviación entre los resultados experimentales y los predichos por el modelo.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Entre las diferentes reacciones que se pueden llevar a cabo para la reducción de los compuestos orgánicos, existe una de particular interés, la hidrogenación catalítica, en la cual se hace reaccionar un compuesto con hidrógeno en presencia de un catalizador, ésta ofrece numerosas ventajas, debido a su inmenso campo de aplicación y a su simplicidad experimental. De igual manera es sumamente importante conocer la cinética de las reacciones implicadas en el proceso, ya que ésta suministra información acerca de la calidad y cantidad de los productos formados. Bajo estas premisas, se presentan los aspectos más significativos concernientes a la hidrogenación, catálisis, hidrogenación catalítica de aromáticos, hidrogenación de tolueno y a la cinética relacionada con estos procesos.

4.1 CATÁLISIS

El término *catálisis* agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ, la catálisis es esencialmente un fenómeno químico, es decir influye directamente en la variación de la velocidad de una reacción química por la sola presencia de una sustancia que aparece frecuentemente inalterada entre los productos de reacción, aunque estas sustancias pueden verse afectadas debido a la deposición de coque, envenenamiento e inhibición. A las sustancias que tienen esta propiedad se les da el nombre de catalizadores. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, se puede definir como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones y las relaciones de fase entre el catalizador y los reactantes iniciales es posible separar el fenómeno catalítico en dos dominios independientes.

a) Catálisis homogénea: En el sentido más amplio del término, es aquella que tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En ella se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas y uno de sus inconvenientes es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que presenta un mayor costo que el de los procesos heterogéneos convencionales. Finalmente, el último impulso que han dado los complejos órgano metálicos a la catálisis homogénea ha sido decisivo en su aplicación industrial a gran escala.

b) Catálisis heterogénea: En ella el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se realiza en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.⁽¹⁾

4.1.1 ETAPAS DE LAS REACCIONES CATALIZADAS CON SÓLIDOS

Las etapas involucradas en el mecanismo de las reacciones catalizadas con sólidos son las siguientes⁽²⁾:

- Difusión de los reactivos desde el seno de la fase fluida hacia la superficie y los poros del catalizador.
- Adsorción de los reactivos en la superficie exterior y la interior de los poros (centros activos).
- Reacción de los reactivos adsorbidos en la superficie para formar los productos.
- Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a la superficie.
- Difusión de los productos desde los poros y las superficies exteriores hacia el seno de la fase fluida.

La importancia relativa de las cinco etapas del proceso catalítico anteriormente mencionado para controlar la velocidad global de la reacción, depende de condiciones muy variadas. En general, sólo algunas de estas etapas regulan la velocidad global de la reacción, y otras se pueden combinar o bien hacerse despreciables.

Cada una de estas etapas sufre la influencia de uno o más factores, incluyendo los siguientes: factores de dinámica de fluidos, como la velocidad másica; presión a la cual se lleva a cabo la reacción; las propiedades del catalizador, como el tamaño de partícula, porosidad, dimensiones de poro y características de la superficie; efecto de la capa límite; características de difusión de los reactivos y productos líquidos; las energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactivos y productos fluidos; la energía de activación de la reacción superficial; factores térmicos como temperatura de reacción y características de transporte de calor.⁽³⁾

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. *Catalizar* una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo *sólo* en presencia del catalizador, esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción.⁽²⁾

Al considerar por simplicidad una reacción catalítica heterogénea, el número de colisiones en cuestión será el número de colisiones en la unidad de tiempo entre el reactivo y el sitio catalítico o especie catalítica. El número de estas colisiones será mucho menor, aproximadamente 10^{12} veces, que el número de colisiones entre moléculas de reactivo. Este último tiene gran importancia para la reacción no catalizada pero es irrelevante para la

transformación catalítica. Así pues, para que la reacción catalítica compita efectivamente con la reacción no catalizada, su término preexponencial deberá ser 10^{12} veces más grande, lo cual se compensa con una disminución en la energía de activación.⁽⁴⁾

El papel de la difusión superficial también ha sido reconocido en los problemas de longevidad de los catalizadores, estabilidad de la actividad y selectividad (en particular, la prevención de envenenamiento por las especies carbonosas).

El término de catálisis heterogénea está íntimamente relacionado con el de adsorción, pudiendo definirse como un criterio de pertenencia a este tipo de reacción la naturaleza de la forma activa que es la molécula adsorbida. Por ello existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos⁽⁵⁾. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento conduce al concepto de *adsorción*, debido a que todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

Se denomina adsorción al fenómeno en el cual dos sustancias que se encuentran en distintas fases son puestas en contacto, la concentración de cada fase es mayor en la interfase, que en el seno. La adsorción es un proceso en el cual los átomos o moléculas de una sustancia se aproximan hacia la superficie de otra, o en un sentido más general, se concentran en la interfase.

Por otro lado en la molécula de H_2 los electrones de valencia de la molécula están involucrados en el enlace H-H, y por lo tanto no existen electrones adicionales que puedan obrar recíprocamente con los átomos de la superficie. Por consiguiente, la adsorción química del hidrógeno sobre metales es casi invariablemente un proceso disociativo en el que el enlace H-H se debe romper para permitir que los átomos de hidrógeno obren independientemente sobre el sustrato.

Según DION,⁽⁶⁾ la velocidad de adsorción de las moléculas sobre las superficies metálicas depende de factores tales como: la presión del gas o la concentración de

moléculas en solución, el número de sitios activos disponibles en el metal y el tipo de adsorción que ocurre.

Otra teoría relativa al fenómeno de adsorción es la que relaciona a la adsorción con la disminución de la tensión superficial. Ésta es el resultado de las fuerzas que operan sobre una superficie para reducir su área⁽⁷⁾. Es posible la reducción de la tensión superficial cuando las moléculas adecuadas, procedentes de la fase gaseosa circundante, saturan las fuerzas libres del adsorbente en la superficie. La disminución de la tensión superficial se acompaña de una acumulación o adsorción de moléculas.

En la adsorción pueden existir distintas causas o fuerzas motrices que generen este proceso, siendo estas causas el principal factor para diferenciar por lo menos dos tipos de adsorción: la adsorción física y la adsorción química o activada (quimisorción).

La adsorción física se puede explicar por medio de fenómenos básicos de superficie. Los átomos de la red espacial de un cuerpo sólido situados dentro del cuerpo tienen saturados todos sus enlaces, pero los átomos superficiales están saturados únicamente con respecto a átomos laterales e internos. En consecuencia, la adsorción en la superficie se debe a fuerzas de valencia que resultan de la insaturación de los átomos superficiales.⁽⁸⁾ Esta adsorción ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego, sin que ocurra modificación alguna de la molécula⁽⁹⁾.

A diferencia de la adsorción física, en la adsorción química existe la formación de un enlace químico, donde el proceso es activado, más no espontáneo, es decir requiere del suministro de cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación).

Algunas de las características de la quimisorción son:

- Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.

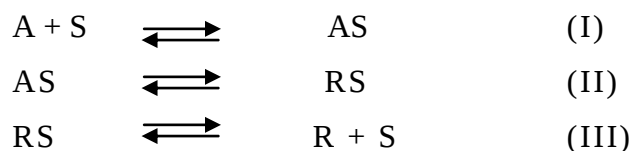
Algunos criterios de distinción entre los dos fenómenos son mostrados en la tabla 1.

TABLA 1. Criterios de distinción entre Quimisorción y Adsorción Física⁽¹⁾

Criterio de Distinción	Quimisorción	Adsorción física
Calor de adsorción($-\Delta H_{ads}$)	40-800 KJ / mol	8 - 20 KJ / mol
Energía de activación	Sí hay	No hay
Temperatura	Dependen de la E_a	Dependen del punto de ebullición
Termodinámica	Son lentas en la producción del equilibrio y difícilmente reversibles.	Se obtiene rápidamente el equilibrio y son fácilmente reversibles
Naturaleza	Generalmente disociativa.	Generalmente no disociativa.
Número de capas formadas	Una	Más de una

En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica. En la fisisorción no ocurren tales cambios⁽¹⁰⁾.

De manera general, las reacciones catalíticas heterogéneas compuestas por pasos consecutivos tienen un comportamiento transitorio. Por esto, se ha estudiado⁽¹¹⁾ un mecanismo simple que consiste en los siguientes pasos: (I) adsorción del reactante A en el sitio activo del catalizador (S), (II) reacción en la superficie, y (III) desorción del producto (R):



Los resultados obtenidos fueron divididos en cuatro grupos, según las respuestas transitorias de las velocidades de adsorción y reacción en la superficie (Figura N° 1).

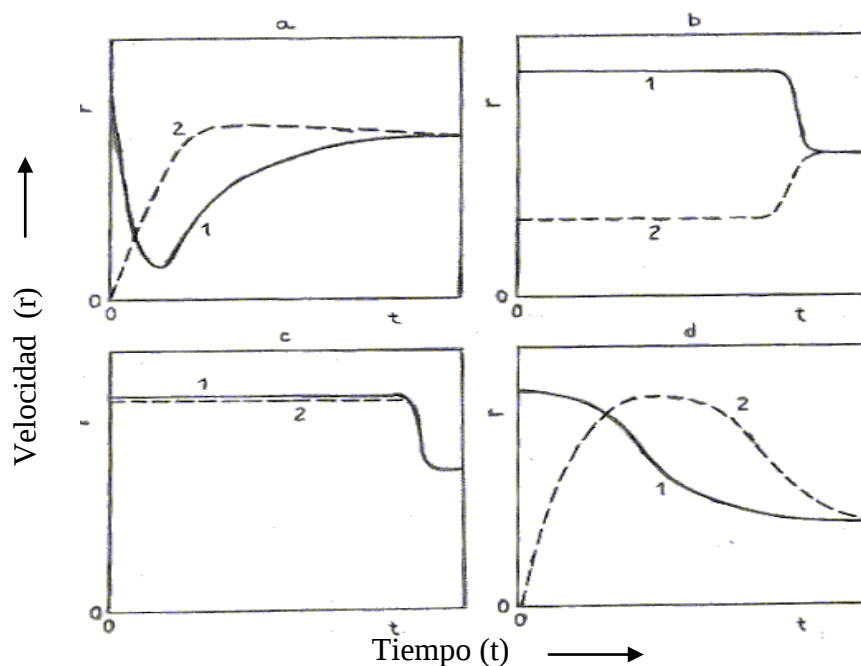


Figura N° 1: Representación esquemática de cuatro tipos de respuestas: (1) velocidad de adsorción y (2) velocidad de reacción en la superficie al comienzo de la alimentación del reactante.⁽¹¹⁾

La adsorción siempre debe tener una velocidad mayor al comienzo del experimento en estado no estacionario. La figura N° 1(a) muestra que, si la adsorción es potencialmente rápida o se acerca rápidamente al equilibrio, la superficie del catalizador estará cubierta por las moléculas del reactante en un tiempo corto, razón por la cual el número de sitios activos libres se reduce y la tasa de adsorción disminuye rápidamente, hasta lograr el equilibrio de adsorción. La reacción en la superficie es potencialmente lenta pero acelerada por la concentración alta en la superficie de las moléculas del reactante formadas debido a la rápida adsorción.

En el segundo ejemplo (figura N° 1(b)) la adsorción es de nuevo el paso más rápido, aunque está lejos del equilibrio y su velocidad es constante. La reacción en la superficie es bastante rápida para equilibrar los cambios de concentración causados por la adsorción y para mantener su equilibrio. Se pudo observar que la velocidad de adsorción controla la velocidad de reacción en la superficie. La figura N° 1(c) tiene una respuesta similar como en el segundo ejemplo (figura N° 1(b)), pero la reacción en la superficie es mucho más

rápida y alejada del equilibrio. Por consiguiente, las moléculas de reactante adsorbidas se transforman inmediatamente en moléculas de producto adsorbido. En el estado estacionario, la superficie se cubre principalmente por las moléculas del producto, por lo que la velocidad de reacción en la superficie nunca sobrepasa la de adsorción.

La figura N° 1(d) muestra que la reacción en la superficie de nuevo necesita algún suministro de las moléculas del reactante para empezar. Es potencialmente rápida y puede ser aún más rápida que la adsorción. Finalmente, la reacción en la superficie disminuye la velocidad por el consumo de la alimentación de las moléculas del reactante en la superficie, por lo que la adsorción es potencialmente más lenta que en los casos anteriores.

Se puede observar que después de la alimentación del reactante, el primer paso en un sistema de pasos consecutivos es siempre el más rápido. Como los productos del primer paso son los reactantes de los siguientes pasos, la proporción del primer paso siempre afecta los siguientes pasos.⁽¹²⁾

4.1.2 VARIABLES DEL PROCESO

Al utilizar un reactor catalítico debe asegurarse el contacto efectivo entre los reactantes y el catalizador. Las principales variables de proceso que influyen en una reacción catalítica y deben ser consideradas al realizar las experiencias son: el tiempo de espacial, la presión y la temperatura, siendo las dos últimas y la fase en la cual se lleva a cabo la reacción, las que determinan la velocidad de reacción.

El tiempo espacial (τ), se define como el tiempo necesario para tratar un volumen de alimentación igual al volumen del reactor, medido en condiciones normales, y se expresa normalmente en h. El inverso es la velocidad espacial (s), que en volumen, es el volumen de alimentación medido en condiciones normales, por unidad de volumen de catalizador por unidad de tiempo, y se expresa comúnmente en h^{-1} . En forma análoga, la velocidad espacial, en peso, es el peso de alimentación por unidad de tiempo por unidad de peso de catalizador.

La caída de presión óptima permisible es un factor primordial para determinar el espesor del lecho catalítico; conviene operar a grandes velocidades másicas para reducir cuanto sea posible la resistencia de película alrededor de las partículas del catalizador, así

como una operación más económica; sin embargo, esto puede crear inconvenientes debido al costo excesivo de la fuerza eléctrica para la compresión, el aplastamiento y desintegración de catalizadores frágiles.⁽⁸⁾

Con respecto a la temperatura, la misma tiene un efecto definido sobre la velocidad de la reacción descrito por Arrhenius, cierta influencia sobre la proporción de las especies absorbidas, y también afecta la posición de equilibrio y el curso de la reacción.

La cantidad de la superficie del sitio activo del catalizador que se encuentra cubierta por el reactante adsorbido es una variable de gran importancia para la formulación de la ecuación que modela la velocidad de la reacción, y el determinar cual de las etapas del mecanismo de reacción es la etapa controlante de la velocidad es otro parámetro a considerar. Adicionalmente, el tipo de catalizador a utilizar en la reacción es otra variable de suma importancia, principalmente su actividad, el grado de envenenamiento que puede soportar, y cuanto puede regenerarse.

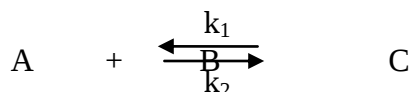
4.2 CATALIZADORES

W. Ostwald⁽¹³⁾ fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción. Simplemente un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio, es decir altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

En la práctica este aumento de velocidad en presencia del catalizador es aprovechado para obtener la misma velocidad, o ligeramente superior, pero a temperaturas mucho más bajas que las utilizadas en el caso de la reacción sin catalizador.⁽¹⁴⁾ Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma, es decir sin la presencia de éste.

Las principales características que distinguen a un catalizador son:

- Para una reacción en equilibrio,



el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio $K_e = k_1/k_2$. Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa (k_2). En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa. Esta condición se aplica igualmente al mecanismo catalítico bajo el principio de microrreversibilidad que dice que la reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.

- El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.
- El hecho de que el catalizador abra una nueva ruta de reacción también se puede traducir en que la reacción llegue a otro lugar diferente del que se deseaba. En general esto se corrige estudiando muchos catalizadores de los cuales se selecciona el que presente mejor rendimiento del producto deseado.
- No puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^0 > 0$). De la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.
- El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

El número de moléculas que transforma un catalizador por cada sitio catalítico (número de rotación) generalmente es muy elevado (10^2 a 10^6 moléculas por sitio y por segundo), lo cual hace que al cabo de algunas horas el sitio catalítico haya sido usado miles de veces. En algunos procesos industriales la vida útil del catalizador puede ser de varios años para transformar una molécula de reactivo. Algunas veces esas moléculas que reaccionaron no salen de la superficie, cubriéndola y provocando una disminución del número de sitios activos.

Existen algunas sustancias que tienden a "frenar" las reacciones a través de un efecto llamado "inhibición", sin embargo, estas especies cinéticamente activas no son

especies catalíticas, no se trata de un fenómeno catalítico en sí, ya que no se ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos. Esto significa que no existe una catálisis negativa.

No se conoce bien el modo de seleccionar un catalizador para promover una reacción específica; por consiguiente, en la práctica se necesita realizar una amplia serie de ensayos para encontrar un catalizador satisfactorio.

La reproducción de la constitución química de un buen catalizador no es una garantía de que el sólido obtenido presente actividad catalítica. La característica anterior, sugiere que lo que imprime actividad catalítica a una sustancia es su estructura física o cristalina, hecho sustentado en la pérdida de la actividad del catalizador al aumentar su temperatura por encima de una temperatura crítica.

Para explicar la acción de los catalizadores se admite que las moléculas reaccionantes se están modificando de algún modo, energetizándose, o formando productos intermedios en las regiones próximas a la superficie del catalizador. De acuerdo con la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de la energía, que ha de sobrepasarse para que los reactantes puedan formar productos. Esta disminución de energía, como se puede observar en la figura N°2, está reflejada en la correspondiente disminución de la energía de activación para la reacción.⁽¹⁵⁾

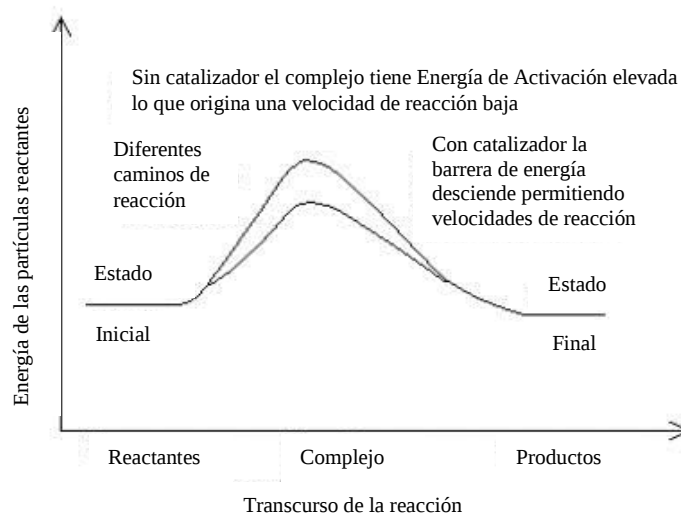


Figura N°2: Variación de la Energía de Activación con la presencia de un catalizador⁽¹⁵⁾

Cuando la reacción puede seguir más de un mecanismo, el catalizador manifiesta a veces cierta selectividad favoreciendo a uno sobre los demás. Esta situación genera

normalmente una distribución de productos diferentes a lo que se observa con otros mecanismos. La aplicación correcta de la selectividad de catalizadores permite acelerar la reacción deseada en tanto que demoran las indeseables. La velocidad de reacción es generalmente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada con un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos (regiones de gran actividad química en la superficie) adquieren una importancia preponderante.⁽²⁾

4.2.1 CATALIZADORES Y SU PREPARACIÓN

Las reacciones catalíticas no se diferencian notablemente de las no catalíticas en lo que respecta al equipo y a la técnica para su ejecución. Sin embargo, es importante considerar la preparación del catalizador y su evaluación, debido a que estos dos aspectos son fundamentales para comprender mejor sus alcances.

La naturaleza química de un catalizador determina en gran parte la reacción particular en que se puede utilizar, sin embargo de su tamaño de partícula depende en grado considerable su actividad. Se puede alcanzar una gran actividad preparando un catalizador con una superficie sumamente desarrollada, lo que requiere la formación de partículas pequeñas del catalizador, y posiblemente la orientación favorable de centros activos.

Puesto que la actividad del catalizador depende del proceso total de su preparación, es importante normalizar los procedimientos para fabricar catalizadores. A continuación se enumeran los métodos de preparación de catalizadores sólidos en orden creciente de actividad:⁽⁸⁾

Catalizadores Naturales: se han empleado algunas arcillas, bauxita y tierra de diatomáceas en reacciones catalíticas. La mayoría de las veces es necesario someter la sustancia natural a un tratamiento químico y físico a efecto de que sea adecuada como catalizador.

Catalizadores Calcinados: son catalizadores producto de la descomposición de un compuesto químico termoinestable. Los nitratos, oxalatos, acetatos, cromatos, volframatos, molibdatos, manganatos y vanadatos tienen aplicación considerable como materiales de partida.

Catalizadores Impregnados y Calcinados: se obtienen mediante la impregnación de un soporte, como la alúmina, con una solución concentrada de la sal de los elementos activos, después de lo cual se calienta en una corriente de gas para descomponer la sal.

Catalizadores Precipitados: son producto de la precipitación de un material insoluble, que después de lavado para depurarlo de iones extraños, se convierte en el catalizador. Para preparar catalizadores de varios componentes se recomienda la coprecipitación, con la que se obtienen catalizadores de forma más activa. En virtud de la precipitación simultánea del catalizador y el soporte, este método produce un catalizador disperso de gran actividad.

Catalizadores de Esqueleto: en este método se produce un catalizador cuyo metal se encuentra en estado de suma actividad. Consiste en la separación por lixiviación de un componente metálico de una aleación, dejando una estructura de esqueleto del metal deseado.

La última etapa de la preparación del catalizador es la activación de las partículas, requerido para catalizar una reacción en particular.

4.2.2 COMPONENTES DE LOS CATALIZADORES

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.⁽¹⁴⁾

La fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo a altas temperaturas. En algunos casos como en la reformación de gasolinas el soporte actúa también como una fase activa la cual sumada a la del platino permite el proceso completo de deshidrociclización (transformación de moléculas lineales de bajo octanaje como el hexano o el heptano en moléculas cíclicas aromáticas como el benceno o el tolueno).

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panal.

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina. Algunos de los soportes más utilizados son: alúminas, zeolitas, sílice-alumina y carbón.

El promotor es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: texturales los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural) en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

4.2.3 DESACTIVACIÓN DE UN CATALIZADOR

El fenómeno de la *desactivación* está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son:

- Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente, debido al efecto de una sustancia llamada veneno que dificulta o impide la acción del catalizador, al reducir o bien, destruir totalmente su

actividad. Éste puede ser permanente (irreversible), o temporal que desaparece con algún tratamiento.

- Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos. El coque se presenta cerca de los sitios ácidos Brönsted y se remueve preferencialmente aquel que se encuentra en la superficie externa de los cristales del catalizador⁽¹²⁾. La actividad de algunos catalizadores envenenados puede regenerarse por la combustión del coque a una temperatura elevada⁽¹⁶⁾. Tal tratamiento de oxidación normalmente se hace con un flujo de aire u oxígeno, dependiendo de las características del coque y la estabilidad térmica del catalizador.

Magnoux y colaboradores⁽¹⁶⁾ concluyeron que, similar a la coquificación y el envejecimiento, la oxidación de coque es un proceso selectivo y depende en gran parte de la estructura del soporte del catalizador.

Según Moljord y colaboradores⁽¹⁷⁾, tres tipos de reacciones pueden tener lugar durante la oxidación de coque: (i) la condensación de moléculas del poliaromático, (ii) la oxidación de poliaromáticos en aldehídos, cetonas, ácidos, y anhídridos, y (iii) descarboxilación o descarbonilación de los compuestos oxigenados. Así mismo, revelaron que la eliminación oxidativa del coque depende en mayor proporción de la composición de la zeolita que de la composición del coque: los residuos de éste se oxidan más fácilmente en zeolitas que tienen mayor cantidad de átomos de aluminio en su estructura.

- Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).⁽⁵⁾
- Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador. Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser *regenerados* para recuperar sus propiedades (total o parcialmente). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación. Algunos catalizadores de procesos como el de desintegración catalítica se desactivan muy rápido por la formación de carbón en su superficie y deben ser continuamente regenerados.⁽⁵⁾

Los requisitos de un catalizador de laboratorio y los de un catalizador industrial son un tanto diferentes. En el laboratorio, lo principal es la actividad y especificidad para

obtener un mejor rendimiento del producto puro. En operaciones industriales, además de la actividad y la especificidad, es necesario considerar el costo, duración, resistencia física, resistencia al choque térmico, fácil preparación, facilidad de regeneración y resistencia al envenenamiento.⁽⁸⁾

4.2.4 EVALUACIÓN FÍSICA DE LOS CATALIZADORES

La extensión y la naturaleza de la superficie del catalizador y su relación con la actividad catalítica son características importantes. Los métodos de medición de la superficie específica de catalizadores son muy útiles para distinguir las variaciones de actividad por alteración de la extensión superficial.

El método de Brunauer, Emmett y Teller⁽⁸⁾ sirve para medir superficies de catalizadores mediante la adsorción física de gases a una temperatura próxima a su punto de ebullición. Sin embargo, aunque con este método se mide la superficie total accesible de un catalizador, no indica si tiene actividad catalítica o no. Por consiguiente, no siempre se puede deducir que la actividad total de una serie de catalizadores químicamente similares sea proporcional a las áreas superficiales. No obstante, la medición de áreas de catalizadores mediante las isotermas de adsorción física está bien fundamentada, y ofrece un medio útil de investigación de los factores que modifican la actividad de los catalizadores. A menudo es posible identificar el componente activo de un catalizador por medio de los estudios de Difracción de Rayos X, entre otros métodos, y aprovechar estos informes para investigar el mecanismo de catálisis superficiales.

4.2.5 CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN

En la tabla N° 2 se presentan los catalizadores comúnmente utilizados en hidrogenación:

Tabla N° 2: Catalizadores empleados en Hidrogenación.⁽¹⁸⁾

TIPO DE CATALIZADOR	DESCRIPCIÓN
Catalizadores Soportados	Ni Pd sobre alúmina o sílica Pt Sulfuro de Ni-Mo/Al ₂ O ₃ Sulfuro de Ni-W/Al ₂ O ₃
Catalizadores Másicos	Ni aglomerados en pastillas Ni /Raney
Catalizadores solubles	Compuesto de Ni más reductor organometálico

Se ha encontrado que la presencia en un medio reaccionante de ciertas sustancias, en cantidades insignificantes, es capaz de desactivar a un catalizador.⁽¹⁹⁾ En la tabla N° 3 se presentan las impurezas más frecuentes que se encuentran presentes en las cargas y su efecto sobre la actividad catalítica.

Tabla N°3: Efecto de impurezas sobre las propiedades de los catalizadores de hidrogenación de aromáticos.⁽¹⁸⁾

Impurezas	Agente Activo	Efecto
Monóxido de Carbono	Pt, Ni	Inhibidor
	Sulfuro de Ni-M y/o Ni-W	Inhibidor
Todos los compuestos de Azufre	Pt, Ni	Veneno
	Sulfuro de Ni-M y/o Ni-W	Inhibidor
Compuestos organometálicos	Pt, Ni	Veneno
	Sulfuro de Ni-M y/o Ni-W	Veneno

4.3 HIDROGENACIÓN

La hidrogenación es el proceso que implica la reacción del hidrógeno molecular con un sustrato. En casi todas las aplicaciones industriales, el sustrato es un compuesto orgánico insaturado. El hidrógeno reacciona con compuestos orgánicos de muy diversas maneras: puede añadirse a un enlace doble carbono-carbono, reducir grupos como el nitro y el carbonilo, y dividir los enlaces carbono-carbono en moléculas grandes para adicionarse a los extremos de los fragmentos. Este último modo de acción se llama *hidrogenación destructiva o hidrogenólisis*; el resultado es la disminución del tamaño de las moléculas.

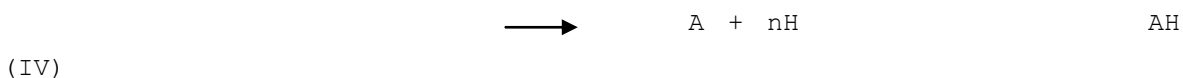
Resulta de gran interés, el estudio del efecto termodinámico en las reacciones de hidrogenación, por ello a continuación se mencionan y describen las consideraciones más relevantes a tomar en cuenta cuando se realizan éstas reacciones.

4.3.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS.

El estudio termodinámico de una reacción química, resulta de gran interés; sin embargo, es evidente que la información que suministra es en cierto modo limitada pues se refiere exclusivamente a los estados inicial y final del sistema, sin describir, en modo alguno, la dinámica del mismo. La termodinámica estudia las condiciones estáticas o de equilibrio del proceso, sin poder predecir el mecanismo de la reacción o la velocidad a que tiene lugar la transformación. Es decir, esta ciencia desconoce la mecánica de la reacción, y por tanto, todo lo relacionado con el fenómeno catalítico.

La termodinámica de la adición de hidrógeno a hidrocarburos no saturados y aromáticos indica que, a presión atmosférica y temperaturas menores de 200°C se obtienen equilibrios favorecidos para las reacciones de hidrogenación; no obstante, éstas reacciones son posibles a presión elevada y temperaturas superiores a los 500°C. Además, a menos de 100°C las reacciones de hidrogenación son prácticamente irreversibles y fuertemente exotérmicas, reflejando la tendencia de cada átomo de carbono sp o sp^2 a regresar a la hibridación sp^3 mediante la formación de enlaces C-H; un átomo de hidrógeno es fijado por cada electrón π , pero esto sólo ocurre en presencia de catalizadores.⁽³⁾

Las reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos son reversibles. Cuando éstas reacciones se llevan a cabo en condiciones de operación típicas para el hidrotratamiento en refinerías, no es posible alcanzar la conversión completa de los reactantes; lo cual es una limitación concerniente al equilibrio termodinámico de las mismas. La hidrogenación de especies aromáticas "**A**" esta dada por la siguiente ecuación química:



Dónde **AH** es el producto hidrogenado (nafténico), y "**n**" es el número de moles de hidrógeno necesarios para la reacción. Gully y Balard⁽²⁰⁾ exponen que la concentración de equilibrio puede ser aproximada mediante la siguiente expresión:

$$\frac{Y_A}{Y_A + Y_{AH}} = \frac{1}{1 + K_A (P_H)^n} \quad K_A (P_H)^n \quad \text{(V)}$$

Donde:

Y_A y Y_{AH} = fracciones molares del compuesto aromático y nafténico respectivamente.

K_A = constante de equilibrio.

P_H = presión parcial de hidrógeno.

Para la obtención de esta ecuación los autores asumieron que los coeficientes de actividad y las fugacidades para **A** y **AH** son iguales; y que el coeficiente de actividad para el hidrógeno y la relación entre la fugacidad y la presión total a condiciones de hidrotratamiento son igual a la unidad.

Se puede observar que altas presiones favorecen bajas concentraciones de **A** en el equilibrio lo cual implica una alta conversión, esto tiene efecto cuando el número de moles requeridos para completar la saturación es alto. El valor de K_A decrece y la concentración de equilibrio del aromático se incrementa con el aumento de la temperatura.

