

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

HIDROGENACIÓN DE TOLUENO A ESCALA PILOTO

Tutores académicos:

Prof. Josefina Trujillo. (U.C.V.)

Prof. Samir Marzuka. (U.C.V.)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico

Por las Brs. Gil Valcárcel, María Pilar,
González Oliveros, Alexandra

Caracas, Marzo de 2001

© María Pilar Gil Valcárcel, 2001

© Alexandra González Oliveros, 2001

Hecho el Depósito de Ley.

Depósito Legal Ist487200162011

**Trabajo Especial de Grado aprobado a nombre de la Universidad
Central de Venezuela por el siguiente jurado**

Prof. Josefina Trujillo (Tutor)

Prof. Samir Marzuka (Tutor)

Prof. Norka Armas (Jurado)

Prof. José Papa (Jurado)

A mis padres: por haberme brindado la oportunidad de estudiar y apoyarme en todo momento.

A mis hermanos: por el cariño y aprecio que nos une.

A mi novio y amigos: por la amistad que nos une y que siempre nos mantendrá unidos.

Pili

A mis mayores afectos: Mis Padres, por acompañarme durante toda mi vida y ayudarme a lograr todas mis metas.

A Danny, Omarcito y Oscarcito, mis tres queridos hermanos, quienes son mi apoyo, compañeros y los amigos más incondicionales que tengo.

A mis amigos Bomba, Jenny, Charo, Denise y El Gordo por brindarme su cariño y amistad.

Alexandra

AGRADECIMIENTOS

A Dios, El Divino Niño y la Virgen del Valle por guiarnos por el camino del bien y darnos fuerzas para continuar hasta el final.

A nuestro segundo hogar, la Universidad Central de Venezuela, por ofrecernos un refugio donde crecimos como personas y profesionales.

A nuestros tutores, la Prof. Josefina Trujillo y el Prof. Samir Marzuka, por su confianza y desempeño en este trabajo. Gracias por brindarnos la oportunidad de conocerlos y aprender de ustedes.

Al Ing. Marco Colmenares, por su valiosa colaboración, amistad y por ayudarnos a seguir adelante en todo momento. Gracias!!!

A nuestras amigas Adriana, Heyling, Shirley, Irma, Maribel y María Eugenia: Gracias por su invaluable amistad que nos mantuvo unidas durante todo este tiempo.

A nuestros familiares, amigos y todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron a la elaboración de este trabajo. Mil Gracias!

Gil V., María P.

González O., Alexandra

HIDROGENACIÓN DE TOLUENO A ESCALA PILOTO

Tutores Académicos: Prof. Samir Marzuka y Prof. Josefina Trujillo.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería

Escuela de Ingeniería Química. Año 2001.

**Palabras Claves: Hidrogenación, Catálisis, Catalizadores Soportados,
Tolueno**

Resumen. La catálisis juega un papel vital en la producción y/o transformación de combustibles y químicos. Recientemente la Hidrogenación de Aromáticos ha recibido mayor atención debido a las regulaciones medioambientales que requieren las refinerías. Se han empleado distintos tipos de catalizadores para la Hidrogenación de este tipo de compuestos; específicamente para el Tolueno, se han utilizado los del tipo metal soporte. Éstos catalizadores han sido caracterizados, así como se ha determinado su actividad catalítica para la reacción de Hidrogenación de Tolueno.

El trabajo desarrollado consistió en la puesta en marcha de una planta piloto de la Geomecanique que se encontraba en desuso para la determinación de las condiciones óptimas de operación al utilizar catalizadores de Pt, Ni-Mo y Co-Mo soportados para la Hidrogenación de Tolueno.

Para realizar las pruebas de arranque del equipo y estudiar la actividad catalítica en esta reacción de Hidrogenación, fueron utilizados los catalizadores de Pt/HZSM-5 y Pt/Al₂O₃, preparados por Artola y colaboradores. Los catalizadores de Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas), Ni-

Mo/Al₂O₃ (Comercial) y Co-Mo/Al₂O₃ (Comercial) se emplearon para la determinación de las condiciones óptimas de operación, así como para la evaluación de las variables operacionales que influyen en el proceso de Hidrogenación del Aromático. Las condiciones de operación a las cuales se realizaron las experiencias fueron: un rango de temperatura entre 120 y 280 °C, presiones de 1, 5 y 10 atm y velocidades espaciales entre 7,2 y 47,4 h⁻¹.

A partir de las pruebas realizadas se pudo determinar que, de los catalizadores utilizados, el catalizador 3 es el más activo 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 de Ni-Mo/Al₂O₃ y Co-Mo/Al₂O₃ con 16,35 y 0,06% de conversión, respectivamente, a 240°C y 5 atm. Al emplear los catalizadores de hidrotratamiento sin realizar la presulfuración, se obtienen conversiones menores que al emplear catalizadores de Pt soportados, lo que muestra la influencia del pretratamiento en la conversión de la reacción. Adicionalmente, se observó que la conversión de la reacción exhibe un máximo como una función de la temperatura, lo cual es usual en las reacciones reversibles exotérmicas como el caso de hidrogenación de aromáticos.

Finalmente, sería interesante realizar un estudio sobre la desactivación de los catalizadores de Ni-Mo y Co-Mo/Al₂O₃ sin sulfurar y comparar los resultados con los obtenidos al emplear los mismos catalizadores tratados con azufre. Así como llevar a cabo el estudio cinético de esta reacción, lo cual podría ser un tema de estudio interesante.

ÍNDICE GENERAL

	Pág
1. INTRODUCCIÓN	3
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos Generales.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	4
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Aspectos Generales sobre Hidrogenación	4
3.1.1. Consideraciones Termodinámicas	7
3.2. Catálisis	7
3.2.1. Catálisis Homogénea y Heterogénea	9
3.2.2. Técnicas en Catálisis	9
3.2.2.1. Catalizadores y su Preparación	10
3.2.3. Promotores	11
3.2.4. Soportes.....	11
3.2.5. Envenenamiento y Regeneración	12
3.2.5.1. Regeneración de Catalizadores Coquificados	13
3.2.6. Evaluación Física de los Catalizadores	14
3.2.7. Variables del Proceso	14
3.2.8. Adsorción de Hidrógeno	15
3.2.9. Mecanismo de las Reacciones Catalizadas con Sólidos....	19
3.2.10. Catálisis Ácida	20
3.2.10.1. Ácidos de Brönsted y Ácidos de Lewis	22
3.3. Hidrogenación Catalítica de Aromáticos	23
3.3.1. Objetivos Industriales	24
3.3.2. Clasificación de los Catalizadores	
3.3.2.1. Estructura y actividad de catalizadores de metal soportados	26
3.3.2.2. Alúmina como soporte	27

3.3.2.3. ZSM-5 como soporte	29
3.3.3. Aspectos Termodinámicos	32
3.3.3.1. Efecto de la Temperatura	33
3.3.3.2. Efecto de la Presión	33
3.3.4. Aspectos Cinéticos	34
3.3.5. Influencia de diferentes diluyentes en el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃ en la hidrogenación de benceno, tolueno y o- xileno	35
3.3.5.1. Sílice inerte como diluyente	36
3.3.5.2. Sólidos ácidos y básicos como diluentes	37
3.3.5.3. WO ₃ /Al ₂ O ₃ como diluyente	40
3.3.6. Influencia de los grupos sustituyentes en la hidrogenación de compuestos aromáticos.....	43
3.3.7. Influencia del soporte en la hidrogenación de Compuestos aromáticos.....	44
3.3.8. Función ácida de los catalizadores en la hidrogenación de aromáticos.....	45
4. ANTECEDENTES	47
4.1. Características Generales del Tolueno.....	47
4.2. Hidrogenación catalítica de Tolueno.....	48
4.3. Catalizadores empleados en la hidrogenación de Tolueno.....	48
4.3.1. Catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados.....	49
4.3.2. Catalizadores de Rodio soportados	53
4.3.3. Catalizadores de Rutenio soportados sobre sílice-carbón activado.....	55
4.3.4. Catalizadores de Iridio.....	58
4.3.4.1. Soportados sobre la zeolita KLTL.....	58
4.3.4.2. Soportados sobre MgO.....	59
4.3.4.3. Soportados sobre Alúmina	59

4.3.5. Catalizadores del Tipo Metal-Molibdeno soportados	62
5. PARTE EXPERIMENTAL	64
5.1. Descripción de la Planta Piloto	65
5.1.1. Sistema de manejo de materia prima.....	68
5.1.2. Sistema fundamental.....	69
5.1.3. Sistema de manejo de productos.	70
5.1.4. Sistema de instrumentación, control y seguridad.	71
5.2. Condiciones de operación.....	75
5.2.1. Capacidad, carga y parámetros de operación del reactor..	75
5.3. Sistema de análisis de Productos	79
5.4. Procedimiento Experimental	82
5.4.1. Arranque, puesta en marcha y parada de la Planta.....	82
5.4.2. Operación del Cromatógrafo.....	85
6. PROBLEMAS OPERACIONALES	87
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
7.1. Catalizadores de Platino Soportados	89
7.1.1. Catalizador 1: Pt/HZSM5	89
7.1.2. Catalizador 2: Pt/Al ₂ O ₃	92
7.1.3. Catalizador 3: Pt/Al ₂ O ₃ (Reformación de Naftas)	95
7.2. Catalizadores del Tipo Metal-Molibdeno soportados (Catalizadores de Hidrotratamiento)	101
7.2.1. Catalizador 4: Ni-Mo/Al ₂ O ₃	102
7.2.2. Catalizador 5: Co-Mo/Al ₂ O ₃	106
8. CONCLUSIONES	112
9. RECOMENDACIONES	114
10. BIBLIOGRAFÍA	116
APÉNDICE I: Curva de calibración de la Bomba B1.....	124
APÉNDICE II: Cálculo de la capacidad de carga del reactor.....	125
APÉNDICE III: Método de Calcinación de los Catalizadores	128
APÉNDICE IV: Método de Activación de los Catalizadores	129

APÉNDICE V: Descripción de los reactivos utilizados	130
APÉNDICE VI: Cálculos Tipo para Conversión	136

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1:	Diferencias entre los sistemas homogéneos y heterogéneos.....	8
Tabla N° 2:	Diferencias entre la adsorción física y química.....	15
Tabla N° 3:	Reacciones de hidrogenación de aromáticos que se llevan a cabo en las refinerías.....	23
Tabla N° 4:	Catalizadores empleados en la hidrogenación.....	25
Tabla N° 5:	Efecto de las impurezas sobre las propiedades de los catalizadores de hidrogenación de aromáticos.....	25
Tabla N° 6:	Resultados de la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno a 250°C sobre Pt/Al ₂ O ₃ y Pt/Al ₂ O ₃ diluido con sílice.....	36
Tabla N° 7:	Resultados de la hidrogenación de benceno a 250°C sobre catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ diluido con ácidos y bases.....	37
Tabla N° 8:	Resultados de la hidrogenación de tolueno a 250°C sobre catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ diluido con ácidos y bases.....	38
Tabla N° 9:	Resultados de la hidrogenación de o-xileno a 250°C sobre catalizadores de Pt/Al ₂ O ₃ diluido con ácidos y bases.....	38
Tabla N° 10:	Resultados de la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno a 250°C sobre catalizadores diluidos con WO ₃ /Al ₂ O ₃	41
Tabla N° 11:	Datos Físico-Químicos básicos del Tolueno.....	47
Tabla N° 12:	Valores de dispersión del Metal soportado sobre alúmina.....	51

Tabla N° 13:	Datos cinéticos de la hidrogenación de tolueno en metanol y en metanol-agua.....	56
Tabla N° 14:	Condiciones de diseño de la Unidad Catatest Actual.....	65
Tabla N° 15:	Dimensiones del reactor (R).....	69
Tabla N° 16:	Características del separador (S).....	71
Tabla N° 17:	Relación entre los controladores y las termocuplas.....	74
Tabla N° 18:	Criterios para la selección de la relación L/D_p	76
Tabla N° 19:	Parámetros para evitar los efectos de dispersión axial, acanalamiento y dilución.....	77
Tabla N° 20:	Volumen de Materias Primas y Catalizador empleado en cada experiencia	78
Tabla N° 21:	Características de la Columna del Cromatógrafo	80
Tabla N° 22:	Propiedades del Catalizador 1: Pt/HZSM5	89
Tabla N° 23:	Datos experimentales para el Catalizador 1 (Pt/HZSM5) a $T=120^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$ y $s=14,5\text{ h}^{-1}$	90
Tabla N° 24:	Propiedades del Catalizador 2: Pt/ Al_2O_3	92
Tabla N° 25:	Datos experimentales para el Catalizador 2 (Pt/ Al_2O_3) a $T=120^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$ y $s=14,5 - 47,4\text{ h}^{-1}$	94
Tabla N° 26:	Propiedades del Catalizador 3: Pt/ Al_2O_3 (Reformación de Naftas).....	95
Tabla N° 27:	Datos experimentales para el Catalizador 3 (Pt/ Al_2O_3) (Reformación de Naftas) a $T=120 - 220^{\circ}\text{C}$, $s=14,5 - 47,4\text{ h}^{-1}$ y $P=1\text{ atm}$	96
Tabla N° 28:	Nuevos valores obtenidos con el doble del lecho catalítico	99
Tabla N° 29:	Datos experimentales para el Catalizador 3 (Pt/ Al_2O_3) (Reformación de Naftas) a $T=200$, $P=1\text{ atm}$ y $s=7,2 - 23,7\text{ h}^{-1}$	100

Tabla N° 30:	Datos experimentales del Catalizador 4 (Ni-Mo/Al ₂ O ₃) a T= 160 °C, P= 1 atm y s=7,2 h ⁻¹	103
Tabla N° 31:	Datos experimentales del Catalizador 4 (Ni-Mo/Al ₂ O ₃) a T= 160 – 280 °C, P=5 y 10 atm y s=7,2 h ⁻¹	104
Tabla N° 32:	Datos experimentales del Catalizador 5 (Co-Mo/Al ₂ O ₃) a T= 160 °C, P= 1 atm y s=7,2 h ⁻¹	106
Tabla N° 33:	Datos experimentales del Catalizador 5 (Ni-Mo/Al ₂ O ₃) a T= 160 - 280 °C, P=5 y 10 atm y s=7,2 h ⁻¹	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Constantes de equilibrio para las reacciones de hidrogenación.....	6
Figura N° 2: Representación esquemática de cuatro tipos de respuesta: (1) velocidad de adsorción y (2) velocidad de reacción en la superficie al comienzo de la alimentación del reactante.....	17
Figura N° 3: Estructura del ión carbonio.....	19
Figura N° 4: Reacciones vía ión carbonio en Zeolitas.....	20
Figura N° 5: Sitio ácido de Brönsted.....	21
Figura N° 6: Estructura de las Zeolita.ácidas.....	21
Figura N° 7: Sitio ácido de Lewis.....	22
Figura N° 8: Estructura de la zeolita ZSM-5.....	30
Figura N° 9: Esquema de la hidrogenación de benceno utilizando un catalizador diluido con ácido.....	39
Figura N° 10: Esquema de la hidrogenación de benceno utilizando un catalizador diluido con $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	42
Figura N° 11: Efecto de la relación Si/Al del soporte de los catalizadores Pt/ HAl-MCM-41 en la conversión de la reacción de hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno.....	46
Figura N° 12: Conversión de Benceno y Tolueno sobre catalizadores monometálicos.....	52
Figura N° 13: Conversión de Tolueno sobre catalizadores bimetálicos	53
Figura N° 14: Esquema de la hidrogenación de Tolueno sobre catalizadores de Rutenio.....	56
Figura N° 15: Unidad Catatest Modelo D de la Geomecanique	64
Figura N° 16: Diagrama de Flujo de la Planta Actual.....	66
Figura N° 17: Recipiente de almacenamiento de Tolueno (T1).....	68
Figura N° 18: Bomba (B1).....	68

Figura N° 19: Sistema Fundamental	69
Figura N° 20: Sistema de Manejo de Productos	70
Figura N° 21: Indicadores de Presión de la Unidad	72
Figura N° 22: Indicadores de Presión de las Bombonas.....	72
Figura N° 23: Panel de Control de la Planta	73
Figura N° 24: Válvulas reguladoras de presión en el sistema	74
Figura N° 25: Esquema de la Carga del Reactor (R).....	78
Figura N° 26: Sistema de análisis de productos.....	79
Figura N° 27: Cromatograma patrón de Tolueno puro.....	81
Figura N° 28: Cromatograma patrón de Metilciclohexano puro.....	81
Figura N° 29: Curva de desactivación del Catalizador 1 (Pt/HZSM-5)	91
Figura N° 30: Condiciones estacionarias de conversión para el Catalizador 2 (Pt/Al ₂ O ₃). T= 120 °C, s=14,5 h ⁻¹ y P= 1 atm	93
Figura N° 31: Efecto de la Velocidad Espacial sobre la Conversión para el Catalizador 2 (Pt/Al ₂ O ₃) a T= 120 °C y P= 1 atm	94
Figura N° 32: Efecto de la Temperatura y Velocidad Espacial sobre la Conversión del Catalizador 3 (Pt/Al ₂ O ₃) (Reformación de Naftas) a T= 120 – 220 °C, s= 14,5 – 47,4 h ⁻¹ y P= 1 atm	97
Figura N° 33: Esquema de la Carga del Reactor (R)	99
Figura N° 34: Efecto de la Velocidad Espacial sobre el Catalizador 3 (Pt/Al ₂ O ₃) (Reformación de Naftas) a T= 200 °C, P= 1 atm y s= 7,2 – 47,4 h ⁻¹	101
Figura N° 35: Desactivación del Catalizador 4 (Ni-Mo/Al ₂ O ₃) a T=160 °C, P=1 atm y s= 7,2 h ⁻¹	103
Figura N° 36: Efecto de la Presión y Temperatura para el Catalizador 4 (Ni-Mo/Al ₂ O ₃) a T=160 – 280 °C, P=5 y 10 atm y s= 7,2 h ⁻¹	105

Figura N° 37:	Desactivación del Catalizador 5 (Co-Mo/Al ₂ O ₃) a T=160 °C, P=1 atm y s= 7,2 h ⁻¹	107
Figura N° 38:	Efecto de la Presión y Temperatura para el Catalizador 5 (Co-Mo/Al ₂ O ₃) a T=160 – 280 °C, P=5 y 10 atm y s= 7,2 h ⁻¹	109
Figura N° 39:	Comparación entre los catalizadores 3, 4 y 5 (Pt(reformado), Ni-Mo y Co-Mo sobre alúmina)	111
Figura N° 40:	Curva de calibración de la bomba B1.....	124

LISTA DE SÍMBOLOS

b :	dilución, %.
D/D_p :	relación entre el diámetro efectivo del reactor y el diámetro de partícula del catalizador, adimensional.
D_E :	diámetro externo del reactor, m.
D_{ES} :	diámetro externo del separador, m.
D_I :	diámetro interno del reactor, m.
$D_{Icolumna}$:	diámetro interno de la Columna, m.
D_{IS} :	diámetro interno del separador, m.
D_p :	diámetro de partícula del catalizador, m.
D_T :	diámetro de la termocupla dentro del reactor, m.
L/D_p :	relación entre la longitud del lecho y el diámetro de partícula del catalizador, adimensional.
L :	longitud del lecho con diluyente, m.
$L_{columna}$:	longitud de la Columna, m.
L_R :	longitud del reactor, m.
L_S :	longitud del separador, m.
$N_{Hidrógeno}$:	flujo molar de hidrógeno, moles de hidrógeno/h.
$N_{Tolueno}$:	flujo molar de tolueno, moles de tolueno/h.
$P_{máx}$:	presión máxima del separador, kPa.
s :	velocidad espacial, h^{-1} .
V_C :	volumen de catalizador, m^3 .
V_D :	volumen de diluyente, m^3 .
$V_{Hidrógeno}$:	flujo volumétrico de hidrógeno, m^3/h .
V_{LC} :	volumen del lecho catalítico, m^3 .
V_R :	volumen del reactor, m^3 .
$V_{Tolueno}$:	flujo volumétrico de tolueno, m^3/h .

1. INTRODUCCIÓN

La catálisis juega un papel vital en la producción de combustibles y químicos, así como en su transformación. Casi todos los derivados del petróleo se procesan empleando reacciones catalíticas, tales como: craqueo catalítico, alquilación, isomerización, hidrocrqueo, hidrodesulfuración, reformado, polimerización, hidrogenación e hidrotratamiento.

Una de las líneas de investigación que actualmente se desarrolla en la Escuela de Ingeniería Química corresponde a la síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores en procesos químicos, para ello se dispone de diferentes equipos en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica.

En el presente trabajo se emplearon 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 experiencias fueron realizadas en la Unidad Catatest de la Geomecanique, que debido al deterioro y obsolescencia que presentaba, fue necesario acondicionarla para que pudiera seguir siendo utilizada.

La metodología empleada consistió en una serie de experiencias que se realizaron cambiando las variables operacionales que influyen en el proceso de hidrogenación del aromático. El criterio de selección fue la conversión de aromático obtenida.

Este trabajo sirve como punto de partida para la elaboración de futuras investigaciones en el área de catálisis. Adicionalmente, las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos poseen gran importancia debido a su utilización en la evaluación de la actividad de los catalizadores y en la determinación de mecanismos y cinéticas de reacción, así como también al

extenso uso comercial de estas reacciones en el área de la industria química y de refinación.

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo pueden ser divididos en:

2.1. Objetivo General

Puesta en marcha de una planta piloto para el estudio de las variables operacionales que influyen en el proceso de hidrogenación de compuestos aromáticos.

2.2. Objetivos Específicos

- Elaboración del diagrama de flujo de la planta piloto actual.
 - Realización de pruebas de arranque.
 - Determinación de las condiciones óptimas de operación para la hidrogenación catalítica de tolueno empleando diferentes catalizadores.
 - Evaluación de las variables operacionales que influyen sobre la hidrogenación catalítica de tolueno.
 - Comparar los resultados obtenidos con otros estudios realizados anteriormente.
-

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos resulta de gran interés no solo por su uso comercial, sino también por su utilización a escala laboratorio para la evaluación de la actividad de los catalizadores y la determinación y estudio de las variables que afectan al proceso. En esta sección se presentan los aspectos más relevantes acerca de la hidrogenación, catálisis, hidrogenación catalítica de aromáticos e hidrogenación de tolueno.

3.1 Aspectos Generales sobre Hidrogenación

La hidrogenación⁽¹⁾ 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 carbonio, 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.

Es importante analizar el efecto termodinámico en las reacciones de hidrogenación. A continuación se describen las consideraciones a tomar en cuenta cuando se realizan este tipo de reacciones.

3.1.1. Consideraciones Termodinámicas

Casi todas las reacciones de hidrogenación son favorables termodinámicamente a temperaturas bajas y son menos favorables a medida

que la temperatura se eleva. Sin embargo, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, incluso a temperaturas elevadas es termodinámicamente posible que se produzca la hidrogenación si se eleva lo suficiente la presión de hidrógeno. Estas consideraciones pueden ilustrarse por las tres reacciones siguientes:



La reacción (I) es típica de la adición de hidrógeno a una olefina para formar un alcano; la reacción (II) es la hidrogenación de un compuesto aromático para convertirlo en un nafteno, y la reacción (III) es representativa de la hidrogenación destructiva de un compuesto aromático policíclico con disminución en el peso molecular. A todas las temperaturas, el grado en que prosigue cada reacción hasta llegar al equilibrio puede describirse por una constante de equilibrio. Para las reacciones I, II y III, las constantes pueden escribirse como:

$$K_1 = \frac{[Hexano]}{[Hexeno] [Hidrógeno]} \quad (IV)$$

$$K_2 = \frac{[Ciclohexano]}{[Benceno] [Hidrógeno]^3} \quad (V)$$

$$K_3 = \frac{[Tolueno]^2}{[Antraceno] [Hidrógeno]^3} \quad (VI)$$

en las cuales las cantidades entre corchetes representan las presiones parciales, en atmósferas, de los compuestos indicados. La figura N° 1

muestra cómo varía cada constante de equilibrio con la temperatura. En todos los casos se supone que los reactivos están en fase de vapor.

Log K

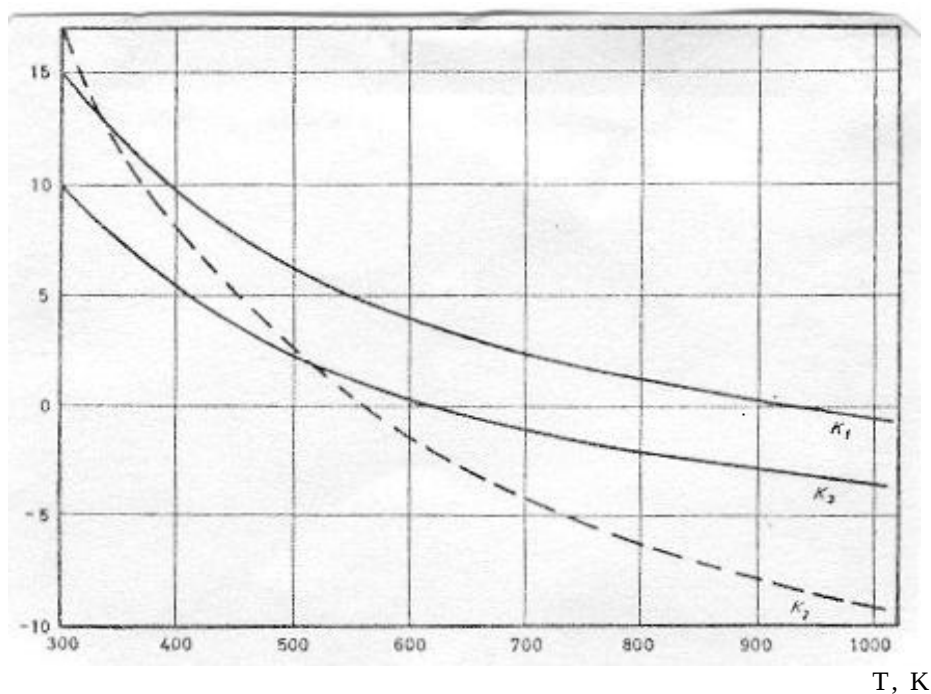


Figura N° 1: Constantes de equilibrio para las reacciones de Hidrogenación.⁽¹⁾

La constante de equilibrio para cada reacción disminuye a medida que se eleva la temperatura, lo que significa que las temperaturas elevadas favorecen la deshidrogenación.

Al llevar a cabo una reacción de hidrogenación, puede ocurrir, en general, una serie de reacciones competitivas en forma simultánea; una de ellas es la coquificación. La distribución final de los productos depende de las velocidades relativas de las diversas reacciones posibles. Las presiones elevadas de hidrógeno facilitan la reacción de hidrogenación suprimiendo la reacción de coquificación (efecto termodinámico sobre el estado de equilibrio) y aumentando la rapidez de la hidrogenación (efecto cinético).

Las constantes de equilibrio y los calores de reacción de los procesos de hidrogenación deben tenerse en cuenta, aunque es de todos conocido que las reacciones de hidrogenación son altamente exotérmicas.

