



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

DESHIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE
PENTANOS SOBRE CATALIZADORES DE PLATINO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

I. Q. CRISTINA EUNICE LÓPEZ MONTIEL

TUTOR:

Dr. MARTÍN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA





Universidad Nacional
Autónoma de México



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: **Dra. Tatiana Evguenievna Klimova Berestneva**

Secretario: **Dr. Pedro Roquero Tejeda**

Vocal: **Dr. José Antonio Muñoz Arroyo**

1er. Suplente: **Dra. Aida Gutiérrez Alejandre**

2do. Suplente: **Dr. Martín Guillermo Hernández Luna**

Sitio donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio de Investigación en Procesos L-223 Conjunto E
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:

Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Sustentante:

I.Q. Cristina Eunice López Montiel

DEDICATORIA

Las páginas de este trabajo que hoy te dedico MI AMOR, no son suficientes para expresar mi admiración, mi gratitud y mi amor por tí, hermosa Señora en el amplio sentido de la palabra, mujer de fortaleza, mujer inteligente, mujer valiente, mujer bondadosa, llena de amor, que siempre tiene palabra de sabiduría en su boca, mujer que edifica su casa, MUJER VIRTUOSA.

Esta tesis la dedico a tí MI BELLA MAMÁ, por el esfuerzo sobrehumano que todos los días, desde que tengo el privilegio de ser tu hija, has hecho para darme una vida feliz, por inculcar en mí los valores que día a día me permiten ser una mejor persona y por enseñarme lo valioso y hermoso que es el aprendizaje.

Para tí Bonita Mía con todo mi amor, gratitud y admiración.

AGRADECIMIENTOS

A mi Creador por rescatarme de la vana manera de vivir y en su infinita misericordia poner su mirada en mí y permitirme la dicha de conocerle. Por tu infinito amor, Gracias Padre Celestial.

A mis Padres: Fidel López y Cristina Montiel por las bendiciones que han derramado en mi vida, por todas sus enseñanzas, por su apoyo y por el inmenso amor con el que me han guiado. Todo mi amor y eterno agradecimiento para Ustedes por ser mis Padres, los Amo con todo mi corazón.

A mis hermanos: Mizaél Mariano por tus palabras de aliento, por confiar y creer en mí. Juan Pablo por tu apoyo y por los buenos deseos que siempre tienes para mí. Gracias por que sé que siempre que los necesite, ahí van a estar como hasta ahora. Los amo, que Dios los bendiga grandemente.

A mi preciosa sobrina Ximena, porque en los momentos difíciles, recordarte siempre me arranca una sonrisa. Que El Señor te guarde mi pequeña.

A mi amiga Sonia, porque a pesar de la distancia sé que puedo contar contigo y que siempre tienes los mejores deseos para mi vida, te quiero mucho.

Al Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos por su apoyo incondicional, por las enseñanzas académicas, pero sobre todo gracias por su amistad, nunca olvidaré todo lo que ha hecho por mí. Gracias de todo corazón, que Dios lo bendiga siempre.

A mi asesor Dr. Martín Hernández Luna, por la oportunidad de recibir sus enseñanzas y por el apoyo brindado para la elaboración de mi tesis. Gracias.

A mis sinodales: Dra. Tatiana Klimova, Dr. Pedro Roquero, Dr. José Antonio Muñoz, Dra. Aída Gutiérrez, por sus valiosos comentarios para mejorar este trabajo, gracias por sus enseñanzas.

Al Ing. Jorge Núñez, por brindarme la oportunidad de compartir con los futuros Ingenieros Químicos, lo que la Facultad de Química me ha dado a lo largo de mi carrera profesional. Gracias por todo su apoyo y enseñanzas.

A mis compañeros de la Facultad que siempre han tenido una palabra que me ayuda a seguir adelante. Gracias por sus buenos deseos para la elaboración de este trabajo.

A mis compañeros del CUC, por ser mis amigos y brindarme su apoyo. Gracias Alexei por tu amistad sincera y todos los buenos deseos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el esfuerzo continuo para formar profesionales de excelencia.

A la Facultad de Química por el apoyo que brinda a todos sus estudiantes.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado durante mi estancia en el Programa de Maestría en Ingeniería Química.

*Confía en el Señor con todo tu corazón
y no te apoyes en tu propio entendimiento.*

Proverbios 3.5.

*El corazón del sabio entiende lo que habla su boca,
y por esto aumenta la erudición de sus labios.*

Proverbios 16.23.

Acuérdate que te he encargado que te esfuerces y tengas valor.

*No tengas miedo. No desmayes. Porque yo,
el Señor Alahja tuyo, estaré contigo en dondequiera que vallas.*

Josué 1.9.

OBJETIVOS		1
INTRODUCCIÓN		2
CAPITULO 1 ANTECEDENTES		6
1.1 Procesos para la Obtención de Olefinas Ligeras		6
1.1.1 Procesos Comerciales		6
1.1.2 Procesos de Deshidrogenación a Nivel Laboratorio		8
1.2 Química de la Reacción de Deshidrogenación		9
1.3 Aspectos Termodinámicos de la Reacción de Deshidrogenación		10
1.4 Catalizadores Empleados en Procesos de Deshidrogenación		15
1.4.1 Catalizadores Basados en Pt – Sn		16
1.4.2 Catalizadores basados en Cromo		17
CAPITULO 2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES		19
2.1 Preparación de Catalizadores		19
2.1.1 Catalizadores Comerciales		19
2.1.2 Catalizadores Comerciales Modificados		19
2.1.3 Catalizadores Preparados en el Laboratorio		20
2.2 Caracterización de los Catalizadores		23
2.3 Actividad Catalítica		27
2.3.1 Sistema de Reacción		27
2.3.2 Procedimiento Típico de Operación para Prueba de un Catalizador		31
2.3.3 Determinación Cuantitativa de Reactivos y Productos		31
2.3.3.1 Estándares de Calibración		31
2.3.3.2 Procesamiento de Datos Cromatográficos		33
2.3.4 Parámetros de Operación		42

CAPITULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
	<i>3.1 Pruebas de Actividad Catalítica en Catalizadores Comerciales.....</i>	<i>43</i>
	<i>3.2 Efecto de la Adición de Potasio en Catalizadores CPt30.....</i>	<i>43</i>
	<i>3.3 Efecto de la Naturaleza de la Parafina.....</i>	<i>48</i>
	<i>3.4 Efecto de la Temperatura de Reacción.....</i>	<i>49</i>
	<i>3.5 Efecto del Tiempo de Residencia.....</i>	<i>52</i>
	<i>3.6 Efecto de la Relación H₂/HC.....</i>	<i>54</i>
	<i>3.7 Efecto de la Dispersión Metálica.....</i>	<i>57</i>
	<i>3.8 Estabilidad Catalítica.....</i>	<i>60</i>
CAPITULO 4	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR PILOTO.....	72
	CONCLUSIONES.....	79
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
	ANEXOS.....	84

NOMENCLATURA

P₅: Mezcla de 0.4% peso de n-Pentano y 0.6% peso de i-Pentano

n-P₅: n-Pentano

i-P₅: i-Pentano

O₅: Olefinas de cinco carbonos

3M-1O₄: 3-Metil-1-Buteno

1O₅: 1-Penteno

2M-1O₄: 2-Metil-1-Buteno

t-2-O₅: trans-2-Penteno

c-2-O₅: cis-2-Penteno

2M-2O₄: 2-Metil-2-Buteno

Ligeros: Propileno, Propano, iso-Buteno, iso-Butano y n-Butano

Otros: Diolefinas, Ciclopenteno, Ciclopentano, Hexano y Benceno

CPt100: Catalizador Comercial 1% Pt/Al₂O₃

CPt30: Catalizador Comercial 0.3% Pt, 0.3% Sn/Al₂O₃ Cl

CPt30-1 a CPt30-6: Catalizadores Comerciales Modificados con KOH
0.3% Pt, 0.3% Sn, K/Al₂O₃ Cl