Esta reacción es altamente exotérmica, liberándose 48,95 Kcal/mol de aromático convertido a 25 °C⁽¹⁸⁾

Cuando un compuesto no saturado se trata con hidrógeno a una temperatura adecuada y en presencia de un catalizador, el enlace múltiple entre átomos de carbono se rompe y un átomo de hidrógeno se une a uno de los átomos de carbono.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno y lo disocian. Son esencialmente metales del grupo **VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Os, Ir)** y el cobre en el grupo **IV**, los cuales adicionan el hidrógeno con o sin soporte (metales finamente divididos u óxidos metálicos) y que presentan un alto grado de actividad a bajas temperaturas.⁽²¹⁾

Los catalizadores de Pt, Pd o Ni soportados son muy activos a moderadas temperaturas durante el proceso de hidrogenación. Estudios acerca de la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno sobre diferentes metales del grupo VIII, reflejan un incremento en la relación de las constantes de adsorción del tolueno y benceno de la siguiente forma: $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ir}$ ⁽¹⁸⁾, sin embargo, estos catalizadores son muy sensibles a los compuestos de azufre que se encuentran en la alimentación. No obstante, se han obtenido catalizadores metálicos soportados sobre zeolitas con muy buena resistencia al envenenamiento por azufre.

El compuesto aromático es preferentemente adsorbido debido a que el anillo no saturado es de forma plana al estar sobre la superficie catalítica.⁽⁹⁾

Por ello la reacción se lleva a cabo con los reactivos adsorbidos sobre una superficie sólida, donde están probablemente sujetos por enlaces hidrógeno-metal y carbono-metal, variando las condiciones de la reacción con la naturaleza de los sustratos y de los catalizadores.⁽²²⁾

El proceso de cambio químico va siempre acompañado por el desprendimiento o la absorción de calor, lo que influye no sólo en la velocidad de reacción sino también en la conversión de equilibrio y la composición del producto.⁽²⁾ Para reacciones exotérmicas, cuando se incrementa la temperatura se aumenta la velocidad de la reacción pero se afecta inversamente el equilibrio, por ello es importante balancear la posición de equilibrio más favorable con la mayor velocidad.

El mecanismo de la reacción cambia con la temperatura, por ejemplo, un cambio en la etapa controlante de la velocidad, de la reacción química a la difusión. En el intervalo de bajas temperaturas, la velocidad global del proceso tiende a ser controlada por la reacción

química: pero en el intervalo de temperaturas elevadas, la difusión adquiere preponderancia como paso controlante de la velocidad, ya que el coeficiente de difusión es casi siempre menos sensible a la variación de la temperatura que a la constante de la velocidad.

Según Wang y colaboradores⁽²³⁾ la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos en metales pesados del Grupo VIII sobre soportes ácidos o no ácidos se ha estudiado extensivamente para clarificar la correlación entre las propiedades de la superficie del catalizador y la actividad catalítica. La hidrogenación de benceno ha sido estudiada ampliamente, mientras que se han reportado pocos estudios sobre la hidrogenación de tolueno y xileno. La alúmina es activa para la hidrogenación de benceno debido al hidrógeno difundido que se introduce en el catalizador de platino soportado con alúmina. Adicionalmente, se encontró que el efecto de sinergia sobre varias mezclas mecánicas de Pt-Al₂O₃ y Al₂O₃ en la hidrogenación de benceno, proviene del hidrógeno difundido que emigra de la superficie de metal hacia la superficie del diluyente γ -Al₂O₃ e hidrogena el benceno adsorbido. Además, se observó una mayor actividad al hidrogenar benceno, tolueno y xileno sobre catalizadores de paladio o platino soportados con ácidos comparados con la de los no ácidos; esta conducta se atribuye a la difusión superficial de hidrógeno en la región de interfacial del metal soportado

Stanislaus⁽²⁴⁾ menciona en su trabajo que las reacciones de hidrogenación de aromáticos son altamente exotérmicas, con calores de reacción típicamente en el rango de 63-71 kJ/mol H₂. El autor explica que para compuestos aromáticos que contienen más de un anillo, la hidrogenación procede en etapas sucesivas, cada una de las cuales es reversible. La constante de equilibrio es generalmente alta para la hidrogenación del primer anillo, pero a medida que más moles de hidrógeno son requeridos para la hidrogenación de los anillos finales, la hidrogenación de los primeros anillos es menos favorecida termodinámicamente que la hidrogenación de los anillos finales en condiciones típicas de hidrotratamiento.

Las constantes de equilibrio calculadas indican que existe una variación considerable de una familia de aromáticos a otra. En la hidrogenación de compuestos homólogos al benceno, el valor de la constante de equilibrio decrece al incrementarse el número de cadenas sustituyentes (Ver figura N°3) y el número de átomos de carbono en cada cadena.

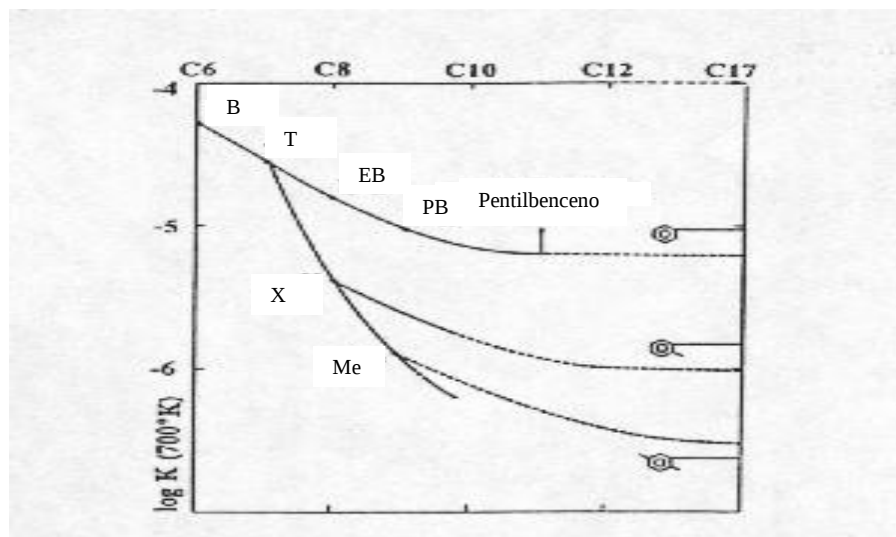


Figura N° 3: Constantes de equilibrio para la hidrogenación de compuestos aromáticos homólogos del benceno⁽²⁴⁾.

Cuando es posible llevar a cabo reacciones exotérmicas a bajas temperaturas (hidrogenación, alquilación, polimerización), las velocidades de reacción son muy pequeñas. Por esta razón, los procesos de conversión específica de hidrocarburos dependen de encontrar el catalizador adecuado, activa y selectivamente, que favorezca la o las reacciones deseadas.

El efecto de la presión depende de la fase en que se lleve a cabo la reacción. Si se encuentran en fase gas, la presión parcial de los reactivos puede alterar la naturaleza y distribución de los productos, así como también puede alterar el grado de adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador. El cambio de presión influye también en la energía de activación de algunas reacciones

En vista del efecto de presión observado, con frecuencia se prefiere efectuar las reacciones en fase gaseosa dentro de reactores tubulares en los que se imponga un perfil de presión a lo largo de la trayectoria de la reacción, de manera que se obtenga una conversión mayor con una distribución de producto favorable.⁽²⁾

A diferencia de la fase gaseosa, en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos en fase líquida, se pueden encontrar presiones de hidrógeno desde la atmosférica hasta valores

tan altos como 50 MPa, esto puede afectar la velocidad de reacción y distribución de productos.⁽¹⁸⁾

La importancia a escala industrial de la hidrogenación se puede discutir en términos de los parámetros que permitan obtener un diseño óptimo del reactor dónde se llevará a cabo la reacción.

En el campo comercial la importancia de las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos se plantea en términos de los intereses de la industria química y de refinación. En la industria química se hidrogenan parcial o totalmente varios hidrocarburos insaturados con la finalidad de cumplir con las especificaciones del mercado. Una aplicación importante es la hidrogenación del benceno para la obtención de ciclohexano, que se usa principalmente en la síntesis de nylon 66; mientras que la industria de la refinación procesa estos hidrocarburos para su posterior uso como combustible y carburante, tomando en cuenta la necesidad de disminuir la toxicidad de los productos.

Es necesario señalar que los principales usos del metilciclohexano (producto principal formado en la hidrogenación del tolueno), son como disolventes de ésteres de la celulosa, síntesis química y además en la manufactura de ácido hexahidrobenzoico el cual es materia prima para la producción de pinturas y barnices, jabones para tintorerías, aceites lubricantes y estabilizadores para caucho.

4.3.3 ALÚMINA COMO SOPORTE

Las alúminas se han usado extensivamente en el pasado como adsorbentes, catalizadores activos y catalizadores soportados. En los procesos catalíticos industriales, las alúminas se usan principalmente como los soportes del catalizador.

Las alúminas Al_2O_3 se pueden obtener a partir de variadas modificaciones cristalográficas, siendo las fases “ γ ” y “ η ” las de mayor importancia catalítica. Las fases de las alúminas “ γ ” y “ η ” poseen distintas propiedades, como por ejemplo la fase “ η ” desarrolla las mayores áreas superficiales de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$, por el contrario la fase “ γ ” sólo puede llegar a tener un área máxima de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo consecuentemente mayor la actividad catalítica para la alúmina “ η ” que para la “ γ ”.⁽²⁵⁾

Las alúminas de transición, de mayor actividad catalítica, se pueden dividir en dos grupos, las llamadas de bajas temperaturas (γ - Al_2O_3 y η - Al_2O_3) y de altas temperaturas (χ - Al_2O_3 y κ - Al_2O_3). En efecto las diferencias entre éstas dos familias de alúminas son muy pequeñas, pero definitivamente las alúminas pertenecientes a altas temperaturas tienen menor actividad que las de bajas temperaturas.

Las alúminas más importantes para el uso en las actividades catalíticas son las alúminas de bajas temperaturas (γ y η). Estas alúminas se caracterizan porque aparte de tener una gran área superficial, son sumamente estables a los rangos de temperatura que normalmente se requieren en la mayoría de las reacciones catalíticas. Una gran cantidad de estudios y trabajos de modelaje concernientes a los sitios activos, identifican por lo menos cinco posibles efectos distintos sobre la superficie de las alúminas de transición. Estos cinco sitios poseen características diferentes y por lo tanto son capaces de catalizar reacciones distintas, siendo también posible que un veneno pueda destruir la reactividad de un sitio sin cambiar a los otros.⁽²⁶⁾

Zhao y colaboradores⁽²⁷⁾ evaluaron catalizadores de conglomerados de Ir_4 soportados sobre γ - Al_2O_3 , obtenidos a partir del tratamiento del $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ soportado sobre alúmina con He a 300°C . La experiencia se realizó a 60, 80 o 100°C . Los autores encontraron que: el catalizador era catalíticamente activo para la hidrogenación de tolueno a estas temperaturas con una actividad casi igual a la del Ir_6/γ - Al_2O_3 y menor a la de los agregados de Ir soportados con γ - Al_2O_3 . Las conversiones obtenidas fueron menores al 0,8% y no observaron ningún indicio de desactivación del catalizador. La energía de activación aparente obtenida de la dependencia de la temperatura de la velocidad de reacción fue $11,0 \pm 0,3$ kcal/mol, la cual es aproximadamente igual al valor reportado para la hidrogenación de tolueno catalizada con catalizadores de Pt y Pd soportados, constituidos por partículas metálicas sobre soportes de óxidos metálicos.

Ali y colaboradores⁽²⁸⁾ emplearon un reactor catalítico de micropulsos para estudiar la hidrogenación de benceno y tolueno sobre catalizadores (monometálicos y bimetálicos) soportados sobre alúmina, obteniéndose como productos el ciclohexano y metilciclohexano, respectivamente. En la figura N°4 se presentan los resultados de la hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bimetálicos a distintas temperaturas de reacción.

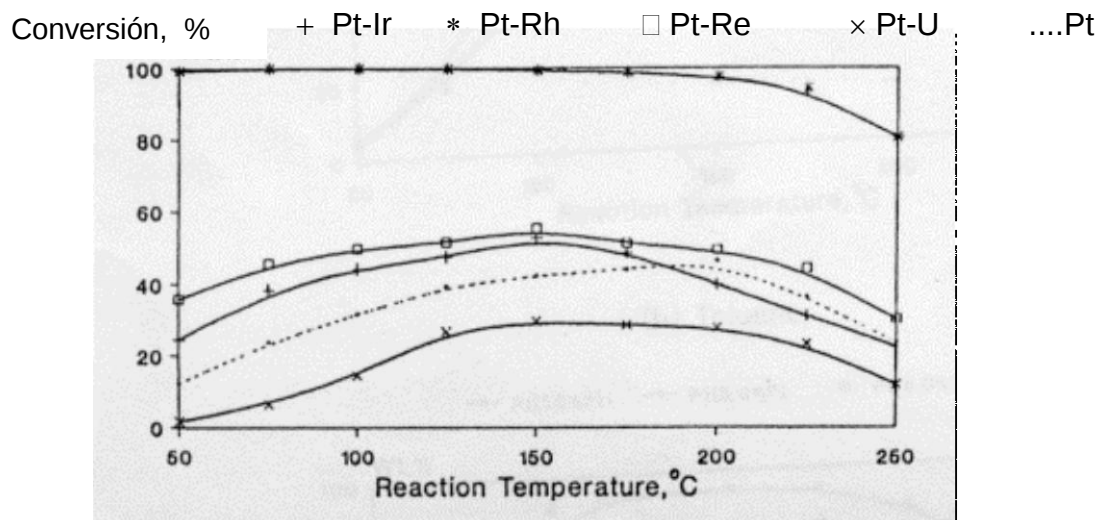


Figura N°4: Conversión de tolueno sobre catalizadores bimetálicos. ⁽²⁸⁾

En la figura anterior se observa que: la actividad de los catalizadores se comporta de la siguiente forma: $\text{PtRh} > \text{PtRe} > \text{PtIr} > \text{Pt} > \text{PtU}$. Adicionalmente, se puede observar un comportamiento similar en la conversión, ya que esta aumenta con la temperatura de reacción alcanzando un máximo entre 150-200°C, dependiendo del tipo de catalizador utilizado

4.3.4 ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS

Wang y colaboradores⁽²³⁾ investigaron el efecto de diferentes tipos de diluyentes en la actividad catalítica, así como la correlación entre la naturaleza del diluyente y su distribución sobre la conversión global. Con este propósito, realizaron la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno sobre una mezcla mecánica granular de una fase de metal activa ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y un diluyente (receptor del hidrógeno difundido en la superficie). Entre los diluyentes empleados destacan la sílice inerte, γ -alúmina. En la tabla N° 4 se muestran y

comparan las conversiones del benceno, tolueno y o-xileno en la reacción de hidrogenación a 250°C sobre Pt/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ diluido con sílice. Se puede observar que el Pt/Al₂O₃ exhibe una alta actividad para la hidrogenación de estos compuestos y cuando el Pt/Al₂O₃ es diluido con sílice inerte, su actividad aumenta aproximadamente en un 5%.

Con el aumento de sustituyentes metilo en las moléculas del reactante, la conversión aromática disminuye gradualmente, lo cual concuerda con estudios realizados anteriormente⁽²⁹⁾.

Tabla N° 4: Resultados de la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno a 250°C sobre Pt/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ diluido con sílice.⁽²³⁾

Composición del Catalizador	Conversión (%) ^a		
	Benceno	Tolueno	o-Xileno
Sílice	0	0	0
Pt/Al ₂ O ₃	38.8	34.2	27.4
Pt/Al ₂ O ₃ +sílice (G)	43.6	39.5	32.3

^a El producto de la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno es ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano, respectivamente.

G: mezcla granular mecánica Pt/Al₂O₃ y el diluyente.

El aumento de la conversión que muestra el catalizador diluido con sílice (ver Tabla N° 4) no debe atribuirse a la difusión superficial de hidrógeno en la región entre Pt/Al₂O₃ y la sílice inerte, ya que esta es completamente nula, es decir no existe. Adicionalmente, la conversión lograda del catalizador podría aumentarse prolongando el tiempo de contacto del material aromático con la superficie del catalizador. Los autores también estudiaron a las mismas condiciones el efecto de WO₃/Al₂O₃ como diluyente, donde compararon los resultados obtenidos con los mostrados anteriormente (tabla N°4), y se encuentra que las mezclas polvorientas y granulares de Pt/Al₂O₃ y WO₃/Al₂O₃ exhiben una mayor actividad que las diluidas con sílice, considerando que el WO₃/Al₂O₃ es inerte a la temperatura de reacción. En conclusión, la actividad global del catalizador diluido con WO₃/Al₂O₃ pudiera atribuirse a las siguientes tres contribuciones: la primera es la contribución de Pt/Al₂O₃, la segunda son las vacantes de oxígeno en el diluyente, y la tercera es γ-Al₂O₃, el soporte utilizado para el WO₃.

En la hidrogenación de aromáticos, la actividad catalítica global de Pd o Pt soportada con sólidos ácidos involucra dos partes: una es la contribución de la superficie de metal, y la otra son los sitios ácidos donde el hidrógeno difundido podría reaccionar con la molécula aromática adsorbida⁽²³⁾.

Toppinen,⁽³⁰⁾ estudió la influencia de grupos sustituyentes en la hidrogenación de compuestos aromáticos, para lo cual concluye que la reactividad disminuye al incrementar el tamaño y el número de sustituyentes en el anillo bencénico. Señalando, además que las posiciones relativas de los sustituyentes afectan la velocidad de la reacción. De manera general, la reactividad de los compuestos aromáticos ante el hidrógeno puede ordenarse de la siguiente manera en orden decreciente: monosustituídos > disustituídos > trisustituídos, lo cual puede ser consecuencia de las distintas capacidades de adsorción de cada uno de los compuestos.

4.3.5 CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HIDROGENACIÓN DE TOLUENO

La hidrogenación de tolueno es una reacción catalítica que se desarrolla a bajas temperaturas, de manera tal que se garantiza la estabilidad e inalterabilidad del catalizador empleado durante la reacción. Su principal producto es el metilciclohexano. Para este tipo de reacciones, se han empleado diversos tipos de catalizadores, destacándose aquellos del tipo metal soporte, puesto que la adsorción de tolueno sobre las partículas del metal es fuerte debido a la interacción de los electrones π deslocalizados con el metal y a que presentan un alto grado de actividad a bajas temperaturas.

Comúnmente los catalizadores más utilizados son los de Pt, Ni, Ir y Pd soportados, ya que su actividad es alta a bajas temperaturas y la velocidad se encuentra afectada por la naturaleza electrónica del metal soportado.

Los catalizadores soportados, tal como el Pt/Al₂O₃, modificados por la incorporación de un segundo metal, pueden ser superiores a los catalizadores monometálicos simples porque modifican la composición de la superficie del metal.⁽³¹⁾ La hidrogenación de tolueno sobre el catalizador Pt/Al₂O₃ se mide como una función del tiempo o del tiempo espacial, de la concentración de aromático y de la presión de hidrógeno.

Artola y colaboradores⁽³²⁾ estudiaron el efecto de catalizadores de Pt soportados con $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y preparados por diferentes métodos en la hidrogenación de tolueno. Los autores concluyen lo siguiente: A mayor porcentaje de alúmina en el soporte, se obtiene mayor actividad inicial y estabilidad del catalizador. Los catalizadores más activos para la hidrogenación de tolueno fueron el $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (primer método) y el $\text{Pt}/(\text{Alúmina-HZSM-5})(50/50 \text{ p/p})$ (tercer método, donde la alúmina es el soporte impregnado).

Navarro y colaboradores⁽³³⁾ compararon los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados con sílice-alúmina en la hidrogenación de tolueno y naftaleno en presencia de dibenzotiofeno (DBT). Los autores afirmaron que:

- Los catalizadores de Pt-Pd son más activos con respecto a los monometálicos (Pt y Pd).
- Existe una mayor resistencia al envenenamiento por compuestos de azufre colocando diferentes cantidades (113-1200ppm) de DBT en la alimentación.
- La espectroscopía empleada en el análisis de los catalizadores bimetálicos reveló la fuerte interacción Pt-Pd en las partículas bimetálicas formadas, revelando que el carácter electro-deficiente del platino es responsable de la fuerte resistencia al azufre de las muestras de Pt-Pd.

Shirai y colaboradores⁽³⁴⁾ compararon la actividad de los catalizadores de Rh y Pt-Rh soportados sobre MgO en la hidrogenación de tolueno al descarbonilar el $[\text{PtRh}_5(\text{CO})_{15}]$ - a distintas temperaturas en un reactor de flujo. Los análisis de estos catalizadores indicaron que las actividades de los catalizadores son mayores al incorporar agregados que al agregar conglomerados, debido a las distintas composiciones de la superficie y estructuras de los catalizadores. Las energías de activación fueron muy similares en todos los casos.

Deutsch y colaboradores⁽³⁵⁾ estudiaron la hidrogenación de tolueno con catalizadores de conglomerados de Iridio preparados a partir de la reacción de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ con MgO el cual había sido calcinado con O_2 seguido de un vacío a diferentes temperaturas para variar el grado de hidroxilación y finalmente tratarlo con He. Las partículas de catalizador fueron mezcladas con partículas inertes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y utilizadas en la hidrogenación a 1 atm y varias temperaturas (60, 80, y 100°C) en un reactor de flujo. Los autores concluyen lo siguiente:

- Los catalizadores produjeron metilciclohexano, sin observarse ningún producto lateral.
- La conversión disminuye a medida que la temperatura de calcinación del MgO aumenta.
- Los efectos de los conglomerados de Ir₄ son similares al emplear γ -Al₂O₃ o MgO como soporte.

La hidrogenación de tolueno en fase gas, diluido en n-hexano inerte con el objetivo de minimizar los efectos térmicos, fue investigada por Chupin y colaboradores⁽³⁶⁾ en reactores de lecho a una temperatura de 110°C sobre series de catalizadores bifuncionales en los cuales Pt o Pd fueron depositados sobre alúmina o en zeolitas no ácidas. La desactivación inicial del Pt y Pd se debe a la rápida formación de moléculas de coque formadas y depositadas en los microporos de los soportes. El coque está principalmente constituido por productos resultantes de las moléculas de alquilación ácida del tolueno. Para los metales y soportes, la línea de correlación fue establecida entre la actividad de hidrogenación y el número de átomos de metal accesible. El efecto ácido podría ser explicado por las moléculas de hidrogenación de aromáticos que absorben sobre sitios ácidos por la deposición de hidrógeno a través de metales de sulfuro. Prácticamente, la no desactivación se observa cuando los metales nobles se depositan sobre pequeños catalizadores con soportes ácidos, tales como la alúmina, mientras que la rápida desactivación inicial se debe a los depósitos de Pd y Pt sobre las zeolitas ácidas.

4.3.6 CATALIZADORES DEL TIPO METAL-MOLIBDENO SOPORTADOS

Martín de Armando, M y colaboradores^(37,38); estudiaron la hidrogenación individual y competitiva de diversos compuestos aromáticos en un reactor de lecho fijo a una presión 110(psi) y una temperatura de 300°C. También utilizaron el método de las reacciones competitivas para estudiar la reacción, sobre sulfuros soportados de NiMo y CoMo, y estos concluyeron que sobre NiMo prevalece la velocidad específica sobre la adsorción.

Se ha demostrado⁽³⁹⁾ que los compuestos monoaromáticos, tal como el tolueno, prácticamente no se hidrogenan al emplear estos catalizadores (Ni-Mo y Co-Mo). Los

mismos autores compararon los catalizadores de Ni-Mo, de mayor capacidad de hidrogenación, con los de Co-Mo. Concluyeron que en el primero se deposita mayor cantidad de coque y se pierde más superficie, pero a su vez menos volumen de poros, en relación con el catalizador de Co-Mo.

Según Isoda y colaboradores⁽⁴⁰⁾, los catalizadores de Co-Mo son inferiores a los de Ni-Mo en la hidrogenación de especies aromáticas. Asimismo, la menor pero selectiva actividad de hidrogenación de los catalizadores de Co-Mo, puede reflejar la configuración electrónica del cobalto, la cual muestra menor energía de enlace que la del níquel.

Según Bunch y colaboradores⁽⁴¹⁾, no puede obtenerse una óptima hidrogenación empleando los catalizadores de hidrotratamiento a bajas temperaturas y bajas presiones.

Gil y colaboradores⁽⁴²⁾ trabajaron con catalizadores de Pt, Co-Mo, y Ni-Mo soportados con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de operación para el proceso de hidrogenación de tolueno a escala piloto. Las conclusiones a las cuales llegan los autores se mencionan a continuación:

- El Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas) es el catalizador más activo de los estudiados para la Hidrogenación de Tolueno (a velocidad espacial óptima, $s = 7,2 \text{ h}^{-1}$) con una conversión máxima del 27,25% a 200°C y 1 atm, seguido de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y Co-Mo/Al₂O₃ con una conversión de 16,35% y 0,06% respectivamente, a 240°C y 5 atm.
- La dispersión del metal en los catalizadores de Pt/HZSM-5 y Pt/Al₂O₃ juega un papel primordial en el proceso de Hidrogenación, por influir ésta en la actividad hidrogenante de los catalizadores.
- El tipo de soporte afecta notablemente la actividad catalítica del catalizador, siendo superior en los soportados sobre alúmina que en los soportados sobre zeolitas.
- La conversión de la reacción exhibe un máximo como una función de la temperatura, lo cual es característico en las reacciones reversibles exotérmicas como es el caso de la hidrogenación de aromáticos.
- La actividad y distribución de productos de las reacciones en donde se emplean los catalizadores de Ni-Mo y Co-Mo muestran una fuerte dependencia de la

presión, temperatura y medio de reacción (presencia/ausencia de compuestos de azufre).

4.4 ASPECTOS CINÉTICOS

El estudio cinético de una reacción establece las relaciones que existen entre la composición del sistema reactivo y el tiempo o entre las diferentes concentraciones. El estudio cinético de la hidrogenación de aromáticos comprende la determinación de: el modo de activación, la localización, la naturaleza de las formas activas intermedias, la cinética formal, el esquema de la reacción y el mecanismo.

Frecuentemente, las reacciones heterogéneas requieren la presencia de un catalizador no soluble en la masa reaccionante, casi siempre un sólido finamente dividido, depositado sobre un soporte poroso. En el caso bajo estudio, la reacción entre el aromático y el hidrógeno se lleva a cabo sobre la superficie del catalizador que, por ser poroso, requiere una difusión de los reactivos hacia el interior de los poros del catalizador; esto depende, principalmente, de la geometría de los poros, tamaño de las moléculas y concentración de los reactivos en la superficie externa del catalizador.

Cuando las reacciones de hidrogenación son rápidas, la velocidad de reacción es controlada por los fenómenos de transferencia de masa. En este caso, se distinguen dos tipos de difusión: una externa que depende de las velocidades lineales de flujo de reactivos y una interna que depende del diámetro de partícula del catalizador. Esto trae como consecuencia una variación de energía de activación, un cambio de los órdenes de reacción con respecto a los reactivos y modificación de la selectividad en productos deseados. Si el orden de la reacción respecto al aromático está próximo a cero ocurre una adsorción fuerte; para el hidrógeno generalmente el orden está muy cerca de uno. Los valores de energía de activación aparente están comprendidos entre 5 Kcal/mol y 14,5 Kcal/mol.⁽¹⁸⁾

De acuerdo con la literatura⁽⁴³⁾, en una reacción catalizada sencilla, el modelo cinético caracterizará únicamente la actividad del catalizador. Cuando la reacción principal coexiste con otras, el modelo debe describir no sólo la actividad, sino la selectividad del catalizador.

En general, el estudio de la velocidad de una reacción o el planteamiento de un modelo cinético, se verifica atendiendo fundamentalmente a los siguientes objetivos: a) conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre la dinámica de la reacción; b) profundizar en el conocimiento o esclarecer el mecanismo de reacción; c) determinar la expresión matemática que describa la cinética de la reacción, con la finalidad de poder desarrollar una ecuación de diseño del reactor, donde el proceso químico podría llevarse a la práctica industrialmente.

Los estudios cinéticos de las reacciones catalíticas deben realizarse bajo condiciones en las cuales el efecto del transporte sobre la velocidad de reacción esté ausente. Por lo tanto, cada estudio de esta índole debe ser precedido por la obtención de la *región cinética*, la cual es un estado donde la reacción está determinada por los procesos de superficies.

4.4.1 DEFINICIÓN DE LA REGIÓN CINÉTICA

Con una selección apropiada de la cantidad de catalizador y tamaño de partícula, es posible que se puedan desprejar los efectos de difusión sobre la velocidad de reacción en un reactor por cargas.

Cantidad de catalizador. La velocidad de reacción aumenta en forma directamente proporcional con la cantidad de catalizador añadido. Esto garantiza que la velocidad que se está midiendo es de naturaleza química.⁽¹⁸⁾

Tamaño de partícula. Este parámetro puede afectar notablemente a la velocidad de reacción. Si se seleccionan tamaños relativamente grandes puede existir control difusional interno por baja velocidad de transporte de masa en el interior de los poros y si por el contrario, las partículas son muy finas se pueden adherir a las paredes del reactor proporcionando un contacto inadecuado de los reactantes.

Para el caso de los reactores continuos, los problemas en la evaluación de catalizadores debido a efectos difusionales son ocasionados por relaciones no adecuadas de longitud del lecho a diámetro de partícula (L/D_p).

Para tener efectos de dispersión axial despreciables en reactores tubulares de lecho fijo se pueden emplear los siguientes criterios⁽⁴⁴⁾:

$$\text{Gases } L/D_p \geq 100$$

Líquidos $L/D_p \geq 200$

Mezclas Líquidos-Gases $L/D_p > 350$.

Por otro lado, los problemas de acanalamiento, los cuales producen perfiles de velocidad inadecuados, son el resultado de relaciones de Diámetro de reactor a Diámetro de partícula (D/D_p) no convenientes, en términos generales se recomiendan valores por encima de diez, puesto que la variación de la fracción vacía es muy desfavorable cuando ésta llega a ser menor.⁽⁴⁵⁾ Aunque hay algunos autores que recomiendan valores por encima de treinta.