3.2. Catálisis

La catálisis⁽²⁾ es el proceso químico en el cual la velocidad de las reacciones químicas es influenciada por sustancias (catalizadores) que pueden cambiar o no su naturaleza química durante la reacción.

Escogiendo el catalizador, es posible comenzar y/o encaminar la reacción hacia una finalidad determinada y reducir al mínimo la formación de subproductos indeseables. Ésta es una de las propiedades más importantes de los catalizadores, pues en virtud de ella se puede acelerar una reacción determinada en preferencia a otras.

La velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada por un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos adquieren una importancia preponderante.

3.2.1. Catálisis Homogénea y Heterogénea

Las reacciones catalíticas pueden ser clasificadas como reacciones homogéneas o heterogéneas. En la primera, el catalizador forma una base homogénea con la mezcla de reacción; mientras que en la segunda, dicho catalizador existe como una fase diferente. En la tabla N°1 se presentan las principales diferencias entre los dos sistemas.

Tabla N° 1: Diferencias entre los sistemas homogéneos y heterogéneos.⁽³⁾

Catálisis Homogénea	Catálisis Heterogénea
a. El catalizador y los componentes de los reactantes y productos están en el mismo estado físico y sólo permanecen en una fase.	a. Los catalizadores y los componentes de los reactantes y productos están en estados físicos diferentes o, si están en el mismo estado físico, se encuentran en fases diferentes.
b. El catalizador está uniformemente distribuido a lo largo del sistema y la movilidad del catalizador es igual que la de los otros componentes.	b. El catalizador no se distribuye uniformemente a lo largo del sistema y la movilidad del catalizador es diferente (normalmente baja) a la de los otros componentes.
c. El catalizador actúa por su masa y el coeficiente de velocidad es proporcional a la concentración del catalizador en el sistema.	c. El catalizador actúa por su superficie y el coeficiente de velocidad es proporcional tanto al área del catalizador expuesta a la reacción como a la velocidad de difusión de los reactantes y productos sobre la superficie del catalizador.

Existen distintos factores que pueden influir en las reacciones catalíticas heterogéneas, siendo los más importantes los siguientes:^(2,4)

- Temperatura y presión a la cual se lleva a cabo la reacción.
- Difusividad de los reactivos y productos.
- Propiedades del catalizador (tamaño de partícula, porosidad, dimensiones de poro y características de la superficie).
- Efecto de la capa límite.
- Energía de activación de la reacción superficial.
- Las energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactivos y productos fluidos.

3.2.2. Técnicas en Catálisis

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.

3.2.2.1. Catalizadores y su Preparación

La naturaleza química de un catalizador determina en gran parte la reacción particular en que se puede usar, 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:⁽¹⁾

- **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.

3.2.3. Promotores

Se ha demostrado que la incorporación de un segundo componente (promotor) a un catalizador intensifica la actividad de éste en mayor grado del que podría predecirse por el simple efecto aditivo. Estos compuestos se pueden incorporar al catalizador en cualquier etapa de su procesamiento químico, y por lo general aumentan la actividad del mismo, pero ciertos promotores se agregan para retardar reacciones laterales indeseables. ^(1, 2)

3.2.4. Soportes

En general, el término soporte denota una sustancia inerte que sirve de sostén del catalizador. Si tal sustancia acelera o retarda la reacción, deja de ser soporte.

Con frecuencia, los materiales utilizados como soporte del catalizador son sólidos porosos que proporcionan una mayor superficie de contacto y una distribución más uniforme por unidad de peso del catalizador. ^(1, 2)

Los soportes usuales son la tierra de diatomáceas, la piedra pómez, la porcelana, el gel de sílice, asbesto, alúmina, carbón vegetal, vidrio, cuarzo, caolín, silicatos, sulfatos de magnesio y bario, zeolitas, magnesia y bauxita.⁽¹⁾

3.2.5. Envenenamiento y Regeneración

Hablando de reacciones catalíticas, se da el nombre de veneno a la sustancia que dificulta o impide la acción de un catalizador, al reducir o destruir totalmente su actividad. Los venenos producen su efecto máximo aún en cantidades muy pequeñas y en muy bajas concentraciones con respecto al catalizador.

En algunas ocasiones, los reactivos y los productos se consideran como inhibidores. El mecanismo mediante el cual ejercen su efecto consta de los siguientes pasos: enmascarar los centros activos, cambiar la selectividad del catalizador, catalizar reacciones laterales indeseables, ejercer un bloqueo físico de los poros y/o cubrir sitios activos con depósitos inertes como carbono, y cambiar la estructura del catalizador.⁽²⁾

El envenenamiento puede ser permanente (irreversible), o temporal que desaparece con algún tratamiento. El efecto es característico de sistemas heterogéneos y comúnmente es producido por cantidades pequeñas de impurezas contenidas en los reactantes.

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.⁽¹⁾

3.2.5.1. Regeneración de Catalizadores coquificados

La desactivación de catalizadores de zeolitas resulta principalmente de la formación de residuos carbonosos, normalmente conocidos como "coque". El coque se presenta cerca de los sitios ácidos Brönsted y se remueve preferencialmente aquél que se encuentra en la superficie externa de los cristales de la zeolita.⁽⁵⁾

Generalmente la formación de depósitos carbonosos y su acción en las zeolitas depende, no sólo de las características del catalizador de zeolita, sino también de la naturaleza de los reactantes involucrados y las condiciones de operación.^(6 - 9)

La actividad del catalizador de zeolita envenenado puede regenerarse por la combustión del coque a una temperatura elevada.^(10,11) 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⁽¹¹⁾ 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⁽¹²⁾, 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.

3.2.6. 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⁽¹⁾ 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 isothermas 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.

3.2.7. 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: la temperatura, la presión y la velocidad espacial.

La velocidad espacial, 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 importante para determinar el espesor del lecho de catalizador: 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, y el aplastamiento y desintegración de catalizadores frágiles.⁽¹⁾

3.2.8. Adsorción del Hidrógeno

El término de catálisis heterogénea está íntimamente relacionado con el de adsorción. 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.⁽¹³⁾

Se pueden diferenciar por lo menos dos tipos de adsorción: la adsorción física y la adsorción química o activada. En la tabla N° 2 se encuentran las diferencias entre las mismas.

Tabla N° 2: Diferencias entre la adsorción física y química.⁽¹⁴⁾

Adsorción Física	Adsorción Química
a. La entalpía de adsorción es inferior a 40000 Joule/mol.	a. La entalpía de adsorción es superior a 40000 Joule/mol.
b. La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferiores a la de ebullición del agua.	b. La adsorción se produce a temperaturas elevadas.
c. La cantidad de sustancia adsorbida aumenta a medida que se incrementa la presión del gas que se adsorbe.	c. La cantidad de sustancia adsorbida es limitada a medida que la presión del gas que se adsorbe aumenta.
d. La cuantía de adsorción sobre una superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que del adsorbente.	d. La cuantía de adsorción sobre una superficie depende de la sustancia que se adsorbe y del adsorbente.
e. La adsorción no es activada.	e. La adsorción es activada.
f. Se forman capas múltiples adsorbidas.	f. La adsorción da a lugar, a lo sumo, una monocapa.

3.2.9. Mecanismo 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 líquida 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 líquida cercana a la superficie.
- Difusión de los productos desde los poros y las superficies exteriores hacia el seno de la fase líquida.

Cada uno de los cinco pasos del proceso catalítico antes mencionado sufre la influencia de uno o más factores, incluyendo los siguientes:

- Factores de dinámica de fluidos, como la velocidad másica.
- Las propiedades del catalizador, como el tamaño de partícula, porosidad y dimensiones de poro.
- Características de difusión de los reactivos y productos líquidos.
- Las energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactivos y productos líquidos.
- La energía de activación de la reacción superficial.
- Factores térmicos como temperatura y características de transporte de calor.

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). Se han estudiado⁽¹⁵⁾ los efectos de la difusión superficial del Hidrógeno en la conversión de m-xileno (isomerización, hidrogenación y desproporción) y tolueno (isomerización y desproporción) en sistemas mixtos de NiS-Al₂O₃-USY y NiS-SiO₂-USY, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que el donante del H-difundido es el

soporte NiS y en ausencia de la zeolita USY sólo podrían obtenerse conversiones muy limitadas.

De manera general, las reacciones catalíticas heterogéneas compuestas por pasos consecutivos tienen un comportamiento transitorio. Por esto, se ha estudiado⁽¹⁶⁾ 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° 2).

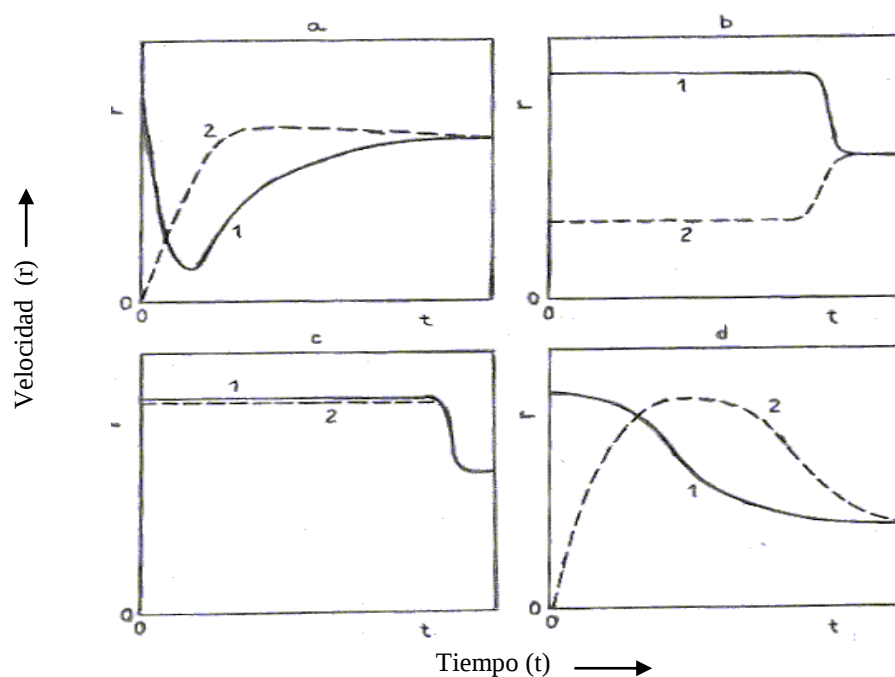


Figura N° 2: Representación esquemática de cuatro tipos de respuestas: (1) velocidad de adsorción y (2) velocidad de reacción en la superficie al comienzo de la alimentación del reactante.⁽¹⁶⁾

La adsorción siempre debe tener una velocidad mayor al comienzo del experimento en estado no estacionario. La figura N° 2(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° 2(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° 2(c) tiene una respuesta similar como en el segundo ejemplo (figura N° 2(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 última figura N° 2(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 del (los) siguiente(s) paso(s), la proporción del primer paso siempre afecta el (los) siguiente(s) paso(s).⁽¹⁶⁾

3.2.10. Catálisis Ácida

Germain⁽¹⁷⁾ estableció que los hidrocarburos aromáticos y las olefinas son bases débiles que poseen cierta afinidad por los protones. La mayoría de los hidrocarburos pueden actuar como ácidos débiles o muy débiles y producir protones por ruptura heteropolar del enlace C-H, pero estas propiedades se hacen evidentes únicamente en presencia de ácidos o bases muy fuertes empleados como catalizadores.

La adición de un protón a un doble enlace puede presentarse por la formación de un enlace π o σ . En el primer caso, el orbital s vacío del H^+ se combina con el orbital π lleno del doble enlace; y en el segundo caso, se combina con un orbital lleno sp^3 de la terminal negativa del doble enlace polarizado de acuerdo con la regla Markownikoff, formándose así un ión carbonio (Figura N° 3).

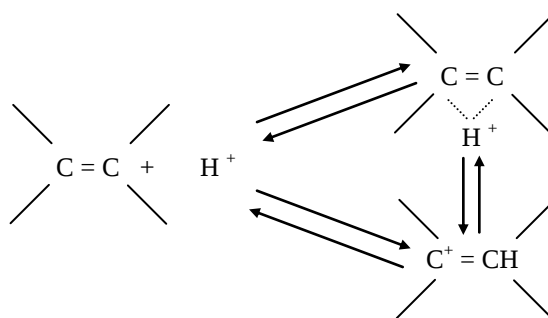


Figura N° 3: Estructura del ión carbonio⁽¹⁷⁾

En la química orgánica existe una diversidad de reacciones que se llevan a cabo a través de la formación de un ión carbonio. En la figura N° 4 se muestran algunas de ellas.

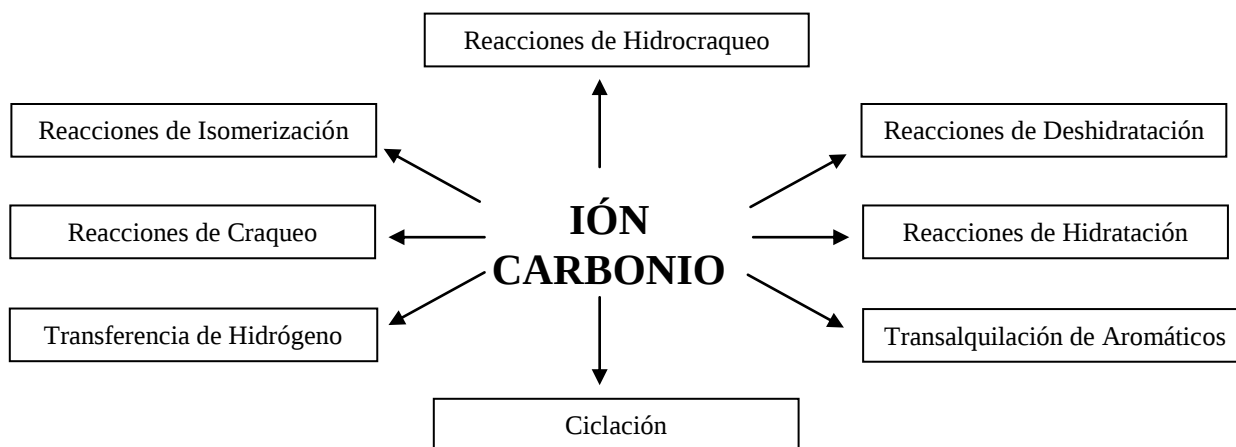


Figura N° 4: Reacciones Vía Ión Carbonio en Zeolitas ⁽¹⁸⁾

Las formas protonadas de zeolitas son ampliamente usadas como sólidos⁽¹⁹⁾. La alta acidez, así como también su alta estabilidad térmica y química, son propiedades deseables para este tipo de catalizadores. En general, cuando en la estructura la relación Si/Al aumenta éstas propiedades mejoran.

3.2.10.1. Ácidos de Brönsted y Ácidos de Lewis

Tanto Brönsted como Lowry concluyeron que:

- Un ácido es una sustancia de la cual se puede remover un protón.
- Una base es una sustancia que puede remover protones de un ácido.

Las zeolitas ácidas tienen las siguientes estructuras:

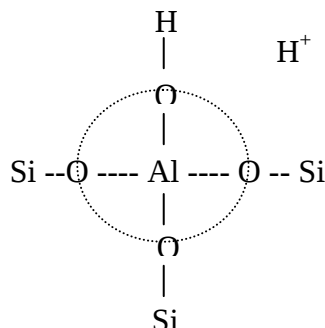


Figura N° 5: Sitio Ácido de Brønsted.⁽¹⁸⁾

En la figura N° 5 se aprecia que el átomo de aluminio está completamente coordinado por átomos de oxígeno y tiene un protón asociado.

Las zeolitas ácidas tienen la estructura que se muestra en la figura N° 6:

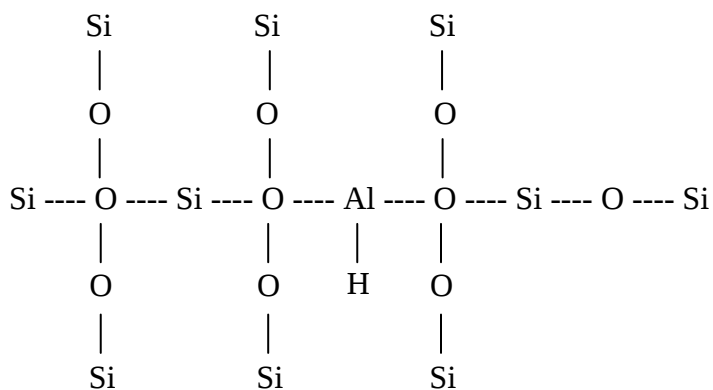


Figura N° 6: Estructura de las zeolitas ácidas.⁽¹⁹⁾

Las reglas electrostáticas de los enlaces dicen que la estructura mostrada en la figura N° 6 debería tener una acidez comparable con el ácido perclorhídrico. El grupo silanol por sí sólo no es ácido. Sin embargo, el

aluminio ácido de Lewis inmediatamente adyacente ataca a los electrones del oxígeno silanol, induciendo una fuerte acidez al hidrógeno del silanol. El enlace entre el aluminio y el oxígeno silanol es más débil que el enlace Al – O – Si en las zeolitas no ácidas.

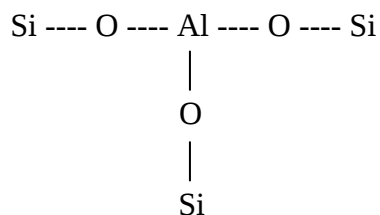


Figura N° 7: **Sitio ácido de Lewis.**⁽¹⁸⁾

En la estructura anterior, el átomo de aluminio no está completamente coordinado, ya que está enlazado a tres (3) átomos de oxígeno en lugar de cuatro (4). Los átomos de aluminio de este modo tienen un total de seis (6) electrones de valencia en vez del máximo de ocho (8). Por lo tanto tiene el potencial de aceptar un par de electrones de otras especies (bases de Lewis) para complementar el octeto.

3.3. Hidrogenación Catalítica de Aromáticos

La mayoría de los compuestos no saturados adicionan hidrógeno en presencia de catalizadores metálicos del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) con soporte o sin él (metales finamente divididos u óxidos metálicos). 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.⁽¹³⁾

Según Wang y colaboradores⁽²⁰⁾ 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.

El hidrógeno difundido en la superficie juega un papel importante en la hidrogenación de aromáticos con catalizadores de metal soportados. Por ejemplo, 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 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ y Al_2O_3 en la hidrogenación de benceno, proviene del hidrógeno difundido que emigra de la superficie de metal hacia la superficie del diluyente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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.

3.3.1. Objetivos Industriales

La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es de interés tanto para la industria de la refinación como para la industria química. En el primer caso se puede citar la remoción de aromáticos de las fracciones de kerosén para mejorar la calidad de los combustibles de aviación. En la industria química una de las aplicaciones es la hidrogenación del benceno para la obtención de ciclohexano, que se usa principalmente en la síntesis de nylon 66. En la tabla N° 3 se presenta un resumen de las principales aplicaciones en la refinería.

Tabla N° 3: Reacciones de hidrogenación de aromáticos que se llevan a cabo en las refinerías.⁽¹³⁾

Corte	Procedencia	Objetivo	Uso Final
Gasolina Especial	Destilación directa del Crudo	Menos Tóxico	Solventes
Corte	Procedencia	Objetivo	Uso Final
Kerosén	Destilación directa del Crudo	Mejorar la Combustión	Combustible
Gasóleo	Destilación directa del Crudo	Mejorar la Combustión	Combustible Diesel
Parafinas	Destilación y Separación del Crudo	Menos Tóxico	Parafinas Medicinales

3.3.2. Clasificación de los Catalizadores

La hidrogenación catalítica es el método convencional para eliminar o reducir los hidrocarburos aromáticos de los derivados del petróleo como kerosén, destilados medios, solventes parafínicos, etc.

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: $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ir}$.⁽¹³⁾ 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.

En la tabla N° 4 se presentan los catalizadores comúnmente utilizados en hidrogenación:

Tabla N° 4: Catalizadores empleados en Hidrogenación.⁽¹³⁾

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 Mésicos	Ni aglomerado en pastillas Ni / Raney
Catalizadores Solubles	Compuesto de Ni + 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.⁽²¹⁾ En la tabla N° 5 se presenta las impurezas más frecuentes que se encuentran presentes en las cargas y su efecto sobre la actividad catalítica.

Tabla N° 5: Efecto de impurezas sobre las propiedades de los catalizadores de hidrogenación de aromáticos.⁽¹³⁾

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 Sulfuro de Ni-M y/o Ni-W	Veneno Veneno
-------------------------------	------------------------------------	------------------

3.3.2.1. Estructura y actividad de catalizadores de metal soportados

La hidrogenación de benceno en fase gas se ha usado como la reacción de prueba en varios estudios de estructura y sensibilidad en las reacciones catalíticas.

Dorling y colaboradores⁽²²⁾ encontraron que la actividad específica era constante para un rango de dispersiones de platino sobre sílice a las mismas condiciones; asimismo, era independiente del tamaño de cristal de platino en el rango 10 a 50 Å, de la naturaleza del soporte (sílice o alúmina), o de la elección del complejo de platino usado en la preparación del catalizador.^(23, 24) Sin embargo, el platino ultra-dispersado (tamaño <10 Å) parece ser menos activo.⁽²⁵⁾

Los primeros estudios de hidrogenación de benceno sobre níquel soportado, demuestran que los cristales pequeños pueden tener mayor actividad específica que los cristales de níquel de mayor tamaño. Investigaciones subsecuentes reportaron una actividad específica constante a pesar de los cambios en el contenido de níquel^(26,27) o el grado de sinterización. Sin embargo, se observó que la actividad específica máxima en catalizadores de níquel/sílice, que contienen cristales de níquel de 12 Å de tamaño promedio, es independiente del soporte elegido, especialmente a bajas concentraciones de níquel.

El Pd es el tercer metal de importancia en la hidrogenación catalítica; sin embargo, las posibles influencias en la actividad específica debido a la variación en el tamaño de cristal y a otras variables son poco conocidas.⁽²⁸⁾

Moss y colaboradores⁽²⁸⁾ midieron la quimiadsorción de CO e H₂ en dos series de catalizadores de Pd/Sílice, reducidos a 300 ó 450 °C y conteniendo 0,5 a 25% de Pd. Encontraron que la densidad máxima de las moléculas de CO adsorbidas, bajo las condiciones definidas, está relacionada estrechamente con el número de átomos expuestos en la superficie, observando que un incremento en el contenido de Pd sólo aumentaba el tamaño del cristal, pero no al parecer la distribución de los planos expuestos. Finalmente, concluyen que la actividad disminuye con el aumento de la temperatura de reducción, independientemente del soporte utilizado. El efecto de la temperatura de reducción sobre la actividad específica puede ser explicado por: (i) la variación de la estructura de la superficie del soporte, (ii) el efecto de los activadores o inhibidores y (iii) la interacción entre los cristales del paladio y el soporte.

3.3.2.2. 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 Al₂O₃ se pueden obtener a partir de variadas modificaciones cristalográficas, siendo las fases “γ” y “η” las de mayor importancia catalítica. Así como lo demostró Maciver en 1963, 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 m²/g, por el contrario la fase “γ” sólo puede llegar a tener un área máxima de 200

m^2/g , siendo consecuentemente mayor la actividad catalítica para la alúmina “ η ” que para la “ γ ”.⁽²⁹⁾

La estructura de una alúmina depende del estado de hidroxilación en el cual se encuentre. El estado inicial en el proceso de transformación de las alúminas parte desde los sistemas de aluminio completamente hidroxilados ($\text{Al}(\text{OH})_3$), estos sistemas pueden tener las siguientes formas cristalográficas: Bayerita, Gibbsita y Nordstrandita. Bajo condiciones específicas de preparación que restringen la incorporación de grupos hidroxil o por deshidroxilación térmica del estado inicial ($\text{Al}(\text{OH})_3$), se forman entonces los grupos oxihidróxidos: Bohemite y Diaspore. Una mayor deshidratación y rearrreglos estructurales resultan en la formación de varios óxidos de aluminio Al_2O_3 . Eventualmente se forma la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a altas temperaturas siendo éste el estado más estable de todo el proceso, pero el de menor actividad catalítica.⁽³⁰⁾

Las alúminas de transición, de mayor actividad catalítica, se pueden dividir en dos grupos, las llamadas de bajas temperaturas ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) y de altas temperaturas ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$). En efecto las diferencias entre éstas dos familias de alúminas son muy pequeñas, pero definitivamente las alúminas pertenecientes a altas temperaturas tienen menos 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.⁽³¹⁾

Una gran cantidad de estudios y trabajos de modelaje concernientes a los sitios activos, identifican por lo menos cinco posibles defectos 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.⁽³⁰⁾

3.3.2.3. ZSM-5 como soporte

El término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. Ello consta de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \dots$) unidos entre sí a través de átomos de oxígenos comunes⁽³²⁾. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales⁽³³⁾.

Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie extremadamente grande en relación con su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán entrar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.

En 1972 Mobil Oil Corporation⁽³⁴⁾ introdujo una nueva zeolita con un alto contenido de sílice llamada ZSM-5, que cada vez tiene más importancia como catalizador en un gran número de reacciones comerciales, tales como: conversión de metanol y etanol a gasolinas y aromáticos, isomerización de

xilenos, desproporcionalización de tolueno, alquilación de benceno y tolueno, aromatización de olefinas, etc.

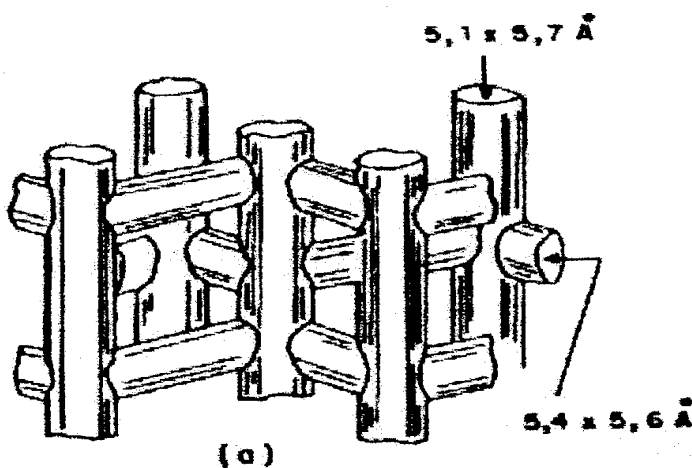
La zeolita ZSM-5 o también clasificada como una zeolita del grupo pentasil, es una zeolita con simetría ortorrómbica, que posee una alta selectividad de forma y tiene un alto porcentaje de silicio (relación Si/Al comprendida entre 20 e infinito).⁽³⁵⁾ La alta selectividad que posee este tipo de zeolita se debe principalmente a que la mayoría de los sitios activos están presentes en los poros intracristalinos o cavidades de dimensiones moleculares.

Las propiedades que hacen a la zeolita ZSM-5 tan importante para las aplicaciones industriales son: su excepcional alto grado de estabilidad térmica y ácida, su alta selectividad en ciertas conversiones catalíticas, la gran cantidad de sitios activos, el arreglo espacial y el tamaño de los canales y poros.⁽³⁶⁾

La estructura ortorrómbica de esta zeolita, puede presentar los siguientes parámetros de celda unitaria que pueden ser influenciados por la relación Si/Al:

$$a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA} \quad b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA} \quad c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$$

La estructura de esta zeolita presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal, estos canales están definidos por anillos de 10 miembros, lo cual representa un



diámetro suficiente para adsorber moléculas de aproximadamente 6 Å de diámetro. (Ver figura N° 8).