CPt15-1 a CPt15-5: Catalizadores Preparados en el Laboratorio 0.15% Pt/C

CPt15S: Catalizadores 0.15% Pt, 0.3% Sn, K/C

CPt15SC: Catalizadores 0.15% Pt, 0.3% Sn, 2% Ce, K/C

NH₃-TPD: Termodesorción de NH₃

EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva

SEM: Microscopía de Barrido

TG: Análisis Termogravimétrico

MSD-ICP: Espectroscopía de Masas por Inducción de Plasma

NTSA: Número Total de Sitios Ácidos (meq/g)

TPO: Oxidación por Temperatura Programada

Tr: Temperatura de Reacción (K)

Pr: Presión de Operación (kPa)

Tsat: Temperatura de la mezcla de pentanos dentro del saturador (K)

Psat: Presión en el saturador (kPa)

W: Masa de Catalizador (kg o g)

F: Flujo Molar de Pentanos Alimentados (mol/min, mol/s)

H₂/HC: Relación Hidrógeno Hidrocarburo (mol/mol)

H₂ (s): Flujo volumétrico de Hidrógeno (mL/min)

Q_v: Flujo volumétrico medido a la salida del reactor (mL/min)

Q_c: Flujo volumétrico de acarreador en la columna del cromatógrafo (mL/min)

Vol. Loop: Volumen de muestra que se inyecta a la columna del cromatógrafo (0.25 mL)

Total Flow: Flujo Total de Dilución (dependerá del SPLIT que se maneja en el cromatógrafo)

Q_{Ci}: Flujo molar de los compuestos presentes en la reacción (mol/min, mol/s)

UA: Unidades de Área correspondientes al número de moles de cada compuesto inyectadas y analizadas en el cromatógrafo de gases.

TOS: Time on Stream, por sus siglas en inglés (h, min, s)

%X: % de Conversión de Pentanos

%S (O₅): % de Selectividad hacia Olefinas de cinco carbonos

%S (ligeros): % de Selectividad hacia compuestos ligeros

%S (otros): % de Selectividad hacia compuestos clasificados como “otros”

%R (O₅): % de Rendimiento hacia Olefinas de cinco carbonos

mol O₅ Tot/min g Cat: Productividad de Olefinas de cinco carbonos

W/F: Tiempo de Residencia (kg s/mol)

K₁: Constante de Equilibrio para la Reacción de Isomerización de Pentano

K₂: Constante de Equilibrio para la Reacción de Deshidrogenación de Pentano

k₁, k'₁, k₂, k'₂, k₃: Constantes Cinéticas (mol/kg s)

i-P^o₅: Concentración de i-Pentano en la corriente de alimentación (mol/L)

n-P^o₅: Concentración de n-Pentano en la corriente de alimentación (mol/L)

O^o₅: Concentración de Olefina de cinco carbonos en la corriente de alimentación (mol/L)

i-P^t₅: Concentración de i-Pentano en la corriente de productos (mol/L)

n-P^t₅: Concentración de n-Pentano en la corriente de productos (mol/L)

O^t₅: Concentración de Olefina de cinco carbonos en la corriente de productos (mol/L)

OBJETIVOS

Evaluar el desempeño de diversos catalizadores sólidos, comerciales (Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ Cl), comerciales modificados (Pt-Sn-K/Al₂O₃ Cl) y catalizadores preparados en el laboratorio (Pt/C, Pt-Sn/C y Pt-Sn-Ce/C) para la reacción de deshidrogenación de pentanos, comparando, entre catalizadores análogos, su actividad catalítica hacia la formación de amilenos.

Establecer las condiciones de operación más favorables, a fin de maximizar la conversión de pentanos y la más alta selectividad hacia olefinas de cinco carbonos O₅.

Explorar la estabilidad catalítica durante la reacción de deshidrogenación de pentanos, mediante pruebas de reactividad de larga duración.

Establecer la relación entre la caracterización y la actividad de los diferentes catalizadores utilizados en las pruebas experimentales.

Establecer el esquema de reacción para el sistema catalítico, evaluar parámetros cinéticos a través del planteamiento de una ecuación cinética empírica, con la finalidad de elaborar un diseño preliminar de un reactor piloto, capaz de procesar 1 Ton/día de pentanos.

INTRODUCCIÓN

Las olefinas ligeras, etileno, propileno, butileno se obtienen a partir de la desintegración térmica y/o catalítica. Estos compuestos son de gran importancia industrial, ya que son insumos de las industrias de polímeros, intermediarios en la industria química, así mismo participan en la reformulación de combustibles fósiles. No están presentes en la naturaleza, sino que en todos los casos, requieren de procesos para su fabricación.

La fuente principal de olefinas ligeras puede ser a partir de los procesos de deshidrogenación directa (no oxidativa), proceso para el cual se requieren catalizadores metálicos soportados, normalmente de Pt, Pt-Sn o Cr sobre soportes convencionales como Alúmina, Sílice o Carbón [1]. Este tipo de proceso ha sido comercializado a partir de la década de los 40. Aunque también las olefinas se pueden obtener por deshidrogenación oxidativa sobre catalizadores de Vanadio soportado, a la fecha no se ofrece una tecnología comercial para obtener este tipo de productos, por esta vía [2].

La reacción de deshidrogenación directa está limitada por el equilibrio termodinámico, de tal forma que normalmente se requieren altas temperaturas, entre 773.15 y 1,273.15 K y bajas presiones para alcanzar conversiones comercialmente aceptables [3]. El trabajar a alta temperatura implica que también se favorecen reacciones secundarias como isomerización, desintegración y formación de carbón sobre el catalizador, con la consecuente pérdida de actividad del mismo. Por lo que, para tener condiciones de operación óptimas se requiere encontrar un balance entre temperatura de operación, presión de operación, relación molar de alimentación, tipo de catalizador, conversión de parafinas y selectividad hacia la olefina deseada.

La literatura especializada reporta seis tecnologías comercialmente disponibles: Catofin, Oleflex, STAR, FBD, Linde-BASF y Statoil-Sintef, todas ellas para obtención de olefinas hasta de cuatro carbonos [4].

En este estudio se propone un proceso para la deshidrogenación directa de pentanos (P_5 's); n-pentano (n- P_5) e i-pentano (i- P_5), sobre catalizadores metálicos a base de Pt y Pt-Sn sobre diversos soportes. El interés de este proceso es generar un paquete tecnológico para proporcionar mayor valor agregado a un efluente de proceso de bajo costo, rico en pentanos para generar olefinas de cinco carbonos: 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, trans-penteno, cis-penteno y 2-metil-2-buteno.

En este trabajo se establecen las condiciones de operación y trayectoria de reacción, más favorables para obtener una conversión de pentanos del 20 % y una selectividad hacia olefinas de 80 %, así mismo se determinaron los parámetros cinéticos del sistema de reacción a fin de establecer el diseño preliminar de un reactor piloto.

El presente estudio se inicia con una breve descripción de los procesos para la obtención de olefinas ligeras, tanto comerciales como los procesos de deshidrogenación a nivel laboratorio. Se describe la química de la reacción de deshidrogenación, así como sus aspectos termodinámicos. Parte fundamental de los procesos de deshidrogenación catalítica son los catalizadores empleados. Los reportados en esta sección son los catalizadores basados en Pt-Sn, así como los basados en Cr.

El procedimiento experimental de este trabajo, explica la metodología utilizada en la preparación de los catalizadores estudiados; comerciales, comerciales modificados y preparados en el laboratorio. La caracterización de estos materiales sólidos se llevó a cabo utilizando los siguientes métodos:

- Adsorción-Desorción de N_2 a 77 K: determina propiedades texturales (área específica, volumen de poro y distribución del tamaño de poro), por medio de experimentos de fisorción de gases, a condiciones cercanas a su punto de ebullición (para N_2 a 77 K) [5].
- Quimisorción Selectiva de NH_3 : mide la capacidad de quimisorber un gas, a diferentes presiones, para determinar el número total de sitios ácidos se utiliza como adsorbato NH_3 [6].