4.4.2 ESTUDIOS REALIZADOS CON MODELOS CINÉTICOS

Existen pocos datos cinéticos disponibles en la literatura para la hidrogenación de tolueno. Lepage⁽⁴⁶⁾ reportó el primer estudio a fondo de la cinética de la hidrogenación del tolueno sobre un catalizador S-Ni-W/ Al_2O_3 . A bajas presiones (0-0.5Mpa) se encontró que la velocidad de la reacción aumentaba linealmente como una función de la presión parcial de H_2 y tolueno, indicando esta expresión que la reacción era de orden uno con respecto al H_2 y al tolueno. El comportamiento cinético de la reacción se representa por la siguiente expresión de velocidad de reacción de Langmuir-Hinshelwood.

$$r = \frac{k * b_A * P_A * P_{H_2}}{1 + \sum b_{Si} * P_{Si}} \quad (VII)$$

Donde:

r = Velocidad de reacción, [k mol / gr.s].

k = constante de velocidad [mol/gr cat.seg];

b_A , b_{Si} = coeficientes de adsorción para el hidrocarburo aromático y compuesto sulfurado, respectivamente;

P_A , P_{H_2} y P_{Si} = presiones parciales del hidrocarburo Aromático, el H_2 y los compuestos Sulfurados, incluyendo el H_2S , respectivamente [MPa];

A altas presiones (por encima de 4 MPa), los datos cinéticos se adaptan a la siguiente ecuación:

$$r = \left[\frac{k * b_A * P_A * P_{H_2}}{1 + b_A * P_A + \sum b_{Si} * P_{Si}} \right] * \exp^{-E_a/RT} \quad (\text{VIII})$$

La forma de esta ecuación permite considerar la adsorción del H₂ en el catalizador independientemente de los otros compuestos, esto implica una adsorción competitiva entre el compuesto aromático y el sulfurado.

Se puede predecir con la ecuación anteriormente mencionada, un fuerte efecto inhibidor causado por el H₂S en la hidrogenación de tolueno. El valor aparente de la E_a para la hidrogenación de tolueno sobre un catalizador S-Ni-W/ Al₂O₃ es aproximadamente 92KJ/ mol ⁽⁴⁶⁾.

La primera determinación a fondo de la cinética de hidrogenación de tolueno sobre un catalizador de paladio, en un amplio rango de condiciones fue reportado por Arman, Vannice y Vassiu⁽⁴⁷⁾. Estos autores examinaron el efecto de un sustituyente metil en la velocidad de hidrogenación del anillo bencénico, comparando el comportamiento cinético del benceno, tolueno y xileno. Los datos cinéticos mostraron que todas las reacciones eran de primer orden con respecto al H₂ y de orden cero con respecto al compuesto aromático, la cual indicaba que los sitios activos del catalizador se encontraban saturados por especies aromáticas. Para la E_A los valores fueron : benceno 50.2, tolueno 49.3 ,m-Xileno 50.2, o-Xileno 53.1 , p-Xileno 57.2 KJ/mol.

El uso de un soporte de óxidos ácido (ej: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂) mejora la velocidad de hidrogenación . La siguiente expresión de Langmuir-Hinshelwood supone que la reacción se lleva a cabo sobre dos conjuntos de sitios activos.

$$TOF_T = k_{pd} * K_1 * K_H * P_H \left[\frac{K_A * P_A}{(1 + K_A * P_A)} \right] + k_1 * K_1' * K_H * P_H \left[\frac{K_A' * P_A}{(1 + K_A' * P_A)} \right] \quad (\text{IX})$$

La ecuación se reduce para el compuesto aromático de la siguiente manera:

$$TOF_T = (k_{pd}' + k_1') * P_H \quad (\text{X})$$

Esta expresión de velocidad indica que el H_2 y los hidrocarburos aromáticos son adsorbidos en diferentes sitios catalíticos, y que la reacción ocurre simultáneamente en la superficie del metal (Pd) y en la interfase de la región ácida. La especie aromática es fuertemente adsorbida, mientras que existe una saturación progresiva a una presión parcial alta y suficiente de los aromáticos, debido a que $K_A P_A \gg 1$ y la reacción es de orden cero con respecto al aromático. Estos autores también observaron que la velocidad de hidrogenación depende del número y la posición del sustituyente metil en el siguiente orden: Benceno>Tolueno>p-Xileno>m-Xileno>o-Xileno, lo cual concuerda con los resultados reportados. Sin embargo, no se han determinado con exactitud las causas de las diferencias en la velocidad de hidrogenación cuando existen sustituyentes alquílicos al usar catalizadores y sulfuros de metales.

Murzin y Kul'kova⁽⁴⁸⁾ publicaron un trabajo donde afirman lo siguiente:

- Se supone que la adición de H_2 se realiza a moléculas y no en átomos, y se forma principalmente el producto.
- A bajas presiones de H_2 , el orden de la reacción referente al hidrógeno es mayor que la unidad.
- A presiones altas de hidrógeno el orden de la reacción es de orden cero para ambos reactantes.
- La adsorción del benceno y sus derivados origina la formación de un complejo T.
- Durante la reacción en fase líquida, la superficie de los sitios activos se encuentra completamente recubierta, y no existen sitios libres para adsorber sustancias químicas.

Toppinen y colaboradores.⁽³⁰⁾, estudiaron la cinética en fase líquida de la hidrogenación de benceno, tolueno, etilbenceno y cumeno; con un catalizador de níquel-alúmina, en un reactor semi-batch, operando en un intervalo de presión de 20-40 atm, y a temperatura de 75-125°C. La actividad de hidrogenación de los compuestos aromáticos descende en el siguiente orden: Benceno>>Tolueno>Etilbenceno>Cumeno; y los compuestos producidos principalmente son cicloalcanos, detectándose solo trazas de cicloalquenos.

La velocidad de hidrogenación posee un período inicial lento, seguido por un período donde la velocidad es virtualmente constante, la cual desciende al final de la reacción. Los resultados revelaron que los productos hidrogenados principales del benceno, tolueno, etilbenceno y cumeno, fueron ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano, e isopropilciclohexano, respectivamente. Para el modelo de la cinética de hidrogenación se tomaron en cuenta dos tipos de mecanismos de reacción. El primero, un mecanismo donde el H₂ y el aromático son adsorbidos competitivamente en la superficie del catalizador, y el hidrógeno es adherido al anillo aromático en tres etapas secuenciales de la reacción superficial⁽⁴⁹⁾. El segundo, un mecanismo donde la reacción ocurre vía un complejo superficial intermediario.⁽⁵⁰⁾

Un modelo cinético basado en una reacción simple reversible de primer orden fue desarrollado por Yui y Sanford^(51,52) para la hidrogenación de aromáticos en destilados medios:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_f * P_H^n * C_A^m - k_r * (1 - C_A) \quad (XI)$$

Donde m es el orden de reacción con respecto al contenido de aromáticos. Suponiendo que m y n son iguales a uno, sustituyendo t por 1/LHSV (velocidad espacial horaria); se integra la ecuación:

$$\ln \left[\frac{(C_A - k_r)}{(C_{A0} - k_r)} \right] = \frac{k_f * P_H + k_r}{LHSV} \quad (XII)$$

En el equilibrio la fracción de contenido de aromático se convierte en:

$$C_A = \frac{k_r}{k_f * P_H + k_r} \quad (XIII)$$

Sustituyendo en la ecuación integrada se tiene:

$$\ln \left[\frac{C_A - C_{Ae}}{C_{A0} - C_{Ae}} \right] = - \frac{k_r}{C_{Ae} * LHSV} \quad (XIV)$$

Donde:

C_A = concentración de aromático.

k_f = constante específica de velocidad de la hidrogenación [$\text{h}^{-1}\text{Mpa}^{-1}$].

K_r = constante específica de velocidad de la reacción reversible [h^{-1}];

P_H = Presión parcial del hidrógeno [MPa];

n = Orden de la reacción respecto a la presión parcial del H_2 [adim];

m = Orden de la reacción respecto a la concentración del aromático[adim];

C_{A0} = concentración inicial de aromáticos;

C_{Ae} = concentración del aromático en el equilibrio;

LHSV = Velocidad espacial horaria.[h^{-1}];

Este modelo ha sido utilizado para calcular parámetros cinéticos de datos publicados de hidrogenación catalítica de hidrocarburos aromáticos, con los cuales a su vez se ha calculado el contenido de aromático en diversas condiciones de operación, obteniéndose resultados cercanos a los reportados por otros investigadores.

4.4.3 OBTENCIÓN DE LOS ÓRDENES DE LA REACCIÓN

Marzuka⁽⁵³⁾ estudió el efecto de aditivos sobre la hidrogenación catalítica en fase líquida de la fracción C-6 y obtuvo un orden de reacción entre 0.89 y 0.936 para el hidrógeno y entre 0.406 y 0.418 para el benceno con un catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

V. Yu.Konyukkov⁽⁵⁴⁾ y colaboradores; estudiaron cinética de hidrogenación en fase líquida de benceno y tolueno sobre Pt y Pd, a temperaturas de 110°C hasta 170°C y presiones de 0.5 Mpa hasta 6 Mpa, los autores comprobaron que la ecuación presentada a continuación :

$$r = \frac{k * P_{H_2} * N}{N + K''(1 - N) + (K' * P_{H_2} * N)} \quad (\text{XV})$$

Donde:

P_{H_2} = presión de equilibrio del hidrógeno con respecto a la solución.[Mpa]

N = es la fracción molar de benceno en la mezcla benceno ciclohexano.

K' y K'' = son constantes.

Es aplicable tanto a la hidrogenación de benceno y tolueno con catalizadores de Paladio a (170°C) y Platino a (90°C). Esta ecuación inicialmente describió los datos experimentales del benceno con catalizadores de Pt y Ru, evidenciando que este modelo depende de la etapa que controla velocidad de reacción. No se reporta un orden definido de reacción.

En general, aquellos trabajos que reportan ordenes de reacción y energía de activación aparentes siguen el modelo clásico de ecuaciones empíricas representado por :

$$r = k * [A]^m * [B]^n \quad (XVI)$$

Donde :

k = Constante empírica .

m y n = Órdenes de A y B respectivamente, [adim].

[] = Concentraciones de A y B, [mol/l].

Piñon⁽⁵⁵⁾; realizó el estudio cinético de la hidrogenación catalítica del tolueno en fase líquida, evaluando los catalizadores Pt/ Al₂O₃, HR-348 y HTH-544, en un rango de temperaturas de 120 a 150 °C y entre presiones de 1,6 a 3,5 Mpa. El autor afirma lo siguiente:

- El único catalizador con el que se obtuvo conversión fue el de Pt/Al₂O₃ , mientras que el HR-348 y HTH-544 no presentaron conversión apreciable a las condiciones de operación .
- El aumento de temperatura genera un incremento en la velocidad de reacción a presión constante.
- Los órdenes de reacción con respecto al tolueno resultaron 0.66 y 0.56 disminuyendo con la temperatura. Para el caso del hidrógeno el orden fue constante e igual a la unidad.

Vasiur y colaboradores⁽⁴⁷⁾ realizaron un estudio sobre la hidrogenación de tolueno en fase gaseosa y o-, m- y p-xileno sobre polvo de Pd y Pd dispersado, soportados sobre

MgO, SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ y TiO₂. Todos los soportes fueron calcinados en aire y cada muestra de catalizador fue pretratado. Los resultados obtenidos muestran que el uso de los dos últimos óxidos ácidos (SiO₂-Al₂O₃ y TiO₂) puede reforzar notablemente la actividad, pero disminuye a medida que se agregan grupos metálicos. Las actividades específicas mayores se obtuvieron en el caso de los soportes ácidos. La reacción fue de primer orden en H₂ y de orden cero para el tolueno y el valor promedio de la energía de activación fue 11,8 Kcal/mol. Según los autores, la energía de activación y los órdenes de reacción resultaron independientes del soporte utilizado.

Kluson y colaboradores⁽⁵⁶⁾ estudiaron el desempeño de los catalizadores de Rutenio soportados sobre sílice o sílice-carbón en la hidrogenación de tolueno para obtener metilciclohexenos y metilciclohexano en un reactor semicontinuo.

La hidrogenación de tolueno desarrollada sobre los catalizadores de Rutenio ocurre siguiendo el esquema de la reacción consecutiva mostrada en la Figura N° 5, donde el tolueno y ciclohexeno tienen un orden de reacción distinto a cero.

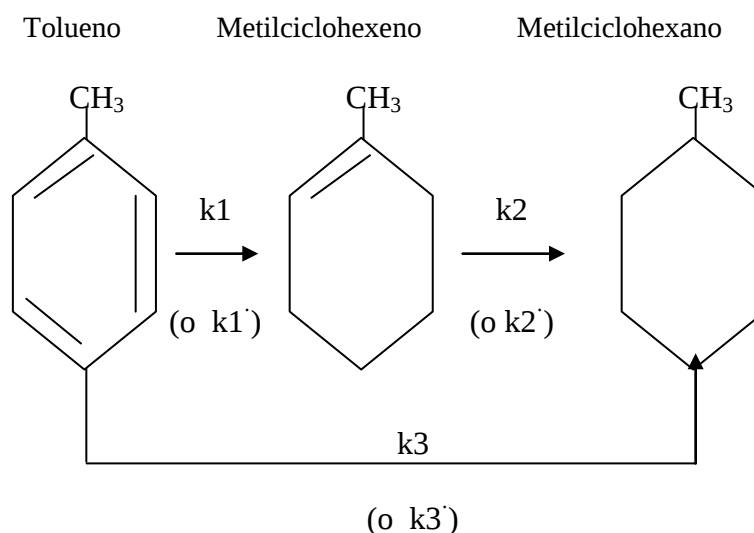


Figura N° 5: Esquema de la hidrogenación de Tolueno sobre catalizadores de Rutenio.⁽⁵⁶⁾

Los autores observaron que:

- Al utilizar los catalizadores soportados sobre sílice – carbón activado (Ru-S-4, Ru-S-8), el metilciclohexano es formado directamente a partir del tolueno.
- No se observaron grandes diferencias en la actividad y selectividad cuando se utilizaron los catalizadores Ru-S-2, Ru-S-3, Ru-S-6 y Ru-S-7.
- Los catalizadores Ru-S-4 y Ru-S-8 soportados sobre sílice-carbón activado fueron también muy activos, sin embargo, las selectividades de las reacciones son bastante pobres.
- Las actividades de los otros catalizadores fueron decreciendo durante la hidrogenación.

Franco⁽⁵⁷⁾ determinó la cinética del proceso de hidrogenación de benceno, tolueno y etilbenceno en fase líquida, en presencia de un catalizador de Pt/Al₂O₃ a partir de los datos experimentales reportados por Marzuka⁽¹⁸⁾. El autor concluye que:

- El modelo cinético que mejor ajusta el comportamiento de la reacción de hidrogenación de tolueno es el primer modelo propuesto por Marzuka.
- La energía de activación y los calores de adsorción aumentan con el incremento de la longitud alifática enlazada al anillo aromático.
- La entalpía de adsorción del hidrógeno y de los productos es menor que la entalpía de adsorción del compuesto aromático, esto indica una menor adsorción del hidrógeno y de los productos sobre la superficie del catalizador.
- El número de parámetros cinéticos del modelo no intervienen en la calidad del ajuste de los datos experimentales.
- El mecanismo de reacción que mejor simula el proceso de hidrogenación de aromáticos supone adsorción en sitios activos distintos, adsorción no disociativa de hidrógeno; y como paso controlante de la velocidad la adición de la primera molécula de hidrógeno.

Los resultados obtenidos del modelo empírico para el benceno, tolueno y etilbenceno reportados por Franco⁽⁵⁷⁾, se presentan a continuación en la tabla N°5.

Tabla N°5: Órdenes Parciales y Energía de Activación para el modelo empírico.⁽⁵⁷⁾

Sustancia	Orden respecto al H ₂	Orden respecto al Aromático	Energía de Activación [KJ/mol°K]
Benceno	0.836	0.413	36.5
Tolueno	0.737	0.191	39.6
Etilbenceno	0.245	0.749	59.6

Para el caso del benceno y el tolueno, el orden de reacción con respecto al hidrógeno es mayor que el orden respecto al aromático, valores que se encuentran en el mismo orden de magnitud reportado por Marzuka^(18,53). Sin embargo en el etilbenceno, los ordenes de reacción no son de la misma magnitud que reporta Marzuka^(18,53), pero coinciden en que el orden para el aromático es mayor que para el hidrógeno, tal como señala Marzuka.^(18,53) Esto es debido a que la adsorción en el proceso de hidrogenación de etilbenceno se realiza de manera diferente que en la hidrogenación de benceno y tolueno; como consecuencia de la longitud de la cadena de sustituyentes enlazada al anillo bencénico. La energía de activación aparente aumenta con el número de sustituyentes, y con la longitud de la cadena sustituyente; esto puede ser a que el sustituyente CH₃ en el tolueno estabiliza el complejo π absorbido, originando una mayor barrera energética. El mecanismo de reacción que mejor simula el proceso de hidrogenación de aromáticos supone adsorción en sitios activos distintos, adsorción no disociativa de Hidrogeno; y como paso controlante de la velocidad la adición de la primera molécula de hidrógeno.⁽⁵⁷⁾

Rousset, J y colaboradores.⁽⁵⁸⁾; evaluaron los catalizadores Pt, Pd y Pt-Pd en la hidrogenación de tolueno en fase vapor, sobre un amplio rango de condiciones de reacción. Los autores afirman que no existe sinergia entre los dos elementos, pero sí una perfecta aditividad en sus propiedades catalíticas individuales. El Pt ha demostrado que no tiene influencia electrónica en la reactividad de átomos de Pd. La dependencia no lineal del rango en función de la concentración de Pt es interpretado por la presencia de un sitio de adsorción compuesto por moléculas aromáticas en pares de átomos. El comportamiento del

sistema bimetálico a altas temperaturas, es evidenciado por el efecto cooperativo entre el Pd y el Pt, lo cual se puede interpretar por la habilidad del Pd para proveer hidrógeno en suficientes cantidades, mientras que los restos de aromáticos más fuertes están unidos al Pt. Los estudios presentados por los autores muestran que los catalizadores soportados en Pd tienen un mayor orden de reacción con respecto al Pt, a una misma presión, esto quiere decir que a una mayor temperatura los órdenes de las reacciones aumentan, e inversamente sucede con la energía de activación.

4.4.4 MODELOS CINÉTICOS

Para realizar la selección de los modelos cinéticos a ser evaluados en este estudio, es necesario previamente establecer una clasificación entre los diferentes tipos de modelos, y un criterio para seleccionarlos. Una posible clasificación para los modelos cinéticos que intentan simular la velocidad de la reacción de hidrogenación puede ser dada por la forma como los investigadores han planteado el mecanismo de reacción y en que fase se realiza ésta. Tomando en cuenta los criterios descritos anteriormente, los modelos podrían ser clasificados considerando los siguientes aspectos⁽¹⁸⁾

- Si la reacción se realiza en fase líquida o gas.
- Dependiendo de que sustancias son adsorbidas, ya que puede ser el compuesto aromático y el hidrógeno o sólo el aromático.
- Si la adsorción de sustancias se realiza en sitios activos distintos o iguales.
- Si la adsorción se realiza en un solo sitio activo del catalizador o en varios sitios activos.
- Si la adsorción en la superficie del catalizador es disociativa o no disociativa
- Dependiendo de la etapa controlante de la velocidad.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente se seleccionan para la realización de este trabajo, algunos modelos planteados y recopilados de la revisión bibliográfica,

destacando que los modelos cinéticos presentados en este estudio son los que según la bibliografía consultada mejor ajustan el proceso de hidrogenación de tolueno:

Modelo 1. Propuesto por Marzuka⁽⁵³⁾; supone comportamiento tipo Langmuir-Hinshelwood con adsorción no competitiva y no disociativa de hidrógeno. Asume que el limitante de la velocidad es la adición de la primera molécula de hidrógeno, y además supone que el producto formado compite por sitios sobre la superficie del catalizador.

$$r = \frac{k * K_H * P_H * K_{Ar} * C_{Ar}}{(1 + K_{Ar} * C_{Ar} + K_p * C_p) * (1 + K_H * P_H)} \quad (XVII)$$

Donde:

K_H = Constante de adsorción del hidrógeno[h⁻¹].

K_{Ar} = Constante específica del aromático[h⁻¹].

C_{Ar} = Concentración de aromático[Kmol/m³].

Modelo 2. Modificación al modelo propuesto por Marzuka, supone comportamiento tipo Langmuir-Hinshelwood con adsorción no competitiva y disociativa de hidrogeno. Asume que el paso limitante de la velocidad es la adición de la primera molécula de hidrógeno , además supone que el producto formado compite por sitios sobre la superficie del catalizador :

$$r = \frac{k * (K_H * P_H)^{1/2} * K_{Ar} * C_{Ar}}{(1 + K_{Ar} * C_{Ar} + K_p * C_p) * (1 + (K_H * P_H)^{1/2})} \quad (XVIII)$$

Modelo 3. Propuesto por Papa⁽⁵⁹⁾; basándose en los mecanismos de reacción formulados por Vasiur⁽⁴⁷⁾, para la adsorción, no competitiva y no disociativa de H₂, asumiendo como la etapa controlante de la velocidad la adición de la segunda molécula de hidrógeno.

$$r = \frac{[Ar] * [H_2] * k'}{\left(1 + k_1 * [Ar] + \frac{1}{K_7 * [C_6H_{12}]}\right) * (1 + k_1' * [H_2])} \quad (XIX)$$

Donde:

K' = Constante cinética de la reacción global, [mol/grcat.seg].

k_1 = Constante de adsorción del aromático, [m³/Kmol].

k_1' = Constante de desorción del producto, [m³/Kmol].

[Ar] = Concentración del Aromático, [Kmol/m³].

Modelo 4. El modelo empírico utilizado para reportar el orden de la reacción y energía de activación aparente en reacciones de hidrogenación de aromáticos es el siguiente:

$$r = k * [Ar]^m * [H]^n \quad (XX)$$

Donde:

[H] = Concentración de hidrógeno, [Kmol/m³].

Como respuesta del modelo y para todos los ajustes, se tomará la fracción molar de los compuestos formados o involucrados en la reacción de hidrogenación de tolueno.

Si se cumple la desigualdad de la ecuación (XXI), entonces los modelos son discriminables, siendo preferido aquel que corresponde a la función objetivo del denominador, en el nivel de significancia escogido. Por el contrario si no se cumple, entonces ninguno de los dos modelos puede ser excluido en base a este criterio, lo que haría que se acepte la hipótesis de que los modelos serían una adecuada representación de los datos experimentales.

Una vez culminada la evaluación de los modelos mencionados en la sección anterior; se seleccionará el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales tomando en cuenta los criterios de selección y ajuste consultados en la literatura.

5 PARTE EXPERIMENTAL

Esta sección contiene el desarrollo de la metodología a emplear, así como la descripción del equipo y cualquier aspecto necesario para cumplir con nuestros objetivos.

5.1 DESCRICIÓN DEL EQUIPO

El equipo a utilizar es la Unidad Catatest, Modelo D de la Geomecanique, ubicada en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica, y la cual es mostrada en la siguiente figura.



Figura N° 6: Unidad Catatest, Modelo D de la Geomecanique.

Está conformada por el Sistema de Manejo de Materia Prima, donde el tolueno es almacenado en un recipiente y es enviado al reactor por medio de una microbomba dosificadora, ajustable en operación o en reposo. La bomba posee un tornillo micrométrico graduado con diez divisiones principales, cubriendo un rango desde cero (0) a (6.5). La tasa de descarga se varía rotando el tornillo, y depende del fluido a bombear. El hidrógeno alimentado proviene de una bombona, y el flujo de alimentación al reactor es medido con un medidor de flujo.

Seguidamente se encuentra el Sistema fundamental, el cual lo constituye un reactor de lecho fijo. Luego se tiene el Sistema de Manejo de Productos donde ocurre que los productos que salen del reactor pasan a través de un intercambiador de calor de 0.40 m de longitud, que utiliza aire como refrigerante, el cual se hace circular en contracorriente, y por último se dirigen al separador de acero inoxidable.

Finalmente se especifica el Sistema de Instrumentación, Control y Seguridad, dónde se encuentran dos indicadores de presión de acero inoxidable con vidrio de seguridad.

Adicionalmente el flujo de Tolueno se obtendrá midiendo con una pipeta de 5 ml el volumen de fluido para un tiempo determinado.

El diagrama de flujo del proceso, siempre ayuda a una mejor comprensión por parte del lector, además que describe todo el proceso. En la figura N° 7 se presenta el diagrama de flujo del proceso.

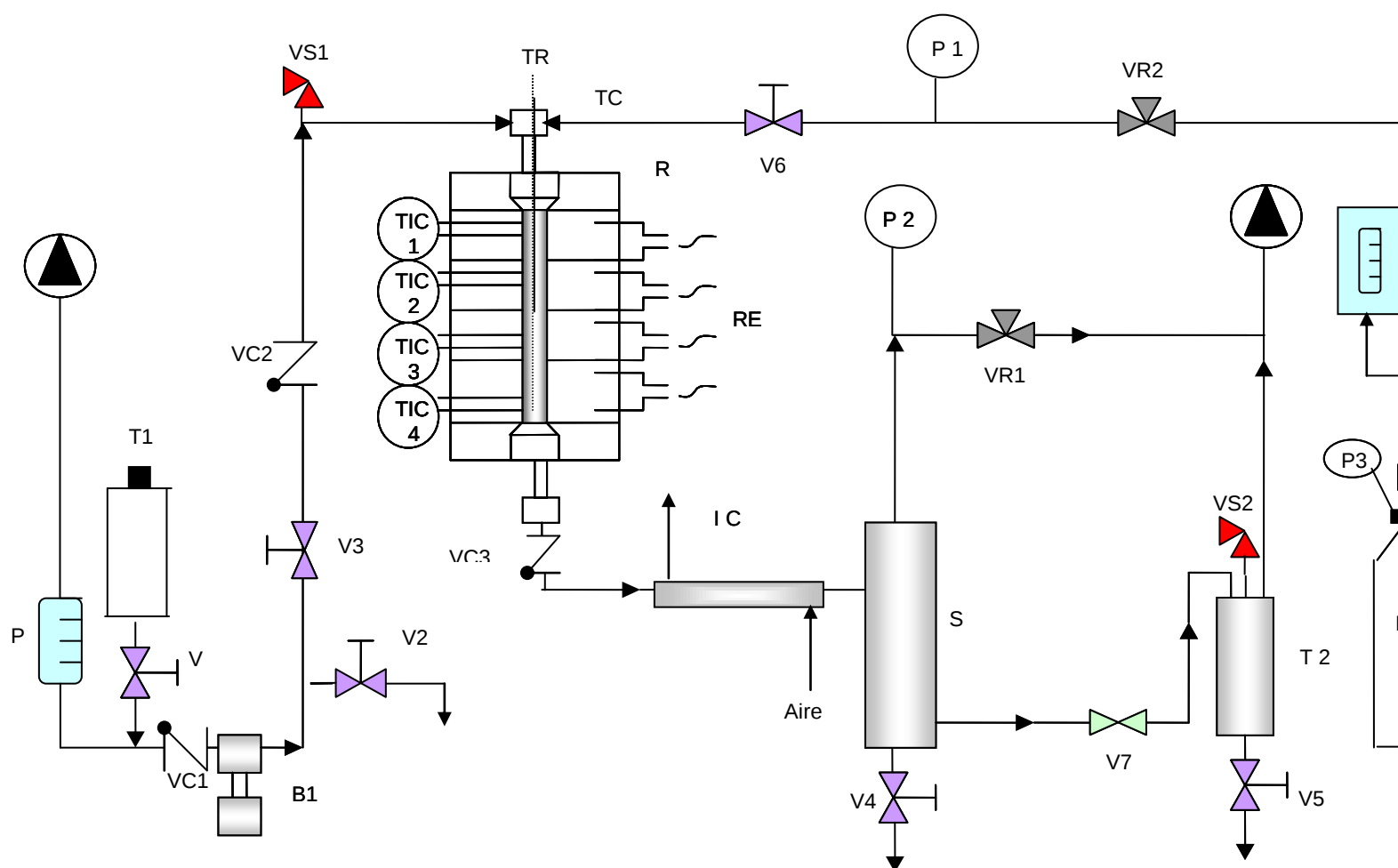


Figura N° 7: Diagrama de Flujo de la Planta Piloto.

Donde:

B1: Microbomba dosificadora de Tolueno.

BH: Bombona de Hidrógeno.

BN: Bombona de Nitrógeno.

IC: Intercambiador de calor.

M1: Medidor de flujo.

P: Pipeta.

P1,..., P4: Indicadores de presión.

R: Reactor.

RE: Resistencias Eléctricas.

PS: Separador.

T1: Recipiente de Almacenamiento de Tolueno

T2: Recipiente.

TIC1,..., TIC4: Termocuplas de Regulación.

TC: Termocupla.

TR: Termocupla de Registro.

V1,V2,V3, V6, V9: Válvulas de paso rápido.

V4, V7, V8, V10, V11: Válvulas.

V12: Válvula de tres vías.

VC1, VC2, VC3: Válvulas Check.

VR1, VR2, VR3: Válvulas reguladoras.

VS1, VS2: Válvulas de Seguridad.

Las condiciones de diseño de la planta se especifican a continuación en la tabla N° 6.

Tabla N° 6: Condiciones de diseño de la Unidad Catatest Actual.⁽⁶⁰⁾

Presión máxima (kPa)	15.000
Temperatura máxima (°C)	550
Flujo máximo de líquido (m³/h)	7,5*10 ⁻⁴
Máximo flujo de gas (m³/h) (a temperatura y presión normales)	0,5

Los catalizadores a ser utilizados son Pt/Al₂O₃ (Reformado) y Ni-Mo/Al₂O₃, en un rango de temperatura entre 120 y 280 °C, presiones de 2 a 10 atm y tiempo de contacto (t) entre 0,125 y 0,021 h. La relación de presiones parciales del hidrógeno y tolueno que se utilizará es de $P_{H_2}/P_{tolueno}=3$. Estos catalizadores previamente se tamizaron para llevarlos a un tamaño de partículas entre (0,125 a 0,150) mm, debido a que en este rango se garantizará los valores adecuados para las relaciones entre los parámetros, minimizando los efectos de dispersión axial y acanalamiento en el sistema en estudio.

5.2 MÉTODO DE CALCINACIÓN DEL CATALIZADOR (Pt/Al₂O₃)

El catalizador Pt/Al₂O₃ (Reformado), se calcinará siguiendo los pasos mostrados en la figura N° 8. En la cual se lleva el catalizador desde 25°C hasta 490°C, para luego bajar hasta 300 °C en un lapso de 13,5 horas (como se ilustra en la figura N° 8), con un flujo continuo de aire y una velocidad de 2 y 3 °C/min según la zona de la rampa donde se encuentre.

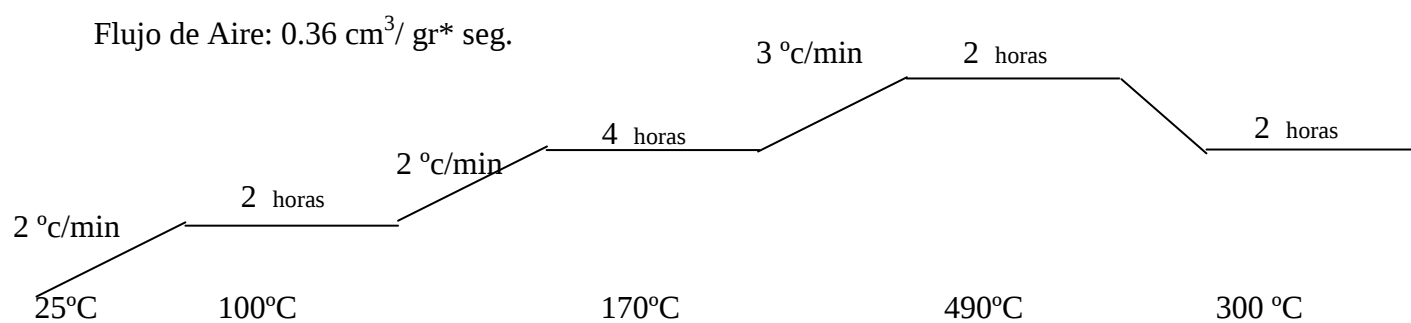


Figura N° 8: Pt/Alúmina (Reformado).

