



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

**Modelado cinético de las reacciones de hidroconversión  
de parafinas usando el concepto del evento simple**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERIA**

INGENIERÍA QUÍMICA - INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

**Juan Carlos Chavarría Hernández**

TUTOR:

**Dr. Jorge F. Ramírez Solís**



México, D. F.

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Secretario: Dr. Horacio González Rodríguez

Vocal: Dr. Héctor Felipe López Isunza

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Jorge Ancheyta Juárez

2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT, Laboratorio 225, Conjunto E  
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Jorge F. Ramírez Solís

---

**FIRMA**

## **Dedicatorias:**

A mis queridos padres, Vicente Chavarría y Ofelia Hernández.

A-mi-Yoli.

A mis hermanas y hermanos, Dyna, Leti, Beto, Vicente y Edgar.

A mis sobrinas y sobrinos, especialmente a Marissita.

## **Agradecimientos:**

Al Dr. Jorge Ramírez, por la dirección de esta tesis, por su ejemplo, y por el apoyo que me ha brindado para poder concluir este proyecto.

Al Dr. Antonio Muñoz, y al Dr Felipe López, por su asesoría y sus consejos como miembros del comité tutorial, para guiar el desarrollo de este trabajo.

A Julio Antonio Ayora Buendía, por su amistad y por su ayuda en la tarea de programación.

Al Dr. Miguel Angel Baltanas, por su apoyo y asesoría siempre incondicional y presta.

A la Dra. Susana Gómez por facilitarnos el software para la realización del ajuste de los parámetros del modelo.

A los miembros del jurado: Dr Martín Hernández, Dr. Horacio González, Dr. Felipe López, Dr. Jorge Ancheyta, y Dr. Rogelio Cuevas, por sus valiosas observaciones y sugerencias en la revisión de este trabajo.

Al personal y estudiantes de la UNICAT: Dra. Aída Gutiérrez, Dra. Perla Castillo, Dr. Luis Cedeño. A mis colegas estudiantes: Erik, Pablo, Cesar, Rodolfo, Felipe, Adolfo, Roberto, Mario, Gabriel, Omar, Rosario. Al Sr. Hilario y al Sr. Guillermo Costilla. A todos ellos doy mi agradecimiento por la amistad y el apoyo que me han brindado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la formación que me ha otorgado.

Al CONACyT por la beca otorgada para los estudios de posgrado, y por el apoyo para el proyecto CONACyT-SECyT México-Argentina.

A la DGEP-UNAM por la beca otorgada para los estudios de posgrado.

Al programa FIES-IMP, por el apoyo otorgado por el proyecto FIES 98-118-II.

# Resumen

En este trabajo se desarrolló un modelo cinético para describir las reacciones de hidroconversión (hidroisomerización e hidrodesintegración) de parafinas sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido. Dependiendo de las magnitudes relativas de las selectividades hacia los productos de isomerización y hacia los productos de rompimiento, la hidroconversión suele clasificarse actualmente en “ideal” y “no ideal”. Desde el punto de vista cinético, el término “hidroconversión ideal”, implica que las etapas de (des)hidrogenación se encuentran en cuasi-equilibrio. Puesto que en el desarrollo de las ecuaciones cinéticas que se presentan en este trabajo, no se implementó la suposición de cuasi-equilibrio para la (des)hidrogenación, el modelo propuesto es capaz de describir tanto la hidroconversión ideal, como la hidroconversión no ideal de parafinas.

Las ecuaciones del modelo se desarrollaron mediante la aplicación de la metodología del “single event”, término que hemos traducido como *evento simple*, pero que también podría traducirse como “evento sencillo” o “evento individual”. De acuerdo con la metodología del evento simple, las ecuaciones cinéticas son escritas a partir de un complejo esquema de reacciones, que considera los cientos o miles de pasos elementales involucrados en las rutas de reacción de los reactivos y los intermediarios individuales. A cada uno de los pasos elementales de isomerización y de rompimiento, en los cuales aparecen o desaparecen iones carbenio, se le asocia un coeficiente cinético fundamental.

La principal ventaja del método del evento simple, estriba en el hecho de que los coeficientes cinéticos de los eventos simples son de naturaleza fundamental, por lo cual se considera que sus valores no dependen del reactivo a partir del cual son estimados, sino solamente del catalizador empleado en los experimentos. Si bien la afirmación anterior no ha sido del todo demostrada, sí se ha reportado evidencia en la literatura abierta, en favor de la indepen-

dencia de los coeficientes de los eventos simples, con respecto a los reactivos procesados. Por otro lado, la principal desventaja del método del evento simple, es el hecho de que para poder ser aplicado, es necesario conocer la composición detallada de la alimentación, a fin de poder determinar el valor de los coeficientes fundamentales del modelo.

Al implementar el concepto del evento simple, se derivaron cientos de coeficientes cinéticos fundamentales, a partir de los cuales fueron modeladas las reacciones catalizadas en los sitios ácidos. A fin de reducir el número de coeficientes fundamentales independientes a un número tratable, previamente se aplicaron diferentes restricciones termodinámicas, además de algunas simplificaciones pertinentes. Por otro lado, las reacciones de (des)hidrogenación efectuadas en los sitios metálicos del catalizador, fueron modeladas a partir del enfoque más comúnmente usado, consistente en el agrupamiento de las especies en pseudo-compuestos o “lumps”. Como resultado de la combinación de ambos enfoques, el modelo presentado en este trabajo es híbrido en su naturaleza, razón por la cual lo hemos denominado SELPH por las iniciales en inglés de *Single-Event-Lumped-Parameter-Hybrid model*.

Dada la complejidad inherente en la generación de la red de reacciones y en la escritura de las ecuaciones cinéticas, se desarrolló un programa de cómputo para realizar estas acciones, y otras adicionales tales como el cálculo de las numerosas constantes de equilibrio que aparecen en las ecuaciones del modelo. El programa de cómputo desarrollado, tiene la capacidad de generar la red de reacciones a partir de una parafina cualquiera, o una mezcla de ellas, y de escribir las ecuaciones del modelo para los casos de hidroconversión ideal o hidroconversión no ideal, dependiendo de las opciones seleccionadas por el usuario a través de la *interfaz* del programa.

Los coeficientes cinéticos independientes que resultaron tras implementar las simplificaciones al modelo, fueron estimados a partir de un número limitado de experimentos, siguiendo una estrategia de obtención de estimados iniciales, a partir de modelos más simplificados conteniendo un menor número de parámetros. Los modelos simplificados se basaron en las siguientes consideraciones: (i) menor número de reacciones a conversiones bajas, (ii) condiciones isotérmicas, y (iii) condiciones de hidroconversión ideal. Para realizar el ajuste de los parámetros cinéticos independientes, se utilizaron diferentes programas de cómputo de uso común, así como un *software* desarrollado en el Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas de la UNAM, el cual aplica el método de “tunneling” para encontrar

los mínimos en la función objetivo.

En la primera fase de desarrollo del modelo, se estimaron coeficientes cinéticos isotérmicos, a partir de datos experimentales de hidroconversión no ideal de n-hexadecano, sobre un catalizador de Mo/H $\beta$ -alúmina. En estos experimentos, el carácter no ideal de la hidroconversión estuvo determinado por la débil función (des)hidrogenante empleada en el catalizador. Posteriormente, el modelo fue robustecido a través de la implementación de subrutinas de cómputo, desarrolladas para calcular de manera más precisa los *números de eventos simples*, los cuales son posiblemente, los parámetros más importantes utilizados en la implementación del método del evento simple. Además de mejorar los cálculos numéricos, varias de las subrutinas del programa de cómputo fueron optimizadas, a fin de reducir los tiempos de ejecución del programa de varios días a varios minutos. Una vez mejorado el programa de cómputo para la implementación del modelo, éste fue aplicado para describir la hidroconversión ideal y no ideal de n-octano. En esta ocasión, los datos utilizados en la estimación de los parámetros cinéticos, fueron obtenidos a partir de experimentos de hidroconversión de n-octano sobre un catalizador de Pt/USY. En estos experimentos, la composición del catalizador, así como las temperaturas y las presiones de operación, fueron seleccionadas a fin de transitar entre el carácter ideal y no ideal de la hidroconversión de n-octano.

Los grupos de coeficientes cinéticos fundamentales estimados en ambas etapas de ajuste, no son comparables entre sí, dada la fuerte dependencia de sus valores con respecto del catalizador empleado en cada caso; sin embargo las magnitudes comparativas de estos coeficientes dentro de cada grupo, están de acuerdo con las magnitudes relativas reportadas en la literatura abierta, para las transformaciones de los iones carbenio empleando catalizadores ácidos. Por otro lado, al comparar las distribuciones de los productos calculadas con el modelo, contra los valores obtenidos experimentalmente, se demostró que el modelo se ajusta muy bien a los datos experimentales.

Utilizando los coeficientes fundamentales estimados a partir de los experimentos con n-octano, se realizaron simulaciones de hidroconversión para n-octano y n-undecano, en un amplio intervalo de las variables de operación. A partir de las simulaciones y de un análisis de sensibilidad, se demostró la precisión y el detalle que el modelo ofrece para describir los efectos que los cambios en: (i) la presión de operación, (ii) la temperatura de reacción, (iii) el número de carbonos del reactivo y (iv) la relación molar hidrógeno/hidrocarburo en la alimentación, provocan sobre el carácter (ideal o no ideal) de la hidroconversión, y por lo tanto, sobre las selectividades de los produc-

tos obtenidos. Más aún, los resultados de las simulaciones realizadas, están de acuerdo con la hipótesis de que los coeficientes cinéticos fundamentales del modelo son independientes de la alimentación. Sin embargo, para tener resultados concluyentes sobre la afirmación anterior, es necesario realizar a futuro trabajos adicionales.

El modelo cinético que se presenta en esta tesis, fue uno de los primeros modelos desarrollados de manera explícita para describir el comportamiento de hidroconversión ideal y no ideal, y fue el primero en el cual se aplicó el concepto del evento simple sin suponer que las reacciones de (des)hidrogenación se encuentran en cuasi-equilibrio. Los resultados obtenidos en las simulaciones, así como los resultados de los experimentos realizados, hacen evidente la relevancia del modelo desarrollado, cuya finalidad es lograr una descripción más realista y precisa de las reacciones de hidroconversión ideal y no ideal. Si bien el modelo propuesto fue probado solamente para describir la hidroconversión de parafinas individuales, constituye una herramienta poderosa que puede ser desarrollada a futuro para incluir otras reacciones, a fin de predecir el comportamiento de sistemas de reacción mucho más complejos.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>13</b>
2.1	Hydroconversión <i>ideal</i> y <i>no ideal</i> . . . . .	13
2.2	Desarrollo histórico de modelos cinéticos para hidroconversión	21
2.2.1	Aplicaciones del concepto del <i>evento simple</i> . . . . .	25
2.2.2	Modelos cinéticos para hidroconversión no ideal . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Fundamentos teóricos del método del <i>evento simple</i></b>	<b>32</b>
3.1	Reacciones catalizadas en los sitios ácidos . . . . .	32
3.2	Teoría del evento simple . . . . .	34
3.3	Cálculo del número de eventos simples . . . . .	38
3.4	Coefficientes cinéticos de los eventos simples . . . . .	40
3.5	Restricciones termodinámicas para los coeficientes de los eventos simples . . . . .	43
3.5.1	Restricciones para la protonación . . . . .	43
3.5.2	Restricciones para la desprotonación . . . . .	43
3.5.3	Restricciones para la isomerización . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Ecuaciones cinéticas del modelo SELPH</b>	<b>51</b>
4.1	Cinética de las reacciones elementales catalizadas en los sitios ácidos . . . . .	51
4.1.1	Esquema de reacciones en términos de fracciones y pseudo-compuestos . . . . .	52
4.1.2	Agrupamiento de las especies (“relumping”) . . . . .	54
4.2	Cinética para la (des)hidrogenación . . . . .	56
4.3	Rapidez de formación de los productos observables . . . . .	57

4.3.1	Formación de olefinas en los sitios ácidos . . . . .	57
4.3.2	Formación de olefinas en los sitios metálicos . . . . .	60
4.4	Simplificaciones del modelo . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Desarrollo del <i>software</i> para la implementación del modelo</b>	<b>64</b>
5.1	Generación de la red de reacciones . . . . .	64
5.2	Representación matricial y nomenclatura de los hidrocarburos	66
5.2.1	Representación de los iones carbenio . . . . .	67
5.2.2	Representación de las Parafinas . . . . .	69
5.2.3	Representación de las olefinas . . . . .	70
5.3	Generación de las reacciones elementales . . . . .	71
5.3.1	Identificación de los átomos de carbono situados en posición $\beta$ con respecto a otros átomos de carbono . . .	71
5.3.2	Hidrogenación y deshidrogenación . . . . .	72
5.3.3	Protonación y desprotonación . . . . .	73
5.3.4	Desplazamiento de hidruro 1-2 y 1-3 . . . . .	74
5.3.5	Desplazamiento de metilo 1-2 . . . . .	75
5.3.6	Isomerización vía CPP . . . . .	76
5.3.7	Rompimiento en posición $\beta$ . . . . .	78
5.4	Algoritmo para la generación de la red de reacciones . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Estimación de parámetros y resultados de la simulación</b>	<b>82</b>
6.1	Experimentación . . . . .	82
6.1.1	El reactor . . . . .	83
6.1.2	catalizadores empleados . . . . .	83
6.1.3	Condiciones de operación . . . . .	84
6.1.4	Productos de reacción . . . . .	85
6.2	Estimación de los parámetros del modelo . . . . .	88
6.2.1	Respuestas del modelo . . . . .	88
6.2.2	Definición de la función objetivo . . . . .	88
6.2.3	Coefficientes cinéticos estimados . . . . .	89
6.3	Resultados de las simulaciones . . . . .	92
6.3.1	Hidroconversión no ideal de n-C <sub>16</sub> . . . . .	92
6.3.2	Hidroconversión ideal y no ideal de n-C <sub>8</sub> . . . . .	92
6.4	Análisis de sensibilidad . . . . .	95
6.4.1	Predicción de hidroconversión ideal . . . . .	100
6.4.2	Efecto de la presión . . . . .	100
6.4.3	Efecto de la temperatura . . . . .	105

---

6.4.4	Efecto de la relación molar ( $H_2/HC$ )° alimentada . . .	105
6.4.5	Efecto del número de átomos de carbono (NC) . . . . .	108
6.5	Discusión de resultados . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo del número de eventos simples, <math>n_e</math>.</b>	<b>116</b>
	Referencias.....	118

# Índice de figuras

2.1	Mecanismo bifuncional para la hidroconversión de parafinas normales. A y M representan los sitios ácidos y metálicos respectivamente . . . . .	14
2.2	% Conversión hacia isómeros del n-C <sub>8</sub> vs % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt(0.5% peso)/USY, bajo condiciones de hidroconversión ideal, reportada por Vansina y col. [27] . . . . .	16
2.3	% conversión hacia isómeros del n-C <sub>12</sub> vs % conversión total de n-C <sub>12</sub> sobre Pt(0.68% peso)/USY. Los puntos negros en la curva superior corresponden a condiciones de hidroconversión ideal, bajo las cuales los pasos determinantes de la rapidez del proceso son las reacciones catalizadas en los sitios ácidos. Por otro lado, el máximo que presentan las curvas restantes, es menor en la medida en la que la hidroconversión se aleja del comportamiento ideal. Bajo estas condiciones, los pasos determinantes de la rapidez del proceso pueden ser las reacciones de (des)hidrogenación [39]. . . . .	18
3.1	Reacciones elementales consideradas en la implementación de la metodología del evento simple para la hidroconversión de parafinas. . . . .	33
3.2	Esquema de reacciones para la hidroconversión de n-pentano . . . . .	34
3.3	Reacción elemental de desplazamiento de metilo (s;s). . . . .	35
3.4	Dos olefinas conectadas a través de un ion carbenio . . . . .	44
3.5	Dos olefinas conectadas a través de dos iones carbenio . . . . .	46
3.6	Dos iones carbenio producidos a partir de una olefina . . . . .	48
3.7	Dos alquenos isómeros conectados a través de dos iones carbenio . . . . .	49

---

4.1	Esquema de reacciones en términos de fracciones y pseudo-compuestos para cada valor de NC. . . . .	53
5.1	Interfaz del <i>software</i> desarrollado para la implementación del modelo SELPH. . . . .	66
5.2	Ejemplo de la representación matricial y la nomenclatura estandarizada para iones carbenio . . . . .	68
5.3	Ejemplo de la representación matricial y la nomenclatura estandarizada asignadas a las parafinas. . . . .	69
5.4	Ejemplo de la representación matricial y la nomenclatura estandarizada para olefinas. . . . .	70
5.5	Identificación de los átomos de C en posición $\beta$ a partir de la matriz $M$ . . . . .	71
5.6	Ejemplo de la representación matricial de las reacciones de deshidrogenación. . . . .	72
5.7	Ejemplo de la representación matricial para la (des)protonación del iones carbenio. . . . .	73
5.8	Ejemplo de la representación matricial para la reacción de desplazamiento de hidruro 1-2. . . . .	74
5.9	Ejemplo de la representación matricial para el desplazamiento de metilo 1-2. . . . .	76
5.10	Ejemplo de la representación matricial para la isomerización vía CPP. . . . .	77
5.11	Ejemplo de la representación matricial para el rompimiento en posición $\beta$ . . . . .	78
5.12	Algoritmo base para la generación de la red de reacciones. . . . .	80
6.1	Rendimiento experimentales de los productos de rompimiento ramificados y lineales en función de la conversión de n-C <sub>16</sub> bajo condiciones de hidroconversión no ideal. . . . .	85
6.2	Conversión experimental hacia isómeros contra conversión total de n-C <sub>16</sub> . . . . .	86
6.3	Conversión hacia isómeros contra conversión total de n-C <sub>8</sub> . . . . .	87
6.4	Rendimiento calculado <i>vs</i> rendimiento experimental para los metil-pentadecanos en la hidroconversión no ideal de n-C <sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina. . . . .	93

6.5	Rendimiento calculado <i>vs</i> rendimiento experimental para los dimetil-tetradecanos en la hidroconversión no ideal de n-C <sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina. . . . .	94
6.6	Rendimiento calculado <i>vs</i> rendimiento experimental para los metil-pentanos en la hidroconversión no ideal de n-C <sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina. . . . .	94
6.7	Conversión hacia isómeros del n-C <sub>8</sub> experimental (figuras) y calculada (—) <i>vs</i> % conversión total, bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	95
6.8	Presión parcial de metil-heptanos <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	96
6.9	Presión parcial de dimetil-hexanos <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	96
6.10	Presión parcial de n-C <sub>5</sub> <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	97
6.11	Presión parcial de metil-butano <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	97
6.12	Presión parcial de n-C <sub>4</sub> <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	98
6.13	Presión parcial de isobutano <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	98
6.14	Presión parcial de n-C <sub>3</sub> <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras). . . . .	99

6.15	Predicción del modelo SELPH de la conversión hacia isómeros <i>vs</i> conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY bajo condiciones de hidroconversión ideal. . . . .	101
6.16	Predicción del modelo SELPH de la conversión hacia isómeros <i>vs</i> conversión de n-C <sub>11</sub> sobre Pt/USY bajo condiciones de hidroconversión ideal. . . . .	101
6.17	% Conversión hacia isómeros del n-C <sub>10</sub> <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>10</sub> sobre Pt(0.5% peso)/USY, bajo condiciones de hidroconversión ideal, reportada por Steijns y col. [40] . . . . .	102
6.18	% Conversión hacia isómeros del n-C <sub>12</sub> <i>vs</i> % conversión de n-C <sub>12</sub> sobre Pt(0.5% peso)/USY, bajo condiciones de hidroconversión ideal, reportada por Steijns y col. [40]. . . . .	102
6.19	Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros <i>vs</i> conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY a diferentes presiones. . . . .	103
6.20	Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros <i>vs</i> conversión de n-C <sub>11</sub> sobre Pt/USY a diferentes presiones. . . . .	103
6.21	Concentraciones calculadas con el modelo SELPH para grupos de olefinas adsorbidas en la hidroconversión de n-C <sub>11</sub> sobre Pt/USY a diferentes presiones. . . . .	104
6.22	Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros <i>vs</i> conversión de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY a diferentes temperaturas. . . . .	106
6.23	Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros <i>vs</i> conversión de n-C <sub>11</sub> sobre Pt/USY a diferentes temperaturas. . . . .	106
6.24	Concentraciones de olefinas adsorbidas <i>vs</i> conversión de n-C <sub>11</sub> sobre Pt/USY, calculadas con el modelo SELPH. . . . .	107
6.25	Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros <i>vs</i> conversión del reactivo para alimentaciones simples de n-C <sub>8</sub> y n-C <sub>11</sub> sobre Pt/USY a diferentes valores de (H <sub>2</sub> /HC) <sup>o</sup> . . . . .	108
A.1	Simetría de los iones y el estado de transición en una reacción de desplazamiento de metilo . . . . .	117

# Índice de tablas

3.1	Cálculo del número de eventos simples a partir de factores estadísticos [84]. . . . .	40
3.2	Coefficientes de rapidez de los eventos simples considerados en la hidroconversión de parafinas . . . . .	42
5.1	Número de especies y número de reacciones elementales consideradas en la red de reacciones para la hidroconversión de parafinas lineales. . . . .	65
6.1	Condiciones de operación en los experimentos de hidroconversión ideal y no ideal de n-octano . . . . .	84
6.2	Coefficientes cinéticos isotérmicos del modelo SELPH, estimados para la hidroconversión no ideal de n-C <sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina [111]. . . . .	90
6.3	Coefficientes cinéticos de eventos simples estimados para el modelo de hidroconversión ideal de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY. Estos valores se tomaron como estimados iniciales en el ajuste del modelo SELPH para la hidroconversión ideal y no ideal de n-C <sub>8</sub> . . . . .	92
6.4	Estimados de los coeficientes cinéticos del modelo SELPH para la hidroconversión ideal y no ideal de n-C <sub>8</sub> sobre Pt/USY [112].	93
6.5	Intervalos de P, T y (H <sub>2</sub> /HC) <sup>o</sup> usados en el análisis de sensibilidad del modelo SELPH . . . . .	99
6.6	Número de pasos de reacción elementales en la hidroconversión de parafinas normales . . . . .	109
6.7	Condiciones que favorecen la hidroconversión no ideal. . . . .	112

## *Capítulo 1*

# Introducción

Este trabajo trata sobre el desarrollo de un modelo cinético fundamental, para describir las reacciones de hidroconversión ideal y no ideal de parafinas, sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido. El término hidroconversión se utiliza para hacer referencia a las reacciones de isomerización y rompimiento en presencia de hidrógeno, referidas también como reacciones de hidroisomerización e hidrodeseintegración respectivamente. Por otro lado, los términos “hidroconversión ideal” e “hidrodeseintegración ideal”, se emplean indistintamente para hacer referencia a las reacciones de hidroconversión, en las cuales las etapas de (des)hidrogenación efectuadas sobre el componente metálico del catalizador, se encuentran en cuasi-equilibrio. De esta manera, bajo condiciones de hidroconversión ideal, los pasos determinantes de la rapidez del proceso son las reacciones de isomerización y rompimiento de los iones carbenio que tienen lugar en los sitios ácidos del catalizador.

El carácter ideal o no ideal de la hidroconversión puede identificarse a través de la distribución de los productos de la reacción. En estudios realizados con compuestos modelo, se ha encontrado que para alimentaciones constituidas por parafinas lineales, a conversiones bajas, los únicos productos de la reacción bajo condiciones de hidroconversión ideal, son los isómeros del reactivo, mientras que los productos de rompimiento se forman en etapas posteriores, principalmente a partir de los isómeros con dos o más ramificaciones. Por otro lado, bajo condiciones de hidroconversión no ideal, es decir, cuando las reacciones de (des)hidrogenación no están en cuasi-equilibrio, estas últimas reacciones pueden ser los pasos determinantes de la rapidez del proceso. Bajo estas condiciones, la formación de los productos de rompimiento se favorece aún a niveles de conversión muy bajos, obteniéndose

una relación de productos ramificados/lineales, considerablemente más alta que en el caso de la hidroconversión ideal, puesto que la isomerización de los productos del rompimiento primario, es más factible en la hidroconversión no ideal.

El carácter ideal o no ideal de la hidroconversión, y por lo tanto las selectividades hacia los diferentes productos de la reacción, están determinados por una variedad de factores, entre los cuales el balance metal/ácido del catalizador, es posiblemente el factor más importante. Se ha reportado a partir de numerosos estudios experimentales, que para catalizadores con un balance metal/ácido relativamente alto, por ejemplo, cuando se emplean metales con una capacidad (des)hidrogenante muy grande, tales como el platino o el paladio, se favorece el comportamiento de hidroconversión ideal. Por otro lado, cuando se emplean metales con un poder (des)hidrogenante significativamente menor, tales como el níquel, el molibdeno o el tungsteno, la relación metal/ácido es baja, y las reacciones de rompimiento catalizadas en los sitios ácidos se ven favorecidas, presentándose el comportamiento de hidroconversión no ideal.

Además de las características del catalizador empleado, las condiciones de operación y la composición de la alimentación son factores determinantes en el carácter ideal o no ideal de la hidroconversión. Se ha encontrado experimentalmente que al incrementar la temperatura de reacción, disminuir la presión de operación, procesar parafinas de cadena más larga, y alimentar relaciones molares hidrógeno/hidrocarburo muy elevadas ( $>\sim 200$ ), o muy bajas ( $<\sim 2$ ), se favorece el comportamiento de hidroconversión no ideal.

Cualitativamente, los mismos principios pueden ser aplicados en los procesos industriales. Por ejemplo, si se desea obtener selectividades altas para las naftas, se requiere de un catalizador fuertemente ácido, con una función (des)hidrogenante relativamente débil. La elevada relación de productos ramificados/lineales que se obtiene de esta manera, es deseable para incrementar la calidad (número de octano) de las gasolinas producidas. Por el contrario, en los procesos en los que se desea favorecer la isomerización y evitar el rompimiento, tal como en el "isodewaxing", una relación de funciones (des)hidrogenante/ácida relativamente alta, es deseable para incrementar tanto el rendimiento como la calidad de los productos requeridos. Por otro lado, los efectos de los cambios en las características de la alimentación pueden racionalizarse de la misma manera. Por ejemplo, al emplear platino como función (des)hidrogenante, la presencia de sulfuro de hidrógeno disminuye significativamente la actividad del metal, resultando en un incremento

en la formación de los productos más ligeros. Por el contrario, la presencia de amoníaco suprime la función ácida, provocando un consecuente incremento en la formación de los productos más pesados.

Para mejorar los sistemas de monitoreo y control de los procesos de hidroisomerización y de hidrodeseintegración a los cuales se ha hecho referencia, es de gran relevancia el desarrollo de modelos cinéticos capaces de describir el comportamiento ideal y no ideal de la hidroconversión, es decir, modelos que puedan describir los cambios en las selectividades de los productos de la reacción, en función de los cambios en las variables de operación, tales como la temperatura, la presión y la composición de la alimentación

No obstante, en la revisión bibliográfica realizada durante el desarrollo del proyecto cuyos resultados se presentan en esta tesis, sólo se encontró una publicación previa al inicio del mismo, en la cual se bosqueja un modelo cinético, explícitamente desarrollado para describir el comportamiento no ideal de la hidroconversión. En esta tesis se presenta por lo tanto, el desarrollo de uno de los primeros modelos cinéticos aplicables para describir la hidroconversión ideal y no ideal de parafinas. Además, la primera publicación derivada del trabajo aquí presentado, fue el primer artículo en el cual se reportó la aplicación de la metodología del evento simple, asumiendo que los pasos determinantes de la rapidez del proceso pueden ocurrir tanto en los sitios ácidos como en los sitios metálicos del catalizador.

Debido al carácter fundamental de los coeficientes cinéticos de los eventos simples, se considera que estos parámetros son independientes del reactivo alimentado, por lo que pueden utilizarse para modelar la hidroconversión de una parafina distinta a aquella a partir de la cual fueron estimados. Esta característica, y la información detallada que el modelo ofrece sobre la generación de las especies intermediarias y observables, le confieren cierta superioridad sobre otros enfoques. Esta fue la razón por la cual se optó por aplicar la metodología del evento simple, a pesar de que su implementación en el desarrollo del modelo cinético fue sumamente laboriosa. Por otro lado, el enfoque del evento tiene la desventaja de que la composición detallada de la alimentación, debe ser conocida en la estimación de los parámetros cinéticos del modelo, aunque ello puede ser evitado en cierta medida, aplicando un agrupamiento de las especies posterior a la generación detallada del esquema de reacciones (“late lumping”).

A fin de extrapolar la aplicación de la metodología del evento simple al modelado de la hidroconversión no ideal, hubo la necesidad de combinar los coeficientes cinéticos fundamentales de los eventos simples, con coeficientes

cinéticos globales o de “lump”. A través de los primeros fueron modeladas las reacciones de isomerización y rompimiento catalizadas en los sitios ácidos, mientras que los últimos se utilizaron para modelar las reacciones de (des)hidrogenación catalizadas en los sitios metálicos. Como resultado de la combinación de ambos enfoques, el modelo que se presenta en este trabajo, es de naturaleza híbrida, razón por la cual lo hemos denominado SELPH, por las iniciales en inglés de *Single Event Lumped Parameter Hybrid model*.

A través de la validación del modelo, y de las simulaciones cuyos resultados se presentan en este trabajo, se demuestran las capacidades del modelo SELPH, para describir con precisión los efectos que los cambios en las variables de operación (temperatura, presión y composición de la alimentación), provocan sobre las selectividades de los productos, y por lo tanto, sobre el carácter ideal o no ideal de la hidroconversión. Si bien el modelo ha sido probado hasta ahora solamente para describir la hidroconversión de parafinas, constituye sin lugar a dudas una herramienta poderosa que puede ser complementada a futuro, a fin de incluir otras reacciones para poder predecir el comportamiento de sistemas de reacción más complejos.

En este sentido, y considerando que uno de los objetivos principales que se persiguen en el desarrollo de los modelos cinéticos, consiste en ofrecer una descripción cada vez más detallada y realista de las reacciones químicas para intervalos amplios de las variables de operación, con la intención de utilizar a futuro estos desarrollos en los sistemas de monitoreo y control de los sistemas de reacción correspondientes, así como en el diseño de catalizadores y reactores, puede afirmarse que este trabajo contribuye modestamente en la dirección correcta. Además, a través de la realización del trabajo presentado en esta tesis, se contribuyó también en la generación de experiencia en el desarrollo de *software* para la implementación de modelos cinéticos complejos, y en el análisis cinético de reacciones heterogéneas empleando técnicas de ajuste multiparamétrico, toda vez que se hizo un uso intensivo de la matemática aplicada y la computación, como herramientas casi indispensables en el tratamiento de los problemas.

## *Capítulo 2*

# Antecedentes

### 2.1 Hidroconversión *ideal* y *no ideal*

Las corrientes tratadas en los procesos de refinación del petróleo, están constituidas por cientos o miles de compuestos pertenecientes a series homólogas de familias de hidrocarburos, como las parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos. En cada etapa de transformación, se utilizan catalizadores específicos diseñados para incrementar el rendimiento de los productos deseados, lo cual también se favorece seleccionando apropiadamente las condiciones de operación y la configuración del reactor. Entre las transformaciones involucradas en las diferentes etapas de refinación, las reacciones de rompimiento e isomerización en presencia de hidrógeno, es decir, las reacciones de hidroconversión, juegan un papel preponderante y de creciente importancia [1, 2, 3, 4]. Esto es así debido a un crecimiento en la demanda de combustibles para transporte, y un declive en el mercado de combustibles pesados, aunado a las necesidades de procesar cargas cada vez más pesadas, y de producir combustibles más limpios [5].

Si el énfasis del proceso está puesto sobre las reacciones de rompimiento o desintegración, el proceso se conoce como de hidrodesintegración. El principio básico de la hidrodesintegración es la conversión de alimentaciones relativamente pesadas, en productos más ligeros destinados a utilizarse como combustibles [1, 6]. Una de las características atractivas del proceso de hidrodesintegración, es la posibilidad de isomerizar las parafinas normales en un grado considerable, antes de que las reacciones de rompimiento se vuelvan importantes. Los procesos enfocados en la isomerización más que en el rompimiento, son llamados procesos de hidroisomerización [2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13].



pimiento catalizadas por los sitios ácidos [21]. Los nuevos iones carbenio producidos se desorben como olefinas de los sitios ácidos vía desprotonación, mientras que las especies insaturadas resultantes son hidrogenadas en los sitios metálicos, para dar los productos saturados de isomerización y rompimiento observables.

Está bien establecido que la distribución de los productos de la hidroconversión, está fuertemente determinada por el balance metal/ácido del catalizador empleado [8, 18, 22, 23, 24, 25, 26]. La función metálica en los catalizadores de hidroconversión sirve como una fuente de especies insaturadas, al mismo tiempo que actúa removiendo el exceso de las mismas, evitando de paso la desactivación del catalizador [27]. Los catalizadores sintetizados con Pt o Pd con una buena dispersión, muestran una selectividad considerablemente mayor hacia la formación de productos de isomerización, en comparación con los catalizadores en los cuales se emplean metales de transición como el Ni, Co, Mo o W, los cuales presentan mayor selectividad hacia los productos de rompimiento [11, 25, 28, 29, 30, 31]. Además del metal seleccionado, el tipo de soporte usado y sus características tales como la densidad de los sitios ácidos y su distribución de fuerzas, así como el área superficial y las dimensiones de las cavidades en los materiales porosos, tienen una gran influencia sobre los rendimientos de hidroisomerización e hidrodesintegración [3, 11, 18, 24, 25, 32, 33, 34, 36, 37, 38].

El rendimiento de los productos de isomerización puede calcularse como la fracción de los moles de reactivo consumidos, que se transforma en moles de isómeros del reactivo. Por otro lado, puede tenerse una idea clara sobre la distribución de los productos de isomerización y rompimiento, mediante la realización de gráficas de *conversión hacia isómeros* del reactivo contra conversión total. La conversión hacia isómeros (Xisom) puede calcularse como un porcentaje mediante la siguiente expresión:

$$\text{Xisom}\% = 100 \left( \frac{\text{moles de isómeros del reactivo formados}}{\text{moles de reactivo iniciales}} \right). \quad (2.1)$$

En la Fig. 2.2, tomada de un trabajo reportado por Vansina y col. [27], se ejemplifica el comportamiento de la conversión hacia isómeros del reactivo (Xisom) en función de la conversión total (X). Los datos mostrados fueron obtenidos a partir de experimentos de hidroconversión de n-octano sobre un catalizador de Pt/US-Y con 0.5% peso de Pt [27]. Como puede observarse, a niveles de conversión bajos, la conversión hacia isómeros (Xisom) aumenta con la conversión total (X), llega a un máximo a conversiones intermedias,

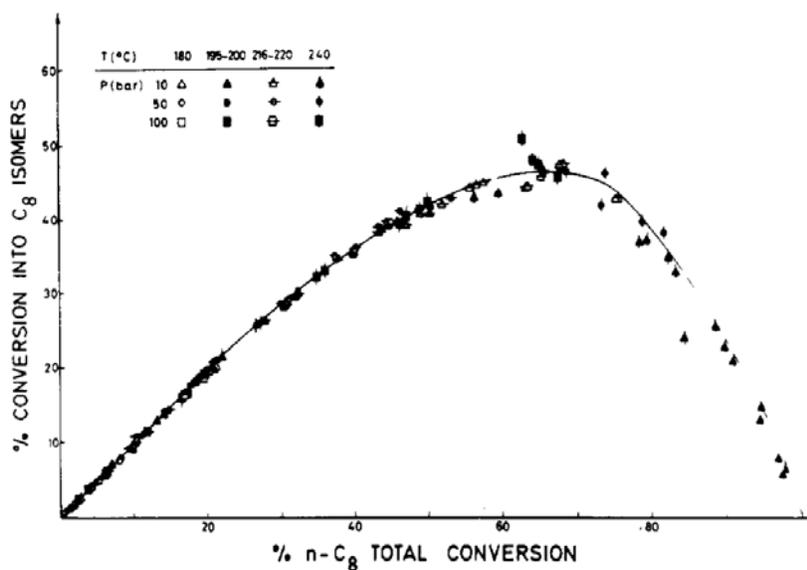


Figura 2.2: % Conversión hacia isómeros del  $n\text{-C}_8$  vs % conversión de  $n\text{-C}_8$  sobre  $\text{Pt}(0.5\% \text{ peso})/\text{USY}$ , bajo condiciones de hidroconversión ideal, reportada por Vansina y col. [27]

y disminuye a conversiones altas. El máximo alcanzado en gráficas como la mostrada en la Fig. 2.2, depende entre otros factores del balance metal/ácido del catalizador empleado en los experimentos. Entre mayor es la actividad (des)hidrogenante del metal en comparación con la fuerza ácida del catalizador, mayor es el rendimiento de los productos de isomerización, y por lo tanto las conversiones hacia isómeros del reactivo ( $X_{\text{isom}}$ ) son más altas [11, 31]. Esto es así debido a que si se tienen actividades de (des)hidrogenación más altas, es más probable que los productos insaturados sean hidrogenados antes que sufrir otra reacción de isomerización o rompimiento catalizada en un sitio ácido.

Lo anterior quiere decir por ejemplo, que es posible obtener curvas similares a la mostrada en la Fig. 2.2, pero con máximos diferentes, empleando catalizadores con balances metal/ácido diferentes también. Los perfiles correspondientes a catalizadores con un balance metal/ácido comparativamente menor, presentarían máximos más bajos. El comportamiento esperado para estos perfiles, es similar al de las curvas mostradas en la gráfica de la Fig. 2.3, la cual fue tomada de un trabajo reportado por Debrabandere y Froment [39],

y obtenida a partir de datos experimentales de hidroconversión de n-dodecano sobre un catalizador Pt(0.68% peso)/USY. Sin embargo, como se explicará más abajo, los diferentes perfiles mostrados en la Fig. 2.3, no fueron obtenidos modificando el balance metal/ácido del catalizador, sino las condiciones de operación [39].

De acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, si en lugar de disminuir es incrementada la relación metal/ácido del catalizador empleado, pueden obtenerse perfiles con máximos en las gráficas  $X_{isom}$  vs  $X$  cada vez más altos. Esto es verdad hasta cierto límite. El límite corresponde a las condiciones bajo las cuales, la actividad (des)hidrogenante del componente metálico es lo suficientemente alta para alcanzar el cuasi-equilibrio de las reacciones de (des)hidrogenación. A partir de esta condición, aumentos adicionales en la relación metal/ácido, no tienen como consecuencia perfiles con máximos más altos, es decir, no producen rendimientos mayores de los productos de isomerización.

En estudios para alimentaciones simples de parafinas normales, se ha encontrado que el máximo nivel de isomerización del reactivo que puede lograrse, depende no solamente del balance metal/ácido del catalizador empleado, sino de también de las condiciones de operación y de las características de la alimentación. Con respecto al reactivo alimentado, se ha encontrado que pueden obtenerse valores de  $X_{isom}$  más altos, a partir de hidrocarburos de cadena más corta. Así por ejemplo, los máximos reportados por Vansina y col. [27] y por Steijns y col. [40] para alimentaciones simples de n-octano, n-decano y n-dodecano, son de 46%, 40% y 32% respectivamente, como puede observarse en las gráficas mostradas en las Figs. 2.2, 6.17 y 6.18. Estas gráficas fueron realizadas por los autores citados [27, 40], a partir de experimentos en los cuales se utilizó un catalizador de Pt(0.5% peso)/USY, y bajo condiciones de operación de cuasi-equilibrio para las reacciones de (des)hidrogenación.