- Quimisorción Selectiva de H₂: determina el número de sitios activos accesibles presentes en una muestra, particularmente, los metálicos, permitiendo conocer el área metálica, dispersión metálica y tamaño de cristalito del catalizador [5].
- Termodesorción de NH₃ (NH₃-TPD, por sus siglas en inglés): se fundamenta en las interacciones ácido-base entre el amoníaco y la superficie del catalizador, bajo un programa de temperatura controlada, este método se aplica para conocer la fuerza de sitios ácidos, distribución de sitios ácidos y acidez total [5].
- Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés): técnica espectroscópica de rayos X que se basa en la colección y dispersión de energía característica de rayos X, por lo que se utiliza para conocer la concentración metálica y los componentes metálicos del catalizador analizado [5].
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés): muestra la morfología del sólido, al interactuar un haz de electrones con la muestra y emitir varias señales, cada una de las cuales puede detectarse apropiadamente [5].
- Análisis Termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés): sin pretratamiento, las muestras se corren con una rampa de 283.15 K por minuto en atmósfera de nitrógeno, desde temperatura ambiente hasta 823.15 K, para determinar la concentración de coque depositado en el catalizador [5].
- Espectroscopia de Masas por Inducción de Plasma (MSD-ICP por sus siglas en inglés): en esta técnica se emplea inducción de plasma para generar iones, que son subsecuentemente analizados por espectrometría de masas, obteniendo digestión ácida y análisis elemental de la muestra [5].

Una vez preparados los catalizadores se analiza su actividad catalítica, para lo cual se define el sistema de reacción, se describe un procedimiento de operación típico para la prueba de un catalizador, por lo que es necesaria la determinación cuantitativa de reactivos y productos. Esta última actividad se realizó utilizando la cromatografía de gases, previa calibración de la columna.

Con base en el análisis de los resultados de las pruebas de actividad catalítica en catalizadores comerciales, se modificaron los catalizadores comerciales dando así lugar al

efecto de la adición de potasio en estos sólidos (CPt30), ante los resultados de acidez total residual y valores de conversión de pentanos, baja selectividad y rendimiento de pentenos, se exploró el cambio de soporte por carbón activado generando la serie de catalizadores: CPt15, CPt15S y CPt15SC.

De las series CPt30 y CPt15 se seleccionaron dos catalizadores (CPt30-6 y CPt15-5) en los cuales se estudió el efecto de la temperatura de reacción, en un intervalo de 693.15 a 823.15 K. Para el catalizador CPt30-6 se analizó el tiempo espacial entre 600 – 4,800 kg-s/mol, y de 240 a 1,200 kg-s/mol para el CPt15-5. La relación H_2/HC , como otro parámetro importante en la evaluación de los catalizadores para la reacción de deshidrogenación, se manejó en tres diferentes valores: 0.2, 2.0 y 2.2 mol de H_2 /mol de HC.

La corriente de alimentación al reactor está constituida por una mezcla de 40 % peso de n-P₅ y 60 % peso de i-P₅. La carga al reactor en esta proporción permitió estudiar el efecto de la naturaleza de la parafina. En el proceso de deshidrogenación de parafinas, la estabilidad catalítica es también otro parámetro importante debido a que, la naturaleza de las reacciones que ocurren, provocan la formación de carbón y éste a su vez la desactivación.

Una característica fundamental de los catalizadores es la dispersión metálica, su efecto se discutió con base en los resultados de análisis de quimisorción de H_2 a 313.15 K.

En base al análisis de los resultados obtenidos, se seleccionó un catalizador y parámetros de operación más favorables para la reacción de deshidrogenación de pentanos, y a partir de ellos determinar parámetros cinéticos, para el estudio preliminar de un reactor piloto que procese 1 Ton/día de pentanos.

ANTECEDENTES**1.1 Procesos para la Obtención de Olefinas Ligeras****1.1.1 Procesos Comerciales**

Las olefinas ligeras ($C_2 - C_5$) no se encuentran disponibles como recurso en la naturaleza. Etileno, propileno, butenos y pentenos, son intermediarios importantes en la producción de polímeros, productos químicos y componentes para combustibles. Estos compuestos olefínicos son producidos principalmente como subproductos en los procesos de desintegración catalítica y/o térmica. Por ejemplo, 67 % de la cantidad total producida de propileno en 2003, se produjo durante la producción de etileno en procesos de desintegración térmica. En tanto, en 2005, butenos fueron producidos en gran medida en procesos de desintegración catalítica y/o térmica [7].

La demanda de propileno está dominada por la industria del polipropileno, otros usos incluyen la producción de ácido acrílico, acrilonitrilo, cumeno, diversos alcoholes por el proceso oxo y óxido de propileno. Butenos se utilizan principalmente en la producción de componentes para combustibles como: alquilado y oxigenantes. El mercado del etileno está controlado mayoritariamente por la producción de polietileno, en sus diferentes calidades. De las olefinas ligeras es el insumo con un manejo de elevado tonelaje anual [8].

Adicionalmente a los procesos de desintegración, las olefinas ligeras también pueden obtenerse por otros métodos: deshidrogenación catalítica de alcanos es una vía selectiva para producción de olefinas, este proceso fue comercializado en 1930 [9]. A la fecha, este proceso ha sido implementado para la producción de propileno para fabricación de polipropileno, e isobuteno para la producción del metil-terbutil éter (MTBE). Sin embargo, estos procesos contribuyen con el 3 y 5 % del total de propileno y butenos producidos respectivamente, de acuerdo a la estimación reciente de un crecimiento en la demanda de propileno en un 5 % anual, debido al crecimiento en el consumo de

polipropileno, el proceso de deshidrogenación catalítica es considerado como una opción viable para satisfacer este incremento en la demanda [10].

Actualmente existen tecnologías para la deshidrogenación catalítica de alcanos a nivel industrial, las cuales se encuentran ya sea en operación comercial o en pleno desarrollo como se ilustra en la Tabla 1.1 y en las Figuras 1.1a, 1.1b, 1.1c y 1.1d.

Tabla 1.1 Procesos Industriales para Deshidrogenación de Parafinas

Tecnología	Catofin	UOP Oleflex	STAR	FBD
Licenciador	Sud Chemie ABB Lummus	UOP Inc.	Uhde	Snamprogetti/Yarsintez
Reactor	Lecho Fijo	Lecho Móvil	Oxi-reactor	Fluidizado
Carga	C ₃ o C ₄			
Temperatura (K)	863.15-923.15	823.15-893.15	823.15-863.15	823.15-873.15
Presión (kPa)	30 - 50	200 - 500	500 - 600	110 - 150
Tiempo de Ciclo	15-30 min	---	8 h	---
Conversión C ₃ (%)	48	25	40	40
Selectividad C ₃ (%)	82	89	89	89

Catofin (Tecnología Houdry): comercializada por ABB Lummus. El catalizador utilizado es Cr/Al₂O₃ en reactor adiabático de lecho fijo. El calor es almacenado en el catalizador durante la etapa de regeneración y liberado a los reactivos durante el periodo de reacción. Los reactores operan a vacío en ciclos, alternando súbitamente entre periodos de reacción, purga y regeneración. Se alcanza operación continua cuando se emplean varios reactores en paralelo. El perfil de temperatura en el reactor es complejo, debido a la alternancia que se lleva a cabo entre periodos de reacción, pero en principio, se espera que la temperatura de reacción disminuya cuando el TOS, Time on Stream (por sus siglas en inglés) aumenta, Figura 1.1a [11].

Oleflex: comercializada por UOP, el catalizador empleado es Pt-Sn/Al₂O₃. Los reactores son adiabáticos de lecho móvil en serie, con etapas intermedias de recalentamiento por medio de calentadores a fuego directo. La recirculación de hidrógeno, ayuda a reducir la formación de coque sobre el catalizador. Para regenerar el catalizador, éste se hace fluir lentamente hacia abajo, para colectarse en la etapa final del reactor, con el fin de ser transportado al regenerador, una vez regenerado, el catalizador se transporta a la primera etapa del reactor. Figura 1.1b [11].