El equipo dónde se realizarán las calcinaciones de los catalizadores es el Horno N°1 marca Tecn-O-Trol, el cual se muestra en la figura N°9.



Figura N° 9: Horno de calcinación

5.3 SISTEMA FUNDAMENTAL

Seguidamente al paso de calcinación está el de la activación de los catalizadores, para el cual se debe cargar el reactor de una manera específica. El reactor que se utilizará se muestra en la figura N° 10.



Figura N°10: Sistema Fundamental.

El reactor a utilizar en las experiencias es de flujo integral, y opera en un rango de tiempo de contacto (t) entre 0,125 y 0,021 h .Este reactor es un tubo de acero inoxidable, en cuyo interior se deposita el catalizador. Posee una termocupla (TC) que permite medir la temperatura en el lecho catalítico, la cual es registrada en un indicador digital.

El reactor es calentado con cuatro resistencias eléctricas (RE) distribuidas en 4 mantas de calentamiento a diferentes alturas, como se observa en la figura N°10. En la parte externa del reactor existe una termocupla (TR) que recibe cuatro termocuplas (TIC1,...,TIC4). La alimentación se hace a través de dos (2) canales colocados en la parte superior y la descarga se realiza por el fondo. Las dimensiones del reactor se especifican en la tabla N° 7.

Tabla N° 7: Dimensiones del Reactor (R).

Diámetro externo (D_E , m)	$2,20 \cdot 10^{-2}$
Diámetro interno (D_I , m)	$9,50 \cdot 10^{-3}$
Longitud (L_R , m)	0,253
Volumen (V_R , m ³)	$1,73 \cdot 10^{-5}$
Diámetro de la termocupla de registro (D_T , m)	$3,20 \cdot 10^{-3}$
Longitud de la termocupla de registro (L_T , m)	0,15

5.3.1 CARGA DEL REACTOR

La cantidad de catalizador a introducir en el reactor es variable y depende de los criterios utilizados para minimizar los efectos de dispersión axial (L/D_p) y acanalamiento (D/D_p), así como del criterio de dilución seleccionado.

El efecto de dilución describe cuantitativamente la influencia de la distribución del catalizador y las partículas inertes en un lecho catalítico sobre la conversión. Según Marzuka⁽⁵³⁾ se ha demostrado que para un valor de dilución del 50% el efecto sobre el grado de conversión es despreciable.

Considerando estos aspectos se tomaron los valores adecuados de los mismos que produjeran una altura de lecho de catalizador mínima y medible. Estos valores se encuentran reportados en la tabla N° 8.

Tabla N° 8: Parámetros para evitar los efectos de dispersión axial y acanalamiento.

(Dp: 0,125-0,150 mm).

Longitud de lecho a diámetro de partícula (L/Dp, adm)	386
Diámetro efectivo del reactor a diámetro de partícula (D/Dp, adm)	67

Como puede observarse los valores reportados en la tabla anterior son elevados, esto con la finalidad de minimizar los efectos antes mencionados. Posteriormente, se realizaron los cálculos concernientes para obtener el volumen de materias primas y catalizador que se utilizarán durante las experiencias de este trabajo. En la tabla N° 9 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla N° 9: Volumen de materias primas y catalizador que se empleará para cada experiencia.

Volumen del lecho catalítico (V_{LC}, cm³)	3.6
Volumen del catalizador (V_C, cm³)	1.8
Volumen del diluyente (V_D, cm³)	1.8

Tabla N° 10: Flujos Volumétricos de hidrógeno y tolueno que se empleará para cada experiencia.

Flujo volumétrico de Tolueno ($V_{TOLUENO}$, cm³/hora)	14.4 – 85.3
Flujo volumétrico de hidrógeno (V_{H_2}, cm³/hora)	9963 - 58981

Tabla N°: 11: Factor de dilución y longitud del lecho con diluyente.

Dilución (b %)	50
Longitud del lecho con diluyente (L,cm)	5.4

La figura N°11 muestra de manera esquemática la distribución del relleno en el interior del reactor, para cada una de las experiencias a desarrollar en este trabajo.

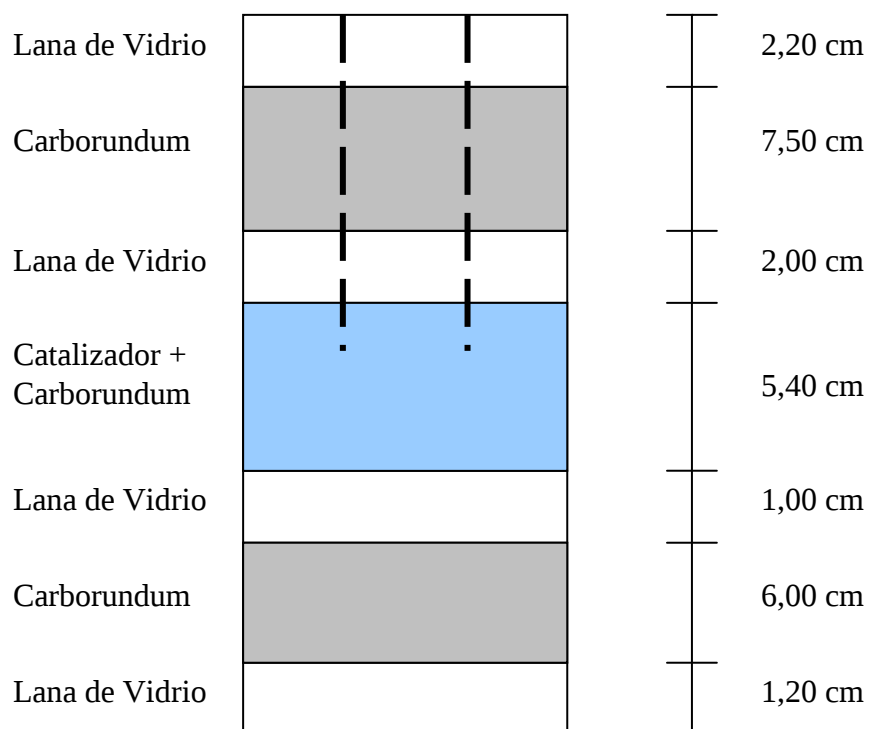


Figura N°11: Esquema de la carga del reactor.

En la figura anterior, se puede observar que el reactor contiene tres lechos principales: uno intermedio de catalizador diluido con carborundum y otros dos de carborundum que se encuentran en la parte superior e inferior respectivamente. Entre cada una de ellos y en los extremos se coloca lana de vidrio. Los lechos de carborundum deben ser colocados de manera tal que la termocupla (TC) se encuentre dentro del lecho de catalizador para medir continuamente la temperatura de reacción.

El uso del carborundum como relleno inerte, se soporta en estudios realizados anteriormente⁽¹²⁾, donde aseguran que dicho material no interviene en el proceso de reacción, haciendo posible una zona de precalentamiento y el establecimiento de un régimen de flujo pistón antes que la mezcla reaccionante entre en contacto con el catalizador. A la salida y a la entrada del lecho, previene distorsiones de flujo que podrían provocar variaciones en el tiempo de residencia de los reactantes al atravesar el lecho catalítico. La parte superior esta llena de carborundum y se utiliza para calentar los reactantes y llevarlos a la temperatura de reacción, se puede concluir por trabajos anteriores que el carborundum es un buen diluyente e inerte, por ello debido a su elevada conductividad térmica de $K=109 \text{ BTU} / \text{h ft}^2$ favorece la transferencia de calor, permitiendo lograr la isothermicidad a lo largo del reactor, además este material no interviene en la cinética y evita la formación de puntos calientes. En el Apéndice II *Cálculos de la capacidad de la carga del reactor*, se encuentran los detalles de los cálculos concernientes a esta sección.

5.4 SISTEMA DE ANÁLISIS DE PRODUCTOS

El análisis de los productos que se obtendrán en la reacción se efectuará empleando cromatografía en fase gaseosa. El equipo a utilizar es un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5840 A, el cual se encuentra conectado a un terminal Hewlett Packard modelo 18850 A GC que reporta el análisis cromatográfico. En la figura N° 12-A y 12-B se presenta una ilustración del equipo.

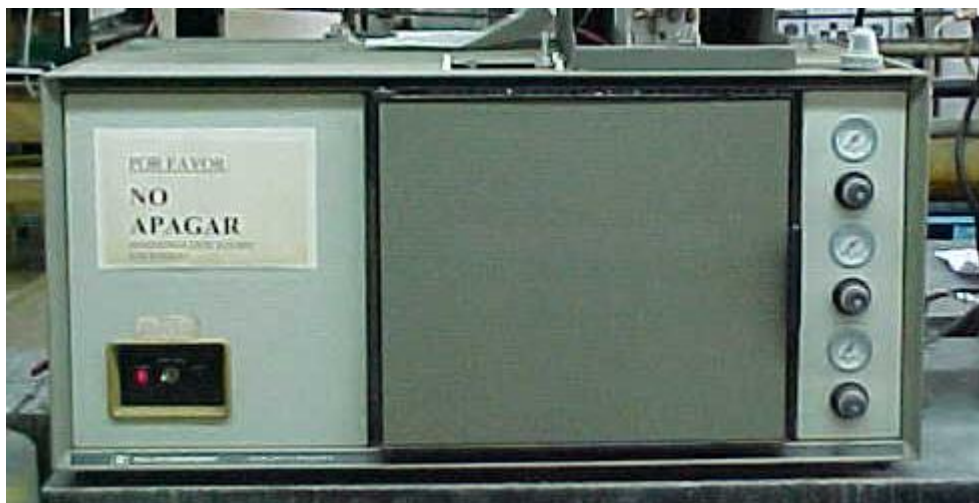


Figura N°12-A: Cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5840 A.



Figura N°12-B: Sistema de Análisis Cromatográfico de los productos marca Hewlett Packard modelo 18850 A GC.

El cromatógrafo posee una columna, la cual tiene las características que se muestran en la tabla N° 12.

Tabla N° 12: Características de la Columna del Cromatógrafo⁽⁶¹⁾.

Serial	SPG353124-4
Longitud (L_{columna}, m)	3,658
Diámetro interno (D_i columna)	$3,18 \cdot 10^{-3}$
Material	Acero Inoxidable
Relleno	20% OV-101. Chrom PAW 80/100

Las condiciones de análisis serán las siguientes:

Presión en la línea :

N_2 : $2,76 \cdot 10^2$ kPa (40psig)

H_2 : $2,76 \cdot 10^2$ kPa (40psig)

Aire: $2,76 \cdot 10^2$ kPa (40psig)

Temperatura del horno (TEMP 1): 110°C.

Tiempo de análisis (TIME 1) :15 min.

Temperatura del inyector (INJ TEMP): 200°C.

Temperatura del detector (FID TEMP): 200°C.

Temperatura auxiliar (AUX TEMP) : 80°C.

Temperatura máxima del horno (OVEN MAX): 120°C.

Velocidad de la carta (CHT SPD): 0.5.

Atenuación (ATTN 2 $\uparrow$):4.

Señal (FID SGN1):A.

Área restringida (AREA REJ):2000.

Flujo de A (FLOW A):16.

Flujo de B (FLOW B): 4.

Opciones (OPTN): 0.

5.5 METODO DE ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para la activación de los catalizadores se realizaron los métodos ilustrados en la figuras N° 13-A y 13-B. Para el cual en el reactor se introdujo el catalizador de Pt/Alúmina (Reformado) para su activación, dónde se llevará desde 25°C hasta 300°C a una velocidad de 2°C/min inicialmente, para luego aumentarlo a 5°C/min, con un flujo de hidrógeno de 1cm³/ gr*min por un tiempo estimado de 18,5 horas, según se ilustra a continuación.

A. Pt / Alúmina (Reformado)

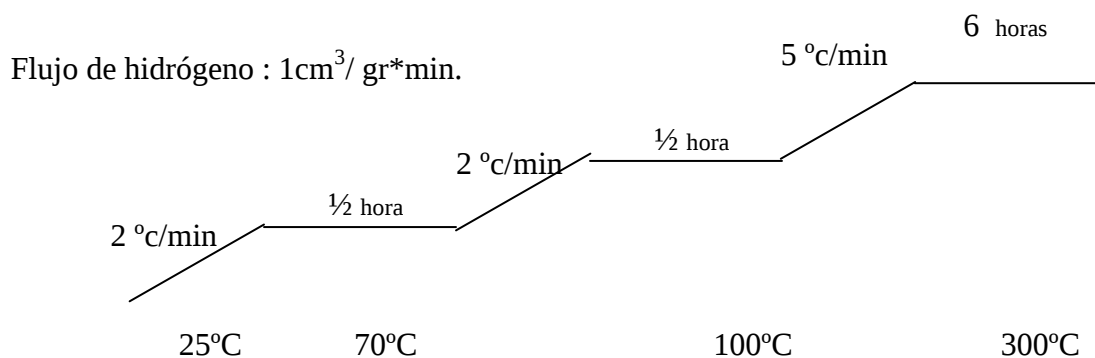


Figura N° 13 A:. Pt/Alúmina (Reformado).

B. Ni-Mo/Alúmina.

Para la activación del catalizador Ni-Mo/Alúmina, previamente se debe calentar hasta 120°C pasando N₂ por 1 hora, luego se llevó desde una temperatura de 25°C hasta 400°C a razón de 2°C/min inicialmente, para luego aumentarlo a 5°C/min, con un flujo de hidrógeno de 1,5 cm³/ gr*min por un tiempo estimado de 18 horas y 40 minutos.

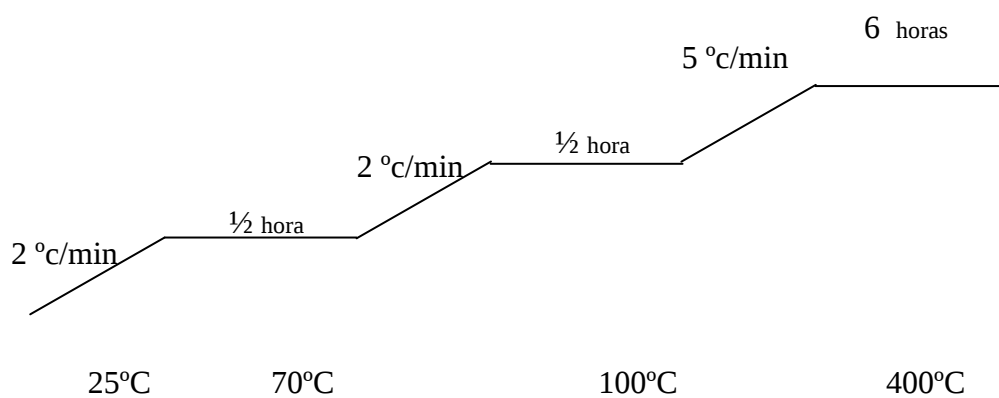


Figura N° 13 B: Ni-Mo/Alúmina

6. CRITERIOS DE SELECCIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS

En esta sección se consideran los criterios consultados en la bibliografía para seleccionar el modelo cinético y esquema de reacción que mejor ajusta los datos experimentales. Para la evaluación de los modelos cinéticos se utiliza un programa de ajuste de datos, el cual permite comparar los valores obtenidos experimentalmente con los predichos por los modelos. Todos estos aspectos se mencionan más específicamente a continuación.

6.1 DEFINICIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS

Función Objetivo: la función objetivo Fo_i a minimizar por el programa de optimización de variables, está dado por la suma de las diferencias cuadráticas, entre los valores de los flujos molares experimentales a la salida del reactor y los predichos por el modelo. Esta suma de diferencias adoptó la forma siguiente:

$$Fo_i = \sum_{n=1}^{N^{\circ}corrida} * \sum_{m=1}^{N^{\circ}componente} \left[\left(\frac{N - N'}{N'} \right) \right]^2 \quad (XXI)$$

Donde:

N = Valor del flujo molar experimental a la salida del reactor.

N' = Valor calculado por el modelo.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente y al observar la ecuación (XXI), el valor más conveniente de la función objetivo es aquel que se encuentre más cercano a cero.

Coefficiente de Correlación: los valores obtenidos en este trabajo presentan errores menores al 5%, por lo que cualquier valor del coeficiente de correlación mayor al 95%, garantiza una buena correlación de los datos, es decir que valores superiores a 0,95 y cercanos a la unidad son los más convenientes.

6.2 CRITERIOS PARA SELECCIONAR EL MEJOR MODELO CINÉTICO

Infinidad de criterios se pueden aplicar para seleccionar el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales; Himmelblau⁽⁶⁰⁾ recomienda seguir algunos criterios de selección descritos a continuación:

- El modelo con un error más simple y razonable.
- El modelo con menor número de parámetros consistentes con un error razonable.
- El modelo que parece seguir las leyes fisicoquímicas, el cual permita una exposición razonable basada en fundamentos físicos.
- El modelo que reporte la suma mínima de los cuadrados, entre la diferencia de los valores predichos y los experimentales.
- El modelo que reproduce una mínima varianza.

Estos cinco criterios se tomarán en cuenta estableciendo como prioridad la bondad de los ajustes y luego se seleccionará el modelo más simple y de menor número de parámetros.

Como criterio de ajuste se utiliza el test Fisher aplicado a las funciones objetivos, el cual puede entenderse como la probabilidad de encontrar un ajuste correcto, al comparar los resultados de las funciones objetivos entre dos modelos rivales. Este test se formula matemáticamente de la siguiente manera:

$$\frac{Fo1}{Fo2} > F_{1-\alpha}(v_1, v_2) \quad (XXII)$$

Donde:

Fo1 y Fo2 = Funciones objetivos de los modelos rivales.

$F_{1-\alpha}$ = Valor correspondientes a la distribución F de Fisher para el nivel de significación α

v_1, v_2 = grados de libertad del numerador y denominador respectivamente.

Como respuesta del modelo y para todos los ajustes, se tomará la fracción molar de los compuestos formados o involucrados en la reacción de hidrogenación de tolueno.

Si se cumple la desigualdad de la ecuación (XXII), entonces los modelos son discriminables, siendo preferido aquel que corresponde a la función objetivo del denominador, en el nivel de significancia escogido. Por el contrario si no se cumple, entonces ninguno de los dos modelos puede ser excluido en base a este criterio, lo que haría que se acepte la hipótesis de que los modelos serían una adecuada representación de los datos experimentales.

Una vez culminada la evaluación de los modelos mencionados en la Sección (4.4.4); se seleccionará el modelo que mejor ajusta los datos experimentales tomando en cuenta los criterios de selección y ajuste consultados en la literatura.

6.3 DESCRIPCIÓN Y VENTAJAS DEL PROGRAMA M3D

De acuerdo a lo mencionado en la Sección anterior (6.2), se seleccionan los modelos cinéticos más convenientes y se evalúan mediante la utilización del programa M3D, elaborado por Papa⁽⁵⁹⁾. El programa de cálculo numérico utiliza los algoritmos de Marquart y Gauss. El primero es de convergencia más lenta pero sustancialmente más estable y seguro. El segundo en cambio es de convergencia cuadrática y por lo tanto más rápido. Al comienzo el programa utiliza siempre el algoritmo de Marquart pero luego, mediante un mecanismo de decisión interna basado en el comportamiento del sistema, puede transferir el control al algoritmo de Gauss desde el cual vuelve al primero si le es posible avanzar hacia el óptimo.

Entre las ventajas que ofrece el programa anteriormente descrito se destacan las siguientes⁽⁶²⁾:

- Admite imponer restricciones a las variables de optimización.
- Permite la posibilidad de optimizar las variables más importantes mientras se mantienen constantes (fijas) las de menor importancia, o las que en cierta etapa del cálculo conducen a situaciones críticas.

- Establece el análisis estadístico necesario para verificar la adecuación del modelo, simplificarlo, discriminarlo respecto a modelos rivales y estimar los errores asociados a los parámetros.
- Contiene integrado un sistema de soporte gráfico que presenta los resultados de la simulación en función de las variables dependientes e independientes.

6.4 PROCEDIMIENTO PARA LA ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS MEDIANTE EL PROGRAMA M3D

El método utilizado para la estimación de los parámetros cinéticos de cada modelo fue el siguiente:

1. Los datos experimentales obtenidos (Apéndice V), se almacenaron en una hoja de cálculo para luego transformarlos al formato .PRN y crear así el archivo DATOS.PRN.
2. Se modifica el programa M3DINI.BAS, en el SUB “datin” para introducir los datos, las variables independientes y dependientes, y especificar los parámetros y las variables de instalación necesarios para el programa.
3. Las expresiones correspondientes al modelo que se desea evaluar se modifican en dos subrutinas de los programas M3DMIN.BAS y M3DGRAF.BAS, “velocidad” y “función”, en la cual se realiza la programación del modelo, es decir, las ecuaciones de velocidad de reacción y los balances respectivos al esquema de reacción.
4. En el archivo PRMODIN.PRN se especifica el número de parámetros del modelo y el valor inicial (semilla), los límites superior e inferior y el estado (0 = fijo , 1 = libre) de cada parámetro a ajustar.
5. Se realiza la corrida del programa M3D obteniéndose así los valores de los parámetros cinéticos correspondientes.

6. Para asegurar un margen de seguridad en la reproducibilidad de los resultados, estos se deben obtener con diversos valores iniciales. Se decidió, en principio correr el programa con tres grupos de datos iniciales, este número de semillas puede ampliarse en caso de que el programa no converja a resultados similares.

7. Tomando en cuenta que existe una desviación en los datos con respecto a la Temperatura media de los datos experimentales, se utilizó la ecuación presentada por Smeds⁽⁴⁹⁾:

Para la constante cinética es :

$$K(T) = k^{\circ}(T_m) \exp^{*} \left(\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right) \quad (\text{XXIII})$$

Por lo que de forma similar se obtiene para la constante de adsorción

$$K(T) = k^{\circ}(T_m) \exp^{*} \left(\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right) \quad (\text{XXIV})$$

T= temperatura.

Tm = temperatura promedio del conjunto de experiencias

k° = El factor de frecuencia

Ea = energía de activación

R = constante de los gases

ΔH = calor de adsorción

k = factor característico de proporción.

El uso de la modificación de la ecuación de Arrhenius reporta parámetros a la temperatura media de los datos ajustados, los cuales se pueden suponer válidos para el rango de temperaturas estudiado.

8. Para cada corrida el programa realiza un gráfico en el cual se muestran los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo. Asimismo se crea el archivo Reporte.PRN en el cual se almacenan los valores estadísticos, tales como función objetivo, coeficiente de correlación y varianza, y los parámetros cinéticos del modelo.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las pruebas catalíticas del proceso de hidrogenación de tolueno a escala piloto realizadas con diferentes catalizadores: NiMo/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas). Todas las experiencias se llevaron a cabo con catalizador fresco. Los cálculos relacionados con las pruebas experimentales se encuentran en el Apéndice IV: *Cálculos Tipos para la conversión*.

Gil y colaboradores⁽⁴²⁾ trabajaron con los catalizadores anteriormente mencionados con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de operación para el proceso de hidrogenación de tolueno a escala piloto. Los autores afirman que la mayor conversión se obtiene al trabajar con velocidades espaciales menores, debido a que el tiempo de contacto entre los reactantes se incrementa. Basándose en las sugerencias de estos autores respecto a las condiciones más favorables para el proceso y ajustándolas a las condiciones utilizadas, se decidió realizar las experiencias en el laboratorio buscando el mayor tiempo de contacto manejable por el equipo (0,125 h), de manera de obtener máximas conversiones. Los rangos de los flujos volumétricos de hidrógeno y tolueno utilizados para cada experiencia se especifican en la Sección 5.3.1 (ver Tabla N°10).

7.1 CATALIZADOR Ni-Mo/Al₂O₃

Con este catalizador comercial se realizaron pruebas de Hidrogenación de Tolueno a las siguientes condiciones: tiempo de contacto más favorable (0,125 h), un rango de temperatura entre 120 y 280 °C y presiones de 2 a 8 atm. El muestreo para este catalizador se realizó cada 25 minutos. Al final de cada prueba se verificó la reproducibilidad de las conversiones obtenidas. Es importante destacar que las conversiones obtenidas con los catalizadores en estudio, son el promedio de tres valores, tomados para cada uno de los puntos experimentales (ver Apéndice V: *Promedio de los Resultados Experimentales Obtenidos para los Catalizadores NiMo/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃*). Los resultados obtenidos al realizar las pruebas de hidrogenación de tolueno a diferentes presiones y temperaturas se muestran en la Tabla N° 13. Dichos valores corresponden a las conversiones en estado estacionario.

Tabla N° 13: Datos Experimentales para el Catalizador Ni-Mo / Al₂O₃ a P = 2 – 8 atm , T = 120 – 280 °C y t = 0,125 h.

PRESIÓN (atm)	TEMPERATURA (°C)	CONVERSIÓN (%)
2	120	0,02
	160	0,06
	200	0,07
	240	0,11
	280	0,04
4	120	0.44
	160	0.54
	200	0.74
	240	1.28
	280	0.96
6	120	0,47
	160	0,57
	200	0,90
	240	1,33
	280	1,06
8	120	0,51
	160	0,66
	200	1,14
	240	1,50
	280	1,11

Las conversiones alcanzadas son casi despreciables, tal como se muestra en las experiencias realizadas (Tabla N° 13). Se puede apreciar un aumento de la conversión a medida que se incrementa la presión, encontrándose que las mayores conversiones obtenidas corresponden a las pruebas realizadas a 8 atm y se encuentran en un rango de

valores entre 0,51 y 1,5 %, aunque las pruebas correspondientes a 6 atm presentan valores muy cercanos, situándose en un rango de 0,47 a 1,33 %. Las menores conversiones se localizan en las pruebas realizadas a 2 atm, las cuales tienen un rango de valores entre 0,02 y 0,11 %.

Asimismo en la Tabla N° 13, se evidencia el efecto de la temperatura en la conversión. Al incrementarse la temperatura se distingue un aumento en la conversión de reactantes en productos, pero hasta cierto punto ($T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$), después disminuye. Esta tendencia se cumple para todo el rango de presiones exploradas.

En la Figura N° 14 se presenta el comportamiento de la conversión en función de la temperatura y presión.

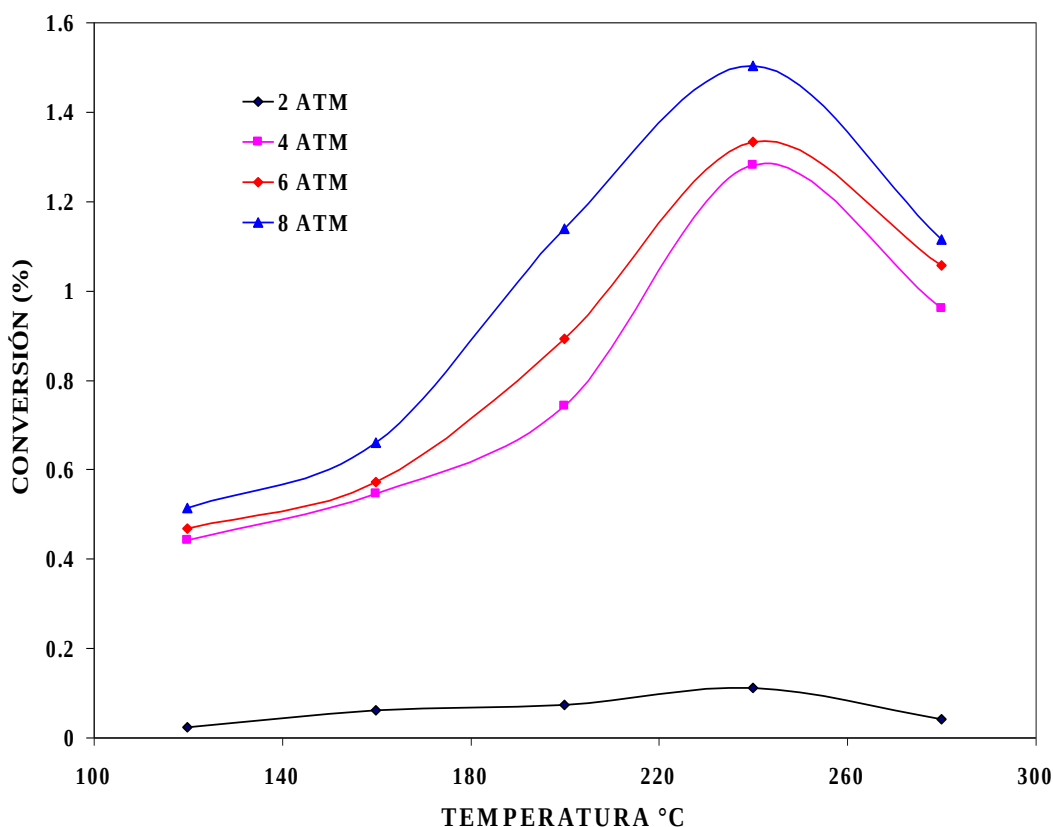


Figura N° 14: Efecto de la Presión y Temperatura para el Catalizador (Ni-Mo / Al_2O_3) a

$T = 120 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2 - 8\text{ atm}$ y $t = 0,125\text{ h}$.

En la figura anterior se puede apreciar de manera gráfica los resultados obtenidos para las conversiones, donde el incremento de la presión produce un aumento de la concentración del hidrógeno difundido, incrementándose así las conversiones obtenidas a un mismo tiempo de contacto. Por otro lado puede observarse un máximo característico de las reacciones reversibles exotérmicas, evidenciándose los efectos de las constantes de reacción y de equilibrio frente a los cambios de temperatura.

Durante el desarrollo teórico, se destaca que la presión y la temperatura son factores claves y sumamente importantes en el estudio de un sistema reaccionante. Los resultados obtenidos (Tabla N° 13) evidencian lo mencionado anteriormente. Estos resultados concuerdan con Bunch y colaboradores⁽⁴¹⁾, los cuales afirman que no puede obtenerse una óptima hidrogenación empleando este tipo de catalizadores (de hidrotratamiento) a bajas temperaturas y presiones.

Las bajas conversiones obtenidas en esta investigación demuestra que los compuestos monoaromáticos, como el Tolueno, prácticamente no se hidrogenan al emplear catalizadores de hidrotatamiento, como es el caso del catalizador (Ni-Mo / Al₂O₃), lo que adicionado al hecho de no haber presulfurado los sólidos, explicaría tales conversiones (Figura N° 14). Estas conclusiones han sido afirmadas por otros autores⁽³⁸⁾.

La actividad y distribución de productos de las reacciones que emplean los catalizadores de hidrotratamiento presentan una fuerte dependencia de la presión, medio de reacción (presencia / ausencia de compuestos de azufre) y la temperatura.