Figura N° 8: Estructura de la Zeolita ZSM-5.⁽³²⁾

Algunas de las propiedades de la zeolita ZSM-5 varían con la composición de la zeolita (relación Si/Al), según lo establece Olson y colaboradores⁽³⁷⁾ en sus investigaciones. En diferentes aplicaciones se requieren ciertos rangos de composición para favorecer así ciertas propiedades de las zeolitas ZSM-5, como son: capacidad de intercambio iónico, actividad catalítica e hidrofobicidad.

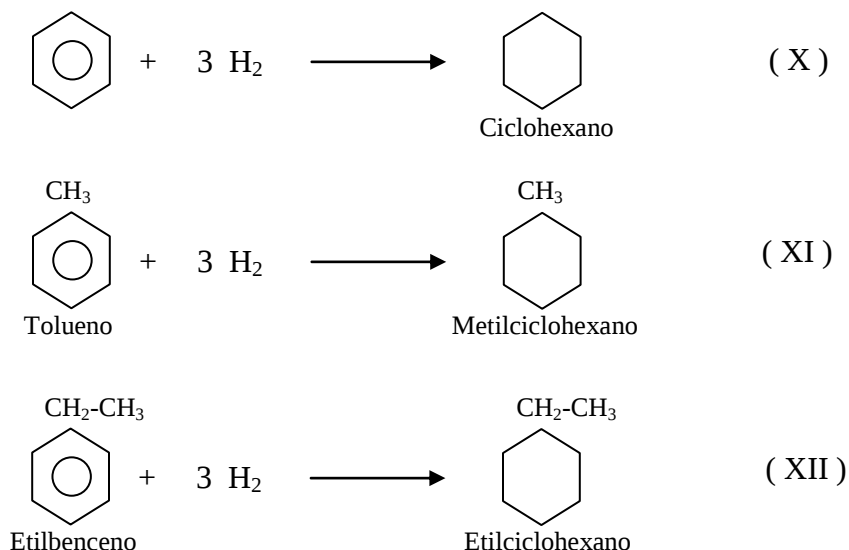
- **Intercambio Iónico:** es bien conocido que la capacidad de intercambio iónico de una zeolita es proporcional al contenido de aluminio tetraédrico en la estructura, ya que a medida que existan más de estos elementos en la zeolita, es necesario que exista una mayor cantidad de cationes de compensación para mantener la neutralidad en la estructura.
- **Propiedades Catalíticas:** el hidrógeno presente en la zeolita promueve las reacciones de catálisis ácida y esta actividad ácida generalmente se origina con los protones asociados con el aluminio negativamente cargado. Se ha demostrado que la actividad catalítica es una función lineal del contenido de aluminio, concluyéndose así que la actividad por átomo de aluminio es constante.
- **Hidrofobicidad:** se ha llegado a demostrar que el grado de hidrofobicidad que presenta una zeolita es dependiente de la relación Si/Al presente en la zeolita. Para la ZSM-5, existe una relación lineal entre la cantidad de agua adsorbida y el contenido de aluminio en la estructura.

Ciertas propiedades de las zeolitas ZSM-5 no son dependientes del contenido de Aluminio en la misma, pero dependen principalmente de la estructura de la zeolita. Estas propiedades son: los patrones de difracción de los rayos X, el tamaño y el volumen del poro.

3.3.3. Aspectos Termodinámicos

La termodinámica de la adición de hidrógeno a hidrocarburos insaturados y aromáticos indica que; a presión atmosférica, se obtienen equilibrios favorecidos por debajo de 200 °C; no obstante, la hidrogenación es posible a presión elevada y a una temperatura superior a los 500 °C. A menos de 100 °C, las reacciones de hidrogenación son irreversibles y fuertemente exotérmicas. Las exigencias termodinámicas limitan las gamas de presión y temperatura para obtener las transformaciones completas, pero generalmente, es preferible trabajar a bajas temperaturas y a presiones elevadas.⁽¹³⁾

En el proceso de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, los enlaces H-H y C=C son destruidos y reemplazados por los enlaces C-H y un enlace C-C. La reacción típica de hidrogenación de benceno, tolueno y etilbenceno es la siguiente:



Estas reacciones son altamente exotérmicas, liberándose 49,25 Kcal/mol (X); 48,95 Kcal/mol (XI) y 48,18 Kcal/mol (XII) de aromático convertido a 25 °C.⁽¹³⁾

3.3.3.1. Efecto de la Temperatura

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 esto 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.

3.3.3.2. Efecto de la Presión

El efecto de la presión es importante en las reacciones en fase gaseosa. El cambio de presión influye también en la energía de activación de algunas reacciones. La conversión de equilibrio y la composición del producto de las reacciones en fase gaseosa se ve afectada por la presión cuando la cantidad de moles varía en función del progreso de la reacción. Por ende,

cuando la reacción directa va acompañada de un aumento en la cantidad de moles, la conversión se ve favorecida por las presiones bajas hacia el final de la reacción. La situación inversa es válida cuando el número de moles disminuye con la reacción.⁽²⁾

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.

A diferencia de la fase gaseosa, la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos en fase líquida se ve favorecida por un aumento de presión, ya que se genera un incremento en la concentración de hidrógeno en la fase líquida y por consiguiente sobre la superficie del catalizador. La presión del hidrógeno se puede variar desde la atmosférica hasta valores tan altos como 50 MPa, esto puede afectar la velocidad de reacción y distribución de productos.⁽¹³⁾

3.3.4. 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:⁽¹³⁾

- El modo de activación.
 - La localización.
 - La naturaleza de las formas activas intermedias.
 - La cinética formal.
 - El esquema de la reacción.
-

- 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 este caso 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.⁽¹³⁾

3.3.5. Influencia de diferentes diluyentes en el catalizador de Pt/Al₂O₃ en la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno

Wang y colaboradores⁽²⁰⁾ investigaron el impacto de diferentes tipos de diluyentes en la actividad catalítica, así como la correlación entre la naturaleza del diluyente y su distribución a la conversión global. Con este propósito, realizaron la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno sobre una mezcla mecánica granular o polvorienta de una fase de metal activa ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y un diluyente (receptor del hidrógeno difundido en la superficie). Los diluyentes empleados fueron la sílice inerte, γ -alúmina, MgO , zeolitas, AlMCM-41 , y trióxido de tungsteno soportado en γ -alúmina. El experimento se llevó a cabo en un microreactor de pulsos de acero inoxidable a una presión de 2,2 bar con un flujo constante de hidrógeno gaseoso igual a 50 ml/min, 40 mg del catalizador diluido o 20 mg del catalizador puro pre-reducido con hidrógeno a 500°C durante 3 horas. Seguidamente se hizo la inyección de 0,8 microlitros del aromático en el catalizador a través de una microjeringa.

3.3.5.1. Sílice inerte como diluyente

Las conversiones del benceno, tolueno y o-xileno en la reacción de hidrogenación a 250°C sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ diluido con sílice se comparan en la tabla N° 6.

Se puede observar que el $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exhibe actividad considerable para la hidrogenación de benceno y alquil-bencenos. Con el aumento de sustituyentes metilo en las moléculas del reactante, la conversión aromática disminuye gradualmente, lo cual concuerda con estudios anteriores⁽³⁸⁾. Cuando el $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es diluido con sílice inerte, su actividad aumenta aproximadamente 5%.

Tabla N° 6: Resultados de la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno a 250°C sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ diluido con sílice.⁽²⁰⁾

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.

Se ha demostrado que no existe difusión superficial de hidrógeno en la región entre Pt/Al₂O₃ y la sílice inerte; por lo tanto, el aumento de la conversión que muestra el catalizador diluido con sílice (ver Tabla N° 6) no debe atribuirse a este fenómeno. Adicionalmente, la conversión lograda del catalizador podría aumentarse prolongando el tiempo de contacto del material aromático con la superficie del catalizador.

3.3.5.2. Sólidos ácidos y básicos como diluyentes⁽²⁰⁾

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.

Los sólidos ácidos escogidos como diluyentes para Pt/Al₂O₃ fueron US-SSY y HAlMCM-41, mientras que el MgO fue empleado como diluyente básico. Los resultados de la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno a 250°C sobre los catalizadores de Pt/Al₂O₃ ácido-diluidos y básicos-diluidos se muestran en las tablas N° 7 a la N° 9, respectivamente.

Tabla N° 7: Resultados de la hidrogenación de benceno a 250°C sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ diluidos con ácidos y bases. ⁽²⁰⁾

Composición del Catalizador	Conversión (%)	Distribución de productos (% molar)		
		Ciclohexano	Metil-ciclopentano	Benceno
US-SSY	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +US-SSY (P)	77.3	76.1	1.2	22.7
Pt/Al ₂ O ₃ +US-SSY (G)	75.4	74.4	1	24.6
HAlMCM-41	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +HAlMCM-41 (P)	72.6	72.6	0	27.4
Pt/Al ₂ O ₃ +HAlMCM-41 (G)	72.1	72.1	0	27.9
MgO	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +MgO (G)	39.1	39.1	0	60.9

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

P: mezcla polvorienta mecánica de dos componentes.

Tabla N° 8: Resultados de la hidrogenación de tolueno a 250°C sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ diluidos con ácidos y bases.⁽²⁰⁾

Composición del Catalizador	Conversión (%)	Distribución de productos (% molar)		
		Metil-ciclohexano	Dimetil-ciclopentano	Tolueno
US-SSY	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +US-SSY (P)	71.8	69	2.8	28.2
Pt/Al ₂ O ₃ +US-SSY (G)	72.1	69.7	2.4	27.9
HAlMCM-41	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +HAlMCM-41 (P)	63.1	63.1	0	36.9
Pt/Al ₂ O ₃ +HAlMCM-41 (G)	62.6	62.6	0	37.4
MgO	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +MgO (G)	36.6	36.6	0	63.4

G: mezcla granular mecánica de Pt/Al₂O₃ con el diluyente.

P: mezcla polvorienta mecánica de dos componentes.

Tabla N° 9: Resultados de la hidrogenación de o-xileno a 250°C sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ diluidos con ácidos y bases.⁽²⁰⁾

Composición del Catalizador	Conversión (%)	Distribución de productos (% molar)			
		Hidro. ^a	Isomer. ^b	Despro. ^c	o-Xileno
US-SSY	4.9	0	3.3	1.6	95.1
Pt/Al ₂ O ₃ +US-SSY (P)	63.5	62.8	0.4	traza	36.5
Pt/Al ₂ O ₃ +US-SSY (G)	65.3	64.7	0.6	traza	34.7
HAlMCM-41	0	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +HAlMCM-41 (P)	46.4	46.4	0	0	53.6
Pt/Al ₂ O ₃ +HAlMCM-41 (G)	45.9	45.9	0	0	54.1
MgO	0	0	0	0	100
Pt/Al ₂ O ₃ +MgO (G)	29.3	29.3	0	0	70.7

^a Productos de Hidrogenación: dimetil-ciclohexano y trimetil-ciclopentano

^b Productos de Isomerización: m-xileno y p-xileno

^c Productos de Desproporción: tolueno y trimetil-benceno.

G: mezcla granular mecánica de Pt/Al₂O₃ con el diluyente.

P: mezcla polvorienta mecánica de dos componentes.

En las tablas 7-9 puede observarse que la conversión de benceno, tolueno u o-xileno con el catalizador diluido con US-SSY es mayor que con el catalizador diluido con HAlMCM-41, pero ambos son mucho más activos que los catalizadores diluidos con sílice (Tabla N° 6), a pesar que los dos sólidos ácidos son inactivos para la hidrogenación a las condiciones utilizadas. Estos fenómenos pueden observarse tanto en las mezclas polvorientas como en las granulares.

Teniendo en cuenta la distribución del producto, se encuentra que los productos de hidrogenación sólo aparecen al emplear el catalizador diluido con HAlMCM-41, mientras que los productos derivados aparecen al utilizar el catalizador diluido con US-SSY. Por ejemplo, el metil-ciclopentano se forma en la hidrogenación de benceno, el dimetil-ciclopentano en la de tolueno, y los isómeros y productos de desproporción en la de o-xileno. La reacción de hidrogenación en los sitios ácidos para el catalizador diluido con ácido puede expresarse esquemáticamente en figura N° 9.

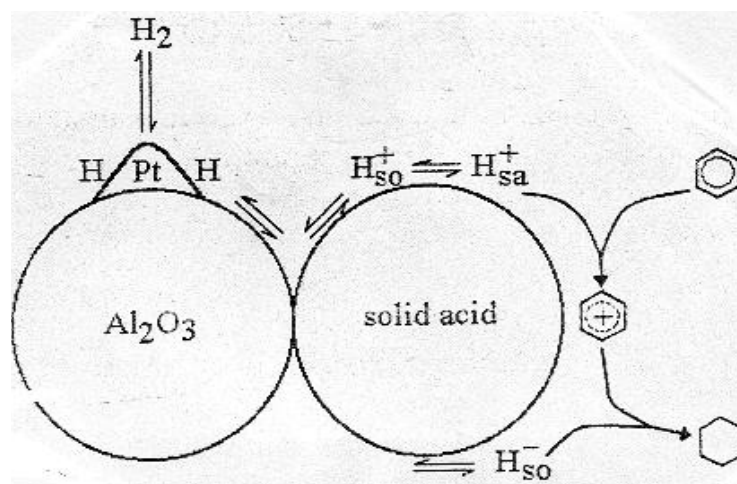


Figura N° 9: Esquema de la hidrogenación de benceno utilizando un catalizador diluido con ácido.⁽²⁰⁾

En la figura se observa que la molécula de hidrógeno se adsorbe primero en los sitios de platino y entonces se disocia en átomos e iones de hidrógeno. Estas especies de hidrógeno se difunden hacia el soporte Al_2O_3 , cruzan la interfase entre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y el material sólido ácido, y finalmente emigran a los sitios ácidos. Entretanto, las moléculas de benceno son adsorbidas en los sitios ácidos en forma de iones de carbono y son hidrogenadas por el hidrógeno difundido.

Cabe destacar que la presencia de mayor cantidad de sitios ácidos en los catalizadores de US-SSY que en los catalizadores de HAlMCM-41 aumenta la actividad del catalizador diluido con US-SSY; sin embargo, se presume que la existencia de sitios ácidos fuertes es la causa de la producción de alquilpentanos y productos de isomerización y desproporción. (ver tablas N° 7-9). Al emplear los catalizadores diluidos con MgO , un sólido básico conocido, no se observa un aumento de las conversiones en comparación con las obtenidas al utilizar catalizadores diluidos con sólidos ácidos, ya

que la superficie de un sólido básico es donadora de electrones al igual que los reactantes aromáticos, lo que origina una pobre capacidad de adsorción de estos últimos.

3.3.5.3. $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como diluyente

La tabla N° 10 muestra la conversión de benceno, tolueno y o-xileno en las reacciones de hidrogenación a 250°C empleando catalizadores diluidos con $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla N° 10: Resultados de la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno a 250°C sobre catalizadores diluidos con $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.⁽²⁰⁾

Composición del Catalizador	Conversión (%) ^a		
	Benceno	Tolueno	o-Xileno
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
$\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (P)	65.8	62.2	52.1
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (G)	63.3	60.1	48.6
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (G)	49.9	47.5	36.1
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (PC) ^b	52.2	46.5	38.1
$\text{Pt-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	35.7	33.7	25.5

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

^b La muestra fue obtenida por calcinación de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (P) en aire a 500°C durante 10 horas.

G: mezcla granular mecánica de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el diluyente.

P: mezcla polvorienta mecánica de dos componentes.

Comparando estos valores con los resultados de la Tabla N° 6, se encuentra que las mezclas polvorientas y granulares de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ exhiben

una mayor actividad que las diluidas con sílice, considerando que el $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ es inerte a la temperatura de reacción.

Por otro lado, con la adición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la actividad catalítica global es mayor que la del catalizador diluido con sílice, pero a su vez menor que la del catalizador diluido con $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; este resultado muestra que, el hidrógeno difundido activado por la fase de metal, también puede hidrogenar el aromático adsorbido en γ -alúmina, que por sí solo es inactivo. Sin embargo, si la mezcla polvorienta de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se calcina, entonces su actividad disminuye en comparación con la no calcinada; además, la introducción de $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ al Pt por impregnación, seguida por la calcinación, no causa ningún aumento en la conversión aromática. Muy similar al sólido ácido, el $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como diluyente para $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produce un notable aumento en las conversiones de la hidrogenación de aromáticos (Tablas N° 6 y 10).

Sobre los catalizadores diluidos con $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, el WO_3 podría reducirse en parte por el hidrógeno difundido de los centros de Pt vecinos, formándose oxígenos vacantes que podrían ser los sitios activos para la hidrogenación. La figura N° 10 muestra el esquema de hidrogenación de benceno en las vacantes de oxígenos para el catalizador diluido $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

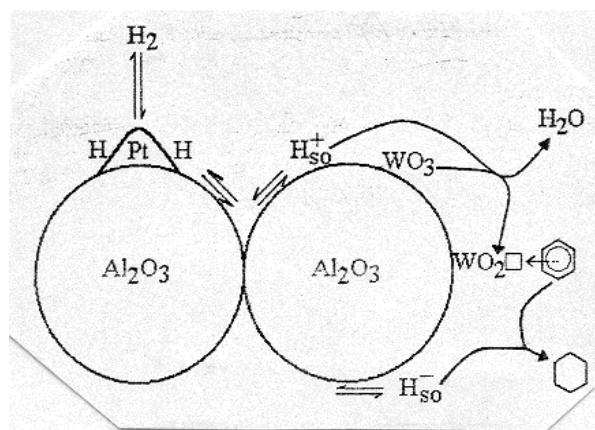


Figura N° 10: Esquema de la hidrogenación de benceno utilizando un catalizador diluido con $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.⁽²⁰⁾

El hidrógeno difundido en los sitios de platino, emigra a la superficie de las especies de WO_3 en Al_2O_3 como soporte, y forman vacantes de oxígeno que podrían ser los receptores de electrones para poder deslocalizar el electrón π en el anillo del benceno. Así, las moléculas aromáticas activadas en las vacantes de oxígeno podrían hidrogenarse por el hidrógeno difundido a la temperatura de reacción.

En conclusión, la actividad global del catalizador diluido con $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ pudiera atribuirse a las siguientes tres contribuciones: la primera es la contribución de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la segunda son las vacantes de oxígeno en el diluyente, y la tercera es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el soporte utilizado para el WO_3 .

3.3.6. Influencia de grupos sustituyentes en la hidrogenación de compuestos aromáticos⁽³⁹⁾

Toppinen realizó dos experimentos empleando un catalizador comercial de níquel soportado con alúmina para determinar experimentalmente las velocidades de hidrogenación de nueve compuestos aromáticos: el benceno, tolueno, etilbenceno, o-, m- y p-xileno, cumeno, mesitileno y p-cimeno.

En el primer experimento, las partículas del catalizador cribadas (0,42-0,59 mm) se colocaron en un reactor de lecho de goteo a escala laboratorio. Las condiciones de reacción fueron: presión= 20-40 bars y temperatura= 75-115 °C. Los compuestos utilizados fueron el tolueno, cumeno y mesitileno.

El segundo experimento se llevó a cabo a las mismas condiciones de presión pero a 95 y 125 °C de temperatura. El catalizador extrudado (longitud de partícula promedio 3 mm, diámetro 1 mm) fue colocado en un

reactor de laboratorio agitado, al cual se alimentaba hidrógeno de manera continua.

Pudo observarse que, aunque las diferencias en las velocidades de hidrogenación de los distintos compuestos aromáticos fueron relativamente pequeñas, la reactividad disminuye al incrementar el tamaño y el número de sustituyentes en el anillo bencénico. Además, las posiciones relativas de los sustituyente afectan la velocidad de la reacción. La velocidad de hidrogenación del benceno y los alquilbencenos monosustituídos decrece en el siguiente orden: benceno >>tolueno>etilbenceno>cumeno. El benceno trisustituído (mesitileno) tiene menor velocidad de reacción que los compuestos disustituídos (xilenos). Por consiguiente en mezclas aromáticas, la velocidad de hidrogenación de los compuestos menos reactivos se detiene en presencia de los compuestos más reactivos. Por otro lado, la reactividad de bencenos disustituídos disminuye en el siguiente orden: para> meta> orto. 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.

3.3.7. Influencia del soporte en la Hidrogenación de compuestos aromáticos

Vasiur y colaboradores⁽⁴⁰⁾ estudiaron 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. El tolueno alimentado fue calentado a una temperatura entre 100-150°C a presión atmosférica. Las condiciones del H₂ y el Tolueno fueron P_{H₂}=680 Torr y P_{Tolueno}= 50 Torr.

Los resultados obtenidos muestran que el uso de los dos últimos óxidos ácidos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2) puede reforzar marcadamente la actividad, pero disminuye a medida que se agregan grupos metílicos. La conversión obtenida disminuye en el siguiente orden: benceno>tolueno>p-xileno>m-xileno>o-xileno; mientras que las diferencias observadas fueron mucho mayores en el Pd/MgO que en Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pd/ TiO_2 . Esta tendencia se atribuye al efecto relacionado con la adición de grupos metilo sobre el anillo aromático. La reacción fue de primer orden en H_2 y de orden cero para el tolueno; el valor promedio de la energía de activación fue 11,8 Kcal/mol.

3.3.8. Función ácida de los catalizadores en la hidrogenación de aromáticos

Wang y colaboradores⁽⁴¹⁾ sintetizaron una serie de materiales mesoporosos Al-MCM-41 con proporciones diferentes de Si/Al para investigar las actividades catalíticas para la hidrogenación de benceno, tolueno y o-xileno en un reactor de pulso. Los autores demostraron que el número total de sitios ácidos disminuye con el aumento de la relación de Si/Al. Adicionalmente, encontraron que la introducción de platino en el material Al-MCM-41, disminuye en pequeña proporción el número de ácidos totales. Proponen que, además de los sitios de metal, los sitios ácidos en la región interfacial metal-ácido son también sitios activos para la hidrogenación. Al estudiar la hidrogenación de benceno empleando el catalizador de Pt/HAl-MCM-41-3, se observó que sólo se obtenía ciclohexano (conversión entre 6 – 78 %) en un rango de temperatura de 150 a 280 °C; asimismo, para la hidrogenación de tolueno y o-xileno, obtuvieron metilciclohexano y

dimetilciclohexano, respectivamente. Por el contrario, no detectaron cantidades apreciables de producto al emplear estos catalizadores libres de Pt.

En la figura N° 11 se muestran las conversiones de monoaromáticos sobre catalizadores de Pt/HAl-MCM-41 en función del reactante, temperatura de reacción y la relación Si/Al del soporte del catalizador.

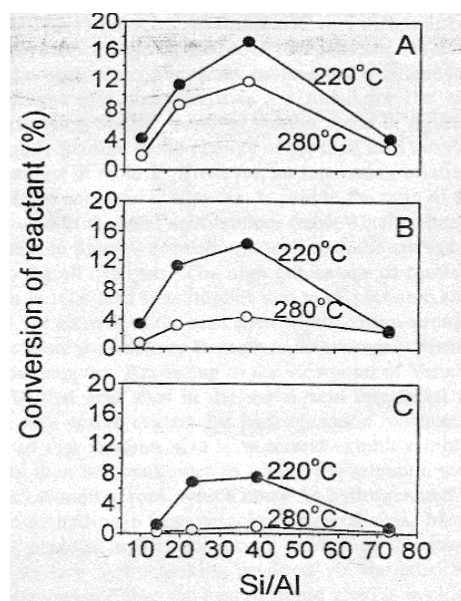


Figura N° 11: Efecto de la relación Si/Al del soporte de los catalizadores de Pt sobre HAl-MCM-41 en la conversión de la hidrogenación de (A) benceno, (B) tolueno y (C) xileno.⁽⁴¹⁾

Al comparar los resultados de las figuras N° 11(A), (B) y (C), puede observarse que la conversión del aromático disminuye al aumentar el número de grupos metílicos sustituyentes en el anillo bencénico de los reactantes. Asimismo, se observa que las conversiones obtenidas a 220 °C son mucho mayores que las obtenidas a 280 °C para todos los reactantes, alcanzándose las conversiones máximas con una relación Si/Al igual a 40. Las conversiones máximas obtenidas son 18, 14 y 8% para el benceno, tolueno y xileno, respectivamente.

4. ANTECEDENTES

La hidrogenación de tolueno ha sido estudiada en numerosos experimentos que manejan diferentes sistemas de reacción y emplean diversos catalizadores. En esta sección se describen los aspectos más esenciales que atañen a la hidrogenación catalítica de este compuesto aromático.

4.1. Características Generales del Tolueno

El Tolueno es un hidrocarburo incoloro, presente en el alquitrán de hulla. También se conoce como Toluol o Metilbenceno. Antiguamente se preparaba por destilación destructiva del bálsamo de Tolú, de ahí su nombre.⁽⁴²⁾ Los datos físico-químicos básicos del tolueno se presentan en la Tabla N°11.

Tabla N°11: Datos Físico-Químicos básicos del Tolueno.⁽⁴³⁾

Fórmula empírica	C ₇ H ₈
Densidad	0,867 gr/cm ³ a 20°C
Densidad relativa del gas	3,18
Punto de ebullición	110,6°C
Punto de fusión	-95°C
Punto de inflamación	6°C
Temperatura de ignición	535°C
Límites de explosividad	1,2-7% v/v
Solubilidad	En agua: 0,53 gr/lt a 20-25°C;
	En agua de mar: 0,38 gr/lt;
	Su solubilidad es ilimitada en cloroformo, acetona y éter.

A partir del tolueno se obtienen derivados del benceno, caprolactama, sacarina, medicamentos, colorantes, perfumes, TNT, y detergentes. Se

adiciona a los combustibles como antidetonante y como solvente para pinturas, revestimientos, caucho, resinas, diluyente en lacas nitrocelulósicas y en adhesivos. Es materia prima en la fabricación de fenol (sobre todo en Europa oriental), benceno y cresol (especialmente en Japón) y una serie de otras sustancias.⁽⁴²⁾

4.2. Hidrogenación catalítica de Tolueno

La hidrogenación de tolueno es una reacción catalítica que ocurre a temperaturas bajas, asegurando que el catalizador permanezca intacto y estable durante la reacción.⁽⁴⁴⁾

Se han empleado diversos tipos de catalizadores para la hidrogenación de los compuestos aromáticos; específicamente para el tolueno, se han utilizado catalizadores del tipo metal/soporte, ya que la adsorción de tolueno sobre las partículas del metal es fuerte debido a la interacción de los electrones π deslocalizados con el metal.

4.3. Catalizadores empleados en la Hidrogenación de Tolueno

Los catalizadores más utilizados en esta reacción son los de Pt, Ni, Ir y Pd soportados, debido a que presentan un alto grado de actividad a bajas temperaturas y a que la velocidad de esta reacción se encuentra afectada por la naturaleza electrónica del metal soportado.