STAR (Steam Activated Reforming, por sus siglas en inglés): desarrollada por Phillips. El catalizador es Aluminato de Pt/Sn o Mg/Zn en reactores tubulares de lecho fijo. El calor se suministrará de manera similar al proceso de Steam-Reforming, en hornos con quemadores a fuego directo. Se emplea dilución con vapor para regular la presión total. En la regeneración son empleadas más unidades en paralelo. El perfil de temperatura en los reactores es cuasi-isotérmico, de acuerdo al balance de intercambio de calor y al perfil de temperatura en el horno. Figura 1.1c [11].

FBD (Fluidized Bed Dehydrogenation, por sus siglas en inglés): desarrollado por Snamprogetti-Yarsintez. El catalizador utilizado es Cr/Al₂O₃ y el sistema de reacción consiste en un reactor de lecho fluidizado y un regenerador. El calor de reacción es suministrado por el calentamiento del catalizador (>923.15 K), el cual circula continuamente, moviéndose de la parte alta del reactor, al fondo del regenerador. El catalizador se enfría a 833.15 K, en la línea de transferencia, entre el fondo del reactor a la parte alta del regenerador, resultando un flujo a contracorriente entre gas y sólido, tanto en el reactor como en el regenerador. Figura 1.1d [11].

1.1.2 Procesos de Deshidrogenación a Nivel Laboratorio

Existen procesos en desarrollo a nivel planta piloto. Proceso Linde-BASF [11] que propone como catalizador óxido de cromo sobre alúmina, en un reactor isotérmico de lecho fijo en una operación cíclica, reportando un 30 % en conversión para parafinas C₃ y C₄ con un 90% de selectividad hacia olefinas. La tecnología Statoil/Sintef [11] emplea platino

soportado sobre hidrotalcita como catalizador para la producción de propileno en un reactor isotérmico de lecho fijo.

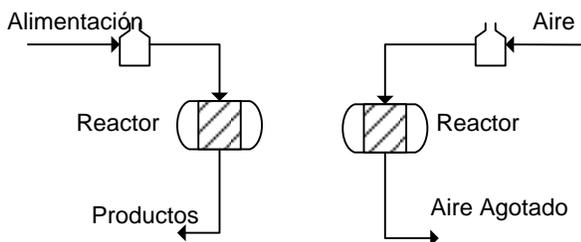


Figura 1.1a Catofin

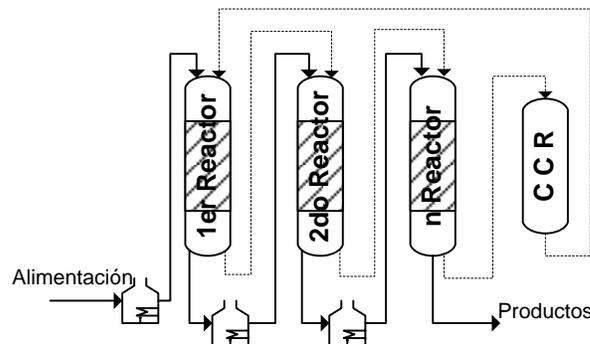


Figura 1.1b Oleflex

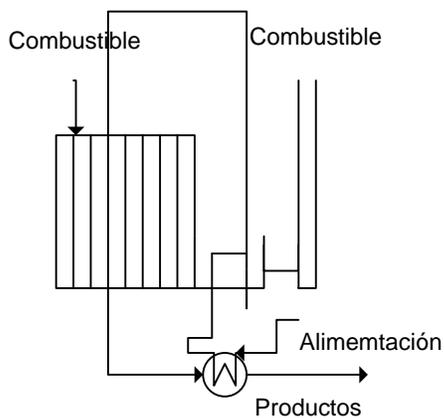


Figura 1.1c STAR

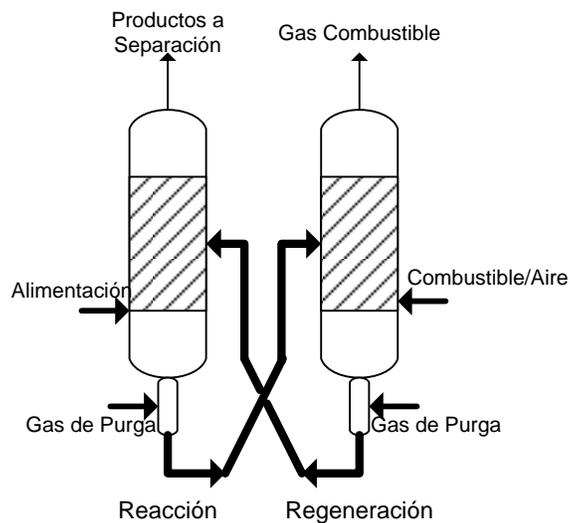


Figura 1.1d FBD

1.2 Química de la Reacción de Deshidrogenación

En este tipo de reacciones la molécula de hidrocarburo se transforma en un hidrocarburo con un mayor grado de insaturación, al producirse la ruptura de enlaces C-H con la formación de dobles enlaces C=C. Cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de un oxidante, los productos de la reacción serán la olefina correspondiente e hidrógeno, según esquema mostrado en la Figura 1.2, donde se observan las reacciones en el proceso de deshidrogenación de pentanos.

Deshidrogenación de n-Pentano

Catalizador Bifuncional

A: Reacción en Sitio Ácido

M: Reacción en Sitio Metálico

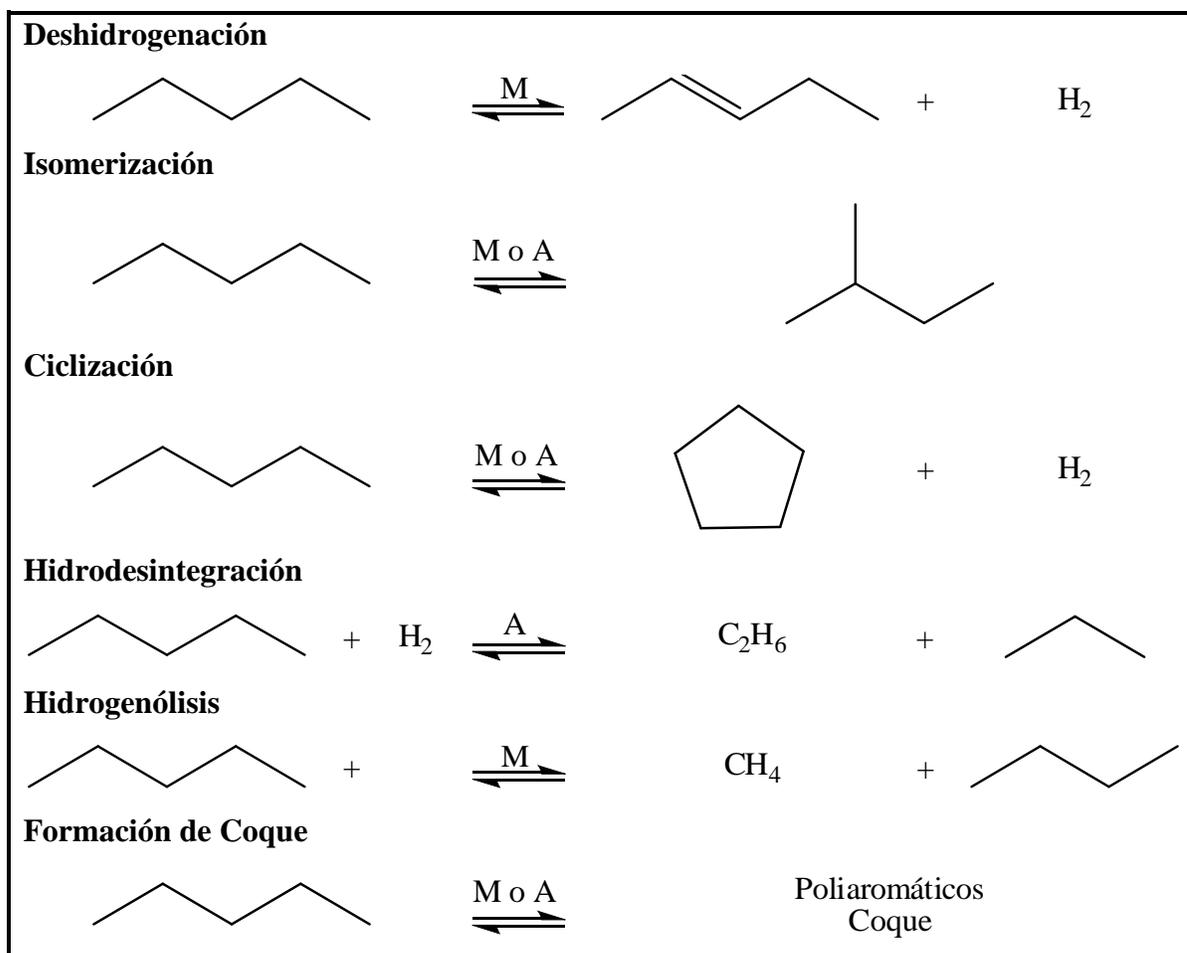


Figura 1.2 Reacciones en el Proceso de Deshidrogenación de Pentanos [12]

1.3 Aspectos Termodinámicos de la Reacción de Deshidrogenación

Las reacciones de deshidrogenación están limitadas por el equilibrio. Como reacciones endotérmicas, a bajas temperaturas el rendimiento está limitado, por lo que se requiere trabajar a temperaturas elevadas para mejorar conversión y selectividad; así como para obtener una rapidez de reacción apropiada.