Finalmente, las condiciones óptimas de operación encontradas en el rango de variables estudiadas para el catalizador (Ni-Mo/Al₂O₃) son: temperatura de 240 °C y presión de 8 atmósferas.

7.2 CATALIZADOR Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas)

Este es un catalizador comercial y algunas de sus características se presentan en la Tabla N° 14.

Tabla N° 14: Propiedades del Catalizador Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas).⁽⁵³⁾

Área Superficial (m² / gr)	210
Contenido de Platino (%)	0,35
Dispersión (%)	100

Al igual que el catalizador anterior, este catalizador fue utilizado para realizar pruebas de Hidrogenación de Tolueno a las siguientes condiciones: tiempo de contacto óptimo $t = 0,125$ h, un rango de temperaturas entre 160 – 240 °C y un rango de presión de 2 – 10 atm. Los resultados obtenidos con este catalizador se presentan en la Tabla N° 15, y corresponden a las conversiones en estado estacionario, siendo el tiempo de recolección entre cada muestra analizada de 25 minutos.

Tabla N° 15: Datos Experimentales para el Catalizador Pt / Al₂O₃ a $P = 2 - 10$ atm, $T = 160 - 240$ °C y $t = 0,125$ h.

PRESIÓN (atm)	TEMPERATURA (°C)	CONVERSIÓN (%)
2	160	2,21
	180	5,78
	200	6,74
	220	3,32
	240	2,86
4	160	11,23
	180	20,28
	200	25,60
	220	14,34
	240	12,11

Tabla N° 15: Datos Experimentales para el Catalizador Pt / Al₂O₃ a P = 2 – 10 atm,
T = 160 – 240 °C y t = 0,125 h. (Continuación)

PRESIÓN (atm)	TEMPERATURA (°C)	CONVERSIÓN (%)
6	160	24,10
	180	36,24
	200	43,45
	220	28,08
	240	25,47
8	160	26,10
	180	40,49
	200	47,83
	220	35,42
	240	27,16
10	160	35,38
	180	48,44
	200	50,90
	220	44,49
	240	36,85

Las conversiones alcanzadas se muestran en la Tabla N° 15, en la cual se puede notar que las mayores conversiones se obtienen a una presión de trabajo de 10 atm, encontrándose en un rango de valores de 35,38 – 50,90 %. Por el contrario las menores conversiones se encontraron al trabajar con una presión de 2 atm, presentando un rango de valores de 2,21 – 6,74 %. Es importante destacar que las conversiones logradas a 8 atm se encuentran prácticamente en el mismo orden de magnitud que las obtenidas a 10 atm, localizándose en un rango de 26,10 – 47,83 %. Al comparar los valores máximos en ambas presiones de trabajo (8 y 10 atm) se evidencia la cercanía entre los valores alcanzados. La tendencia de los valores reportados es que al aumentar la presión de operación, se incrementa la conversión, para un mismo valor de tiempo de contacto.

De igual manera en la Tabla N° 15, se aprecia un incremento en la conversión al aumentar la temperatura de operación, pero esta tendencia se observa hasta $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y para todo el rango de presiones estudiadas. Estos resultados se pueden apreciar gráficamente en la Figura N° 15.

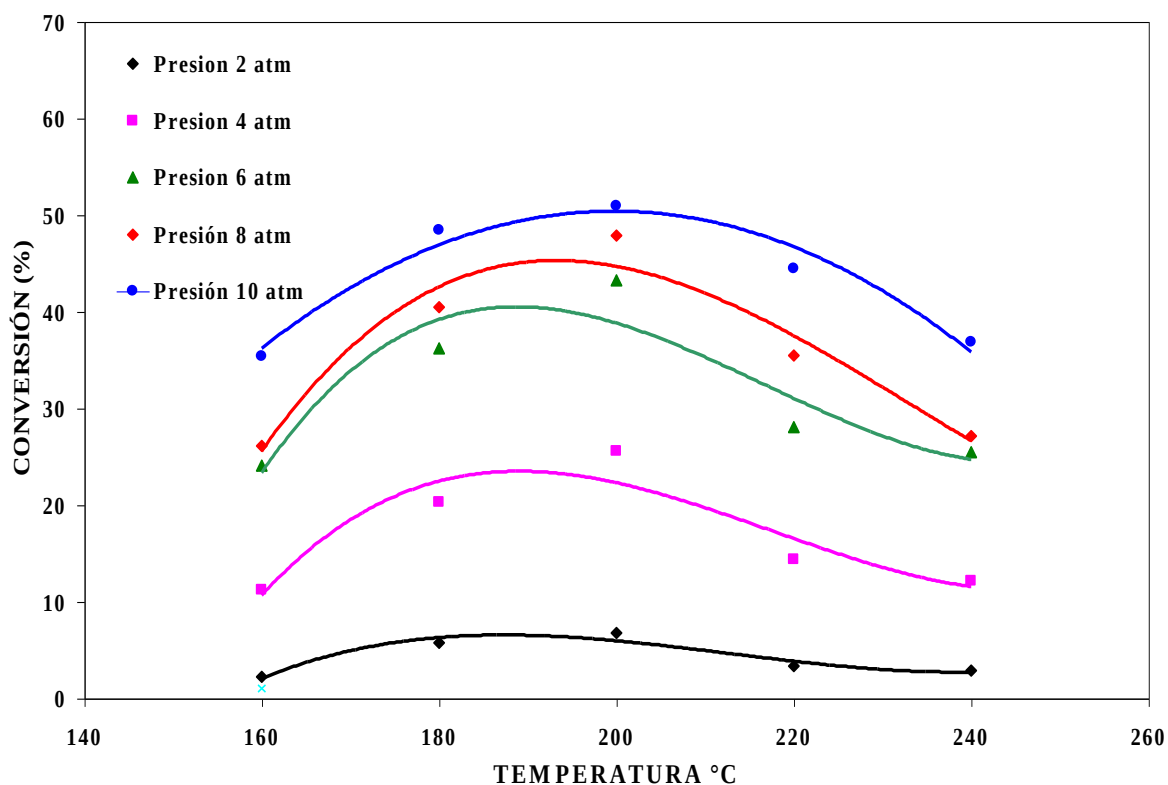


Figura N° 15: Efecto de la Presión y Temperatura para el Catalizador ($\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$) a $T = 160 - 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2 - 10\text{ atm}$ y $t = 0,125\text{ h}$.

En la figura anterior se observa que un incremento de la presión de operación produce un aumento en la conversión obtenida. A una presión de 10 atm, se alcanzan las mayores conversiones, mientras que las menores se aprecian en la presión de 2 atm, tal como se presentó anteriormente en la Tabla N° 15.

Siguiendo la tendencia exhibida por el catalizador $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para el estudio del efecto de la temperatura sobre la conversión de la reacción (Figura N° 14), se observa para el catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ una tendencia similar a tiempo de contacto constante (Figura N°

15), lo cual es característico de las reacciones reversibles exotérmicas tales como la hidrogenación,

podiendo observarse un máximo para el rango de temperaturas estudiadas. Un aumento en la temperatura ocasiona un incremento de la constante específica de velocidad, así como una disminución en la constante de equilibrio termodinámico. A temperaturas bajas el primer efecto es preponderante, por lo cual la conversión aumenta progresivamente, pero a elevadas temperaturas, el segundo efecto tiene mayor influencia en la conversión, logrando así que ésta disminuya.

Las curvas ilustradas en la Figura N° 15, coinciden con el comportamiento de las reportadas por Alí y colaboradores⁽²⁸⁾, ya que las conversiones máximas alcanzadas en este trabajo fue de 50,09 % a 10 atmósferas de presión y 200 °C de temperatura, y la del trabajo citado fue de 55 % a una atmósfera de presión y 200 °C de temperatura.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla N° 15, se evidencia la superioridad del catalizador Pt/Al₂O₃ sobre el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃, es decir el catalizador más activo para el proceso de Hidrogenación de Tolueno es el catalizador de Pt/Al₂O₃ con el cual se obtuvieron conversiones de un 50 %.

Se encontró que las condiciones óptimas de operación en el rango de variables exploradas para el catalizador (Pt/Al₂O₃) son: temperatura de 200 °C y presión de 10 atmósferas.

Para ambos catalizadores la conversión exhibe un máximo para el rango de temperaturas explorado.

Debido a las conclusiones expuestas anteriormente, el estudio cinético se realizó con el catalizador Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas), con el cual se alcanzaron conversiones hasta del 50%. Por ello con este catalizador se realizaron las experiencias variando el rango de temperaturas entre 180 y 220 °C, el tiempo de contacto entre 0,100 – 0,021 h y a presión de 10 atmósferas.

Se decidió variar el tiempo de contacto con la finalidad de estudiar el efecto de esta variable sobre la conversión en la reacción de hidrogenación de tolueno, a diferentes temperaturas de operación.

7.3 ESTUDIO CINÉTICO

El estudio cinético es el objetivo principal de esta investigación, por ende una vez establecido el catalizador más activo para el proceso de Hidrogenación de Tolueno, se procedió a realizar las pruebas experimentales, que permitieron obtener los datos necesarios para realizar dicho estudio. Al igual que en las experiencias anteriores, las conversiones corresponden a las obtenidas en estado estacionario, siendo el tiempo de recolección entre cada muestra analizada de 25 minutos.

Adicionalmente, al finalizar el estudio del último tiempo de contacto $t = 0,021$ h, se volvió a trabajar con el primero, obteniéndose igual conversión para un mismo tiempo de contacto, comprobando así la reproducibilidad de las conversiones obtenidas y verificando que el catalizador no se había desactivado. Los resultados obtenidos para estas experiencias se presentan a continuación en la Tabla N° 16.

Tabla N° 16: Datos Experimentales para el Catalizador Pt / Al₂O₃ a $T = 180 - 220$ °C $t = 0,100 - 0,021$ h y $P = 10$ atm.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN (%)
180	0,069	17,09
	0,039	12,68
	0,032	10,97
	0,027	9,25
	0,021	6,87
200	0,100	27,59
	0,080	22,99
	0,069	21,21
	0,039	14,89
	0,027	10,60
	0,021	7,88

Tabla N° 16: Datos Experimentales para el Catalizador Pt / Al₂O₃ a T = 180 – 220 °C
t = 0,100 – 0,021 h y P = 10 atm (Continuación).

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN (%)
220	0,069	13,45
	0,039	9,93
	0,032	7,58
	0,027	7,13
	0,021	4,71

Al analizar los resultados presentados anteriormente en la Tabla N° 16, se observa que una disminución en el tiempo de contacto reduce la conversión de aromático obtenida. Esta tendencia se reproduce en cada una de las temperaturas estudiadas. Las mayores conversiones se observan a una temperatura de 200 °C, variando desde 7,88 hasta 27,59 %. Por el contrario las menores conversiones se registraron a una temperatura de 220 °C, encontrándose en un rango de valores de 4,71 a 13,45 %. Finalmente a temperatura de 180 °C se pueden observar valores medios de conversión desde 6,87 hasta 17,09 %.

Análogamente a las experiencias realizadas con este catalizador en la Sección 7.2, se evidenció un incremento de la conversión al aumentar la temperatura hasta un determinado punto (T = 200 °C).

Con la finalidad de adquirir una mejor apreciación de los efectos de la temperatura y el tiempo de contacto sobre la conversión de la reacción y establecer comparaciones con cada una de las temperaturas estudiadas, se presentan de manera gráfica en la figura N° 16 los datos experimentales reportados en la Tabla N° 16.

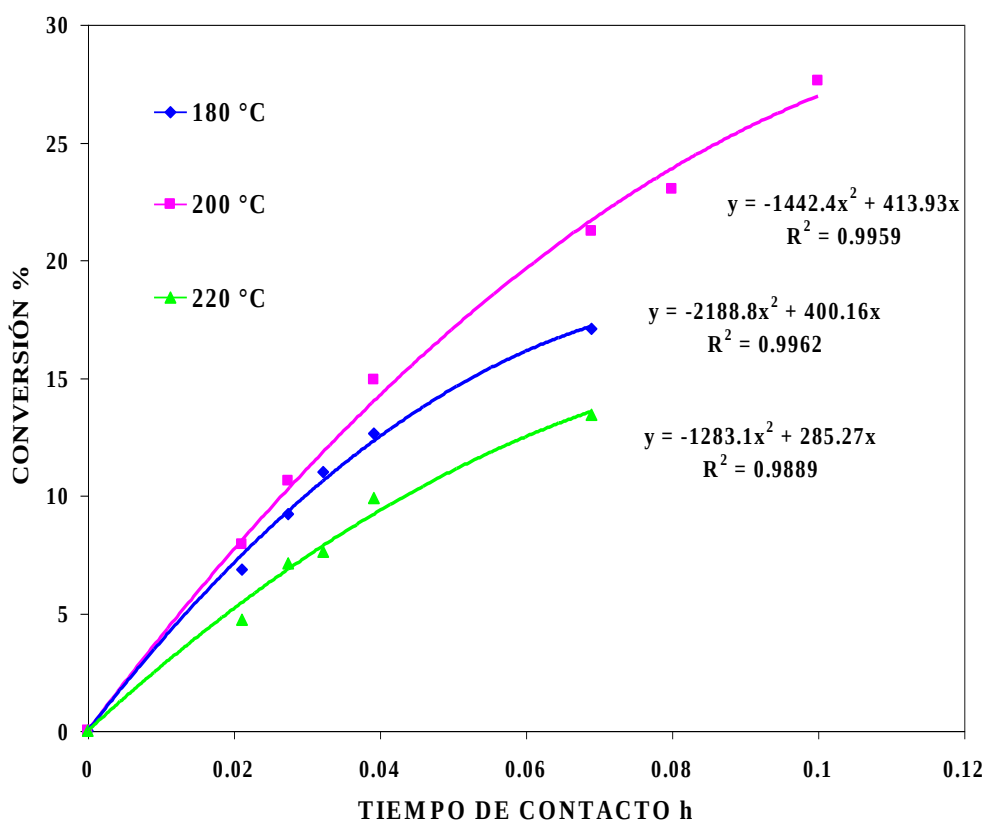


Figura N° 16: Efecto de la Temperatura y Tiempo de Contacto para el Catalizador (Pt/Al₂O₃) a T = 180 - 220 °C, t = 0,000 – 0,100 h y P = 10 atm.

En la Figura N° 16 se verifica lo afirmado anteriormente, que un aumento en el tiempo de contacto, produce un incremento en la conversión. Estos resultados son lógicos, debido a que a mayor tiempo de contacto, existe mayor interacción entre el catalizador y el reactante lo que se traduce al final de la reacción en un incremento de la conversión. En dicha figura los puntos corresponden a los valores experimentales y las curvas a un ajuste de mínimos cuadrados utilizando las herramientas de Excel.

Los valores de los coeficientes de correlación para cada una de las curvas presentadas en la Figura N° 16 se aproximan a la unidad. El mejor ajuste se presenta en el caso de la temperatura de 180 °C, con un valor de 0,9962, seguido del alcanzado por los datos correspondientes a la temperatura de 200 °C, con un valor de 0,9959 y por último se tiene el procedente de los datos de la temperatura de 220 °C, con un valor de 0,9889. Los

valores mencionados anteriormente confirman el buen ajuste de los datos experimentales, y por ende la poca dispersión existente entre ellos para cada caso de temperatura estudiado.

Siguiendo el procedimiento mencionado en la Sección 6.4, se evaluaron los modelos cinéticos mediante la utilización del programa M3D. A continuación se presentan los modelos cinéticos empleados en este estudio, con sus respectivos parámetros y valores estadísticos calculados.

7.3.1 MODELO CINÉTICO 1

El modelo 1, propuesto por Marzuka⁽⁵³⁾, supone comportamiento Langmuir-Hinshelwood con adsorción no competitiva y no disociativa de hidrógeno, y como paso limitante de la velocidad la adición de la primera molécula de hidrógeno (ver Ecuación XVII).

En la Tabla N° 17 se puede observar la comparación entre los valores de conversión experimentales y los calculados con el modelo mediante el programa M3D.

Tabla N° 17: Resultados del Modelo 1 para T = 180 – 220 °C.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN EXP (%)	CONVERSIÓN MOD (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (adim)	
180	0,068	17,09	19,15	1,4	0,9
	0,039	12,68	11,42		
	0,032	10,97	9,50		
	0,027	9,25	8,15		
	0,021	6,87	6,32		
200	0,100	27,59	27,23	0,5	
	0,080	22,99	23,46		
	0,068	21,21	21,15		
	0,039	14,89	13,88		
	0,027	10,60	10,41		
	0,021	7,88	8,33		

Tabla N° 17: Resultados del Modelo 1 para $T = 180 - 220$ °C. (Continuación).

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN EXP (%)	CONVERSIÓN MOD (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (adim)	
220	0,068	13,45	13,70	1,0	
	0,039	9,93	9,68		
	0,032	7,58	8,53		
	0,027	7,13	7,67		
	0,021	4,71	6,40		

En la Figura N° 17 se presentan de manera gráfica los datos contenidos en la Tabla N° 17, con el propósito de establecer comparación entre los datos obtenidos experimentalmente y los reportados con el modelo 1.

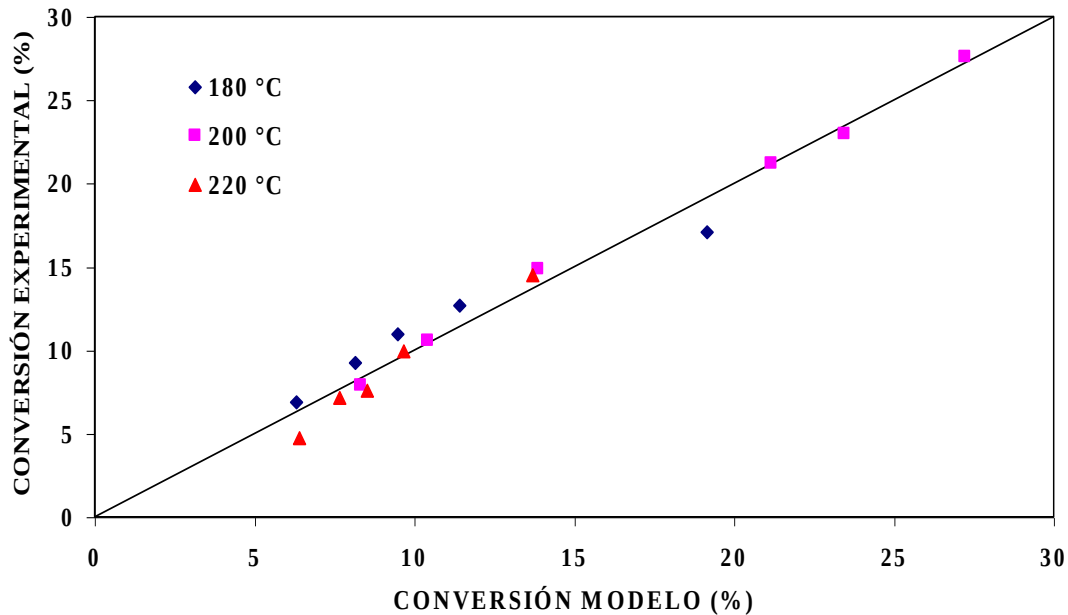


Figura N° 17: Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 1.

Al observar la Figura N° 17 se aprecia poca dispersión entre los valores; los puntos experimentales se encuentran muy bien alineados con respecto a los puntos del modelo. Las conversiones obtenidas a diferentes temperaturas, muestran una tendencia al aumento a medida que se incrementa la temperatura, encontrándose un máximo para $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y luego una disminución de la conversión para una temperatura de $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos correspondientes a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ son los que presentan menor desviación por encontrarse más cercanos a la línea de 45° .

Los valores presentados de desviación estándar en la Tabla N° 17, corresponden a los valores calculados para cada serie de datos, discriminándose de acuerdo a la temperatura de trabajo. Es importante aclarar que el valor de desviación estándar que se encuentra a la derecha de los anteriores, es el valor calculado para toda la serie de datos sin discriminación alguna. El menor valor de desviación estándar (0,520) se distingue en los puntos correspondientes a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que confirma la poca desviación existentes entre los valores experimentales y los calculados por el modelo. Por el contrario al observar los valores procedentes de $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, se verifica mayor dispersión de los datos encontrándose el valor más elevado de desviación estándar calculado (1,381). En relación a la $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ se tiene una desviación estándar intermedia a los casos anteriores, con un valor de 0,969. La desviación estándar de toda la serie de datos exhibe un valor de 0,9 lo que demuestra una adecuada correlación y poca desviación entre los valores.

Con la finalidad de apreciar el buen ajuste de los datos experimentales respecto al modelo 1, se realizaron los gráficos de variación de la conversión a diferentes temperaturas los cuales se presentan en las Figuras N° 18-A, 18-B y 18-C.

En las figuras que se presentan a continuación, es importante resaltar que las curvas son trazadas con los valores reportados por el modelo y los puntos corresponden a los valores experimentales obtenidos de las experiencias en el laboratorio.

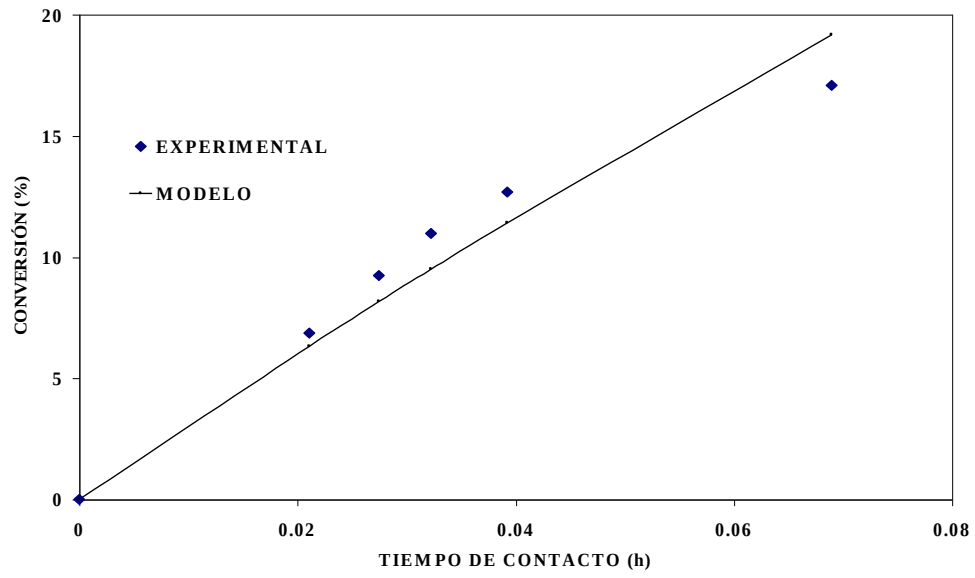


Figura N° 18-A: Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 1.

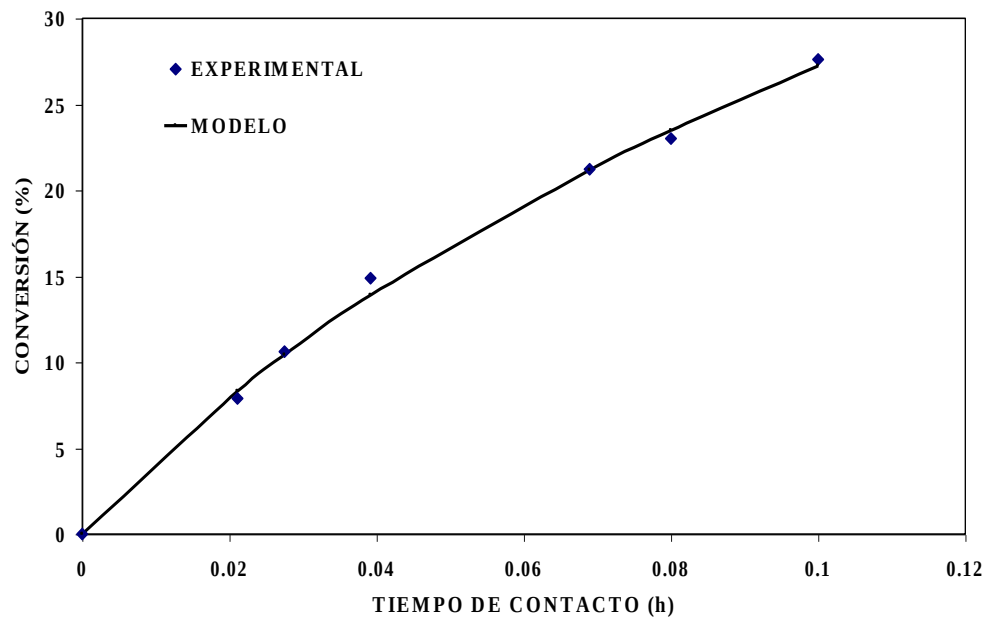


Figura N° 18-B: Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 1.

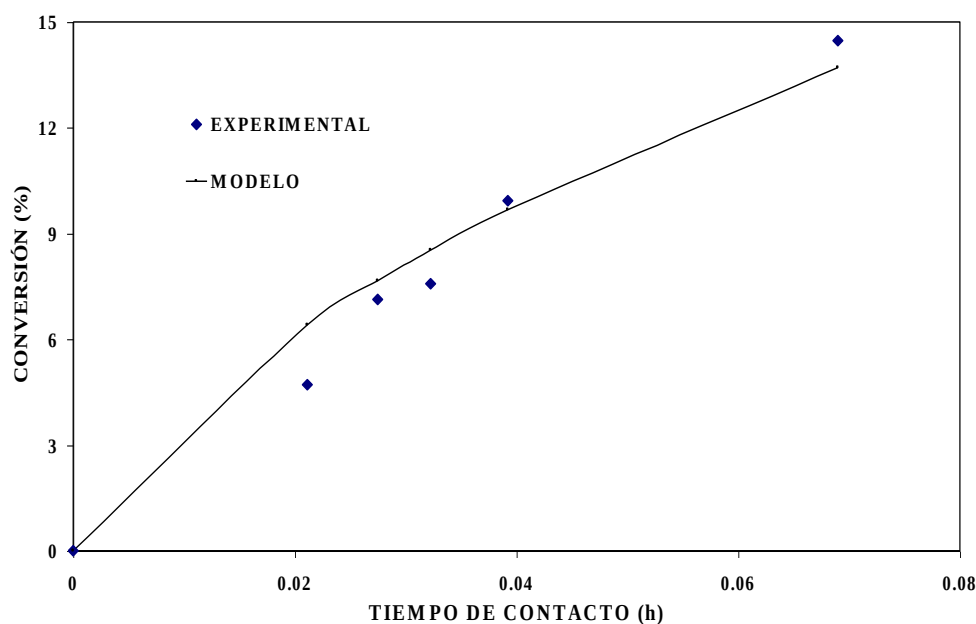


Figura N° 18-C: Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 1

En las figuras anteriores se distingue el efecto del tiempo de contacto sobre la conversión para cada una de las temperaturas estudiadas. En todos los casos las curvas exhiben un comportamiento similar, dónde se evidencia un aumento en la conversión al incrementarse el tiempo de contacto (Figuras N° 18- A, B y C).

A la temperatura de 180 °C, se observan que los puntos experimentales (excepto el perteneciente al tiempo de contacto mayor) se encuentran por encima de los calculados con el modelo (Figura N° 18-A), observándose los valores más distantes en relación a la línea de ajuste que une los puntos del modelo, lo que se demuestra al revisar el valor de desviación estándar calculado para estos puntos (Tabla N° 17).

En la Figura N° 18-B, se manifiesta la óptima correlación existente entre los valores calculados con el modelo 1 mediante el programa M3D y los calculados experimentalmente, al observarse que los puntos experimentales se encuentran sobre la línea de ajuste que une los puntos del modelo y presentan el menor valor de desviación estándar calculado (Tabla N° 17).

Asimismo en la Figura N° 18-C, se observa dispersión entre los puntos experimentales y los calculados con el modelo, donde se aprecia que el valor correspondiente al menor tiempo de contacto es el que exhibe mayor dispersión, y que los otros puntos se encuentran más cercanos a la línea de ajuste que une los puntos del modelo, presentando lógicamente menores dispersiones y un valor de desviación estándar de 0,969 (Tabla N° 17).

A continuación se presentan los valores estadísticos y parámetros cinéticos calculados para el modelo 1.

Tabla N°18: Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo 1.

PARÁMETRO	VALOR
k	$25,9 \pm 3,2$
Energía de Activación (KJ/mol)	$53,5 \pm 5,1$
K_H	$0,464 \pm 1,25\text{EXP}-2$
$-\Delta H_H(\text{J/mol})$	$2306,1 \pm 72,4$
K_A	$0,22 \pm 4,78\text{EXP}-2$
$-\Delta H_A(\text{J/mol})$	$9323,4 \pm 110,7$
K_P	$6,86\text{EXP}-3 \pm 6,99\text{EXP}-4$
$-\Delta H_P(\text{J/mol})$	$1325,3 \pm 48,9$

La tabla N° 18 muestra los valores para los parámetros cinéticos y se puede observar que la energía de activación presenta un valor de 53,5 KJ/mol, el cual se encuentra muy cercano a los encontrados en la bibliografía^(47,57). Los valores obtenidos para los calores de adsorción del tolueno, hidrógeno y producto descenden en el orden que se mencionan.

Tabla N° 19: Valores Estadísticos Obtenidos con el Modelo 1.

Función Objetivo	0,0762
Coefficiente de Correlación	0,9618
Varianza	3,17EXP-3

Los valores de la función objetivo cercano a cero, del coeficiente de correlación mayor de 0,95 y la varianza son favorables y representan el ajuste acertado de los datos experimentales respecto a los del modelo.

7.3.2 MODELO CINÉTICO 2

El modelo 2, presenta una modificación al modelo 1 propuesto por Marzuka⁽⁵³⁾. Supone comportamiento Langmuir-Hinshelwood con adsorción no competitiva y disociativa de hidrógeno y como paso limitante de la velocidad la adición de la primera molécula de hidrógeno (ver Ecuación XVIII).

La Tabla N° 20 contiene la comparación entre los valores de conversión experimentales y los calculados con el modelo mediante el programa M3D, con su respectiva desviación estándar de cada serie de datos por temperatura y la general, es decir sin discriminación de temperatura, la cual es el valor que se encuentra de último y a la derecha de la Tabla.

Tabla N° 20: Resultados del Modelo 2 para T = 180 – 220 °C.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN EXP (%)	CONVERSIÓN MOD (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (adim)	
180	0,068	17,09	17,90	1,5	1,2
	0,039	12,68	13,31		
	0,032	10,97	11,97		
	0,027	9,25	10,95		
	0,021	6,87	9,44		
200	0,100	27,59	27,14	0,6	
	0,080	22,99	23,57		
	0,068	21,21	21,39		
	0,039	14,89	14,38		
	0,027	10,60	10,97		
	0,021	7,88	8,88		

Tabla N° 20: Resultados del Modelo 2 para T = 180 – 220 °C (Continuación).

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN EXP (%)	CONVERSIÓN MOD (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (adim)	
220	0,068	13,45	12,99	1,6	
	0,039	9,93	7,62		
	0,032	7,58	6,32		
	0,027	7,13	3,41		
	0,021	4,71	4,18		

La Figura N° 19 representa gráficamente los datos almacenados en la Tabla N° 20, con la finalidad de establecer semejanzas y diferencias entre los datos obtenidos experimentalmente y los reportados con el modelo 2.