Se han realizado diversos experimentos para caracterizar estos catalizadores y determinar la actividad catalítica de los mismos en la reacción de hidrogenación de tolueno. Los catalizadores soportados constituidos por conglomerados metálicos (menos de 20 átomos) con diámetros menores que 10-20 Å, son difíciles de caracterizar por su pequeñez y poca uniformidad,

además hay poca información disponible acerca de la relación entre el tamaño del conglomerado y la actividad catalítica.

Los catalizadores soportados, tal como el Pt/Al₂O₃, modificados por la incorporación de un segundo metal, como el Re o el Ir, pueden ser superiores a los catalizadores monometálicos simples porque modifican la composición de la superficie del metal.⁽⁴⁵⁾ Es importante destacar que, ocasionalmente, se han producido conglomerados bimetalicos con un alto grado de dispersión, pero frecuentemente se producen agregados con dispersiones bajas.⁽⁴⁶⁾

A continuación se muestran algunos de los experimentos de la hidrogenación catalítica de tolueno, según el catalizador empleado.

4.3.1. Catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados

Artola y colaboradores⁽³³⁾ realizaron experimentos de hidrogenación de tolueno en un reactor dinámico de lecho fijo, empleando nueve catalizadores de Pt soportados con Al₂O₃ y la zeolita HZSM-5. Las condiciones de la reacción fueron: Temperatura= 110°C, Relación de presiones parciales= $P_{H_2}/P_{Tolueno}= 4$; Velocidad espacial= 17,3hora⁻¹. Los catalizadores fueron preparados con tres métodos diferentes de impregnación del metal. El método N°1 consistió en impregnar por separado la zeolita HZSM-5 y la alúmina para luego ser mezcladas en distintas proporciones; el método N° 2 consistió en mezclar los soportes mencionados antes de ser impregnados; y el método N° 3 se impregnó sólo uno de los dos soportes y se mezcló con el otro sin impregnar en distintas proporciones. Los autores concluyeron que:

- 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 Pt/Al₂O₃ (primer método) y el Pt/(Alúmina-HZSM-5)(50/50 p/p) (tercer método, donde la alúmina es el soporte impregnado), con una conversión inicial de 0,1390 y 0,1910, y una actividad hidrogenante inicial de 26,10 y 35,85 mmol/gr*h, respectivamente.
- La alta actividad hidrogenante inicial corrobora el efecto que tiene la migración del Pt desde la alúmina hasta la superficie externa de la zeolita HZSM-5, ya que los sitios metálicos ubicados en la superficie del catalizador resultan ser de muy fácil acceso a las moléculas de tolueno, obteniéndose así una alta conversión.

Navarro y colaboradores⁽⁴⁷⁾ compararon los catalizadores de Pt, Pd y Pt-Pd soportados con sílice-alúmina en la hidrogenación de tolueno y naftaleno en presencia de dibencetiofeno (DBT). Los autores concluyeron 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 bimetalicos reveló la fuerte interacción Pt-Pd en las partículas bimetalicas formadas, indicando que el carácter electro-deficiente del platino es responsable de la fuerte la resistencia al azufre de las muestras de Pt-Pd.
-

Ali y colaboradores⁽⁴⁸⁾ emplearon un reactor catalítico de micropulsos para estudiar la hidrogenación de benceno y tolueno sobre catalizadores de 0,35%Pt, Ir, Rh, Re y U (monometálicos y bimetálicos) soportados sobre alúmina, obteniéndose como productos el ciclohexano y metilciclohexano, respectivamente. Empleando la quimiadsorción de hidrógeno, basada en la estequiometría 1:1 se determinó la dispersión del metal en los catalizadores empleados en el estudio. En la tabla N° 12 se encuentran los valores de dispersión del metal para cada uno de los catalizadores utilizados en la reacción.

Tabla N° 12: Valores de dispersión del metal soportado sobre alúmina.⁽⁴⁸⁾

Catalizador	Dispersión del metal
• <i>Monometálicos</i>	(H/M)
0,35% Pt/Al ₂ O ₃	0,70
0,35% Ir/Al ₂ O ₃	0,68
0,35% Rh/Al ₂ O ₃	0,67
• <i>Bimetálicos</i>	(H/Ms)
0,35% Pt-0,35% Ir/Al ₂ O ₃	0,65
0,35% Pt-0,35% Rh/Al ₂ O ₃	0,66
0,35% Pt-0,35% Re/Al ₂ O ₃	0,64
0,35% Pt-0,35% U/Al ₂ O ₃	0,62

En la figura N°12 se observa la conversión de los aromáticos en función de la temperatura de reacción (hasta 250°C).

Conversión, %

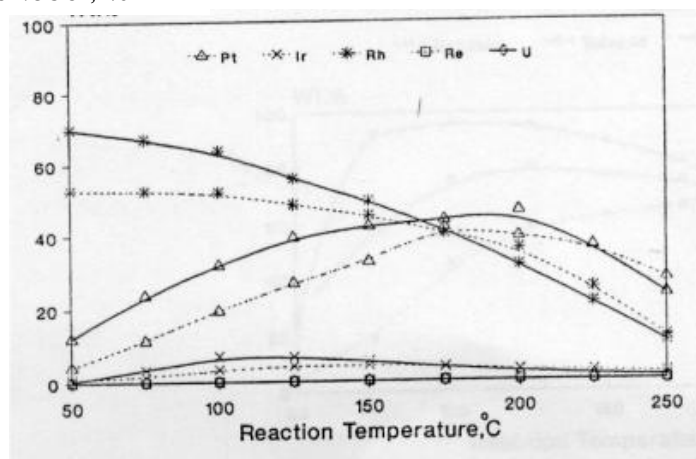


Figura N°12: Conversión de benceno (...) y tolueno (—) sobre catalizadores monometálicos.⁽⁴⁸⁾

Se puede observar que:

- Entre 50°C y 170°C, la actividad de hidrogenación disminuye en el siguiente orden: Rh > Pt > Ir > Re ~ U.
- A temperaturas mayores a 170°C, la actividad del catalizador de Pt es superior a la del catalizador de Rh, ya que a temperaturas altas los sitios ácidos del Rh se obstruyen debido a la formación de algunas especies o productos de reacción.
- La actividad de hidrogenación de la mayoría de los catalizadores pasa a través de un máximo a diferentes temperaturas de reacción, lo cual es consecuencia del equilibrio entre la hidrogenación y la deshidrogenación.
- Sobre este máximo, la velocidad de hidrogenación decrece con la temperatura para desplazar el equilibrio hacia el lado izquierdo de la ecuación:



En la figura N°13 se presenta los resultados de la hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bimetálicos a distintas temperaturas de reacción.

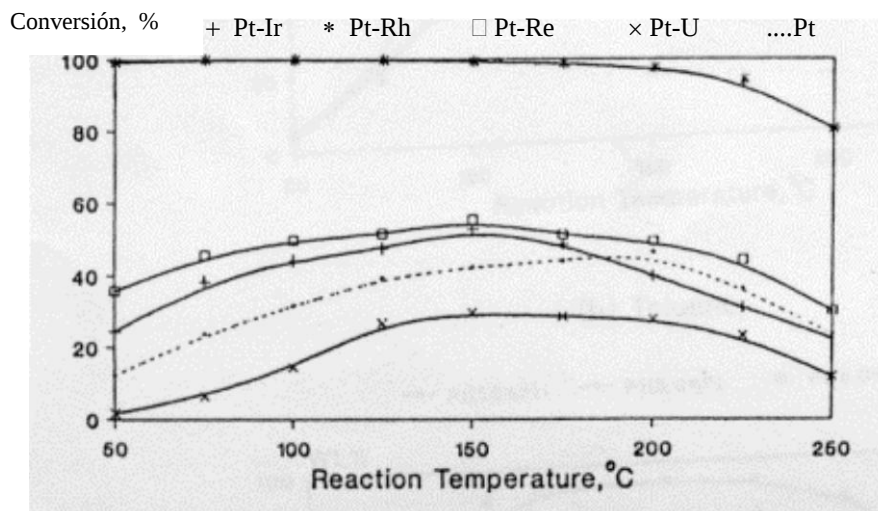


Figura N°13: Conversión de tolueno sobre catalizadores bimetálicos. ⁽⁴⁸⁾

En la figura 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, el comportamiento de la conversión frente la temperatura es similar al obtenido con catalizadores monometálicos, donde la conversión aumenta con la temperatura de reacción alcanzando un máximo entre 150-200°C, dependiendo del tipo de catalizador utilizado.

4.3.2. Catalizadores de Rodio soportados

Shirai y colaboradores⁽⁴⁹⁾ compararon la actividad de los catalizadores de Rh y Pt-Rh soportados sobre MgO en la hidrogenación de tolueno al descarboxilar el $[\text{PtRh}_5(\text{CO})_{15}]$ - a distintas temperaturas en un reactor de flujo. Ambos catalizadores fueron tratados con una corriente de He o H_2 para formar catalizadores activos y luego diluidos con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La actividad catalítica fue medida bajo las siguientes condiciones: presiones

parciales: $P_{H_2} = 0,93 \text{ atm}$ y $P_{\text{Tolueno}} = 6,58 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$, Temperatura: 80, 100 o 120 °C. Los análisis de estos catalizadores mostraron:

- Los conglomerados son suficientemente activos y estables, pero los agregados de los conglomerados son notablemente más activos éstos.
- Los análisis realizados al descarbonilar las muestras en He e H_2 a temperaturas bajas indicaron que se obtenían conglomerados (entidades metálicas constituidas por aprox. 20 átomos o menos y número de coordinación menor a 6); por el contrario, las muestras bimetalicas descarboniladas a temperaturas mayores se encontraban constituidas por agregados (entidades metálicas constituidas por más de 20 átomos y número de coordinación mayor a 6). En conclusión, las muestras descarboniladas a temperaturas menores son electrónicamente más deficientes que las tratadas a mayores temperaturas.
- Las actividades de los conglomerados de Pt-Rh soportados (bimetalicos), de casi el mismo tamaño de partícula y medidas bajo las mismas condiciones, son mayores que la del conglomerado de Rh, ya que la adición de Pt origina un pequeño incremento en la actividad de los conglomerados, porque éste tiene mayor actividad que el Rh en la hidrogenación.
- 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 casi las mismas en todos los casos.

Weber y colaboradores⁽⁵⁰⁾ estudiaron la influencia del tamaño de partícula en la actividad catalítica de los conglomerados de carbonilo de Rodio

soportados a partir de $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{ac})]$ en las celdas de la zeolita NaX en la hidrogenación de tolueno. Los conglomerados fueron descarbonilados en He y H_2 entre 150 y 400°C. Los autores observaron una fuerte dependencia de la actividad catalítica con el tamaño de partícula de los mismos, siendo los conglomerados (más pequeños) menos activos que los aglomerados.

Los mismos autores⁽⁵¹⁾ estudiaron la influencia del tratamiento de los conglomerados en la actividad catalítica de los conglomerados de carbonilo de Rodio soportados sobre la zeolita NaY, descarbonilados en He o H_2 a 200, 250 o 300°C. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- Cuando la descarbonilación fue realizada en He se obtuvieron conglomerados con actividades catalíticas similares para la hidrogenación de tolueno, mientras que al realizarla en presencia de H_2 no.
- La agregación del Rodio aumentó al incrementarse la temperatura, siendo los agregados más activos que los conglomerados.
- Las zeolitas NaX y NaY son soportes casi equivalentes.
- Los conglomerados de Rodio tienen casi la misma actividad que los de Iridio de tamaño similar sobre la zeolita NaY.

4.3.3. Catalizadores de Rutenio soportados sobre sílice-carbón activado

Los catalizadores de Rutenio preparados por el método sol-gel son capaces de convertir substratos aromáticos a los correspondientes derivados del ciclohexeno con alta selectividad. Kluson y colaboradores⁽⁵²⁾ estudiaron el desempeño de los catalizadores de Ru soportados sobre sílice o sílice-

carbón en la hidrogenación de tolueno para obtener metilciclohexenos y metilciclohexano en un reactor semicontínuo. La reacción fue llevada a cabo isotérmicamente (30 °C) y a presión atmosférica.

La hidrogenación de tolueno desempeñada sobre los catalizadores de Rutenio ocurre siguiendo el esquema de la reacción consecutiva mostrada en la Fig N° 14, donde el tolueno y ciclohexeno tienen un orden de reacción distinto a cero.

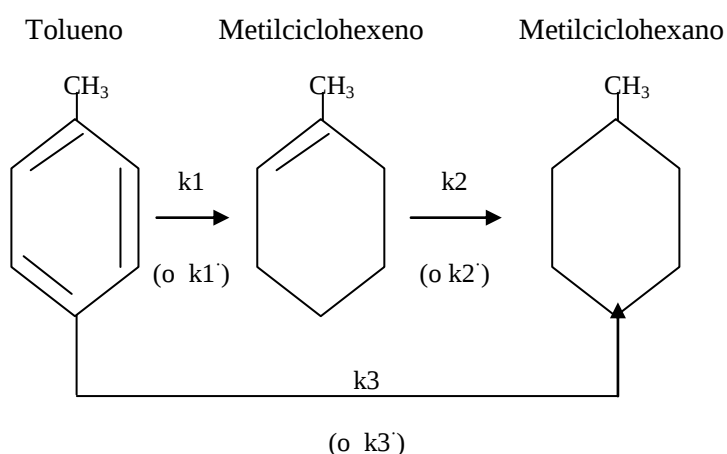


Figura N° 14: Esquema de la hidrogenación de Tolueno sobre catalizadores de Rutenio.⁽⁵²⁾

En la tabla N° 13 se muestran los parámetros cinéticos y selectividades en un tiempo de concentración máxima intermedia en la mezcla de reacción, así como las conversiones.

Tabla N°13: Datos cinéticos de la hidrogenación de tolueno en metanol y en metanol-agua.⁽⁵²⁾

Catalizadores ^a	$k_1^d \cdot 100$	$k_2^e \cdot 100$	$K_3^f \cdot 100$	N_1^c	N_2^c	N_3^c	S_B^g	X_A^h
Ru-S-1	0,5	0,5	0,03	0,13	0,20	0,13	0,41	1,0
Ru-S-2	0,3	0,3	0,02	0,20	0,29	0,18	0,38	0,73
Ru-S-3	0,1	0,01	0,005	0,12	0,20	0,10	0,35	0,48

Ru-S-4	66,3	5,1	200,1	0,99	0,64	1,22	0,26	1,0
Ru-S-5	3,3	3,9	0,26	0,15	0,38	0,15	0,44	1,0
Ru-S-6	0,2	0,3	0,02	0,20	0,25	0,17	0,40	0,68
Ru-S-7	0,3	0,4	0,02	0,16	0,28	0,11	0,39	0,77
Ru-S-8	118,5	6,2	439,5	1,17	0,51	1,42	0,24	1,0
Catalizadores^b	k₁^d*100	k₂^e*100	K₃^f*100	n₁^g	N₂^g	N₃^g	S_B^g	X_A^h
Ru-S-1	0,4	0,4	0,03	0,22	0,46	0,15	0,53	1,0
Ru-S-5	2,6	4,0	0,21	0,16	0,35	0,15	0,52	1,0

^aCatalizadores empleados en la hidrogenación de tolueno en metanol.

^bCatalizadores empleados en la hidrogenación de tolueno en metanol-agua.

^cn₁, n₂, n₃, n₁^g, n₂^g, n₃^g: ordenes de reacción correspondientes a la constante cinéticas k₁, k₂, k₃, k₁^g, k₂^g, k₃^g, respectivamente, adim.

^dConstantes cinéticas, mmol^{1-n₁}*ml^{n₁}/ gr_{catalizador}*min.

^eConstantes cinéticas, mmol^{1-n₂}*ml^{n₂}/ gr_{catalizador}*min.

^fConstantes cinéticas, mmol^{1-n₃}*ml^{n₃}/ gr_{catalizador}*min.

^gSelectividad, adim.

^hConversión, adim.

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 y la reacción se detuvo al alcanzar las conversiones de la tabla.

4.3.4. Catalizadores de Iridio

Los catalizadores de Iridio también son ampliamente utilizados en la hidrogenación de tolueno y pueden ser preparados con distintos soportes. A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos al emplear ese tipo de catalizadores.

4.3.4.1. Soportados sobre la zeolita KLTL.

Zhao y colaboradores⁽⁵³⁾ evaluaron los conglomerados de Ir de aprox. 6 átomos sobre la zeolita KLTL mediante la descarbonilación (en H₂ a 400°C) de los conglomerados de carbonilo de Iridio formados a partir del tratamiento de [Ir(CO)_{2(ac)}] en CO a 1 atm y 175°C. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- Las muestras descarboniladas, fueron catalíticamente activas para la hidrogenación de tolueno entre 60 y 100°C.
 - La actividad de estos conglomerados es aproximadamente igual a la de los conglomerados de Ir₄ y Ir₆ soportados sobre óxidos de metal, pero menor a la de un catalizador de agregados de Iridio soportado convencionalmente.
 - La preparación organometálica y la convencional originan que los conglomerados de Iridio soportado tengan estructuras y propiedades catalizadoras similares.
-

4.3.4.2. Soportados sobre MgO

Deutsch y colaboradores⁽⁴⁴⁾ 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 tratado 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 60, 80, y 100°C y 1 atm en un reactor de flujo. Los autores concluyeron 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 Ir_4 son similares al emplear $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o MgO como soporte.

4.3.4.3. Soportados sobre alúmina

A continuación se presentan distintos estudios relacionados con la hidrogenación de tolueno empleando catalizadores de Ir soportados sobre alúmina en un reactor de flujo pistón. La actividad catalítica fue medida bajo las siguientes condiciones: $P = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{H}_2} = 0,93 \text{ atm}$ y $P_{\text{Tolueno}} = 6,58 \times 10^{-2} \text{ atm}$.

Zhao y colaboradores⁽⁵⁴⁾ evaluaron catalizadores de conglomerados de Ir_4 soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diluido con alúmina, 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 $\text{Ir}_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y menor a la de los agregados de Ir soportados con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Los catalizadores de Ir_4 y Ir_6 soportados sobre MgO eran menos activos que los de agregados de Ir soportados con MgO.
- Las conversiones obtenidas fueron menores al 0,8% y no hubo 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.

Alexeev y colaboradores⁽⁵⁵⁾ estudiaron la dependencia de la actividad catalítica de los conglomerados y agregados de Iridio soportados del grado de descarbonilación del $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenido a partir del $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ y polvo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual había sido parcialmente deshidroxilado al vacío a 400°C y descarbonilado completamente en He. La actividad catalítica fue medida a 60°C. Los autores observaron que:

- La actividad catalítica del $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ soportado en la reacción de hidrogenación de tolueno fue despreciable.
- La actividad es directamente proporcional al grado de descarbonilación.

- Al alcanzar un grado de descarbonilación de 70%, la velocidad de la reacción catalítica era casi independiente del grado de descarbonilación.

Los mismos autores⁽⁴⁵⁾ estudiaron la influencia del tratamiento del soporte de los conglomerados de $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ soportado sobre Al_2O_3 calcinada a 400°C . Para ello se variaron las condiciones de tratamiento del soporte, así como el gas empleado para ello. Concluyeron que:

- Cuando la muestra fue descarbonilada en H_2 a varias temperaturas se obtuvieron distintos grados de agregación, originando una familia de conglomerados y agregados soportados con diámetros entre 9 y $33 \text{ \AA}$.
- Al descarbonilar las muestras en He se obtuvo un grado de agregación menor que al emplear H_2 bajo condiciones similares.
- Las conversiones de tolueno fueron menores del 1% con una exactitud de $\pm 10\%$, al realizarse la reacción a las mismas condiciones del experimento anterior.
- La energía de activación aparente de la velocidad de reacción fue 10-13 kcal/mol, casi los mismos valores observados para otros catalizadores de Iridio soportados para esta reacción.
- Las condiciones del pretratamiento del soporte y la dispersión del Iridio (tamaño de los conglomerados o agregados) influyen en la actividad catalítica, ya que las muestras con casi la misma dispersión (número de coordinación) tenían esencialmente la misma actividad catalítica, independientemente si la descarbonilación se llevó a cabo en He o H_2 .

- La actividad catalítica aumenta con el diámetro promedio de los conglomerados y agregados y que es mayor para el Iridio sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada que sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no calcinada.

4.3.5. Catalizadores del tipo Metal-Molibdeno soportados.

Los catalizadores de Ni-Mo y Co-Mo sulfurados han sido utilizados en los procesos de hidrotratamiento (hidrodenitrogenación, HDN; hidrodesulfuración, HDS e hidrodesmetalización, HDM) por más de 50 años. La alimentación a estos procesos se caracteriza por contener compuestos sulfurados, requiriendo presiones parciales de H_2S mínimas para mantener el catalizador saturado de azufre y obtener de esta forma la máxima actividad catalítica. Adicionalmente, la actividad y distribución de productos de estas reacciones muestran una fuerte dependencia de la presión, medio de reacción (presencia/ausencia de compuestos de azufre) y la temperatura. ^(56, 57)

Según Bunch y colaboradores⁽⁵⁶⁾, no puede obtenerse una óptima hidrogenación empleando los catalizadores de hidrotratamiento a bajas temperaturas y bajas presiones.

Según Isoda y colaboradores⁽⁵⁸⁾, 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.

Se ha demostrado⁽⁵⁹⁾ que los compuestos monoaromáticos, tal como el tolueno, prácticamente no se hidrogenan al emplear estos catalizadores (Ni-Mo y Co-Mo).

Los catalizadores de Ni-Mo han sido empleados sin sulfurar en la hidrogenación de etileno⁽⁶⁰⁾, observándose que la selectividad hacia el etano era alta pero se producían pequeñas cantidades de metano y se notó un incremento en la selectividad del catalizador al encontrarse sulfurado. Estos resultados son consistentes, ya que las partículas de Mo durante la sulfuración protegen a los sitios ocupados por partículas de Ni (portador) del efecto deteriorante de este proceso, siendo mayor la actividad luego de realizar este tratamiento.

Según el estudio de las propiedades físicas de los catalizadores⁽⁵⁹⁾, la superficie disminuye en proporción directa al contenido de coque. Sin embargo, no hay correlación directa entre la variación del volumen poroso y la cantidad de carbón, probablemente por las diferencias existentes en la distribución de poros de los catalizadores. 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.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Esta sección contempla la descripción del equipo y otros aspectos tomados en cuenta para llevar a cabo los objetivos de la investigación.

Una planta piloto no es una planta de producción para la venta, si no más bien es una planta de ensayo a fin de lograr a escalas crecientes el diagrama de flujo definitivo y las características o especificaciones de la materia prima y productos.

Sirve para:

- Probar validez de los modelos.
- Probar equipos analíticos en forma continua.
- Demostrar la factibilidad técnica de una implantación de un nuevo proceso.

El equipo utilizado es la Unidad Catatest, Modelo D de la Geomecanique, ubicada en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica, la cual tuvo que ser reparada y acondicionada por encontrarse en condiciones no operativas. En la figura N° 13 se muestra una fotografía de la misma.

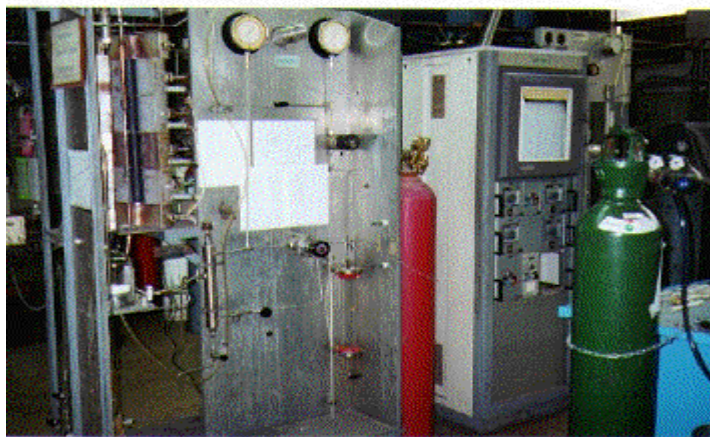


Figura N° 15: Unidad Catatest, Modelo D de la Geomecanique.

5.1. Descripción de la Planta Piloto

Las condiciones de operación determinan el material de construcción de una planta piloto. Adicionalmente, las dimensiones de cada una de las partes de la misma dependen de la cantidad de producto que se desee obtener.

A la unidad empleada se le realizaron las verificaciones de diseño de cada una de las partes que la integran para poder ser utilizada nuevamente con algunas modificaciones. Posteriormente, fueron instaladas todas las partes que integran la planta, para lo cual fue necesario adquirir válvulas, uniones y otros accesorios.

La Unidad Catatest modificada para este proceso tiene las condiciones de diseño presentadas en la Tabla N°14.

Tabla N° 14: Condiciones de diseño de la Unidad Catatest Actual.⁽⁶¹⁾

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

En la Figura N° 16 se presenta el Diagrama de Flujo de la Planta Actual.

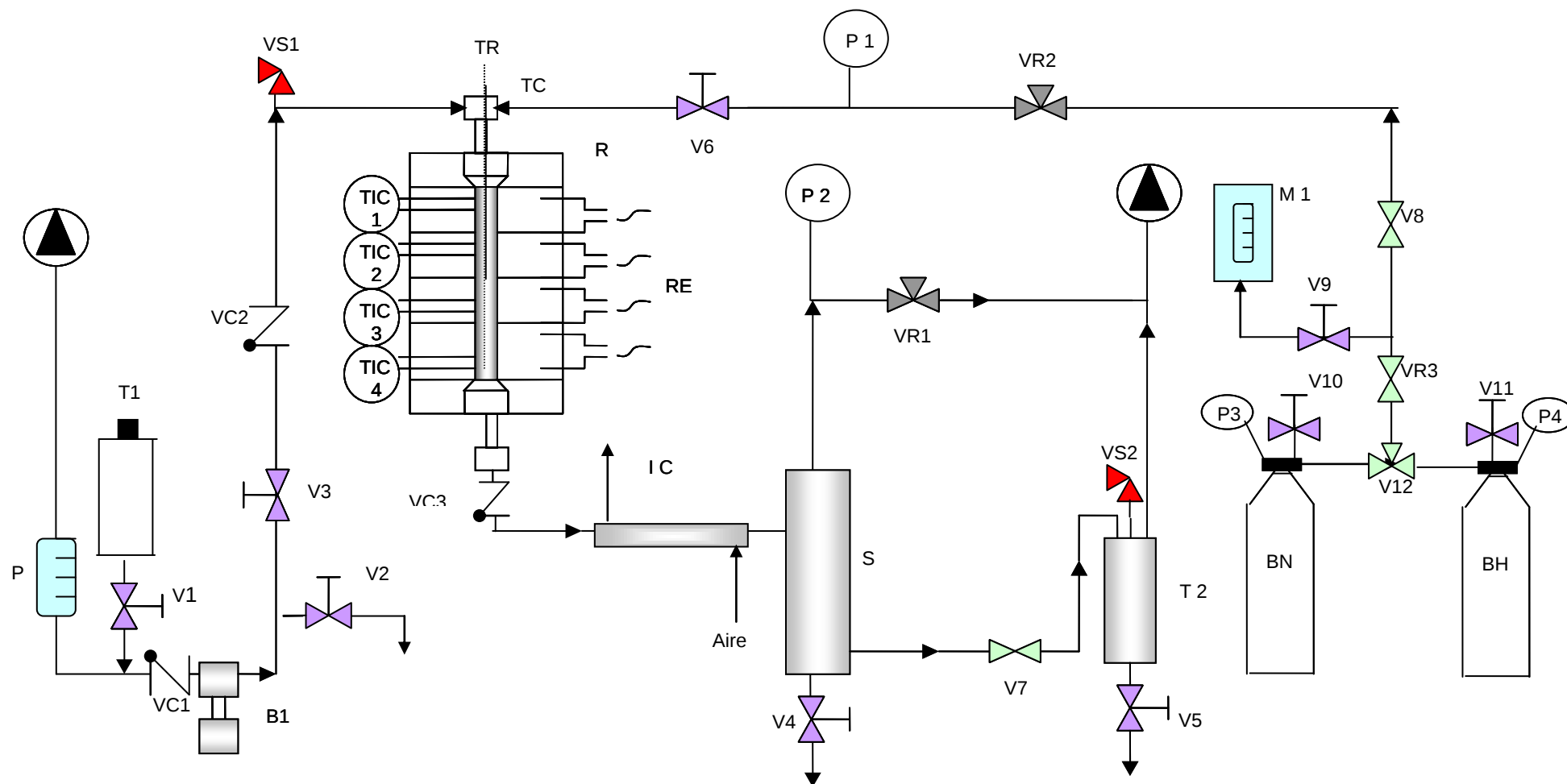


Figura N° 16: Diagrama de Flujo de la Planta Actual.