Debido a la alta producción de isómeros obtenidos usando catalizadores de hidroconversión con actividades de (des)hidrogenación altas, y debido probablemente también a que bajo estas condiciones es posible obtener información valiosa sobre los mecanismos de las reacciones catalizadas en los sitios ácidos [44, 42, 43], Weitkamp introdujo el término *hidroconversión ideal*<sup>1</sup> [45, 44], para referirse al comportamiento de las reacciones asociadas al perfil más

---

<sup>1</sup>En la literatura abierta casi siempre se utiliza el término original “ideal hydrocracking” en lugar de “ideal hydroconversion”, aunque ambos términos son equivalentes.

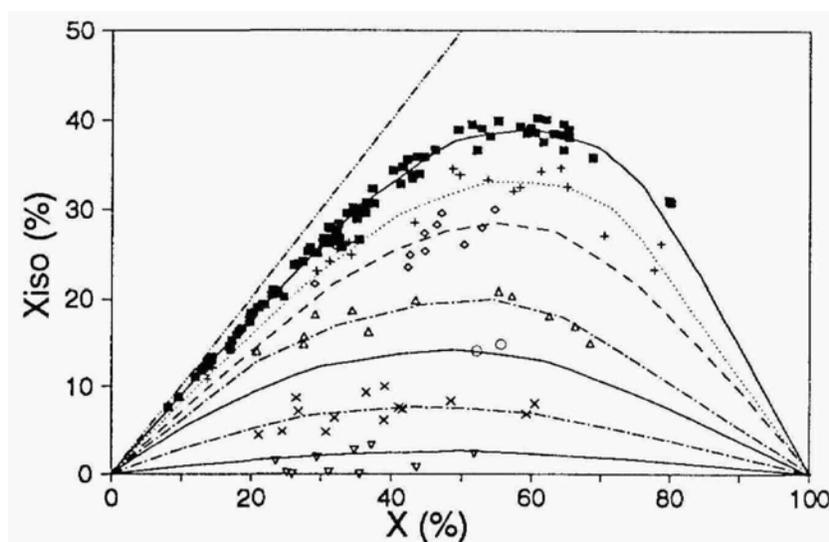


Figura 2.3: % conversión hacia isómeros del  $n\text{-C}_{12}$  vs % conversión total de  $n\text{-C}_{12}$  sobre  $\text{Pt}(0.68\% \text{ peso})/\text{USY}$ . Los puntos negros en la curva superior corresponden a condiciones de hidroconversión ideal, bajo las cuales los pasos determinantes de la rapidez del proceso son las reacciones catalizadas en los sitios ácidos. Por otro lado, el máximo que presentan las curvas restantes, es menor en la medida en la que la hidroconversión se aleja del comportamiento ideal. Bajo estas condiciones, los pasos determinantes de la rapidez del proceso pueden ser las reacciones de (des)hidrogenación [39].

elevado en las gráficas de  $X_{\text{iso}}$  vs  $X$ . En la terminología actual, decir que un sistema de reacción sigue el comportamiento de hidroconversión ideal, equivale a afirmar que las reacciones de (des)hidrogenación se encuentran en cuasi-equilibrio [22, 46]. Por lo tanto, bajo condiciones de hidroconversión ideal, los pasos determinantes de la rapidez del proceso son las reacciones catalizadas en los sitios ácidos, es decir, las reacciones de isomerización y rompimiento de los iones carbenio.

Al someter parafinas lineales bajo condiciones de hidroconversión ideal, los productos primarios formados son los isómeros mono-ramificados del reactivo; los isómeros bi-ramificados son los principales productos secundarios, mientras que los productos de rompimiento aparecen en tercer término, formándose principalmente a partir de isómeros multiramificados. Para alimentaciones simples de  $n\text{-C}_8$ ,  $n\text{-C}_{10}$  y  $n\text{-C}_{12}$  por ejemplo, pueden alcanzarse

niveles de conversión del orden de 15%, prácticamente sin que se presente rompimiento, tal como puede apreciarse en las Figs. 2.2, 6.17 y 6.18 [27, 40].

Una de las peculiaridades de la hidroconversión ideal, es que los rendimientos de los productos aparentemente son sólo función de la conversión e independientes por lo tanto de las condiciones de operación [39, 46, 20, 22, 40, 47]. Esto ha llevado a algunos autores a concluir que los efectos de las condiciones de operación sobre las rapideces de isomerización y de rompimiento son idénticos, o al menos similares bajo condiciones de hidroconversión ideal, es decir, mientras la (des)hidrogenación se mantiene en cuasi-equilibrio. En particular para el efecto de la temperatura, esto parecería indicar que las energías de activación de los pasos catalizados en los sitios ácidos tienen valores muy parecidos [19]; sin embargo se han encontrado diferencias en las energías de activación para las reacciones de isomerización y rompimiento superiores a los 45 kJ/mol [48].

Una posible explicación de la independencia de los rendimientos de los productos con respecto a la temperatura de reacción bajo condiciones de hidroconversión ideal, fue dada por Thybaut y col. [46], quienes usando un modelo por “lumps” identificaron dos rutas de hidroconversión principales. En la ruta principal, el rompimiento ocurre a partir de iones tri-ramificados, mientras que en la ruta alterna el rompimiento ocurre a partir de especies bi-ramificadas. Utilizando parámetros cinéticos tomados de la literatura, estos autores encontraron que en la ruta principal la rapidez de las reacciones de isomerización aumenta más rápidamente con la temperatura que la rapidez de las reacciones de rompimiento; mientras que en la ruta alterna, la rapidez de las reacciones de rompimiento aumenta aún más rápidamente con la temperatura que la rapidez de las reacciones de isomerización en la ruta principal. De esta manera, es de esperarse que un aumento en la temperatura provoque incrementos similares en las rapideces de isomerización y de rompimiento globales, lo cual explicaría el comportamiento mencionado. De la misma manera puede explicarse el hecho de que, empleando catalizadores con selectividad de forma tales como la zeolita ZSM-22, en la cual la formación de iones tri-ramificados está impedida, es posible observar patrones de rendimiento diferentes en función de la conversión a diferentes temperaturas [49], aun bajo condiciones de hidroconversión ideal.

En general, para una parafina de alimentación determinada, y utilizando un catalizador que exhiba un comportamiento de hidroconversión ideal, y que no impida la formación de especies tri-ramificadas, es posible variar no solamente la temperatura de reacción, sino también la presión de operación en

intervalos determinados para estas variables, sin que se observe una diferencia en la distribución de los productos de la reacción en función de la conversión. Es decir, es posible identificar una “región de hidroconversión ideal”, acotada por intervalos definidos de las variables de operación. Para valores de presión y temperatura fuera de esos intervalos, es de esperarse obtener una selectividad de productos diferente, en la cual los productos de rompimiento se formarán a niveles de conversión cada vez más bajos, en la medida en la que el sistema de reacción se aleje del comportamiento de hidroconversión ideal. La nueva distribución de productos obtenida bajo condiciones de hidroconversión *no ideal*, no necesariamente debe implicar la aparición de nuevas reacciones como consecuencia de las nuevas condiciones de operación. Antes bien, ésto puede ser sólo el resultado de efectos termodinámicos y cinéticos.

Bajo condiciones de hidroconversión claramente alejadas del comportamiento ideal, es muy probable que las etapas determinantes de la rapidez del proceso sean las reacciones de (des)hidrogenación catalizadas en los sitios metálicos, por lo que la suposición de que estas reacciones están en cuasi-equilibrio, implicaría en primera instancia cometer un error conceptual, y como consecuencia, conduciría eventualmente al desarrollo de modelos cinéticos cuya precisión y confiabilidad estaría comprometida.

De acuerdo con lo que se ha dicho en este capítulo, está claro que además de la naturaleza del catalizador, las condiciones de operación tienen un efecto muy importante sobre las características de la hidroconversión, y por lo tanto sobre las selectividades de los productos obtenidos. De hecho, a través de estudios experimentales se ha encontrado que: (i) al disminuir la presión de operación, (ii) aumentar la temperatura de reacción, (iii) incrementar la relación molar  $H_2/HC$  de alimentación a niveles muy altos de esta variable ( $>\sim 200$ ) y, (iv) al incrementar el número de carbonos del reactivo alimentado, se favorece el comportamiento de hidroconversión no ideal [39, 46, 14, 50, 51].

Una manera sencilla mediante la cual puede examinarse el carácter de la hidroconversión, es a través de las gráficas de conversión hacia isómeros contra conversión total ( $X_{isom}$  vs  $X$ ), como las mostradas en las Figs. 2.2 y 2.3. Como ya se ha dicho, entre menor es el máximo de los perfiles, la desviación del comportamiento ideal es más acentuada. La curva de la Fig. 2.2 [27], y la curva superior en la Fig. 2.3 [39], corresponden a datos de hidroconversión ideal, determinados para diferentes valores de temperatura y presión, bajo los cuales las reacciones de (des)hidrogenación (para los catalizadores empleados en cada caso), se encuentran en cuasi-equilibrio. Alternativamente,

Thybaut y col. [46] sugieren analizar el efecto de la presión sobre el nivel de conversión alcanzado, ya que estos autores han encontrado que bajo condiciones de hidroconversión ideal, al aumentar la presión la conversión disminuye, mientras que bajo condiciones de hidroconversión no ideal, se observa el efecto opuesto.

## 2.2 Desarrollo histórico de modelos cinéticos para hidroconversión

Las corrientes tratadas en los procesos industriales de hidroisomerización e hidrodesintegración, están constituidas por cientos o miles de hidrocarburos. Cada hidrocarburo individual lleva a complicados caminos de reacción, dando origen a gigantescas y complejas redes de reacciones, a través de las cuales se interconectan las especies iniciales, intermediarias y finales. Debido a esta complejidad, el modelado cinético de los procesos de hidroconversión, y en general, el modelado cinético de las transformaciones de los hidrocarburos en los procesos de refinación, ha sido desde sus inicios una tarea particularmente difícil de llevar a cabo.

Los primeros estudios cinéticos sobre las transformaciones de los hidrocarburos en los procesos de refinación, enfocados ya sea en alimentaciones simples, o bien en fracciones de petróleo reales, eran modelos empíricos sumamente simplificados. Los estudios con compuestos modelo, en general han centrado su atención desde sus inicios, en la determinación de mecanismos de reacción y de coeficientes cinéticos. Por otro lado, el trabajo con alimentaciones reales estaba centrado en sus inicios, principalmente en la predicción empírica de la conversión total a través de ecuaciones cinéticas sencillas. Las primeras expresiones cinéticas para la desintegración catalítica por ejemplo, estaban limitadas básicamente al estudio de la conversión total del gasóleo [52, 53, 54]. Posteriormente fueron desarrolladas expresiones cinéticas que consideraban la formación de coque y la consecuente desactivación del catalizador. Weekman [55] y Wojciechowski y col. [56], dieron un paso adelante acoplando la cinética de desactivación del catalizador con la cinética de la conversión. Beecher y col. [57] realizaron estudios cinéticos sobre la hidrodesintegración de n-decano y decalina en alimentaciones simples y en mezclas binarias; sin embargo, en su modelo no incluyeron las reacciones de hidroisomerización, y además agruparon los productos de rompimiento en un

solo pseudo-compuesto o “lump”, a pesar del haberse presentado altos niveles de rompimiento secundario.

A fin obtener mayor información sobre la calidad de los productos formados, se desarrollaron paulatinamente modelos cinéticos más elaborados, escritos en términos de un mayor número de pseudo-compuestos. En estos modelos los pseudo-compuestos estaban definidos más por sus propiedades físicas que por sus propiedades químicas. Un ejemplo típico es el modelo de la Mobil de tres “lumps”, gasóleo, gasolina, y coque + gas seco, utilizado en la simulación de la desintegración catalítica del gasóleo [58].

El problema principal de los esquemas por pseudo-compuestos o “lumps”, en los cuales se hace un agrupamiento muy drástico de las especies, es su especificidad. Debido a que las concentraciones relativas de las especies que integran un pseudo-compuesto pueden cambiar a medida que la reacción procede, y puesto que los mecanismos de las reacciones subyacentes en las transformaciones no estaban incorporados en estos modelos, no era posible hacer una adecuada predicción de la rapidez de interconversión entre pseudo-compuestos. Como consecuencia, los valores de los coeficientes cinéticos determinados para estos modelos, eran por lo general altamente dependientes de la composición de la alimentación, haciendo necesaria una extensa y costosa experimentación para la determinación de nuevos parámetros cinéticos, cuando las condiciones de operación o la composición de la alimentaciones eran modificadas [53, 59]. De hecho, esta característica sigue implicando hoy en día, una limitación importante en la aplicación de los modelos cinéticos definidos en términos de pseudo-compuestos, de manera particular si se considera la necesidad que existe actualmente de desarrollar procesos cada vez más flexibles, capaces de procesar diferentes tipos de cargas y de generar una variedad de productos [5].

En el modelo de la Mobil de segunda generación se incrementó a diez el número de pseudo-compuestos [60], conectándolos a través de una veintena de reacciones. En las ecuaciones cinéticas se dio un paso adelante al considerar la fuerte adsorción de los aromáticos pesados, si bien la formación de coque fue contabilizada de una manera más bien empírica. Aun con ese número de pseudo-compuestos, es cuestionable si los parámetros cinéticos son invariantes, y si diez pseudo-compuestos son suficientes para caracterizar de manera satisfactoria la composición y las propiedades del efluente.

Trabajos más recientes enfocados en el modelado de la hidroisomerización e hidrodésintegración con un agrupamiento drástico de las especies, incluyen estudios con alimentaciones reales [61] y estudios con parafinas modelo [19,

62]. A pesar del agrupamiento de las especies, aun en algunos trabajos realizados para alimentaciones simples, el número de parámetros cinéticos y de adsorción es considerable. Para el caso del n-octano por ejemplo, el esquema utilizado por Baltanas y col. [62] incluye siete parámetros.

La tendencia ha sido clara, a medida que se pretende que los modelos de reacción sean más precisos y ofrezcan mayor información sobre la calidad de los productos obtenidos, el número de pseudo-compuestos que éstos incluyen, y el número de parámetros cinéticos que deben ser estimados, aumenta muy rápidamente. Esto quiere decir que para mezclas complejas, como aquellas presentes en los procesos de refinación reales, el número de parámetros cinéticos puede llegar a ser abrumador. En este sentido, el agrupamiento de las especies, el cual lleva por cierto a la obtención de parámetros cinéticos más o menos empíricos, no es el camino a seguir para alcanzar la meta para la cual fue inicialmente introducido: reducir la complejidad del modelado utilizando un número manejable de pseudo-compuestos. Más aún, debido a la existencia de muchas rutas de reacción diferentes, parece una tarea imposible extender el esquema de reacción por pseudo-compuestos, para considerar toda la complejidad de los sistemas de reacciones.

Un paso adelante en el reconocimiento de la diversidad en el comportamiento físico y químico de los numerosos hidrocarburos en una alimentación típica, se dio con la introducción de los llamados modelos de “lumping continuo”, basados en el enfoque de *mezclas continuas*. En estos modelos, las propiedades físicas, la concentración y la rapidez de reacción de los pseudo-compuestos, son descritas como funciones continuas de una variable medible, tal como el punto de ebullición o la masa molar [63, 64, 65, 66].

De manera paralela se fueron desarrollando otros enfoques que incorporan algunos aspectos de la química fundamental. Liguras y Allen [67, 68] desarrollaron una metodología que aplicaron para modelar las reacciones de desintegración catalítica. La premisa básica de su enfoque consiste en definir un conjunto de pseudo-compuestos o “lumps”, tomando como base datos analíticos de mezclas de hidrocarburos, y posteriormente, a partir de las reacciones principales de estos pseudo-compuestos, describir el comportamiento cinético de mezclas complejas. El modelo ofrece bastante flexibilidad para poder seleccionar los pseudo-compuestos de manera apropiada, utilizando para ello una colección de “centros de carbono”, los cuales integran y definen el comportamiento cinético de los hidrocarburos individuales.

Por su parte, Quann y Jaffe [69, 70] desarrollaron un método que ellos mismos bautizaron como “structure oriented lumping”, para modelar la química

de mezclas complejas de hidrocarburos. Este enfoque fue aplicado al proceso de hidrodesintegración catalítica [71]. Se trata esencialmente de un método de contribución de grupos para describir las moléculas, y facilitar de esta manera la estimación de sus propiedades y la descripción de las reacciones químicas en las cuales están involucradas. En este enfoque los hidrocarburos son representados por medio de vectores cuyos elementos definen las características estructurales que posee cada molécula. Sin embargo, el agrupamiento de las especies no es eliminado, y los hidrocarburos con el mismo conjunto de grupos estructurales, por ejemplo ciertos isómeros, son agrupados y representados por un mismo vector.

Además de los enfoques mencionados, en años recientes se han aplicado otras estrategias para modelar los procesos de hidroconversión. Como ejemplo pueden mencionarse los modelos desarrollados por Buthani y col [72, 73] para la simulación y optimización del proceso de hidrodesintegración. Los modelos desarrollados por estos autores, aunque están definidos en términos de pseudo-compuestos, aplican estrategias híbridas que hacen uso de principios fundamentales y amplias bases de datos experimentales, en combinación con el uso de herramientas computacionales tales como algoritmos genéticos y redes neuronales.

Los modelos cinéticos que hasta ahora consideran en mayor detalle la química subyacente en las transformaciones de los hidrocarburos individuales, son los denominados modelos cinéticos fundamentales. Klein y col. [74] por ejemplo, han desarrollado modelos cinéticos para sistemas de reacción complejos, que incluyen aplicaciones para la pirólisis de alcanos y cicloalcanos [75], para la hidroisomerización de parafinas [76], y para la desintegración catalítica [77, 78, 79] entre otros, partiendo de una red de reacciones escrita en términos de pasos de reacción elementales, generados mediante la implementación de las reglas de la química subyacente en un algoritmo de computadora. Los numerosos parámetros cinéticos asociados a los pasos de reacción, son reducidos a un conjunto manejable mediante la definición de relaciones de energía libre lineales, las cuales conectan los coeficientes cinéticos en cada paso de reacción con un “índice de reactividad”, el valor del cual es obtenido a partir de cálculos de química cuántica.

### 2.2.1 Aplicaciones del concepto del *evento simple*

Dentro de la categoría de los modelos cinéticos fundamentales, se encuentran los modelos basados en el enfoque molecular del *evento simple*. A fin de que el modelo sea capaz de predecir la distribución de productos de una manera realista, es necesario que los pasos químicos elementales sean considerados con suficiente detalle. De acuerdo con el enfoque del evento simple, las ecuaciones cinéticas se escriben a partir de una red de reacciones que considera las rutas de reacción de los reactivos y los intermediarios individuales. Se considera que al partir de un esquema de reacción descrito al nivel de pasos elementales, es posible obtener parámetros cinéticos invariantes, es decir, independientes de la alimentación.

Debido a los múltiples caminos de reacción que pueden seguir los hidrocarburos individuales, un esquema de reacciones escrito en términos de pasos químicos elementales lleva a la generación de redes gigantescas, las cuales incluyen miles de especies para el caso de alimentaciones complejas, y aun para alimentaciones de hidrocarburos individuales de cadena larga. Por esta razón, tan solo la generación de la red de reacciones requiere el uso de un programa de computadora. El algoritmo base para la generación de la red de reacciones, fue propuesto originalmente por Clymas y Froment para la desintegración térmica [81], y posteriormente fue adaptado por Baltanas y Froment [82] para el modelado de procesos catalíticos basados en la química de los iones carbenio.

Las bases del concepto del evento simple, y la primera aplicación de esta metodología fueron reportadas por Baltanas y col. en 1989 [84]. En este trabajo los autores aplicaron el concepto para modelar las reacciones de hidroisomerización e hidrodeseintegración de n-octano sobre un catalizador de Pt/USY. Los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones de hidroconversión ideal, y se estimaron solamente algunos de los coeficientes cinéticos fundamentales de isomerización. Dos años después, Vynckier y col [85] propusieron realizar un agrupamiento de los hidrocarburos posterior a la generación de la red de reacciones, conocido como “relumping” o “late lumping”, a fin de poder aplicar el método para modelar las transformaciones de mezclas complejas, para las cuales la composición detallada de la alimentación no puede determinarse con precisión debido a las limitaciones de las técnicas de análisis. Sin embargo, a través del agrupamiento de las especies y la definición de pseudo-compuestos, el método puede perder cierto detalle al ser aplicado, debido a que si no puede determinarse detalladamente

la composición de los pseudo-compuestos, ésta debe ser supuesta o calculada, por ejemplo, asumiendo que los hidrocarburos que los integran se encuentran en cuasi-equilibrio.

A partir del trabajo realizado por Baltanas y col. [84], la mayoría de los trabajos siguientes en los que se aplicó el concepto del evento simple, ya sea en la estimación de los coeficientes cinéticos, o bien en el modelado de la hidroconversión de parafinas, trabajando con alimentaciones simples [86, 87, 88, 89, 90, 48, 91], o con mezclas formadas por unas cuantas parafinas [92, 93, 87, 86], se realizaron empleando catalizadores de Pt/USY, o Pt/H-ZSM-22 [90, 92, 94]. La estimación de los parámetros cinéticos en los trabajos referidos, se realizó considerando solamente los datos experimentales obtenidos bajo condiciones de hidroconversión ideal, o bien se implementó esta suposición en el modelo (es decir, la condición de cuasi-equilibrio para la (des)hidrogenación), aun sin mostrar en algunos casos evidencia clara la validez de la misma.

Svoboda y col. [86], continuaron el trabajo realizado por Baltanas y col. [84], estimando un mayor número de coeficientes cinéticos fundamentales a partir datos experimentales de hidroconversión ideal de n-octano y de mezclas de n-octano/2-metil heptano y n-octano/2,5-dimetil hexano sobre Pt/USY. Estos autores encontraron además una fuerte correlación entre los coeficientes cinéticos fundamentales para la protonación y la desprotonación, indicando que estos pasos de reacción se encuentran en cuasi-equilibrio, por lo que a partir de su trabajo, la suposición de cuasi-equilibrio para las (des)protonación ha sido una constante en la implementación del concepto del evento simple. No fue sino hasta el trabajo de Martens y Froment [87], cuando se reportó el valor de los parámetros cinéticos que integran el grupo completo de coeficientes de los eventos simples para la hidroconversión de parafinas sobre Pt/USY. En ese trabajo los autores determinaron el valor de los coeficientes fundamentales a partir de la hidroconversión ideal de mezclas de n-octano, 2-metil heptano, 2,5-dimetil hexano y 2,3,4-trimetil pentano.

Martes y col. [88] aportaron evidencia sobre la independencia de los coeficientes de los eventos simples, con respecto a la parafina a partir de la cual son estimados, al no encontrar una dependencia estadísticamente significativa de los estimados obtenidos a partir de alimentaciones simples en el intervalo de n-C<sub>8</sub> a n-C<sub>12</sub>, con el número de carbonos del reactivo usado en cada caso. Además, estos autores introdujeron un parámetro dependiente del catalizador, para considerar las diferencias en las entalpías de protonación en el cálculo de las energías de activación, a fin de incorporar el efecto de

los diferentes niveles de acidez en catalizadores de Pt/USY, manteniendo balances metal/ácido y para intervalos de las condiciones de operación tales que, las reacciones de (des)hidrogenación se mantuvieran en cuasi-equilibrio.

Feng y col. [95], basándose en la estrategia de “relumping” propuesta por Vynckier y col. [85], definieron coeficientes cinéticos para el modelado de la desintegración catalítica en términos de pseudo-compuestos, calculando los coeficientes cinéticos para los pseudo-compuestos, como el múltiplo de un parámetro de rapidez fundamental, y un coeficiente obtenido a partir de la red de reacciones elementales. La definición de coeficientes para las reacciones entre pseudo-compuestos calculados de esta manera, hace posible la aplicación del concepto del evento simple para el modelado de mezclas de hidrocarburos complejas. Beirnaert y col. [89] aplicaron este enfoque a la desintegración catalítica del 2,2,4-trimetil pentano sobre una zeolita USY, considerando también la formación de coque y la consecuente desactivación del catalizador.

La condición de cuasi-equilibrio para las reacciones de (des)hidrogenación, también ha sido una suposición constante en la estimación de los coeficientes cinéticos fundamentales para las transformaciones de los hidrocarburos cíclicos. Martens y col. [96] por ejemplo, demostraron la capacidad del concepto del evento simple, para modelar la hidroconversión de cicloparafinas, aplicando el método para alimentaciones de compuestos modelo (metil-ciclohexano, etil-ciclohexano y n-butyl-ciclohexano) sobre un catalizador de Pt/USY bajo condiciones de hidroconversión ideal.

Con base en la estrategia usada por Feng y col. [95], para definir coeficientes cinéticos para las reacciones entre pseudo-compuestos, se han reportado algunas aplicaciones del concepto del evento simple en el modelado de mezclas complejas, similares incluso a las presentes en los procesos de refinación comerciales. Schweitzer y col. [97] por ejemplo, utilizaron el método del evento simple para predecir la hidrodeseintegración de una mezcla compleja de parafinas en un reactor de tres fases. Las simulaciones las llevaron a cabo utilizando coeficientes cinéticos fundamentales obtenidos a partir de experimentos con n-hexadecano, y asumiendo que el valor de los mismos es independiente de los reactivos para los cuales son utilizados. Por su parte, Dewachtere y col. [98, 99] y Froment [100] aplicaron el método para la simulación de la desintegración catalítica de gasóleo de vacío. En su modelo consideraron las reacciones de parafinas normales, isoparafinas, isoolefinas, mono-, di-, tri- y tetra-nafténicos, así como los aromáticos correspondientes, además de la inclusión de algunos nafteno-aromáticos, obteniendo un total de

646 pseudo-compuestos. Los hidrocarburos fueron agrupados por número de carbonos, a fin de enlazar el modelo con las técnicas analíticas disponibles. Aplicaron la cinética de las reacciones en un modelo de reactor tridimensional. Los resultados de sus simulaciones fueron validadas por comparación contra datos experimentales tomados de un reactor de FCC industrial, para lo cual fue necesario considerar en el modelo la hidrodinámica detallada del reactor.

Más recientemente, Martens y Marin [101] le dieron un enfoque ligeramente distinto al método del evento simple, al aplicarlo en el desarrollo de un modelo cinético definido en términos de lo que llamaron “clases estructurales”. El enfoque es parecido al propuesto por Vynckier y col. [85] y por Feng y col. [95], en el cual los coeficientes cinéticos para las reacciones entre pseudo-compuestos se definen en términos de coeficientes cinéticos para las reacciones elementales y coeficientes de “lumps”; sin embargo, en la propuesta de Martens y Marin, el cálculo de los coeficientes de “lump” no requiere la generación de la red de pasos elementales, ya que estos coeficientes se calculan con base en la asignación de los iones carbenio a clases estructurales integradas por especies con propiedades termodinámicas similares. El método se desarrolló para la hidrodesintegración de parafinas y cicloparafinas, y se simuló la operación de un reactor industrial para la hidrodesintegración de gasóleo de vacío. En sus simulaciones utilizaron parámetros cinéticos obtenidos a partir de parafinas y cicloparafinas modelo sobre Pt/USY, asumiendo cuasi-equilibrio para las reacciones de (des)hidrogenación.

Con base el enfoque de las “clases estructurales”, se desarrollaron los llamados modelos de SEMK (“single event micro kinetics”). Este enfoque fue aplicado inicialmente al modelado de la hidroconversión de parafinas modelo y de mezclas de parafinas sobre Pt/H-ZSM-22 bajo condiciones de hidroconversión ideal [90, 92, 48]. Recientemente se ha extendido el desarrollo de los modelos SEMK para incluir la descripción de hidrocarburos en fases líquida y gaseosa a presiones altas bajo condiciones de hidroconversión ideal [91, 93, 94]. Quintana y col. desarrollaron un modelo de SEMK para contabilizar la formación de coque basado en los pasos elementales para la desintegración catalítica de hidrocarburos [102], aplicándolo posteriormente para la desintegración catalítica de parafinas y ciloparafinas en ausencia [103] y en presencia [104] de coque.

Finalmente, cabe mencionar que el concepto del evento simple también ha sido aplicado recientemente al modelado de otros procesos tales como la

isomerización de n-butano [105, 106], la alquilación de isobutano con 1-buteno [107, 108], la hidrogenación selectiva del corte de C<sub>3</sub> obtenido a partir de la desintegración térmica [109], y el proceso de “metanol a olefinas” (MTO) [59] para la producción de olefinas ligeras entre otros.

### Ventajas y limitaciones en la aplicación del concepto del evento simple

Las ventajas principales derivadas de la aplicación del concepto del evento simple se resumen en los siguientes puntos:

- (i) Debido a la naturaleza fundamental de los coeficientes cinéticos de los eventos simples, se considera que estos parámetros son independientes de los compuestos que reaccionan, por lo que pueden utilizarse para modelar las transformaciones de hidrocarburos distintos a aquellos a partir de los cuales son estimados.
- (ii) Una vez que se cuenta con estimados de los parámetros cinéticos fundamentales, puede realizarse fácilmente la simulación de mezclas complejas de hidrocarburos.
- (iii) El método permite obtener información muy detallada sobre la formación de los hidrocarburos intermediarios y observables a medida que la reacción progresa.

La principal evidencia que sustenta la afirmación del punto (i), la constituyen principalmente las simulaciones reportadas en la literatura, a través de las cuales se ha validado el enfoque del evento simple, mediante la predicción del comportamiento de sistemas de reacción complejos, a partir de grupos de coeficientes fundamentales estimados para compuestos modelo, distintos de aquellos para los cuales se realizan las simulaciones.

Por otro lado, pueden identificarse los siguientes aspectos que han limitado en cierta medida la aplicación intensiva del concepto del evento simple:

- (i) A fin de lograr una adecuada predicción de los productos de la reacción, es necesario conocer con el mayor detalle posible la composición de la alimentación, información difícil de obtener en el caso de mezclas complejas, debido a las limitaciones de las técnicas de análisis actuales.

- (ii) Es una metodología cuya implementación es muy laboriosa, debido principalmente al enorme trabajo computacional que se requiere para ello.

## 2.2.2 Modelos cinéticos para hidroconversión no ideal

La mayoría de los estudios cinéticos sobre las transformaciones de los hidrocarburos en los procesos de refinación, han centrado su atención en las reacciones efectuadas sobre los sitios catalíticos ácidos. En experimentos de hidroconversión típicos, los catalizadores y las condiciones de operación han sido seleccionados de tal forma que las reacciones de (des)hidrogenación se aproximen al cuasi-equilibrio, dado que bajo estas condiciones es posible obtener información importante sobre los mecanismos de las reacciones de isomerización y rompimiento catalizadas en los sitios ácidos [19, 20, 110, 42].

De la misma manera, el desarrollo de modelos cinéticos para describir los procesos de hidroconversión, se ha enfocado principalmente en la determinación de los parámetros cinéticos de las transformaciones catalizadas en los sitios ácidos, y poca atención se ha otorgado a la inclusión de la cinética de las reacciones de (des)hidrogenación efectuadas sobre los sitios metálicos en catalizadores bifuncionales. Se trata pues de modelos que aunque no siempre se diga explícitamente, conceptualmente son válidos sólo para la hidroconversión ideal [84, 85, 86, 59, 93]. Más aún, si bien el término *hidroconversión ideal* fue introducido hace algo más de tres décadas [43], los estudios enfocados en el análisis de las variables que afectan el carácter ideal y no ideal de la hidroconversión son mucho más recientes [39, 46]. Como consecuencia de lo anterior, el desarrollo de modelos cinéticos que consideren explícitamente el carácter no ideal de la hidroconversión es aún muy escaso.

En la bibliografía consultada durante el desarrollo del proyecto que se discute en esta tesis, sólo se encontró una publicación previa al inicio del mismo, en la cual se plateó la necesidad de desarrollar un modelo para describir las reacciones de hidroconversión no ideal [39]. En el trabajo al cual se hace referencia, los autores (Debrabandere y Froment) hacen un estudio experimental detallado sobre el efecto que los cambios en las variables de operación (temperatura, presión y composición de la alimentación) provocan sobre las selectividades y sobre el carácter ideal o no ideal de la hidroconversión de parafinas normales. Además, en ese trabajo los autores desarrollan

un modelo muy simplificado para la hidroconversión no ideal de parafinas, realizando un agrupamiento severo de los hidrocarburos. No obstante, no reportan una estimación completa de los parámetros cinéticos de su modelo, debido a la insuficiencia de datos experimentales de hidroconversión no ideal.

Thybaut y col. por su parte [46], en un trabajo posterior a la primera publicación derivada del proyecto presentado en esta tesis, reportaron un modelo cinético en términos de pseudo-compuestos o lumps, definidos mediante un agrupamiento muy drástico de los hidrocarburos. En ese trabajo los autores modelaron la hidroconversión ideal y no ideal de parafinas lineales, utilizando parámetros cinéticos cuyos valores fueron tomados de la literatura abierta. Mediante un análisis de las ecuaciones cinéticas de su modelo, así como de los resultados de sus simulaciones, y considerando también resultados experimentales previamente reportados, estos autores racionalizaron el efecto que los cambios en las variables de operación tienen sobre el carácter ideal o no ideal de la hidroconversión.

El modelo cinético que se presenta en este trabajo, es el primero en el cual se implementó el concepto del evento simple para modelar la hidroconversión no ideal de parafinas sobre catalizadores bifuncionales [111, 112, 113]. Dicho de otra manera, en este trabajo se presenta la primera aplicación del concepto del evento simple, en la cual se asume que los pasos determinantes de la rapidez del proceso pueden ocurrir tanto en los sitios ácidos como en los sitios metálicos de los catalizadores bifuncionales.

Recientemente, Kumar y Froment [114] desarrollaron también un modelo basado en el concepto del evento simple para la hidroconversión no ideal de parafinas. A diferencia del enfoque de “lumps” empleado en esta tesis para modelar las reacciones de (des)hidrogenación, en ese trabajo los autores definen los coeficientes cinéticos para las reacciones de (des)hidrogenación, con base en la clasificación de los hidrocarburos en cinco grupos que dependen de la naturaleza (primario, secundario, etc.) del átomo de carbono a partir del cual se forma el doble enlace.

## *Capítulo 3*

# Fundamentos teóricos del método del *evento simple*

En este capítulo se tratan las bases teóricas del concepto del *evento simple*, desarrollado para describir desde una perspectiva molecular las transformaciones de los iones carbenio que tienen lugar sobre los sitios catalíticos ácidos. Asimismo, se describen con detalle las restricciones termodinámicas que es necesario implementar, a fin de hacer posible la implementación práctica del concepto del evento simple, en el desarrollo del modelo cinético que se discute en esta tesis.

## 3.1 Reacciones catalizadas en los sitios ácidos

La selección de las reacciones consideradas en el modelo para la hidroconversión de parafinas, se realizó tomando como base la distribución de productos determinada en una fase de experimentación preliminar de hidroconversión de n-C<sub>16</sub>. De esta manera se descartaron entre otras las reacciones de ciclización y alquilación. En la Fig. 3.1 se indican las reacciones elementales consideradas en el desarrollo de las ecuaciones cinéticas. Si bien el concepto del evento simple aplica para las reacciones de los iones carbenio que se efectúan en los sitios ácidos del catalizador, en el desarrollo del modelo presentado en este trabajo, es importante considerar también los pasos de reacción elementales que ocurren en los sitios metálicos de los catalizadores bifuncionales, es decir, las reacciones de (des)hidrogenación.

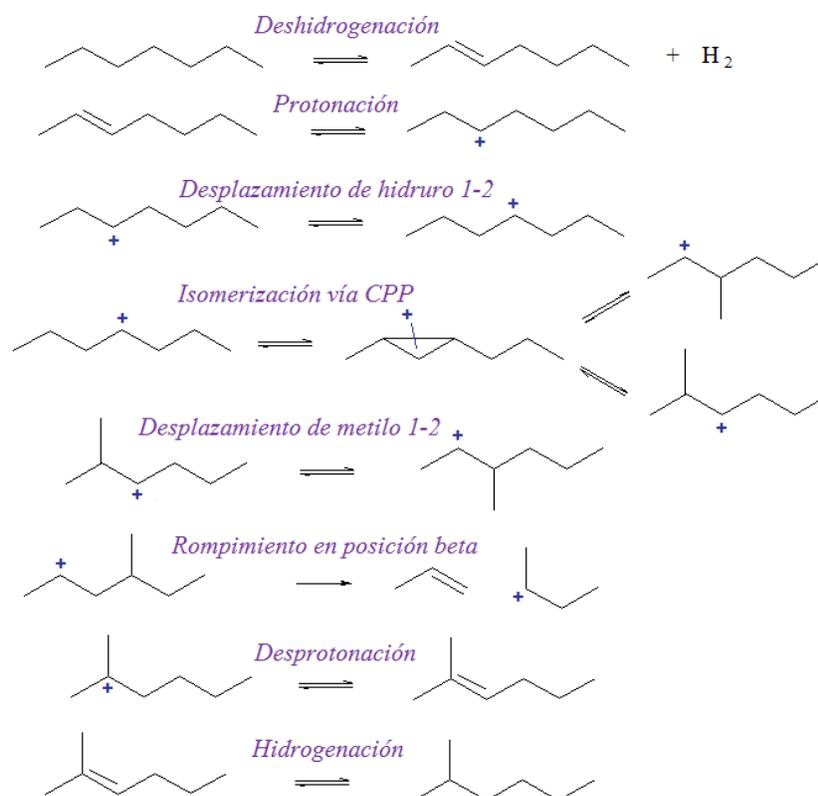


Figura 3.1: Reacciones elementales consideradas en la implementación de la metodología del evento simple para la hidroconversión de parafinas.

Considerando las reacciones listadas en la Fig. 3.1, es posible generar una compleja red de reacciones partiendo de una parafina individual o una mezcla de parafinas. A manera de ejemplo, en la Fig. 3.2 se muestra el esquema de reacciones o red de reacciones para la hidroconversión de n-pentano. El esquema de reacciones presentado incluye 20 reacciones elementales catalizadas sobre sitios ácidos, las cuales son: 7 protonaciones y 7 desprotonaciones, 4 desplazamientos de hidruro y 2 reacciones de isomerización vía formación de ciclopropano protonado (CPP). De acuerdo con la metodología del evento simple, a cada paso de reacción catalizado en un sitio ácido, le es asignado un coeficiente cinético de rapidez de reacción. Esto quiere decir que en el modelado cinético para la hidroconversión de n-pentano, deben considerarse 20 coeficientes cinéticos para las reacciones efectuadas sobre los sitios ácidos.