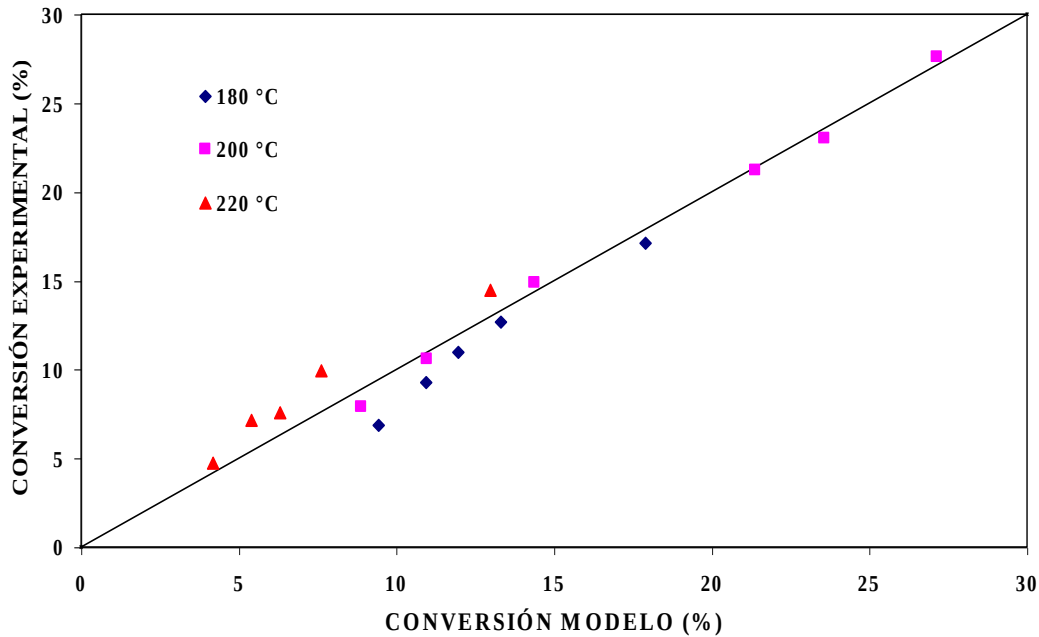


Figura N° 19: Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 2.

En la Figura N° 19, se puede apreciar un comportamiento similar al modelo 1, pero los valores obtenidos por el modelo 2, indican una mayor dispersión respecto al modelo 1. Se observa un mejor ajuste de los datos a medida que se incrementa la conversión, debido a que los puntos se encuentran más cercanos a la línea de 45° . Al igual que en el modelo 1, los puntos

pertenecientes a $T = 200^\circ\text{C}$, son los que exhiben menor dispersión con un valor de desviación estándar de 0,573 (Tabla N° 20). En contraste al observar los valores procedentes de $T = 220^\circ\text{C}$, se aprecia mayor dispersión de los datos encontrándose el valor más elevado de desviación estándar calculado (1,572). En relación a la $T = 180^\circ\text{C}$, se distingue que un aumento en la conversión, genera un mejor ajuste de los datos experimentales respecto a los calculados por el modelo, presentando un valor de 1,519 de desviación estándar. (Tabla N° 20).

A fin de apreciar mejor el ajuste del modelo 2 para cada una de las temperaturas exploradas, se realizaron los siguientes gráficos que se presentan en las Figuras N° 20-A, 20-B y 20-C. Nuevamente las curvas son trazadas con los valores obtenidos por el modelo y los puntos corresponden a los valores experimentales.

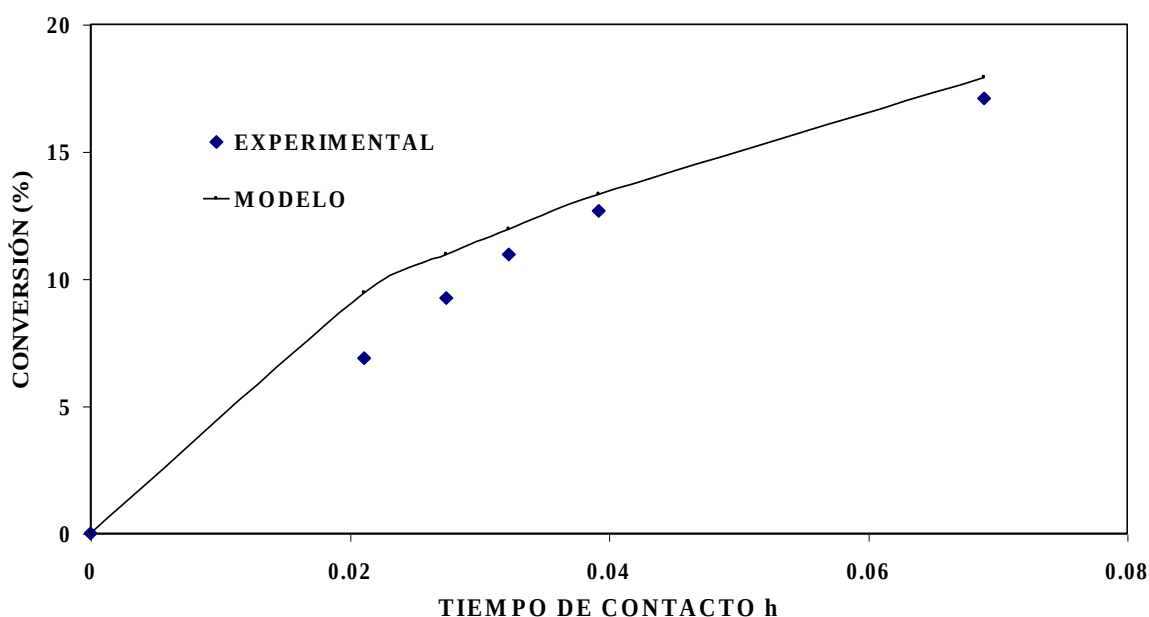


Figura N° 20-A: Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 2.

Figura N° 20-B: Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 2.

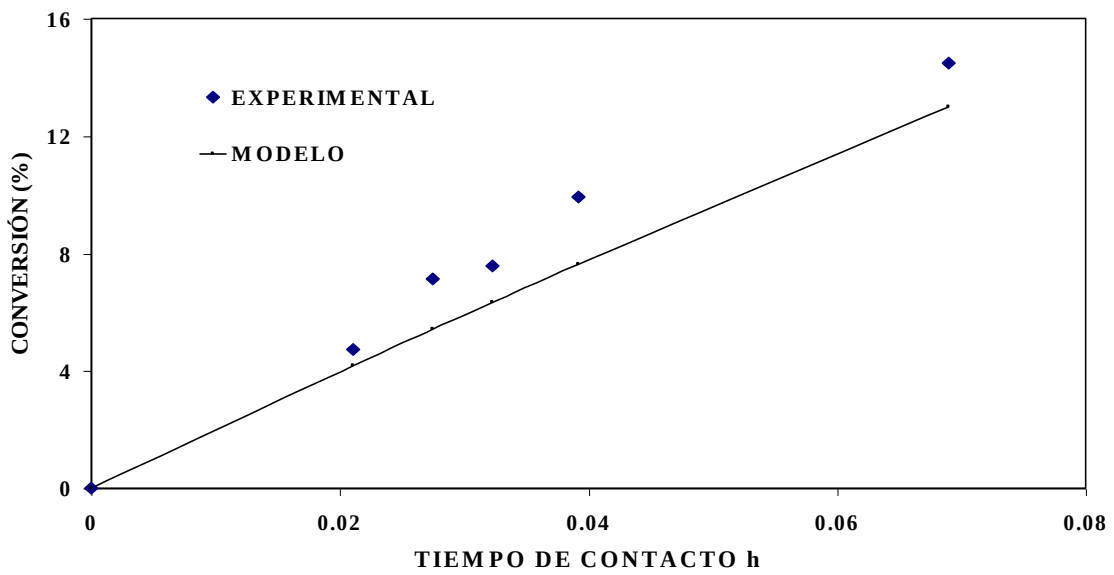
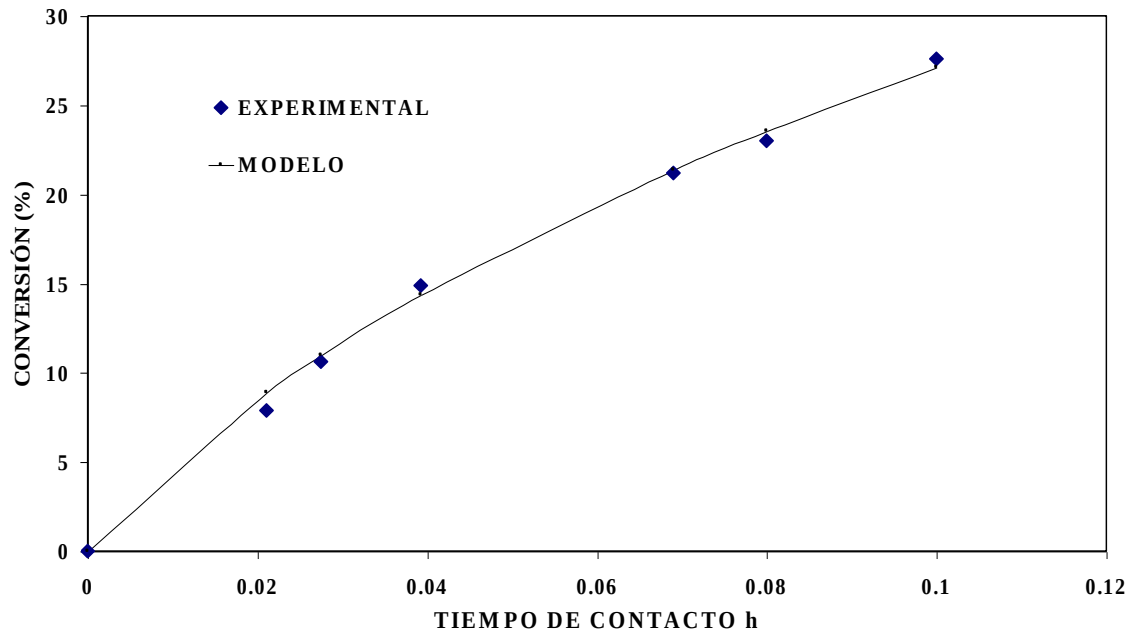


Figura N° 20-C: Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 2.

En las figuras anteriores se distingue el efecto del tiempo de contacto sobre la conversión para cada una de las temperaturas estudiadas. Siguiendo la tendencia del modelo 1, un aumento del tiempo de contacto genera un incremento en la conversión.

A la temperatura de 180 °C, se puede distinguir que los puntos experimentales se encuentran por debajo de los calculados con el modelo, y que a medida que se incrementa el tiempo de contacto la diferencia entre los puntos disminuye, lo cual reduce la dispersión entre los valores (Figura N° 20-A).

En la Figura N° 20-B, se evidencia la óptima correlación existente entre los valores calculados con el modelo 2 mediante el programa M3D y los calculados experimentalmente, lo cual se confirma al observar los puntos experimentales sobre la línea de ajuste que une los puntos del modelo. Estos valores demuestran la reproducibilidad del modelo con respecto a los datos experimentales obtenidos, con lo cual la desviación de los mismos se minimiza, por ello presentan el menor valor de desviación estándar. (Tabla N° 20). Este comportamiento es similar al presentado por el modelo 1 en la Figura N° 18-B.

Del mismo modo en la Figura N° 20-C, se manifiesta dispersión entre los puntos experimentales y los calculados con el modelo. Todos los puntos se encuentran por encima de la línea de ajuste que une los puntos del modelo, observándose en esta gráfica la mayor dispersión encontrada entre los valores experimentales y los calculados con el modelo. El valor de desviación estándar confirma lo expresado anteriormente (Tabla N° 20).

A continuación se presentan los valores estadísticos y parámetros cinéticos calculados para el modelo 2.

Tabla N° 21: Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo 2.

PARÁMETRO	VALOR
k	34,1± 4,6
Energía de Activación (KJ/mol)	55,8 ± 6,5
K_H	0,508 ± 4,6EXP-2
$-\Delta H_H$ (J/mol)	1922,3 ± 112
K_A	0,58 ± 2,36EXP-2

Tabla N° 21: Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo 2
(Continuación).

PARÁMETRO	VALOR
$-\Delta H_A(\text{J/mol})$	$5510,9 \pm 179,7$
K_p	$22,58\text{EXP}-4 \pm 6,2\text{EXP}-4$
$-\Delta H_p(\text{J/mol})$	$1594,7 \pm 78,2$

Los valores de los parámetros cinéticos de la tabla N° 21, presentan la misma tendencia que los presentados en la tabla N° 18. El valor del calor de adsorción del tolueno es mayor que el del hidrógeno y producto. La energía de activación se encuentra por encima de los valores consultados en la literatura^(47,57), pero con poca diferencia.

Según el criterio de la función objetivo y el coeficiente de correlación (ver Sección 6.2) el modelo 2, presenta menor eficiencia en los valores estadísticos obtenidos, respecto al modelo 1, aunque el margen de diferencia no es muy amplio. El valor de desviación estándar general del modelo 2 (1,2) es mayor que el calculado para el modelo 1 (0,9), lo que confirma que existe mayor dispersión de los datos en el modelo 2. Estos valores pueden apreciarse a continuación en la Tabla N° 22.

Tabla N° 22: Valores Estadísticos Obtenidos con el Modelo 2.

Función Objetivo	0,0806
Coeficiente de Correlación	0,9598
Varianza	$4,09\text{EXP}-3$

7.3.3 MODELO CINÉTICO 3

Este modelo es propuesto por Papa⁽⁶⁰⁾, asume adsorción no competitiva y no disociativa de hidrógeno, y como etapa controlante de la velocidad la adición de la segunda

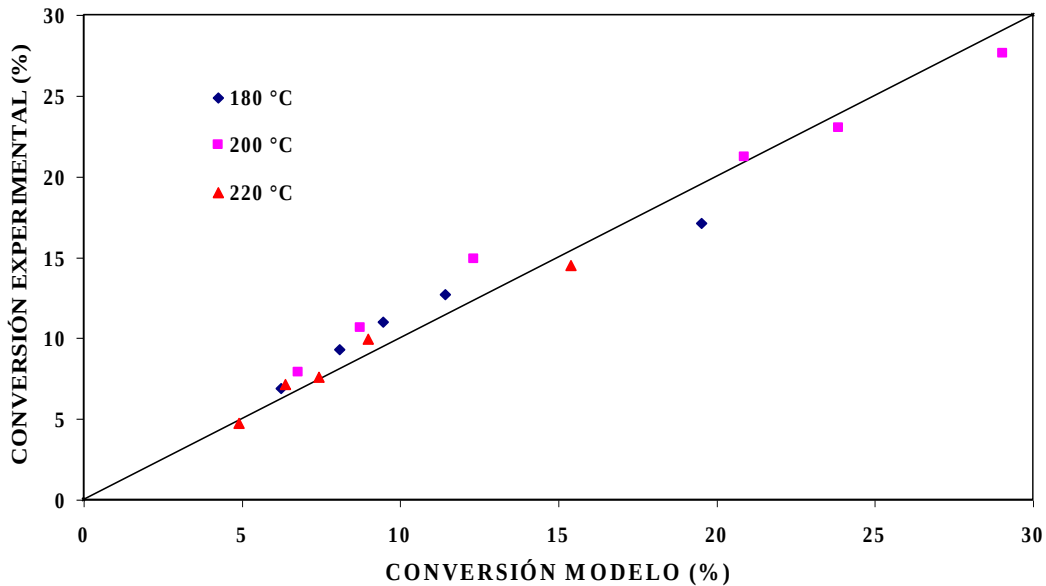
molécula de hidrógeno (ver Ecuación XIX). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla N° 23.

Una vez más, los valores de desviación estándar se calcularon para cada serie de datos tomando como criterio de distinción la temperatura de trabajo y luego se obtuvo la desviación estándar general de las series, el cual es valor que se encuentra a la derecha de las desviaciones estándar mencionadas anteriormente. Esto con la finalidad de comparar tales desviaciones.

Tabla N° 23: Resultados del Modelo 3 para T = 180 – 220 °C.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN EXP (%)	CONVERSIÓN MOD (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (adim)	
180	0,068	17,09	19,54	1,5	1,3
	0,039	12,68	11,44		
	0,032	10,97	9,47		
	0,027	9,25	8,10		
	0,021	6,87	6,26		
200	0,100	27,59	29,05	1,5	
	0,080	22,99	23,87		
	0,068	21,21	20,88		
	0,039	14,89	12,33		
	0,027	10,60	8,76		
	0,021	7,88	6,78		
220	0,068	13,45	15,40	0,7	
	0,039	9,93	9,00		
	0,032	7,58	7,45		
	0,027	7,13	6,38		
	0,021	4,71	4,92		

En la Figura N° 21 se presentan de manera gráfica los datos de la Tabla N° 23, con



el objetivo de comparar los resultados de los valores obtenidos experimentalmente con los del modelo.

Figura N° 21: Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 3.

El comportamiento mostrado en la Figura N° 21 por los valores de conversión obtenidos experimentalmente y con el modelo 3, es similar al exhibido por el modelo 1 (Figura N° 17). La diferencia radica en que los puntos pertenecientes a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, son los más cercanos a la línea de 45° , pudiéndose observar menor dispersión en esta serie de datos, mientras que los correspondientes a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ son los más dispersos. Todo lo contrario sucede en los modelos 1 y 2.

Los valores en las conversiones exhiben la misma tendencia presentada en los modelos 1 y 2, se incrementan a medida que el tiempo de contacto aumenta. Asimismo un incremento en la temperatura incide en el aumento de la conversión, pero hasta $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya que a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ disminuye (Tabla N° 23), lo que evidencia los efectos de la constante de reacción y de equilibrio frente a los cambios de temperatura.

Con la intención de establecer diferencias y analogías entre los resultados de los valores experimentales y los del modelo se realizaron los gráficos de variación de la conversión para cada una de las temperaturas estudiadas. A continuación se presentan en las Figuras N° 22-A, 22-B, 22-C.

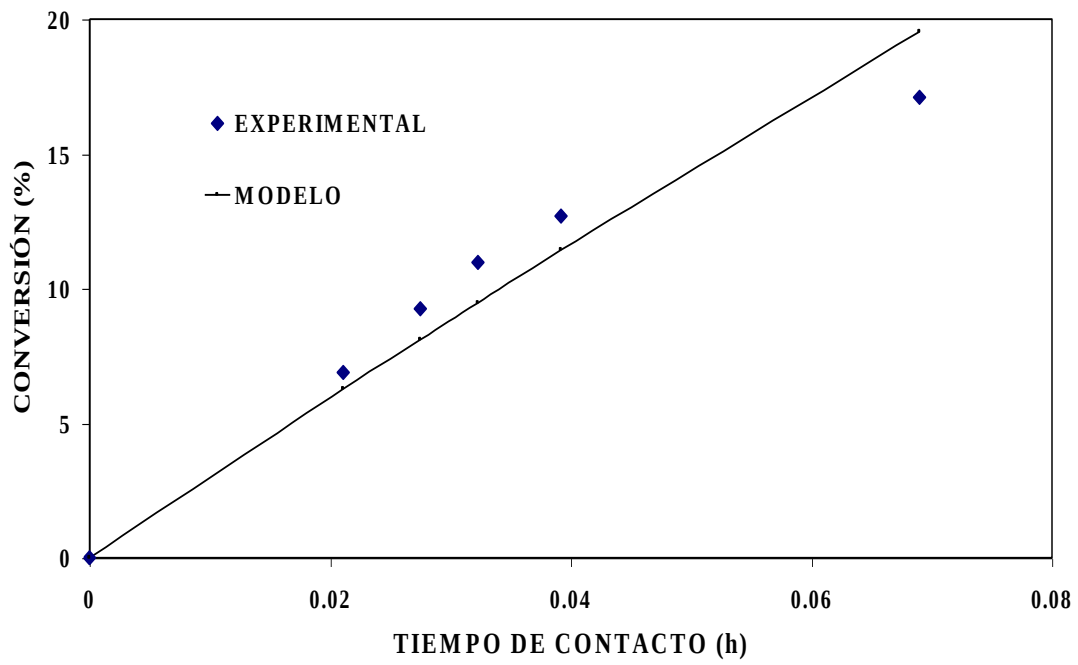


Figura N° 22 A: Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 3.

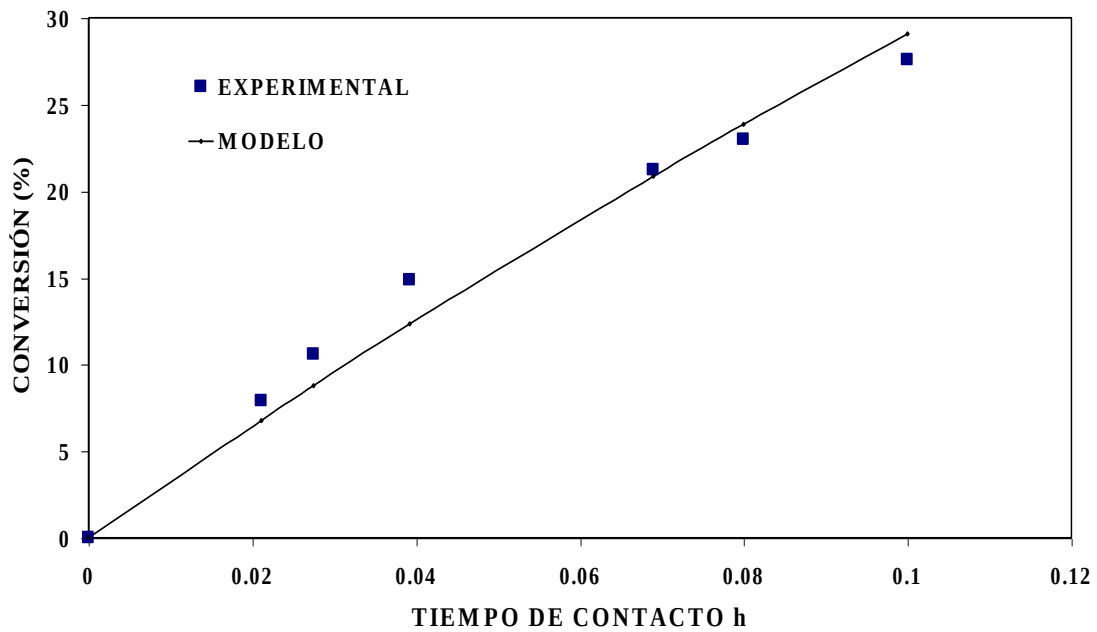


Figura N° 22-B: Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 3.

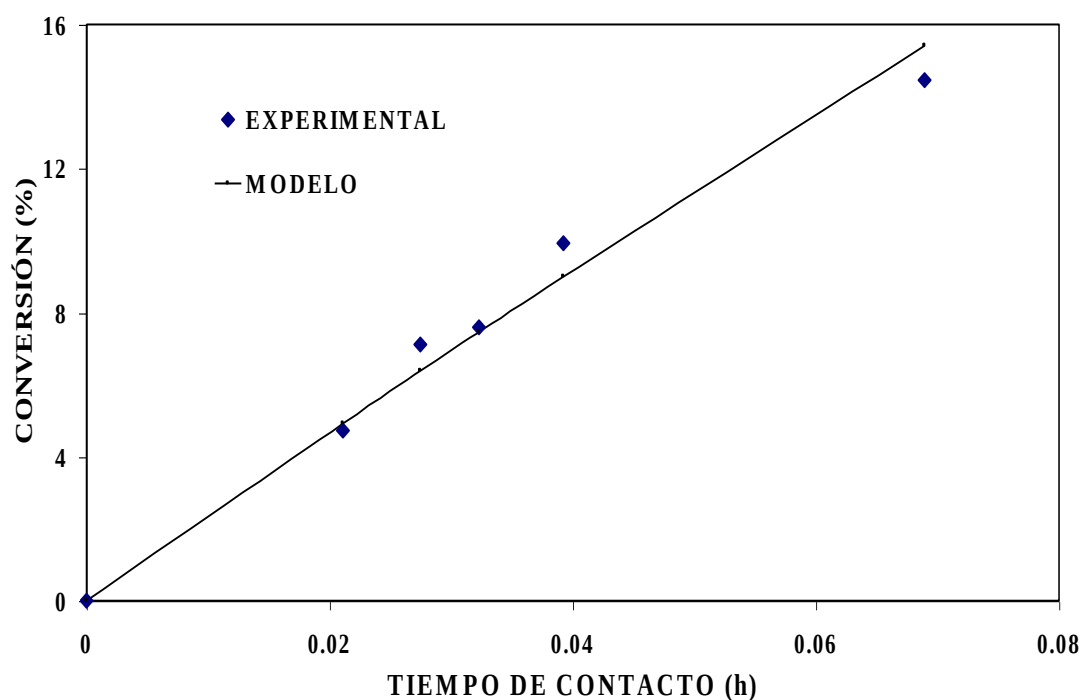


Figura N° 22-C: Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 3.

En la Figura N° 22-A, se observa el efecto del tiempo de contacto sobre la conversión a $T = 180\text{ °C}$, la cual presenta un comportamiento muy similar al mostrado por el modelo 1, a igual temperatura. A medida que se incrementa la conversión, los puntos experimentales se distancian de la línea de ajuste que une los puntos del modelo. El valor de desviación estándar para ésta serie de datos es de 5,516 (Tabla N° 23).

A la temperatura de 200 °C (Figura N° 22-B), se aprecia que los valores graficados muestran mayor dispersión con relación a los del modelo 1 (Figura N° 19), pero el comportamiento en ambos gráficos es similar. Tal dispersión se refleja en el valor de desviación estándar de 1,535, el cual es el más elevado para el modelo 3 (Tabla N° 23).

Por último en la Figura N° 22-C, se aprecia la menor dispersión encontrada con el modelo 3, al observar que los puntos experimentales se encuentran cercanos a la línea de ajuste

que une los puntos del modelo. El valor de desviación estándar presentado para estos valores es de 0,688 (Tabla N° 23).

Al comparar el modelo 3 con los anteriores (1 y 2), se observa una adecuada correlación de los datos, pero inferior a la obtenida con los otros modelos, ya que el valor de la función objetivo aumenta y el del coeficiente de correlación disminuye, lo que se puede corroborar en los valores reportados para este modelo (Tabla N° 25). Además la desviación estándar general (1,3) es mayor que la de los modelos anteriores (1 y 2)

En la Tabla N° 24, se presentan los resultados obtenidos para los parámetros cinéticos con el modelo 3, donde se puede observar que exhiben la misma tendencia encontrada con los modelos 1 y 2, ya que los calores de adsorción del tolueno son mayores a los del hidrógeno y producto.

Tabla N°24: Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo 3.

PARÁMETRO	VALOR
k	$68,7 \pm 9,8$
Energía de Activación (KJ/mol)	$61,1 \pm 7,1$
K_H	$0,044 \pm 1,7\text{EXP}-3$
$-\Delta H_H(\text{J/mol})$	3132 ± 149
K_A	$0,61 \pm 1,35\text{EXP}-2$
$-\Delta H_A(\text{J/mol})$	$12985,8 \pm 287$
K_P	$1,2\text{EXP}-04 \pm 1,42\text{EXP}-5$
$-\Delta H_P(\text{J/mol})$	$1772,6 \pm 94,5$

Los valores estadísticos se presentan en la Tabla N° 25, y se encuentran en el mismo orden de magnitud que los presentados por los modelos 1 y 2, pero con un ajuste menos eficiente por lo dicho anteriormente sobre los valores de los parámetros estadísticos

Tabla N° 25: Valores Estadísticos Obtenidos con el Modelo 3.

Función Objetivo	8,86EXP-02
------------------	------------

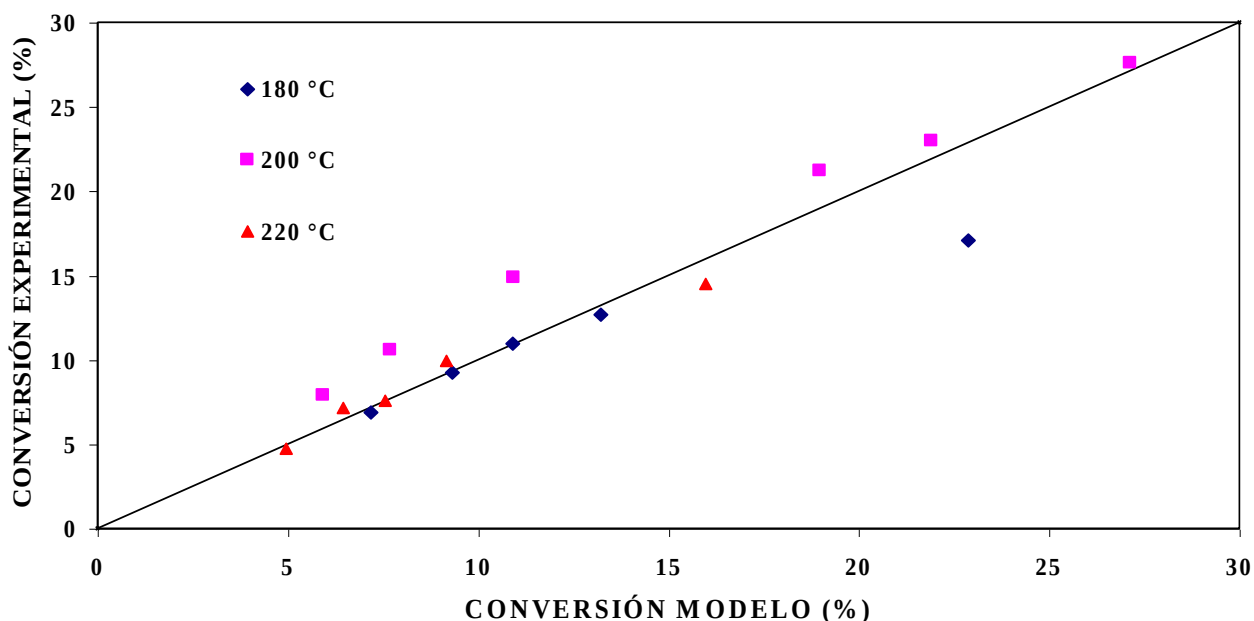
Coeficiente de Correlación	0,9556
Varianza	3,11EXP-3

7.3.4 MODELO 4 (Modelo Empírico)

El modelo empírico se utiliza para determinar el orden de la reacción y Energía de Activación aparente en reacciones de Hidrogenación de Aromáticos (ver Ecuación XX). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla N° 26.