Para hidrocarburos de cadena corta C_3 a C_6 la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción, es superior a 773.15 K para alcanzar un nivel de conversión aceptable. La

Tabla 1.2 muestra valores de entalpía de reacción a 798.15 K para algunas reacciones de producción de olefinas ligeras por deshidrogenación. No obstante que, los calores de reacción varían con la temperatura de operación, estos datos dan una idea del requerimiento energético de estas reacciones.

Tabla 1.2 Entalpías de Reacción a 800 K (527 °C) [13]

Reacción	ΔH_{800K} (cal/mol)
Etano \rightarrow etileno + H ₂	34,300
propano \rightarrow propileno + H ₂	30,900
Butano \rightarrow 1-buteno + H ₂	31,300
Butano \rightarrow t-2-buteno + H ₂	28,500
1-buteno \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂	28,400
2-buteno \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂	31,100
1-buteno + 1/2 O ₂ \rightarrow 1,3-butadieno + H ₂ O	-30,500

Este requerimiento de energía es una desventaja para este proceso, ya que a elevadas temperaturas las moléculas de hidrocarburos pueden generar productos secundarios, desviando la selectividad de la reacción por la aparición de productos de reacciones de isomerización, hidrodeseintegración y formación de carbón, las cuales son reacciones favorecidas cinética y termodinámicamente sobre la reacción de deshidrogenación. Consecuentemente, el empleo de un catalizador se hace necesario para tener una conversión aceptable y una buena selectividad hacia la olefina deseada.

Una contribución importante para el desarrollo de los procesos de deshidrogenación fue el estudio del equilibrio termodinámico de la reacción, llevado a cabo por Frey y Huppke [14] (1933). Las curvas correspondientes a los datos de equilibrio de deshidrogenación de parafinas C₂ – C₆ fueron obtenidas posteriormente por Kilpatrick (1946) [14] quienes apreciaron que, de todos los hidrocarburos, el que requiere mayor temperatura para su deshidrogenación es el etano, lo cual se aprecia en la Figura 1.3.

A partir de la parafina C₄, las conversiones de equilibrio son mayores debido a la diversidad de productos que son generados, pero el rendimiento será bajo a bajas temperaturas.

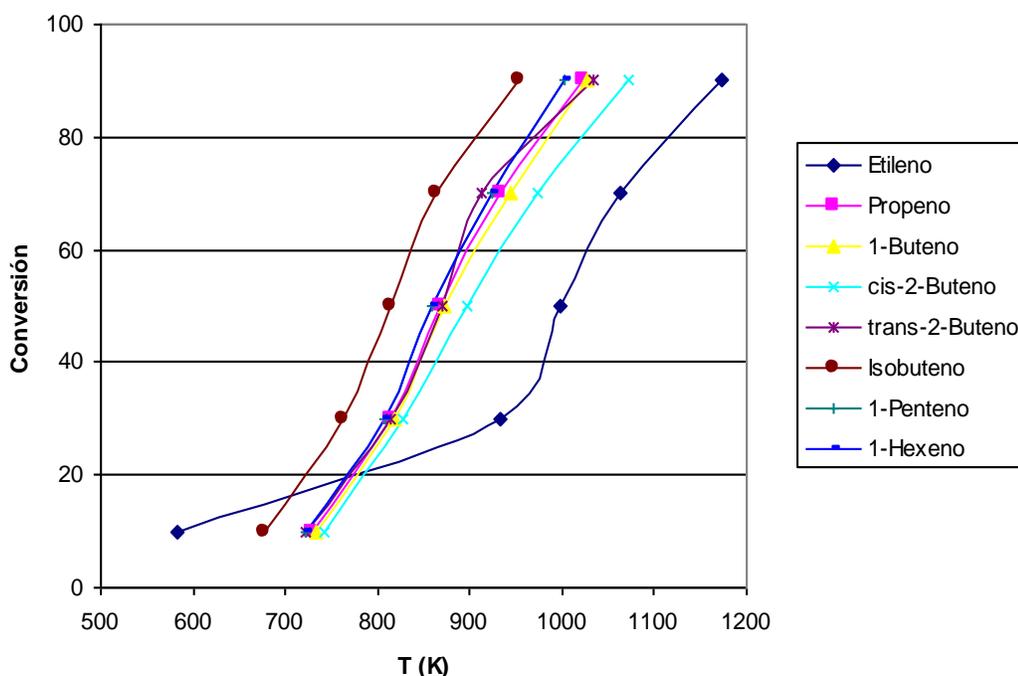


Figura 1.3 Conversión al Equilibrio en Deshidrogenación de Parafinas a 101.32 kPa

Los aportes de estos estudios fueron determinantes en relación con las reacciones de deshidrogenación, ya que proporcionaron información del requerimiento energético para llevar a cabo las mismas; así como las limitaciones de equilibrio.

En ausencia de oxígeno, la reacción de deshidrogenación es un proceso reversible y altamente endotérmico, donde la máxima conversión por paso está termodinámicamente limitada a bajas temperaturas, requiriéndose temperaturas de reacción relativamente elevadas, del orden de 873.15 K, para obtener conversiones razonables de parafinas de C_2 a C_6 , como se aprecia en la Figura 1.4 [15].

A estas temperaturas, las reacciones secundarias indeseables de desintegración térmica y formación de coque son difíciles de controlar, el mecanismo de reacción que se lleva a cabo para la formación de los precursores del coque se ilustra en la Figura 1.5. El coque formado, que se deposita sobre el catalizador hace necesaria la regeneración continua del mismo en un proceso cíclico.

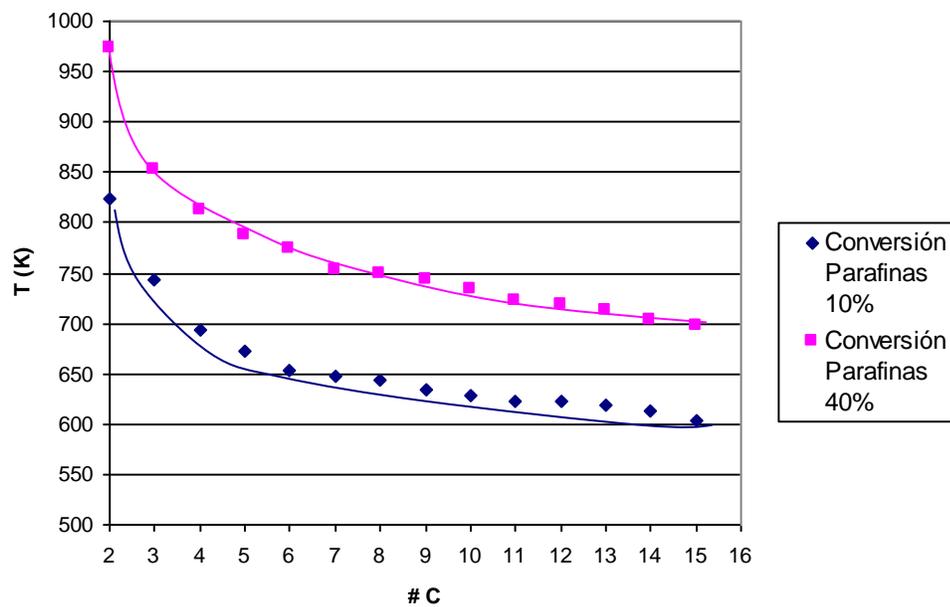


Figura 1.4 Temperatura requerida para alcanzar 10 y 40 % de conversión de parafinas C₂-C₁₅ a 101.3 kPa de presión