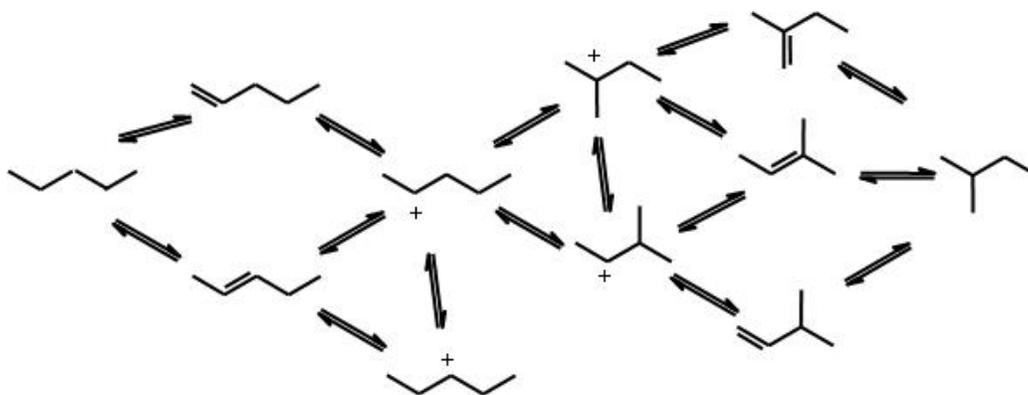


Figura 3.2: Esquema de reacciones para la hidroconversión de n-pentano

En el caso de parafinas con un mayor número de átomos de carbono, el número de reacciones elementales y por lo tanto el número de coeficientes cinéticos se incrementa de manera exponencial. La hidroconversión de n-C<sub>8</sub> por ejemplo, incluye 452 pasos elementales en los que se producen y/o se consumen un total de 49 iones carbenio. Esto quiere decir que están involucrados 452 coeficientes elementales, los cuales corresponden a: 86 protonaciones y 86 desprotonaciones, 92 desplazamientos de hidruro, 24 desplazamientos de metilo, 149 isomerizaciones vía CPP, y 15 rompimientos en posición  $\beta$ . Esto no quiere decir sin embargo que todos estos coeficientes cinéticos sean independientes. De hecho, puesto que los pasos elementales pertenecen a un grupo reducido de tipos de reacciones (las que se indican en la Fig. 3.1), la metodología del evento simple permite modelar las transformaciones elementales a partir de un número reducido de parámetros cinéticos independientes. Para reducir el número de parámetros independientes, es necesario implementar una serie de consideraciones y simplificaciones al modelo, mismas que son discutidas en la sección 3.5.

## 3.2 Teoría del evento simple

La metodología del evento simple toma su nombre de un parámetro al cual se ha dado el nombre de *número de eventos simples*. El número de eventos simples refleja el número de caminos equivalentes, indistinguibles entre sí, a través de los cuales se puede efectuar un paso de reacción elemen-

tal. El número de estos caminos equivalentes está relacionado a su vez con los cambios en simetría que tienen lugar en un paso de reacción elemental, durante la formación del complejo activado a partir de un reactivo determinado. Para ilustrar el concepto, considérese la reacción reversible mostrada en la Fig. 3.3, en la cual el ion 2-metil-3-pentenio ( $I_1$ ) se transforma en el ion 3-metil-2-pentenio ( $I_2$ ), a través de una reacción de desplazamiento de metilo. Tanto en la reacción hacia la derecha como en la reacción hacia la



Figura 3.3: Reacción elemental de desplazamiento de metilo (s;s).

izquierda, un ion carbenio secundario produce otro ion carbenio secundario. Sin embargo, puede observarse que en la reacción hacia la derecha existen dos grupos metilo disponibles para ser desplazados, mientras que en la reacción de derecha a izquierda, hay un solo grupo metilo disponible para tal efecto. Más aún, los dos metilos en la reacción hacia la derecha son indistinguibles entre sí, y tienen la misma probabilidad de desplazarse debido a la simetría de la molécula. Dicho en otras palabras, el número de *eventos simples* de desplazamiento de metilo, a través de los cuales puede proceder la reacción hacia la derecha, es el doble del número de eventos simples a través de los cuales puede efectuarse la reacción reversible.

De este análisis se deriva que, puesto que ambas reacciones hacia adelante y hacia atrás son de desplazamiento de metilo, la magnitud del coeficiente cinético asociado a la reacción hacia la derecha, debe ser del doble de la magnitud del coeficiente cinético asociado a la reacción hacia la izquierda. La afirmación anterior es válida siempre y cuando en la definición de los coeficiente de rapidez se tomen como únicos criterios, el tipo de reacción (desplazamiento de metilo) y la naturaleza o tipo de los iones carbenio involucrados (ambos secundarios en este caso). De hecho, de acuerdo con la metodología del evento simple, éstos son los criterios bajo los cuales se definen los coeficientes cinéticos fundamentales para las reacciones de los iones carbenio catalizadas en los sitios ácidos.

De acuerdo con lo anterior, es evidente que la disposición espacial de los

átomos y la simetría de las moléculas, juegan un papel fundamental en el número de posibilidades que un reactivo determinado tiene para transformarse y generar un producto a través de una reacción elemental. Por otro lado, los cambios en la simetría de las moléculas se ven reflejados de manera directa en los cambios en entropía que acompañan al proceso. Gracias a esta conexión, es posible calcular los cambios en la entropía que tienen lugar en la formación del estado de transición, a partir de los cambios en simetría asociados a la transformación elemental. La relación entre ambos cambios y su efecto en el valor del coeficiente cinético para una reacción elemental, puede determinarse utilizando algunas ecuaciones aportadas por la teoría del estado de transición y la termodinámica estadística.

De acuerdo con la teoría del estado de transición [115, 116], el coeficiente de rapidez asociado a un paso elemental, efectuado a través de la formación de un complejo activado intermediario, está dado por la siguiente expresión:

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \exp \left( -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right). \quad (3.1)$$

Por otro lado, la Termodinámica estadística permite calcular la entropía estándar de una especie como la suma de las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica [117, 118], es decir:

$$S^\circ = S_{Trans}^\circ + S_{Vib}^\circ + S_{Rot}^\circ + S_{Eléc}^\circ, \quad (3.2)$$

en donde

$$S_{Rot}^\circ = S_{RotExt}^\circ + S_{RotInt}^\circ. \quad (3.3)$$

La contribución rotacional está compuesta de un término intrínseco  $\hat{S}^\circ$ , y una contribución debida a la simetría de la molécula dada por el término  $R \ln(\sigma)$ , siendo  $\sigma$  el número de simetría de la molécula, es decir:

$$S_{RotExt}^\circ = \hat{S}_{RotExt}^\circ - R \ln(\sigma_{Ext}) \quad (3.4)$$

$$\text{y } S_{RotInt}^\circ = \hat{S}_{RotInt}^\circ - R \ln(\sigma_{Int}). \quad (3.5)$$

Cuando están involucradas especies ópticamente activas, es necesario añadir una contribución debido la presencia de enantiómeros. Para mezclas racémicas esta contribución está dada por la expresión:

$$R \ln(2^n), \quad (3.6)$$

en donde  $n$  representa el número de centros quirales en la molécula. Sustituyendo las Ecs. (3.4) y (3.5) en la Ec. (3.3), y considerando la contribución dada por la Ec. (3.6), se obtiene:

$$S_{Rot}^{\circ} = \hat{S}_{Rot}^{\circ} - R \ln \left( \frac{\sigma_{Ext} \sigma_{Int}}{2^n} \right), \quad (3.7)$$

en la cual

$$\hat{S}_{Rot}^{\circ} = \hat{S}_{RotExt}^{\circ} + \hat{S}_{RotInt}^{\circ}. \quad (3.8)$$

Definiendo un *número de simetría global* en la Ec. (3.7), ésta puede reescribirse de la siguiente manera:

$$S_{Rot}^{\circ} = \hat{S}_{Rot}^{\circ} - R \ln(\sigma_{gl}), \quad (3.9)$$

donde

$$\sigma_{gl} = \frac{\sigma_{Ext} \sigma_{Int}}{2^n} = \text{Número de simetría global}. \quad (3.10)$$

De esta manera, en el número de simetría global están consideradas todas las contribuciones de simetría de una molécula.

Por otro lado, utilizando las Ecs. (3.2) y (3.9), la entropía estándar de activación para una reacción elemental puede expresarse como:

$$\Delta S^{\circ \ddagger} = \Delta S_{Trans}^{\circ \ddagger} + \Delta S_{Vib}^{\circ \ddagger} + \Delta S_{Elec}^{\circ \ddagger} + \Delta \hat{S}_{Rot}^{\circ \ddagger} + R \ln \left( \frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^{\ddagger}} \right), \quad (3.11)$$

donde los superíndices  $r$  y  $\ddagger$  se refieren al reactivo y al complejo activado respectivamente. El último término en el lado derecho de la Ec. (3.11), corresponde al cambio en entropía estándar debido a los cambios de simetría involucrados en la formación del complejo activado. La Ec. (3.11) también puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Delta S^{\circ \ddagger} = \Delta \hat{S}^{\circ \ddagger} + R \ln \left( \frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^{\ddagger}} \right), \quad (3.12)$$

donde

$$\Delta \hat{S}^{\circ \ddagger} = \Delta S_{Trans}^{\circ \ddagger} + \Delta S_{Vib}^{\circ \ddagger} + \Delta S_{Elec}^{\circ \ddagger} + \Delta \hat{S}_{Rot}^{\circ \ddagger}. \quad (3.13)$$

Combinando las Ecs. (3.1) y (3.12), el efecto de los cambios en simetría que ocurren en la formación del complejo activado, puede factorizarse en el coeficiente de rapidez de un paso de reacción elemental:

$$k = \left( \frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^{\ddagger}} \right) \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{\Delta \hat{S}^{\circ \ddagger}}{R} \right) \exp \left( -\frac{\Delta H^{\circ \ddagger}}{RT} \right). \quad (3.14)$$

En la Ec. (3.14) puede identificarse el *número de eventos simples*, denotado comúnmente como  $n_e$ , y definido mediante la siguiente ecuación:

$$n_e = \frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^\ddagger}. \quad (3.15)$$

Usando la definición dada por la Ec. (3.15), y definiendo además un nuevo coeficiente de rapidez,  $\tilde{k}$ , la Ec. (3.14) puede reescribirse como:

$$k = n_e \tilde{k}, \quad (3.16)$$

en donde

$$\tilde{k} = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp \left( \frac{\Delta \hat{S}^\ddagger}{R} \right) \exp \left( -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right). \quad (3.17)$$

Por lo tanto, el efecto de las diferencias en simetría, es decir, de las diferencias en estructura entre el reactivo y el complejo activado en el coeficiente de rapidez de una reacción elemental, ha quedado explícito en el factor  $n_e$ , y se ha obtenido un nuevo coeficiente de rapidez,  $\tilde{k}$ . De esta manera, el coeficiente de rapidez *de un paso elemental*,  $k$ , aparece en la Ec. (3.16) como un múltiplo de  $\tilde{k}$ . Esta es la razón por la cual  $\tilde{k}$  es llamado el coeficiente de rapidez *de un evento simple*, y el factor  $n_e$ , *número de eventos simples*. Por lo tanto, el número de eventos simples es un factor numérico que refleja el número de posibilidades equivalentes que un reactivo determinado tiene para transformarse a través de una reacción elemental.

El hecho de que dentro del factor  $n_e$  se encuentren “encapsulados” los cambios en la simetría de las especies en una transformación elemental, tiene un resultado sumamente importante: la independencia de  $\tilde{k}$  respecto de la estructura del reactivo, es decir, la independencia de  $\tilde{k}$  respecto de la identidad de la especie que reacciona a través del paso elemental.

### 3.3 Cálculo del número de eventos simples

El número de eventos simples  $n_e$ , puede estimarse teóricamente mediante la Ec. (3.15), haciendo un análisis de la estructura de los hidrocarburos involucrados en una reacción elemental. Los números de simetría globales que aparecen en la Ec. (3.15), pueden calcularse a partir de la Ec. (3.10), considerando los elementos de simetría interna y externa de las moléculas, así

como el número de carbonos quirales presentes en ellas. Los elementos de simetría interna corresponden a grupos o partes de la molécula que presentan simetría, tales como los grupos metilo o isopropilo, mientras que la simetría externa se refiere a los elementos de simetría de una molécula vista como un todo. En general, para hidrocarburos no cíclicos es más importante la contribución debida a la simetría interna de las especies, y sólo en algunos casos aparecen elementos de simetría externa. La principal aportación a la simetría interna está dada por la presencia de grupos metilo, cada uno de los cuales constituye un eje de simetría de tercer orden [119].

Evidentemente, el cálculo de los números de simetría globales de los hidrocarburos no es una tarea sencilla, puesto que es necesario contar con información sobre de la disposición tridimensional de los átomos en los hidrocarburos. Por esta razón, en el desarrollo de las ecuaciones del modelo cinético presentado en este trabajo, se optó por combinar el uso de la Ec. (3.15) con un método alternativo para calcular algunos valores de  $n_e$ , el cual se basa en el concepto del *factor estadístico*.

De acuerdo con Bishop y Laidler [120], el cociente que aparece en el lado derecho de la Ec. (3.15) puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{\sigma^r}{\sigma^\ddagger} = \frac{s_f^\ddagger}{s_r^\ddagger}, \quad (3.18)$$

donde  $s_f^\ddagger$  y  $s_r^\ddagger$  son los factores estadísticos para los pasos hacia adelante y hacia atrás en la transformación reversible, a través de la cual el reactivo produce el complejo activado. El enfoque basado en los factores estadísticos implica contabilizar las configuraciones físicamente distintas del reactivo y del complejo activado. Combinando las Ecs. (3.15) y (3.18) se obtiene una expresión alterna a la dada por la Ec. (3.15) para calcular el número de eventos simples. A partir del enfoque basado en factores estadísticos, Baltanás y col. [84] desarrollaron las fórmulas mostradas en la Tabla 3.1, con las cuales puede calcularse el número de eventos simples  $n_e$ , en función del número de hidrógenos o de grupos metilo unidos al átomo de carbono que tiene la carga positiva, o a los carbonos colocados en las posiciones  $\alpha$  o  $\beta$  con respecto al átomo portador de la carga en el ion que reacciona.

En el desarrollo del modelo cinético que aquí se presenta, se recurrió al uso combinado de la Ec. (3.15) y las fórmulas de la Tabla 3.1 para calcular los números de eventos simples. En el apéndice A se ejemplifica la manera en que se calcularon los números de simetría globales, y los números de eventos

Tabla 3.1: Cálculo del número de eventos simples a partir de factores estadísticos [84].

Tipo de reacción	Número de eventos simples, $n_e$
Protonación	1
Desprotonación	$n_{\alpha H}$
Desplazamiento de hidruro	$2n_{\alpha H}$
Desplazamiento de metilo	$2n_{\alpha Met}$
Isomerización vía CPP	
Rompimiento en posición $\beta$	2
Rompimiento en posición $\alpha$	$2n_{\beta H/n_{C-H}^+}$

simples aplicando la Ec. (3.15). Puesto que se requiere calcular un valor de  $n_e$  para cada uno de los cientos o miles de pasos elementales que aparecen en las complejas redes de reacciones para la hidroconversión de parafinas, los cálculos de las simetrías y los números de eventos simples fueron realizados por medio de subrutinas de cómputo desarrolladas para ese fin.

### 3.4 Coeficientes cinéticos de los eventos simples

De acuerdo con lo dicho en la Sección 3.2, el coeficiente cinético de un evento simple,  $\tilde{k}$  en la Ec. (3.16), es independiente del ion que reacciona en un paso elemental. Por esta razón, se asume que  $\tilde{k}$  depender solamente del *tipo de reacción* (isomerización, rompimiento, etc.), y del *carácter* o *tipo* de los iones carbenio involucrados en el paso de reacción elemental. El carácter o tipo de un ion carbenio está determinado por la naturaleza del átomo de carbono que posee la carga positiva, el cual puede ser secundario o terciario, ya que la formación de iones carbenio primarios no se incluye por ser éstos considerablemente menos estables que los iones secundarios y los terciarios [121].

La restricción a dos niveles de energía básicos para los iones carbenio en los coeficientes cinéticos de los eventos simples, se justifica por las grandes diferencias en estabilidad que existen entre los iones carbenio primarios y los

secundarios, y entre los iones secundarios y los terciarios; además, es una restricción necesaria para limitar el número de parámetros cinéticos independientes en el modelo. Por otro lado, el no distinguir entre los distintos iones de un mismo tipo (secundarios o terciarios), se justifica por el hecho de que los efectos estabilizadores debidos a los diferentes grupos alquilo, son despreciables con respecto a la influencia del número de grupos alquilo estabilizadores presentes en el ion [122, 123].

De lo anterior se deriva que, en los coeficientes cinéticos de los eventos simples ( $\tilde{k}$ ) para cada tipo de reacción (isomerización, rompimiento, etc.), la actividad de los iones carbenio no está determinada por el número de átomos de carbono que poseen, sino solamente por su tipo: secundario o terciario. De acuerdo con esta idea, e introduciendo la notación que se utilizará en el desarrollo de las ecuaciones cinéticas del modelo,  $\tilde{k}_{CPP}(s; t)$  se emplea por ejemplo para identificar el coeficiente de rapidez de un evento simple de isomerización vía formación de ciclopropano protonado (CPP), en el cual un ion carbenio secundario produce un ion carbenio terciario.

Adoptando esta notación,  $\tilde{k}_{dMet}(s; s)$  identifica al coeficiente de rapidez de un evento simple asociado al desplazamiento de metilo, en el cual un ion carbenio secundario produce otro ion secundario. Tal es el coeficiente asociado a la reacción hacia la derecha mostrada en la Fig. 3.3; más aún, también es el coeficiente asociado a la reacción hacia la izquierda, es decir, a ambas reacciones les corresponde el mismo coeficiente cinético del evento simple  $\tilde{k}_{dMet}(s; s)$ .

Por otra parte, como se dijo en la Sección 3.2, debido a la estructura de los iones carbenio involucrados en la reacción elemental de la Fig. 3.3, se espera que la reacción hacia delante proceda al doble de rapidez que la reacción reversible, es decir, que el valor del coeficiente del paso elemental ( $k$ ) para la reacción hacia la derecha, sea del doble del valor del coeficiente del paso elemental asociado a la reacción hacia la izquierda. Puesto que a ambas reacciones les corresponde el mismo valor de  $\tilde{k}$  ( $\tilde{k}_{dMet}(s; s)$  en este caso), lo anterior significa que el valor de  $n_e$  para la reacción hacia delante debe ser el doble del valor de  $n_e$  para la reacción reversible, resultado que ya había sido predicho en la sección 3.2, y que se corrobora mediante el cálculo de los valores de  $n_e$  mostrados en el apéndice A.

En la Tabla 3.2 se muestra el grupo de los coeficientes de rapidez de los eventos simples, asociados a los seis tipos de reacciones sobre sitios ácidos que son considerados en el desarrollo del modelo (ver Fig. 3.1). De acuerdo con la notación empleada, en la Tabla 3.2 se indica que en la definición de

Tabla 3.2: Coeficientes de rapidez de los eventos simples considerados en la hidroconversión de parafinas

Reacción	Coeficientes de eventos simples	
Protonación de olefinas	$\tilde{k}_{Pr}(O_j; s)$	$\tilde{k}_{Pr}(O_j; t)$
Desprotonación de iones	$\tilde{k}_{De}(s; O_j)$	$\tilde{k}_{De}(t; O_j)$
Desplazamiento de hidruro	$\tilde{k}_{dhid}(s; s)$	$\tilde{k}_{dhid}(t; s)$
	$\tilde{k}_{dhid}(s; t)$	$\tilde{k}_{dhid}(t; t)$
Desplazamiento de metilo	$\tilde{k}_{dMet}(s; s)$	$\tilde{k}_{dMet}(t; s)$
	$\tilde{k}_{dMet}(s; t)$	$\tilde{k}_{dMet}(t; t)$
Isomerización vía formación de ciclopropano protonado	$\tilde{k}_{CPP}(s; s)$	$\tilde{k}_{CPP}(t; s)$
	$\tilde{k}_{CPP}(s; t)$	$\tilde{k}_{CPP}(t; t)$
Rompimiento en posición $\beta$	$\tilde{k}_{romp}(s; s; O_j)$	$\tilde{k}_{romp}(t; s; O_j)$
	$\tilde{k}_{romp}(s; t; O_j)$	$\tilde{k}_{romp}(t; t; O_j)$

los coeficientes cinéticos de las reacciones en las cuales está involucrada la formación o desaparición de olefinas, se considera también la identidad de las olefinas participantes. Esto significa que los coeficientes de rapidez de las reacciones de (des)protonación y de rompimiento, dependen no sólo de los tipos de los iones carbenio involucrados, sino también de la identidad de las olefinas que reaccionan, en el caso de la protonación, o que se forman, en el caso de la desprotonación y el rompimiento. Esta dependencia con respecto a la identidad de las olefinas, arroja un número muy grande de valores de  $\tilde{k}$  asociados a esas transformaciones. A fin de reducir el número de coeficientes cinéticos independientes de esos eventos simples [84], es necesario implementar las simplificaciones y restricciones termodinámicas discutidas en la sección 3.5.

## 3.5 Restricciones termodinámicas para los coeficientes de los eventos simples

### 3.5.1 Restricciones para la protonación

El gran número de coeficientes de protonación independientes, representados por  $\tilde{k}_{De}(s; O_j)$  y  $\tilde{k}_{De}(t; O_j)$ , puede reducirse considerablemente asumiendo que el complejo activado en una reacción de (des)protonación tiene una estructura plana, semejante a la estructura de la olefina, pero con el doble enlace no completamente roto (formado) [84, 124]. Siguiendo esta línea de pensamiento, es razonable asumir que las diferencias en estabilidad entre los alquenos isómeros, se mantienen en los complejos activados correspondientes o, dicho en otras palabras, que la entalpía y entropía de activación asociadas a la protonación de una olefina son independientes de la identidad de la olefina que está reaccionando; en consecuencia, la identidad de la olefina que reacciona no es tomada en cuenta en la definición del coeficiente de rapidez para la protonación, sólo el tipo del ion carbenio que se produce, es decir,  $\tilde{k}_{Pr}(O_j; m)$  se reduce a  $\tilde{k}_{Pr}(m)$ , en donde  $m$  es el tipo del ion formado. De esta manera, el número de coeficientes de rapidez de los eventos simples de protonación se reduce a solamente dos:  $\tilde{k}_{Pr}(s)$  y  $\tilde{k}_{Pr}(t)$ .

### 3.5.2 Restricciones para la desprotonación

A fin de reducir el número de coeficientes independientes de los eventos simples de desprotonación, es necesario establecer algunas relaciones termodinámicas entre estos coeficientes. Para cualquier par arbitrario de alquenos isómeros que aparecen en la red de reacciones, puede encontrarse una ruta de reacción reversible que conecte ambas olefinas a través de una serie de iones carbenio. La existencia de tal ruta reversible da lugar a relaciones entre los coeficientes cinéticos involucrados, puesto que la constante de equilibrio para la isomerización entre las olefinas no depende de la manera en que se lleve a cabo esta isomerización. Considérese en primer lugar el caso mostrado en la Fig. 3.4, en el cual las olefinas  $O_1$  y  $O_2$  están conectadas a través del ion carbenio  $I_1^+$ . La constante de equilibrio para la isomerización entre las dos olefinas puede expresarse como el producto de las constantes de equilibrio para las reacciones en sus respectivas rutas de isomerización a

través del ion carbenio común, es decir,

$$K_{isom}^{(O_1 \rightleftharpoons O_2)} = K_{pr/de}^{(O_1 \rightleftharpoons I_1^+)} K_{de/pr}^{(I_1^+ \rightleftharpoons O_2)}. \quad (3.19)$$

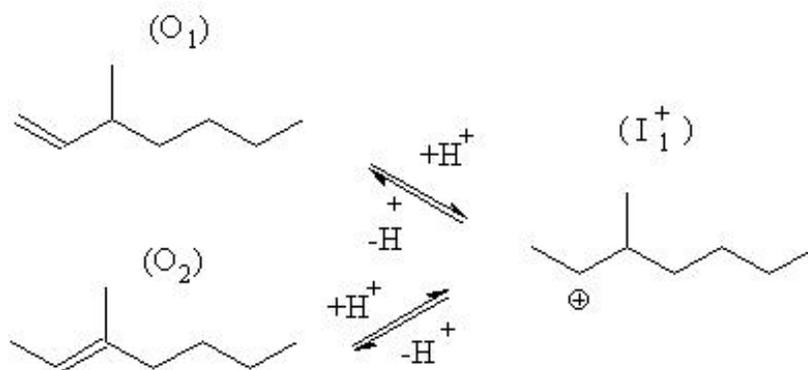


Figura 3.4: Dos olefinas conectadas a través de un ion carbenio

Dado que las reacciones involucradas son elementales, la constante de equilibrio de isomerización puede igualarse al cociente de los coeficientes de rapidez de las reacciones elementales de protonación y de desprotonación. Haciendo explícito el carácter secundario ( $s$ ) del ion  $I_1^+$  (ver Fig. 3.4), la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$K_{isom}^{(O_1 \rightleftharpoons O_2)} = \frac{k_{pr}(O_1; s) k_{de}(s; O_2)}{k_{de}(s; O_1) k_{pr}(O_2; s)}. \quad (3.20)$$

Utilizando las definiciones dadas por las Ecs. (3.16) y (3.15), los coeficientes elementales de protonación y de desprotonación que aparecen en el lado derecho de la Ec. (3.20), pueden expresarse en términos de los coeficientes cinéticos de eventos simples y los números de simetría globales correspondientes. El mismo procedimiento puede ser aplicado a la constante de equilibrio de isomerización entre ambas olefinas en el lado izquierdo de la igualdad. Haciendo estas modificaciones en la Ec. (3.20), y asumiendo además que el complejo activado tiene el mismo número de simetría global que la olefina relacionada en las reacciones de (des)protonación, como lo sugiere la analogía estructural entre estas dos especies (ver sección 3.5.1), se obtiene la siguiente

expresión:

$$\frac{\sigma_{gl}^{O_1}}{\sigma_{gl}^{O_2}} \tilde{K}_{isom}^{(O_1 \rightleftharpoons O_2)} = \frac{\left( \frac{\sigma_{gl}^{O_1}}{\sigma_{gl}^{O_1}} \right) \tilde{k}_{pr}(s) \left( \frac{\sigma_{gl}^{I_1^+}}{\sigma_{gl}^{O_2}} \right) \tilde{k}_{de}(s; O_2)}{\left( \frac{\sigma_{gl}^{I_1^+}}{\sigma_{gl}^{O_1}} \right) \tilde{k}_{de}(s; O_1) \left( \frac{\sigma_{gl}^{O_2}}{\sigma_{gl}^{O_2}} \right) \tilde{k}_{pr}(s)}, \quad (3.21)$$

en la cual todos los números de simetría globales, así como los coeficientes de protonación se cancelan unos a otros, por lo que la Ec. (3.21) se reduce a:

$$\tilde{K}_{isom}^{(O_1 \rightleftharpoons O_2)} = \frac{\tilde{k}_{de}(s; O_2)}{\tilde{k}_{de}(s; O_1)}. \quad (3.22)$$

La expresión dada por la Ec. (3.22) puede generalizarse para cualquier par de olefinas para las cuales existe una ruta de isomerización a través de uno y el mismo ion carbenio. Por lo tanto, para cada par de olefinas con la misma estructura y un doble enlace adyacente se cumple que:

$$\tilde{K}_{isom}^{(O_i \rightleftharpoons O_j)} = \frac{\tilde{k}_{de}(m; O_j)}{\tilde{k}_{de}(m; O_i)}, \quad (3.23)$$

donde  $m$  es el tipo de ion carbenio, secundario o terciario, en las desprotonaciones involucradas.

Para el caso más general de dos olefinas con una estructura diferente, la ruta de isomerización involucra al menos dos iones carbenio como se muestra en el ejemplo de la Fig. 3.5. Aplicando el procedimiento anterior se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{\sigma_{gl}^{O_3}}{\sigma_{gl}^{O_4}} \tilde{K}_{isom}^{(O_3 \rightleftharpoons O_4)} = \frac{\left( \frac{\sigma_{gl}^{O_3}}{\sigma_{gl}^{O_3}} \right) \tilde{k}_{pr}(s) \left( \frac{\sigma_{gl}^{I_2^+}}{\sigma_{gl}^{I_3^+}} \right) \tilde{k}_{dMet}(s; s) \left( \frac{\sigma_{gl}^{I_3^+}}{\sigma_{gl}^{O_4}} \right) \tilde{k}_{de}(s; O_4)}{\left( \frac{\sigma_{gl}^{I_2^+}}{\sigma_{gl}^{O_3}} \right) \tilde{k}_{de}(s; O_3) \left( \frac{\sigma_{gl}^{I_3^+}}{\sigma_{gl}^{I_3^+}} \right) \tilde{k}_{dMet}(s; s) \left( \frac{\sigma_{gl}^{O_4}}{\sigma_{gl}^{O_4}} \right) \tilde{k}_{pr}(s)}. \quad (3.24)$$

Nuevamente los números de simetría globales se cancelan unos a otros; también se cancelan entre sí los coeficientes de rapidez de los eventos simples de

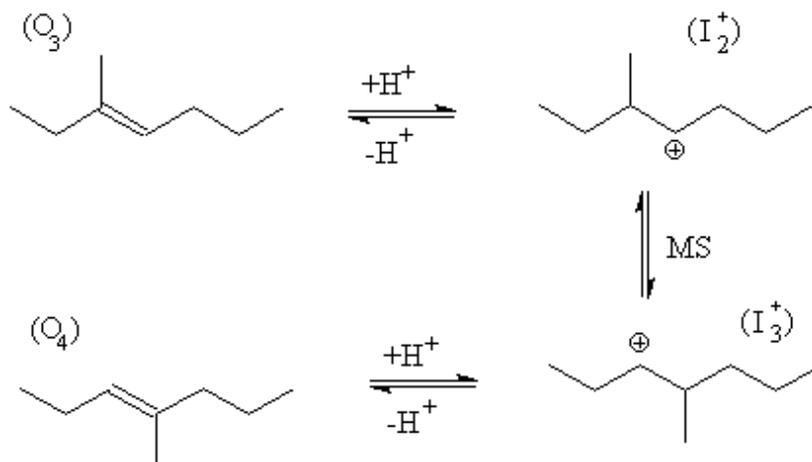


Figura 3.5: Dos olefinas conectadas a través de dos iones carbenio

protonación y de desplazamiento de metilo. De esta manera, la Ec. (3.24) se reduce a:

$$\tilde{K}_{isom}^{(O_3 \rightleftharpoons O_4)} = \frac{\tilde{k}_{de}(s; O_4)}{\tilde{k}_{de}(s; O_3)}, \quad (3.25)$$

expresión que es análoga a de la Ec. (3.23). De hecho, puede demostrarse que la Ec. (3.23) es válida para cualquier par de alquenos isómeros sin importar el número de iones carbenio involucrados en la ruta de reacción que los conecta. La única condición obvia que debe ser satisfecha, es que los iones carbenio en ambos extremos de la ruta deben ser del mismo tipo.

La importancia de la Ec. (3.23) puede apreciarse con claridad cuando ésta es reescrita de la siguiente manera:

$$\tilde{k}_{de}(m; O_j) = \tilde{k}_{de}(m; O_{ref}) \tilde{K}_{isom}^{(O_{ref} \rightleftharpoons O_j)}. \quad (3.26)$$

En esta expresión,  $O_{ref}$  representa un alqueno isómero *de referencia* con el doble enlace preferentemente en una posición tal, que tanto un ion carbenio secundario como uno terciario se pueda formar por protonación.

La Ec. (3.26) implica que para una fracción con el mismo número de carbonos, el número de coeficientes de desprotonación independientes está determinado sólo por el número de tipos diferentes de iones carbenio que reaccionan, sin importar el hecho de que el coeficiente asignado para cada reacción de protonación depende también de la identidad de la olefina que se

produce. Puesto que en el modelo desarrollado sólo se consideran reacciones con iones carbenio secundarios y terciarios, esto indica que hay solamente dos coeficientes independientes para la desprotonación por cada fracción con el mismo número de átomos de carbono, es decir  $\tilde{k}_{de}(s; O_{ref})$  y  $\tilde{k}_{de}(t; O_{ref})$ .

Para la hidroconversión del n-octano que involucra 4 fracciones ( $C_8$ ,  $C_5$ ,  $C_4$  y  $C_3$ ), lo anterior implica que se requieren sólo 7 coeficientes de desprotonación independientes. Para aplicar la Ec. (3.26) es necesario contar con valores para las constantes de equilibrio de isomerización entre las olefinas. Estas constantes son calculadas en el desarrollo de las ecuaciones del modelo que aquí se presenta, mediante la implementación del método de contribución de grupos de Thinn y col. [125] en un algoritmo de computadora.

Es posible reducir más el número de coeficientes de desprotonación independientes. De la Ec. (3.34) que será deducida en la sección siguiente, se sigue que el cociente:

$$\frac{\tilde{k}_{de}(t; O_{ref})}{\tilde{k}_{de}(s; O_{ref})}, \quad (3.27)$$

debe ser el mismo para todas las olefinas de referencia, es decir, independiente del número de átomos de carbono, puesto que los demás cocientes en la Ec. (3.34) lo son. A fin de incorporar esta restricción en la reducción de los coeficientes de desprotonación, el cociente dado por la Ec. (3.27) es calculado para un número de átomos de carbono (NC) particular, y se utiliza ese valor para determinar el coeficiente de rapidez de desprotonación de un ion carbenio terciario, en términos del coeficiente de desprotonación de un ion secundario para otros valores de NC.

Aún puede lograrse una reducción adicional en el número de coeficientes de desprotonación independientes, asumiendo que para olefinas de referencia homólogas los coeficientes de desprotonación son iguales [85]. Por ejemplo, puede asumirse que el 2-metil-2-buteno, el 2-metil-2-penteno, etc., tienen el mismo coeficiente de desprotonación. Por otro lado, el coeficiente de desprotonación para la formación del 1-penteno puede calcularse a partir de la Ec. (3.26) y del coeficiente de desprotonación del 2-metil-2-buteno. Finalmente, el propeno, el 1-buteno y el 1-penteno son homólogos, por lo que puede asumirse que sus coeficientes de desprotonación son iguales. Aplicando todas las restricciones mencionadas en esta sección, el número de coeficientes independientes para los eventos simples de desprotonación se reduce a solamente dos.

### 3.5.3 Restricciones para la isomerización

A menos que el doble enlace esté en una posición terminal, la protonación de una olefina siempre produce dos iones carbenio, los cuales pueden interconvertirse a través de un desplazamiento de hidruro 1-2. Si el doble enlace se localiza entre un átomo de carbono secundario y uno terciario, los iones carbenio resultantes son de tipos diferentes como se ilustra en la Fig. 3.6. Puesto

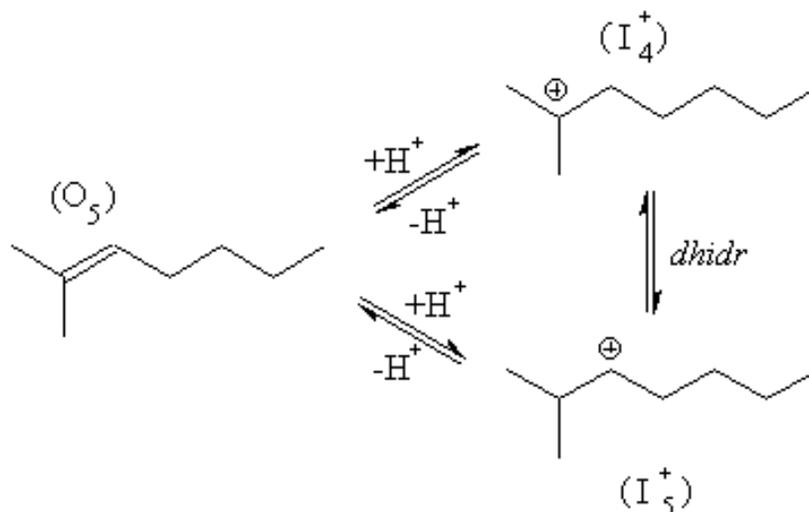


Figura 3.6: Dos iones carbenio producidos a partir de una olefina

que la constante de isomerización entre los dos iones carbenio no depende de la ruta de la reacción, se puede escribir la siguiente igualdad:

$$K_{dhidr}^{(I_4^+ \rightleftharpoons I_5^+)} = K_{de/pr}^{(I_4^+ \rightleftharpoons O_5)} K_{pr/de}^{(O_5 \rightleftharpoons I_5^+)}. \quad (3.28)$$

Procediendo de la misma manera que en las Secciones 3.5.1 y 3.5.2, para expresar las constantes de equilibrio en términos de coeficientes cinéticos de eventos simples, la Ec. (3.28) se transforma de la siguiente manera:

$$\frac{\tilde{k}_{dhidr}(t; s)}{\tilde{k}_{dhidr}(s; t)} = \frac{\tilde{k}_{de}(t; O_5)}{\tilde{k}_{pr}(t)} \frac{\tilde{k}_{pr}(s)}{\tilde{k}_{de}(s; O_5)}. \quad (3.29)$$

La Ec. (3.29) puede generalizarse fácilmente para cualquier olefina  $O_j$  que tenga su doble enlace localizado entre un carbono secundario y uno terciario:

$$\frac{\tilde{k}_{dhidr}(t; s)}{\tilde{k}_{dhidr}(s; t)} = \frac{\tilde{k}_{pr}(s)}{\tilde{k}_{pr}(t)} \frac{\tilde{k}_{de}(t; O_j)}{\tilde{k}_{de}(s; O_j)}. \quad (3.30)$$

Para una reacción de isomerización entre un ion carbenio secundario y uno terciario, que involucre un desplazamiento de metilo o isomerización vía CPP, los dos alquenos isómeros correspondientes deben incluirse en el esquema de reacción, tal como se muestra en el ejemplo de la Fig. 3.7. La

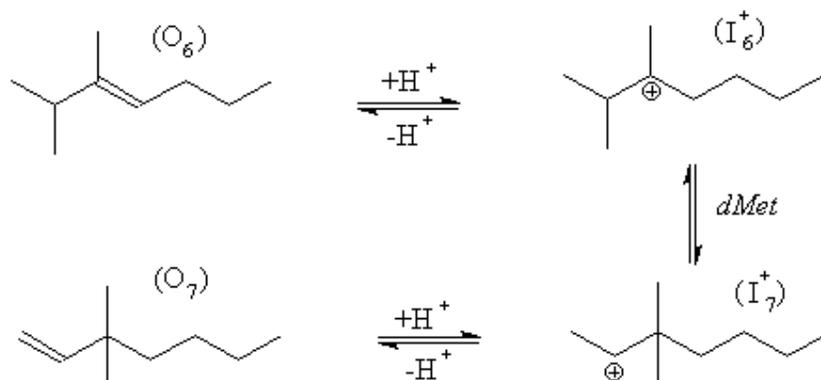


Figura 3.7: Dos alquenos isómeros conectados a través de dos iones carbenio

relación entre los coeficientes de rapidez de los eventos simples derivada del esquema de la Fig. 3.7 es:

$$\tilde{K}_{isom}^{(O_6 \rightleftharpoons O_7)} = \frac{\tilde{k}_{pr}(t) \tilde{k}_{dMet}(t; s) \tilde{k}_{de}(s; O_7)}{\tilde{k}_{de}(t; O_6) \tilde{k}_{dMet}(s; t) \tilde{k}_{pr}(s)}. \quad (3.31)$$

Ambas olefinas,  $O_6$  y  $O_7$ , pueden producir un ión carbenio secundario por protonación, así que la Ec. (3.23) puede ser aplicada:

$$\tilde{K}_{isom}^{(O_6 \rightleftharpoons O_7)} = \frac{\tilde{k}_{de}(s; O_7)}{\tilde{k}_{de}(s; O_6)}. \quad (3.32)$$

Combinando las Ecs. (3.31) y (3.32) se llega a la siguiente expresión, la cual es del mismo tipo que la Ec. (3.30):

$$\frac{\tilde{k}_{dMet}(t; s)}{\tilde{k}_{dMet}(s; t)} = \frac{\tilde{k}_{pr}(s) \tilde{k}_{de}(t; O_6)}{\tilde{k}_{pr}(t) \tilde{k}_{de}(s; O_6)}, \quad (3.33)$$

expresión que es fácilmente generalizable. Una expresión análoga puede ser obtenida para la isomerización a través de la formación de ciclopropano protonado. Por lo tanto, puede escribirse una expresión general para los tres

tipos de isomerizaciones entre iones carbenio secundarios y terciarios. Involucrando la olefina de referencia se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\tilde{k}_{dHid}(t; s)}{\tilde{k}_{dHid}(s; t)} = \frac{\tilde{k}_{dMet}(t; s)}{\tilde{k}_{dMet}(s; t)} = \frac{\tilde{k}_{CPP}(t; s)}{\tilde{k}_{CPP}(s; t)} = \frac{\tilde{k}_{pr}(s) \tilde{k}_{de}(t; O_{ref})}{\tilde{k}_{pr}(t) \tilde{k}_{de}(s; O_{ref})}. \quad (3.34)$$

Las tres igualdades resumidas en la Ec. (3.34), son relaciones termodinámicas utilizadas en el desarrollo de las ecuaciones del modelo cinético presentado en esta tesis. A través de ellas se expresan los coeficientes de los eventos simples de isomerización  $\tilde{k}_{dHid}(t; s)$ ,  $\tilde{k}_{dMet}(t; s)$  y  $\tilde{k}_{CPP}(t; s)$ , en términos de los coeficientes de rapidez de los eventos simples reversibles correspondientes, y un grupo de coeficientes de rapidez de protonación y de desprotonación. Mediante la aplicación de estas restricciones, el número de coeficientes cinéticos independientes para cada tipo de isomerización se reduce de 4 a 3.