Tabla N° 26: Resultados del Modelo 4 para T = 180 – 220 °C.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CONTACTO (h)	CONVERSIÓN EXP (%)	CONVERSIÓN MOD (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR (adim)	
180	0,068	17,09	22,88	2,6	2,1
	0,039	12,68	13,23		
	0,032	10,97	10,92		
	0,027	9,25	9,32		
	0,021	6,87	7,18		
200	0,100	27,59	27,13	2,4	
	0,080	22,99	21,91		
	0,068	21,21	18,99		
	0,039	14,89	10,94		
	0,027	10,60	7,70		
	0,021	7,88	5,93		
220	0,068	13,45	15,97	0,8	
	0,039	9,93	9,18		
	0,032	7,58	7,57		
	0,027	7,13	6,46		
	0,021	4,71	4,97		

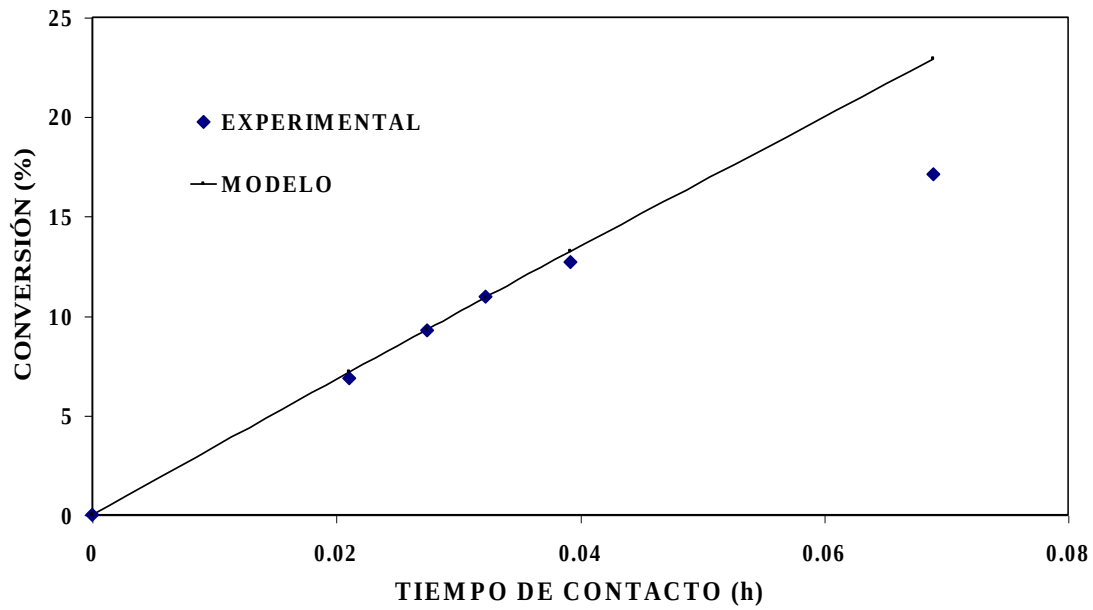


La figura N° 23 contiene una representación gráfica donde se establece comparación entre las conversiones experimentales y las del modelo.

Figura N° 23: Representación Gráfica de la Conversión para el Modelo 4.

Las conversiones obtenidas con el modelo empírico exhiben un comportamiento similar a los modelos anteriores, al favorecer la conversión con un incremento de la temperatura hasta $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A diferencia de los modelos anteriores, los valores pertenecientes a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, son los que presentan menor desviación por encontrarse sobre la línea de 45° , a excepción del último valor que se encuentra distante. Por el contrario los puntos pertenecientes a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentan las mayores desviaciones y los correspondientes a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentan desviaciones intermedias en relación a las otras temperaturas mencionadas anteriormente.

Lo afirmado anteriormente, se puede verificar al revisar los valores presentados en la Tabla N° 26, donde a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa poca diferencia entre los valores experimentales y los calculados con el modelo. Seguidamente al examinar los valores correspondientes a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, se encuentra mayor diferencia al comparar los puntos, y finalmente los valores a $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, exhiben poca diferencia entre los valores.



A continuación se presentan las Figuras N° 24-A, 24-B, 24-C, para apreciar gráficamente lo mencionado en los párrafos anteriores en relación a la similitud y diferencias entre los valores experimentales y los calculados con el modelo para el rango de temperaturas explorado.

Figura N° 24-A: Variación de la Conversión a 180 °C, Modelo 4.

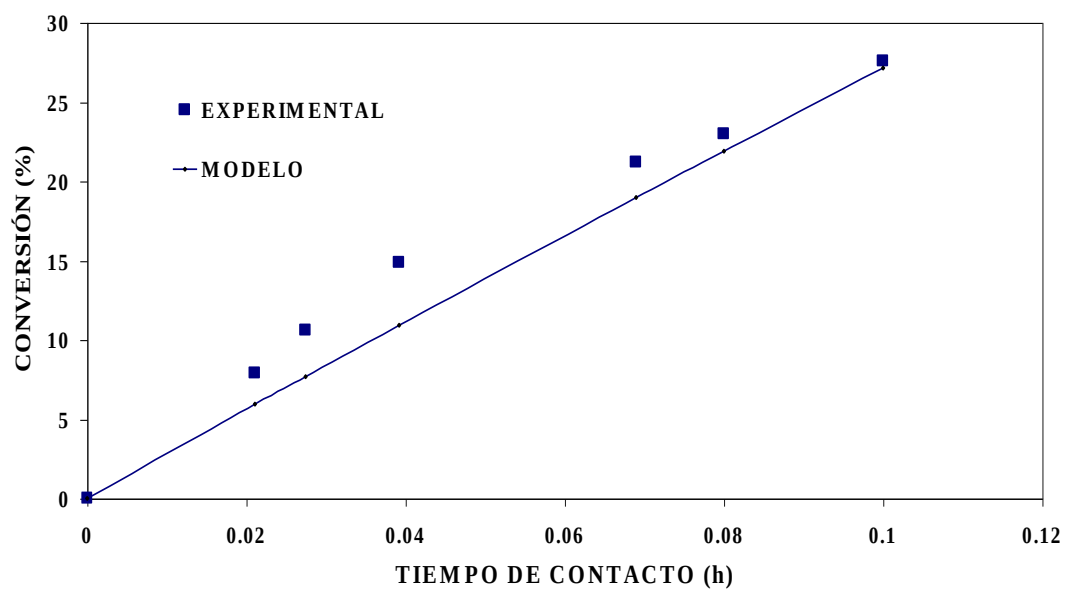


Figura N° 24-B: Variación de la Conversión a 200 °C, Modelo 4

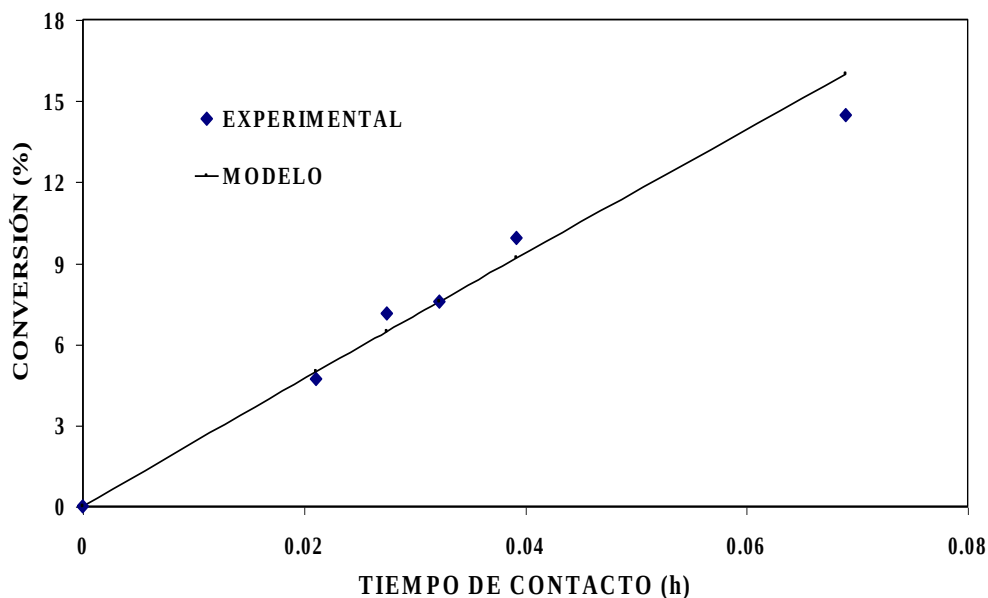


Figura N° 24-C: Variación de la Conversión a 220 °C, Modelo 4.

Al igual que en los modelos anteriores, las curvas son trazadas con los valores obtenidos por el modelo y los puntos corresponden a los valores experimentales. El efecto del tiempo de contacto sobre la conversión a diferentes temperaturas (180, 200 y 220 °C) se exhibe en las figuras anteriores. Para $T = 180$ °C (Figura N° 24-A), se observa buena correlación entre los valores experimentales y los calculados con el modelo, lo que se comprueba con la cercanía de los puntos experimentales a la línea de ajuste que une los puntos del modelo.

La Figura N° 24-B permite apreciar que los valores experimentales a $T = 200$ °C, se desvían considerablemente de los predichos por el modelo, lo que probablemente incide en la disminución del ajuste de los datos en comparación con los modelos 1, 2 y 3. Esto se puede confirmar con la Tabla N° 29, la cual contiene una comparación entre los resultados estadísticos obtenidos para los modelos en estudio y donde se distingue la disminución del coeficiente de correlación y el incremento de la función objetivo del modelo empírico en relación a los modelos 1,2 y 3.

A la temperatura de 220 °C (Figura N° 22-C), se aprecia la cercanía de los valores experimentales a la línea de ajuste que une los puntos del modelo, presentando poca desviación y un valor de desviación estándar de 0,818(Tabla N° 26).

A través de este modelo se determinó que el orden de la reacción con respecto al hidrógeno presenta un valor de 0,806, mientras que el orden con respecto al tolueno presenta un valor de 0,250. El valor de la energía de activación es de 42,2 KJ/mol. Estos valores tienen la misma tendencia que los reportados por la literatura^(18,47,55,57) (Tabla N° 27).

A continuación se presentan tabulados los valores obtenidos para los parámetros cinéticos con el modelo empírico.

Tabla N° 27: Valores Obtenidos para los Parámetros Cinéticos con el Modelo Empírico.

PARÁMETRO	VALOR
Orden respecto al Aromático	$0,250 \pm 4,1\text{EXP-2}$
Orden respecto al Hidrógeno	$0,806 \pm 6,3\text{EXP-2}$
Energía de Activación (KJ/mol)	$42,2 \pm 4,7$
K (mol/gr cat.seg)	$56,2 \pm 6,6$

Los resultados estadísticos obtenidos para el modelo empírico se presentan a continuación y se puede observar que son menos favorables que la de los modelos anteriores (1, 2 y 3), según los criterios de la función objetivo y coeficiente de correlación presentados en la Sección 6.2.

Tabla N° 28: Resultados Estadísticos Obtenidos para el Modelo Empírico.

Función objetivo	0.226
Coeficiente de Correlación	0.8869
Varianza	$4,76\text{EXP-3}$

Franco⁽⁵⁷⁾ determinó la cinética del proceso de Hidrogenación de Benceno, Tolueno y Etilbenceno en presencia de un catalizador de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$, el autor encontró que la reacción de hidrogenación de tolueno tenía un orden 0,737 respecto al hidrógeno, y de 0,191 respecto al compuesto aromático. En otro estudio⁽⁵⁵⁾ se alcanzaron valores similares de órdenes de reacción, de primer orden respecto al hidrógeno, y de 0,466 respecto al compuesto aromático. Los valores reportados en este estudio exhiben una tendencia similar que la presentada en investigaciones anteriores^(55,57).

En la Tabla N° 29 se presenta un cuadro comparativo entre los valores alcanzados en este estudio para los órdenes de la reacción y los reportados por otros autores^(55,57).

Tabla N° 29: Cuadro Comparativo de los Órdenes de Reacción utilizando el Modelo Empírico .

Orden de la Reacción	Autor		
	Presente Trabajo	Piñón	Franco
Respecto al Aromático	0,250	0,466	0,191
Respecto al Hidrógeno	0,806	1,00	0,737

De los cuatro modelos estudiados en este trabajo, el empírico es el que muestra mayor dispersión de los datos experimentales respecto a los predichos por los modelos, debido a que presenta el mayor valor de función objetivo y desviación estándar general, así como el menor valor del coeficiente de correlación.

Aunque el orden de la reacción obtenido respecto al hidrógeno es mayor que respecto al tolueno, al igual que los valores reportados por Piñón⁽⁵⁵⁾ y Franco⁽⁵⁷⁾, difieren de éstos.

7.3.5 ANÁLISIS GENERAL DE LOS MODELOS.

Al comparar los modelos estudiados (ver Tabla N° 30)., se tiene que el modelo 1, es el que presenta los mejores resultados estadísticos (menor función objetivo y desviación

estándar general, y mayor coeficiente de correlación), por ende la mayoría de los valores se encuentran sobre la línea de 45°, exhibiendo las menores desviaciones de los datos experimentales con respecto a los predichos por el modelo. Le seguiría el modelo 2, con un ajuste menos eficiente; y luego el modelo 3. El modelo empírico es el menos eficiente de los modelos estudiados.

De acuerdo a lo mencionado en la Sección 6.2 y no cumpliéndose la desigualdad de la ecuación XXI, los valores del test F revelaron que los modelos cinéticos 1, 2 y 3 no pueden ser discriminados entre sí, lo que indica que se puede aceptar la hipótesis de que los modelos serían una adecuada representación de los datos experimentales.

El modelo cinético 1, se utilizó de base para calcular el test F por presentar la función objetivo menor, por ello no aparece ningún valor calculado para este modelo en la Tabla N° 30

Tabla N° 30: Cuadro Comparativo entre los Resultados Estadísticos Obtenidos para cada Modelo en Estudio.

Parámetro Estadístico	Valor			
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
Función Objetivo	0,0762	0,0806	0,0886	0,2260
Coeficiente de Correlación	0,9618	0,9598	0,9556	0,8869
Varianza	3,17EXP-3	4,09EXP-3	3,11EXP-3	4,76EXP-3
Desviación Estándar	0,9	1,2	1,3	2,1
Función Objetivo i entre Función Objetivo 1	-	1,05	1,16	2,97
Test F	-	1,69	1,59	2,2

Los valores de desviación estándar presentados en la Tabla anterior, muestran que el modelo 1, es el que tiene menor desviación de los datos experimentales, le sigue el modelo 2, luego el modelo 3 y por último el modelo empírico, debido a que el aumento de los valores de desviación estándar indican mayor dispersión de los datos experimentales.

En general los valores de energía de activación obtenidos para los modelos cinéticos 1, 2, 3 y 4 se localizan en un rango de valores entre 42,2 y 61,1 KJ/ mol. Estos valores se aproximan a los encontrados en la literatura^(18,47,55,57) y para los modelos cinéticos 1, 2 y 3, son mayores que el reportado por el modelo empírico. Estos resultados se pueden observar en la Tabla N° 31.

Tabla N° 31: Cuadro Comparativo entre las Energías de Activación Obtenidas para cada Modelo en Estudio y la Consultada en la Literatura.

Modelo Cinético	Energía de Activación (KJ/mol)	Energía de Activación (KJ/mol) ⁽⁵⁷⁾	Energía de Activación (KJ/mol) ⁽⁴⁷⁾
1	53,5	44,8	-
2	55,8	45,1	-
3	61,1	50,9	-
4	42,2	39,6	49,3

Otro valor comparativo entre los modelos cinéticos, es el de los calores de adsorción del tolueno, hidrógeno y producto. Los valores para los calores de adsorción del hidrógeno y el producto, siempre fueron menores a los del tolueno para los modelos cinéticos 1, 2 y 3, lo que indica una menor adsorción del hidrógeno y del producto sobre la superficie del catalizador.

Los valores de los calores de adsorción son negativos por la convención de signos para un sistema que libera calor, pero al establecer las comparaciones entre los calores de adsorción, se toma en cuenta es el valor absoluto de los datos

Tabla N° 32: Cuadro Comparativo de los Calores de Adsorción del Tolueno, Hidrógeno y Producto entre los Diferentes Modelos Cinéticos.

Compuesto	Calor de Adsorción $-\Delta H$ (J/mol)		
	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Tolueno	9323,4	5510,9	12985,8
Hidrógeno	2306,1	1922,3	3132,0
Producto	1325,3	1594,7	1772,6

Los resultados obtenidos revelan que el mecanismo de reacción que mejor describe el proceso de Hidrogenación de Tolueno corresponde al modelo 1, que supone adsorción en sitios activos distintos, adsorción no disociativa de hidrógeno, y como paso controlante de la velocidad la adición de la primera molécula de hidrógeno.

Existe una alta similitud entre los valores de Energía de Activación calculados al aplicar el sistema computacional M3D y los publicados en la literatura consultada para el sistema estudiado.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas de este estudio se citan a continuación.

- Al emplear catalizadores de hidrotratamiento (Ni-Mo/Al₂O₃), sin realizarle presulfuración, se obtienen conversiones muy bajas, lo que demuestra la influencia del pretratamiento en la conversión de la reacción.
- El más activo de los catalizadores estudiados para la hidrogenación de tolueno es el catalizador de Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas), produciendo una conversión máxima de 50,09 %, para un tiempo de contacto $t = 0,125$ h, a 10 atm y 200 °C.
- El aumento de la presión en las experiencias favorece la conversión
- Para los catalizadores estudiados la conversión exhibe un máximo como función de la temperatura, característico de las reacciones reversibles exotérmicas. Este máximo corresponde a 200 °C para el catalizador Pt/Al₂O₃ y 240 °C para el de Ni-Mo/Al₂O₃
- Los resultados obtenidos evidencian la superioridad del catalizador Pt/Al₂O₃ sobre el de Ni-Mo/Al₂O₃.
- Para el catalizador Pt/Al₂O₃ se encontró que las condiciones óptimas de operación son 200 °C y 10 atmósferas de presión.
- Los resultados de la evaluación de los distintos modelos cinéticos indican que el modelo cinético 1, propuesto por Marzuka.⁽⁵³⁾ es el que mejor ajusta el comportamiento de la reacción de hidrogenación de tolueno, supone comportamiento Langmuir-Hinshelwood con adsorción no competitiva y no disociativa de hidrógeno, y como limitante de la velocidad la adición de la primera molécula de hidrógeno.

- Los calores de adsorción del hidrógeno y el producto, siempre fueron menores a los del tolueno, lo que indica una menor adsorción del hidrógeno y del producto sobre la superficie del catalizador . Como era de esperarse estos valores fueron negativos debido a la convención de signos para el desprendimiento de calor.
- El modelo empírico resultó el menos eficiente con un orden de la reacción respecto al compuesto aromático de 0,250 y de 0,806 respecto al hidrógeno. Éstos valores se acercan a los consultados en la bibliografía.
- Los valores de Energía de Activación calculados al aplicar el sistema computacional M3D se encuentran en un rango de 42,2 a 61,1 KJ/mol y se aproximan a los publicados en la literatura consultada

RECOMENDACIONES

A continuación se presentan de manera enumeradas una serie de recomendaciones que se sugieren seguir con la finalidad de mejorar y ampliar los estudios sobre el proceso de hidrogenación de tolueno.

- Verificar constantemente las posibles fugas en las conexiones que conforman el equipo, con la finalidad de prevenirlas debido a la manipulación de gases altamente inflamables como el hidrógeno y para evitar resultados erróneos.
- Implementar un Cromatógrafo de Gases en línea, de manera de encontrar resultados experimentales con mayor precisión y evitar el contacto con sustancias perjudiciales para la salud como el tolueno.
- Colocar medidores y controladores de flujos automáticos para minimizar los errores en el flujo de alimentación.
- Para obtener máximas conversiones con el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃, lo más conveniente es previamente sulfurarlos para así observar mayor actividad con este catalizador.
- Finalmente deberían continuarse los estudios sobre hidrogenación de tolueno con el catalizador Pt/Al₂O₃, ampliando el rango de operación y modificando otras variables tales como el soporte o el porcentaje de Platino presente en el catalizador, para observar los efectos de éstas variables en la actividad del catalizador.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. THOMSON, S. J. y WEBB G., “Heterogeneous Catalysis”. J. Willey, 1963.
2. PERRY, Robert. “Manual del Ingeniero Químico”. Tomo II. 3º Edición. Mc Graw Hill. Interamericana de México, S.A. México, 1994.
3. HOUSE, H. O., “Reacciones Modernas de Síntesis Orgánica”. Editorial Reverté, S. A. España, 1971.
4. WILKINSON, F., “Chemical Kinetics and Reaction Mechanism”. Ed. Van Nostram. 1981.
5. THOMAS, J., THOMAS, N.J. “Introduction to the principles of Heterogeneous Catalysis”. Academic Press, Londres, 1967.
6. DION. “Adsorption of Molecules onto Metallic Surfaces: Theory and Applications”. 1999
7. BARROW, G. M. “Química Física”. Editorial Reverté, 3º Edición, España.
8. KIRK, Raymond; OTHMER, Donald. “Enciclopedia de Tecnología Química”. 1ª Edición en español. México, 1962. Tomo III: pp. 177 – 195. Tomo IX: pp. 846 – 878.
9. Mc KETTA, John. “Encyclopedia of Chemical Processing and Design”. Marcel DEKKER, Inc. USA, 1978. Tomo VI: pp. 420 – 460
10. CLARK, A., “The Theory of Adsorption and Catalysis”. Academic Press, 1970.
11. PEKAR, M. y KOUBEK, J. “On the General Principles of Transient Behaviour of Heterogeneous Catalytic Reactions”. Applied Catalysis A, 199 (2000) 221 – 226.
12. PAJONK, G. M. “Contribution of Spillover Effects to Heterogeneous Catalysis”. Applied Catalysis A, 202 (2000) 157 – 169.
13. GERMAIN. “Catalytic Conversion of Hydrocarbons”. Academic Press, INC., London and New York. 1969.

- 14.FUENTES, S y DÍAZ, G. “Catalizadores.¿La Piedra Filosofal del Siglo XX?”.México, 1998.
- 15.LEVENSPIEL, Octave “Ingeniería de las Reacciones Químicas”.Editorial Reverté S.A., México, 1997.
- 16.MAGNOUX, P y GUINET, M.. Applied Catalysis, 38 (1988) 341
- 17.MOLJORD, K.; MAGNOUX, P. Y GUINET, M.. Catalysis Letters, 28 (1994) 53.
- 18.MARZUKA, SAMIR. “Hidrogenación Catalítica de Aromáticos, Efecto de Sustituyentes y Aditivos sobre la Actividad Catalítica”. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 1991
- 19.Mc GRAW HILL. “Encyclopedia of Science & Technology”. Tomo VI. USA, 1997, p.p. 624 - 625.
- 20.A.J. GULLY AND W.P. BALARD. “Advances in Petroleum Chemistry and Refining”.Vol 7. JJ McKetta, Jr, Interscience Publishers, London, 1963, p 241.
- 21.PINNA, F. “Supported Metal Catalysts Preparation”. Catalysis Today, 41 (1998), 129-137.
- 22.ABEN, P.C.; PLATTEEUW, J. C. y STOUTHAMER, B. “Proceedings. Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, 1968”. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1971, p.p. 395.
- 23.WANG, J.; HUANG, L. y LI, Q. “Influence of Different Diluents in Pt/Al₂O₃ Catalyst on the Hydrogenation of Benzene, Toluene and o-Xylene”. Applied Catalysis A, 175 (1998) 191-199.
- 24.STANISLAUS, A y COOPER, B. “Aromatic Hydrogenation Catalysis”.A Review. Catal.Rev-Sci.Eng 75-123. 1994
- 25.KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P. “Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites”. Catal. Rev.-Sci. Eng. 17(1), (1978) 31-70.
- 26.MORTERRA, C; MAGNACCA, G. “A Case Study: Surface Chemistry and Surface Structure of Catalytic Aluminas, as Studied by Vibrational

- Spectroscopy of Adsorbed Species". Catalysis Today 27, (1995) 497-532.
- 27.ZHAO, A., GATES, B.C. "Toluene Hydrogenation Catalyzed by Tetrairidium Clusters Supported on γ -Al₂O₃". Journal of Catalysis, 168 (1997) 60-69.
- 28.ALI, A-G. A.; ALI, L. I.; ABOUL-FOTOUH, S.M; ABOUL-GHEIT, A.K "Hydrogenation of Aromatics on Modified Platinum-Alumina Catalysts". Applied Catalysis A, 170 (1998) 285-296.
- 29.DUFRESNE, P.; BIGEARD, P. H. y BILLON, A. Catalysis Today 1, (1987) 367.
- 30.TOPPINEN, Sami. "Liquid-Phase Hydrogenation of Some Aromatic Compounds". Doctoral Thesis. Department of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, 1996. (www.abo.fi/~Stoppine/thesis).
- 31.ALEXEEV, O., GATES, B.C. "Iridium Clusters Supported on γ -Al₂O₃ : Structural Characterization and Catalysis of Toluene Hydrogenation". Journal of Catalysis, 176, (1998) 310-320.
- 32.ARTOLA, David y DE LUCA, Elsa. "Síntesis y Caracterización de Catalizadores del Tipo Pt/Soporte(HZSM-5 – Al₂O₃) para Reacciones de Hidrogenación de Aromáticos". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Febrero 2000.
- 33.NAVARRO, R.M., PAWELEC, B.,TREJO,J. M., MARISCAL, R. "Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant Pt-Pd Bimetallic Catalysts". Journal of Catalysis, 189, (2000) 84-194.
- 34.SHIRAI, M., YANG, O.-B., WEBER, W.A., GATES, B.C. "Rh-Pt Clusters and aggregates on MgO: Catalysts for Toluene Hydrogenation". Journal of Catalysis, 182, (1999) 274-277.
- 35.DEUTSCH, S. E., XIAO, F.-S, GATES, B.C. "Near Absence of Support Effects in Toluene Hydrogenation Catalyzed by MgO-Supported Iridium Clusters". Journal of Catalysis, 173, (1997) 161-167.

36. CHUPIN, J; GNEP, N.S; LACOMBE, S y GUINET, M. “Influence of the Metal and the Support on the Activity and Stability of Bifunctional Catalysts for Toluene Hydrogenation.” Applied Catalysis, 206 (2001) 43-56.
37. MARTÍN DE ARMANDO, M., TINOCO, N y CAVALLETTO, G. “Hidrogenación Competitiva en Reactor Dinámico de algunos Hidrocarburos Aromáticos Bicíclicos sobre CoMo/Al₂O₃ Sulforado”. Centro de Investigaciones Químicas. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela. 1981.pág121-126.
38. MARTÍN DE ARMANDO, M., TINOCO, N y CAVALLETTO, G. “Influencia del Catalizador sobre la Hidrogenación Competitiva de Hidrocarburos Aromáticos Bicíclicos”. Centro de Investigaciones Químicas. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela. 1981.pág 745-750.
39. GALIASSO, R. E.; BADRAS, C.; GARCÍA, W. J.; RAMÍREZ, M. M.; RODRÍGUEZ, E. “Hidrotratamiento de gasóleos livianos craqueados”. Revista Técnica INTEVEP, 5 (2) (1985) 175-188.
40. ISODA, T.; NAGAO, S.; MA, X.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. “Catalytic Activities of Ni-Mo and Co-Mo/ Al₂O₃ of variable Ni and Mo contents for the Hydrodesulfurization of 4,6 –dimethyldibenzothiophene in the presence of naphthalene”. Applied Catalysis, 150, (1997) 1-10.
41. BUNCH, A.; ZHANG, L.; KARACAS, G.; OZKAN, U.S. “Reaction Network of Indole Hydrodenitrogenation over Ni-Mo-S/γ-Al₂O₃ catalysts”. Applied Catalysis, 190, (2000) 51-60.
42. GIL, M y GONZALEZ, A. “Hidrogenación de Tolueno a Escala Piloto”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. (2001).
43. BLANCO, J. y LINARTE, R., “Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales”. 1ª Edición. Trillas, 1976.
44. RASE, H., “Chemical Reactor Design for Process Plants”. Volume one: Principles and Techniques. John Wiley & Sons, New York, 1962.

45. MARZUKA, S., “Síntesis Industrial de Cumeno. Puesta en Marcha y Evaluación de una Planta Piloto”. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 1981
46. L.F LEPAGE, “Applied Heterogeneous Catalysis”. Technip, París, 1987.
47. VASIUR, R., VANNICE, A. “The Hydrogenation of Toluene and o-, m- and p-Xylene over Palladium”. Journal of Catalysis, 127, (1991) 251-266.
48. D YU. MURZIN and N.V KUL'KOVA. “Kinetika Kataliz”. Vol 36, N° 1, 1995, pp 69-76.
49. SMEDS, S.; SALMI, T.; YU M., D. “Gas-Phase Hydrogenation of Ethylbenzene over Ni. Comparison of Different Laboratory fixed bed reactors”. Applied Catalysis, 201, (2000) 55-59.
50. M.I TEMKIN, D Yu MURZIN and N.V KUL'KOVA “Kinetika Kataliz”. Vol 30, 1989.
51. S.M YUI AND E.C. SANFORD, “Proceedings of API Refining Dept., 50th Meeting”. Vol 64. 1985.
52. S.M YUI AND E.C. SANFORD, “ACS Div. Petroleum Preprints”. 1987. 32,315.
53. MARZUKA, Samir. “Efectos de Aditivos sobre la Hidrogenación Catalítica en Fase Líquida de la Fracción C-6: Estudio de Variables”. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 1985.
54. V. YU.KONYUKKOV, S.D TREAT'YAKOV, A.G ZYSKLIN, N.V KULKOVA and MI TEMKIN. “Kinetic of liquid-phase hydrogenation of benzene on palladium catalyst, and hydrogenation of Toluene on palladium and platinum catalyst” Kinetika Kataliz. Vol 28, N° 2, 1987.
55. PIÑÓN, C. “Estudio Cinético de la Hidrogenación Catalítica de Tolueno en Fase Líquida”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 1990.

- 56.KLUSON, P.,HAD, J. BEELOHLAV, Z., CERVENY,L. “Selective Hydrogenation of Toluene over Ruthenium Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method”. Applied Catalysis, 149, (1997) 331-339.
- 57.FRANCO, J. Determinación de Parámetros Cinéticos de la Reacción de Hidrogenación de Benceno, Tolueno y Etilbenceno. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. (1998)
- 58.ROUSSET, J.,STIEVANO, L., CADETE SANTOS AIRES, F., GEANTET, C., RENOUPREZ, A., Y PELLARIN, M. Hidrogenation of Toluene over γ -Al₂O₃- Supported Pt, Pd and Pd-Pt Model Catalysts Obtained by Laser Vaporization of Bulk Metals. Journal of Catalysis, 197, (2001) 335-343.
- 59.PAPA, J. “Apuntes Desarrollados Sobre Modelos Cinéticos”. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 1996.
- 60.GEOMECHANIQUE. “Operation Manual Catatest Unit Model D”. Ref 690-42, 1975.
- 61.Manual del usuario del cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5840 A.
- 62.D.M.Himmelblaud. “Process Analysis by Statical Methods”.Jhon Wiley & Sons. (1970).
- 63.PAPA, J. “M3D. Programa para ajustar datos experimentales con funciones lineales y no lineales de variables múltiples sujetas a restricciones. Manual de Usuario”. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- 64.www.mtas.es/inst/ipcsnspn/nspnsynt.htm.