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.

S: 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.

Para hacer la descripción de la planta, se especificaron las siguientes secciones:

- Sistema de manejo de materia prima.
- Sistema fundamental.
- Sistema de manejo de productos.
- Sistema de servicios.
- Sistema de instrumentación, control y seguridad.
- Sistema de análisis de productos.

5.1.1. Sistema de manejo de materia prima

El tolueno es almacenado en un recipiente (T1) de capacidad $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, y es enviado al reactor (R) por medio de una microbomba dosificadora (B1), ajustable en operación o en reposo. La bomba posee un tornillo micrométrico graduado con diez (10) divisiones principales, cubriendo un rango desde cero (0) a (6,5). La rata de descarga se varía rotando el tornillo, y depende del fluido a bombear. (ver Apéndice I: Curva de Calibración de la bomba B1). En las figuras N° 17 y N° 18 se muestra una fotografía del sistema de manejo de tolueno.



Figura 17: Recipiente de Almacenamiento de Tolueno (T1)



Figura N°18: Bomba (B1)

El hidrógeno alimentado al reactor proviene de una bombona (BH), cuya capacidad es 6 m^3 a una presión 23,3 MPa a temperatura ambiente. El flujo de alimentación al reactor es medido con un medidor de flujo (M1).

5.1.2. Sistema fundamental

El sistema fundamental está constituido por un reactor de lecho fijo (R), el cual se muestra en la figura N° 19.

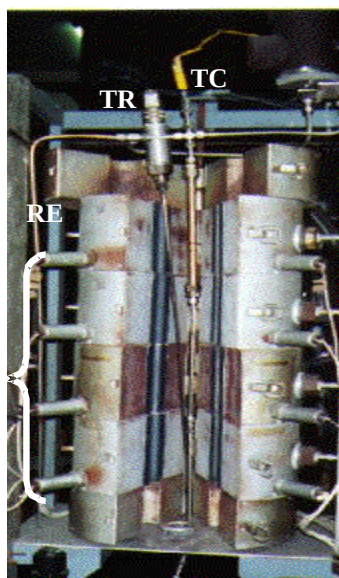


Figura N° 19: Sistema Fundamental.

Las dimensiones del reactor se presentan en la tabla N° 15.

Tabla N° 15: 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

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 de catalizador, 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 anterior. 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.

5.1.3. Sistema de manejo de productos

Los productos que salen del reactor pasan a través de un intercambiador (IC) de 0,40 m de longitud, que utiliza aire como medio refrigerante, el cual se hace circular en contracorriente; luego se dirigen al separador (S) de acero inoxidable, que se presenta en la figura N° 20, y tiene las características presentadas en la Tabla N° 16.

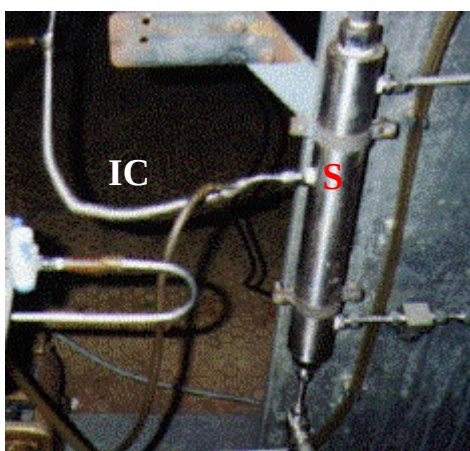


Figura N° 20: Sistema de manejo de productos.

Tabla N° 16: Características del separador (S).

Presión máxima (P _{máx} , kPa)	15.000
Longitud (L _S , m)	0,35
Diámetro interno (D _{IS} , m)	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Diámetro externo (D _{ES} , m)	$4,5 \cdot 10^{-2}$

La alimentación al separador es lateral y se encuentra a una altura del fondo de 0,23 m; las salidas son laterales y se encuentran a 0,04 m y 0,32 m el fondo. La fase gaseosa que sale del separador (S) pasa a través de una válvula reguladora (VR1) donde reduce su presión y posteriormente es liberado al ambiente, mientras que la fase líquida es recolectada por el fondo.

5.1.4. Sistema de instrumentación, control y seguridad

La instrumentación de la planta se encuentra constituida por:

- Dos indicadores de presión (P1) y (P2) de acero inoxidable con vidrio de seguridad, con un rango de operación de 0 a $1,60 \cdot 10^4$ kPa. El indicador (P1) permite medir la presión en la línea de entrada al reactor, mientras que (P2) mide la presión en la línea de salida del separador; ambos indicadores se muestran en la figura N° 21.

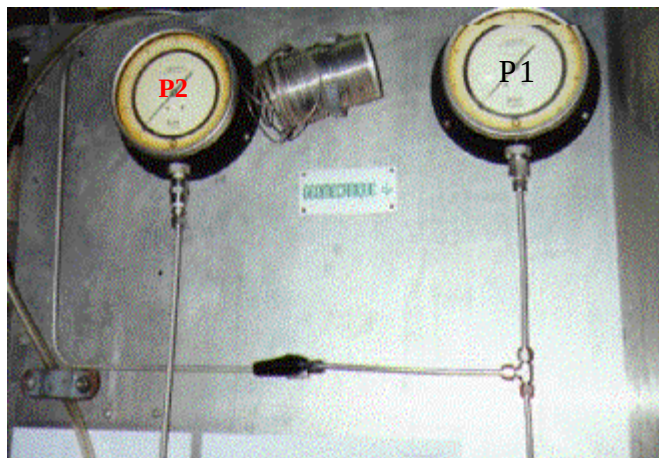


Figura N° 21: Indicadores de Presión de la unidad.

Adicionalmente, cada bombona posee un medidor de presión (P3 para el N_2 y P4 para el H_2) que indica la presión en la línea de salida del gas y en el interior del cilindro (BN, BH), como se muestra en la figura N° 22.

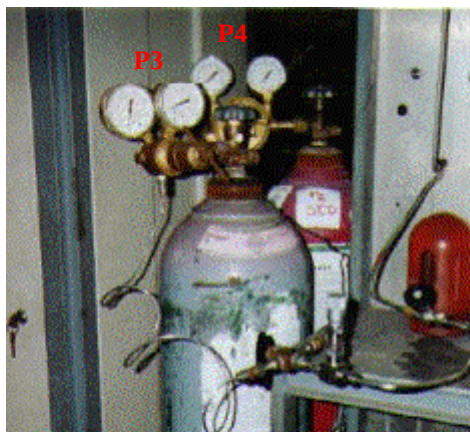


Figura N° 22: Indicadores de Presión de las bombonas.

- En el interior del reactor (R) existe una termocupla (TC) para medir la temperatura en el lecho de catalizador, la cual es registrada en un indicador digital. En la parte externa se encuentra una termocupla (TR), que recibe cuatro termocuplas de hierro constantán

(TIC1,...,TIC4) que se encuentran conectadas a cuatro reguladores Plastomatic-D con un rango de operación de 50°C a 600°C.

- El flujo de Tolueno se obtiene midiendo con una pipeta (P) de 5 ml el volumen de fluido para un tiempo determinado, esto depende de la posición del tornillo micrométrico de la bomba. El flujo de Hidrógeno se mide a través de un medidor de flujo (M1).

La unidad posee dos sistemas de control, uno para la temperatura del reactor y otro para la presión del sistema.

- La temperatura en el reactor se controla con las termocuplas (TIC1,...,TIC4) que están conectadas a cuatro controladores Plastomatic-D, señalados en el panel de control como SHELL I, SHELL II, SHELL III y SHELL IV (Figura N° 23). Cada uno de ellos corresponde a una termocupla tal como se muestra en la Tabla N°17.



Figura N° 23: Panel de control de la Planta

Tabla N°17: Relación entre los controladores y las termocuplas.

Controlador	Termocupla
SHELL I	TIC4
SHELL II	TIC3
SHELL III	TIC2
SHELL IV	TIC1

El controlador Plastomatic-D es un controlador electrónico con dos puntos de disparo. El punto de disparo N° 1 está relacionado con el Set-Point, que se ajusta presionando el centro del botón y al mismo tiempo girando el reborde exterior para llevarlo al valor fijo requerido. El ajuste del punto de disparo N° 2 se hace por medio del potenciómetro que está localizado en la esquina superior derecha en la parte posterior del controlador. La lámpara roja se ilumina para indicar que la condición medida excede el Set-Point, la lámpara anaranjada es para indicar la señal límite.

- La presión de entrada al reactor es controlada mediante una válvula de reguladora (VR2) de acero inoxidable cuya entrada máxima es de $4,20 \cdot 10^4$ kPa y cuyo intervalo de salida es de 0 a $2,10 \cdot 10^4$ kPa. Esta válvula, en conjunto con la válvula (VR1) que opera en el mismo rango, regulan la presión en el reactor. Ambas válvulas se muestran en la Figura N° 24.

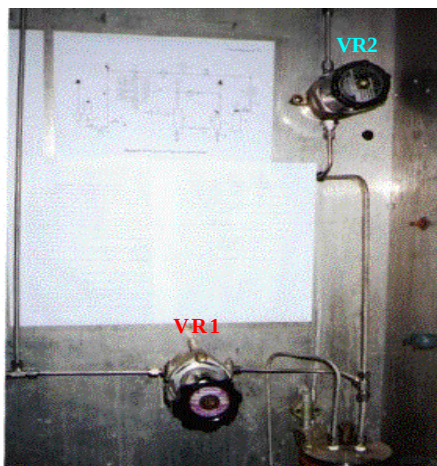


Figura N° 24: Válvulas reguladoras de presión del sistema

- El flujo de hidrógeno es controlado mediante la válvula reguladora VR3.

El sistema de seguridad se encuentra constituido por dos válvulas de acero inoxidable:

- La válvula de seguridad (VS1) impide que la presión sea mayor a $1,50 \cdot 10^4$ kPa en el reactor.
- La válvula (VS2) sirve para evitar que la presión sea excesiva en el recipiente (T2).

5.2. Condiciones de operación

A continuación se presentan los diferentes factores utilizados para la selección de las variables operacionales del proceso de Hidrogenación de Tolueno. Los catalizadores empleados fueron: Pt/HZSM-5, Pt/Alúmina, Pt/Alúmina (Reformado), Ni-Mo/Alúmina y Co-Mo/Alúmina.

Tanto la presión como la temperatura de operación fueron determinadas de acuerdo a las referencias consultadas^(33, 44, 45, 49, 53-55); siendo el rango de temperaturas de estudio de 120 – 280 °C, a una presión de operación igual a 1, 5 y 10 atm. La relación de presiones parciales del hidrógeno y el tolueno utilizada fue: $P_{H_2}/P_{Tolueno} = 3$.

5.2.1. Capacidad, carga y parámetros de operación del reactor

El reactor utilizado en las experiencias es de flujo integral, y opera en un rango de velocidades espaciales (s) entre 14,5 y 47,4 h⁻¹. Este tipo de reactor presenta las siguientes características:⁽⁶²⁾

- La conversión varía en un rango cambiando la rata de flujo.

- Se pueden analizar datos isotérmicos por medio de ecuaciones integradas para flujo pistón.

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.

- **Efecto de dispersión axial:**

La relación entre la longitud del lecho a diámetro de partícula (L/D_p) influye notablemente en la evaluación de catalizadores, ya que si ésta es inadecuada se presentan problemas debido a efectos difusionales que afectan los valores de conversión al no operar en un régimen cinético. Para tener efectos de dispersión axial despreciables en reactores tubulares de lecho fijo se pueden emplear los criterios presentados en la tabla N° 18.

Tabla N° 18: Criterios para la selección de la relación L/D_p ⁽⁶²⁾

Estado de agregación	L/D_p (adim)
Gases	≥ 100
Líquidos	≥ 200
Mezclas líquido-gas	≥ 350

Según Perry⁽²⁾, para sistemas de gases y/o líquidos la relación debe ser mayor o igual que 50.

- **Efecto de acanalamiento:**

Los problemas de acanalamiento, que producen perfiles de velocidad inadecuados son el resultado de relaciones de diámetro de reactor a diámetro de partícula (D/D_p) no convenientes. Los datos provenientes de reactores con valores de D/D_p son dudosos y se recomienda operar con

valores mayores que 10. Algunos investigadores sugieren que sea con relaciones superiores a 30.

- **Criterio de dilución:**

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⁽⁶²⁾ se ha demostrado que para un valor de dilución del 50% el efecto sobre el grado de conversión es despreciable.

Tomando en cuenta estos criterios, se eligieron 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° 19.

Tabla N° 19: Parámetros para evitar los efectos de dispersión axial, acanalamiento y dilución. (D_p : 0,125-0,150 mm)

Longitud de lecho a diámetro de partícula (L/D_p , adim)	356
Diámetro efectivo del reactor a diámetro de partícula (D/D_p , adim)	67
Dilución (b, %)	50

Como puede observarse se tomaron valores de L/D_p y D/D_p muy elevados para garantizar que los efectos de dispersión axial y acanalamiento sean mínimos. Posteriormente, se realizaron los cálculos pertinentes para obtener el volumen de materias primas y catalizador que se utilizaron durante las experiencias de este trabajo. En la tabla N° 20 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla N° 20: Volumen de materias primas y catalizador empleado en cada experiencia.

Volumen del lecho catalítico (V_{LC} , cm^3)	3,2
Volumen de catalizador (V_C , cm^3)	1,6
Volumen de diluyente (V_D , cm^3)	1,6
Flujo volumétrico de tolueno (V_{Tolueno} , cm^3/hora)	23,5- 76,9
Flujo volumétrico de Hidrógeno (V_{H_2} , cm^3/hora)	16160- 53162
Longitud del lecho con diluyente (L , cm)	4,9

La figura N° 25 muestra de forma esquemática la distribución del relleno en el interior del reactor.

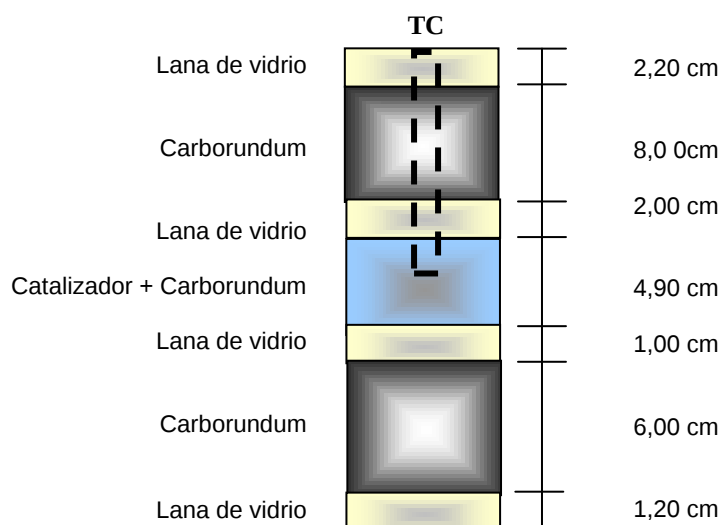


Figura N° 25: Esquema de la carga del reactor (R).

Puede observarse que el reactor (R) contiene tres lechos principales: uno intermedio de catalizador diluido con carborundum y dos lechos, uno inferior y otro superior, de carborundum. Entre cada uno 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⁽¹³⁾, que 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. En el Apéndice II: Cálculos de la capacidad de la carga del reactor, se encuentran los detalles de los cálculos de esta sección.

5.3. Sistema de análisis de productos

El análisis de los productos obtenidos en la reacción fue efectuado empleando cromatografía en fase gaseosa. El equipo empleado fue un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5840A, el cual se encuentra conectado a un terminal Hewlett Packard modelo 18850A GC que reporta el análisis cromatográfico. En la figura N° 26 se muestra una fotografía del equipo.



Figura N° 26: Sistema de Análisis de Productos

El cromatógrafo posee una columna con las características de la tabla N° 21.

Tabla N° 21: Características de la columna del cromatógrafo.

Serial	SGP353124-4
Longitud (L_{columna} , m)	3,658
Diámetro interno (D_{Icolumna} , m)	$3,18 \cdot 10^{-3}$
Material	Acero Inoxidable
Relleno	20% OV-101. Chrom PAW 80/100

Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- Presión en la línea:
 - N_2 : $2,76 \cdot 10^2$ kPa (40 psig)
 - H_2 : $2,76 \cdot 10^2$ kPa (40 psig)
 - Aire: $2,76 \cdot 10^2$ kPa (40 psig)
- 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 ↑): 4.
- Señal (FID SGN1): A.
- Sensibilidad (SLP SENS): 0.
- Área restringida (AREA REJ): 2000.
- Flujo de A (FLOW A): 16.
- Flujo de B (FLOW B): 4.
- Opciones (OPTN): 0.

El calibrado del equipo se realizó inyectando componentes puros, tanto del reactante (tolueno) como del producto (metilciclohexano), para determinar el tiempo de retención. A continuación se presentan dos cromatogramas típicos obtenidos al inyectar al cromatógrafo 0,1 μ l de las sustancias puras: tolueno y metilciclohexano.

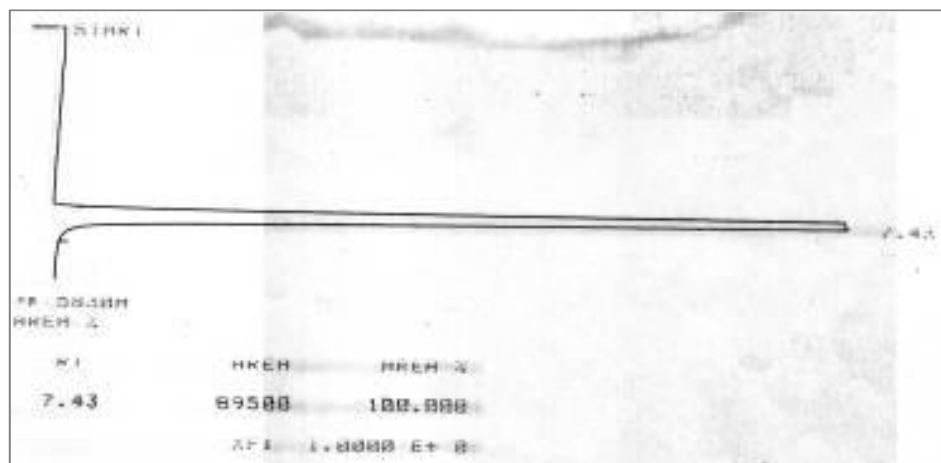


Figura N° 27: Cromatograma patrón de tolueno puro.

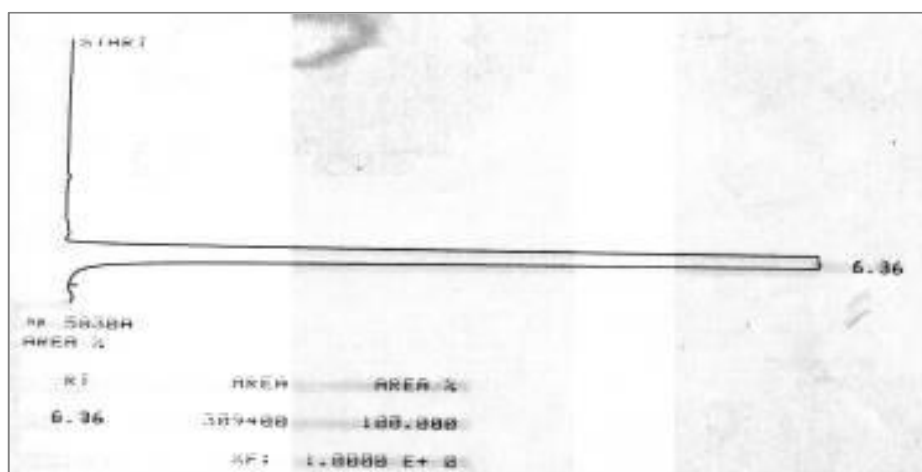


Figura N° 28: Cromatograma patrón de metilciclohexano puro.

Se observa que el tiempo de retención para el tolueno es aproximadamente de 7 minutos y 43 segundos, mientras que para el metilciclohexano es de 6 minutos y 36 segundos.

5.4. Procedimiento experimental

A continuación se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo al realizar las pruebas de hidrogenación de tolueno. La identificación de los componentes de la planta se basa en la nomenclatura establecida para el esquema del equipo (Figura N° 16).

5.4.1. Arranque, puesta en marcha y parada de la Planta

El arranque y parada de toda planta piloto es probablemente la parte más sofisticada y de mayor riesgo en todo proceso de investigación, debido al número de variables que hay que controlar y que afectan directamente los datos experimentales. Los pasos a seguir son los siguientes:

- **Pasos Previos:**

1. Calcinación. Esto debe ser realizado en el equipo de calcinación y solamente para los catalizadores que lo requieran. (Ver Apéndice III: Método de calcinación de los catalizadores).
2. Purgar la bomba (B1) abriendo V1 y V2 hasta que el tolueno pueda ser recolectado en un recipiente por la línea de V2.
3. Calibrar la bomba (Ver Apéndice I: Curva de Calibración de la bomba B1). Solamente se hizo una vez antes de realizar la primera experiencia en la planta; ya que cuando se realizaron el resto de las pruebas, solo bastó con verificar que la bomba estuviera mandando el flujo deseado.

- **Carga del reactor:**

4. Cargar el reactor según el esquema de la figura N° 25 con el catalizador que corresponda.
 5. Montar el reactor en la planta.
-

6. Verificar que las válvulas de V7 a V12, VR1 y VR3 se encuentren cerradas, mientras que VR2 y V6 se encuentren abiertas.
7. Abrir V12 y V8.
8. Abrir V10 para permitir el paso de N₂, regulando la presión de la línea hasta 3,4 atm (50 psia) en P3.
9. Regular el flujo de nitrógeno con VR3.
10. Carga el sistema con nitrógeno hasta una presión de 19,7 atm (20 bar) en P2.
11. Cerrar V10, V12, VR3 y V8.
12. Esperar un mínimo de 24 horas para determinar la existencia de posibles fugas, las cuales son detectadas si existe una disminución de presión en el sistema. En caso de que existan, deben ser localizadas y eliminadas.
13. Cubrir el reactor (R) con las mantas de calentamiento donde están colocadas las resistencias eléctricas (RE).

- **Puesta en marcha:**

14. Encender el sistema de control de la planta pulsando el botón ON; esto permite el suministro de energía eléctrica a toda la unidad.
15. Suministrar energía eléctrica a las resistencias (RE) que calientan al reactor, colocando el botón del regulador Plastomatic D correspondiente a SHELL IV en la posición ON.
16. Activación del catalizador (Ver Apéndice IV: Método de activación de los catalizadores).
17. Fijar la temperatura para la hidrogenación de tolueno; esto se hace en el regulador SHELL IV presionando el centro del botón y al mismo tiempo girando el reborde exterior para llevarlo al valor fijo deseado.
18. Esperar condiciones estacionarias de temperatura.
19. Seleccionar el flujo de tolueno deseado manipulando el tornillo micrométrico de la bomba B1.

20. Purgar la bomba (B1) abriendo V1 y V2 hasta que el tolueno pueda ser recolectado en un recipiente por la línea de V2.
21. Cerrar la válvula V2.
22. Permitir el paso de tolueno al sistema abriendo la válvula V3.
23. Prender la bomba B1 con el botón ON del panel de control.
24. Abrir la válvula que permite el paso del aire hacia el intercambiador (IC).
25. Mantener abierta la válvula V4 hasta que salga la 1º gota de tolueno, luego cerrar V4.
26. Activar el cronómetro, vaciando a los 10 minutos. Mientras esto ocurre pasar a los pasos siguientes.
27. Alimentar el H₂ gaseoso abriendo V11 y V12, regulando la presión en P4 a 40 psia.
28. Abrir V9 para medir el flujo de H₂ con M1, regulándolo con VR3.
29. Abrir V8 y cerrar V9.
30. Activar el cronómetro nuevamente. En este momento comienza el tiempo de reacción (1,5 horas).
31. Vaciar el separador (S) cada 10 minutos, recolectando una muestra cada 15 minutos, para ello abrir y cerrar la válvula V4.
32. Chequear periódicamente los flujos de H₂ y tolueno, así como la temperatura del reactor.
33. Realizar el análisis cromatográfico de los productos (ver sección 5.4.2. Operación del Cromatógrafo).
34. Cerrar V8 cuando halla terminado el tiempo de reacción.
35. Cambiar la posición del tornillo micrométrico de la bomba.
36. Repetir los pasos desde (26) (obviando el paso 27) hasta cubrir el rango de velocidades espaciales de estudio.

• **Parada de la planta:**

37. Apagar la bomba B1 con el botón OFF del panel de control, cerrar V3 inmediatamente.
38. Impedir el paso de H_2 cerrando la bombona.
39. Cerrar V1, abrir V9 y luego cerrar V8 para despresurizar la línea.
40. Colocar el botón del regulador Plastomatic D en la posición OFF.
41. Permitir el paso de N_2 al sistema abriendo V10, V12 y V8; cerrar V9.
42. Abrir las camisas de calentamiento que cubren el reactor (R).
43. Esperar que el sistema alcance la temperatura ambiente.
44. Cerrar V10, V12, VR3 y V8 para impedir el paso de N_2 , abrir V9.
45. Verificar que el separador (S) se encuentre vacío, si no lo está, descargarlo.
46. Apagar el sistema de control de la planta pulsando el botón OFF.