## Capítulo 4

# Ecuaciones cinéticas del modelo SELPH

En este capítulo se desarrollan las ecuaciones de rapidez de reacción del modelo cinético para la hidroconversión *ideal* y *no ideal* de parafinas. Las ecuaciones se escriben a partir de coeficientes cinéticos fundamentales para las reacciones catalizadas en los sitios ácidos, y coeficientes globales o de *lump* para las reacciones efectuadas en los sitios metálicos. La combinación de ambos tipos de coeficientes da como resultado un modelo de naturaleza híbrida, al cual hemos denominado SELPH por las iniciales de “Single-Event-Lumped-Parameter Hybrid model”.

## 4.1 Cinética de las reacciones elementales catalizadas en los sitios ácidos

La cinética general para modelar las reacciones elementales de isomerización y rompimiento de los iones carbenio individuales, está dada por la siguiente expresión:

$$r = kC_{I_i^+}, \quad (4.1)$$

en la cual  $C_{I_i^+}$  representa la concentración de los iones  $i$  adsorbidos sobre los sitios ácidos del catalizador, siendo  $k$  el coeficiente de rapidez del paso elemental de isomerización o rompimiento correspondiente. Para ilustrar la aplicación de la Ec. (4.1), considérese la reacción reversible de desplazamiento de metilo entre los iones  $I_1$  e  $I_2$  mostrada en la Fig. 3.3. Expresando  $k$  de acuerdo con la Ec. (3.16), en términos del coeficiente cinético del evento

simple,  $\tilde{k}$ , y el número de eventos simples,  $n_e$ , asociados a la transformación elemental, se tiene que la rapidez de producción del ion  $I_2$  a partir del ion  $I_1$  está dada por la expresión:

$$r_{I_2^+} = n_e \tilde{k}_{dMet}(s; s) C_{I_1^+}, \quad (4.2)$$

en la cual, el tipo de reacción y el carácter secundario de los iones involucrados, se indican de manera explícita en el coeficiente de rapidez del evento simple de acuerdo con la notación usada en la Tabla 3.2.

Expresiones cinéticas análogas a la mostrada en la Ec. (4.2), fueron desarrolladas para las reacciones de isomerización vía CPP, y para las reacciones de rompimiento en posición  $\beta$ , usando los coeficientes cinéticos correspondientes mostrados en la Tabla 3.2. Las expresiones cinéticas resultantes, constituyen la base a partir de la cual se estructuraron las ecuaciones cinéticas para modelar las reacciones catalizadas en los sitios ácidos en el desarrollo del modelo SELPH.

#### 4.1.1 Esquema de reacciones en términos de fracciones y pseudo-compuestos

Si bien el enfoque del evento simple considera el detalle de las reacciones elementales de (des)protonación, isomerización y rompimiento, en el modelo cinético desarrollado no se calcula de manera explícita la rapidez de formación de los iones carbenio individuales, sino la rapidez de formación de fracciones de iones carbenio, expresada como la suma de las rapidezces de las reacciones elementales a través de las cuales se producen o consumen los iones individuales que constituyen una fracción. La necesidad de definir grupos o fracciones (que no “lumps”) de iones carbenio en un esquema de reacción que considera el detalle molecular, es consecuencia de la cinética adoptada en este trabajo para modelar las reacciones de (des)hidrogenación, la cual se describe en términos de pseudo-compuestos o “lumps” de parafinas y olefinas como se verá en la Sección 4.2.

Puesto que los iones carbenio se producen por protonación de olefinas, es necesario definir una fracción de iones carbenio por cada pseudo-olefina directamente relacionada. Además, la agrupación en fracciones es necesaria también para los iones que se transforman en otros iones a través de reacciones de isomerización y rompimiento. En la integración de las fracciones de iones carbenio, debe notarse que su agrupamiento no implica la

definición de “seudo-iones carbenio” o “lumps” de iones carbenio (a diferencia del enfoque adoptado para las parafinas y las olefinas en las reacciones de (des)hidrogenación). Por el contrario, cada fracción de iones es considerada en el modelo, como un conjunto de iones individuales cuya concentración es conocida.

Como resultado del agrupamiento de los iones carbenio<sup>1</sup> y la definición de seudo-parafinas y seudo-olefinas, se obtuvo el esquema de reacciones híbrido que se muestra en la Fig. 4.1, en el cual cada fracción o seudo-compuesto está caracterizado por el tipo de hidrocarburo (parafina, olefina o ion), el número de átomos de carbono (NC), y el número de ramificaciones que posee (una, dos o tres). En el esquema *SP*, *SO* y *FI*, se utilizan para denotar

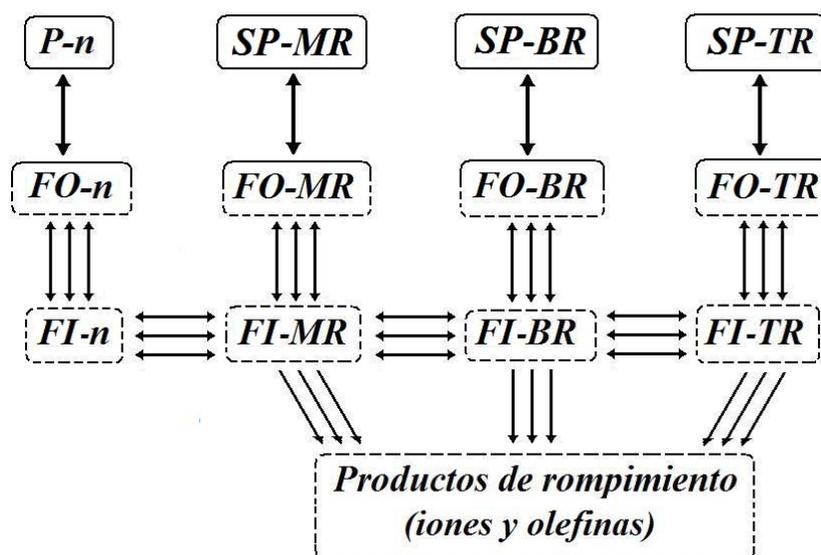


Figura 4.1: Esquema de reacciones en términos de fracciones y seudo-compuestos para cada valor de NC.

seudo-parafinas (“lumps” de parafinas), fracciones de olefinas y fracciones de iones carbenio respectivamente; mientras que  $-n$ ,  $-MR$ ,  $-BR$  y  $-TR$  se utilizan para indicar especies lineales, mono-ramificadas, bi-ramificadas y tri-ramificadas respectivamente.

Si bien las olefinas se etiquetaron en el esquema como “fracciones de olefinas”, éstas sólo son consideradas de esa manera en el modelado de las

<sup>1</sup>al cual se hace referencia en la literatura como “relumping o “late lumping [85]

reacciones de (des)protonación, ya que *del lado* de la (des)hidrogenación son tratadas como pseudo-olefinas. Las parafinas normales ubicadas en el extremo superior izquierdo del esquema, son en realidad compuestos individuales y no “lumps” de parafinas. Adicionalmente, es posible que otros elementos etiquetados como fracciones o pseudo-compuestos, sean realmente especies individuales, sobre todo para valores pequeños de NC. Por ejemplo, en la hidroconversión de n-octano sólo se genera una parafina, una olefina y un ion carbenio con cuatro átomos de carbono y una ramificación. Finalmente, es importante apuntar que el agrupamiento de las especies tal como se indica en el esquema, es aplicado también a los productos de rompimiento, es decir, éstos no se conglomeran todos en un solo pseudo-compuesto, o en una sola fracción como pareciera indicar el esquema.

#### 4.1.2 Agrupamiento de las especies (“relumping”)

Para determinar la rapidez de isomerización entre dos fracciones de iones carbenio, se consideran todas las reacciones de isomerización elementales que conectan a los iones individuales de una fracción, con los iones individuales de la otra fracción. Esto se representa en el esquema de la Fig. 4.1, mediante el uso de líneas triples para conectar fracciones de iones entre sí, en contraste con las líneas simples que conectan las pseudo-parafinas con las pseudo-olefinas. Las reacciones de (des)protonación conectan las fracciones de olefinas con fracciones de iones carbenio, lo cual también se indica mediante líneas triples. Por el contrario, del lado de la (des)hidrogenación las olefinas son tratadas como pseudo-compuestos. Esto quiere decir que cada fracción de olefinas, es representada mediante una pseudo-olefina en el modelado de las reacciones de (des)hidrogenación.

La integración de las fracciones de olefinas, y por lo tanto la definición de las pseudo-olefinas, incluye no solamente las olefinas formadas a partir de la desprotonación de iones, sino también las que se producen través de las reacciones de rompimiento. Considerando que cada rompimiento elemental de un ion individual produce un ion y una olefina, y tomando en cuenta además que un ion puede romperse en varios sitios de su estructura a través de diferentes pasos elementales, formando de esta manera diferentes productos, en general, el rompimiento de una fracción de iones contribuye a la producción de una o más fracciones de iones, y a la producción de una o más fracciones de olefinas.

Para ejemplificar la estructura de las ecuaciones cinéticas que resultan

del agrupamiento de las especies, considérese la rapidez de producción de la fracción de iones bi-ramificados (*FI-BR*), a partir de la fracción de iones mono-ramificados (*FI-MR*) con el mismo valor de NC. La ecuación cinética correspondiente a esta reacción, se expresa como la suma de aquellas reacciones de isomerización vía CPP elementales, a través de las cuales iones que pertenecen a la fracción *FI-MR* producen iones de la fracción *FI-BR*. En términos de los parámetros cinéticos de los eventos simples,  $\tilde{k}$  y  $n_e$ , y haciendo explícito el tipo de los iones pertenecientes a una y otra fracciones, la expresión que corresponde a la reacción descrita es:

$$r_{CPP}^{(FI-MR \rightarrow FI-BR)} = \sum_i n_e \tilde{k}_{CPP}(s; s) C_{I_i^+} + \sum_i n_e \tilde{k}_{CPP}(s; t) C_{I_i^+} + \sum_i n_e \tilde{k}_{CPP}(t; s) C_{I_i^+} + \sum_i n_e \tilde{k}_{CPP}(t; t) C_{I_i^+}, \quad (4.3)$$

o bien, de manera más simplificada:

$$r_{CPP}^{(FI-MR \rightarrow FI-BR)} = \sum_i n_e \tilde{k}_{CPP}(m; u) C_{I_i^+}, \quad (4.4)$$

donde  $m$  representa el tipo del ion carbenio que reacciona ( $s$  o  $t$ ), y  $u$  el del ion que se produce ( $s$  o  $t$ ) en las reacciones elementales.

De la misma manera, es posible obtener una expresión análoga a la Ec. (4.4) para la reacción reversible, es decir, para la rapidez de producción de la fracción *FI-MR* a partir de la fracción *FI-BR*. En el desarrollo de las ecuaciones del modelo cinético SELPH, se derivaron también expresiones similares para calcular la rapidez de formación de fracciones de iones carbenio, a partir de las reacciones de rompimiento en posición  $\beta$ . Más aún, la construcción de las ecuaciones del modelo, requiere también el desarrollo de ecuaciones de rapidez para la producción de las fracciones de olefinas, generadas a partir de las reacciones elementales de desprotonación y de rompimiento. Todas estas ecuaciones cinéticas fueron definidas, al igual que la Ec. (4.4), como las sumas de las reacciones elementales que conectan a los iones carbenio individuales entre sí, o a los iones carbenio individuales con olefinas individuales, cada cual perteneciente a una de las fracciones identificadas en el esquema de reacciones de la Fig. 4.1.

## 4.2 Cinética para la (des)hidrogenación

La transformación de las parafinas en olefinas se lleva a cabo en los sitios metálicos del catalizador. Este proceso puede ser descrito en las tres etapas siguientes: quimisorción de las parafinas, reacción superficial de deshidrogenación y desorción de las olefinas formadas. Asumiendo un mecanismo del tipo Rideal-Eley [126] con el Hidrógeno no quimisorbido, la rapidez de la reacción superficial de deshidrogenación de la pseudo-parafina  $SP_i$ , para formar la pseudo-olefina  $SO_j$ , está dada por la siguiente expresión:

$$r_{DH}^{SP_i} = -k_{DH}^{SP_i} \left( c_{SP_i}^M - \frac{c_{SO_j}^M p_{H_2}}{K_{DH}^{SP_i}} \right), \quad (4.5)$$

en la cual  $c_{SP_i}^M$  y  $c_{SO_j}^M$  son las concentraciones adsorbidas de los pseudo-compuestos  $SP_i$  y  $SO_j$  sobre sitios metálicos. Asumiendo que la quimisorción alcanza el estado de cuasi-equilibrio [46], y que la reacción superficial de deshidrogenación es el paso determinante de la rapidez del proceso, la Ec. (4.5) se transforma de la siguiente manera:

$$r_{DH}^{SP_i} = \frac{-k_{DH}^{SP_i} K_{SP_i}^M c_t^M \left( c_{SP_i} - \frac{c_{SO_j} p_{H_2}}{\frac{K_{SP_i}^M}{K_{SO_j}^M} K_{DH}^{SP_i}} \right)}{1 + \sum_i K_{SP_i}^M c_{SP_i}^M + \sum_i K_{SO_j}^M c_{SO_j}^M}, \quad (4.6)$$

en donde las concentraciones de adsorción de la pseudo-parafina y la pseudo-olefina, están expresadas en términos de una isoterma de Langmuir [126, 19].  $K_{SP_i}^M$  y  $K_{SO_j}^M$  son las constantes de equilibrio de quimisorción de la pseudo-parafina  $SP_i$ , y la pseudo-olefina  $SO_j$  respectivamente, mientras que  $c_t^M$  es la concentración total de sitios metálicos activos. En la Ec. (4.6) resulta conveniente definir un coeficiente de rapidez de deshidrogenación compuesto:

$$k_{DH}^{*SP_i} = \frac{k_{DH}^{SP_i} K_{SP_i}^M c_t^M}{1 + \sum_i K_{SP_i}^M c_{SP_i}^M + \sum_i K_{SO_j}^M c_{SO_j}^M}. \quad (4.7)$$

Finalmente, combinando las Ecs. (4.6) y (4.7) se obtiene:

$$r_{DH}^{SPi} = -k_{DH}^{*SPi} \left( c_{SPi} - \frac{c_{SOj} p_{H_2}}{K_{DH}^{*SPi}} \right), \quad (4.8)$$

donde

$$K_{DH}^{*SPi} = \frac{K_{SPi}^M}{K_{SOj}^M} K_{DH}^{SPi}. \quad (4.9)$$

### 4.3 Rapidez de formación de los productos observables

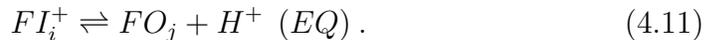
Puesto que las parafinas lineales y las pseudo-parafinas se forman (consumen) en última instancia a través de las reacciones de (des)hidrogenación, la rapidez neta de formación de las mismas se calcula aplicando la Ec. (4.8). Para ello es necesario conocer las concentraciones adsorbidas de las pseudo-olefinas que aparecen en dicha ecuación. Las concentraciones de las pseudo-olefinas se calculan a su vez, considerando las contribuciones debidas a las reacciones que tienen lugar tanto en los sitios ácidos como en los sitios metálicos del catalizador. En los sitios ácidos las olefinas individuales que integran las fracciones de olefinas se forman por desprotonación y por rompimiento de los iones carbenio, mientras que en los sitios metálicos las pseudo-olefinas (siendo cada una de ellas representativa de una fracción de olefinas) se producen por deshidrogenación de las parafinas lineales o pseudo-parafinas.

#### 4.3.1 Formación de olefinas en los sitios ácidos

Considérese en primer lugar la rapidez de formación de olefinas debida a las reacciones efectuadas en los sitios ácidos. Dado que las reacciones de (des)protonación son etapas muy rápidas [19], es razonable asumir que esos pasos se encuentran en cuasi-equilibrio, es decir:



Para incorporar esta suposición en el modelo, la Ec. (4.10) debe reescribirse en términos de fracciones de olefinas y fracciones de iones carbenio:



En las Ecs. (4.10) y (4.11),  $H^+$  representa los sitios ácidos activos libres en los cuales se lleva a cabo la (des)protonación. De la Ec. (4.11) se deriva que la rapidez de formación de una fracción de olefinas debido a las reacciones de desprotonación, es igual a la rapidez de formación de la fracción de iones carbenio con el mismo valor de NC y el mismo número de ramificaciones, es decir, la fracción de iones con la cual está directamente relacionada en el esquema de la Fig. 4.1, tal como están relacionadas por ejemplo, la fracción de olefinas  $FO-BR$  y la fracción de iones  $FI-BR$ .

En la determinación de la rapidez neta de formación de las fracciones de olefinas sobre sitios ácidos, debe considerarse también la contribución debida a las reacciones de rompimiento en posición  $\beta$ . Tomando en cuenta ambas contribuciones puede definirse la siguiente expresión:

$$r_{FOj}^A = r_{FIj} + r_{FOk,Romp}, \quad (4.12)$$

en donde  $r_{FIj}$  representa la rapidez de formación de la fracción de iones  $FI_j$ , relacionada con la fracción de olefinas  $FO_j$  a través de la expresión (4.11), mientras que el término  $r_{FOk,Romp}$  es la contribución debida a las reacciones de rompimiento de los iones carbenio.

Por otro lado, la rapidez neta de formación de la fracción de iones carbenio  $FI_j$  que aparece en la Ec. (4.12), se calcula como la suma de las rapideces netas de formación de los iones carbenio individuales que integran dicha fracción, a través de reacciones de isomerización vía CPP y de reacciones de rompimiento en posición  $\beta$ . En términos de los parámetros cinéticos fundamentales,  $r_{FIj}$  puede calcularse usando una expresión similar a la dada por la Ec. (4.4) como:

$$r_{FIj} = \sum_i n_{e_i} \tilde{k}_{CPP}(m; u) C_{I_i^+} + \sum_j n_{e_j} \tilde{k}_{Romp}(m; u, O_k) C_{I_j^+}, \quad (4.13)$$

en donde los dos términos que aparecen en el lado derecho de la ecuación, incluyen las contribuciones a la formación y a la desaparición de los iones de la fracción  $FI_j$ .

Las concentraciones adsorbidas de los iones carbenio individuales que aparecen en la Ec. (4.13), pueden expresarse de acuerdo con la Ec. (4.10), en términos de las concentraciones adsorbidas de las olefinas individuales ( $c_{O_j}$ ), la concentración de los sitios ácidos libres ( $c_{H^+}$ ), y las constantes de equilibrio de (des)protonación relacionadas, de la siguiente manera:

$$c_{I_i^+} = K_{Pr/De} c_{O_j} c_{H^+} = \frac{n_{e_{Pr}} \tilde{k}_{Pr}(m)}{n_{e_{De}} \tilde{k}_{De}(m; O_j)} c_{O_j} c_{H^+}. \quad (4.14)$$

En la segunda igualdad de la Ec. (4.14), la constante de equilibrio de (des)protonación está expresada en términos de los coeficientes cinéticos de los eventos simples de protonación y de desprotonación, y los números de eventos simples correspondientes, los cuales han sido etiquetados para hacer más explícito su origen.

Por otro lado, las concentraciones adsorbidas de las olefinas individuales ( $c_{O_j}$ ) que aparecen en la Ec. (4.14), pueden expresarse en términos de las concentraciones de las fracciones de olefinas a las cuales pertenecen. Esta afirmación implica que la composición detallada de las fracciones de olefinas debe ser conocida. Para ello fue necesario introducir en el modelo desarrollado, la suposición de que la composición de las olefinas individuales que integran una fracción está determinada por el equilibrio termodinámico. A este respecto, se ha reportado en diversos estudios experimentales realizados bajo condiciones de hidroconversión ideal, que las fracciones de especies lineales, mono-ramificadas y bi-ramificadas cumplen satisfactoriamente con esta condición [27, 40]; sin embargo, las concentraciones de las especies tri-ramificadas individuales suelen estar considerablemente alejadas de la composición que predice el equilibrio termodinámico, debido a la rapidez con la cual las especies altamente ramificadas sufren reacciones de rompimiento. No obstante lo anterior, dada la escasa producción de isómeros tri-ramificados que fue obtenida en la fase experimental de este trabajo, dicha suposición no introduce un error significativo en los resultados generados por el modelo desarrollado.

Aplicando la aproximación de equilibrio para las olefinas que integran una fracción, la concentración de los iones carbenio individuales dada por la Ec. (4.14), puede expresarse en términos de las concentraciones de las fracciones de olefinas, en lugar de en términos de las concentraciones de las olefinas individuales mediante la siguiente expresión:

$$c_{I_i^+} = \frac{n_{e_{Pr}} \tilde{k}_{Pr}(m)}{n_{e_{De}} \tilde{k}_{De}(m; O_j)} \alpha c_{FO_k} c_{H^+} . \quad (4.15)$$

en donde  $\alpha$  es la fracción de la olefina individual  $O_j$  en la fracción de olefinas  $FO_k$ .

Utilizando la Ec. (4.15) para calcular las concentraciones de los iones carbenio individuales que aparecen implícita y explícitamente en las Ecs. (4.12) y (4.13), puede calcularse finalmente la rapidez neta de formación de las fracciones de olefinas en los sitios ácidos  $r_{FO_j}^A$  dadas por la Ec. (4.12), en términos de las concentraciones adsorbidas de las fracciones de olefinas.

### 4.3.2 Formación de olefinas en los sitios metálicos

En los sitios metálicos del catalizador, la rapidez de formación de las pseudo-olefinas a través de las reacciones de (des)hidrogenación se calcula mediante la Ec. (4.8), reescrita convenientemente de la siguiente manera:

$$r_{SOj}^M = k_{DH}^{*SPi} \left( c_{SPi} - \frac{c_{SOj} p_{H_2}}{K_{DH}^{*SPi}} \right). \quad (4.16)$$

En esta ecuación,  $SOj$  es la pseudo-olefina que representa a la fracción de olefinas  $FOj$ , considerando como ya se ha dicho, que la composición de las olefinas que integran dicha fracción está determinada por el equilibrio termodinámico.

Sumando las contribuciones dadas por las Ecs. (4.12) y (4.16), se obtiene la expresión para calcular la rapidez neta de formación de las pseudo-olefinas sobre sitios ácidos y sitios metálicos:

$$r_{SOj} = r_{SOj}^A + r_{SOj}^M, \quad (4.17)$$

en la cual se utilizó el término  $r_{SOj}^A$  en el lado derecho de la ecuación, en lugar de la expresión  $r_{FOj}^A$  usada en la Ec. (4.12), indicando que la pseudo-olefina  $SOj$  es representativa de la fracción de olefinas  $FOj$ .

Aplicando la condición de pseudo-estado estacionario en la Ec. (4.17) para la rapidez neta de formación de las pseudo-olefinas se obtiene:

$$0 = r_{SOj}^A + r_{SOj}^M. \quad (4.18)$$

La Ec. (4.18) representa un sistema de ecuaciones lineales, cuya solución son las concentraciones adsorbidas de las pseudo-olefinas. Una vez que dichas concentraciones son conocidas, el cálculo de la rapidez neta de formación de las parafinas lineales y pseudo-parafinas, se realiza de manera directa mediante la Ec. (4.8).

## 4.4 Simplificaciones del modelo

A continuación se hace un resumen las simplificaciones más importantes implementadas en el desarrollo del modelo cinético SELPH, algunas de las cuales ya fueron tratadas con detalle en la Sección 3.5.

1. La generación de la red de reacciones se realizó considerando solamente las reacciones elementales indicadas en la Figura 3.1.
2. Por la razón expuesta en la sección 3.4, sólo se consideró la formación de iones carbenio secundarios y terciarios, descartándose la formación de iones primarios y del ión metil-carbenio. Esta simplificación evita el rompimiento directo de hidrocarburos lineales, así como la producción de metano.
3. Puesto que las reacciones de isomerización de tipo A (desplazamiento de hidruro y desplazamiento de metilo), son mucho más rápidas que las reacciones de isomerización de tipo B (isomerización vía formación de ciclopropano protonado) [86], en el modelo se asume que las primeras se encuentran en cuasi-equilibrio, no requiriéndose por lo tanto, definir ni calcular coeficientes cinéticos para las isomerizaciones de tipo A.
4. En la aplicación del modelo a la hidroconversión de n-octano, se consideró solamente la formación de productos con un máximo de dos ramificaciones, debido a que en la fase de experimentación del proyecto se encontró que la producción de isómeros con tres ramificaciones fue despreciable. De esta manera, el esquema de reacción por NC mostrado en la Fig. 4.1 se simplificó al descartar las especies tri-ramificadas ( $-TR$ ).
5. Por la razón expuesta en la Sección 4.3.1, se asume que composición de las fracciones de olefinas y parafinas, integradas por hidrocarburos con el mismo valor de NC y el mismo número de ramificaciones, está determinada por el equilibrio termodinámico [27, 40].
6. Debido a que la presencia de grupos etilo o ramificaciones superiores en los productos de reacción fue despreciable, en el modelo sólo se consideró la formación de ramificaciones de un átomo de carbono (grupos metilo). Para evitar la formación de grupos etilo se implementaron las dos siguientes restricciones: (i) no se consideró la formación de cicloalcanos protonados intermediarios con anillos de más de tres átomos de carbono y, (ii) los pasos elementales de las reacciones consideradas que daban lugar a la formación de grupos etilo o ramificaciones superiores, fueron descartados de la red de reacciones.

7. Tomando en consideración la adsorción competitiva [20, 13, 48], la constante de adsorción de los productos de rompimiento se igualó a cero, anulando de paso el rompimiento secundario no observado experimentalmente.
8. Se implementaron las restricciones termodinámicas descritas en la sección 3.5, cuya aplicación permitió reducir en el modelo desarrollado, el número de coeficientes independientes para los eventos simples de protonación, desprotonación e isomerización vía CPP, a solamente 2, 2 y 3 respectivamente.
9. Se asume que los coeficientes cinéticos fundamentales de las reacciones de rompimiento en posición  $\beta$  son independientes de la olefina formada [86, 87, 59], y que dependen por lo tanto sólo del tipo de los iones carbenio involucrados.
10. Se asume que la concentración de sitios ácidos libres se aproxima a la concentración total de sitios ácidos [86, 46]; es decir, que la cantidad de sitios ácidos ocupados por los iones carbenio adsorbidos es despreciable en comparación con la cantidad de sitios totales disponibles. Aplicando esta consideración, la concentración de sitios ácidos libres,  $c_{H^+}$  en la Ec. (4.15) es remplazada por la concentración total de sitios ácidos,  $c_t^A$ .
11. Combinando las Ecs. (4.13) y (4.15), se definen coeficientes cinéticos compuestos para los eventos simples de isomerización vía CPP y rompimiento en posición  $\beta$  [86], de la siguiente manera:

$$k_{CPP \circ Romp}^* = \tilde{k}_{CPP \circ Romp} \frac{\tilde{k}_{Pr}(m)}{\tilde{k}_{De}(m; O_j)} c_t^A. \quad (4.19)$$

Tomando la definición dada por la Ec. (4.19), no se requiere estimar coeficientes cinéticos independientes para los eventos simples de protonación y desprotonación. De esta manera, las energías de activación y factores pre-exponenciales compuestos para los eventos simples de isomerización y rompimiento, quedan definidos de la siguiente manera:

$$A_0^* = c_t^A A_0 \frac{A_{0,Pr}}{A_{0,De}} \quad \text{y} \quad E_a^* = E_a + \Delta H_{Pr}, \quad (4.20)$$

en donde  $A_0$  y  $E_a$  son respectivamente, el factor pre-exponencial y la energía de activación correspondientes al coeficiente de rapidez de un

evento simple de isomerización vía CPP o de rompimiento en posición  $\beta$ .

12. En el modelado de la hidroconversión de n-octano, sólo se consideró una constante de adsorción para todos los octanos, debido a que en una estimación de parámetros preliminar, no se pudo diferenciar estadísticamente entre las constantes de adsorción para los diferentes isómeros con 8 átomos de carbono.
13. Se asume que el denominador en el lado derecho de la Ec. (4.7) es constante e igual a la unidad. Esta suposición implica que las concentraciones de las parafinas y olefinas adsorbidas sobre los sitios metálicos son despreciables en comparación con los sitios metálicos totales disponibles [46]. Esta simplificación es análoga a la planteada en el punto 10, concerniente a la adsorción sobre los sitios ácidos del catalizador.
14. Finalmente, de acuerdo con las determinaciones experimentales realizadas, no se incluyó una función de desactivación del catalizador en el modelo cinético.

## *Capítulo 5*

# Desarrollo del *software* para la implementación del modelo

El primer paso para la implementación del modelo SELPH, es la generación de la red de reacciones correspondiente a la parafina cuya hidroconversión se desea modelar. Sin embargo, el número de hidrocarburos y el número de pasos elementales considerados en un esquema de reacciones químicas elementales es muy grande. La red de reacciones para la hidroconversión de n-octano por ejemplo, incluye 126 hidrocarburos conectados a través de 568 pasos elementales, incluyendo las reacciones de (des)hidrogenación. Evidentemente, tan solo la generación de la red de reacciones es una tarea difícil de realizar “a mano” sin cometer errores; más aún, los cálculos de las numerosas constantes de equilibrio de isomerización y de deshidrogenación, y la escritura misma de las ecuaciones cinéticas (el modelo propiamente dicho), son tareas tan elaboradas que hacen indispensable el uso de subrutinas de cómputo encargadas de realizarlas. Atendiendo a esta razón, se desarrolló el programa de cómputo cuyos algoritmos principales se describen en este capítulo.

## 5.1 Generación de la red de reacciones

El esquema de reacciones para la hidroconversión de parafinas, apropiadamente llamado *red de reacciones*, incluye todas y cada una de las transformaciones de las especies individuales (parafinas, olefinas e iones), generadas a partir de las reacciones consideradas en el modelo cinético, siendo en este caso las que se indican en la Fig. 3.1. A partir de alimentaciones simples,

el número de especies y el número de pasos elementales incluidos en la red de reacciones crece de manera exponencial con el número de átomos de carbono (NC) de la parafina que reacciona, tal como lo muestran las cifras dadas en la Tabla 5.1. Los número reportados en la tabla fueron calculadas limitando la generación de productos a hidrocarburos con un máximo de tres ramificaciones, y excluyendo la formación de ramificaciones superiores al metilo, de acuerdo con la simplificación 6 dada en la Sección 4.4.

Tabla 5.1: Número de especies y número de reacciones elementales consideradas en la red de reacciones para la hidroconversión de parafinas lineales.

Reactivo	Especies totales	Número de reacciones elementales						
		H	Pr	$des_{hid}$	$des_{met}$	CPP	Romp	Total
$n - C_5$	11	5	7	4	0	2	0	30
$n - C_6$	29	13	17	8	4	21	1	94
$n - C_8$	126	58	86	56	24	149	15	532
$n - C_{10}$	458	216	384	264	100	646	73	2211
$n - C_{16}$	8,170	3,984	7,102	6,236	1,628	12,364	1,405	43,805

El programa desarrollado, genera la red de reacciones partiendo de los cuatro datos siguientes: (i) tipo de hidroconversión (ideal o no ideal), (ii) número de átomos de carbono (NC) del reactivo, (iii) número máximo de ramificaciones en los productos (NRP) y (iv) número máximo de átomos de carbono por ramificación (NAR), los cuales son ingresados por el usuario a través de la interfaz del programa mostrada en la Fig. 5.1.

Las subrutinas para generar la red de reacciones se elaboraron siguiendo la estrategia aplicada por Baltanás y col. [82], de acuerdo con la cual los hidrocarburos son numéricamente representados mediante matrices Booleanas, de tal manera que cada paso de reacción elemental puede describirse apropiadamente a través de un conjunto de operaciones de álgebra lineal. La representación matricial de las especies y los algoritmos básicos empleados para la generación de la red de reacciones se describen en las siguientes secciones.

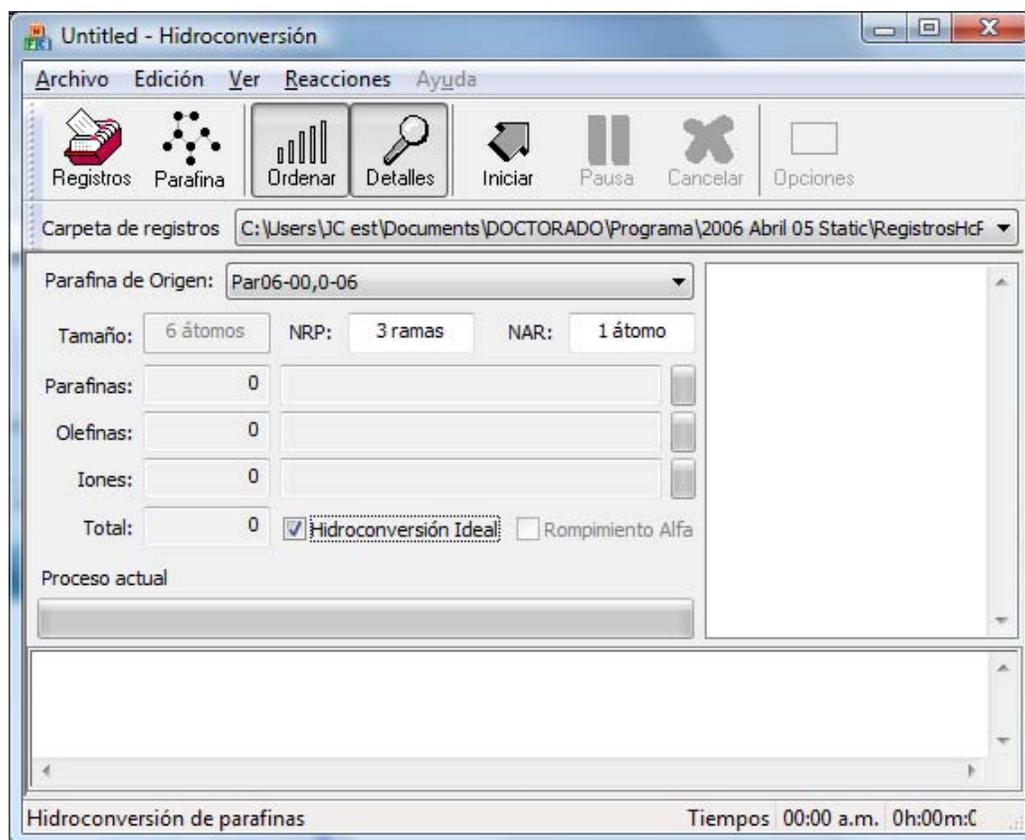


Figura 5.1: Interfaz del *software* desarrollado para la implementación del modelo SELPH.

## 5.2 Representación matricial y nomenclatura de los hidrocarburos

Cada especie que aparece en la red de reacciones es representada mediante una matriz Booleana llamada *matriz de conectividad*, a la cual se hará referencia simplemente como matriz  $M$ . Si bien las matrices  $M$  son esparcidas y por lo tanto ineficientes en términos de almacenamiento, proveen un modo elegante y relativamente sencillo para generar los productos de las transformaciones elementales. Las matrices  $M$  son simétricas e indican la manera en que están enlazados los átomos de carbono en los hidrocarburos. A partir de la matriz  $M$ , puede obtenerse fácilmente información tal como el grado

de sustitución para cada átomo de carbono (primario, secundario, terciario o cuaternario), así como sus posiciones relativas ( $\alpha$  o  $\beta$ ) con respecto otros átomo de carbono dentro de la molécula. Sin embargo, las matrices  $M$  no indican por ejemplo, la posición del átomo cargado en los iones o la posición del doble enlace en las olefinas. Para proveer esta información se utilizan un dígito  $D$  y un arreglo de  $2 \times \text{NC}$  elementos, al cual se hará referencia simplemente como arreglo  $A$ .

Previamente a la representación numérica, los átomos de carbono que constituyen el hidrocarburo deben numerarse de acuerdo con las reglas que serán dadas en las siguientes secciones. En la matriz  $M$ , el renglón y la columna  $i$  representan el átomo de carbono  $i$ . Un enlace entre los átomos de carbono  $i$  y  $j$ , se representa en la matriz colocando un 1 en el elemento  $(i, j)$  y también en el elemento  $(j, i)$ . Si  $i$  y  $j$  no están enlazados se coloca un 0. El resultado es una matriz cuadrada simétrica de  $\text{NC} \times \text{NC}$  elementos, donde  $\text{NC}$  es el número de carbonos del hidrocarburo que se está representando.

Para el arreglo  $A$ , el elemento  $i$  en el primer renglón se calcula sumando los elementos de la columna (o renglón)  $i$  de la matriz  $M$ . El valor obtenido indica el *tipo* o *grado de sustitución* del carbono  $i$ : 1 = primario, 2 = secundario, etc. El segundo renglón del arreglo  $A$  indica el *tipo de enlace*. Un valor de 1 en el elemento  $i$  de este renglón, indica que el átomo  $C_i$  está unido a otro u otros átomos de carbono sólo a través de enlaces sencillos, mientras que un 2 indica que el átomo de carbono en cuestión forma parte de un doble enlace. Finalmente, la posición de la carga en los iones se indica asignando a  $D$  el número del átomo de carbono cargado positivamente.

Además de la representación numérica dada por los elementos  $M$ ,  $A$  y  $D$ , resulta muy conveniente asignar un nombre estandarizado a cada hidrocarburo, a fin de hacer más eficiente el procesamiento de la información durante la ejecución de las subrutinas que generan la red de reacciones, y facilitar al mismo tiempo la administración de los archivos generados. A continuación se ejemplifica la manera en que se construyen las matrices y la manera en que se asignan los nombres estandarizados para cada tipo de hidrocarburo.