APÉNDICE I**CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA BOMBA B1**

Para calibrar la microbomba dosificadora de tolueno B1, se mide el tiempo empleado en desplazar 1 ml de tolueno, para diferentes valores de desplazamiento del pistón, y se obtiene el caudal correspondiente. Se asume que el tolueno es un líquido incompresible por realizar las experiencias a presión atmosférica.

Se construye la curva de calibración con los datos obtenidos (Posición del tornillo micrométrico (adim) vs Flujo Volumétrico (ml/hora)). Para obtener un flujo determinado de tolueno, se emplea la Figura N° 25 y se lee la posición del tornillo que permite el paso del flujo deseado.

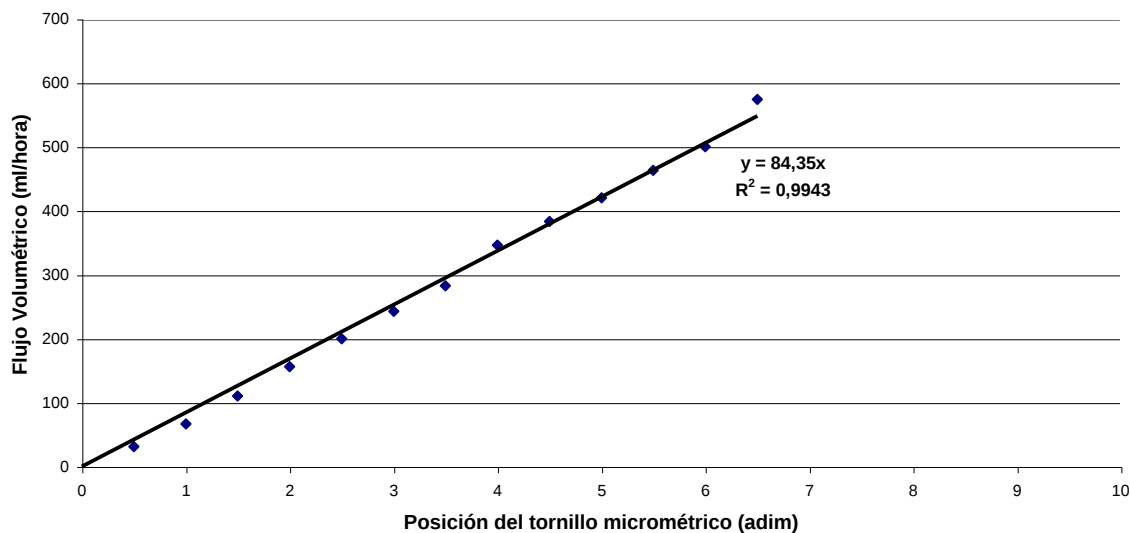


FIGURA N° 25: Curva de Calibración de la Bomba B1.

APÉNDICE II

CÁLCULO DE LA CAPACIDAD DE CARGA DEL REACTOR

Para determinar la carga del reactor fue necesario tomar en cuenta los criterios de selección de los parámetros L/D_p , D/D_p y el factor de dilución.

- El Factor de Dilución b fue fijado en un 50
- La relación $L/D_p = 386$
- La relación $D/D_p = 67$

Estos valores permitieron calcular el diámetro de partícula de catalizador necesario y una longitud de lecho manejable. Para ello tuvo que calcularse el diámetro efectivo del reactor (D) de la siguiente forma:

- Se determinó el volumen efectivo (V_e) como la diferencia de los volúmenes del reactor (1° término de la ecuación) y la termocupla (2° término de la ecuación), empleando los datos de la tabla N° 7 y la siguiente fórmula:

$$V_e = \left(\pi \cdot \frac{D_I^2}{4} \cdot L_R \right) - \left(\pi \cdot \frac{D_T^2}{4} \cdot L_T \right) = \left(\pi \cdot \frac{0,95^2}{4} \cdot 25,3 \right) \text{cm}^3 - \left(\pi \cdot \frac{0,32^2}{4} \cdot 15 \right) \text{cm}^3 \quad (\text{XXV})$$

$$V_e = 16,8 \text{ cm}^3 = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Como es un cilindro, se despeja el diámetro efectivo:

$$D = 0,92 \text{ cm} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Por lo que el diámetro de partícula es:

$$D_p = 0,14 \text{ mm} = 1,40 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

- Por otro lado, para calcular el volumen de lecho catalítico fue necesario determinar la longitud del mismo. Para ello se empleó la relación L/D_p .

$$L = 5,40 \text{ cm} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Mientras que el volumen del lecho catalítico es:

$$V_{LC} = \pi \cdot D^2 / 4 \cdot L = \pi \cdot 0,92^2 / 4 \cdot 5,40 \text{ cm}^3 \quad (\text{XXVI})$$

$$V_{LC} = 3,60 \text{ cm}^3 = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Como la dilución es del 50%, entonces el volumen de catalizador (V_c) y el volumen de diluyente (V_D) son iguales:

$$V_C = V_D = 1,80 \text{ cm}^3 = 1,80 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Con los flujos mínimo y máximo que maneja la bomba, y tomando en cuenta el flujo máximo de hidrógeno (medible) que puede manejar la unidad se determinó el flujo de tolueno a emplear en la hidrogenación, empleando la curva de calibración de la bomba (Apéndice I: *Curva de Calibración de la Bomba*).

$$V_{\text{Tolueno}} = s \cdot V_C = 8 \cdot 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{hora} \quad (\text{XXVII})$$

$$V_{\text{Tolueno}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{hora}$$

El flujo molar de tolueno es:

$$N_{\text{Tolueno}} = 1,44 \cdot 10^{-5} \cdot 0,867 / 9,21 \cdot 10^{-5} \text{ moles/hora} \quad (\text{XXVIII})$$

$$N_{\text{Tolueno}} = 0,136 \text{ moles /hora}$$

Como en la reacción típica de hidrogenación de tolueno, la relación $N_{\text{Hidrógeno}} / N_{\text{Tolueno}} = 3$, entonces:

$$N_{\text{Hidrógeno}} = 3 * 0,136 \text{ moles /hora}$$

$$N_{\text{Hidrógeno}} = \mathbf{0,407 \text{ moles/hora}}$$

Aplicando gases ideales, se determina el flujo de hidrógeno necesario para la hidrogenación

$$V_{\text{Hidrógeno}} = N_{\text{Hidrógeno}} * R * T / P \quad (\text{XXIX})$$

$$V_{\text{Hidrógeno}} = 0,407 \text{ moles} * 0,0821 \text{ atm*lt/(K*mol)} * 298,15 \text{ K} / 1 \text{ atm}$$

$$V_{\text{Hidrógeno}} = \mathbf{9.963 \text{ lt/hora} = 9963 \text{ cm}^3/\text{hora}.$$

- Fórmula utilizada para calcular la desviación estándar de los resultados experimentales:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n'}} \quad (\text{XXX})$$

Donde:

S = Desviación estándar, adim.

X_i = Valor experimental, adim.

$\bar{X}$ = Valor teórico, adim.

n' = Número de corridas, adim.

APÉNDICE III

Descripción de los reactantes utilizados.

HIDRÓGENO⁽⁶⁴⁾

PROPIEDADES FÍSICAS	Símbolo : H ₂ . Peso Molecular: 2. Punto de Ebullición : -253°C. Densidad relativa de vapor (aire = 1): 0.07. Punto de inflamación: Gas inflamable Temperatura de autoignición: 500-571°C Límites de explosividad , % en volumen en el aire: 4-76%		
TIPOS DE PELIGRO	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS LUCHAS CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Extremadamente inflamable. Muchas reacciones pueden producir incendio o explosión.	Evitar las llamas, No producir chispas y No fumar	Cortar el suministro; si no es posible y no existe riesgo para el entorno próximo, dejar que el incendio se extinga por sí mismo; en otros casos apagar con agua pulverizada, polvo y dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas gas/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Utilídense herramientas manuales no generadoras de chispa. No manipular las botellas con las manos grasientas.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN			
INHALACIÓN	Vértigo, asfixia, dificultad respiratoria, pérdida del conocimiento.	Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
PIEL	En contacto con líquido: congelación.	Guantes aislantes del frío y traje de protección.	En caso de congelación : aclarar con agua abundante, No quitar ropa y proporcionar asistencia médica.

TIPOS DE PELIGRO	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN
OJOS		Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.
DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Ventilar. Eliminar vapor con agua pulverizada	A prueba de incendio. Mantener en lugar fresco.	Símbolo F ⁺ R: 12 S: (2)9-16-33 Clasificación de Peligros UN: 2.1
DATOS IMPORTANTES	ESTADO FÍSICO; ASPECTO Gas licuado comprimido, incoloro e inodoro. PELIGROS FÍSICOS El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosiva. El gas es más ligero que el aire. PELIGROS QUÍMICOS El sentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con aire, oxígeno, cloro, flúor, oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión. Los metales catalizadores tales como platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV no establecido. VIAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por inhalación. RIESGO DE INHALACIÓN Al producirse pérdidas en zonas confinadas este líquido se evapora muy rápidamente originando una saturación total del aire con grave riesgo de asfixia. EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN El líquido puede producir congelación .La exposición podría causar mareo, voz estridulosa. La exposición puede producir asfixia	

TOLUENO⁽⁶⁴⁾

PROPIEDADES FÍSICAS	Símbolo : C ₆ H ₅ CH ₃ / C ₇ H ₈ . Peso Molecular: 92. Punto de Ebullición : 111°C. Densidad relativa (agua = 1) . 0.87 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.2 Solubilidad en agua : Ninguna. Presión de vapor, kPa a 20°C: 2.9 Punto de Fusión : -95°C. Punto de inflamación: 4°C (cc) Temperatura de autoignición: 480°C Limites de explosividad , % en volumen en el aire: 1.1-7.1		
TIPOS DE PELIGRO	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS LUCHAS CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, No producir chispas y No fumar	Polvo, AFFF , ESPUMA, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor /aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra). No utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. .	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		Higiene estricta –Evitar la exposición de mujeres (Embarazadas)	
INHALACIÓN	Vértigo, somnolencia, dolor de cabeza, náuseas, pérdida del conocimiento.	Ventilación , extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
PIEL	Piel seca, enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar y lavar la piel con agua y jabón y proporcionar asistencia médica .

TIPOS DE PELIGRO	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN
-------------------------	----------------------------------	-------------------

OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar los lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTIÓN	Dolor abdominal, sensación de quemazón (para mayor información, véase inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber una papilla de carbón activado y agua, No provocar vómito y proporcionar asistencia medica.
DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. No verterlo al alcantarillado, (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de Oxidantes fuertes.	Símbolo F ⁺ Símbolo Xn R: 11-20 S: (2)16-25-29-33 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II	
DATOS IMPORTANTES	ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro de olor característico. PELIGROS FÍSICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc. , se pueden generar cargas electrostáticas. PELIGROS QUÍMICOS Reacciona violentamente con oxidantes fuertes originando peligro de incendio y explosión. LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV : 50 ppm; 188 mg/m ³ (piel) (ACGIH 1995- 1996) VIAS DE EXPOSICIÓN La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión. RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire. EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia irrita los ojos y el tracto respiratorio. La exposición podría causar depresión del sistema nervioso central. La exposición a altas concentraciones puede producir arritmia cardiaca, pérdida de conocimiento y muerte. EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, dando lugar a desórdenes psicológicos y dificultad en el aprendizaje. La experimentación animal muestra que esta sustancia posiblemente cause efectos tóxicos en la reproducción humana.		

METILCICLOHEXANO⁽⁶⁴⁾

PROPIEDADES FÍSICAS	Símbolo : $C_6H_{11}CH_3$ / C_7H_{14} . Peso Molecular: 92. Punto de Ebullición : 101°C. Densidad relativa (agua = 1) . 0.8 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.4 Densidad relativa de la mezcla vapor / aire a 20°C (aire = 1): 1.1 Solubilidad en agua : Ninguna. Presión de vapor, kPa a 25°C: 5.73 Punto de Fusión : -126.7°C. Punto de inflamación: -6°C (oc) °C Temperatura de autoignición: 258°C Límites de explosividad , % en volumen en el aire: 1.2-6.7		
TIPOS DE PELIGRO	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS LUCHAS CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar las llamas, No producir chispas y No fumar	Polvo, AFFF , ESPUMA, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor /aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (por ejemplo, mediante conexión a tierra). No utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular. Utilícense herramientas manuales de chispa reducida.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN			
INHALACIÓN	Vértigo, somnolencia.	Ventilación , extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
PIEL	Enrojecimiento.	Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse.

TIPOS DE PELIGRO	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	
OJOS	Enrojecimiento.	Gafas ajustadas de seguridad	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar los lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
INGESTIÓN	Náusea, (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, reposo y someter a atención médica.
DERRAMES Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Ventilación .Recoger , en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos de metal, absorber el líquido residual en arena seca o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. No verter en el alcantarillado.	A prueba de incendio. Separado de Oxidantes fuertes.	Símbolo F ⁺ Símbolo Xn R: 11-20 S: (2-)16-25-29-33 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II	
DATOS IMPORTANTES	ESTADO FÍSICO; ASPECTO		
	Líquido incoloro de olor característico.		
	PELIGROS FÍSICOS		
	El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc. , se pueden generar cargas electrostáticas.		
	PELIGROS QUÍMICOS		
	Reacciona violentamente con oxidantes fuertes originando peligro de incendio y explosión.		
	LIMITES DE EXPOSICIÓN:		
	TLV : 400 ppm; 1610 mg/m ³ (ACGIH 1990- 1991)		
	TLV :500 ppm; 2000 mg/m ³ (ACGIH 1990- 1991)		
	VIAS DE EXPOSICIÓN		
	La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.		
	EFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN		
	Por deglución puede pasar a los pulmones con riesgo neumonitis química. La sustancia puede tener efectos sobre el sistema nervioso central, dando lugar a disminución de la conciencia.		
	EFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA		
	El líquido desengrasa la piel.		

APÉNDICE IV

CÁLCULOS TIPO PARA CONVERSIÓN

En este apéndice, se presentan los cálculos tipos de conversión, asociados a los catalizadores utilizados Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas) y Ni-Mo/Al₂O₃.

El catalizador empleado como modelo es el Pt/Al₂O₃ a 2 atm, 160 °C y t = 0,125 h. En general, el cálculo de la conversión se realizó empleando como datos los valores de las áreas obtenidas en el análisis cromatográfico mediante una hoja de cálculo diseñada para tal efecto, en la que se incluyeron las ecuaciones que a continuación se presentan.

El valor del área debajo de cada pico se divide por la sensibilidad relativa de cada compuesto para obtener el área verdadera. Para hidrocarburos, con dos excepciones, todos los valores se aproximan a uno. Estas son benceno 1,12 y tolueno 1,07. Expresado en forma de ecuaciones quedaría de la siguiente forma:

$$A_{vi} = A_{oi} / f_i \quad (\text{XXXI}).$$

Siendo: A_{vi} : Área verdadera del componente i, en Pa.s.

A_{oi} : Área obtenida del cromatógrafo para el componente i.

f_i : Sensibilidad relativa del componente i.

$$A_{v \text{ tolueno}} = 48.063.333 / 1,07$$

$$A_{v \text{ tolueno}} = \mathbf{44.919.003}$$

Con estos valores el porcentaje en peso (W_i) del componente i, se obtiene por la siguiente expresión:

$$W_i (\%) = \frac{A_{vi}}{\sum_{i=1}^2 A_{vi}} \times 100 \quad (\text{XXXII})$$

Donde: W_i : Fracción másica del compuesto i.

$$W_{\text{tolueno}} (\%) = \frac{44.919.003}{44.919.003 + 1.078.067} \times 100$$

$$W_{\text{tolueno}} = 97,65 \%$$

Teniendo en cuenta el peso molecular de los diferentes productos, se determinaron las fracciones molares de cada uno de ellos en la corriente de salida del reactor:

$$X_i (\%) = \frac{W_i (\%)}{M_i \times \sum_{i=1}^2 \frac{W_i (\%)}{M_i}} \times 100 \quad (\text{XXXIII})$$

Siendo: X_i : fracción molar del compuesto i.

M_i : Peso molecular del compuesto i.

$$X_{\text{tolueno}} (\%) = \frac{97,65}{92 \times \left(\frac{97,65}{92} + \frac{2,35}{98} \right)} \times 100$$

$$X_{\text{Tolueno}} = 97,79 \%$$

La conversión de la reacción es:

$$\text{Conversión (\%)} = 100 - X_{\text{Tolueno}} \quad (\text{XXXIV})$$

$$\text{Conversión (\%)} = 100 - 97,79$$

$$\text{Conversión} = 2,21 \%$$

APÉNDICE V

El promedio de los resultados experimentales obtenidos para los catalizadores Ni-Mo/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ se presentan de manera tabulada a continuación.

CATALIZADOR Ni-Mo/Al₂O₃

Tabla N° 33: Datos experimentales para el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ a P = 2 atm y t = 0,125 h

TEMP.(° C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
120	36.290.000	8.014	99,97	0,03	99,98	0,02	0,02
160	32.910.000	19.883	99,93	0,07	99,94	0,06	0,06
200	30.940.000	22.120	99,92	0,08	99,93	0,07	0,07
240	31.326.667	34.270	99,88	0,12	99,89	0,11	0,11
280	38.495.000	16.524	99,95	0,05	99,96	0,04	0,04

Tabla N° 34: Datos experimentales para el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ a P = 4 atm y t = 0,125 h.

TEMP.(° C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
120	19.420.000	85.480	99,53	0,47	99,56	0,44	0.44
160	17.040.600	91.841	99,42	0,58	99,46	0,54	0.54
200	20.672.500	116.294	99,21	0,79	99,26	0,74	0.74
240	23.793.333	280.420	98,64	1,36	98,72	1,28	1.28
280	24.126.667	232.600	98,98	1.02	99,04	0,96	0.96

Tabla N° 35: Datos experimentales para el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ a P = 6 atm y t = 0,125 h.

TEMP.(° C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSCICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSCICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
120	18.370.000	85.790	99,50	0,50	99,53	0,47	0,47
160	24.116.667	138.313	99,39	0,61	99,43	0,57	0,57
200	18.642.500	166.615	99,05	0,95	99,10	0,90	0,90
240	25.966.000	359.714	98,58	1,42	98,67	1,33	1,33
280	30.104.000	316.262	98,88	1,12	98,94	1,06	1,06

Tabla N° 36: Datos experimentales para el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ P = 8 atm y t = 0,125 h.

TEMP.(° C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSCICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSCICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
120	18.400.000	94.410	99,45	0,55	99,49	0,51	0,51
160	26.460.000	174.580	99,23	0,70	99,34	0,66	0,66
200	20.560.000	234.817	98,79	1,21	98,86	1,14	1,14
240	21.046.667	317.997	98,40	1,60	98,50	1,50	1,50
280	22.926.667	255.670	98,82	1,18	98,89	1,11	1,11

CATALIZADOR Pt/Al₂O₃**Tabla N° 37:** Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a P = 2 atm y t = 0,125 h.

TEMP. (°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
160	48.063.333	1.078.067	97,65	2,35	97,79	2,21	2,21
180	39.170.000	2.402.333	93,87	6,13	94,22	5,78	5,78
200	40.093.333	2.891.000	92,85	7,15	93,26	6,74	6,74
220	25.945.000	887.625	96,47	3,53	96,68	3,32	3,32
240	22.230.000	651.667	96,95	3,05	97,14	2,86	2,86

Tabla N° 38: Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a P = 4 atm y t = 0,125 h

TEMP. (°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
160	21.730.000	2.737.000	88,13	11,87	88,77	11,23	11,23
180	21.320.000	5.391.667	78,68	21,32	79,72	20,28	20,28
200	33.463.333	11.437.000	73,18	26,82	74,40	25,60	25,60
220	23.886.667	3.978.667	84,87	15,13	85,66	14,34	14,34
240	22.653.333	3.113.667	87,20	12,80	87,89	12,11	12,11

Tabla N° 39: Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a P = 6 atm y t = 0,125 h.

TEMP. (°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
160	25.806.667	8.152.333	74,73	25,27	75,90	24,10	24,10
180	17.763.333	10.050.000	62,29	37,71	63,76	36,24	36,24
200	19.046.667	14.446.667	55,20	44,80	56,75	43,45	43,45
220	28.843.333	11.211.000	70,63	29,37	71,92	28,08	28,08
240	23.258.333	7.913.667	73,31	26,69	74,53	25,47	25,47

Tabla N° 40: Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a P = 8 atm y t = 0,125 h

TEMP. (°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
160	29.716.667	10.463.333	72,66	27,34	73,90	26,10	26,10
180	16.065.000	10.894.500	57,98	42,02	59,51	40,49	40,49
200	19.375.000	17.687.500	50,59	49,41	52,17	47,83	47,83
220	20.800.000	11.350.000	63,12	36,88	64,58	35,42	35,42
240	26.888.667	9.979.667	71,57	28,43	72,84	27,16	27,16

Tabla N° 41: Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a P = 10 atm y t = 0,125 h

TEMP. (°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	FRACCIÓN MÁSICA DEL TOLUENO W _i (%)	FRACCIÓN MÁSICA DEL MCH W _j (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL TOLUENO X _i (%)	FRACCIÓN MOLAR DEL MCH X _j (%)	CONVERSIÓN (%)
160	21.140.000	11.525.333	63,16	36,84	64,62	35,38	35,38
180	12.896.667	12.067.000	49,98	50,02	51,56	48,44	48,44
200	9.639.333	9.947.000	47,52	52,48	49,10	50,90	50,90
220	17.373.667	13.860.333	53,95	46,05	55,51	44,49	44,49
240	19.580.000	11.374.667	61,67	38,33	63,15	36,85	36,85

ESTUDIO CINÉTICO.

Los resultados mostrados a continuación, pertenecen a los valores experimentales necesarios para el estudio cinético, realizado con el catalizador Pt/Al₂O₃.

TABLA N° 42: Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a T = 180 °C y P = 10 atm.

Tiempo de Contacto (h)	Área del tolueno	Área del mch	Fracción másica del tolueno w _i (%)	Fracción másica del mch w _j (%)	Fracción molar del tolueno x _i (%)	Fracción molar del mch x _j (%)	Conversión (%)
0,068	9.508.667	1.951.333	82,00	18,00	82,91	17,09	17,09
0,039	11.780.333	1.703.666	86,60	13,40	87,32	12,68	12,68
0,032	25.164.000	3.088.000	88,39	11,61	89,03	10,97	10,97
0,027	20.780.000	2.107.667	90,21	9,79	90,75	9,25	9,25
0,021	21.630.667	1.588.467	92,71	7,29	93,13	6,87	6,87

TABLA N° 43: Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a T = 200 °C y P = 10 atm.

Tiempo de Contacto (h)	Área del tolueno	Área del mch	Fracción másica del tolueno w _i (%)	Fracción másica del mch w _j (%)	Fracción molar del tolueno x _i (%)	Fracción molar del mch x _j (%)	Conversión (%)
0,100	28.920.000	10.972.333	71,13	28,87	72,41	27,59	27,59
0,080	22.813.333	6.779.000	75,88	24,12	77,01	22,99	22,99
0,068	18.923.333	5.070.667	77,72	22,28	78,79	21,21	21,21
0,039	22.266.666	3.878.000	84,29	15,71	85,11	14,89	14,89
0,027	24.246.667	2.861.000	88,79	11,21	89,40	10,60	10,60
0,021	42.973.333	3.661.333	91,64	8,36	92,12	7,88	7,88

TABLA N° 44: Datos experimentales para el catalizador Pt/Al₂O₃ a T = 220 °C y P = 10 atm.

Tiempo de Contacto (h)	Área del tolueno	Área del mch	Fracción másica del tolueno w _i (%)	Fracción másica del mch w _j (%)	Fracción molar del tolueno x _i (%)	Fracción molar del mch x _j (%)	Conversión (%)
0,068	19.382.000	2.997.667	85,80	14,20	86,55	13,45	13,45
0,039	24.451.667	2.683.000	89,49	10,51	90,07	9,93	9,93
0,032	28.910.333	2.361.333	91,96	8,04	92,42	7,58	7,58
0,027	43.443.333	3.319.333	92,44	7,56	92,87	7,13	7,13
0,021	31.873.333	1.569.667	95,00	5,00	95,29	4,71	4,71

APÉNDICE VI

Los resultados experimentales obtenidos para los catalizadores Ni-Mo/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃ se presentan de manera tabulada a continuación.

CATALIZADOR Ni-Mo/Al₂O₃

P = 2 atm

P = 4 atm

TEMP.(°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH
120	36.290.000	8.014	19.420.000	85.480
	35.985.000	7.946	20.104.000	88.550
	36.590.000	8.101	18.721.000	81.947
160	31.930.000	22.750	19.420.000	85.480
	31.010.000	5.654	18.400.000	94.410
	32.210.000	24.100	15.478.000	95.540
	33.220.000	14.960	15.895.000	94.522
200	30.070.000	22.210	16.720.000	154.470
	33.390.000	24.100	20.690.000	145.500
	29.360.000	20.050	22.720.000	149.980
240	27.840.000	30.530	20.090.000	275.800
	36.580.000	41.420	34.660.000	286.500
	29.560.000	30.860	16.630.000	278.960
280	36.290.000	8.014	20.550.000	178.200
	37.180.000	24.440	28.370.000	255.300
	31.260.000	3.660	23.460.000	264.300
	49.250.000	29.980	-	-

P = 6 atm

P = 8 atm

TEMP.(°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH
120	18.370.000	85.790	18.400.000	94.410
	18.610.000	86.905	18.749.000	96.200
	17.882.000	84.963	18.141.000	92.989
160	25.230.000	205.400	25.130.000	170.240
	25.460.000	95.140	26.690.000	175.000
	21.660.000	114.400	27.560.000	178.500
200	18.760.000	169.680	21.030.000	202.800
	18.840.000	158.950	20.690.000	244.550
	19.240.000	158.880	19.960.000	257.100
	17.730.000	178.950	-	-
240	20.590.000	218.400	21.090.000	331.500
	25.050.000	224.300	22.580.000	300.270
	27.950.000	222.360	19.470.000	322.220
280	18.080.000	59.110	22.450.000	247.410
	41.160.000	98.300	24.890.000	255.300
	29.550.000	544.100	21.440.000	264.300
	27.600.000	510.300	-	-

CATALIZADOR Pt/Al₂O₃**P = 2 atm****P = 4 atm**

TEMP.(°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH
160	52.520.000	1.123.000	19.960.000	2.498.000
	50.600.000	1.158.000	21.880.000	2.756.000
	41.070.000	953.200	23.350.000	2.957.000
180	51.260.000	3.204.000	20.550.000	5.152.000
	31.110.000	1.812.000	20.690.000	5.582.000
	35.140.000	2.191.000	22.720.000	5.441.000
200	40.700.000	2.832.000	30.250.000	10.850.000
	33.660.000	2.393.000	34.660.000	12.123.000
	45.920.000	3.448.000	35.480.000	11.338.000
220	25.260.000	873.600	23.330.000	3.875.000
	27.480.000	954.400	24.870.000	4.074.000
	25.410.000	867.800	23.460.000	3.987.000
	25.630.000	854.700	-	-
240	22.600.000	647.800	22.910.000	3.015.000
	21.110.000	657.700	23.310.000	3.479.000
	22.980.000	649.500	21.740.000	2.847.000

P = 6 atm

P = 8 atm

TEMP.(°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH
160	24.470.000	7.858.000	29.930.000	10.891.000
	26.960.000	8.463.000	28.560.000	9.511.000
	25.990.000	8.136.000	30.660.000	10.988.000
180	17.020.000	9.630.000	15.740.000	10.699.000
	18.420.000	10.340.000	16.540.000	11.284.000
	17.850.000	10.180.000	15.870.000	10.040.000
	-	-	16.110.000	11.555.000
200	18.820.000	14.370.000	19.090.000	17.870.000
	19.870.000	14.980.000	20.810.000	18.840.000
	18.450.000	13.990.000	18.010.000	16.080.000
	-	-	19.590.000	17.960.000
220	28.220.000	10.880.000	20.140.000	11.833.000
	29.770.000	11.583.000	21.870.000	10.939.000
	28.540.000	11.170.000	20.390.000	11.278.000
240	23.153.000	7.928.000	27.440.000	9.751.000
	22.989.000	7.666.000	26.380.000	10.222.000
	23.633.000	8.147.000	26.846.000	9.966.000

P = 10 atm

TEMPERATURA (°C)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH
160	20.470.000	11.020.000
	21.960.000	11.969.000
	20.990.000	11.587.000
180	12.460.000	12.178.000
	13.240.000	11.540.000
	12.990.000	12.483.000
200	9.959.000	10.190.000
	9.128.000	9.562.000
	9.831.000	10.089.000
220	17.470.000	13.969.000
	17.680.000	13.581.000
	16.971.000	14.031.000
240	19.960.000	10.910.000
	19.850.000	11.854.000
	18.930.000	11.360.000

ESTUDIO CINÉTICO.

Los resultados mostrados a continuación, pertenecen a los valores experimentales necesarios para el estudio cinético, realizado con el catalizador Pt/Al₂O₃.

T = 180 °C**T = 220 °C**

TIEMPO ESPACIAL (h)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH
0,068	10.586.000	2.191.000	18.990.000	2.981.000
	9.669.000	1.959.000	19.109.000	2.936.000
	8.271.000	1.704.000	20.047.000	3.076.000
0,039	11.121.000	1.709.000	25.420.000	2.909.000
	14.210.000	2.084.000	22.794.000	2.347.000
	10.010.000	1.318.000	25.141.000	2.793.000
0,032	25.418.000	3.041.000	29.881.000	2.231.000
	22.199.000	2.795.000	25.110.000	2.169.000
	27.875.000	3.428.000	31.740.000	2.684.000
0,027	21.750.000	2.437.000	45.720.000	3.478.000
	19.560.000	1.847.000	33.690.000	2.493.000
	21.030.000	2.039.000	50.920.000	3.987.000
0,021	23.810.000	1.870.400	31.478.000	1.414.000
	21.171.000	1.522.000	34.153.000	1.704.000
	19.911.000	1.373.000	29.989.000	1.591.000

T = 200 °C

TIEMPO DE CONTACTO (h)	ÁREA DEL TOLUENO	ÁREA DEL MCH
0,100	28.810.000	11.140.000
	29.560.000	10.848.000
	28.390.000	10.929.000
0,080	22.620.000	6.747.000
	25.980.000	7.603.000
	19.840.000	5.987.000
0,068	19.190.000	5.091.000
	20.100.000	5.319.000
	17.480.000	4.802.000
0,039	21.440.000	3.809.000
	22.410.000	3.971.000
	22.950.000	3.854.000
0,027	24.750.000	2.937.000
	23.960.000	2.799.000
	24.030.000	2.847.000
0,021	43.120.000	3.628.000
	44.870.000	3.741.000
	40.930.000	3.615.000

APÉNDICE VII

A continuación se presenta de manera gráfica el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción para un tiempo de contacto de 0.039 h.