5.4.2. Operación del Cromatógrafo

Para realizar el análisis de las muestras debe desarrollarse la siguiente metodología:

1. Colocar el equipo en modo OPERATE.
2. Abrir el N_2 y colocarlo a una presión de 40 psig.
3. Medir el flujo de nitrógeno con el burbujómetro, regulándolo con el suiche A a un flujo de 20-30 ml/min.
4. Presionar dos veces LIST para observar las condiciones a las cuales está operando el equipo.
5. Colocar las condiciones del equipo mostradas en la sección 5.3.
6. Abrir el hidrógeno y luego el aire, regulando su flujo a una presión de 40 psig.
7. Prender el piloto del equipo cuando la temperatura del inyector (INJ TEMP) sea mayor o igual a 150°C.

8. Esperar y chequear que el botón READY esté encendido, lo que indica que las condiciones deseadas se han alcanzado.
 9. Inyectar 0,1 μ l de muestra en el equipo, y al mismo tiempo presionar la tecla START RUN.
 10. Esperar el tiempo de corrida (TIME 1).
 11. Repetir los pasos (i) y (j) hasta analizar las muestras deseadas.
 12. Al terminar los análisis, colocar el equipo en STAND BY.
 13. Cerrar el hidrógeno y el aire.
 14. Abrir el horno para ventilarlo.
 15. Cerrar el N₂ cuando la temperatura TEMP 1 sea aproximadamente la temperatura atmosférica.
-

6. PROBLEMAS OPERACIONALES

La puesta en marcha y funcionamiento del equipo utilizado se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental recomendado en la sección 5.4 de la Parte Experimental. Como era de esperarse, durante el desarrollo de las experiencias prácticas se presentaron una serie de problemas, que fueron subsanándose a medida que iban apareciendo. Esto permitió adquirir mayor destreza en el manejo del equipo utilizado.

En lo que respecta a la carga y descarga del reactor y recolección de productos, se detectó el desprendimiento de vapores peligrosos de desagradable olor provenientes de las sustancias contenidas en el reactor. Este factor de riesgo se redujo empleando el equipo de protección apropiado. En el Apéndice V: *Descripción de los reactantes utilizados* se presenta la descripción de los reactivos y productos manipulados en las experiencias prácticas, incluyendo los posibles riesgos cuando son utilizados.

La realización de las experiencias implicó tomar en consideración: los requerimientos de materiales, factores de seguridad tanto para el operador como para el proceso en sí y la disponibilidad inmediata de piezas de otros equipos en desuso, préstamos y otros.

Adicionalmente, el equipo tuvo que ser modificado después de construido para la optimización de las condiciones experimentales; por lo cual se colocaron dos líneas de alimentación para el H_2 y N_2 y se construyó un medidor de flujo, entre otros detalles.

Cuando se calibró la bomba, surgió el problema de que no se podían obtener flujos iguales para la misma posición del tornillo micrométrico, ya que este

último se encontraba aislado. Para solventar la situación, se buscaron las herramientas necesarias y finalmente se reparó la bomba.

El control de la temperatura fue otro inconveniente presentado, ya que al realizar las pruebas a un valor determinado de esta variable, fue necesario realizar el ajuste con sumo cuidado, debido a que la misma presentaba oscilaciones y no alcanzaba el set point con facilidad.

Finalmente, al regular la presión en el sistema, se encontró que la válvula VR1 se encontraba dañada. Por lo tanto, tuvo que ser reemplazada para continuar con el estudio.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las pruebas catalíticas de Hidrogenación de Tolueno a escala piloto realizadas con diferentes catalizadores: Pt/HZSM-5, Pt/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas), Ni-Mo/Al₂O₃ (Comercial) y Co-Mo/Al₂O₃ (Comercial). Todas las experiencias fueron llevadas cabo con catalizador fresco. Los cálculos pertinentes se encuentran en el Apéndice VI: *Cálculos Tipo*.

7.1. Catalizadores de Platino soportados

Se emplearon tres catalizadores de Pt:

- Catalizador 1: Pt/HZSM-5.
- Catalizador 2: Pt/Al₂O₃.
- Catalizador 3: Pt/Al₂O₃ (Catalizador de Reformación de Naftas).

7.1.1. Catalizador 1: Pt/HZSM5

Este catalizador fue preparado por Artola y colaboradores⁽³³⁾, y en sus estudios reportan las propiedades presentadas en la Tabla N° 22.

Tabla N° 22: Propiedades del Catalizador 1: Pt/HZSM-5.⁽³³⁾

Área Superficial (m ² /g)	343
Contenido de Platino (%)	0,5
Relación Si/Al en la zeolita	34,71
Actividad Hidrogenante Inicial (mmol/g.h)	8,26

Este catalizador fue utilizado para poner en marcha la planta y realizar la primera prueba de Hidrogenación de Tolueno. Solo se disponía de una pequeña cantidad del mismo (aproximadamente 1 g), y por tal motivo, las condiciones de operación estuvieron restringidas. Se pensó realizar la prueba a las siguientes condiciones: temperatura igual a 120°C, presión igual a una atmósfera y cubrir un rango de velocidades espaciales de 14,5 a 47,4 h⁻¹. Una vez colocada la posición del tornillo correspondiente a la primera velocidad espacial, se tomaron las muestras cada 15 minutos, observándose una disminución de la conversión al transcurrir el tiempo, es decir, no se llegó en ningún momento a la conversión en estado estacionario. Los resultados obtenidos se muestran claramente en la Tabla N° 23, en donde se observa un decrecimiento progresivo en los valores de conversión, comenzando desde 0,07% a los 15 minutos y finalizando en 0,00% a los 105 minutos de reacción, lo que indica la desactivación del catalizador.

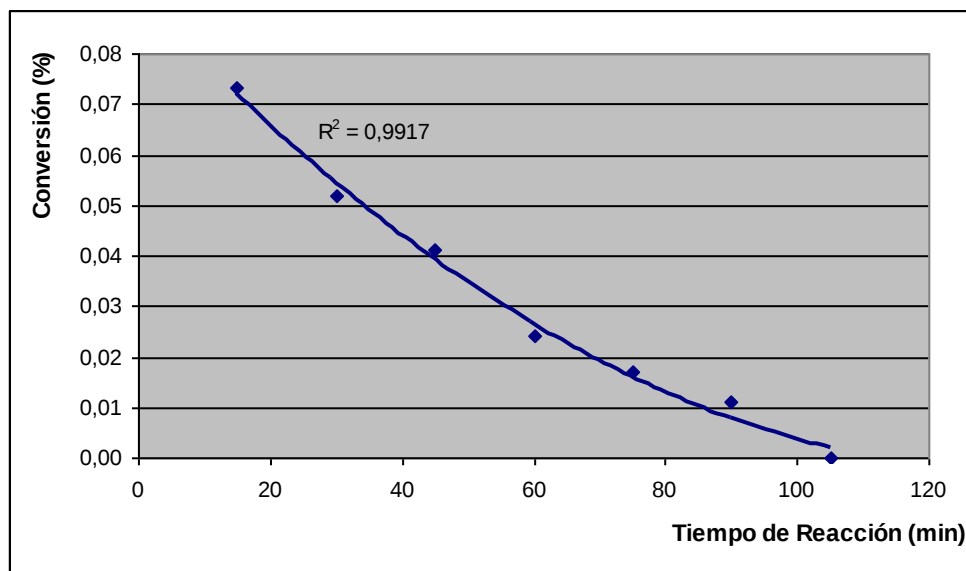
Tabla N° 23: Datos experimentales para el Catalizador 1 (Pt/HZSM-5)

a T=120 °C, P=1 atm y s=14,5 h⁻¹.

Tiempo de Reacción (min)	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano Wj (%)	Fracción Másica del Tolueno Wi (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano Xj (%)	Fracción Molar del Tolueno Xi (%)	Conversión (%)
15	2.828	3.865.000	0,08	99,92	0,07	99,93	0,07
30	7.822	15.150.000	0,06	99,95	0,05	99,95	0,05
45	4.591	11.230.000	0,04	99,96	0,04	99,96	0,04
60	4.842	20.270.000	0,03	99,97	0,02	99,98	0,02
75	3.184	18.920.000	0,02	99,98	0,02	99,98	0,02
90	1.868	17.180.000	0,01	99,99	0,01	99,99	0,01
105	0	11.100.000	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00

El comportamiento puede visualizarse en la Figura N° 29, donde se obtiene una curva que disminuye gradualmente a lo largo del tiempo hasta llegar al valor de conversión igual a cero. Finalmente, debido a esta situación, no pudo cubrirse el rango de velocidades espaciales predicho.

Figura N° 29: Curva de desactivación del Catalizador 1 (Pt/HZSM-5).



Adicionalmente, pudo observarse que los valores de conversión son sumamente pequeños (valor máximo 0,07%). Este resultado puede atribuirse a los altos valores de velocidad espacial de trabajo, donde existe un reducido tiempo de contacto entre los reactantes y el catalizador. Disminuir el rango de velocidades espaciales de trabajo implicaría una de las dos opciones siguientes: disminuir el flujo volumétrico de tolueno empleado y/o aumentar el volumen de lecho catalítico. Lamentablemente, ninguna de las dos opciones fue viable, ya que la bomba B1 no podía manejar caudales menores al que se estaba empleando y además no se disponía de suficiente cantidad de catalizador para aumentar el lecho catalítico.

Artola y colaboradores⁽³³⁾ alegan en sus estudios que el catalizador de Pt/HZSM-5 es el que presenta una mayor desactivación a medida que

transcurre el tiempo, obteniendo unos valores de conversión de 0,53% a los 10 minutos y 0,14% a los 100 minutos de reacción; los cuales son mayores a los obtenidos en este trabajo, aunque no puede hacerse una comparación válida debido a las diferencias en las condiciones de operación (menor velocidad espacial, menor tamaño de partícula).

Por otro lado, indican⁽³³⁾ que dicho catalizador no presenta una buena dispersión del platino sobre el soporte, lo cual es un factor que influye en la actividad hidrogenante por depender principalmente de los moles de platino accesibles. Asimismo, la desactivación podría explicarse por la presencia de sitios ácidos que actúan en la reacción, produciendo compuestos que disminuyen su actividad catalítica.

7.1.2. Catalizador 2: Pt/Al₂O₃

Al igual que el Catalizador 1 (Pt/HZSM-5), este catalizador fue preparado por Artola y colaboradores⁽³³⁾. En la Tabla N°24 se reportan algunas de sus propiedades.

Tabla N° 24: Propiedades del Catalizador 2 (Pt/Al₂O₃).⁽³³⁾

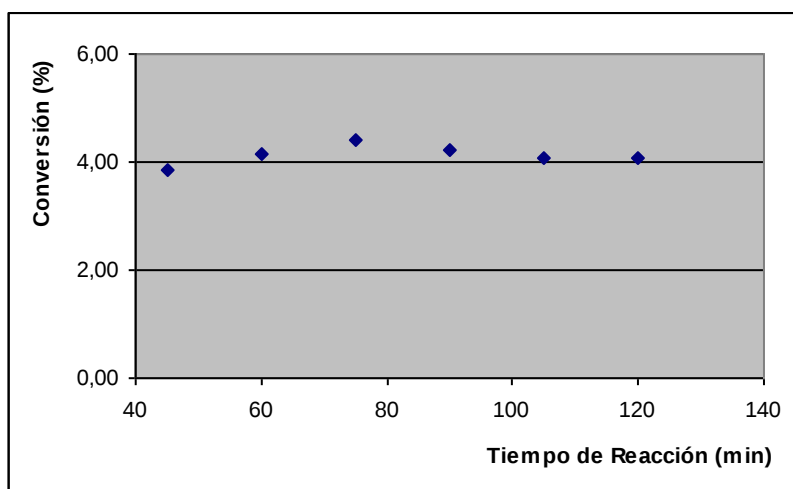
Área Superficial (m ² /g)	145
Contenido de Platino (%)	0,44
Relación Si/Al en la zeolita	0,15
Actividad Hidrogenante Inicial (mmol/g.h)	26,10

Se planteó estudiar la actividad catalítica de este catalizador para la Hidrogenación de Tolueno; pero al igual que el Catalizador 1 (Pt/HZSM-5), solo se disponía de una pequeña cantidad del mismo, con la cual se realizó solo una prueba a las siguientes condiciones de operación: temperatura

igual a 120°C, presión igual a 1 atmósfera y un rango de velocidades espaciales entre 14,5 y 47,4 h⁻¹. No se pudieron disminuir los valores de velocidad espacial, ya que al igual que con el catalizador 1, no se disponía de suficiente cantidad para ello. En contraste con el catalizador anterior (Pt/HSZM-5), con éste si pudieron alcanzarse condiciones estacionarias de conversión una vez fijado el primer valor de velocidad espacial. El muestreo fue realizado cada 15 minutos.

La conversión en estado estacionario está en el orden de 4,06% y fue alcanzada a partir de los 45 minutos de reacción, permaneciendo constante a lo largo del tiempo hasta los 120 minutos, como puede ilustrarse en la Figura N° 30.

Figura N° 30: Condiciones estacionarias de conversión para el Catalizador 2 (Pt/Al₂O₃). T=120°C, s=14,5 h⁻¹ y P=1 atm.



Una vez obtenido este valor, se varió la velocidad espacial al siguiente valor (s=25,5 h⁻¹), donde nuevamente se alcanzaron condiciones estacionarias, siendo la conversión a los 120 minutos de reacción igual a 2,20%. Similarmente, se obtuvieron las conversiones en estado estacionario para s=36,4 h⁻¹ y s=47,4 h⁻¹. Los resultados se muestran en la Tabla N° 25.

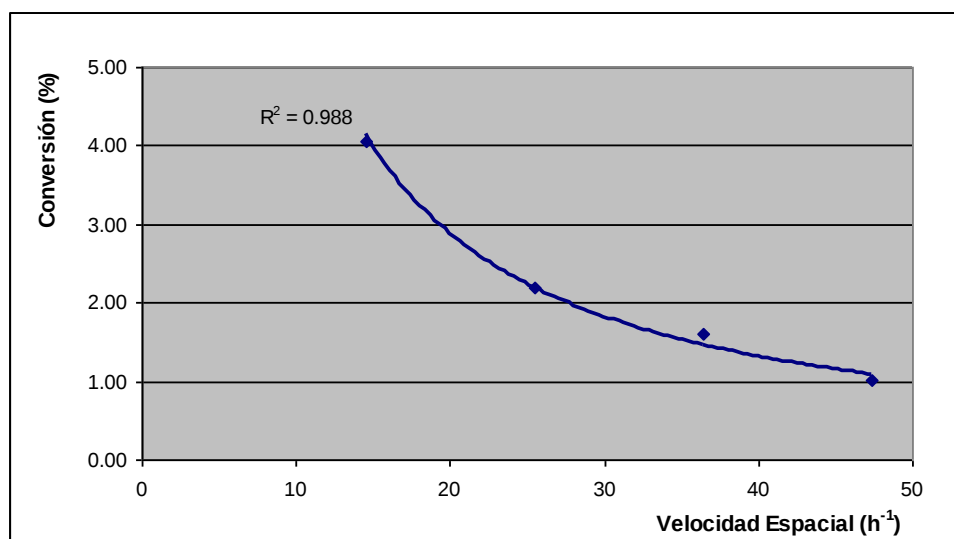
Tabla N° 25: Datos experimentales para el Catalizador 2 (Pt/Al₂O₃)
a T=120 °C, P=1 atm y s=14,5 – 47,4 h⁻¹.

Velocidad Espacial (s, h ⁻¹)	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano o W _j (%)	Fracción Másica del Tolueno W _i (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano o X _j (%)	Fracción Molar del Tolueno X _i (%)	Conversión (%)
14,5	740.600	17.560.000	4,32	95,68	4,06	95,94	4,06
25,5	123.000	5.500.000	2,34	97,66	2,20	97,80	2,20
36,4	208.400	12.840.000	1,71	98,29	1,60	98,40	1,60
47,4	125.100	12.240.000	1,08	98,92	1,02	98,98	1,02

Adicionalmente, al finalizar el estudio de la última velocidad espacial s=47,4 h⁻¹, se volvió a trabajar con la primera (s=14,5 h⁻¹), comprobando así la reproducibilidad de las conversiones obtenidas y verificando que el catalizador no se había desactivado.

En la Figura N° 31 se ilustra el comportamiento de la conversión en función de la velocidad espacial para este catalizador.

Figura N° 31: Efecto de la Velocidad Espacial sobre la Conversión para el Catalizador 2 (Pt/Al₂O₃) a T=120 °C y P=1 atm.



En el gráfico anterior se observa el efecto de la velocidad espacial sobre la conversión para el Catalizador 2 (Pt/Al₂O₃). Se distingue, como era de esperar, que un aumento en los valores de velocidad espacial promueve insatisfactoriamente la conversión del reactante en producto; pudiendo estimar que a velocidades espaciales menores de 14,5 h⁻¹, se produciría un aumento significativo en la conversión, debido a que el tiempo de contacto entre el catalizador y el reactante aumentaría.

Los resultados obtenidos por Artola y colaboradores⁽³³⁾; fueron valores de conversión cercanos al 14%. Aunque, al igual que para el catalizador 1, no se puede establecer una comparación directa con las magnitudes de las conversiones obtenidas en este trabajo (4,06%), ya que las condiciones de operación (menor velocidad espacial, menor tamaño de partícula) no lo permiten.

7.1.3. Catalizador 3: Pt/Al₂O₃. (Catalizador de Reformación de Naftas)

Este es un catalizador Comercial y algunas características del mismo se presentan en la Tabla N° 26.

Tabla N° 26: Propiedades del Catalizador 3
(Pt/Al₂O₃) (Reformación de Naftas).⁽⁶³⁾

Área Superficial (m ² /g)	210
Contenido de Platino (%)	0,35
Dispersión (%)	100

Las condiciones de operación para realizar las pruebas de Hidrogenación de Tolueno fueron: un rango de temperatura igual a 120 – 220 °C, un rango de

velocidades espaciales entre 14,5 y 47,4 h⁻¹ y a presión atmosférica. A diferencia de los catalizadores 1 y 2, se disponía de cantidad suficiente de catalizador para realizar todas las pruebas.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla N° 27 y corresponden a las conversiones en estado estacionario, siendo el tiempo de recolección entre cada muestra analizada de 15 minutos. No se observó desactivación del catalizador.

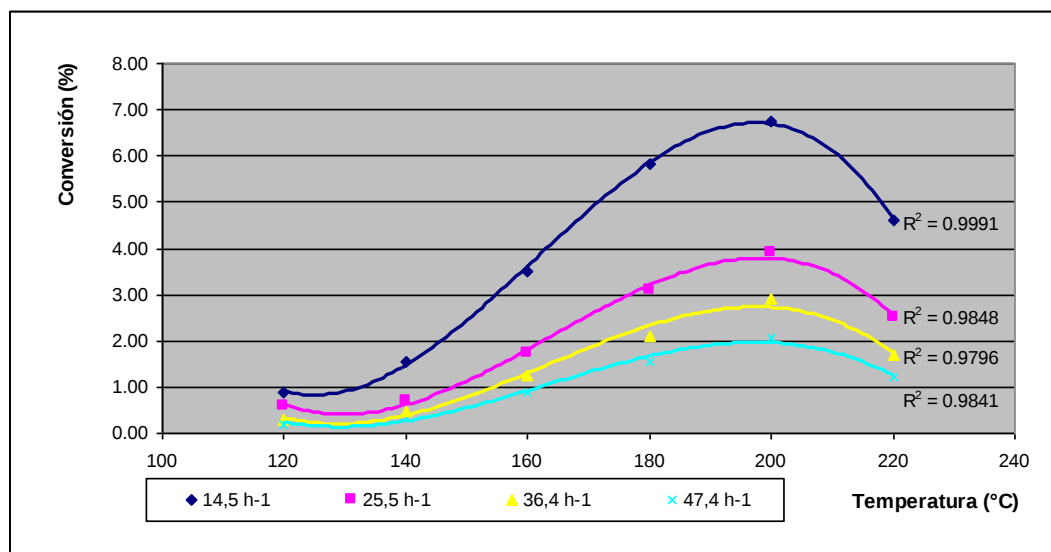
Tabla N° 27: Datos experimentales para el Catalizador 3 (Pt/Al₂O₃) (Reformación de Naftas) a T=120 – 220 °C, s=14,5 – 47,4 h⁻¹ y P=1 atm.

Velocidad Espacial (s, h ⁻¹)	Temperatura (°C)	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano o Wj (%)	Fracción Másica del Tolueno Wi (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano o Xj (%)	Fracción Molar del Tolueno Xi (%)	Conversión (%)
14,5	120	61.930	7.018.000	0,94	99,06	0,88	99,12	0,88
	140	436.600	25.910.000	1,66	98,34	1,56	98,44	1,56
	160	27.580	713.400	3,72	96,28	3,50	96,50	3,50
	180	512.000	8.338.000	6,17	93,83	5,81	94,19	5,81
	200	1.960.000	27.230.000	7,15	92,85	6,74	93,26	6,74
	220	1.540.000	31.990.000	4,90	95,10	4,61	95,39	4,61
25,5	120	98.300	17.100.000	0,61	99,39	0,57	99,43	0,57
	140	83.400	11.080.000	0,75	99,25	0,70	99,30	0,70
	160	211.900	11.220.000	1,85	98,15	1,74	98,26	1,74
	180	262.800	8.306.000	3,27	96,73	3,08	96,93	3,08
	200	912.400	22.610.000	4,14	95,86	3,90	96,10	3,90
	220	665.200	25.920.000	2,67	97,33	2,51	97,49	2,51
36,4	120	40.700	14.640.000	0,30	99,70	0,28	99,72	0,28
	140	132.400	25.410.000	0,52	99,48	0,49	99,51	0,49
	160	135.800	9.934.000	1,35	98,65	1,27	98,73	1,27
	180	249.300	11.620.000	2,24	97,76	2,11	97,89	2,11
	200	701.800	23.450.000	3,10	96,90	2,92	97,08	2,92
	220	568.800	33.430.000	1,79	98,21	1,68	98,32	1,68
47,4	120	28.480	13.880.000	0,22	99,78	0,20	99,80	0,20
	140	81.480	23.130.000	0,35	99,65	0,33	99,67	0,33
	160	56.300	5.900.000	0,95	99,05	0,89	99,11	0,89
	180	182.800	11.800.000	1,63	98,37	1,53	98,47	1,53
	200	340.800	16.140.000	2,21	97,79	2,08	97,92	2,08
	220	271.700	22.460.000	1,28	98,72	1,20	98,80	1,20

Como era de esperarse un aumento en la velocidad espacial disminuye la conversión, mientras que un incremento en la temperatura, hasta cierto punto (200 °C), la favorece. Las conversiones máximas se obtienen a la menor velocidad espacial ($s=14,5 \text{ h}^{-1}$), ya que para cualquier valor de temperatura, las conversiones son superiores a las obtenidas con el resto de las velocidades espaciales.

Si bien los valores de conversión obtenidos son bajos (valor máximo 6,74%), son sustancialmente superiores a los de los catalizadores sintetizados por Artola y colaboradores, estudiados previamente. Era de esperar, que este catalizador con una dispersión del 100% (ver Tabla N° 26) lograra mejores resultados que los catalizadores estudiados previamente. Las bajas conversiones pueden explicarse por la alta velocidad espacial empleada. Es de destacar que en la Hidrogenación de Aromáticos a nivel industrial, donde se obtienen conversiones cercanas al 100%, se emplean velocidades espaciales en el orden de la unidad. En la Figura N° 32 se observa el efecto de la velocidad espacial y la temperatura para el Catalizador 3.

Figura N° 32: Efecto de la Temperatura y Velocidad Espacial sobre la Conversión del Catalizador 3 ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)(Reformación de Naftas) a $T=120 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$, $s=14,5 - 47,4 \text{ h}^{-1}$ y $P=1 \text{ atm}$.



La tendencia a velocidad espacial constante es característica de las reacciones reversibles exotérmicas tales como la Hidrogenación, pudiendo observarse un máximo para el rango de temperaturas explorado. 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 temperaturas elevadas, el segundo efecto tiene mayor influencia en la conversión, logrando que ésta disminuya.

Las condiciones óptimas de operación en el rango de variables exploradas, tomando en cuenta el ahorro de reactivos y catalizador, fueron una temperatura de 200°C y velocidad espacial de 14,5 h⁻¹.

Ali y colaboradores⁽⁴⁸⁾ realizaron la Hidrogenación de Tolueno empleando catalizadores de Pt/Al₂O₃ con características similares al utilizado en estas experiencias. Las tendencias de las curvas obtenidas por estos autores, coinciden con las mostradas en la Figura N° 32, siendo la conversión máxima de 50% a una temperatura de 200°C y una atmósfera de presión.

Podría estimarse un aumento en las conversiones si se trabajara a velocidades espaciales menores a 14,5 h⁻¹. Con la finalidad de obtener valores de conversión más elevados y apreciables, se decidió trabajar con velocidades espaciales de menor magnitud. Hay dos opciones para ello, como se ha mencionado: primero, disminuir el flujo volumétrico de tolueno alimentado, y segundo, aumentar el volumen del lecho catalítico. Se decidió elegir la segunda opción debido a que la bomba micrométrica (B1) no podía manejar caudales menores a los que se estaban utilizando; por lo tanto, el volumen de lecho catalítico fue duplicado, mientras que los flujos volumétricos de Tolueno e H₂ se mantuvieron constantes (23,5 – 76,9

cm^3/hr) y $(16.160 - 53.162 \text{ cm}^3/\text{hr})$ respectivamente. En la siguiente tabla se reportan los nuevos valores.

Tabla N° 28: Nuevos valores obtenidos con el doble de lecho de catalizador.

Volumen del lecho catalítico (V_{LC} , cm^3)	6,4
Volumen de catalizador (V_C , cm^3)	3,2
Volumen de diluyente (V_D , cm^3)	3,2
Longitud del lecho con diluyente (L , cm)	9,8

La figura N° 33 muestra de forma esquemática la nueva distribución del relleno en el interior del reactor.

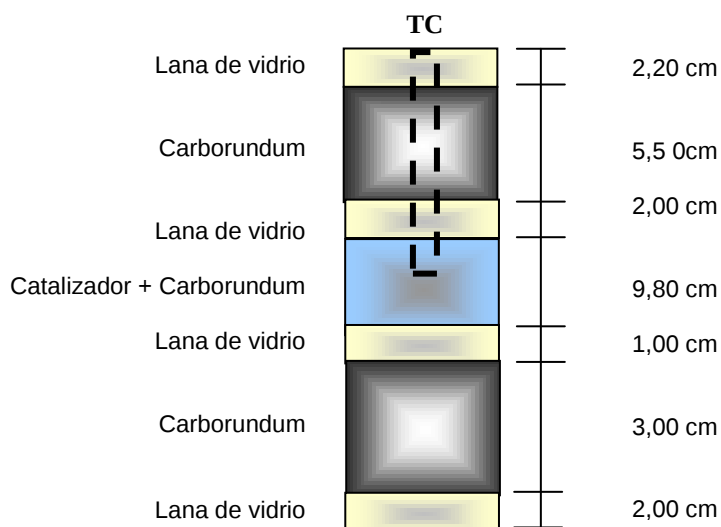


Figura N° 33: Esquema de la carga del reactor (R).