### 5.2.1 Representación de los iones carbenio

Considérese como ejemplo la representación matricial del ion 2-metil-3-penteno, cuya representación matricial y nombre estandarizado se muestran en la Fig. 5.2. La numeración de los átomos de carbono en los iones carbenio se realiza a partir de las siguientes reglas:

1. Se identifica la cadena de átomos de carbono más larga que incluye el átomo portador de la carga positiva.
2. Se numeran los átomos de la cadena encontrada en el punto 1, comenzando por el extremo más cercano al átomo que posee la carga positiva. En caso de equidistar de ambos extremos, se comienza la numeración por el extremo más cercano a la primera ramificación.
3. A continuación se numeran los átomos de las ramificaciones, comenzando con los grupos alquilo unidos a los átomos de carbono con la numeración más baja asignada en el punto 2.

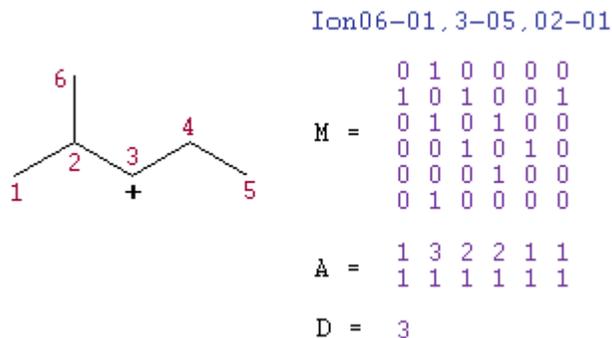


Figura 5.2: Ejemplo de la representación matricial y la nomenclatura estandarizada para iones carbenio

El nombre estandarizado que le corresponde al ion 2-metil-3-pentenio es Ion06-01, 3-05, 02-01 y los elementos que lo componen indican lo siguiente:

- Ion Identificador de iones carbenio.
- 06-01 Número total de átomos de carbono seguido del número de ramificaciones.
- 3-05 Número asignado al átomo que tiene la carga positiva, seguido del número de carbonos de la cadena principal.
- 02-01 Número del átomo que tiene la ramificación, seguido del número de carbonos de la ramificación. En este caso 02-01 indica que un grupo metilo está unido al carbono 2.

## 5.2.2 Representación de las Parafinas

La representación matricial de las parafinas sigue reglas muy similares a las descritas para los iones carbenio. En primer lugar se identifica la cadena de átomos de carbono más larga y se numera comenzando por el extremo más cercano a la primera ramificación. Si existe una o varias ramificaciones que equidistan de ambos extremos de la cadena principal, se toma como siguiente criterio la magnitud de las ramificaciones y el número de las mismas<sup>1</sup>. Los arreglos  $M$  y  $A$  se construyen de la misma manera que en el caso de los iones carbenio, mientras que al dígito  $D$  le es asignado un valor de cero para indicar la ausencia de carga. En la Fig. 5.3 se muestra la representación del 2,4,4-trimetil-pentano, cuyo nombre estandarizado es Par08-03,0-05,02-01,02-01,04-01, el cual se compone de los siguientes

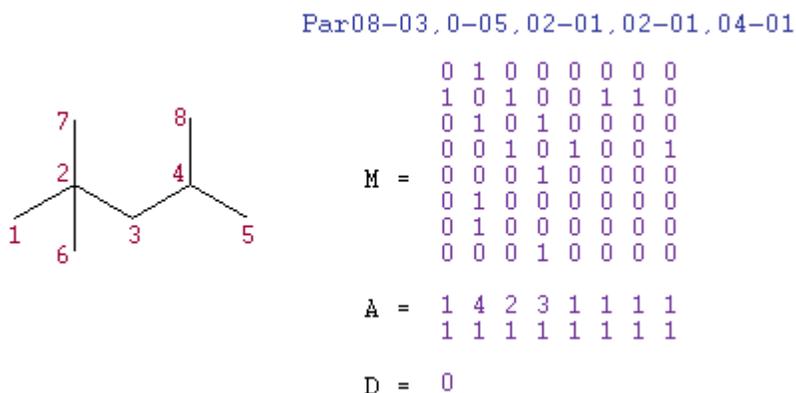


Figura 5.3: Ejemplo de la representación matricial y la nomenclatura estandarizada asignadas a las parafinas.

elementos:

**Par** Identificador de parafinas.

**08-03** Número total de átomos de carbono seguido del número de ramificaciones.

**0-05** El cero indica que se trata de una especie neutra y a continuación se indica el número de átomos de carbono de la cadena principal.

<sup>1</sup>Si bien en este trabajo no se considera la formación de ramificaciones superiores al grupo metilo, el programa es capaz de numerar y asignar nombres estandarizados a especies con ramificaciones de cualquier complejidad.

02-01 Indica una ramificación de un carbono (metilo) ubicada en el átomo 2. La repetición de este elemento en el nombre estandarizado indica la existencia de dos metilos unidos al carbono 2

04-01 Finalmente se indica otro metilo en el átomo 4 de la cadena principal.

### 5.2.3 Representación de las olefinas

La numeración de los átomos de carbono en el caso de las olefinas comienza por el extremo más cercano a la doble ligadura, siendo la posición de las ramificaciones el siguiente criterio a considerar en caso necesario. En la Fig. 5.4 se muestra la presentación matricial y el nombre estandarizado del 3-metil,2-hepteno.

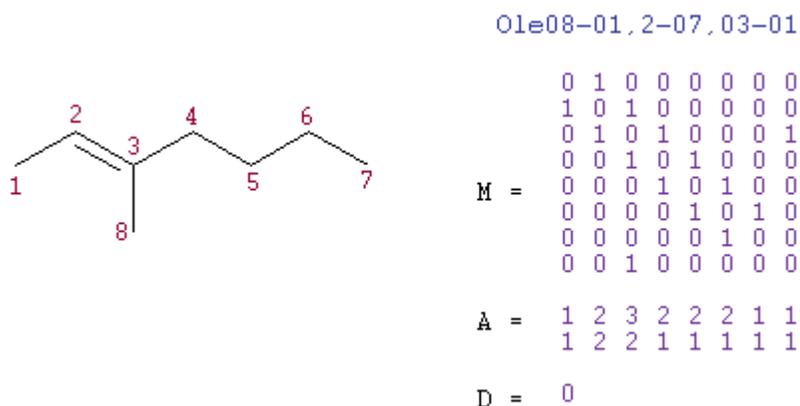


Figura 5.4: Ejemplo de la representación matricial y la nomenclatura estandarizada para olefinas.

La matriz de conectividad  $M$  se construye de la misma manera que en el caso de los iones y las parafinas. La posición del doble enlace en el caso de las olefinas se indica en el segundo renglón del arreglo  $A$ , asignando un 2 a los elementos correspondientes a los átomos unidos por el doble enlace. Por otro lado, al igual que en el caso de las parafinas,  $D$  se iguala a cero para indicar la ausencia de carga. El nombre estandarizado del 3-metil,2-hepteno es 01e08-01,2-07,03-01, cuyos elementos indican lo siguiente:

01e Identificador de olefinas.

- 08-01 Número total de átomos de carbono seguido del número de ramificaciones.
- 2-07 Número del átomo de carbono con la numeración más baja que forma parte del doble enlace, seguido del número de carbonos de la cadena principal.
- 03-01 Ramificación de un átomo (metilo) en el átomo 3 de la cadena principal.

### 5.3 Generación de las reacciones elementales

#### 5.3.1 Identificación de los átomos de carbono situados en posición $\beta$ con respecto a otros átomos de carbono

La identificación de los átomos de carbono situados en posición  $\beta$  con respecto a otros átomos de carbono, es una operación que se utiliza en la generación de los productos de las reacciones de desplazamiento de hidruro 1-2 y 1-3, isomerización vía CPP, y rompimiento en posición  $\beta$ .

Para ilustrar el procedimiento considérese al ion 2-metil-3-pentenio, cuya estructura y representación matricial se muestran en la Fig. 5.2. Los átomos situados en posición  $\beta$  con respecto al átomo portador de la carga (átomo 3), se identifican elevando al cuadrado la matriz  $M$ , y restando la matriz identidad del resultado anterior, es decir,  $B = M^2 - I$ , en donde  $B$  es la matriz de identificación de los átomos situados en posición  $\beta$ . Para el ion mostrado en la Fig. 5.2, el cálculo de la matriz  $B$  se muestra en la Fig. 5.5.

$$M := \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad M^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{igualando} \\ \text{a cero los} \\ \text{elementos} \\ \text{de la} \\ \text{diagonal} \\ \text{se} \\ \text{obtiene:} \end{array} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Figura 5.5: Identificación de los átomos de C en posición  $\beta$  a partir de la matriz  $M$ .

Inspeccionando el renglón (o columna) 3 de la matriz  $B$  en la Fig. 5.5, se observa que los elementos 1, 5 y 6 tienen valores de 1, indicando que los átomos de carbono 1, 5 y 6 se encuentran en posición  $\beta$  con respecto al átomo 3, tal como puede apreciarse en la Fig. 5.2.

### 5.3.2 Hidrogenación y deshidrogenación

Para ejemplificar la formación de los productos de las reacciones de (des)hidrogenación en la generación de la red de reacciones, considérese el ejemplo mostrado en la Fig. 5.6, en la cual se muestran los dos únicos productos de la deshidrogenación de n-pentano. En la figura se indican la representaciones matriciales y los nombres estandarizados del reactivo y los productos.

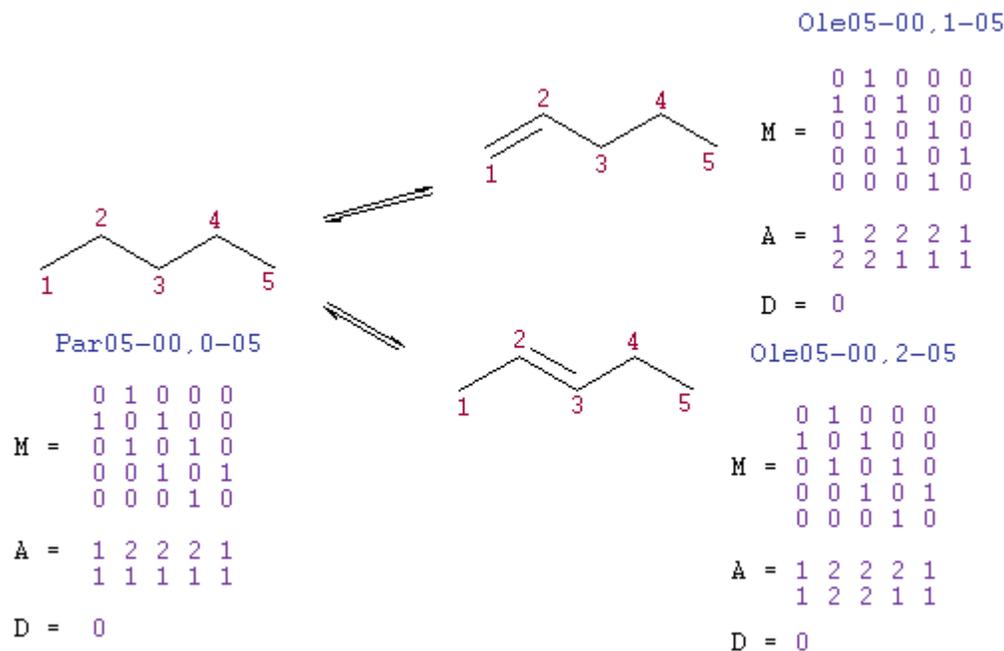


Figura 5.6: Ejemplo de la representación matricial de las reacciones de deshidrogenación.

La formación del doble enlace en las olefinas producidas se indica en el segundo renglón (*tipo de enlace*) del arreglo  $A$ , colocando un 2 en los elementos correspondientes a los dos átomos adyacentes unidos por el doble enlace. Los átomos de la parafina que participan en la formación del doble

enlace pueden ser primarios, secundarios o terciarios, pero no cuaternarios, lo cual es verificado previamente en el primer renglón (*grado de sustitución*) del arreglo *A* de la parafina de partida. Mientras que la deshidrogenación de una parafina produce en general varias olefinas, en el proceso inverso cada olefina genera una sola parafina.

### 5.3.3 Protonación y desprotonación

La protonación de una olefina da origen a uno o a dos iones carbenio, dependiendo de la posición de la doble ligadura en la olefina que reacciona. La protonación del 3-metil-2-penteno por ejemplo genera dos iones, uno secundario y uno terciario, tal como se muestra en la Fig. 5.7.

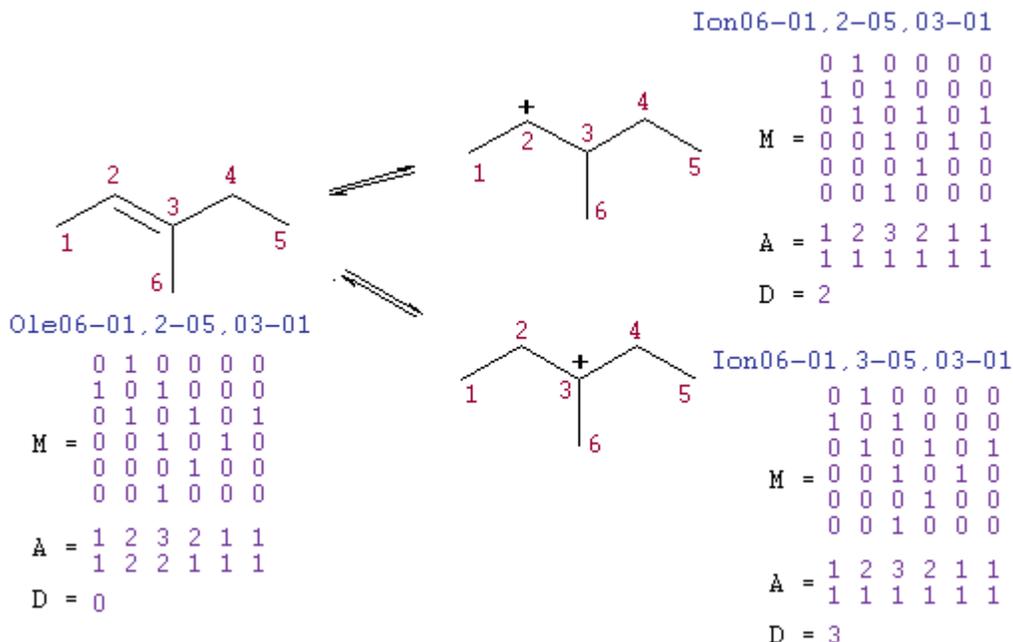


Figura 5.7: Ejemplo de la representación matricial para la (des)protonación del iones carbenio.

Para efectuar la protonación en términos de las matrices, se identifica en primer lugar el átomo de carbono con la numeración más baja que forma parte de la doble ligadura en la olefina de partida. Si éste es secundario o terciario, se asigna la carga a ese carbono en el ion producido, lo cual es indicado en el dígito *D* del ion. El doble enlace de la olefina que reacciona

se transforma en un enlace sencillo en el ion producido, reemplazando los 2's por 1's en el segundo renglón (*tipo de enlace*) del arreglo  $A$  en el ion formado. A continuación se repite el procedimiento para el otro átomo de carbono que forma parte del doble enlace en la olefina que reacciona.

En la reacción inversa, es decir, en la desprotonación, el número de olefinas que pueden formarse a partir de los iones carbenio se ve influenciada por las restricciones impuestas en la generación de la red de reacciones. Al no permitirse la generación de iones primarios ni la formación de ramificaciones superiores al metilo, la desprotonación de un ion carbenio produce sólo dos posibles olefinas; en caso contrario se pueden formar hasta tres olefinas diferentes.

### 5.3.4 Desplazamiento de hidruro 1-2 y 1-3

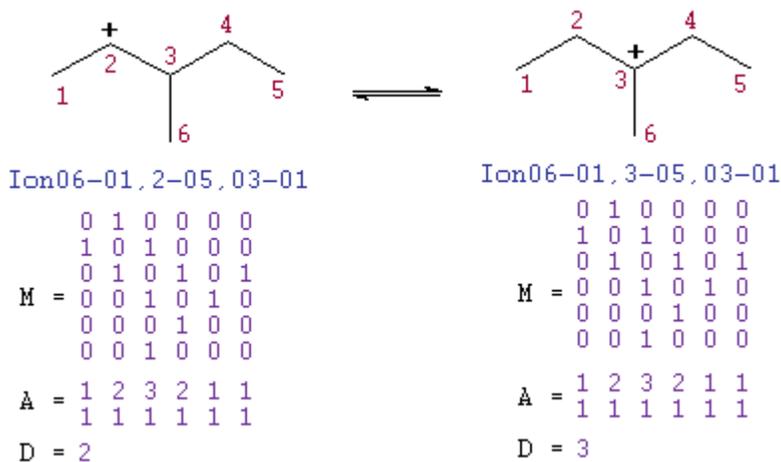


Figura 5.8: Ejemplo de la representación matricial para la reacción de desplazamiento de hidruro 1-2.

En el desplazamiento de hidruro 1-2, se transfiere la carga del átomo cargado en el ion que reacciona, hacia un átomo de carbono situado en posición  $\alpha$ , mientras que en el desplazamiento 1-3 se transfiere hacia un átomo situado en posición  $\beta$ . Los átomos situados en posición  $\alpha$  con respecto al átomo portador de la carga positiva se identifican directamente mediante la matriz  $M$ , inspeccionando el renglón (o columna) con el número asignado al dígito  $D$

en el ion que reacciona; mientras que los átomos situados en posición  $\beta$  se identifican mediante el procedimiento descrito en la sección 5.3.1.

En el desplazamiento de hidruro 1-2, una vez identificado un carbono situado en posición  $\alpha$ , si éste es secundario o terciario (lo cual se lee en el primer renglón del arreglo  $A$ ), se procede a transferir la carga, indicando la nueva posición en el dígito  $D$  del ion producido. Como resultado del desplazamiento de hidruro 1-2, se generan hasta dos posibles iones si está impedida la formación de grupos alquilo superiores al metilo. En la Fig. 5.8 se muestra el producto del desplazamiento de hidruro 1-2 del ion 3-metil-2-pentenio. Debido a que no se considera la formación de iones carbenio primarios, en este caso sólo se produce un ion. En las reacciones de desplazamiento de hidruro 1-2 y 1-3, la única diferencia entre las representaciones matriciales del reactivo y del producto es el valor asignado al dígito  $D$ .

Para generar los productos del desplazamiento de hidruro 1-3, se identifican primero los carbonos situados en posición  $\beta$  y a continuación se sigue el procedimiento descrito para el desplazamiento de hidruro 1-2. En ambos casos sólo pueden producirse de uno a dos iones carbenio, debido a la restricción concerniente al tamaño de las ramificaciones. Si la formación de grupos etilo o superiores es permitida, pueden generarse hasta tres nuevos iones a partir de iones terciarios por desplazamiento de hidruro 1-2 o 1-3.

### 5.3.5 Desplazamiento de metilo 1-2

Para efectuar esta transformación se identifican primero los átomos de carbono situados en posición  $\alpha$  con respecto al átomo cargado en el ion que reacciona, lo cual se realiza mediante una inspección del renglón (o columna)  $D$  en la matriz  $M$ . Para cada átomo en posición  $\alpha$  encontrado se analiza el grado de sustitución del mismo en el primer renglón del arreglo  $A$ ; si éste es terciario o cuaternario, y si uno o dos de los carbonos unidos a ese átomo  $\alpha$  son primarios (grupos metilo), sin considerar desde luego al átomo que posee la carga positiva, entonces se procede a hacer el desplazamiento del metilo. Para ello se “transfiere” en el ion producido el enlace del grupo metilo al carbono cargado positivamente en el ion que reacciona, mientras que la carga le es asignada al carbono que estaba unido al grupo metilo, indicándolo en el dígito  $D$  en el ion que se produce. Como resultado de esta transformación, el grado de sustitución del átomo que originalmente tenía la carga se incrementa en uno y el grado de sustitución del átomo que tenía el grupo metilo decrece en uno en el ion producido, tal como se ilustra en la Fig. 5.9, para el

desplazamiento de metilo 1-2 del ion 3-metil-2-pentenio.

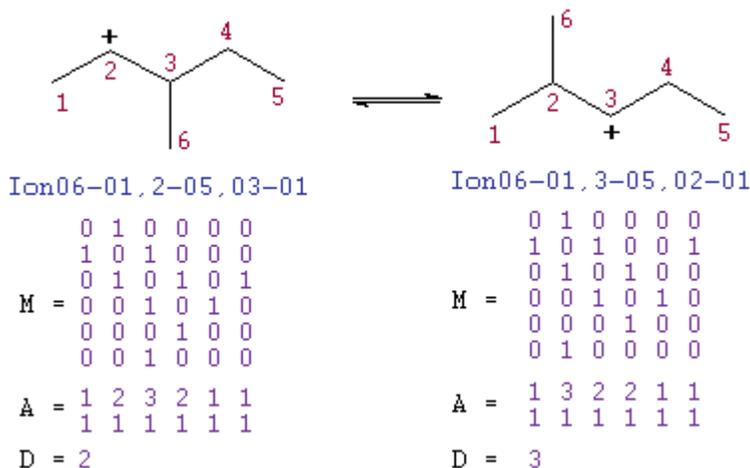


Figura 5.9: Ejemplo de la representación matricial para el desplazamiento de metilo 1-2.

### 5.3.6 Isomerización vía CPP

En la isomerización a través de la formación de ciclopropano protonado (CPP), la estructura cíclica se forma enlazando el átomo de carbono que posee la carga positiva con un átomo de carbono no cuaternario ubicado en posición  $\beta$ , identificado mediante el procedimiento descrito en la sección 5.3.1. A continuación se rompe uno de los enlaces que forman el anillo de ciclopropano protonado (posteriormente se repite el procedimiento para los otros dos enlaces), asignando en el producto la carga positiva a uno de los dos átomos de carbono recién separados, siempre y cuando al asignar la carga se produzca un ion secundario o terciario distinto del ion de partida. La elección del carbono al cual es asignada la carga en el ion que se produce sigue las siguientes reglas:

- o Nunca se asigna la carga a un carbono primario dado que no se considera la formación de iones carbenio primarios.
- o Si existe la posibilidad de formar un ion terciario o uno secundario, se asigna la carga al átomo que conlleva a la formación del ion terciario más estable.

o Si existe la posibilidad de formar dos iones del mismo tipo, ambos secundarios o ambos terciarios, se generan los dos productos.

El procedimiento descrito se repite si hay más carbonos ubicados en posición  $\beta$  con respecto al carbono portador de la carga positiva, a fin de generar todos los productos posibles de isomerización vía CPP.

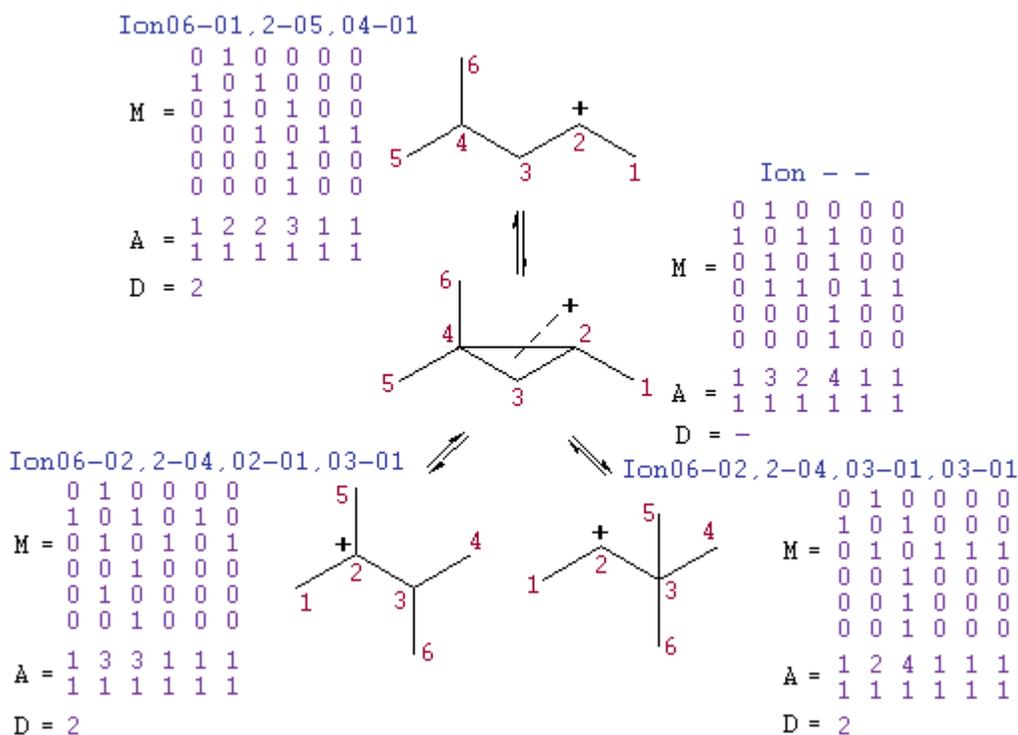


Figura 5.10: Ejemplo de la representación matricial para la isomerización vía CPP.

En la Fig. 5.10 se ilustra la isomerización vía CPP para el ion cuyo nombre estandarizado es Ion06-01, 2-05, 04-01. También se indica la estructura y la representación matricial del ciclopropano protonado, la cual desde luego no tiene asignado un nombre estandarizado ni un dígito  $D$ . Los productos de la reacción se muestran en la parte inferior de la figura, y en su representación puede observarse que la numeración de sus átomos de carbono es totalmente independiente de la numeración en el reactivo, puesto que cada vez que se genera un producto se sigue el procedimiento descrito en la Sección 5.2.1, para numerar y asignar nombres estandarizados a las nuevas estructuras.

### 5.3.7 Rompimiento en posición $\beta$

Cuando se efectúa el rompimiento en posición  $\beta$ , es necesario generar dos estructuras matriciales de menores dimensiones que la matriz del ion que reacciona, las cuales corresponden al ion y a la olefina que se producen, tal como se ilustra en la Fig. 5.11 para el rompimiento del ion 4-metil-2-pentenio. El primer paso para efectuar esta transformación es la identificación de los átomos de carbono situados en posición  $\beta$  con respecto al átomo de carbono portador de la carga positiva en el ion que reacciona, mediante el procedimiento descrito en la sección 5.2.1. Posteriormente se efectúa la ruptura del enlace entre los átomos situados en las posiciones  $\alpha$  y  $\beta$  con respecto al átomo cargado. Contando los átomos que quedan del lado del átomo situado en  $\alpha$ , se construye la matriz de conectividad  $M$  de la olefina producida. Los átomos de ese segmento son vueltos a numerar y se asigna un nombre a la olefina de acuerdo con las reglas de la sección 5.2.3. Por otro lado, los átomos que quedan del lado del átomo  $\beta$  después del rompimiento, definen las dimensiones del arreglo correspondiente al ion producido. Los átomos del nuevo ion son vueltos a numerar y a la estructura del ion formado se le asigna un nombre estandarizado siguiendo las reglas de la sección 5.2.1.

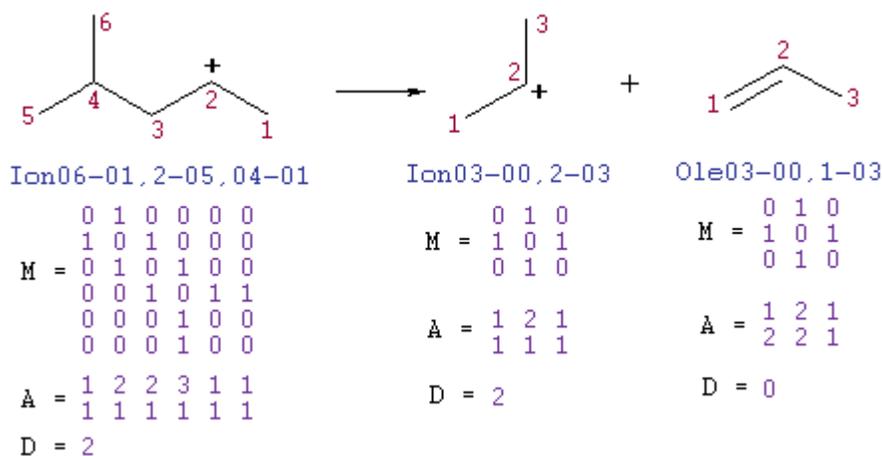


Figura 5.11: Ejemplo de la representación matricial para el rompimiento en posición  $\beta$ .

En la representación matricial de la olefina formada, el doble enlace se indica colocando un 2 en los elementos del segundo renglón del arreglo  $A$ , cuyo origen son el átomo cargado y el átomo situado en posición  $\alpha$  en el ion

de partida. Por otro lado, la carga en el nuevo ion formado se asigna al átomo cuyo origen es el carbono colocado en posición  $\beta$  en el ion reactivo. Los pasos de reacción que dan origen a iones carbenio primarios son descartados.

## 5.4 Algoritmo para la generación de la red de reacciones

La generación de la red de reacciones para la hidroconversión de parafinas se construye siguiendo los procedimientos descritos en las secciones anteriores para las transformaciones elementales. El algoritmo base para la generación de la red completa de pasos elementales se describe a continuación.

La generación comienza por la deshidrogenación de la(s) parafina(s) alimentada(s). Las olefinas formadas son protonadas para producir iones carbenio, los cuales son sometidos a las reacciones de isomerización de los tipos A y B, a las reacciones de rompimiento en posición  $\beta$ , y a las reacciones de desprotonación. Los nuevos iones generados como producto de las isomerizaciones y rompimientos son procesados consecutivamente. Por su parte, las nuevas olefinas formadas son almacenadas y puestas en una “lista de espera” para ser protonadas e hidrogenadas posteriormente.

Una vez que se han aplicado las transformaciones de isomerización, rompimiento y desprotonación a todos los iones formados en esta fase, se aplican las reacciones de protonación y deshidrogenación a las olefinas almacenadas. Si se forman nuevos iones carbenio como resultado de las protonaciones, éstos son sometidos a las transformaciones correspondientes en el ciclo interno; mientras tanto, las parafinas que se producen por hidrogenación de las olefinas, son almacenadas en una “lista de espera” para ser deshidrogenadas posteriormente. Los dos ciclos continúan hasta que ya no se forman nuevos iones carbenio ni nuevas olefinas. A continuación las parafinas almacenadas son procesadas, sometiéndolas del mismo modo que la(s) parafina(s) de alimentación, a las reacciones de deshidrogenación. Las nuevas olefinas formadas son procesadas para generar nuevos iones carbenio. Los tres ciclos continúan de esta manera y el proceso concluye cuando ya no es posible generar nuevas parafinas. En la Fig. 5.12 se muestra el algoritmo implementado en las subrutina encargada de generar la red de reacciones.

Con el procedimiento descrito, se asegura que cada una de las especies generadas es sometida a todas las transformaciones aplicables de acuerdo con

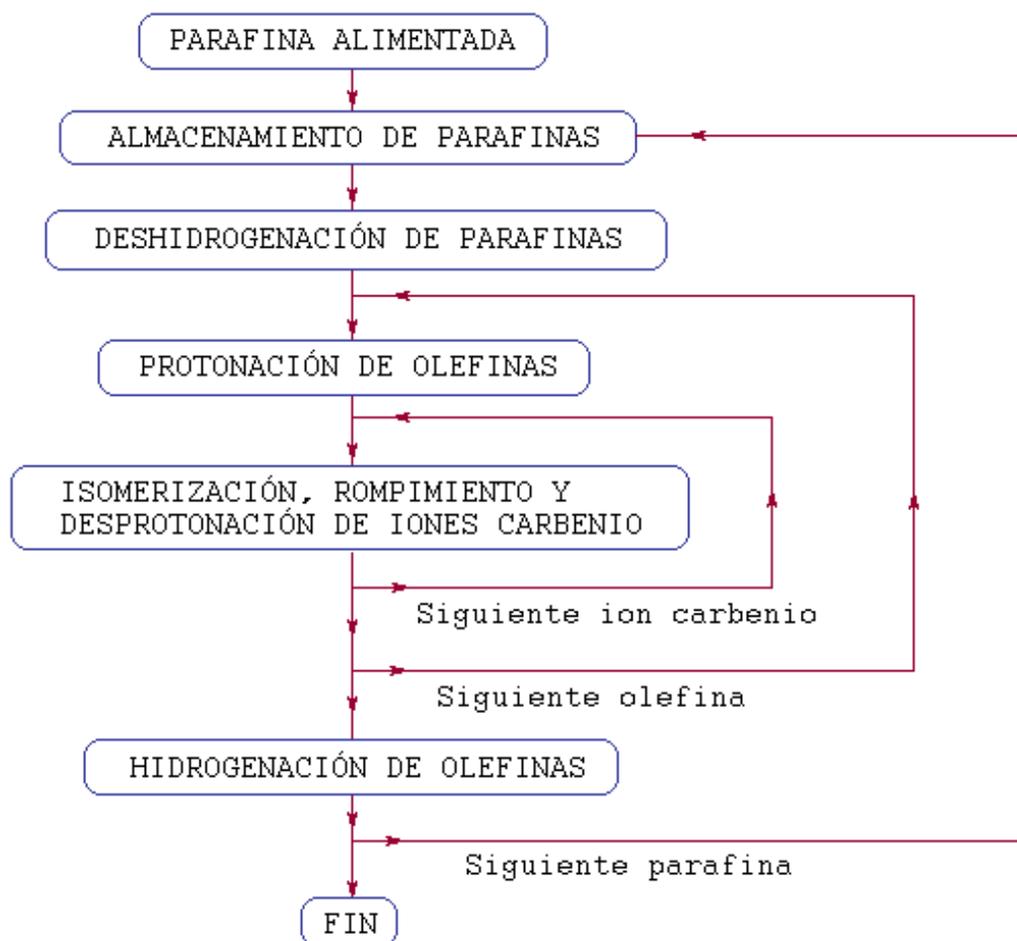


Figura 5.12: Algoritmo base para la generación de la red de reacciones.

su naturaleza (ion, olefina o parafina), generándose todos los intermediarios y todos los productos de reacción observables posibles, todo ello con base en las reacciones consideradas y las restricciones impuestas en el modelo.

A fin de no duplicar la información almacenada en los registros, cada vez que se efectúa una transformación se registran los nombres estandarizados del reactivo y del producto. En caso de que el producto no haya sido generado previamente, se almacena también su representación matricial. Si el producto ya había sido formado, sólo se registra el paso de reacción elemental, siempre que éste no haya sido registrado previamente. Las reacciones elementales que producen la especie que está reaccionando son descartadas automáticamente.

En los registros de las transformaciones que involucran iones carbenio, se indica también el tipo (secundario o terciario) de los iones involucrados, así como el número de eventos simples  $n_e$  correspondiente, el cual es calculado para cada reacción elemental de acuerdo con el procedimiento descrito en la Sección 3.3 y ejemplificado en el Apéndice A.

Si bien la mayoría de las reacciones son reversibles, exceptuando solamente las de rompimiento en posición  $\beta$ , cada uno de los pasos elementales es generado de manera independiente. Al final, el número de hidrogenaciones debe ser igual al número de deshidrogenaciones, y el número de protonaciones igual al número de desprotonaciones. También el número de isomerizaciones puede cotejarse para detectar posibles errores en la generación de la red.

Una vez concluida la generación de la red de reacciones, las parafinas, las olefinas y los iones carbenio son contados y numerados (cada grupo por separado) de acuerdo con el orden en el cual se formaron, o bien, si así es indicado por el usuario en la interfaz del programa, la numeración se realiza en orden creciente del número de átomos de carbono. De esta manera, a cada especie le es asignado un número que sustituye al nombre estandarizado en la escritura de las ecuaciones cinéticas.

Por otro lado, el cálculo de las constantes de equilibrio de isomerización entre olefinas, y de deshidrogenación de parafinas que aparecen en las ecuaciones del modelo desarrollado, así como los cálculos de la composición de equilibrio de las fracciones de parafinas y olefinas, son realizados por grupos de subrutinas particulares diseñadas para cumplir esas tareas, y en las cuales se implementó el método de contribución de grupos de Thin y col. [125] para evaluar las propiedades termodinámicas de los hidrocarburos. Finalmente, toda la información generada es almacenada en archivos, y utilizada por otras subrutinas encargadas de escribir las ecuaciones cinéticas del modelo. El programa fue codificado en lenguaje C++ y la interfaz gráfica programada en visual C.

## *Capítulo 6*

# Estimación de parámetros y resultados de la simulación

Los parámetros cinéticos del modelo SELPH fueron estimados a partir de datos experimentales de hidroconversión de n-hexadecano y n-octano en alimentaciones simples. El modelo se aplicó en una primera etapa para describir la hidroconversión no ideal de n-hexadecano sobre un catalizador de Mo/H $\beta$ -alúmina [111]. Posteriormente el programa de cómputo para la implementación del modelo fue robustecido y optimizado, y en su fase de aplicación más reciente se utilizó para modelar la hidroconversión ideal y no ideal de n-octano y n-undecano [113], usando parámetros cinéticos estimados a partir experimentos de hidroconversión de n-octano sobre Pt/USY [112].

## 6.1 Experimentación

Los experimentos de hidroconversión de n-C<sub>16</sub> se llevaron a cabo empleando un catalizador con una función hidrogenante débil, siendo éste el principal factor en la determinación del carácter no ideal de la hidroconversión. Por otro lado, en los experimentos de hidroconversión de n-C<sub>8</sub>, se sintetizó un catalizador con un componente altamente hidrogenante, pero soportado en una baja concentración. Gracias a la composición del catalizador en la segunda fase experimental, y a una adecuada selección de las condiciones de operación, el sistema de reacciones transitó entre el comportamiento ideal y no ideal de la hidroconversión.

### 6.1.1 El reactor

Los experimentos se realizaron en un reactor tubular continuo de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno, en el cual los reactivos ingresan por la parte superior a través de tuberías de acero inoxidable de 1/4 de pulgada. El flujo de alimentación de la corriente gaseosa, constituida por hidrógeno (y/o un gas inerte) es controlado automáticamente por medio de un *software*. El hidrocarburo líquido se une a la corriente gaseosa, y la mezcla de reacción es precalentada antes de su ingreso al reactor, el cual está provisto con sensores y controladores automáticos de presión y temperatura. Los productos de la reacción pasan a través de un condensador en donde se separa la fracción gaseosa de la fracción líquida, siendo ésta última recolectada a presión atmosférica. El análisis de los productos líquidos y gaseosos se realizó mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas, usando un cromatógrafo modelo HP GCD plus GI800B.

### 6.1.2 catalizadores empleados

#### Catalizador de Molibdeno para la hidroconversión de n-C<sub>16</sub>

En los experimentos de hidroconversión no ideal de n-hexadecano, se empleó un catalizador de Mo/H $\beta$ (20%)-alúmina, usando la forma protonada de una zeolita comercial H $\beta$  con una relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 75. El catalizador fue impregnado con Mo (6%) y P (1.5%) mediante el método de volumen de poro, usando soluciones acuosas de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> respectivamente. Antes de los experimentos, el catalizador fue sulfurado *in situ* usando una alimentación líquida de CS<sub>2</sub> (10,800 ppm S) en ciclohexano, bajo una presión de hidrógeno de 4.83 MPa a 573 K durante 4 horas.

#### Catalizador de Platino para la hidroconversión de n-C<sub>8</sub>

El catalizador empleado en los experimentos de hidroconversión ideal y no ideal de n-octano fue una zeolita USY con una relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 30, impregnada con 0.25 % peso de Pt mediante el método de volumen de poro, para lo cual se usó una solución de ácido cloroplatínico H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [26]. Previamente a la realización de los experimentos, el catalizador fue reducido *in situ* a 673 K durante 4 horas bajo flujo de hidrógeno de 60 ml/min.