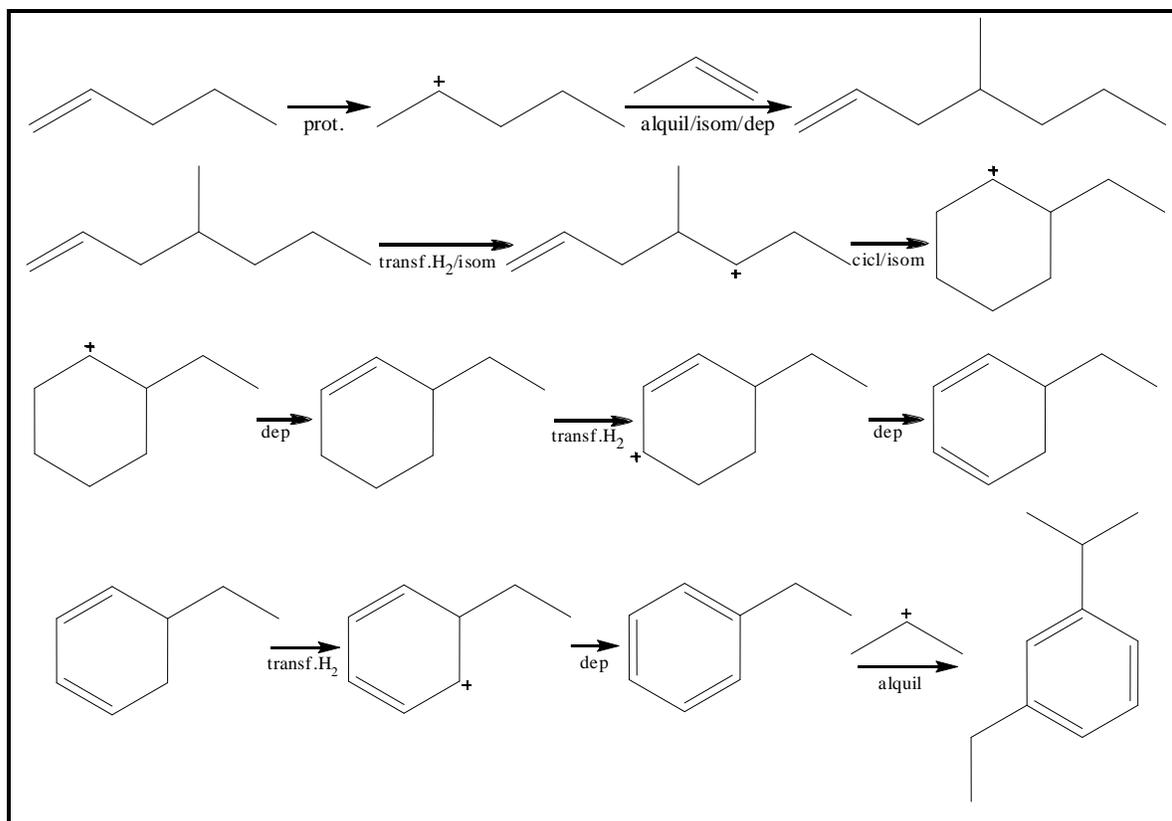


Figura 1.5 Formación de los Precursores del Coque [16]

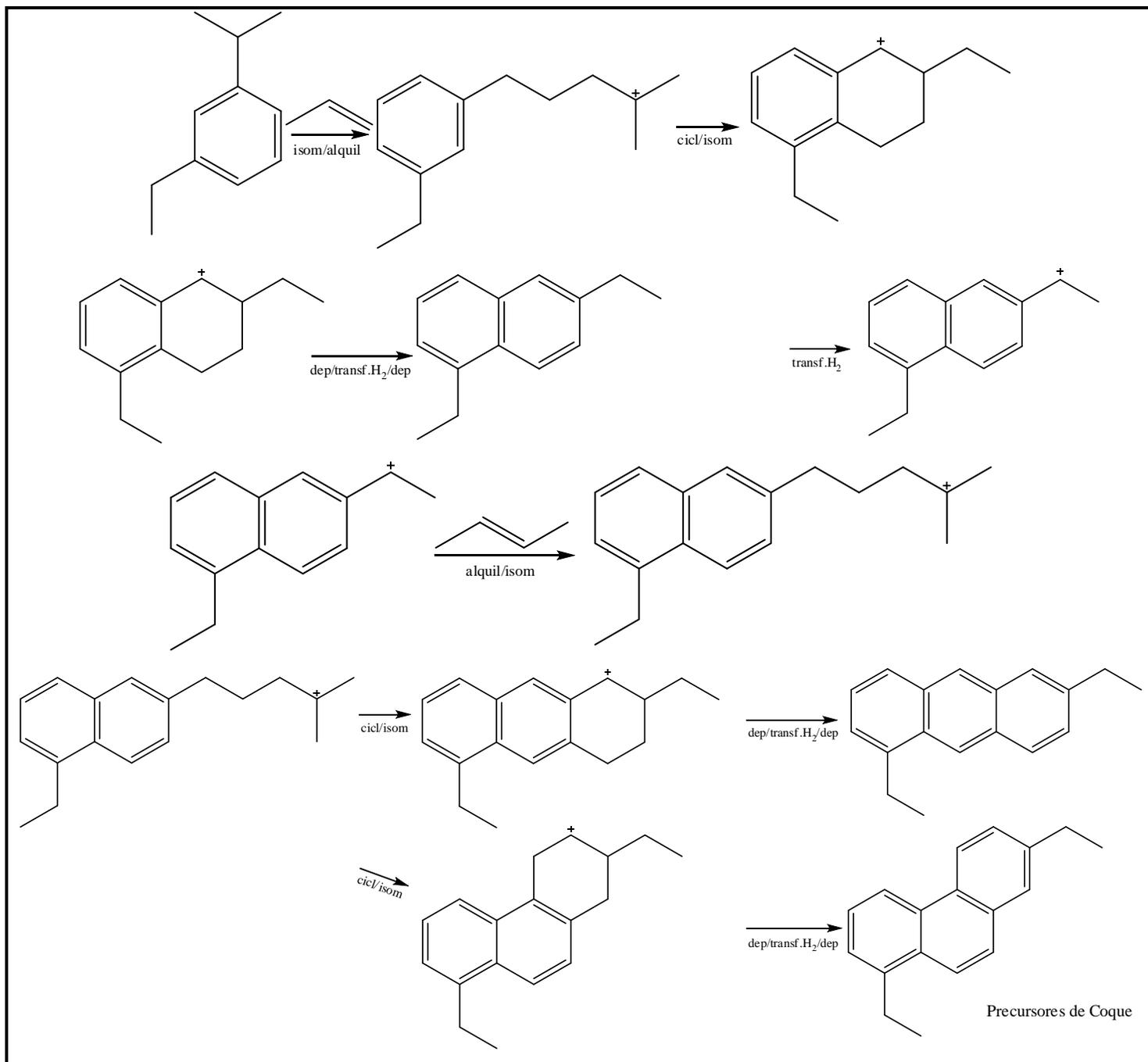


Figura 1.5 Formación de los Precursores del Coque [16] (Continuación)

1.4 Catalizadores Empleados en Procesos de Deshidrogenación

El uso de un catalizador adecuado permite rapidez de reacción alta y sobre todo alta selectividad. La presencia de varias reacciones consecutivas es responsabilidad del intercambio entre conversión y selectividad hacia olefinas; es decir, por incrementar la conversión baja la selectividad. Los principales tipos de catalizadores de deshidrogenación reportados en patentes y literatura científica son:

- Metales del grupo VIII (básicamente Pt/Sn, con promotores).
- Óxidos de cromo sobre alúmina o zirconia, con promotores.
- Óxidos de Fe, con promotores.
- Ga, sobre zeolitas.
- Cu para alcoholes a aldehídos.