Adicionalmente, con el nuevo volumen de catalizador se obtiene el siguiente valor de $L/D_p=713$; el cual minimiza los efectos de dispersión

axial. Asimismo, la relación D/D_p y el criterio de dilución siguen siendo los mismos: 67 y 50% respectivamente.

Se realizó una prueba con el Catalizador 3 (Pt/Al_2O_3) (Reformación de Naftas) a su condición óptima de temperatura ($200\text{ }^{\circ}C$) y empleando el nuevo rango de velocidades espaciales obtenido ($7,2 - 23,7\text{ h}^{-1}$), a 1 atm de presión. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

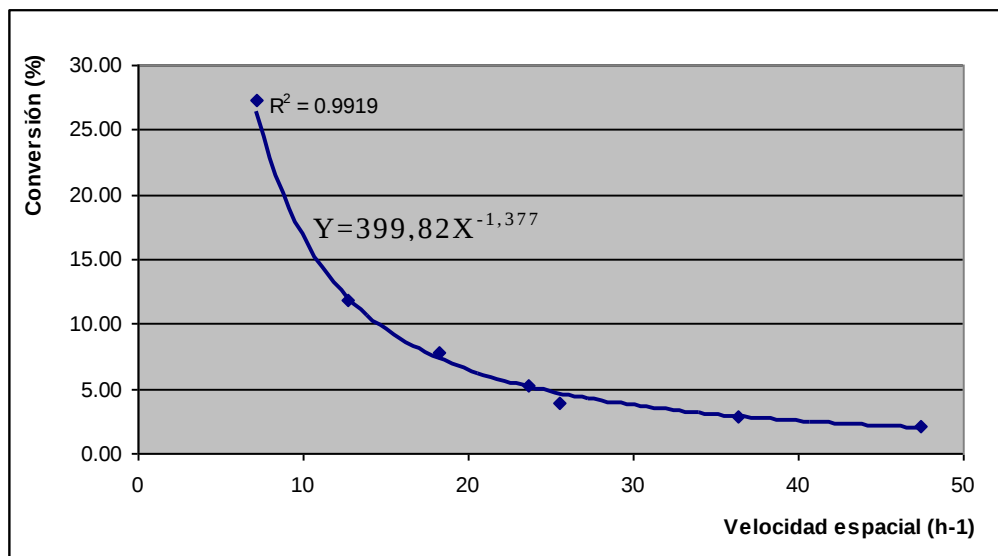
Tabla N° 29: Datos experimentales para el Catalizador 3 (Pt/Al_2O_3) (Reformación de Naftas) a $T=200\text{ }^{\circ}C$, $P=1\text{ atm}$ y $s=7,2 - 23,7\text{ h}^{-1}$.

Velocidad Espacial (s, h^{-1})	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano W_j (%)	Fracción Másica del Tolueno W_i (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano X_j (%)	Fracción Molar del Tolueno X_i (%)	Conversión (%)
7,2	10.310	27.650.000	28,52	71,48	27,25	72,75	27,25
12,7	6.872	51.650.000	12,46	87,54	11,79	88,21	11,79
18,2	1.436	17.160.000	8,22	91,78	7,75	92,25	7,75
23,7	1.336	24.160.000	5,59	94,41	5,26	94,74	5,26

Puede observarse que la mayor conversión se obtiene a la velocidad espacial de $7,2\text{ h}^{-1}$ (27,25%) y que ésta disminuye, como es de esperarse, al variar este parámetro hasta $23,7\text{ h}^{-1}$ (5,26%).

Con los datos de las Tablas N° 27 y 29 se construyó la Figura N° 34 para observar la tendencia del efecto de la disminución velocidad espacial sobre este catalizador. Como era de esperarse, una disminución del parámetro, condujo a su vez a una disminución en la conversión de aromático obtenida.

Figura N° 34: Efecto de la Velocidad Espacial sobre el Catalizador 3
(Pt/Al₂O₃) (Reformación de Naftas) a T=200 °C,
P=1 atm y s=7,2 – 47,4 h⁻¹.



Debido a que la dispersión de los valores es muy baja, y la correlación de la curva obtenida fue cercana a la unidad; se realizó un ajuste con la finalidad de encontrar el rango de velocidades espaciales que permitieran alcanzar conversiones cercanas al 100%, y se encontró que a velocidades espaciales en el orden de 2,7 h⁻¹ sería posible obtener dichas conversiones, aunque debe verificarse que el equilibrio y la reversibilidad de la reacción no sean afectados.

7.2. Catalizadores del tipo Metal-Molibdeno soportados. (Catalizadores de Hidrotratamiento).

Se emplearon dos catalizadores de este tipo:

- Catalizador 4: Ni-Mo/Al₂O₃.
- Catalizador 5: Co-Mo/Al₂O₃.

Como se mencionó en la revisión bibliográfica, estos catalizadores son empleados en forma sulfurada, pero debido a las severas condiciones para el tratamiento de presulfuración de los mismos (altas presiones y manejo de H_2S) y la carencia de equipos adecuados para tal fin, fueron empleados sin sulfurar.

7.2.1. Catalizador 4: Ni-Mo/ Al_2O_3

Con este catalizador Comercial se realizaron pruebas de Hidrogenación de Tolueno a las siguientes condiciones: la mejor velocidad espacial de trabajo ($7,2 \text{ h}^{-1}$), un rango de temperatura entre 160 y 260 °C y presiones de 1, 5 y 10 atm. Al igual que los catalizadores 1, 2 y 3, el muestreo para este catalizador se realizó cada 15 min.

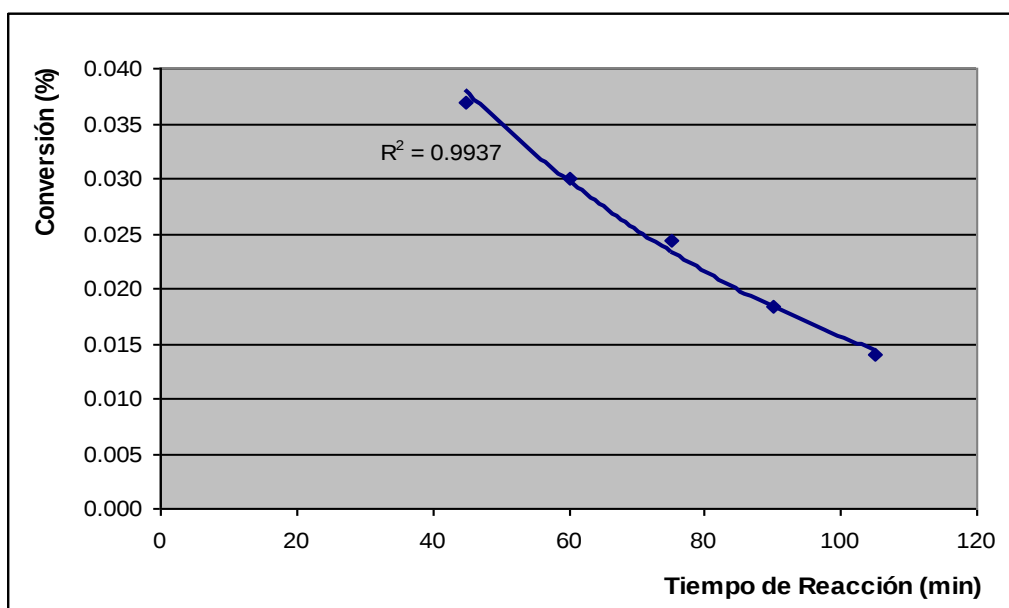
Tal como se mencionó durante el desarrollo de las bases teóricas, la presión y la temperatura son algunas de las variables más importantes en el estudio de un sistema reaccionante. Según Bunch y colaboradores⁽⁵⁶⁾, no puede obtenerse una óptima hidrogenación empleando los catalizadores de hidrotratamiento a bajas temperaturas y presiones.

Esto explica los resultados obtenidos (Tabla N°30 y Figura N°35), en donde se evidenció la desactivación del Catalizador 4 (Ni-Mo/ Al_2O_3) al realizar las experiencias a presión atmosférica y 160 °C, ya que la conversión disminuye a lo largo del tiempo de reacción desde 0,04, a los 45 minutos, hasta 0,01% a los 105 minutos, sin poder alcanzar condiciones estacionarias.

Tabla N° 30: Datos experimentales del Catalizador 4
(Ni-Mo/Al₂O₃) a T=160 °C, P=1 atm y s=7,2 h⁻¹.

Tiempo de Reacción (min)	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano Wj (%)	Fracción Másica del Tolueno Wi (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano Xj (%)	Fracción Molar del Tolueno Xi (%)	Conversión (%)
45	18.040	49.160.000	0,04	99,96	0,04	99,96	0,04
60	14.670	49.040.000	0,03	99,97	0,03	99,97	0,03
75	14.100	57.920.000	0,03	99,97	0,02	99,98	0,02
90	9.606	52.570.000	0,02	99,98	0,02	99,98	0,02
105	8.792	63.120.000	0,01	99,99	0,01	99,99	0,01

Figura N° 35: Desactivación del Catalizador 4 (Ni-Mo/Al₂O₃)
a T=160 °C, P=1 atm y s=7,2 h⁻¹.



Cabe destacar, que cuando el reactor fue descargado al terminar la prueba se observó la formación de coque en el catalizador, lo cual es la causa principal de la mencionada desactivación. Debido a esto, se decidió realizar cada una de las experiencias con catalizador fresco para evitar obtener resultados erróneos; y adicionalmente aumentar la presión para obtener

mayores conversiones. Al final de cada prueba se verificó la reproducibilidad de las conversiones obtenidas.

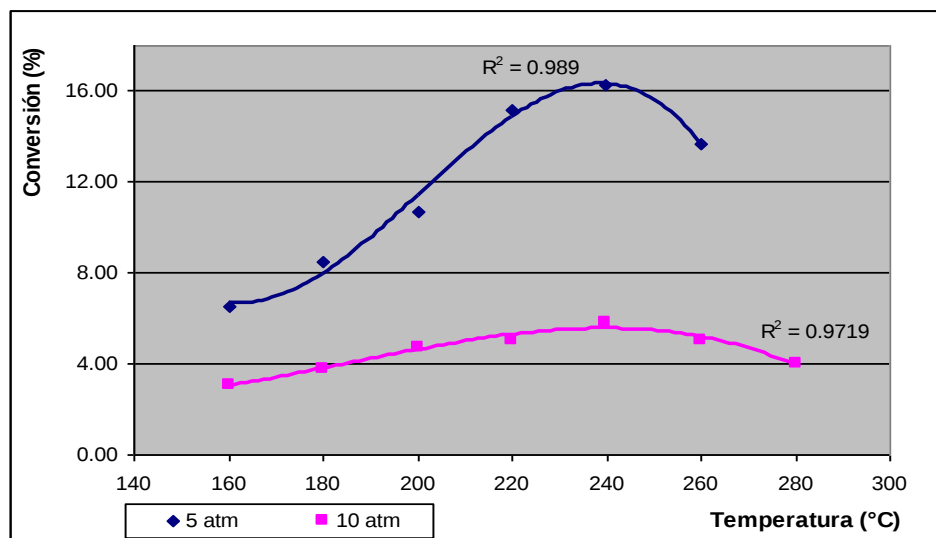
Los resultados obtenidos al realizar las pruebas de Hidrogenación de Tolueno a mayores presiones (5 y 10 atm) se muestran en la Tabla N° 31. Dichos valores corresponden a las conversiones en estado estacionario.

Tabla N° 31: Datos experimentales del Catalizador 4 (Ni-Mo/Al₂O₃)
a T=160 - 280 °C, P=5 y 10 atm y s=7,2 h⁻¹.

Presión (atm)	Temperatura (°C)	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano Wj (%)	Fracción Másica del Toluen o Wi (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano Xj (%)	Fracción Molar del Tolueno Xi (%)	Conversión (%)
5	160	2.749	39.420.000	6,94	93,06	6,55	93,45	6,55
	180	3.354	36.500.000	8,95	91,05	8,45	91,55	8,45
	200	2.276	19.060.000	11,33	88,67	10,71	89,29	10,71
	220	5.760	32.270.000	16,04	83,96	15,20	84,80	15,20
	240	6.980	36.000.000	17,18	82,82	16,30	83,70	16,30
	260	2.323	14.740.000	14,43	85,57	13,67	86,33	13,67
10	160	379,2	12.200.000	3,22	96,78	3,03	96,97	3,03
	180	345,9	8.926.000	3,98	96,02	3,75	96,25	3,75
	200	62,6	1.269.000	5,02	94,98	4,72	95,28	4,72
	220	182,2	3.443.000	5,36	94,64	5,05	94,95	5,05
	240	590,7	9.636.000	6,16	93,84	5,80	94,12	5,80
	260	480,2	9.072.000	5,36	94,64	5,05	94,95	5,05
	280	218,8	5.304.000	4,23	95,77	3,99	96,02	3,99

Se observa que las conversiones obtenidas a 5 atmósferas varían entre 6,55% y 16,30%, siendo la temperatura óptima de trabajo, en el rango de estudio, a esta presión a 240 °C. Por otro lado, al trabajar a 10 atm, se observan conversiones menores con respecto a las de 5 atm y mayores que las de 1 atm, siendo igualmente la temperatura óptima de operación 240 °C con una conversión de 5,80%. En la Figura N° 36 se presenta el comportamiento de las conversiones en función de la temperatura y presión.

Figura N° 36: Efecto de la Presión y Temperatura para el Catalizador 4 (Ni-Mo/Al₂O₃) a T=160 - 280 °C, P=5 y 10 atm y s=7,2 h⁻¹.



En el gráfico anterior se muestra el efecto de la temperatura y la presión sobre la conversión para el Catalizador 4 (Ni-Mo/Al₂O₃). Las conversiones obtenidas a 5 atm fueron siempre superiores a las de 1 atm (Figura N° 35), esto puede deberse a que al aumentar la presión se produce un aumento de la concentración del hidrógeno difundido, incrementándose así las conversiones obtenidas a una misma velocidad espacial. Mientras que a 10 atm deja de ser significativo el aumento en la conversión.

Al igual que para el catalizador 3 (Pt/Al₂O₃) se observa un máximo característico de las reacciones reversibles exotérmicas, evidenciándose claramente los efectos de las constantes de reacción y de equilibrio frente a los cambios de temperatura como se explicó anteriormente.

Las condiciones óptimas de operación, entre las estudiadas, tomando en cuenta el ahorro de reactivos y catalizador, fueron una temperatura de 240°C y una presión de 5 atm, a una velocidad espacial de 7,2 h⁻¹.

7.2.2. Catalizador 5: Co-Mo/Al₂O₃

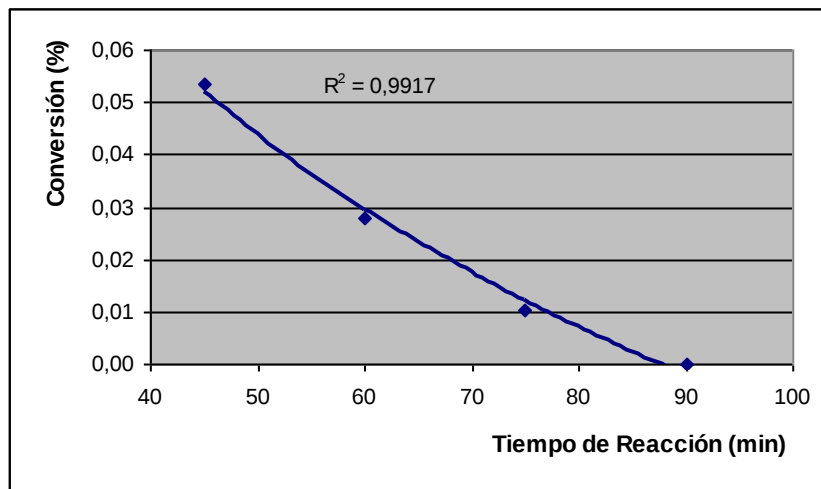
El último catalizador estudiado fue el de Co-Mo/Al₂O₃. Al igual que el Catalizador 4 (Ni-Mo/Al₂O₃), este es un catalizador Comercial y se realizaron pruebas de Hidrogenación de Tolueno a las mismas condiciones: la mejor velocidad espacial de trabajo (7,2 h⁻¹), un rango de temperatura entre 160 y 260 °C y presiones de 1, 5 y 10 atm. El muestreo para este catalizador se realizó cada 15 min.

En la Tabla N° 32 y la Figura N° 37 se observan los resultados obtenidos al realizar las experiencias en el rango de temperaturas de estudio y presión atmosférica. Similar al catalizador 4, la desactivación del catalizador de Co-Mo es evidente, ya que la conversión disminuye a lo largo del tiempo de reacción desde 0,05%, a los 45 minutos, hasta 0,00% a los 90 minutos.

Tabla N° 32: Datos experimentales del Catalizador 5
(Co-Mo/Al₂O₃) a T=160 °C, P=1 atm y s=7,2 h⁻¹.

Tiempo de Reacción (min)	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano o Wj (%)	Fracción Másica del Tolueno Wi (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano o Xj (%)	Fracción Molar del Tolueno Xi (%)	Conversión (%)
45	4.534	8.478.000	0,06	99,94	0,05	99,95	0,05
60	6.466	23.330.000	0,03	99,97	0,03	99,97	0,03
75	3.207	31.380.000	0,01	99,99	0,01	99,99	0,01
90	0	14.610.000	0,00	100,00	0,0000	100,00	0,00

Figura N° 37: Desactivación del Catalizador 5 (Co-Mo/Al₂O₃)
a T=160 °C, P=1 atm y s=7,2 h⁻¹.



Similar a lo ocurrido con el catalizador 4 (Ni-Mo/Al₂O₃), cuando el reactor fue descargado al terminar la prueba se observó la formación de coque sobre el catalizador, lo cual es la causa principal de la mencionada desactivación. Debido a esto, se decidió realizar cada una de las experiencias con catalizador fresco para evitar obtener resultados erróneos; y adicionalmente aumentar la presión para obtener mayores conversiones. Asimismo, al final de cada prueba se volvió a trabajar con la primera temperatura de estudio, verificando de esta forma la reproducibilidad de las conversiones obtenidas. Era de esperarse, según lo mencionado en la revisión bibliográfica por Isoda y colaboradores⁽⁵⁸⁾, que este catalizador presentara menor actividad que el catalizador 4; sin embargo, a las condiciones de la Figura N° 37 (T=160 °C, P=1 atm y s=7,2 h⁻¹), ambos catalizadores presentaron conversiones similares, lo que puede atribuirse a errores de apreciación del equipo de análisis, ya que los valores obtenidos son muy pequeños (menores al 0,1%).

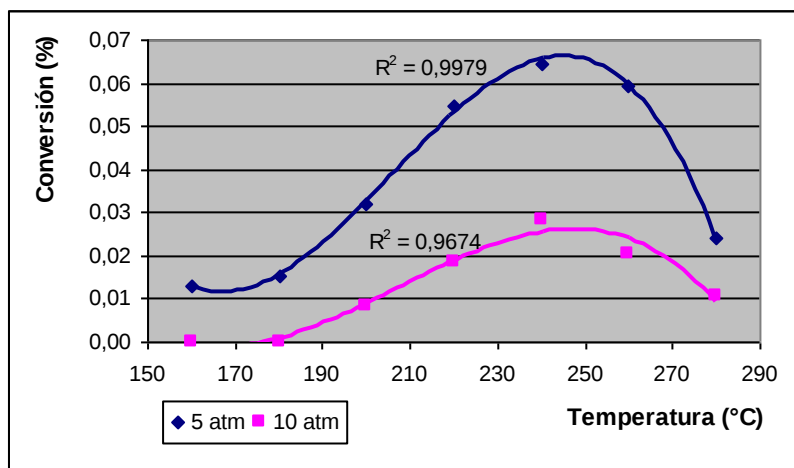
Los resultados obtenidos al realizar las pruebas de Hidrogenación de Tolueno a mayores presiones (5 y 10 atm) se muestran en la Tabla N° 33. Dichos valores corresponden a las conversiones en estado estacionario.

Tabla N° 33: Datos experimentales del Catalizador 5 (Co-Mo/Al₂O₃)
a T=160 - 280 °C, P=5 y 10 atm y s=7,2 h⁻¹.

Presión (atm)	Temperatura (°C)	Área del Metil-Ciclohexano	Área del Tolueno	Fracción Másica del Metil-Ciclohexano W _j (%)	Fracción Másica del Tolueno W _i (%)	Fracción Molar del Metil-Ciclohexano X _j (%)	Fracción Molar del Tolueno X _i (%)	Conversión (%)
5	160	2.871	30.530.000	0,01	99,99	0,01	99,99	0,01
	180	3.874	25.700.000	0,02	99,98	0,02	99,98	0,02
	200	8.418	26.500.000	0,03	99,97	0,03	99,97	0,03
	220	6.882	12.600.000	0,06	99,94	0,05	99,95	0,05
	240	7.779	11.350.000	0,07	99,93	0,06	99,94	0,06
	260	13.060	20.570.000	0,06	99,94	0,06	99,94	0,05
	280	9.214	36.210.000	0,03	99,97	0,02	99,98	0,02
10	160	0	2.756.000	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00
	180	0	23.370.000	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00
	200	1.357	16.160.000	0,01	99,99	0,01	99,99	0,01
	220	5.967	31.930.000	0,02	99,98	0,02	99,98	0,02
	240	5.657	18.710.000	0,03	99,97	0,03	99,97	0,03
	260	4.454	20.310.000	0,02	99,98	0,02	99,98	0,02
	280	3.482	31.140.000	0,01	99,99	0,01	99,99	0,01

Puede distinguirse que la conversión de aromático es mayor a la presión de operación de 5 atm (valor máximo 0,06%), siendo la temperatura óptima de trabajo en el rango de estudio a esta presión de 240 °C. Por otro lado, al trabajar a 10 atm y temperaturas menores a 180°C no se observó hidrogenación, siendo las conversiones menores a las de 5 atm y mayores que las de 1 atm, con un valor máximo de conversión de 0,03% a 240 °C. En la Figura N° 38 se presenta el comportamiento de las conversiones en función de la temperatura y presión.

Figura N° 38: Efecto de la Temperatura y Presión sobre el Catalizador 5 (Co-Mo/Al₂O₃) a T=160 - 280 °C, P=5 y 10 atm y s=7,2 h⁻¹.



A pesar que los valores de conversión son casi despreciables, se observa una tendencia similar a la obtenida con los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Ni-Mo /Al₂O₃, presentándose un máximo en las curvas como consecuencia de los efectos de la temperatura sobre las constantes de reacción y equilibrio.

Adicionalmente, las conversiones con este catalizador son mucho menores a las obtenidas con el catalizador de Ni-Mo. Según Isoda y colaboradores⁽⁵⁸⁾, los catalizadores de Co-Mo son inferiores a los de Ni-Mo en la hidrogenación de especies aromáticas. En consecuencia, era de esperarse que este catalizador tuviera una menor actividad catalítica que el catalizador de Ni-Mo (como se ilustra en la figura N° 38).

Se ha demostrado⁽⁵⁹⁾ que los compuestos monoaromáticos, tal como el Tolueno, prácticamente no se hidrogenan al emplear estos catalizadores (Ni-Mo y Co-Mo), lo que aunado al hecho de no haber presulfurado los sólidos, explicaría las bajas conversiones obtenidas.

La desactivación de ambos catalizadores, es producida por la deposición de compuestos aromáticos que disminuyen la actividad catalítica de los mismos, y que en ciertos casos actúan como precursores de coque, según indican algunos autores en sus estudios.^(59, 64) A mayores presiones parciales de H_2 se reduciría la adsorción y/o la deshidrogenación, disminuyendo de esta forma la desactivación. En algunos casos, el incremento en la temperatura puede dañar el catalizador, reduciendo su velocidad de reacción prácticamente a cero; estos casos se conocen como sinterización del catalizador, donde la superficie porosa colapsa afectando la eficiencia del mismo.⁽⁶⁵⁾

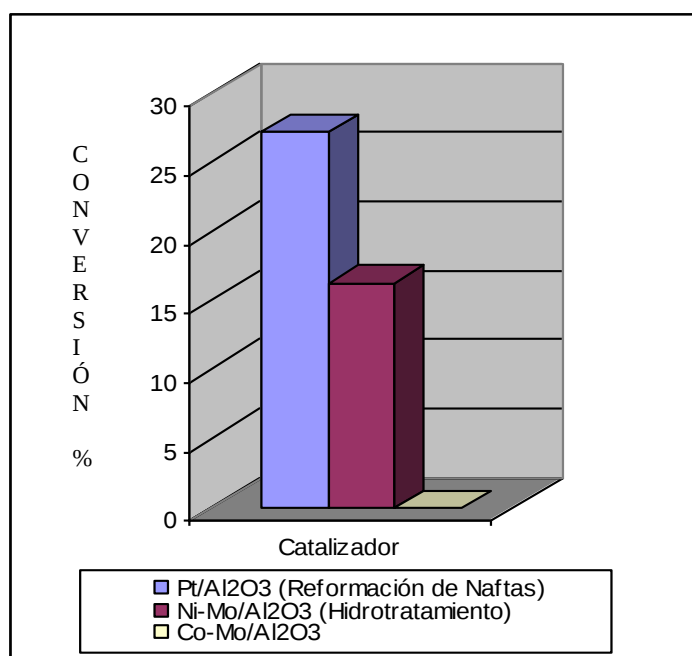
Según el estudio de las propiedades físicas de los catalizadores realizado por Galiasso y colaboradores⁽⁵⁹⁾, la superficie disminuye en proporción directa al contenido de coque. Sin embargo, no hay correlación directa entre la variación del volumen poroso y la cantidad de carbón, probablemente por las diferencias existentes en la distribución de poros de los catalizadores. 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.

Finalmente, la actividad y distribución de productos de las reacciones que emplean los catalizadores de hidrotratamiento muestran una fuerte dependencia de la presión, medio de reacción (presencia/ausencia de compuestos de azufre) y la temperatura.^(56, 57)

Al comparar los catalizadores 3, 4 y 5 utilizando las Tablas N° 27 y 29-33 y las Figuras N° 32 y 34-38, se observa claramente la superioridad del catalizador que contiene Pt (Catalizador 3) sobre los que no lo contienen (Catalizadores 4 y 5). En la figura N°33 se puede notar que la conversión

máxima es 27,25% para el catalizador 3 a 200°C, 1 atm y velocidad espacial igual a 7,2 h⁻¹, mientras que al trabajar con los catalizadores de Ni-Mo y Co-Mo/Al₂O₃ a esa misma presión y velocidad espacial el catalizador se desactiva a 160°C, siendo las conversiones máximas obtenidas 0,04 y 0,05%, respectivamente. Cabe destacar que al incrementar la presión a 5 atm las conversiones aumentaron en los catalizadores 4 y 5; con el primero, se incrementó notoriamente, siendo el valor óptimo el obtenido a 240°C (16,30%), mientras que con el catalizador de Co-Mo la conversión no se benefició en gran proporción (conversión máxima: 0,06%). En la Figura N°39 se comparan las actividades catalíticas de los catalizadores empleados en las experiencias (Catalizadores 3, 4 y 5) a las condiciones óptimas de operación, evidenciándose las bondades del Pt como metal popularmente utilizado en las reacciones de hidrogenación.