### 6.1.3 Condiciones de operación

A fin de evitar los efectos difusionales, las partículas de los catalizadores empleados fueron tamizadas usando las mallas 40-150 (0.104–0.42 mm diámetro) para el catalizador de Mo, y las mallas 40-100 (0.149–0.425 mm diámetro) para el catalizador de Pt. En el interior del reactor, los catalizadores empleados (uno a la vez) fueron diluidos con un soporte inerte (carborondum), para mejorar la distribución de la mezcla reactiva, y al mismo tiempo disminuir los gradientes de temperatura en el lecho catalítico. No se detectó una desactivación apreciable de ninguno de los catalizadores durante las corridas experimentales.

#### Hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub>

En los experimentos con n-hexadecano, se alimentó al reactor una mezcla H<sub>2</sub>/n-C<sub>16</sub> con una relación molar de 5. Los experimentos se efectuaron a una presión de 4.83 MPa, y a diferentes temperaturas entre los 533 y 598 K. En la alimentación líquida se incorporó CS<sub>2</sub> en una concentración de 150 ppm de S.

#### Hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub>

La alimentación en los experimentos con n-octano consistió en una mezcla H<sub>2</sub>/n-C<sub>8</sub> con una una relación molar de 100. A fin de transitar de la hidroconversión ideal a la no ideal, los experimentos se llevaron a cabo a dos presiones, 1.5 y 3.5 MPa, y en un intervalo de temperaturas entre los 493 y los 548 K. En la Tabla 6.1 se resumen las condiciones de operación agrupadas de acuerdo al carácter de la hidroconversión observado.

Tabla 6.1: Condiciones de operación en los experimentos de hidroconversión ideal y no ideal de n-octano

Hidroconversión	P (MPa)	T (K)	(H <sub>2</sub> /n-C <sub>8</sub> ) <sup>o</sup>	W/F <sup>o</sup> $\left(\frac{\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}}{\text{mol}}\right)$
Ideal	3.5	493–523	100	50–250
No ideal	1.5	513 y 548	100	50–250

## 6.1.4 Productos de reacción

### Hidroconversión de n-C<sub>16</sub>

Los productos más abundantes obtenidos en los experimentos de hidroconversión no ideal de n-hexadecano fueron los correspondientes a las reacciones de rompimiento. Éstos incluyeron principalmente hidrocarburos entre C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, lineales, mono-ramificados y bi-ramificados, obteniéndose altas selectividades de los productos con dos ramificaciones, indicando la presencia de la isomerización secundaria. En la Fig. 6.1 se muestra el rendimiento experimental de los productos ramificados y lineales en el intervalo de las gasolinas (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>) en función de la conversión.

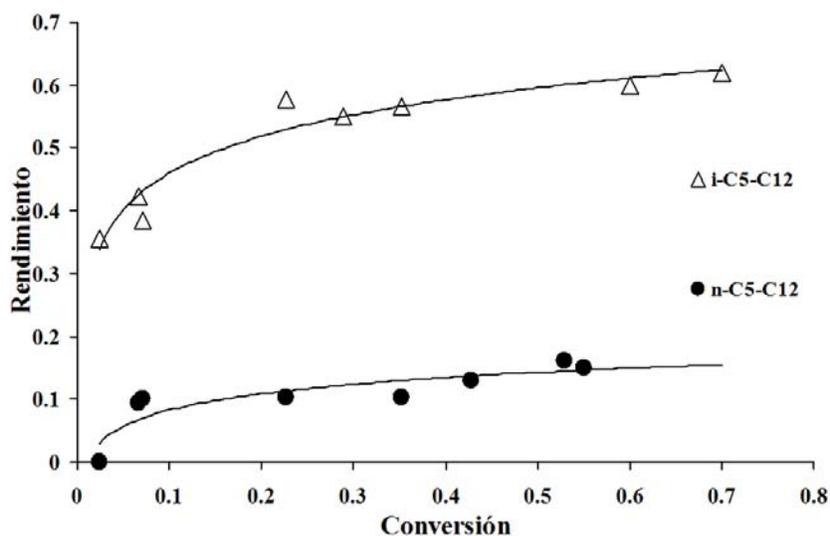


Figura 6.1: Rendimiento experimentales de los productos de rompimiento ramificados y lineales en función de la conversión de n-C<sub>16</sub> bajo condiciones de hidroconversión no ideal.

Los productos de isomerización del n-hexadecano no pudieron determinarse con mucha precisión, particularmente aquellos con dos o más ramificaciones, por lo que se agruparon en isómeros mono-, bi- y tri-ramificados. La formación de isómeros con ramificaciones superiores al metilo fue despreciable. Por otro lado, no se observaron productos de alquilación ni formación de hidrocarburos cíclicos. Tampoco se apreció desactivación del catalizador, a pesar de que se alcanzaron niveles de conversión del orden del 70 %.

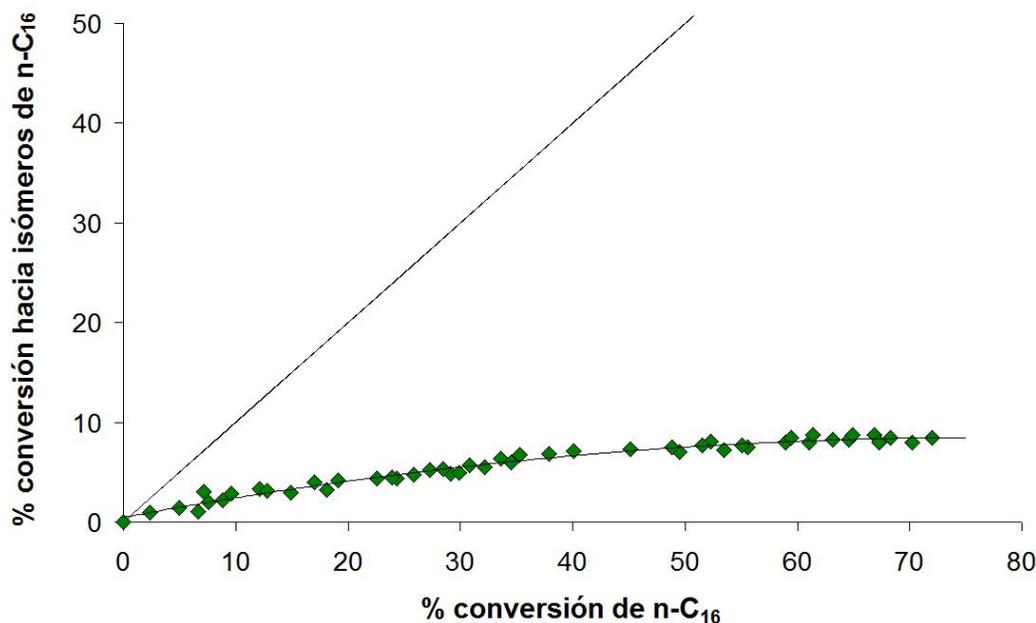


Figura 6.2: Conversión experimental hacia isómeros contra conversión total de n-C<sub>16</sub>

Se encontró que los isómeros mono-ramificados del n-C<sub>16</sub> son los principales productos primarios, mientras que la formación de isómeros multi-ramificados y los productos de rompimiento se producen en etapas consecutivas. Sin embargo, el rompimiento fue considerablemente alto aún a conversiones bajas, razón por la cual la conversión porcentual hacia la formación de isómeros del n-hexadecano apenas alcanzó un 10 % como se aprecia en la gráfica de la Fig. 6.2. Este comportamiento se identifica claramente como de hidroconversión no ideal. Los datos mostrados en las Fig. 6.2 y 6.1 corresponden a determinaciones realizadas a 533 K.

### Hidroconversión de n-C<sub>8</sub>

De manera similar al comportamiento observado en los experimentos de hidroconversión de n-C<sub>16</sub>, los productos primarios en la hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub> fueron isómeros mono-ramificados del reactivo. Los isómeros con más de una ramificación y los productos de rompimiento se formaron a partir de los isómeros mono-ramificados. La producción de isómeros

con ramificaciones superiores al metilo fue despreciable también en este caso. Por otro lado, a diferencia de lo observado en la hidroconversión no ideal del  $n\text{-C}_{16}$ , la formación de parafinas con tres ramificaciones fue insignificante en la hidroconversión de  $n\text{-C}_8$ , por lo que no se consideró la generación de esos productos en el modelo cinético. Por otro lado, no se detectó metano ni etano en los productos, indicando la ausencia de hidrogenólisis aún en los experimentos de hidroconversión no ideal.

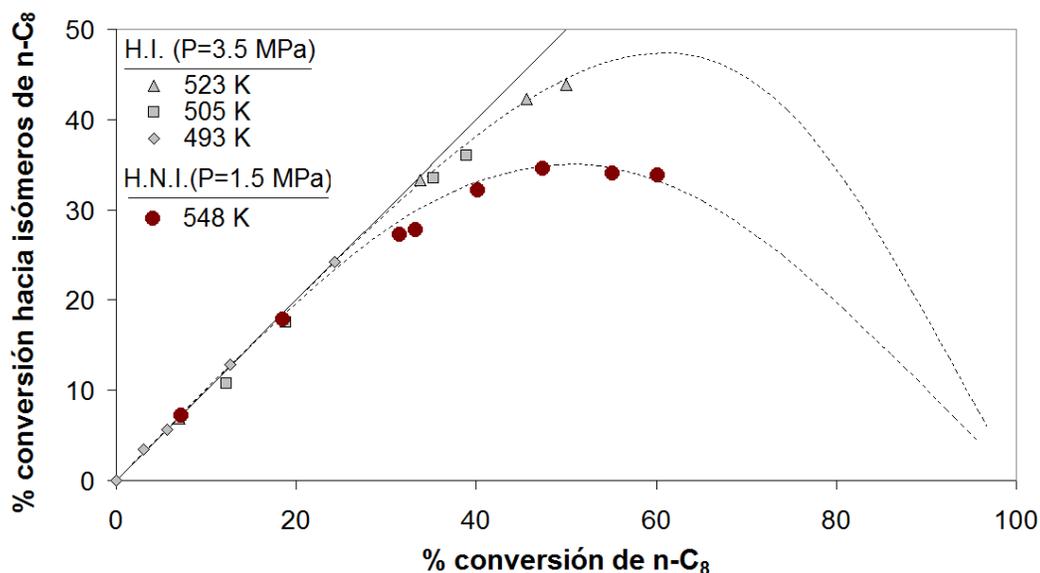


Figura 6.3: Conversión hacia isómeros contra conversión total de  $n\text{-C}_8$

En la Fig. 6.3 se muestran valores experimentales de conversión hacia isómeros contra la conversión total de  $n\text{-C}_8$  para dos grupos de experimentos representativos. Los puntos de la curva superior corresponden a los experimentos de hidroconversión ideal, en la cual se obtiene la máxima producción de isómeros de  $n\text{-C}_8$  que se puede lograr con el catalizador empleado. La distribución de los productos bajo estas condiciones es independiente de la temperatura de reacción, estando determinada solamente por la conversión total. Bajo estas condiciones la (des)hidrogenación está en cuasi-equilibrio, y los pasos determinante de la rapidez del proceso son las reacciones catalizadas en los sitios ácidos. Por otro lado, los puntos de la curva inferior corresponden a experimentos de hidroconversión no ideal. Si bien el alejamiento de la idealidad no es muy acentuado, es suficiente para determinar el efecto que

los cambios en las variables de operación tienen sobre la distribución de los productos bajo estas condiciones. Como puede observarse en la gráfica, en los experimentos de hidroconversión ideal de n-C<sub>8</sub> se obtuvo una conversión máxima cercana 50 %, mientras que en los experimentos de hidroconversión no ideal, ésta fue del 60 %.

## 6.2 Estimación de los parámetros del modelo

### 6.2.1 Respuestas del modelo

Las respuestas del modelo fueron en ambos casos las rapideces netas de formación de las parafinas y pseudo-parafinas. En el caso de la hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub> se tuvo un total de 31 respuestas independientes: C<sub>16</sub> mono-, bi- y tri-ramificados, n-C<sub>*i*</sub> con *i* de 3 a 13, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> monoramificados, y C<sub>*j*</sub> mono- y bi-ramificados con *j* de 7 a 13. En el caso de la hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub>, se tuvieron en total ocho respuestas independientes: metil-heptanos, dimetil-hexanos, n-C<sub>5</sub>, 2-metil-butano, n-C<sub>4</sub>, isobutano, n-C<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>.

### 6.2.2 Definición de la función objetivo

La estimación de los parámetros del modelo en las diferentes etapas de ajuste, se llevó a cabo a través de las siguientes estrategias para lograr la optimización: (i) el uso de un software desarrollado en el Instituto de Investigaciones en Matemáticas Aplicadas y en Sistemas de la UNAM, que hace uso del método de *tunneling* [127] para la búsqueda de los mínimos de la función objetivo, (ii) la utilización del programa *Scientist* [128], (iii) un algoritmo de Levenberg y Levenberg-Marquardt [129] implementado en lenguaje C y, (iv) el código de optimización no lineal (GRG2) incluido en *Microsoft Office Excel*. La función objetivo a minimizar fue la siguiente:

$$S = \sum_{j=1}^{m_{resp}} \sum_{k=1}^{m_{resp}} w_{jk} \sum_{i=1}^{n_{exp}} (y_{ij} - \hat{y}_{ij})(y_{ik} - \hat{y}_{ik}), \quad (6.1)$$

en la cual los pesos dados por  $w_{jk}$ , corresponden a los elementos  $(j, k)$  de la inversa de la matriz de covarianza de los errores experimentales sobre las respuestas  $y$  [130]. Para los casos en los que no se contó con experimentos repetidos, los factores de peso se calcularon mediante la siguiente expresión:

$$w_j = \frac{\left( \sum_{i=1}^{n_{exp}} y_{ji} \right)^{-1}}{\sum_{k=1}^{m_{resp}} \left( \sum_{i=1}^{n_{exp}} y_{ki} \right)^{-1}} . \quad (6.2)$$

A fin de corroborar la calidad de los ajustes en el análisis de regresión, se aplicó el análisis de sensibilidad de acuerdo con el método propuesto por Alcázar y Ancheyta [131], para algunos coeficientes cinéticos seleccionados al azar, encontrándose que los valores estimados previamente arrojaban valores mínimos para la función objetivo, indicando que la calidad del ajuste fue satisfactoria, aunque la certeza de haber llegado al mínimo global sólo puede tenerse al aplicar el análisis a la totalidad de los parámetros ajustados.

algunos de los parám

### 6.2.3 Coeficientes cinéticos estimados

#### Hidroconversión de n-C<sub>16</sub>

En el ajuste para la hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub> sobre el catalizador de Mo/H $\beta$ -alúmina, se consideraron 49 puntos experimentales determinados a una temperatura de 533 K. A partir de ellos se estimó el valor de los 18 coeficientes cinéticos isotérmicos, cuyos valores correspondientes al 95 % de confianza se muestran en la Tabla 6.2 [111].

#### Hidroconversión de n-C<sub>8</sub>

En el caso de la hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub> sobre el catalizador de Pt/USY, la estimación de los parámetros cinéticos se realizó en etapas sucesivas, en las cuales se incrementó gradualmente la complejidad del modelo cinético y el número de coeficientes a estimar. La estrategia empleada se resume en los siguientes puntos:

- o Se realizaron estimados iniciales de los coeficientes cinéticos de los eventos simples, tomando solamente los datos experimentales de hidroconversión ideal, y asumiendo cuasi-equilibrio para las reacciones de (des)hidrogenación. Para aplicar esta condición, se incluyó en el programa de cómputo desarrollado, la capacidad de escribir las ecuaciones

cinéticas correspondientes a la hidroconversión ideal, en cuyo caso las concentraciones de los iones carbenio individuales, son calculadas directamente en términos de las presiones parciales de las parafinas individuales y las pseudo-parafinas [84, 85], no requiriéndose por lo tanto la definición de coeficientes cinéticos para las reacciones de (des)hidrogenación.

- o Se elaboraron modelos simplificados para conversiones bajas, considerando un menor número de reacciones, por ejemplo, antes de que las reacciones de rompimiento fueran significativas.
- o Se estimaron valores iniciales de los coeficientes cinéticos para los casos isotérmicos.

Tabla 6.2: Coeficientes cinéticos isotérmicos del modelo SELPH, estimados para la hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina [111].

Coeficientes cinéticos	Valor calculado a 533 K
<i>De eventos simples</i>	
$k_{Pr}(s)/k_{De}(s, O_{ref})$	$6.83 \times 10^9$
$k_{Pr}(t)/k_{De}(t, O_{ref})$	$4.69 \times 10^{10}$
$k_{CPP}(s; s)$	$1.96 \times 10^6$
$k_{CPP}(s; t)$	$1.50 \times 10^5$
$k_{CPP}(t; t)$	$2.01 \times 10^2$
$k_{Romp}(s; s)$	$1.02 \times 10^{10}$
$k_{Romp}(s; t)$	$8.25 \times 10^9$
$k_{Romp}(t; s)$	$7.62 \times 10^7$
$k_{Romp}(t; t)$	$1.30 \times 10^7$
<i>De "lump" para la (des)hidrogenación</i>	
$k_{dh,C16}$	$1.27 \times 10^{16}$
$k_{dh,C13}$	$5.16 \times 10^{15}$
$k_{dh,C12}$	$5.53 \times 10^{14}$
$k_{dh,C11}$	$3.15 \times 10^{12}$
$k_{dh,C10}$	$6.13 \times 10^{12}$
$k_{dh,C9}$	$1.21 \times 10^{10}$
$k_{dh,C8}$	$2.02 \times 10^8$
$k_{dh,C7}$	$1.06 \times 10^6$
$k_{dh,C6}$	$6.13 \times 10^4$

- o Se realizó un primer estimado de los factores pre-exponenciales y las energías de activación, partiendo de los coeficientes isotérmicos estimados para diferentes temperaturas, y utilizando un modelo de Arrhenius. Posteriormente, estos valores fueron tomados como estimados iniciales en la regresión con los datos no isotérmicos, aplicando la reparametrización de acuerdo con Kitrell [132], a fin de reducir la correlación entre los factores pre-exponenciales y las energías de activación. En la regresión con los datos no isotérmicos, las constantes de equilibrio de (des)hidrogenación, y las de isomerización entre parafinas y olefinas que se utilizan explícita o implícitamente en el modelo, fueron evaluadas a una temperatura media calculada como el promedio aritmético entre el valor más bajo y el más alto utilizado para esta variable en los experimentos, para lo cual previamente se corroboró que los diferentes valores de dichas constantes no provocaran resultados significativamente diferentes en las simulaciones, dado que el intervalo de temperatura en el cual se llevaron a cabo los experimentos no fue muy amplio (493 a 548 K).

En el modelo simplificado para la hidroconversión ideal -con la (des)hidrogenación en cuasi-equilibrio- se estimaron 12 parámetros no isotérmicos para los coeficientes cinéticos de los eventos simples, cuyos valores se muestran en la Tabla 6.3. En el modelo SELPH -que no considera la (des)hidrogenación en cuasi-equilibrio-, el número de parámetros fundamentales fue el mismo, y el número de parámetros totales ascendió a 20 para el tratamiento de los datos no isotérmicos de hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub>. Los valores estimados correspondientes al 95 % de confianza se muestran en la Tabla 6.4 [112]. Debido a que el rompimiento de iones tri-ramificados ocurre muy rápidamente [86], las concentraciones obtenidas de parafinas tri-ramificadas fueron despreciables, por lo que no fue posible determinar el valor del coeficiente  $k_{Romp}^*(t; s)$ . Por esta razón, en el esquema de reacciones no se incluyó la formación de pseudo-parafinas tri-ramificadas, y se asumió que el rompimiento (t,t) ocurre de manera instantánea.

Como puede apreciarse al comparar los valores de los coeficientes de los eventos simples mostrados las Tablas 6.3 y 6.4, el valor de estos parámetros no cambió de manera significativa de un modelo a otro, es decir, entre el modelo para hidroconversión ideal y el modelo SELPH. Este resultado se debe a la naturaleza fundamental de estos parámetros. Además de los coeficientes cinéticos estimados para las reacciones elementales y para las reacciones de

(des)hidrogenación, se estimaron los coeficientes de adsorción de los isómeros del n-octano, no encontrándose una diferencia significativa entre estos valores, por lo que se optó por tomar una sola constante de adsorción para todos los octanos. Por otro lado, debido a que no se detectó rompimiento secundario, y considerando la adsorción competitiva, en la fase final se igualó a cero el valor de las constantes de adsorción de los productos de rompimiento.

Tabla 6.3: Coeficientes cinéticos de eventos simples estimados para el modelo de hidroconversión ideal de n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY. Estos valores se tomaron como estimados iniciales en el ajuste del modelo SELPH para la hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub>.

Coeficiente	$A_0^*$ ( $h^{-1}$ )	$E_a^*$ ( $KJmol^{-1}$ )
$k_{C_{PP}}^*(s; s)$	$2.93 \times 10^{14}$	60.8
$k_{C_{PP}}^*(s; t)$	$2.09 \times 10^{15}$	71.6
$k_{C_{PP}}^*(t; t)$	$4.32 \times 10^{12}$	51.7
$k_{Romp}^*(s; s)$	$1.28 \times 10^{16}$	82.6
$k_{Romp}^*(s; t)$	$1.44 \times 10^{12}$	25.4
$k_{Romp}^*(t; s)$	$9.42 \times 10^{19}$	92.0

## 6.3 Resultados de las simulaciones

### 6.3.1 Hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub>

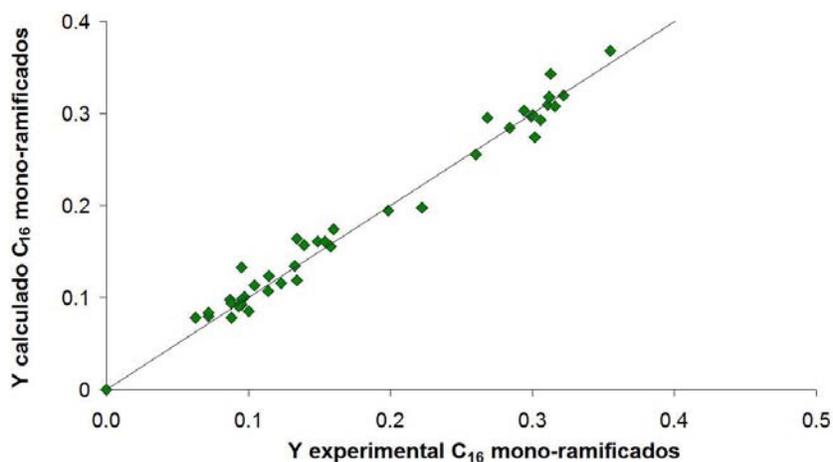
En las gráficas de las Figs. 6.4 a 6.6, se compara el rendimiento calculado con el modelo para algunos productos de la reacción, contra el rendimiento determinado a partir de los experimentos. Como puede apreciarse en estas gráficas, los valores calculados concuerdan muy bien con los resultados experimentales. Aunque sólo se muestran tres ejemplos, la calidad del ajuste para las demás respuestas fue igualmente bueno.

### 6.3.2 Hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub>

En las gráficas de las Figs. 6.7 a 6.14, se muestran los resultados calculados con el modelo, y los datos experimentales para la hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub> sobre el catalizador de Pt/USY. Las líneas continuas corresponden a los resultados calculados con el modelo SELPH, mientras que los

Tabla 6.4: Estimados de los coeficientes cinéticos del modelo SELPH para la hidroconversión ideal y no ideal de n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY [112].

Coefficientes cinéticos	$A_0^*$ ( $h^{-1}$ )	$E_a^*$ ( $KJmol^{-1}$ )
de eventos simples		
$k_{CPP}^*(s; s)$	$3.45 \times 10^{14}$	60.8
$k_{CPP}^*(s; t)$	$1.77 \times 10^{15}$	71.6
$k_{CPP}^*(t; t)$	$5.91 \times 10^{12}$	51.7
$k_{Romp}^*(s; s)$	$4.73 \times 10^{16}$	82.6
$k_{Romp}^*(s; t)$	$1.08 \times 10^{12}$	25.4
$k_{Romp}^*(t; s)$	$1.73 \times 10^{21}$	92.0
para la (des)hidrogenación		
$k_{dh,n-P8}^*$	$6.4 \times 10^{16}$	64.5
$k_{dh,MR-P8}^*$	$2.8 \times 10^{17}$	25.5
$k_{dh,BR-P8}^*$	$3.1 \times 10^{19}$	39.6
Constante de adsorción	$K_0(bar^{-1})$	$\Delta H_{ads}(kJmol^{-1})$
$K_{L-C_8}$	$6.24 \times 10^{-3}$	79.6


 Figura 6.4: Rendimiento calculado *vs* rendimiento experimental para los metil-pentadecanos en la hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina.

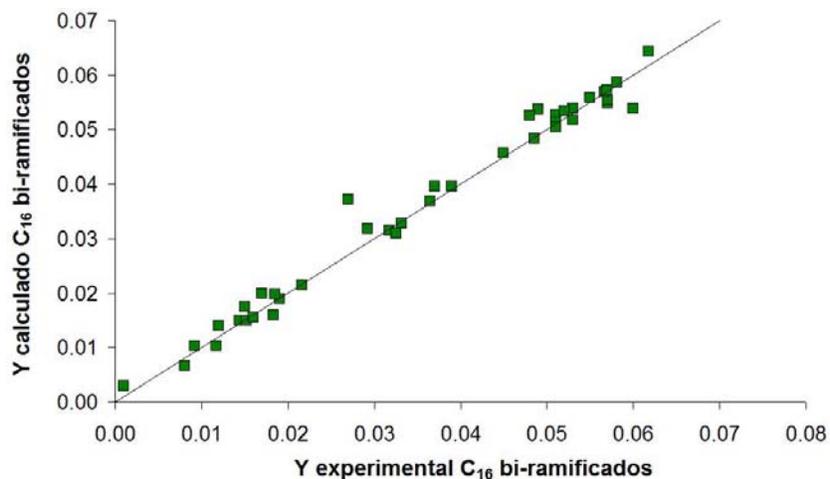


Figura 6.5: Rendimiento calculado *vs* rendimiento experimental para los dimetil-tetradecanos en la hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina.

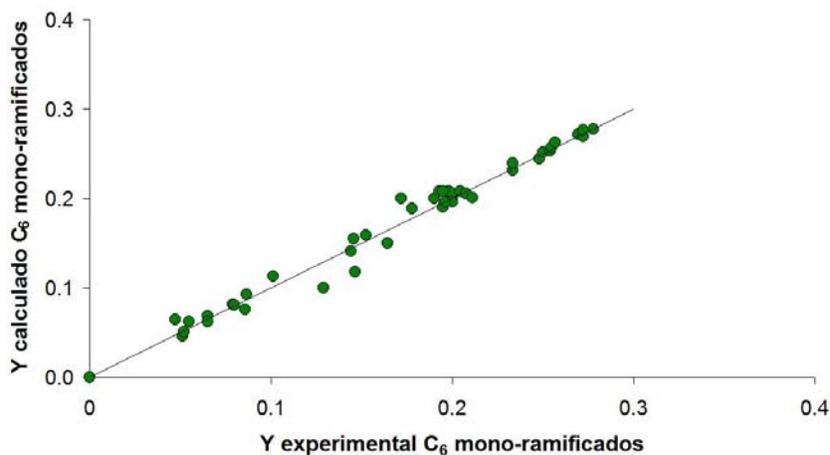


Figura 6.6: Rendimiento calculado *vs* rendimiento experimental para los metil-pentanos en la hidroconversión no ideal de n-C<sub>16</sub> sobre Mo/H $\beta$ -alúmina.

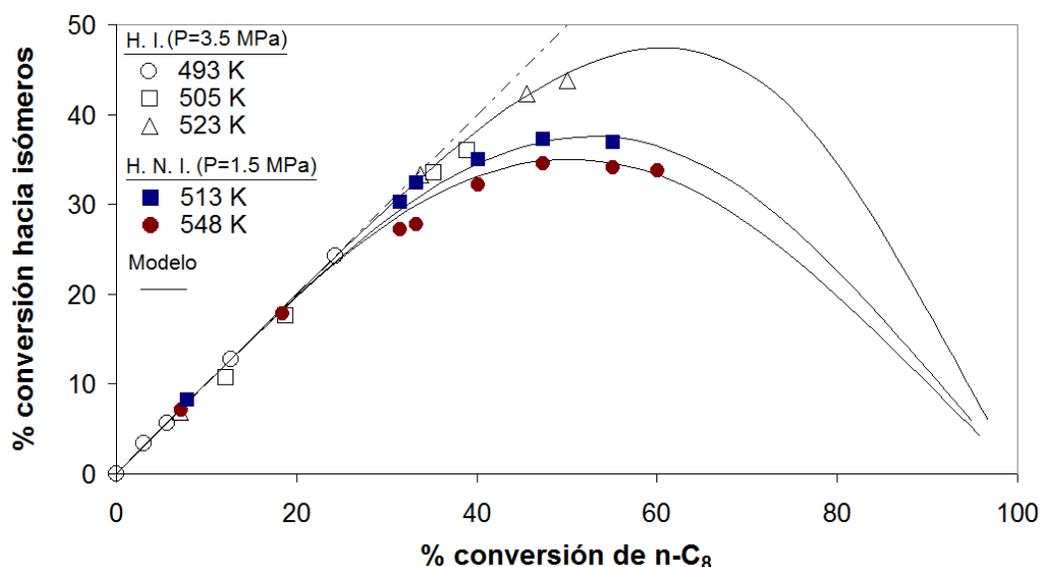


Figura 6.7: Conversión hacia isómeros del n-C<sub>8</sub> experimental (figuras) y calculada (—) vs % conversión total, bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

puntos corresponden a las determinaciones experimentales. En estas gráficas, los datos indicados con figuras blancas corresponden a los experimentos de hidroconversión ideal, determinados a 3.5 MPa de presión y temperaturas entre los 493 K y 523 K. Resulta evidente que la distribución de los productos obtenida bajo esas condiciones, es independiente de la temperatura de reacción. Por otro lado, los cuadros y círculos coloreados corresponden a experimentos de hidroconversión no ideal, efectuados a 513 K y 548 K respectivamente, y a una presión de 1.5 MPa. En las Figs. 6.8 a 6.14 se muestra la presión parcial de las parafinas y pseudo-parafinas en función de la conversión, como una medida de la formación de estos productos. Como puede apreciarse en las gráficas de las figuras mencionadas, el modelo SELPH reproduce con muy buena precisión los datos experimentales.

## 6.4 Análisis de sensibilidad

A fin de explorar las capacidades del modelo SELPH para describir el carácter de la hidroconversión (ideal o no ideal) en función de las variables de ope-

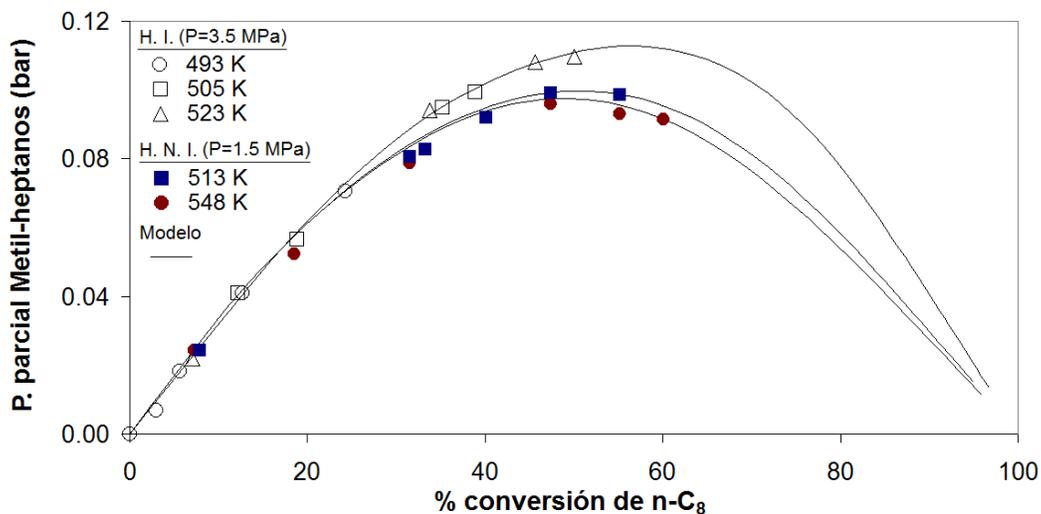


Figura 6.8: Presión parcial de metil-heptanos *vs* % conversión de n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

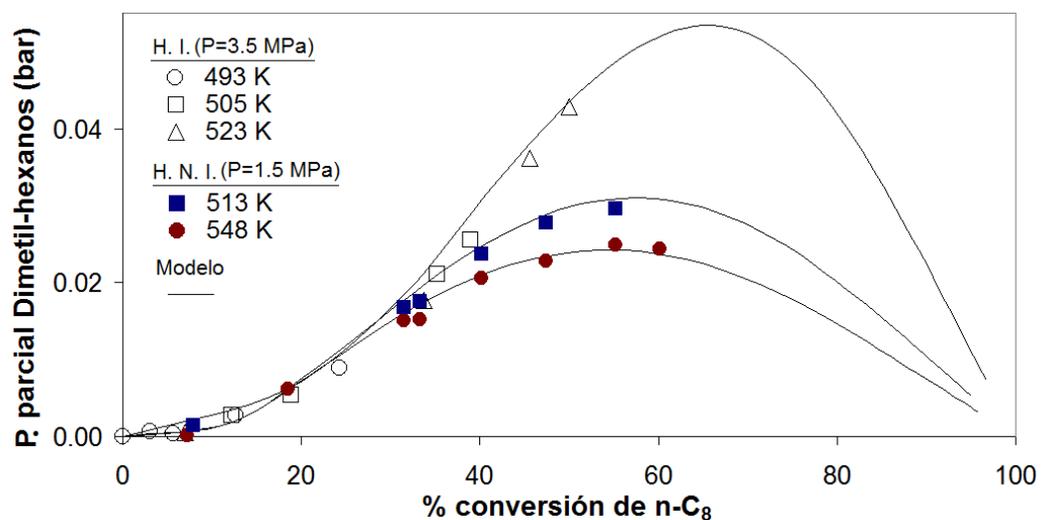


Figura 6.9: Presión parcial de dimetil-hexanos *vs* % conversión de n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

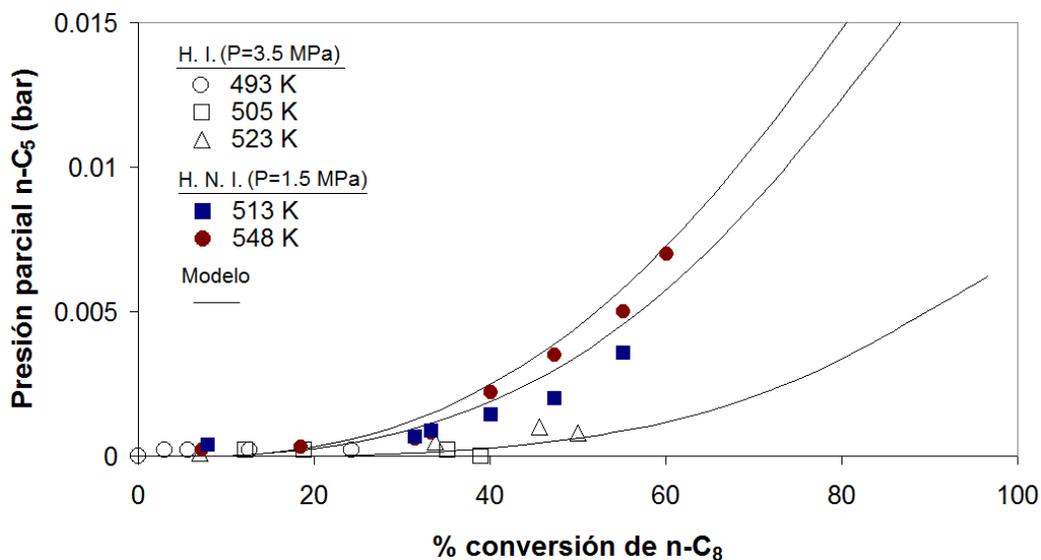


Figura 6.10: Presión parcial de  $n\text{-C}_5$  vs % conversión de  $n\text{-C}_8$  sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

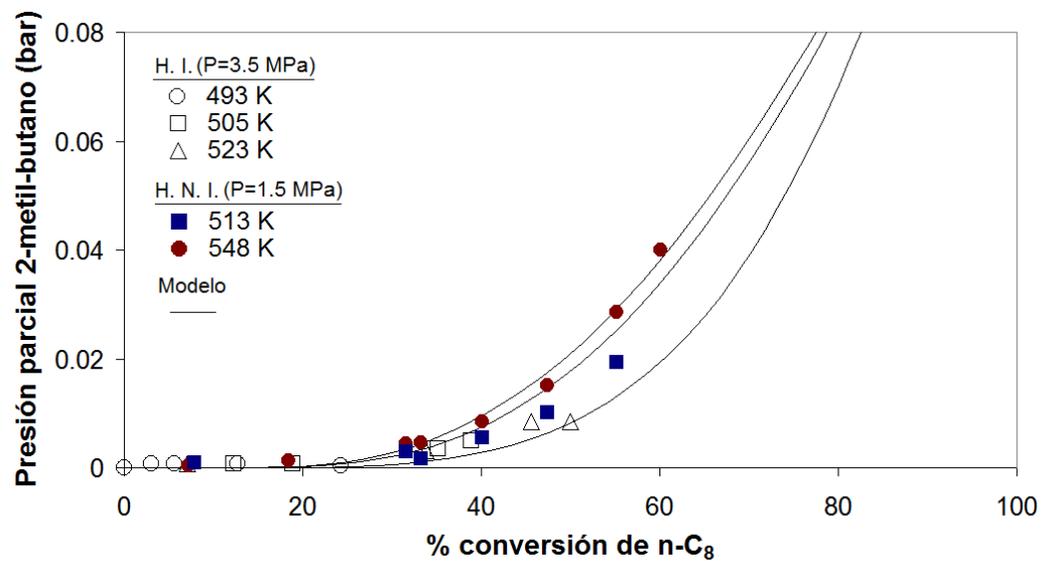


Figura 6.11: Presión parcial de metil-butano vs % conversión de  $n\text{-C}_8$  sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

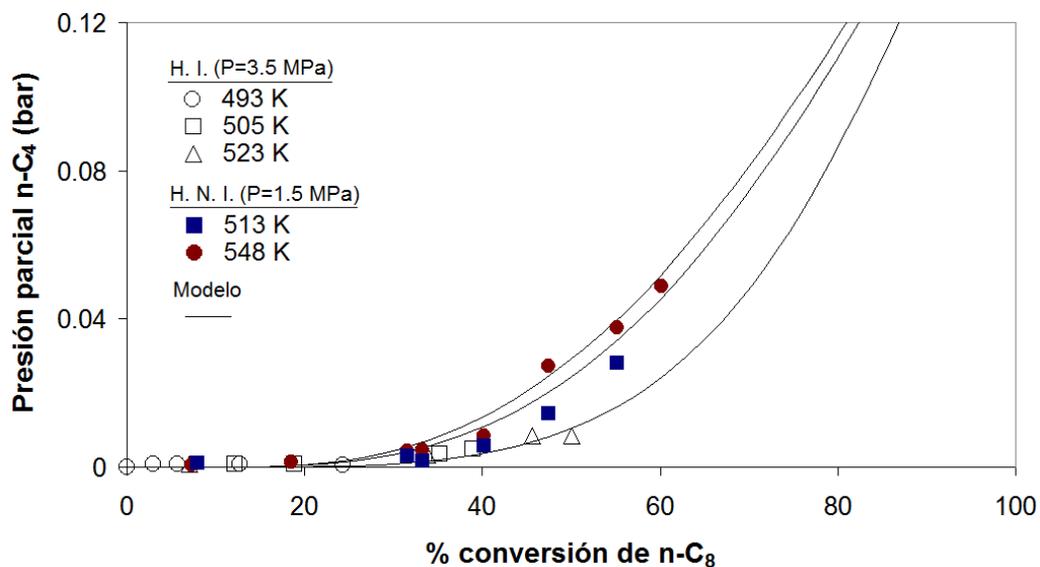


Figura 6.12: Presión parcial de  $n\text{-C}_4$  vs % conversión de  $n\text{-C}_8$  sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

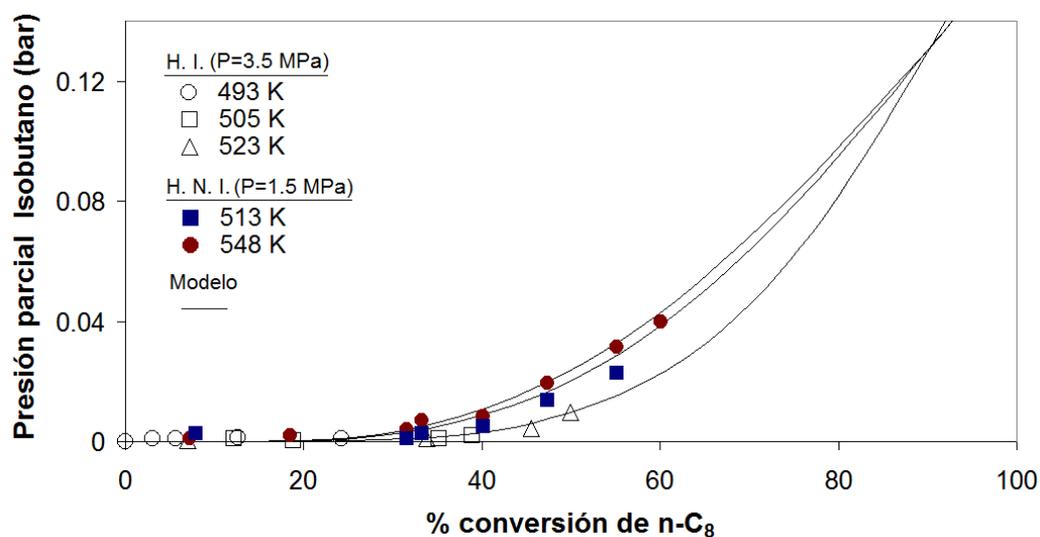


Figura 6.13: Presión parcial de isobutano vs % conversión de  $n\text{-C}_8$  sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

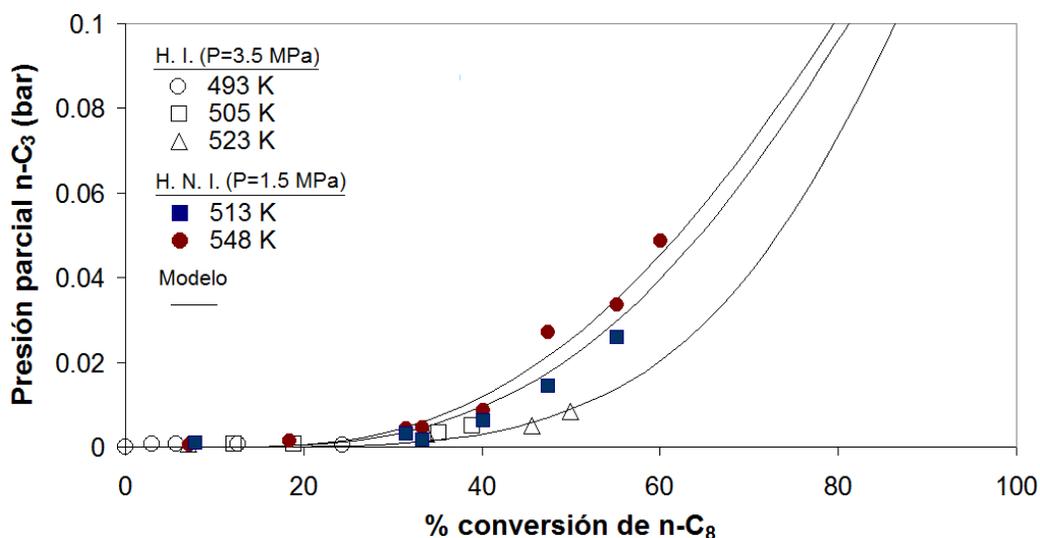


Figura 6.14: Presión parcial de  $n\text{-C}_3$  vs % conversión de  $n\text{-C}_8$  sobre Pt/USY. Calculada (—) y experimental (figuras) bajo condiciones de hidroconversión ideal (figuras blancas) y no ideal (figuras oscuras).

ración, se realizaron simulaciones para alimentaciones simples de  $n$ -octano y  $n$ -undecano sobre Pt/USY, para intervalos amplios de las variables de operación (temperatura, presión y  $\text{H}_2/\text{HC}$  de alimentación), y se contrastaron los resultados que el modelo predice, con el comportamiento observado experimentalmente en este mismo trabajo, y con información experimental reportada en la literatura abierta. Las simulaciones se realizaron utilizando los coeficientes cinéticos estimados para la hidroconversión ideal y no ideal de  $n\text{-C}_8$  (ver Tabla 6.4). Los intervalos de las variables manipuladas, cuyos valores se muestran en la Tabla 6.5, fueron seleccionados a fin de transitar en la frontera del comportamiento ideal-no ideal de la hidroconversión.