El escenario de los catalizadores de deshidrogenación y sus aplicaciones, se enlistan en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Reactividad de los Catalizadores de Deshidrogenación

Componente Activo	Parafinas Ligeras	Parafinas C ₁₀ -C ₁₄	² EB a ³ ME
Pt/Sn	Excelente	Excelente	n.a.
Óxidos de Cromo	Excelente	Moderado	Bueno
Óxidos de Hierro	Nada	¹ n.a	Excelente
Basados en Ga	Excelente	n.a	Excelente

¹n.a: no aplica, ²EB: Etil Benceno, ³ME: Monómero de Estireno.

Implementaciones comerciales restringen el potencial de los catalizadores: parafinas ligeras hacia olefinas emplea catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ y Cr₂O₃/Al₂O₃, parafinas de cadena larga se promueven con catalizadores Pt/Sn/Al₂O₃ y etilbenceno a monómero de estireno se promueve con óxidos de hierro como única elección [17, 18].

1.4.1 Catalizadores Basados en Pt – Sn

Típicamente Pt/Sn es soportado sobre Al_2O_3 , ZnAl_2O_4 o MgAl_2O_4 . El catalizador es promovido con metales alcalinos y otros promotores; reportes científicos y patentes muestran gran cantidad de combinaciones. El estaño permite mejorar la actividad, selectividad y estabilidad, debido a que neutraliza la acidez de los soportes, interacciona electrónicamente con el platino y reduce el efecto “ensamble”, el cual sugiere que los precursores del coque, olefinas polimerizadas y especies aromáticas, son adsorbidas débilmente en las superficies de Pt-Sn. Consecuentemente éstas son más móviles y pueden migrar a la alúmina con mayor facilidad, donde finalmente son depositadas como coque [19-22].

La Figura 1.6 reporta un modelo de la interacción Pt-Sn [1], en donde, al incrementar la carga de Pt y Sn, o al incrementar la relación Sn/Pt o aumentando la temperatura de reducción, el sistema se desplaza hacia la derecha, el sistema se desarrolla hacia la izquierda por incrementar el área específica [23,24]. Los catalizadores conservan cierta bifuncionalidad, acidez y actividad del metal noble, resultando una tendencia moderada hacia isomerización estructural (por ejemplo, $i\text{-C}_4$ n- C_4).

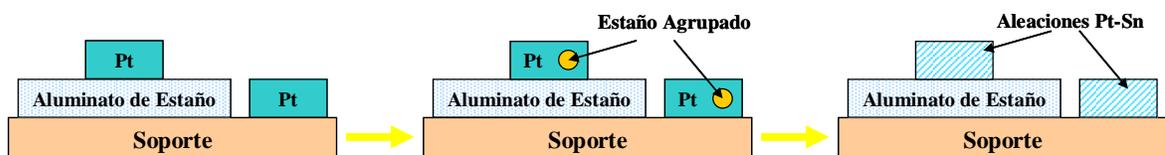


Figura 1.6 Modelo de Interacción Platino-Estaño

Algunas características de los catalizadores tienen impacto significativo sobre las implementaciones industriales:

- Los catalizadores Pt/Sn experimentan un doble mecanismo, envejeciendo a causa del ensuciamiento por coque y por sinterización.

- Los catalizadores Pt/Sn pueden tolerar el depósito de coque, teniendo buena actividad catalítica algunos días antes de pasarlo a etapa de regeneración.
- La actividad del catalizador y su resistencia a la formación de coque se incrementan con la presencia de H₂. Tecnologías comerciales pueden utilizar la recirculación de H₂. La alta presión parcial de H₂ reduce la formación de precursores de coque (diolefinas).
- La formación de coque es operacionalmente resuelta por el ciclo de regeneración con corrientes de oxígeno/vapor/cloro. La redistribución del Pt por cloro (a causa de la movilidad de Pt-clorado en la superficie) ayuda a reducir el envejecimiento del catalizador vía sinterización.
- La elección de un soporte óptimo debe considerar la acidez en su superficie (reducción de craqueo y tendencia hacia la isomerización).

1.4.2 Catalizadores basados en Cromo

Dos soportes potenciales son reportados en la literatura: ZrO₂ que muestra baja acidez y alta estabilidad térmica, y alúminas (δ - θ) seleccionadas actualmente como soportes para catalizadores comerciales.

La formulación de los catalizadores incluye la promoción con metales alcalinos, lo cual es fundamental para incrementar los sitios activos del Cr y disminuir la acidez en la superficie (tanto del Cr como de los óxidos de Al). De los diferentes promotores de Cr cada uno juega un papel fundamental en los catalizadores: Cr₂O₃ es termodinámicamente estable, el estado del Cr permanece en presencia de O₂ en exceso; especies diferentes de cromo se forman sobre catalizadores frescos soportados en alúmina como Cr⁶⁺, Cr⁶⁺ soluble, Cr³⁺ y cristales de Cr₂O₃. Todas las especies de Cr⁶⁺ desaparecen completamente reduciendo en alguna atmósfera (H₂, HC).

El comportamiento, actividad y estabilidad de catalizadores de cromo es influenciado fuertemente por la interacción de sitios activos con su medio. La desactivación permanente de catalizadores de cromo sobre alúmina involucra reacciones en estado sólido de la fase activa con el soporte con formación de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, como lo muestra la Figura 1.2 en donde se presenta un modelo de interacción cromo-alúmina [11].

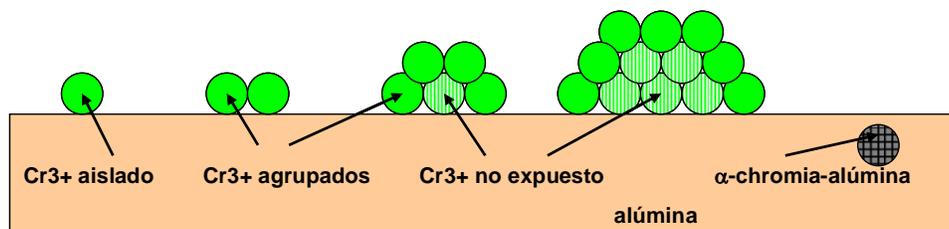


Figura 1.7 Modelo de Interacción Cromo-Alúmina

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

2.1 Preparación de Catalizadores

En este trabajo se estudiaron tres tipos de catalizadores: catalizadores comerciales, catalizadores comerciales modificados y catalizadores preparados en el laboratorio.

2.1.1 Catalizadores Comerciales

Se inició el procedimiento experimental con el catalizador CPt100, conteniendo 1% en peso de Pt sobre alúmina como soporte, donde se observó alta conversión de n-Pentano; sin embargo, la selectividad hacia pentenos fue muy baja. Se empleó otro catalizador con menor contenido de Pt, el CPt30, que presentó alta conversión y alta selectividad hacia ligeros, lo cual no es deseable, por ello se decidió modificarlo para disminuir el número total de sitios ácidos (NTSA).

Tabla 2.1 Catalizadores Comerciales

<i>Nombre</i>	<i>Composición</i>	<i>Carga Metálica</i>	<i>NTSA* (meq/g)</i>
CPt100	Pt/Al ₂ O ₃	1% Pt	0.1773
CPt30	Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Cl	0.3% Pt, 0.3% Sn	0.5474

* Analizados por NH₃-TPD

2.1.2 Catalizadores Comerciales Modificados

El catalizador comercial CPt30 se dopó con solución acuosa de KOH, con la finalidad de modificar la acidez residual del sólido catalítico, para lo cual se preparó una solución de KOH 0.05 N, de la cual se tomaron diferentes alícuotas dependiendo de los sitios ácidos a neutralizar en los diferentes lotes de catalizadores preparados. El método para la neutralización se llevó a cabo de acuerdo a los siguientes pasos, como lo muestra la Figura 2.1 [25].