Figura N° 39: Comparación entre los catalizadores 3, 4 y 5
(Pt (reformado), Ni-Mo y Co-Mo sobre alúmina).



8. CONCLUSIONES

- El catalizador más activo para la Hidrogenación de Tolueno de los estudiados (a velocidad espacial óptima, $s = 7,2 \text{ h}^{-1}$) es el catalizador de Pt/Al₂O₃ (Reformación de Naftas) con una conversión máxima del 27,25% a 200°C y 1 atm, seguido de los catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ y Co-Mo/Al₂O₃ con 16,35 y 0,06% de conversión, respectivamente, a 240°C y 5 atm.
 - Los catalizadores soportados con la zeolita HZSM-5, tal como el empleado en la prueba de arranque, tienden a desactivarse rápidamente por la obstrucción de los poros del sólido.
 - 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 influye notablemente en la actividad catalítica del catalizador, siendo superior en los catalizadores 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 usual en las reacciones reversibles exotérmicas como el caso de hidrogenación de aromáticos.
 - Los catalizadores de Co-Mo son menos activos que los de Ni-Mo en la hidrogenación de aromáticos.
 - Al emplear los catalizadores de hidrotratamiento sin realizar la presulfuración se obtienen conversiones menores que al emplear
-

catalizadores de Pt soportados, lo que muestra la influencia del pretratamiento en la conversión de la reacción.

- Los catalizadores metálicos de los grupos VI (Mo, W) y VII (Ni, Co) deben ser empleados en forma sulfurada y en el tratamiento de cargas que contengan azufre y/o nitrógeno para que tengan una actividad apreciable, sin embargo son muy inferiores a los catalizadores de metales nobles.
 - 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)
-

9. RECOMENDACIONES

- En cuanto a las experiencias prácticas, a pesar de los inconvenientes presentados, propios de la puesta en marcha de un sistema nuevo, se sugiere continuar con los estudios de hidrogenación de aromáticos empleando los catalizadores utilizados ampliando el rango de operación y modificando otras variables, tales como los flujos de alimentación.
 - Debe disminuirse la velocidad espacial para obtener conversiones mayores en la reacción de hidrogenación de tolueno.
 - Sería interesante realizar un estudio sobre la desactivación de los catalizadores de Ni-Mo y Co-Mo/Al₂O₃ sin sulfurar y comparar los resultados con los obtenidos al emplear los mismos catalizadores tratados con azufre. Así como llevar a cabo el estudio cinético de esta reacción con los mismos podría ser un tema de estudio interesante.
 - Con respecto al equipo utilizado, se recomienda verificar periódicamente el estado de las conexiones del reactor, ya que debido al uso continuo pueden desgastarse, dando lugar a fugas importantes que podrían afectar la reacción.
 - Los efluentes gaseosos obtenidos durante la reacción deberían ser analizados para verificar que las concentraciones de compuestos aromáticos no excedan los límites permitidos.
 - Sería conveniente instalar un controlador digital de temperatura para facilitar el ajuste de la temperatura de reacción.
 - Por otro lado, es necesario instalar en la unidad un medidor de flujo más preciso y exacto que el empleado (burbujómetro), pudiendo realizar de manera más adecuada las mediciones del flujo correspondientes al reactante gaseoso.
-

- Sería recomendable instalar el cromatógrafo (sistema de análisis de productos) en línea con el equipo para facilitar así el proceso de muestreo y evitar el contacto directo con sustancias de alto riesgo (hidrocarburos).
 - Finalmente es necesario realizar un inventario, limpieza y reparación del mobiliario, equipos y materiales del laboratorio, ya que se observa una cantidad considerable de objetos en mal estado y desuso.
-

10. BIBLIOGRAFÍA

1. KIRK, Raymond; OTHMER, Donald. “Enciclopedia de Tecnología Química”. 1ª Edición en español. México, 1962. Tomo III: pp 177 – 195. Tomo IX: pp 846 – 878.
 2. PERRY, Robert. “Manual del Ingeniero Químico”. Tomo II. 3º Edición. Mc Graw Hill. Interamericana de México, S.A. México, 1994.
 3. Mc KETTA, John. “Encyclopedia of Chemical Processing and Design”. Marcel DEKKER, Inc. USA, 1978. Tomo VI: pp 420 – 460.
 4. FROMET, G. F. Y BISCHOFF. “Chemical Reactor Analysis and Design”. Wiley. New York, 1979.
 5. JONG, S.-J.; PRADHAN, A.; WU, J.-F; TSAI, T.-C y LIU, S.-B. “On the Regeneration of Coked HZSM-5 Catalysts”. Journal of Catalysis, 174 (1998) 210-218.
 6. GUINET, M. y MAGNOUX, P. Applied Catalysis, 54 (1) (1989).
 7. BHATIA, S; BELTRAMINI, J. y DO, D. D. Catal. Rev.-Sci. Eng., 31 (1989-1990) 431.
 8. KARGE, H.G. Stud. Surf. Sci. Catal., 58 (1991) 531.
 9. BIBBY, D. M.; HOWE, R.F. y McLELLAN, G. D.. Applied Catalysis A, 93 (1) (1992).
 10. PENICK, J. E.; LEE, W. y MAZIUK, J. ACS Sympos. Ser. 266 (1987) 18.
 11. MAGNOUX, P y GUINET, M.. Applied Catalysis, 38 (1988) 341.
-

-
12. MOLJORD, K.; MAGNOUX, P. Y GUINET, M.. Catalysis Letters, 28 (1994) 53.
 13. MARZUKA, Samir. "Hidrogenación Catalítica de Aromáticos, Efecto de Sustituyentes y Aditivos sobre la Actividad Catalítica". Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. 1991.
 14. BARROW, G. M. "Química Física". Editorial Reverté, 3° Edición, España.
 15. PAJONK, G. M. "Contribution of Spillover Effects to Heterogeneous Catalysis". Applied Catalysis A, 202 (2000) 157 – 169.
 16. PEKAR, M. y KOUBEK, J. "On the General Principles of Transient Behaviour of Heterogeneous Catalytic Reactions". Applied Catalysis A, 199 (2000) 221 – 226.
 17. GERMAIN. "Catalytic Conversion of Hydrocarbons". Academic Press, INC., London and New York. 1969.
 18. ALARCÓN, W. y DÍAZ, A. "Preparación y Caracterización de Catalizadores Bifuncionales del tipo Pt/soporte (Al_2O_3 -HZSM-5) para la hidrogenación de benceno en fase líquida". UCV. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. 1997.
 19. KERR, G. "The Synthesis and Properties of Two Catalytically Important Zeolites". Catal. Rev.-Sci. Eng., 23 (1-2) (1981) 281-291.
 20. WANG, J.; HUANG, L. y LI, Q. "Influence of Different Diluents in Pt/ Al_2O_3 Catalyst on the Hydrogenation of Benzene, Toluene and o-Xylene". Applied Catalysis A, 175 (1998) 191-199.
 21. Mc GRAW HILL. "Encyclopedia of Science & Technology". Tomo VI. USA, 1997, p.p. 624 - 625.
-

-
22. DORLING, T. A. y MOSS, R. L. Journal of Catalysis, 5 (1966) 111.
23. ABEN, P.C.; PLATTEEUW, J. C. y STOUTHAMER, B. “Proceedings. Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, 1968”. Akadémiai Kiadó. Budapest, 1971, p.p. 395.
24. BASSET, J. M.; DALMAI-IMELIK, G.; PRIMET, M. y MUTIN, R. Journal of Catalysis, 37 (1975) 22.
25. ABEN, P.C.; VAN DER EIJK, H. y OELDERIK, J. M. “Proceedings. Fifth International Congress on Catalysis, Florida, 1972”. North Holland/ American Elsevier. Amsterdam and New York, 1973, p.p. 717.
26. NICKOLAJENKO, V.; BOSÁCEK, H. y DANES, V. Journal of Catalysis, 2 (1963) 127.
27. DIXON, G. M. y SINGH, K. Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 1128.
28. MOSS, R. L.; POPE, D. y DAVIS, B. J. “The Structure and Activity of Supported Metal Catalysts”. Journal of Catalysis, 58 (1989) 206-219.
29. KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P. “Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites”. Catal. Rev.-Sci. Eng. 17(1), (1978) 31-70.
30. COCKE, D.; JOHNSON, E. y MERRIL, R. “Planar Models for Alumina-Based Catalysts”. Catal. Rev.-Sci. Eng. 26(2), (1984) 163-231.
31. 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.
32. GIANNETTO, G. "Zeolitas, Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales". Caracas- Venezuela. 1990.
33. 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. Febrero 2000.
34. NAYAK, V. Y CHOUDHARY, V. "Acid Strength Distribution and Catalytic Properties of HZSM5: Effect of Deammoniation Conditions of NH₄-ZSM-5". Journal of Catalysis, 81 (1983) 26-45.
35. www.chem.binghamton.edu
36. ERDEM, A, y SAND, L.B. "Crystallization and Metastable Phase Transformations of Zeolite ZSM-5 in the (TPA)₂O-Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System". Journal of Catalysis, 60 (1979) 241-256.
37. OLSON, D. H.; HAAG, W. O. y LAGO, R. M. "Chemical and Physical Properties of the ZSM-5 Substitutional Series". Journal of Catalysis, 61 (1980) 390-396.
38. DUFRESNE, P.; BIGEARD, P. H. y BILLON, A. Catalysis Today 1, (1987) 367.
39. TOPPINEN, Sami. "Liquid-Phase Hydrogenation of Some Aromatic Compounds". Doctoral Thesis. Department of Chemical Engineering, Åbo Akademi University, 1996. (www.abo.fi/~Stoppine/thesis).
-

-
40. VASIUR, R., VANNICE, A. "The Hydrogenation of Toluene and o-, m- and p-Xylene over Palladium". Journal of Catalysis, 127, (1991) 251-266.
41. WANG, J.; HUANG, L. y CHEN, H. "Acid Function of Al-MCM-41 Supported Platinum Catalysts in Hydrogenation of Benzene, Toluene and o-Xylene". Catalysis Letters, 55 (1998) 157-163.
42. www.iversoftware.com/reference/chemistry/toluene.htm
43. www.gtz.de/uvp/publika/spanish/vol345.htm
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
-

-
49. 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.
50. WEBER, A., GATES, B. “Six-atom Rhodium Carbonyl Clusters In the Cages of NaX Zeolite: Synthesis, Structure, Stability and Catalysis”. 1997 Annual Meeting, Session 271.
51. WEBER, A., GATES, B. “Rhodium Supported on Faujasites Effects of the Cluster Size and CO Ligands on Catalytic Activity for Toluene Hydrogenation”. Journal of Catalysis, 180, (1998) 207-217.
52. 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.
53. ZHAO, A., JENTOFT, R. E., GATES, B.C. “Iridium Clusters in KLTL Zeolite: Synthesis, Structural Characterization, and Catalysis of Toluene Hydrogenation and n-Hexane Dehydrocyclization”. Journal of Catalysis, 169, (1997) 263-274.
54. ZHAO, A., GATES, B.C. “Toluene Hydrogenation Catalyzed by Tetrairidium Clusters Supported on γ -Al₂O₃”. Journal of Catalysis, 168 (1997) 60-69.
55. ALEXEEV, O., PANHABI, B., GATES, B.C. “Partially Decarbonylated Tetrairidium Clusters on γ -Al₂O₃: Structural Characterization and Catalysis of Toluene Hydrogenation”. Journal of Catalysis, 173, (1998) 196-209.
56. 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.
-

-
57. GULKOVA, D.; VIT, Z. “Silica-ceria as Support for the Preparation of Ni-Mo(P) Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation catalysts”. Applied Catalysis, 125, (1995) 61-70.
58. 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.
59. 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.
60. MATOS, J.; BRITO, J. L.; LAINE, J.; KRENTZIEN, H. “Hidrogenación del etileno catalizada por Ni-Mo soportados en carbón activado”. XIII Encuentro Nacional de Catálisis. UCV. Caracas, 1995.
61. GEOMECHANIQUE. “Operation Manual Catatest Unit Model D”, Ref. 690-42, 1975.
62. MARZUKA, Samir. “Síntesis Industrial de Cumeno. Puesta en marcha y evaluación de una Planta Piloto”. Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. 1981.
63. 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. 1985.
64. 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.
-

65. PIÑÓN, C. “Estudio Cinético de la Hidrogenación Catalítica de Tolueno en fase líquida”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. 1990.

66. www.mtas.es/insht/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° 40 y se lee la posición del tornillo que permite el paso del flujo deseado.

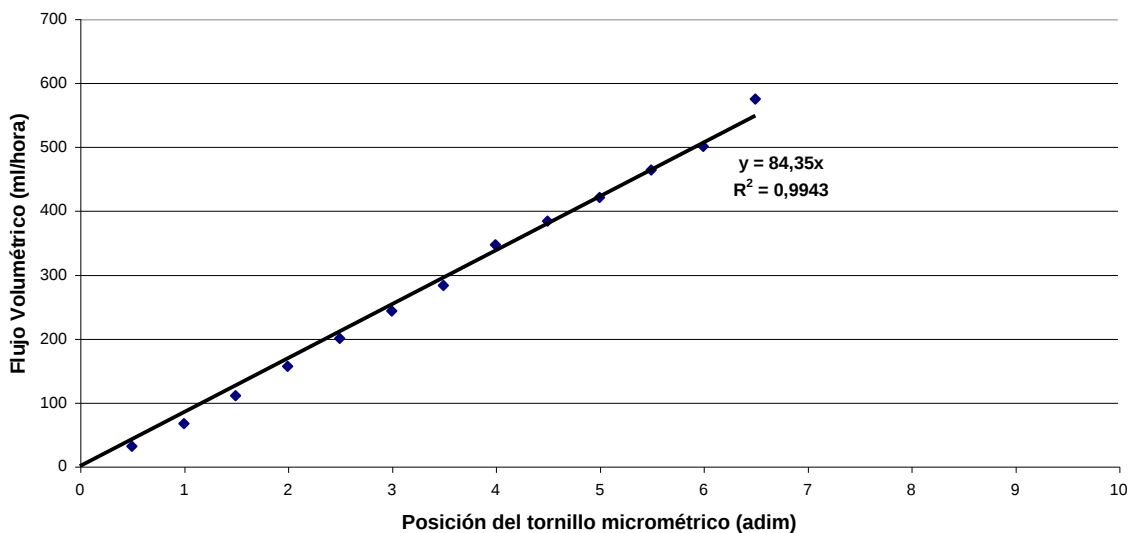


Figura N° 40: Curva de Calibración de la Bomba B1.

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 %.⁽⁵⁶⁾
- La relación $L/D_p = 356$
- 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° 14 y la siguiente fórmula:

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

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

Como es un cilindro, despejo 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 .

$$L = 4,9 \text{ cm} = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

Mientras que el volumen del lecho catalítico es:

$$V_{LC} = \pi \cdot D^2 / 4 \cdot L = \pi \cdot 0,92^2 / 4 \cdot 4,90 \text{ cm}^3 \quad (\text{XV})$$

$$V_{LC} = 3,20 \text{ cm}^3 = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

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

$$V_C = V_D = 1,60 \text{ cm}^3 = 1,60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

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).

$$V_{\text{Tolueno}} = s \cdot V_C = 14,50 \cdot 1,60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{hora} \quad (\text{XVI})$$

$$V_{\text{Tolueno}} = 2,32 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{hora}$$

El flujo molar de tolueno es:

$$N_{\text{Tolueno}} = 2,32 \cdot 10^{-5} \cdot 0,867 / 9,21 \cdot 10^{-5} \text{ moles/hora} \quad (\text{XVII})$$

$$N_{\text{Tolueno}} = 0,22 \text{ moles /hora}$$

Como según la ecuación XI, la relación $N_{\text{Hidrógeno}} / N_{\text{Tolueno}} = 3$, entonces:

$$N_{\text{Hidrógeno}} = 3 * 0,22 \text{ moles /hora}$$

$$N_{\text{Hidrógeno}} = \mathbf{0,66 \text{ moles/hora}}$$

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

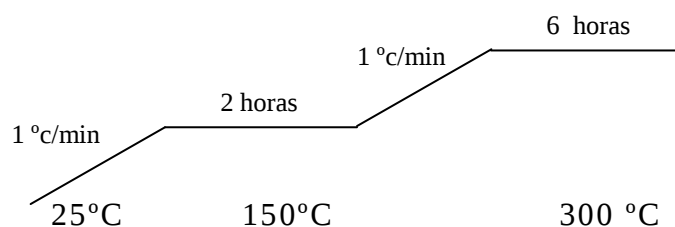
$$V_{\text{Hidrógeno}} = N_{\text{Hidrógeno}} * R * T / P \quad (\text{XVIII})$$

$$V_{\text{Hidrógeno}} = 0,66 \text{ moles} * 0,0821 \text{ atm} * \text{lt} / (\text{K} * \text{mol}) * 298,15 \text{ K} / 1 \text{ atm}$$

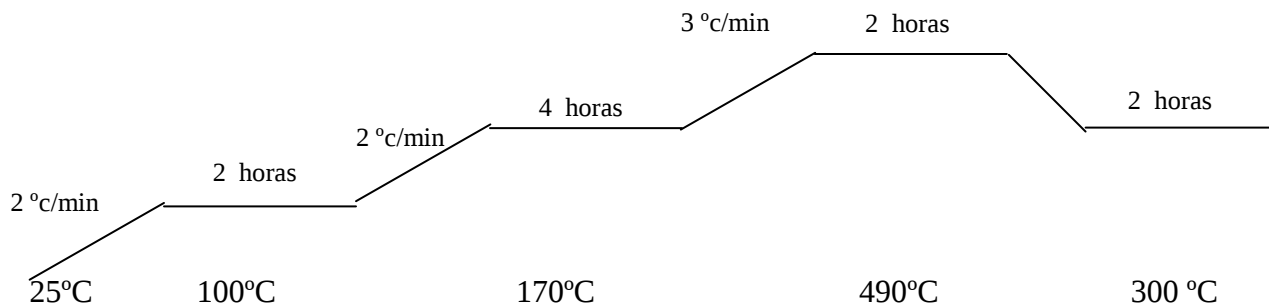
$$V_{\text{Hidrógeno}} = \mathbf{16,16 \text{ lt/hora} = 16160 \text{ cm}^3/\text{hora}}$$

APÉNDICE III**MÉTODO DE CALCINACIÓN DE LOS CATALIZADORES****A. Pt/HZSM5 y Pt/Alúmina.**

Flujo de aire: $5,55 \text{ cm}^3/\text{gr} \cdot \text{seg.}$

**B. Pt/Alúmina (Reformado).**

Flujo de Aire: $0,36 \text{ cm}^3/\text{gr} \cdot \text{seg.}$

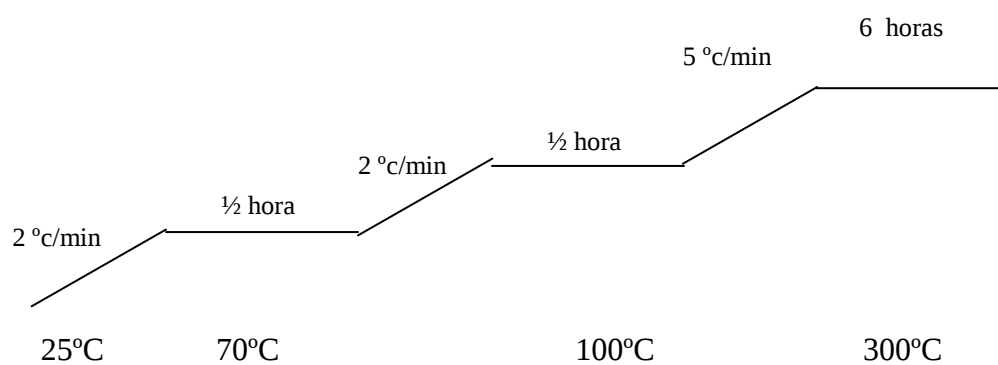


APÉNDICE IV

MÉTODO DE ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

A. Pt/HZSM-5, Pt/Alúmina y Pt/Alúmina (Reformado)

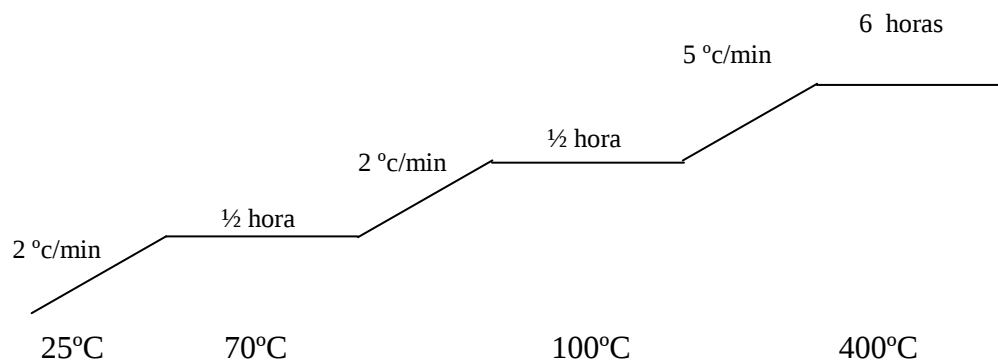
Flujo de hidrógeno: $1 \text{ cm}^3/\text{gr} \cdot \text{min}$.



B. Co-Mo/Alúmina y Ni-Mo/Alúmina.

- Previamente, calentar hasta 120°C pasando N_2 por 1 hora.

Flujo de hidrógeno: $1,5 \text{ cm}^3/\text{gr} \cdot \text{min}$.



APÉNDICE V

DESCRIPCIÓN DE LOS REACTANTES UTILIZADOS

- **HIDRÓGENO⁽⁶⁷⁾**

PROPIEDADES FÍSICAS	Símbolo: H₂ 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/ LUCHA 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. Utilícense herramientas manuales no generadoras de chispas. No manipular las botellas con la manos grasientas.	En caso de incendio: mantener fría la botella rociando con agua. Combatir el incendio desde un lugar protegido.
EXPOSICIÓN			

INHALACION		Vértigo, asfixia, dificultad respiratoria, pérdida del conocimiento.	Sistema cerrado y ventilación.	Aire limpio, reposo y proporcionar asistencia médica.
PIEL		EN CONTACTO CON LIQUIDO: CONGELACION.	Guantes aislantes del frío y traje de protección.	EN CASO DE CONGELACION: aclarar con agua abundante, NO quitar la ropa y proporcionar asistencia médica.
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 NU: 2.1	
D A T O S I M P O R T A N T E S	ESTADO FISICO; ASPECTO Gas licuado comprimido, incoloro e inodoro. PELIGROS FÍSICOS El gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. El gas es más ligero que el aire. PELIGROS QUÍMICOS El calentamiento 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 el platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones. LÍMITES DE EXPOSICION TLV no establecido. VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por inhalación. RIESGO DE INHALACION 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 EXPOSICION DE CORTA DURACION El líquido puede producir congelación. La exposición podría causar mareo, voz estridulosa. La exposición puede producir asfíxia.			

• **TOLUENO**⁽⁶⁷⁾

PROPIEDADES FÍSICAS	Símbolo: C ₆ H ₅ CH ₃ /C ₇ H ₈ Peso molecular: 92 Punto de ebullición: 111°C Punto de fusión: -95°C Densidad relativa (agua = 1): 0.87 Solubilidad en agua: Ninguna Presión de vapor, kPa a 20°C: 2.9 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.2 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.06 Punto de inflamación: 4°C (c.c.) Temperatura de autoignición: 480°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 1.1-7.1		
TIPOS DE PELIGRO	PELIGROS/ SÍNTOMAS AGUDOS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA 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 EXPOSICION DE MUJERES (EMBARAZADAS)!	
INHALACION	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.
OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas ajustadas de seguridad o pantalla facial.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.

INGESTION	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 el vómito y proporcionar asistencia médica.
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	
D	ESTADO FISICO; ASPECTO		
A	Líquido incoloro, de olor característico.		
T	PELIGROS FISICOS		
O	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.		
S	PELIGROS QUIMICOS		
	Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, originando peligro de incendio y explosión.		
I	LIMITES DE EXPOSICION		
M	TLV: 50 ppm; 188 mg/m ³ (piel) (ACGIH 1995-1996).		
P	VIAS DE EXPOSICION		
	La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.		
O	RIESGO DE INHALACION		
R	Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.		
T	EFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION		
A	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 cardíaca, pérdida del conocimiento y muerte.		
N	EFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA		
T	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.		
E			
S			

• **METILCICLOHEXANO⁽⁶⁷⁾**

PROPIEDADES FÍSICAS	Símbolo: $C_7H_{14}/C_6H_{11}CH_3$ Peso molecular: 98. Punto de ebullición: 101°C Punto de fusión: -126.7°C Densidad relativa (agua = 1): 0.8 Solubilidad en agua: Ninguna Presión de vapor, kPa a 25°C: 5.73 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.4 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1.1 Punto de inflamación: -6°C (o.c.)°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/ LUCHA 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			
INHALACION	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.
OJOS	Enrojecimiento.	Gafas ajustadas de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.

INGESTION		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	
D	ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico. PELIGROS FISICOS 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 QUIMICOS Reacciona violentamente con oxidantes fuertes, originando riesgo de incendio y explosión. LIMITES DE EXPOSICION TLV: 400 ppm; 1610 mg/m³ (ACGIH 1990-1991). TLV: 500 ppm; 2000 mg/m³(ACGIH 1990-1991). VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión. EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION Por deglución puede pasar a los pulmones con riesgo de neumonitis química. La sustancia puede tener efectos sobre el sistema nervioso central, dando lugar a disminución de la consciencia. EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El líquido desengrasa la piel.			
A				
T				
O				
S				
I				
M				
P				
O				
R				
T				
A				
N				
T				
E				
S				

APÉNDICE VI

CÁLCULOS TIPO PARA CONVERSIÓN

En este apéndice, se presentan los cálculos tipo de conversión, asociados los catalizadores utilizados (Pt/HZSM-5, Pt/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ (Catalizador de Reformación de Naftas), Ni-Mo/Al₂O₃ y Co-Mo/Al₂O₃).

El catalizador usado como modelo es el Pt/HZSM-5 a una 1 atm, 60°C y s= 14,5 h⁻¹. 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:

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

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

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

f_i : Sensitividad relativa del componente i.

$$A_{v \text{ tolueno}} = 3.865.000 / 1,07$$

$$A_{v \text{ tolueno}} = 3.612.150$$

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

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

Donde: W_i : Fracción másica del compuesto i .

$$W_{\text{tolueno}} (\%) = \frac{3.612.150}{3.612.150 + 2.828} \times 100$$

$$W_{\text{tolueno}} = 99,92 \%$$

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:

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

Siendo: X_i : fracción molar del compuesto i .

M_i : Peso molecular del compuesto i .

$$X_{\text{tolueno}} (\%) = \frac{99,92}{92 \times \left(\frac{99,92}{92} + \frac{0,08}{98} \right)} \times 100$$

$$X_{\text{Tolueno}} = 99,93 \%$$

La conversión de la reacción es:

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

$$\text{Conversión (\%)} = 100 - 99,93$$

$$\text{Conversión} = 0,07 \%$$