Tabla 6.5: Intervalos de  $P$ ,  $T$  y  $(\text{H}_2/\text{HC})^\circ$  usados en el análisis de sensibilidad del modelo SELPH

Alimentación	$P$ (MPa)	$T$ (K)	$(\text{H}_2/\text{HC})^\circ$ , mol/mol
$n$ -octano	0.2–8	433–598	0.3–100
$n$ -undecano	0.3–10	423–573	0.5–100

Para hacer evidente el efecto de las variables de operación sobre el carácter ideal de la hidroconversión, se elaboraron gráficas de conversión hacia isóme-

ros contra conversión total del reactivo. En cada una de ellas se manipuló sólo el valor de una variable manteniendo fijo el valor de las otras dos.

### 6.4.1 Predicción de hidroconversión ideal

Las simulaciones predicen un comportamiento de hidroconversión ideal para ambos reactivos en los siguientes intervalos de las variables de operación: presiones superiores a 1.8 MPa para n-C<sub>8</sub> y a 2.0 MPa para n-C<sub>11</sub>, temperaturas inferiores a 520 K para n-C<sub>8</sub> y a 515 K para n-C<sub>11</sub>, y relaciones molares de alimentación H<sub>2</sub>/HC superiores a 2 para ambas parafinas. El comportamiento de hidroconversión ideal simulado para ambos reactivos se identifica claramente en las Figs. 6.15 y 6.16, en las cuales los valores calculados siguen una trayectoria independiente de las variables de operación. El modelo predice conversiones hacia isómeros máximas de 47% para el n-C<sub>8</sub>, y de 34% para el n-C<sub>11</sub>. Estos resultados coinciden sorprendentemente bien con los resultados publicados por Vansina y col. [27] y por Steijns y col. [40], quienes reportaron como ya se dijo en la sección 2.1, máximos de 46%, 40% y 32%, para alimentaciones simples de n-C<sub>8</sub>, n-C<sub>10</sub> y n-C<sub>12</sub> respectivamente, obtenidos experimentalmente sobre un catalizador de Pt(0.5% peso)/USY, bajo condiciones de hidroconversión ideal. Es importante notar que esos trabajos, los autores mencionados utilizaron catalizadores con características similares al empleado en este presente trabajo. Las gráficas reportadas por Vansina y col. [27] y por Steijns y col.[40], se reproducen en las Figs. 2.2, 6.17 y 6.18, como una muestra de la capacidad predictiva del modelo SELPH.

### 6.4.2 Efecto de la presión

En las Figs. 6.19 y 6.20 se muestra el efecto de los cambios en la presión de operación que predice el modelo SELPH, sobre el carácter de la hidroconversión de n-C<sub>8</sub> y n-C<sub>11</sub> respectivamente. En ambas figuras se muestra que a presiones menores, el máximo en las curvas es menor también, indicando que el carácter no ideal de la hidroconversión se ve acentuado. Este efecto puede explicarse a partir de los valores calculados por el modelo para las concentraciones de las olefinas adsorbidas en la superficie del catalizador. En la Fig. 6.21 se muestran las concentraciones adsorbidas de olefinas normales, mono-ramificadas y bi-ramificadas con 11 átomos de carbono calculadas con el modelo SELPH. Como se aprecia en la figura, al incrementar la presión de operación, la concentración de las olefinas ramificadas dismi-

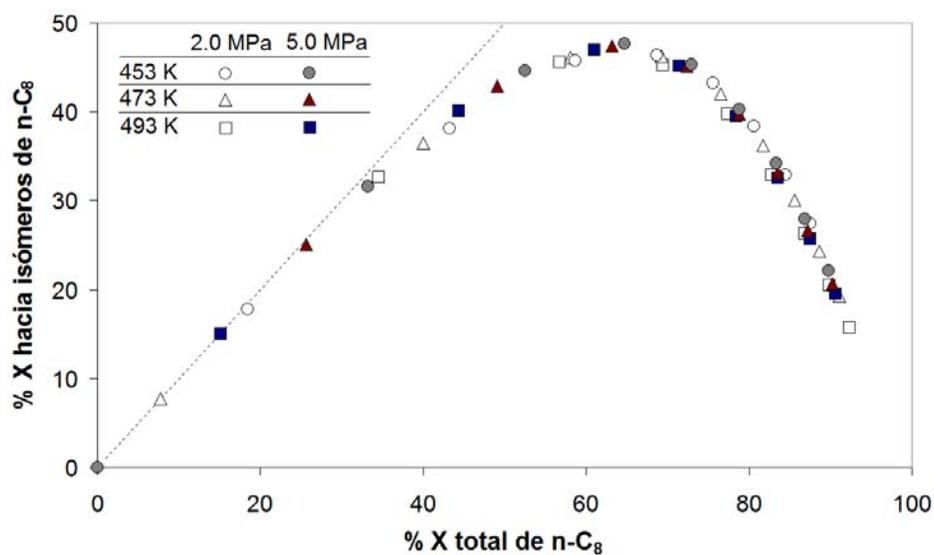


Figura 6.15: Predicción del modelo SELPH de la conversión hacia isómeros *vs* conversión de n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY bajo condiciones de hidroconversión ideal.

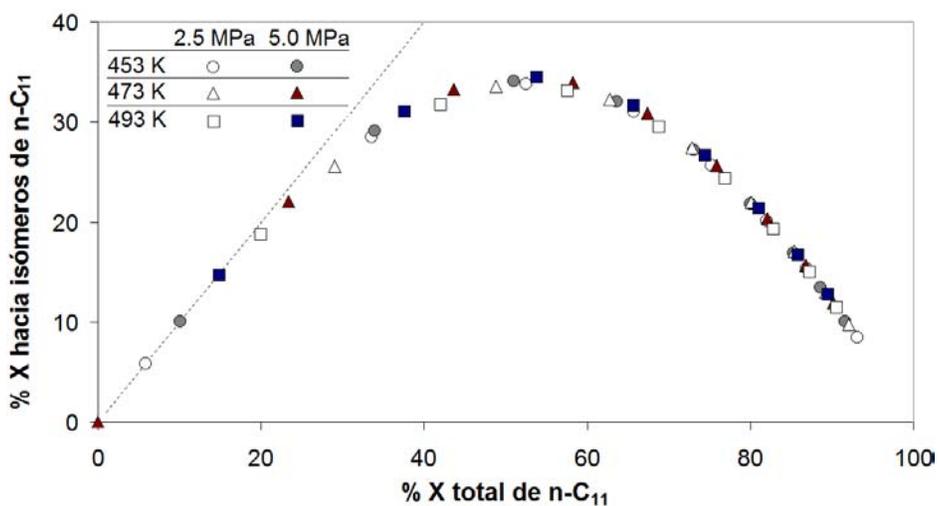


Figura 6.16: Predicción del modelo SELPH de la conversión hacia isómeros *vs* conversión de n-C<sub>11</sub> sobre Pt/USY bajo condiciones de hidroconversión ideal.

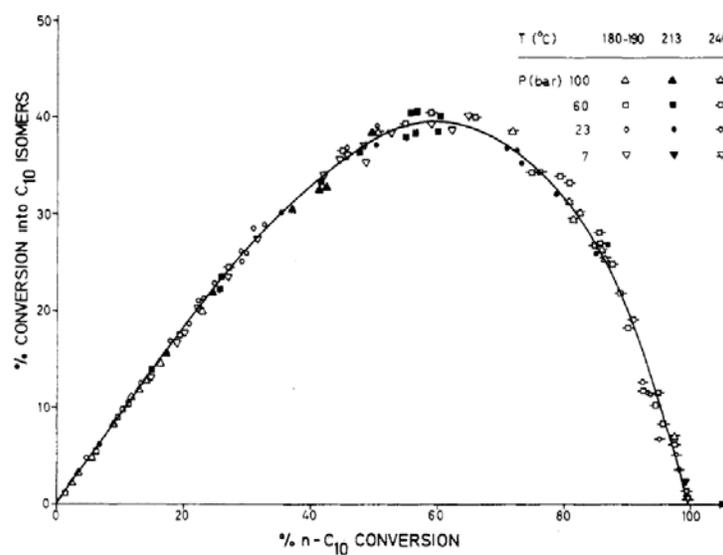


Figura 6.17: % Conversión hacia isómeros del n-C<sub>10</sub> vs % conversión de n-C<sub>10</sub> sobre Pt(0.5% peso)/USY, bajo condiciones de hidroconversión ideal, reportada por Steijns y col. [40]

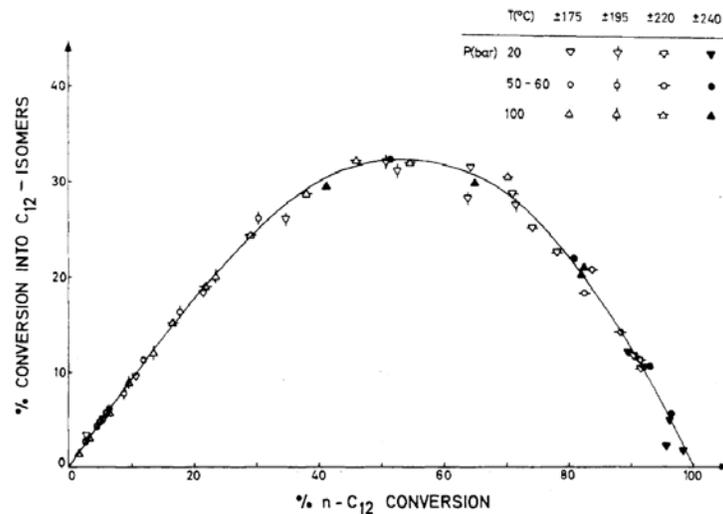


Figura 6.18: % Conversión hacia isómeros del n-C<sub>12</sub> vs % conversión de n-C<sub>12</sub> sobre Pt(0.5% peso)/USY, bajo condiciones de hidroconversión ideal, reportada por Steijns y col. [40].

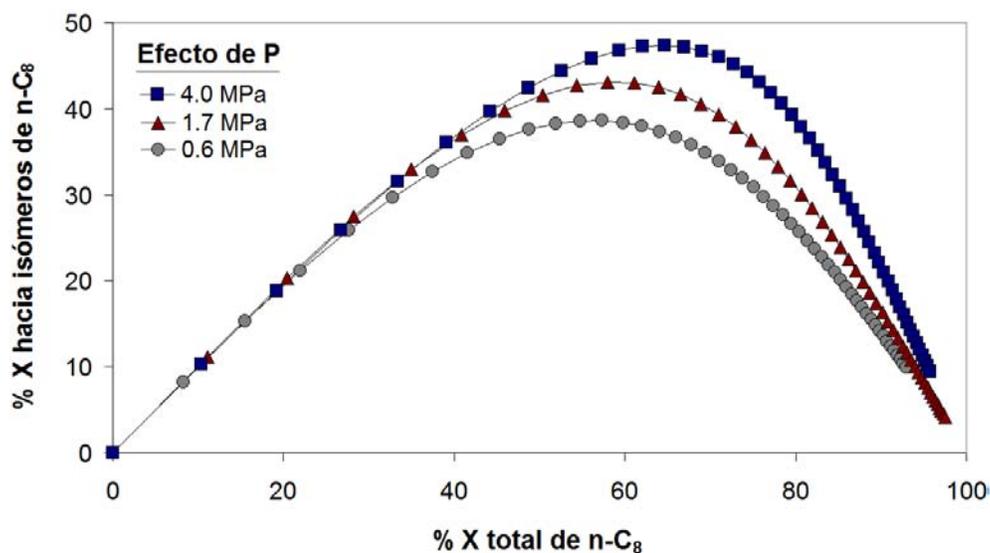


Figura 6.19: Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros *vs* conversión de n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY a diferentes presiones.

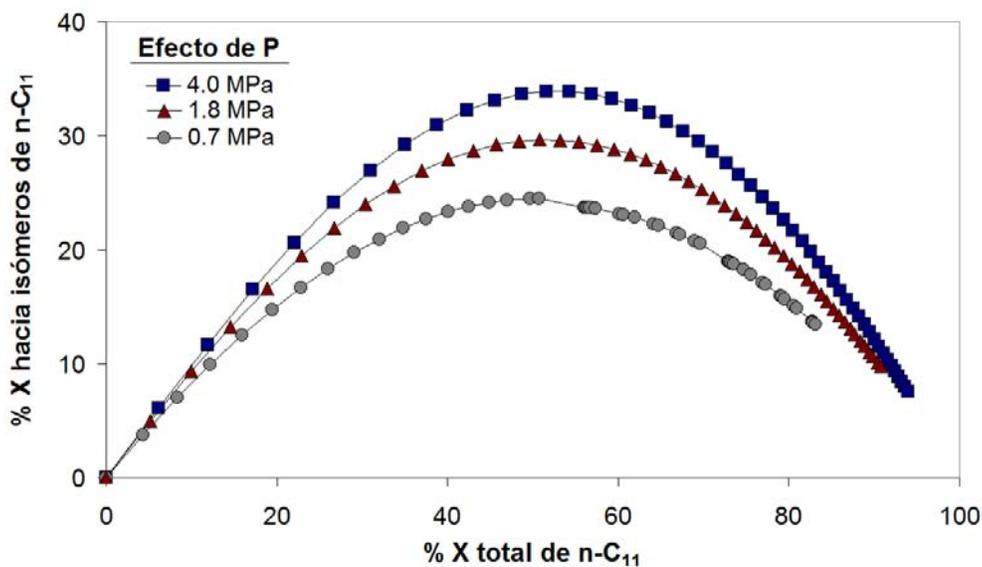


Figura 6.20: Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros *vs* conversión de n-C<sub>11</sub> sobre Pt/USY a diferentes presiones.

nuye progresivamente, mientras que la concentración de las olefinas normales directamente relacionadas a la parafina alimentada aumenta a presiones más altas. Este efecto es más importante a presiones por debajo de 3 MPa, es decir, en la región de hidroconversión no ideal. Por encima de esa presión, los niveles de las concentraciones tienden a estabilizarse gradualmente con incrementos adicionales en la presión. Como consecuencia del cambio descrito en las concentraciones de las olefinas adsorbidas, y de acuerdo con las Ecs. (4.1) y (4.14), las concentraciones de los iones carbenio con estructuras similares se ven afectadas por los cambios en la presión, de manera análoga a como lo hacen las olefinas, es decir, las concentraciones de los iones carbenio ramificados disminuyen a presiones más altas, provocando una disminución de las reacciones de rompimiento de las cuales son responsables; mientras que el incremento en la concentración de olefinas lineales favorece la formación de iones carbenio lineales, lo cual trae como consecuencia un aumento en las reacciones de isomerización. El resultado del efecto descrito, es que la hidroconversión ideal se ve favorecida a presiones de operación más elevadas, tal como lo reportaron Debrabandere y Froment [39] a partir del análisis de datos experimentales.

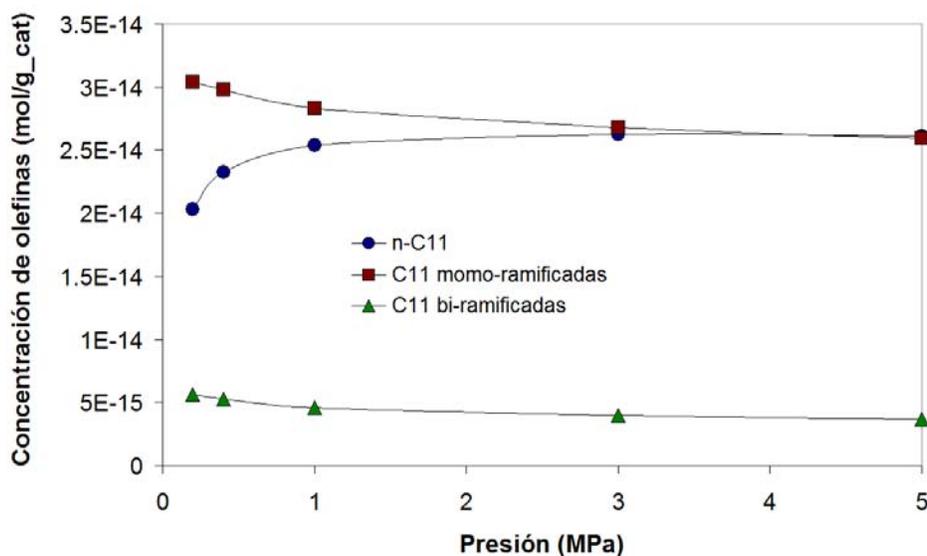


Figura 6.21: Concentraciones calculadas con el modelo SELPH para grupo de olefinas adsorbidas en la hidroconversión de  $n\text{-C}_{11}$  sobre Pt/USY a diferentes presiones.

### 6.4.3 Efecto de la temperatura

Al incrementar la temperatura de reacción se acentúa el carácter no ideal de la hidroconversión, tal como puede apreciarse en las gráficas de las Figs. 6.22 y 6.23 para la hidroconversión de n-octano y n-undecano respectivamente. Si bien es cierto que a temperaturas más altas, tanto las reacciones de (des)-hidrogenación como las reacciones de los iones carbenio se llevan a cabo a rapidezces mayores, el efecto es más pronunciado para las reacciones catalizadas en los sitios ácidos, y en particular para los pasos de rompimiento secundario-secundario y terciario-secundario, puesto que las energías de activación de estas reacciones son las más altas, como lo indican los valores reportados en la Tabla 6.4. Como consecuencia de ello, a temperaturas más elevadas se favorece el rompimiento sobre la isomerización.

Puede identificarse un efecto adicional de la temperatura si se considera que a temperaturas más altas, el valor de las constantes de equilibrio de deshidrogenación que aparecen en la Ec. (4.8) también es más alto. Esta claro que valores más altos de estas constantes favorecen la formación de las olefinas y por lo tanto la formación de los iones carbenio con estructuras similares. Esto trae como consecuencia que a niveles de conversión muy bajos, cuando las concentraciones de las olefinas lineales son considerablemente más elevadas que las concentraciones de las olefinas ramificadas (ver la Fig. 6.24), la producción de iones carbenio lineales y por lo tanto las reacciones de isomerización se ven favorecidas. Por otro lado, a niveles de conversión medios y elevados, cuando las concentraciones de las olefinas ramificadas son más altas que las de las olefinas lineales, se favorece la producción de iones carbenio ramificados, aumentando las reacciones de rompimiento. Por lo tanto, además del efecto cinético descrito en el párrafo anterior, también el factor termodinámico favorece el comportamiento de hidroconversión no ideal a temperaturas de reacción más altas.

### 6.4.4 Efecto de la relación molar ( $H_2/HC$ )° alimentada

El efecto que los cambios en la relación molar de alimentación, ( $H_2/HC$ )°, tienen sobre la distribución de los productos, y por lo tanto sobre el carácter de la hidroconversión, se determinó sólo a valores muy pequeños de esta variable. A medida que la relación ( $H_2/HC$ )° se incrementa, la disponibilidad de hidrógeno aumenta, provocando un aumento en la rapidez de las reacciones de hidrogenación de acuerdo con la Ec. (4.8), favoreciendo de esta manera el

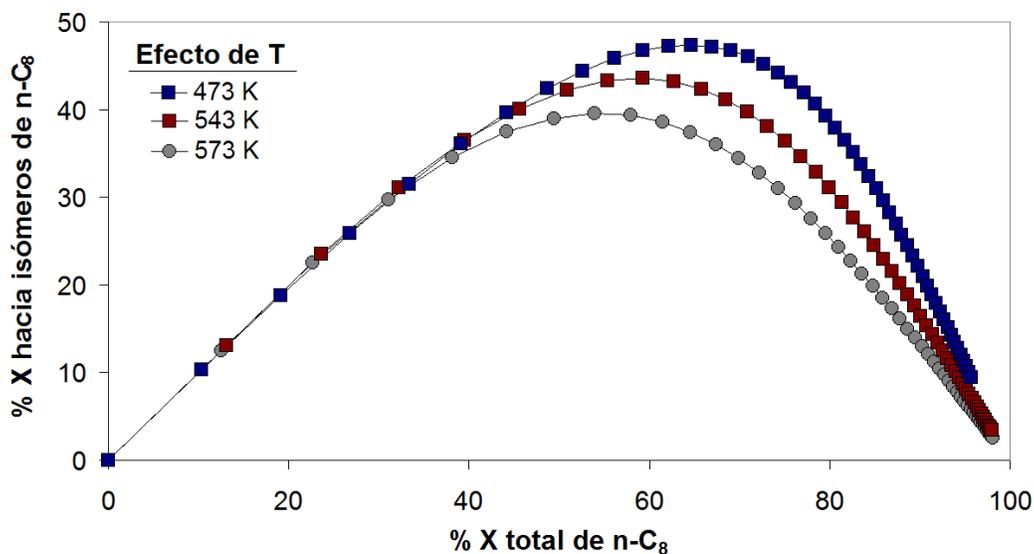


Figura 6.22: Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros *vs* conversión de n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY a diferentes temperaturas.

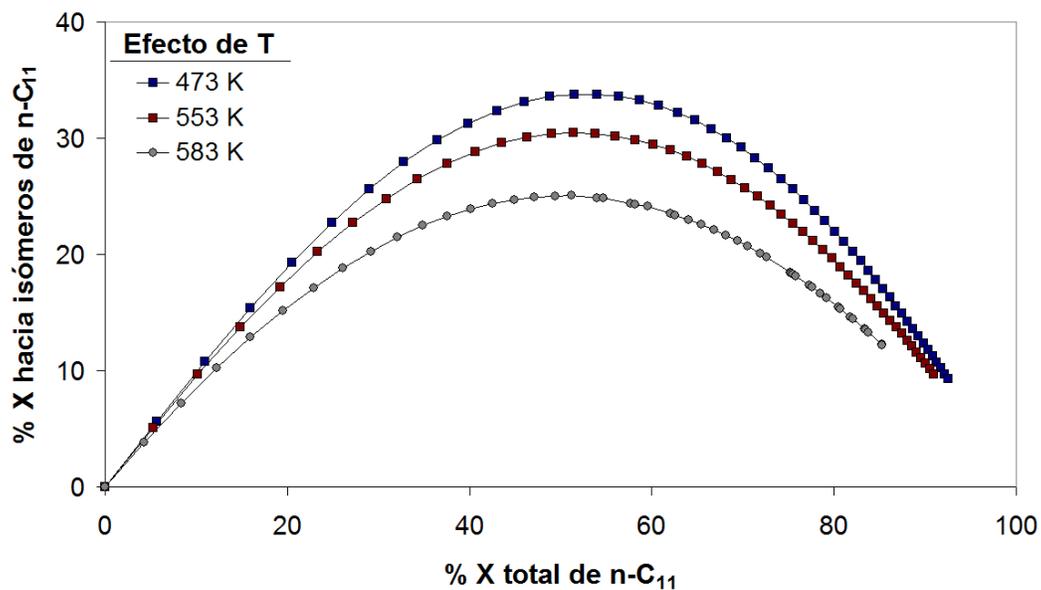


Figura 6.23: Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros *vs* conversión de n-C<sub>11</sub> sobre Pt/USY a diferentes temperaturas.

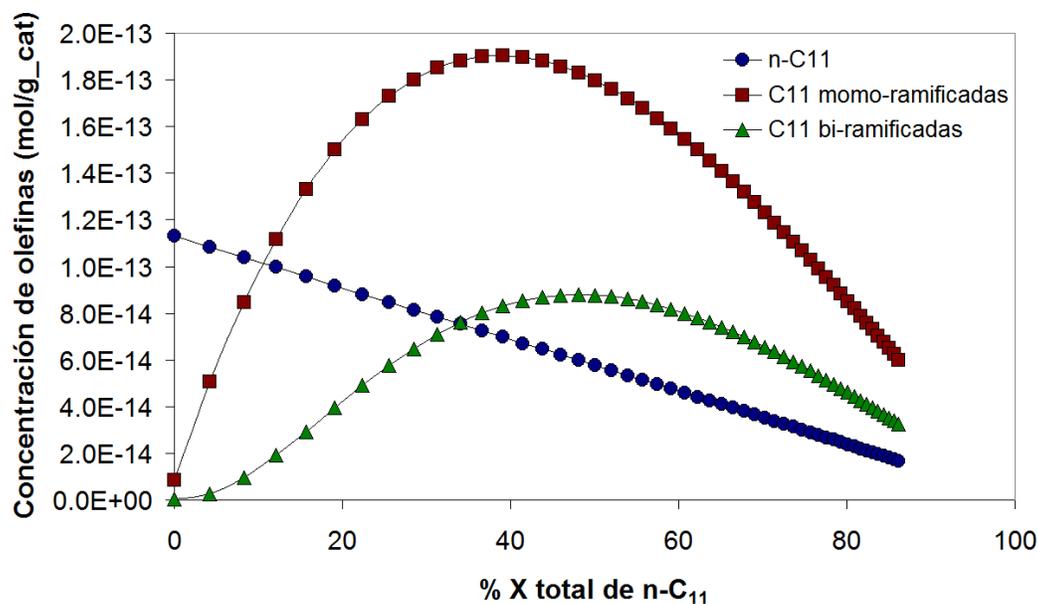


Figura 6.24: Concentraciones de olefinas adsorbidas *vs* conversión de n-C<sub>11</sub> sobre Pt/USY, calculadas con el modelo SELPH.

comportamiento ideal de la hidroconversión. Thybaut y col. [46] describen a partir de las ecuaciones de su modelo, un efecto negativo para valores muy altos de  $(H_2/HC)^\circ$ , bajo condiciones en las que la concentración de las especies adsorbidas en los sitios catalíticos es elevada. Sin embargo, este efecto no se ve reflejado en el modelo que se presenta en este trabajo, puesto que se ha asumido que la adsorción de especies sobre ambos tipos de sitios catalíticos es despreciable, en comparación con la cantidad de sitios totales disponibles.

En la Fig. 6.25 se muestran los niveles de conversión hacia la formación de isómeros, calculados con el modelo SELPH para diferentes valores de  $(H_2/HC)^\circ$ , en alimentaciones simples de n-octano y n-undecano. Las simulaciones muestran que un valor de  $(H_2/HC)^\circ$  superior a 2 para ambos reactivos, es suficiente para tener un comportamiento de hidroconversión ideal, siempre que la temperatura y la presión de operación sean seleccionadas de manera apropiada.

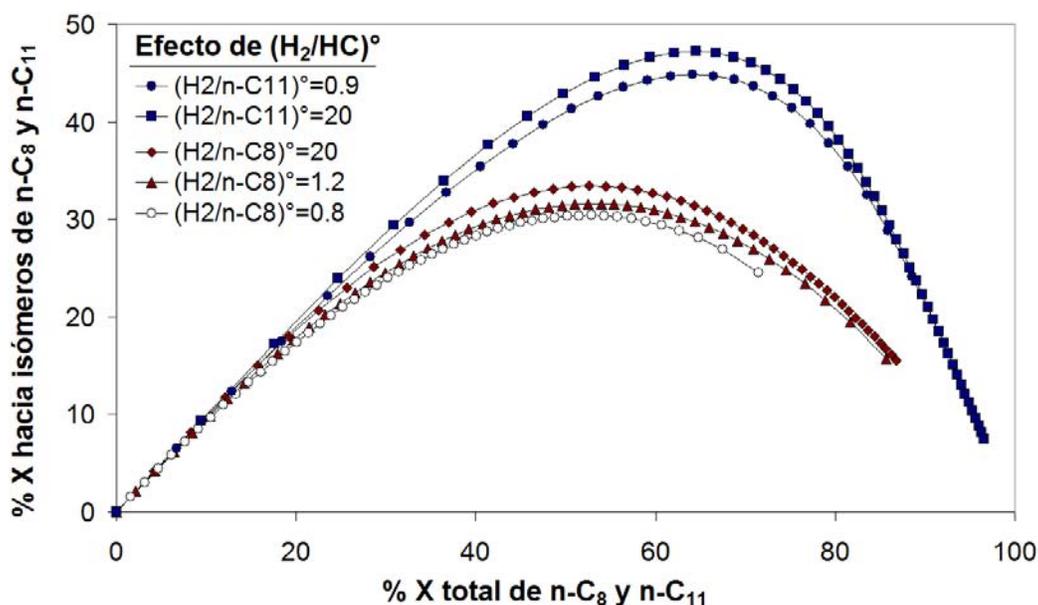


Figura 6.25: Predicciones del modelo SELPH para la conversión hacia isómeros *vs* conversión del reactivo para alimentaciones simples de  $n-C_8$  y  $n-C_{11}$  sobre Pt/USY a diferentes valores de  $(H_2/HC)^\circ$ .

#### 6.4.5 Efecto del número de átomos de carbono (NC)

Los resultados de las simulaciones indican que para alimentaciones simples, el carácter no ideal de la hidroconversión se favorece al aumentar el número de carbonos en la parafina alimentada. Por ejemplo, de acuerdo con lo dicho en la Sección 6.4.1, se encontró que para alimentaciones de  $n$ -octano y  $n$ -undecano con el mismo valor de  $(H_2/HC)^\circ$  y la misma temperatura, 100 mol  $H_2$ /mol HC y 538 K respectivamente, se requiere una presión de 2 MPa para que la hidroconversión de  $n$ -undecano sea ideal, mientras que una presión de 1.8 MPa es suficiente cuando el reactivo es  $n$ -octano. Por otro lado, se determinó que para un valor de  $(H_2/HC)^\circ = 100$  y una presión de 5 MPa en alimentaciones simples de ambos reactivos, a 520 K la hidroconversión de  $n$ -undecano comienza a tener un comportamiento no ideal apreciable, mientras que la hidroconversión de  $n$ -octano a la misma temperatura sigue el comportamiento ideal. En este mismo sentido, el hecho de que la máxima conversión hacia isómeros para el  $n$ -octano (47 %) sea mayor que para el  $n$ -undecano (34 %) de acuerdo con las Figs. 6.15 y 6.16, es indicativo de que

la hidroisomerización y por lo tanto la hidroconversión ideal se favorece para hidrocarburos más ligeros.

El efecto descrito puede explicarse si se considera que para valores de NC más altos en el reactivo, el número de reacciones elementales en los sitios ácidos se incrementa más rápidamente que el número de reacciones elementales en los sitios metálicos, tal como lo muestran los datos de la Tabla 6.6. Luego entonces, la rapidez de las reacciones de isomerización y rompimiento aumenta más rápidamente que la rapidez de las reacciones de (des)hidrogenación para parafinas más largas. Por otro lado, el cociente definido por del número de reacciones de rompimiento entre el número de reacciones de isomerización vale aproximadamente 0.1, y es ligeramente superior para hidrocarburos más grandes. Un factor adicional en el mismo sentido, es el hecho de que los hidrocarburos de cadena más larga tienen constantes de adsorción más altas, y por lo tanto tienen mayores probabilidades de reaccionar que los hidrocarburos más ligeros. La combinación de los factores descritos acentúa el carácter no ideal de la hidroconversión para alimentaciones de mayor peso molecular.

Tabla 6.6: Número de pasos de reacción elementales en la hidroconversión de parafinas normales

Alimentación	DH	PCP	Romp	PCP/DH	Romp/DH	Romp/PCP
<i>n</i> -C <sub>8</sub>	58	149	15	2.57	0.26	0.10
<i>n</i> -C <sub>9</sub>	114	322	36	2.82	0.32	0.11
<i>n</i> -C <sub>11</sub>	384	1177	138	3.07	0.36	0.12
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	1725	5424	629	3.14	0.37	0.12

## 6.5 Discusión de resultados

Los experimentos de n-hexadecano sobre Mo/H $\beta$ -alúmina obedecen claramente el comportamiento de hidroconversión no ideal, el cual está determinado en este caso principalmente por la débil función hidrogenante del catalizador. Por otro lado, en los experimentos con n-octano sobre Pt/USY, el catalizador y las condiciones de operación fueron seleccionados apropiadamente, permitiendo transitar entre el carácter ideal y no ideal de la hidroconversión. A través de las simulaciones realizadas con el modelo SELPH,

usando los coeficientes cinéticos estimados a partir de los datos experimentales de hidroconversión de n-octano, pudo demostrarse la capacidad del modelo SELPH para describir con precisión el comportamiento de la hidroconversión ideal y no ideal.

Las gráficas de la Sección 6.3, demuestran que el ajuste del modelo a los datos experimentales con n-hexadecano y n-octano fue notable, sobre todo si se considera la complejidad de la red de reacciones en ambos casos, el detalle de la información que proporciona el modelo, y el número relativamente pequeño de parámetros cinéticos involucrados. El modelo describe con precisión no solamente los puntos experimentales, sino las tendencias en la distribución de productos en función de las variables de operación. Además, la predicción a niveles de conversión superiores a las determinadas experimentalmente en este trabajo, está completamente de acuerdo con las tendencias reportadas en estudios experimentales reportados en la literatura [40, 27].

En el ajuste de los coeficientes cinéticos para la hidroconversión de n-hexadecano sobre Mo/H $\beta$ -alúmina, sólo se consideraron los datos experimentales a 533 K, debido a la complejidad del modelo y a la insuficiencia de datos a otras temperaturas. Por otro lado, en el caso de la hidroconversión de n-octano sobre Pt/USY se tomaron en cuenta todos los datos experimentales. En este caso el ajuste de los parámetros cinéticos se realizó en etapas sucesivas en las cuales se incrementó la complejidad del modelo y el número de parámetros a estimar. Se obtuvo un estimado inicial de los coeficientes cinéticos de los eventos simples, considerando solamente los datos de hidroconversión ideal, y utilizando un modelo de hidroconversión ideal (con las reacciones de (des)hidrogenación en equilibrio). Posteriormente, estos valores se tomaron como estimados iniciales en la regresión con los datos de hidroconversión ideal y no ideal, encontrándose que el valor de los mismos no cambió de manera significativa. Este resultado se explica por la naturaleza fundamental de los coeficientes de los eventos simples, aportando evidencia de que sus valores solamente dependen del catalizador empleado en su estimación. La estrategia de ajuste en etapas con niveles de complejidad ascendente que se empleó para estimar los parámetros del modelo SELPH, a partir de los datos experimentales con n-octano, permitió realizar una adecuada estimación de los coeficientes cinéticos de los eventos simples, con excepción solamente del correspondiente al rompimiento (t,t), debido a que la producción de parafinas tri-ramificadas fue despreciable.

Se estimó un grupo de coeficientes cinéticos fundamentales para los experimentos con n-hexadecano, y otro grupo de coeficientes para los experi-

mentos con n-octano. Debido a que el valor de estos parámetros depende fuertemente del catalizador usado en cada caso, los valores de ambos grupos no son comparables entre sí. Sin embargo las magnitudes relativas de los mismos concuerdan con las tendencias generales de las reactividades relativas reportadas para las reacciones de los iones carbenio sobre ácidos sólidos y en soluciones superácidas [122, 123, 35, 80, 121, 133, 134, 135]. Además, las magnitudes de los coeficientes elementales determinados para el n-C<sub>8</sub> sobre Pt/USY, son comparables a otros valores reportados en la literatura usando catalizadores similares [86, 87]. Con respecto a las energías de activación estimadas para las reacciones elementales catalizadas en los sitios ácidos, y las correspondientes a las reacciones de deshidrogenación, las magnitudes comparativas de estos parámetros permitieron explicar satisfactoriamente el efecto de la temperatura de reacción sobre el carácter ideal y no ideal de la hidroconversión.

Utilizando los coeficientes cinéticos estimados a partir de la hidroconversión ideal y no ideal de n-octano, se modeló la hidroconversión de alimentaciones simples de n-octano y n-undecano, en intervalos amplios de las variables de operación y de alimentación. De esta manera, se comprobó que el modelo SELPH, permite describir con precisión el carácter de la hidroconversión en función de las variables que lo determinan. Los resultados de las simulaciones para ambas alimentaciones (C<sub>8</sub> y C<sub>11</sub>), arrojaron intervalos de las variables manipuladas (P, T y H<sub>2</sub>/HC), en los cuales la hidroconversión sigue un comportamiento ideal, caracterizado por un máximo en la producción de isómeros del reactivo alimentado, y por la independencia de la distribución de los productos, respecto de los valores asignados a las variables de operación. Bajo condiciones de hidroconversión ideal, la máxima conversión calculada hacia la formación de isómeros de n-octano fue del 47%, y del 34% para el n-undecano, indicando que la hidroisomerización se favorece para hidrocarburos más ligeros. Estos resultados coinciden sorprendentemente bien con los máximos experimentales reportados para estudios con alimentaciones simples de n-octano, n-decano y n-dodecano (46% [27], 40% y 32% [40] respectivamente) sobre catalizadores con características muy similares al de Pt/USY utilizado en este trabajo.

En las simulaciones en las cuales se asignaron valores a las variables manipuladas, fuera de los intervalos correspondientes a la región de hidroconversión ideal, el efecto que predice el modelo para estas variables coincide con el comportamiento descrito en reportes de trabajos experimentales [39, 46, 14, 50, 51, 113]. Las simulaciones muestran que en la región de

Tabla 6.7: Condiciones que favorecen la hidroconversión no ideal.

	$(M/A)_{cat}$	P	T	$(H_2/HC)^\circ$	NC	Carácter No Ideal
Al	disminuir	disminuir	aumentar	aumentar >~200 disminuir <~2	aumentar	se acentúa

hidroconversión no ideal: (i) temperaturas más altas, (ii) presiones más bajas, (iii) valores de NC más altos en los reactivos, y (iv) relaciones  $(H_2/HC)^\circ$  más bajas, favorecen el comportamiento de hidroconversión no ideal. Los cambios en el carácter de la hidroconversión provocados por los cambios descritos en las variables de operación, se resumen en la Tabla 6.7. Además, la relación causa-efecto para cada una de las variables manipuladas, se demostró gráficamente por medio de curvas de conversión hacia la formación de isómeros del reactivo contra la conversión total. También se dio una explicación del efecto observado en términos de las ecuaciones del modelo cinético, aprovechando además la capacidad que éste ofrece para mostrar el detalle de las reacciones elementales, y de la evolución de las especies intermediarias y observables en función de la conversión y de las variables de operación.

## *Capítulo 7*

# Conclusiones

Puede decirse a modo de conclusión general, que en este trabajo se desarrolló un modelo cinético y un programa de cómputo poderoso, que permiten describir con detalle y precisión, el efecto que los cambios en las variables de operación, y las características de la alimentación, tienen sobre el carácter ideal y no ideal de la hidroconversión de parafinas sobre catalizadores bifuncionales, y por lo tanto sobre las selectividades de los productos formados.

Experimentalmente, se comprobó que el carácter ideal o no ideal de la hidroconversión, está determinado por el balance metal ácido del catalizador y las condiciones de operación. En particular, para el caso de los experimentos de n-hexadecano sobre Mo/H $\beta$ -alúmina, el carácter marcadamente no ideal se explica por la débil función hidrogenante del catalizador, considerando que la presión de operación fue suficientemente alta, y las temperaturas de reacción no fueron demasiado elevadas. Por otro lado, a través de los experimentos de n-octano sobre Pt/USY, se demostró que es posible pasar del comportamiento de hidroconversión ideal al no ideal y viceversa, variando solamente las condiciones de operación, mientras se utiliza el mismo catalizador y la misma alimentación. Si bien el alejamiento del carácter ideal no fue muy acentuado, éste pudo identificarse con toda claridad por medio de las gráficas de conversión hacia isómeros contra conversión total, al ser contrastado con el comportamiento ideal, de acuerdo con el cual la distribución de los productos de la reacción fue independiente de las condiciones de operación. Este resultado demuestra lo factible que es la hidroconversión no ideal, y por lo tanto, resalta la importancia que tiene el desarrollo de modelos como el que aquí se presenta, que consideren en sus ecuaciones cinéticas el comportamiento de hidroconversión no ideal, a fin de lograr una descripción más

precisa y realista estos procesos.

Con respecto al modelo desarrollado, puede afirmarse que se aplicó exitosamente y por primera vez la metodología del evento simple, en la descripción del comportamiento no ideal de la hidroconversión. Para ello fue necesario combinar en el modelo los parámetros fundamentales del evento simple, con coeficientes cinéticos de “lump”, definidos para las reacciones entre pseudo-parafinas y pseudo-olefinas. La inclusión de estos últimos parámetros no restó valor al modelado molecular de las reacciones de los iones carbenio. Esta afirmación se basa en las siguientes consideraciones: (i) el modelo desarrollado ofrece gran detalle sobre la evolución de las concentraciones de las especies individuales intermediarias, a medida que la reacción progresa y, (ii) los resultados de las simulaciones muestran evidencia de que los coeficientes fundamentales estimados son independientes del reactivo.

En el ajuste de los parámetros cinéticos a los datos experimentales de hidroconversión de n-octano, se utilizó una técnica muy laboriosa pero muy efectiva, que permitió determinar con precisión el valor de los coeficientes cinéticos del modelo. El procedimiento consistió en elaborar varios modelos con diferentes niveles de simplificación, obteniéndose estimados iniciales a partir de los modelos más simplificados. De esta manera se pudo estimar con precisión el valor de todos los parámetros cinéticos, con excepción del correspondiente al rompimiento (t,t) de iones carbenio, debido a la baja producción de isómeros tri-ramificados del n-octano. Mediante el procedimiento de ajuste descrito, se encontró que los valores de los coeficientes cinéticos fundamentales para la hidroconversión ideal de n-octano, determinados con un modelo de hidroconversión ideal (que considera la deshidrogenación en cuasi-equilibrio) fueron muy similares a los valores de los mismos coeficientes en el modelo SELPH (que no considera la deshidrogenación en cuasi-equilibrio), resultado que puede explicarse debido al carácter fundamental de estos parámetros y su dependencia sólo del catalizador. Los resultados de las simulaciones que se realizaron para n-undecano usando los coeficientes determinados a partir de los experimentos con n-octano, también aportan evidencia en favor del carácter fundamental y de la independencia de los coeficientes cinéticos de los eventos simples, con respecto al reactivo a partir del cual fueron determinados. Si bien es necesario realizar trabajos adicionales para concluir a este respecto, o bien, para determinar la media en la cual los coeficientes fundamentales son realmente independientes de los reactivos.

A través del ajuste del modelo a los datos experimentales, así como de las

---

simulaciones y del análisis de sensibilidad realizado para amplios intervalos de las variables de operación, y por contraste con las tendencias experimentales reportadas previamente por varios autores, se demostró que el modelo desarrollado describe con precisión y detalle el efecto que los cambios en: (i) la presión de operación, (ii) la temperatura de reacción, (iii) el número de carbonos del reactivo, y (iv) la relación molar  $H_2/HC$  en la alimentación, tienen sobre el carácter ideal y no ideal de la hidroconversión, y sobre las selectividades de los productos de la reacción.

# Apéndice A

## Cálculo del número de eventos simples, $n_e$ .

El cálculo del número de eventos simples ( $n_e$ ) se ejemplifica para la reacción de desplazamiento de metilo mostrada en la Fig. A.1, en la cual el ion 2-metil-3-pentenio ( $I_1$ ) se transforma en el ión 3-metil-2-pentenio ( $I_2$ ). En la figura se muestran las estructuras de los iones y se representa el estado de transición a través de una estructura de ciclopropano protonado. También se indican los elementos de simetría presentes. Cada grupo metilo contribuye a la simetría interca ( $\sigma_{Int}$ ) de la especie en la que se encuentra con un eje de simetría de tercer orden. Por otro lado, no existen contribuciones a la simetría externa ( $\sigma_{Ext}$ ) de ninguna de las especies; de hecho, en el caso de estructuras no cíclicas, esta contribución casi no está presente. Finalmente, los centros quirales ( $n$ ) se indican mediante un asterisco (\*) en los átomos de carbono correspondientes.

A partir de la simetría interna interna y externa y el número de centros quirales, se determina el número de simetría global aplicando la Ec. 3.10. Posteriormente, usando la Ec. 3.15 se determina el número de eventos simples para la reacción hacia la derecha y para la reacción hacia la izquierda, encontrándose que el valor de  $n_e$  para la reacción hacia la derecha es el doble del correspondiente a la reacción hacia la izquierda, tal como se esperaba, de acuerdo con el análisis hecho en la sección 3.4.

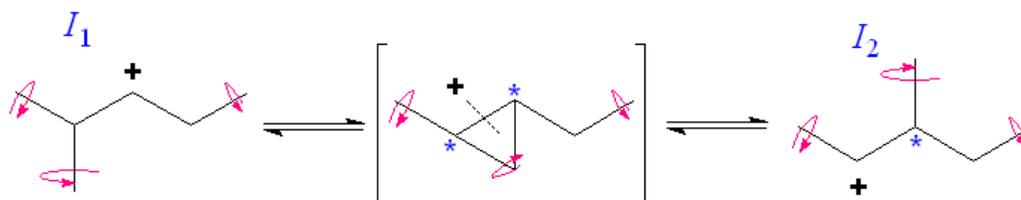


Figura A.1: Simetría de los iones y el estado de transición en una reacción de desplazamiento de metilo

$$\sigma_{Int} = 3^3$$

$$n = 0$$

$$\sigma_{gl}^{I_1} = \frac{3^3}{2^0} = 3^3$$

$$\vec{n}_e = \frac{\sigma_{gl}^{I_1}}{\sigma_{gl}^\ddagger} = \frac{3^3}{\frac{3^3}{4}} = 4$$

$$\sigma_{Int} = 3^3$$

$$n = 2$$

$$\sigma_{gl}^\ddagger = \frac{3^3}{2^2} = \frac{3^3}{4}$$

$$\overleftarrow{n}_e = \frac{\sigma_{gl}^{I_2}}{\sigma_{gl}^\ddagger} = \frac{\frac{3^3}{2}}{\frac{3^3}{4}} = 2$$

$$\sigma_{Int} = 3^3$$

$$n = 1$$

$$\sigma_{gl}^{I_2} = \frac{3^3}{2^1} = \frac{3^3}{2}$$

# Referencias

- [1] Maxwell, I. E., Minderhoud, J. K., Stork, W. H. J., Van Veen, J. A. R. *Hydrocracking and Catalytic Dewaxing* In Handbook of Heterogeneous Catalysis; Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., Eds.; VCH: New York: 2017-2038, 1997.
- [2] Corma A. Transformation of hydrocarbons on zeolite catalysts. *Catalysis Letters* 22(1-2): 33-52, 1993.
- [3] R.J. Taylor and R.H. Petty. Selective hydroisomerization of long chain normal paraffins. *Applied Catalysis A: General* 119(1): 121–138, 1994.
- [4] I. Merdrignac, A.A. Quoineaud, and T. Gauthier. Evolution of Asphaltene Structure during Hydroconversion Conditions. *Energy and Fuels* 20(5): 2028–2036, 2006.
- [5] E. Aguilar, J. Ancheyta, A. Fragoso y R. Zárata. Capítulo 3. Refinación en *Prospección de la investigación y el desarrollo tecnológico del sector petrolero al año 2025*. Editado por el Instituto Mexicano del Petróleo: 68–94, 2001.
- [6] Scherzer, J. Gruia, A. J. *Hydrocracking Science and Technology*. Marcel Dekker inc., New York, 1996.
- [7] R.A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes* McGraw- Hill, New York, 1996.
- [8] C. H. Geng, F. Zhang, Z. X. Gao, L. F. Zhao, and J. L. Zhou. Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst. *Catalysis Today*, 93–95: 485—491, 2004.
- [9] Meriaudeau P., Tuan V. A., Nghiem V. T., Lai S. Y., Hung L. N., Naccache C. SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 molecular sieves: Synthesis, characterization, and catalytic properties in n-octane hydroisomerization. *Journal of Catalysis* 169(1): 55–66, 1997.

- [10] N.A. Cusher, P. Greenouch, J.R.K. Rolfe, J.A. Weisz, *Handbook of Petroleum Refining Process*, McGraw-Hill, New York, 1986.
- [11] Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. *Applied Catalysis A: General* 293: 1–10, 2005.
- [12] E. Blomsma, J.A. Martens, and P.A. Jacobs. Isomerization and Hydrocracking of Heptane over Bimetallic Bifunctional PtPd/H-Beta and PtPd/USY Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis* 165(2): 241–248, 1997.
- [13] J.A. Martens, G. Vanbutsele, P.A. Jacobs, J. Denayer, R. Ocakoglu, G. Baron, J.A. Muñoz Arroyo, J. Thybaut, and G.B. Marin. Evidences for pore mouth and key-lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites. *Catalysis Today*, 65(2–4): 111–116, 2001.
- [14] V. Calemma, S. Peratello, and C. Perego. Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Applied Catalysis A: General* 190(1–2): 207–218, 2000.
- [15] P.B. Weisz. Polyfunctional heterogeneous catalysis. *Advances in Catalysis* 13: 137, 1962
- [16] J. Weitkamp, H. Schulz. Olefinic intermediates in catalytic hydrocracking of paraffins. *Journal of Catalysis* 29(2): 361–366, 1973.
- [17] J. Weitkamp. Isomerization of Long-chain n -Alkanes on a Pt/CaY Zeolite Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 21(4): 550–558, 1982.
- [18] Park K. C., and Ihm S. K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization. *Applied Catalysis A: General* 203(2): 201–209, 2000.
- [19] M. Steijns and G.F. Froment. Hydroisomerization and hydrocracking. 3. Kinetic analysis of rate data for n-decane and n-dodecane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 20(4): 660–668, 1981.
- [20] J. F. Denayer, G. V. Baron, W. Souverijns, J. A. Martens, and P. A. Jacobs. Hydrocracking of n-Alkane Mixtures on Pt/H-Y Zeolite: Chain Length Dependence of the Adsorption and the Kinetic Constants. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36(8): 3242–3247, 1997.

- [21] Martens, J. A. and Jacobs, P. A. in *Theoretical aspects of hetero-geneous catalysis* (J. B. Moffat, Ed.) Van Nostrand Reinhold, New York: 52, 1990.
- [22] F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, and M. Guisnet. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes: 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHy catalysts. *Journal of Catalysis* 162(2): 179–189, 1996.
- [23] M.J. Girgis and Y.P. Tsao. Impact of Catalyst Metal-Acid Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(2): 386–396, 1996.
- [24] L. B. Galperin, S. A. Bradley, and T. M. Mezza. Hydroisomerization of n-decane in the presence of sulfur: Effect of metal-acid balance and metal location. *Applied Catalysis A: General* 219(1–2): 79–88, 2001.
- [25] S. P. Elangovan and M. Hartmann. Evaluation of Pt/MCM-41/MgAPO-n composite catalysts for isomerization and hydrocracking of n-decane. *Journal of Catalysis* 217(2): 388–395, 2003.
- [26] E. Ocaranza, H. González, and J. Ramírez. Hydroconversion of model mixtures of FCC gasoline over metal-zeolite catalysts. Reaction study and mathematical modelling. *Chemical Engineering Science*, 59(22-23): 5679–5685, 2004.
- [27] H. Vansina, M. A. Baltanás, and G. F. Froment. Hydroisomerization and Hydrocracking. 4. Product Distribution from n-Octane and 2,2,4-Trimethylpentane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22(4): 526–531, 1983.
- [28] R. C. Archibald, B. S. Greensfelder, G. Holzman, and D. H. Rowe. Catalytic Hydrocracking of Aliphatic Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry* 52(9): 745–750, 1960.
- [29] J. W. Gibson, G. M. Good, and G. Holzman. The Use of Dual Function Catalysts in Isomerization of High Molecular Weight n-Paraffins. *Industrial & Engineering Chemistry* 52(2): 113–116, 1960.
- [30] K. Fang, W. Wei, J. Ren, and Y. Sun. n-Dodecane Hydroconversion over Ni/AlMCM-41 Catalysts *Catalysis Letters* 93(3–4): 235-242, 2004.
- [31] Coonradt H. L. and Garwood W. E. Mechanism of Hydrocracking. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 3(1): 38–55 1964.

- [32] Hasha D., Sierra de Saldarriaga L, Saldarriaga C., Hathaway P. E. , Cox D. F., and Davis M. E. Studies of Silicoaluminophosphates with the Sodalite Structure *Journal of American Chemical Society* 110(7): 2127–2135, 1988.
- [33] Anil K. Sinha, Subramanian Sivasanker, and Paul Ratnasamy. Hydroisomerization of n-Alkanes over Pt-SAPO-11 and Pt-SAPO-31 Synthesized from Aqueous and Nonaqueous Media. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37(6): 2208–2214, 1998.
- [34] A. Corma, A. Martinez, S. Pergher, S. Peratello, C. Perego, G. Bellusi. Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter. *Applied Catalysis A: General* 152(1): 107–125, 1997.
- [35] Corma, A., Planelles, J. and Tomás, F. The Influence of branching Isomerization, on the Product Distribution Obtained during Cracking of n-Heptane on Acid Zeolites. *Journal of Catalysis*, 94: 445–454, 1985.
- [36] [32] S. Lin, H. Ning, S. Wan-Fu, L. Wei-Min, X. Qun-Ji. *Studies in Surface Science and Catalysis* 141: 517, 2002
- [37] Wenmin Zhang and Panagiotis G. Smirniotis. Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product Selectivity and Reaction Mechanism for n-Octane Hydroisomerization and Hydrocracking. *Journal of Catalysis* 182: 400–416, 1999.
- [38] H. González. Estudio de la Hidroconversión selectiva de una mezcla modelo de gasolina FCC con catalizadores de W y de Mo sobre HZSM-5/alúmina. *Tesis doctoral UNAM*, 2002.
- [39] Debrabandere, D., and Froment, G. F. Influence of the hydrocarbon chain length on the kinetics of the hydroisomerization and hydrocracking of n-paraffins in Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions. Edited by G. F. Froment, B. Delmon and P. Grange: 379–389, 1997.
- [40] M. Steijns, G.F. Froment, P. Jacobs, J. Uytterhaeven, and J. Weitkamp. Hydroisomerization and Hydrocracking. 2. Product Distributions from n-Decane and n-Dodecane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 20(4): 654–660, 1981.
- [41] H. F. Schulz and J. H. Weitkamp. Zeolite Catalysts. Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Dodecane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 11(1): 46–53, 1972.

- [42] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, and J.A. Martens. Isomerization and hydrocracking of C9 through C16 n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis* 8(1): 123–141, 1983.
- [43] J. Weitkamp and S. Ernst, in *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*, NATO Advanced Science Institutes Series, Vol. 221, D. Barthomeuf, E.G. Derouane, W. Hölderich (eds.), Plenum Press, New York, 1990: 343–354, 1990.
- [44] Schulz, H. F., Weitkamp, J. H. Zeolite Catalysts. Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Dodecane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 11: 46, 1972.
- [45] Pichler, V. H., Schulz, H., Reitemeyer, H. O., and Weitkamp, J. Über das Hydrocracken gesatterigter Kohlenwasserstoffe. *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.* 1972, 25, 494.
- [46] J.W. Thybaut, C.S. Laxmi Narasimhan, J.F. Denayer, G.V. Baron, P.A. Jacobs, J.A. Martens, and G.B. Marin. Acid-metal balance of a hydrocracking catalyst: Ideal versus nonideal behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(14): 5159–5169, 2005.
- [47] Denayer, J. F. y col. Evidence for Alkylcarbenium Ion Reaction Intermediates from Intrinsic Reaction Kinetics of C6–C9 n-Alkane Hydroisomerization and Hydrocracking on Pt/H-Y and Pt/USY Zeolites. *Journal of Catalysis* 190: 469–473, 2000.
- [48] Thybaut, J. W., Laxminarasimhan, C. S., Marin, G. B., Denayer, J. F. M., Baron, G. V., Jacobs, P. A., and Martens, J. A. Alkylcarbenium Ion Concentrations in Zeolite Pores during Octane Hydrocracking on Pt/H-USY Zeolite. *Catalysis Letters* 94(1–2): 81–88, 2004.
- [49] J.A. Martens, R. Parton, L. Uytterhoeven, P.A. Jacobs, G.F. Froment. Selective Conversion of Decane into branched Isomers. A Comparison of Pt/ZSM-22, Pt/ZSM-5 and Pt/USY zeolite catalysts. *Applied Catalysis*, 76(1): 95–116, 1991.
- [50] V. Calemma, S. Peratello, F. Stroppa, R. Giardino, and C. Perego. Hydrocracking and Hydroisomerization of Long-Chain n-Paraffins. Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(4): 934–940, 2004.

- [51] S.T. Sie. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 3. Evidence for the protonated cyclopropane mechanism from hydrocracking/hydroisomerization experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32(3): 9403–408, 1993.
- [52] A Voorhies Jr. Carbon Formation in Catalytic Cracking. *Industrial & Engineering Chemistry* 37(4): 318–322, 1945.
- [53] F. H. Blanding. Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum. *Industrial & Engineering Chemistry* 45(6): 1186–1197, 1953.
- [54] J. M. Andrews. Cracking Characteristics of Catalytic Cracking Units. *Industrial & Engineering Chemistry* 51(4): 507–509, 1959.
- [55] V. Weekman. A model of catalytic cracking conversion in fixed, movin, and fluid-bed reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 7(1): 90–95 1968.
- [56] Wojciechowski, B. W., Juusola, J. A, Downie, J. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 4: 338, 1969.
- [57] Beecher, R., Voorhies, A., and Eberly, P. Hydrocracking and diffusion of pure compounds on mordenite catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 7(3):203–209 1968.
- [58] Nace, D. M., Voltz, S. E., and Weekman, V. W. Application of a Kinetic Model for Catalytic Cracking. Effects of Charge Stocks. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10(4): 530—538, 1971.
- [59] G. F. Froment. Single event kinetic modeling of complex catalytic processes. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 47(1): 83–124, 2005.
- [60] Jacob, S. M., Gross, B., Voltz, S. E., and Weeckman, V. W. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. *AIChE Journal*, 22(4): 701–713, 1976.
- [61] Stangeland, B. E., and Kittrell, J. R. Jet Fuel Selectivity in Hydrocracking. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 11(1): 15—20 1972.
- [62] Miguel A. Baltanás, H. Vasina, G. F. Froment. Hydroisomerization and Hydrocracking. 5. Kinetic Analysis of Rate Data for n-Octane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22(7): 531–539, 1983.

- [63] Cicarelli, P., Astarita, G., and Gallifuoco, A., Continuous kinetic lumping of catalytic cracking processes. *AIChE Journal* 38(7): 1038–1044 1992.
- [64] Krambeck, F. J. Thermodynamics and kinetics of complex mixtures. *Chemical Engineering Science*, 49(24): 4179, 1994.
- [65] Laxmi Narasimhan, C. S., Verma, R. P., and Ramachandran, P. A. Continuous lumping model for simulation of hydrocracking. *AIChE Journal* 42(9): 2645–2653, 1996.
- [66] Jagannathan Govindhakannan and James B. Riggs. On the Construction of a Continuous Concentration-Reactivity Function for the Continuum Lumping Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(5): 1653–1656, 2007.
- [67] Liguras, D. K., and Allen, D.T. Structural models for catalytic cracking. 1. Model compound reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(6): 665–673, 1989.
- [68] Liguras, D. K., and Allen, D.T. Structural models for catalytic cracking. 2. Reactions of simulated oil mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(6): 674–683, 1989.
- [69] Quann, R. J., and Jaffe, S. B. Structure-oriented lumping: Describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31(11): 2483–2497, 1992.
- [70] Quann, R.J. and Jaffe, S.B. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining. *Chemical Engineering Science* 51(10): 1615–1635 1996.
- [71] Christensen, G., Apelian, M. R., Hickey, K. J., and Jaffe, S. B. Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality. *Chemical Engineering Science* 54(13-14): 2753–2764, 1999.
- [72] Bhutani N., Ray A. K., and Rangaiah G. P. Modeling, Simulation, and Multi-objective Optimization of an Industrial Hydrocracking Unit. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(4): 1354–1372, 2006.
- [73] Bhutani N., Rangaiah G. P., and Ray A. K. First-principles, data-based, and hybrid modeling and optimization of an industrial hydrocracking unit. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(23): 7807–7816, 2006.

- [74] Klein, M.T., Neurock, M., Nigam, A., and Libanati, C. Monte Carlo Modeling of Complex Reaction Systems: An Asphaltene Example. In *Chemical Reactions in Complex Mixtures-The Mobil Workshop*; Sapre, A.V. and Krambeck, F.J., Eds.; Van Nostrand Reinhold: New York: 126–142, 1991.
- [75] Broadbeldt, L. J., Stark, S. M., and Klein, M. T. Computer Generated Pyrolysis Modeling: On-the-fly generation of species, reactions, and Rates. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33(4): 790–799, 1994.
- [76] Tahmid I. Mizan and Michael T. Klein. Computer-assisted mechanistic modeling of n-hexadecane hydroisomerization over various bifunctional catalysts. *Catalysis Today*, 50: 159–172, 1999.
- [77] Watson, B. A., Klein, M. T. Mechanistic Modeling of n-Heptane Cracking on HZSM-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(5): 1506–1516, 1996.
- [78] Watson, B. A., Klein, M. T., and Harding, R. H. Catalytic cracking of alkylbenzenes: Modeling the reaction pathways and mechanisms. *Applied Catalysis A: General* 160(1): 13–39, 1997.
- [79] Watson, B. A., Klein, M. T., and Harding, R. H. Mechanistic Modeling of a 1-Phenyl-octane/n-Hexadecane Mixture on Rare Earth Y Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36(8): 2954–2963, 1997.
- [80] Brouwer, D. M.; Hogeveen, H. Electrophilic Substitutions at Alkanes and in Alkylcarbonium Ions. In *Progress in Physical Organic Chemistry*. Stredtwieser, A., Jr., Taft, P. W., Eds.; Wiley: New York, 9: 179–240, 1972.
- [81] Clymas, P. J. and Froment, G. F. Computer Generation of Reaction Paths and Rate Equations in the Thermal Cracking of Normal and Branched Paraffins. *Computers & Chemical Engineering*, 8(2): 137–142, 1984.
- [82] M. A. Baltanas and G. F. Froment. Computer Generation of Reaction Networks and Calculation of Product distribution in the Hydroisomerization and Hydrocracking of Paraffins on Pt-Containing Bifunctional Catalysts. *Computers & Chemical Engineering*, 9(1): 71–81, 1985.
- [83] Hillewaeret L. P., Dierickx J. L., and Froment G. F. Computer Generation of Reactions Schemes and Rate Equations for Thermal Cracking *AIChE Journal*, 34(1): 17–24, 1988.

- [84] Miguel A. Baltanás, K. K. Van Raemdonck, G. F. Froment y S. R. Mohedas. Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on noble-metal-loaded faujasites. 1. Rate parameters for hydroisomerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(7): 899–910, 1989.
- [85] Vynckier, E. y Froment, G. F. en Astarita G. and Sandler, S. I.(Eds.). Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures, Elsevier, Amsterdam: 131–161, 1991.
- [86] G. D. Svoboda, E. Vynckier, B. Debrabandere y G. F. Froment. Single-Event Rate Parameters for Paraffin Hydrocracking on a Pt/US-Y Zeolite *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34(11): 3793–3800, 1995.
- [87] G. Martens y G. F. Froment. Kinetic modeling of paraffins hydrocracking based upon elementary steps and the single event concept, en Reaction kinetics and the development of catalytic processes, G. F. Froment and K. C. Waugh (Editors), Elsevier Science, B. W.: 333–340, 1999.
- [88] G. G. Martens, G. B. Marin, J. A. Martens, P. A. Jacobs, and G. V. Baron. A Fundamental Kinetic Model for Hydrocracking of C<sub>8</sub> to C<sub>12</sub> Alkanes on Pt/US–Y Zeolites. *Journal of Catalysis*, 195: 253–267, 2000.
- [89] Hans C. Beirnaert, John R. Alleman, and Guy B. Marin. A Fundamental Kinetic Model for the Catalytic Cracking of Alkanes on a USY Zeolite in the Presence of Coke Formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(5): 1337–1347, 2001.
- [90] C.S. Laxmi Narasimhan, J.W. Thybaut, G.B. Marin, Pierre A. Jacobs, J.A. Martens, J.F. Denayer, and Gino V. Baron. Kinetic modeling of pore mouth catalysis in the hydroconversion of n-octane on Pt-H-ZSM-22. *Journal of Catalysis*, 220: 399–413, 2003.
- [91] C. S. Laxmi Narasimhan, Joris W. Thybaut, Johan A. Martens, Pierre A. Jacobs, Joeri F. Denayer, and Guy B. Marin. A Unified Single-Event Microkinetic Model for Alkane Hydroconversion in Different Aggregation States on Pt/H-USY-Zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, 110(13): 6750–6758, 2006.
- [92] C.S. Laxmi Narasimhan, J.W. Thybaut, G.B. Marin, J.F. Denayer, G.V. Baron, J.A. Martens, and P.A. Jacobs. Relumped single-event microkinetic model for alkane hydrocracking on shape-selective catalysts: catalysis on ZSM-22 pore mouths, bridge acid sites and micropores. *Chemical Engineering Science*, 59: 4765–4772, 2004.

- [93] J.W. Thybaut, C.S. Laxmi Narasimhan, G.B. Marin. Bridging the gap between liquid and vapor phase hydrocracking. *Catalysis Today*, 111: 94–102, 2006.
- [94] C. S. Laxmi Narasimhan, J. W. Thybaut, J. F. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, and G. B. Marin. Aggregation State Effects in Shape-Selective Hydroconversion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(25): 8710–8721, 2007.
- [95] Wu Feng, Erik Vynckier, and Gilbert F. Froment. Single-Event Kinetics of Catalytic Cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32(12): 2997–3005, 1993.
- [96] Gert G. Martens, Joris W. Thybaut, and Guy B. Marin. Single-Event Rate Parameters for the Hydrocracking of Cycloalkanes on Pt/US-Y Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(8): 1832–1844, 2001.
- [97] J. M. Schweizer, P. Galtier, and D. Schweich. A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor. *Chemical Engineering Science*, 54: 2441–2452, 1999.
- [98] N. V. Dewachtere, G. F. Froment, I. Vasalos, N. Markatos, and N. Skandalis. Advancen modeling of riser-type catalytic cracking reactors. *Applied Thermal Engineering*, 17(8-10): 837–844, 1997.
- [99] N. V. Dewachtere, S. Santaella, and G. F. Froment. Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic of vacuum gas oil. *Chemical Engineering Science*, 54: 3653–3660, 1999.
- [100] G. F. Froment. Kinetic modeling of acid-catalyzed oil refining processes. *Catalysis today*, 52: 153–163, 1999.
- [101] Gert G. Martens and Guy B. Marin. Kinetics for Hydrocracking Based on Structural Classes: Model Development and Application. *AIChE Journal*, 47(7): 1607–1622, 2001.
- [102] Roberto Quintana-Solórzano, Joris W. Thybaut, Guy B. Marin, Rune Lødeng, Anders Holmen. Single-Event MicroKinetics for coke formation in catalytic cracking. *Catalysis Today*, 107–108: 619–629, 2005.
- [103] R. Quintana-Solórzano, J.W. Thybaut, G.B. Marin. A single-event microkinetic analysis of the catalytic cracking of (cyclo)alkanes on an equilibrium

- catalyst in the absence of coke formation. *Chemical Engineering Science*, 62: 5033–5038, 2007.
- [104] R. Quintana-Solórzano, J.W. Thybaut, P. Galtier, G.B. Marin. Single-event microkinetics for coke formation during the catalytic cracking of (cyclo)alkane/1-octene mixtures. *Catalysis Today*, 127: 17–30, 2007.
- [105] D. Guillaume, K. Surla, and P. Galtier. From single events theory to molecular kinetics—application to industrial process modelling. *Chemical Engineering Science*, 58: 4861–4869, 2003.
- [106] Karine Surla, Hank Vleeming, Denis Guillaume, Pierre Galtier. A single events kinetic model: n-butane isomerization. *Chemical Engineering Science*, 59(22-23): 4773–4779, 2004.
- [107] Jorge M. Martinis and Gilbert F. Froment. Alkylation on Solid Acids. Part 1. Experimental Investigation of Catalyst Deactivation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(3): 940–953, 2006.
- [108] Jorge M. Martinis and Gilbert F. Froment. Alkylation on Solid Acids. Part 2. Single-Event Kinetic Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(3): 954–967, 2006.
- [109] Bo Wang and Gilbert F. Froment. Kinetic Modeling and Simulation of the Selective Hydrogenation of the C<sub>3</sub>-Cut of a Thermal Cracking Unit. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(26): 9860–9867, 2005.
- [110] Martens, J. A., Tielen, M., Jacobs, P. A. Attempts to rationalize the distributions of hydrocracked products. III. Mechanistic aspects of isomerization and hydrocracking of branched alkanes on ideal bifunctional large-pore zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 1(4): 435–453, 1987.
- [111] J. C. Chavarría-Hernández, J. Ramírez, H. González, and M. A. Baltanas. Modelling of n-hexadecane hydroisomerization and hydrocracking reactions on a Mo/H $\beta$ -alumina Bi-functional catalyst, using the single event concept. *Catalysis Today*, 98(1–2): 235–242, 2004.
- [112] J. C. Chavarría-Hernández, J. Ramírez, and M. A. Baltanas. Single-event-lumped-parameter hybrid (SELPH) model for non-ideal hydrocracking of n-octane. *Catalysis Today*, 130(2–4): 455–461, 2008.
- [113] J. C. Chavarría-Hernández y J. Ramírez. Modeling Ideal and non-ideal Hydrocracking of Paraffins using the Single- Event-Lumped-Parameter-Hybrid

- (SELPH) model. *Industrial & Engineering Chemistry Research. In Press*, 2009.
- [114] Hans Kumar and Gilbert F. Froment. A Generalized Mechanistic Kinetic Model for the Hydroisomerization and Hydrocracking of Long-Chain Paraffins. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(12): 4075–4090, 2007.
- [115] Froment G.F. y Bischoff K.B. *Chemical Reactor. Analysis and Design*, 2<sup>a</sup> Ed., John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [116] R. W. Missen, C. A. Mims, and B. A. Saville. *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. John Wiley & Sons, Inc., New York: 139, 1999.
- [117] F. W. Sears, G. L. Salinger. *Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística*. 2a edición. Editorial Reverté. Capítulo 11: 345, 1973.
- [118] H. E. Avery, H. S. Avery, and D. J. Shaw. *Cálculos superiores en química física*. Editorial Reverté. Capítulo 3: 39, 1981.
- [119] Cotton, F. A. *Chemical applications of group theory*, 1990
- [120] Bishop, D. M., Laidler, K. J. Statistical Factors for Chemical Reactions. *Trans. Faraday Soc.* 1969, 66, 1685. o bien: Bishop, D. M.; Laidler, K. J. Symmetry Numbers and Statistical Factors in Rate Theory. *Journal of Chemical Physics*, 42: 1688, 1965.
- [121] Brouwer, D. M. Reactions of Alkylcarbenium Ions in Relation to Isomerization and Cracking of Hydrocarbons. In *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*; Prins, R., Schuit, G. C. A., Eds.; NATO ASI Series E; Sijthoff and Noordhoff: Alphen aan den Rijn, 39: 137, 1980.
- [122] Corma, A., López Agudo, A., Nebot, I. and Tomás, F. A Kinetic Study of the Cracking, Isomerization, and Disproportionation of n-Heptane on Chromium-Exchange Y Zeolite. *Journal of Catalysis*, 77: 159–168, 1982.
- [123] Corma, A., Planelles, J., Sánchez-Marín, J. Y Tomás, F. The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*, 93: 30–37, 1985.
- [124] T. M. Moustafa and G. F. Froment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42: 14–25, 2003.

- [125] Thinh, T. P., Duran, J. L. y Ramalho, R. S. Estimation of Ideal Gas Heat Capacities of Hydrocarbons from Group Contribution Techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10(4): 576–582, 1971.
- [126] R. I. Masel. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, John Wiley and sons, New York, 1996.
- [127] S. Gómez, N. del Castillo, L. Castellanos, J. Solano. The parallel tunneling method. *Parallel computing*, 29(4): 523–533, 2003.
- [128] <http://www.micromath.com/>
- [129] D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11: 431–441, 1963.
- [130] Froment G. F. Model Discrimination and Parameter Estimation in Heterogeneous Catalysis. *AIChE Journal*, 21(6): 1041–1057.
- [131] Luis A. Alcázar and Jorge Ancheyta. Sensitivity analysis based methodology to estimate the best set of parameters for heterogeneous kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, 128: 85–93, 2007.
- [132] Kitrell, J. R. Mathematical Modeling of Chemical Reactions. *Advances in Chemical Engineering*, 8: 97, 1970.
- [133] Martens, J. A., Jacobs, P. A. Attempts To Rationalize the Distribution of Hydrocracked Products. I. Qualitative Description of the Primary Hydrocracking Modes of Long Chain Paraffins in Open Zeolites. *Applied Catalysis*, 20: 239, 1986.
- [134] Martens, J. A.; Jacobs, P. A. Attempts To Rationalize the Distribution of Hydrocracked Products. 11. Relative Rates of Primary Hydrocracking Modes of Long Chain Paraffins in Open Zeolites. *Applied Catalysis*, 20: 283, 1986.
- [135] Kramer, G. M., McVicker, G. B., Ziemak, J. J. On the Question of Carboonium Ions as Intermediates over Silica-Alumina and Acidic Zeolites. *Journal of Catalysis*, 92: 355, 1985.