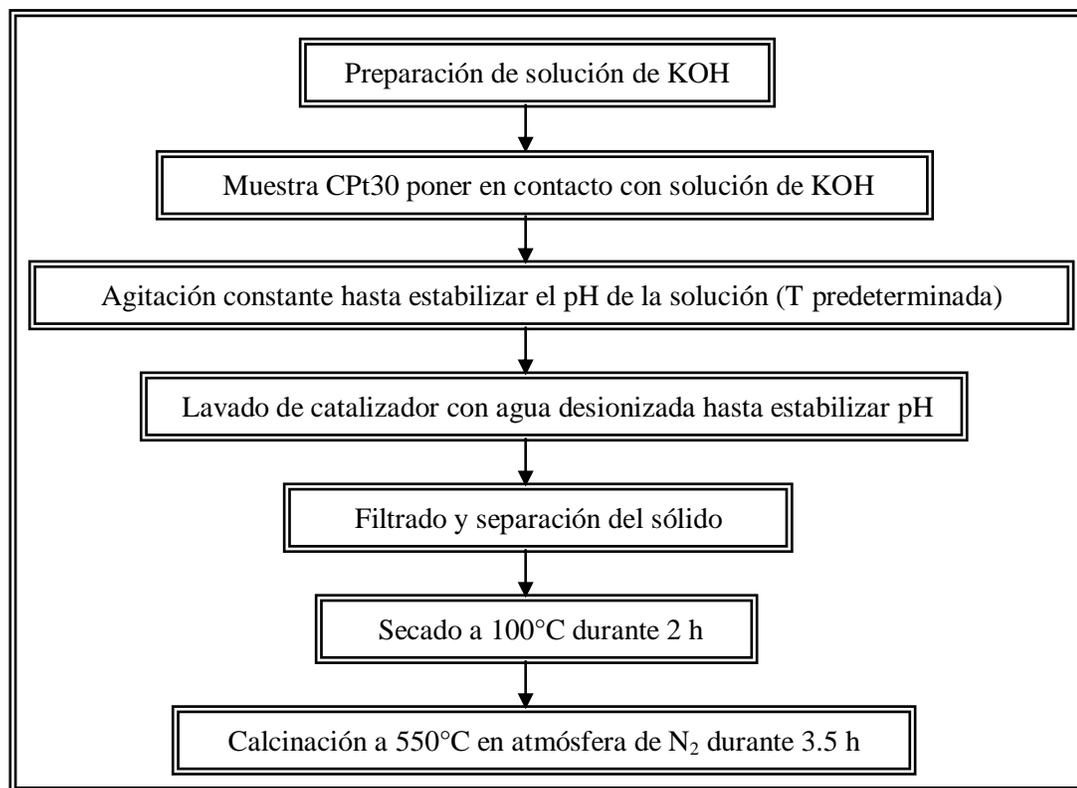


Figura 2.1 Procedimiento de Preparación para Catalizador CPT30 Modificado

Como resultado del procedimiento de preparación del catalizador se obtuvo una serie de sólidos comerciales modificados como lo muestra la Tabla 2.2, donde se puede observar que, aunque cambian drásticamente las condiciones de preparación de los catalizadores de la serie CPT30-1-6, los valores de acidez obtenidos no lograron disminuir más del 30%, y se mantuvieron constantes, debido a que el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ Cl tiene mayor número de sitios Lewis y el KOH ataca únicamente los sitios Bronsted, que son mucho menores.

2.1.3 Catalizadores Preparados en el Laboratorio

Se procedió a preparar un catalizador con un soporte que no favoreciera las reacciones de hidrogenación; es decir, con bajo NTSA y concentración de Pt menor que en el CPT30-6 (0.3 % peso) buscando la eficiencia en la reacción de deshidrogenación y los costos del catalizador preparado.

Se eligió como soporte Carbón Activado Marca Clarimex con un área superficial de 661.8 m²/g, NTSA de 0.05464 meq/g y volumen de poro de 0.6972 cm³/g. La sal de Pt utilizada fue H₂PtCl₆·6H₂O Marca ALDRICH 99.9%, sin purificación adicional.

Tabla 2.2 Catalizadores Comerciales Modificados

<i>Nombre</i>	<i>Concentración nominal de potasa en relación a los sitios ácidos a dopar</i>	<i>NTSA* (meq/g)</i>
CPt30-1	Cantidad estequiométrica.	0.3788
CPt30-2	50% de los sitios ácidos.	0.3950
CPt30-3	50% de los sitios ácidos a una temperatura de 318.15 K.	0.4181
CPt30-4	75% de los sitios ácidos.	0.4223
CPt30-5	25% en exceso de los sitios ácidos.	0.4090
CPt30-6	25 % en exceso de los sitios ácidos a temperatura de 318.15 K.	0.3992

Tabla 2.3 Catalizador Preparado

<i>Nombre</i>	<i>Composición</i>	<i>Carga Metálica</i>
CPt15	Pt/C	0.15 % Pt

Los lotes de catalizador de CPt15 se prepararon por el método de impregnación incipiente, con una carga metálica de Pt de 0.15 % peso. La Figura 2.2 ilustra las etapas seguidas para la preparación de esta serie de catalizadores [26].

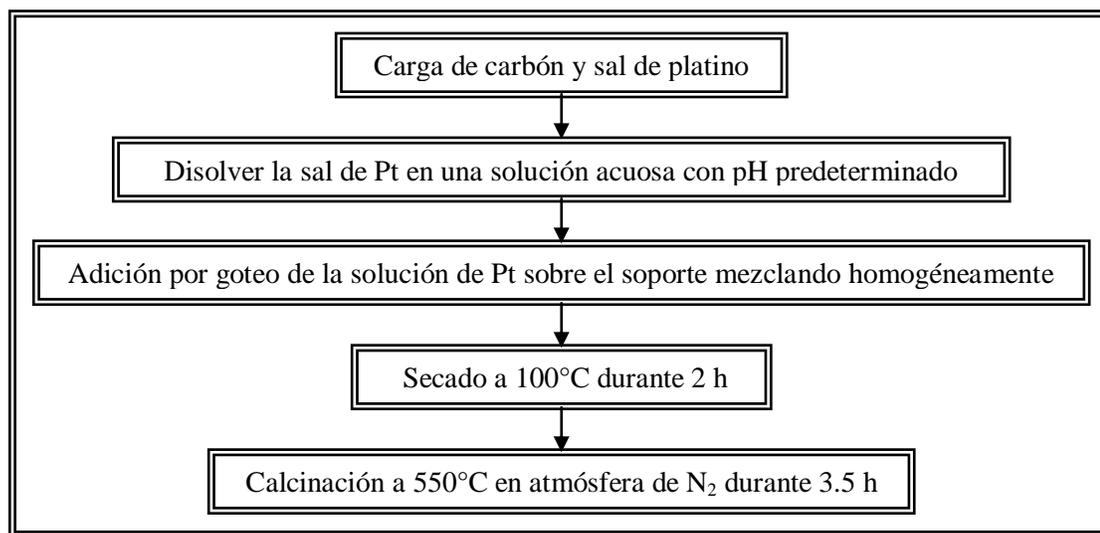


Figura 2.2 Procedimiento de Preparación para Catalizador CPt15

Resultado del procedimiento anterior es la serie de catalizadores preparados en el laboratorio (CPt15), enlistados en la Tabla 2.4. En la preparación de estos sólidos, el pH de la solución de impregnación, es independiente de la acidez residual.

Tabla 2.4 Catalizadores Preparados en el Laboratorio

<i>Nombre</i>	<i>Composición</i>	<i>NTSA* (meq/g)</i>
CPt15-1	Pt/C, disolvente del Pt H ₂ O con pH 5	0.03462
CPt15-2	Pt/C, disolvente del Pt H ₂ O con pH 1	0.03187
CPt15-3	Pt/C, disolvente del Pt H ₂ O con pH 14	0.04088
CPt15-4	Pt/C, disolvente del Pt H ₂ O con pH 10	0.03204
CPt15-5	Pt/C, disolvente del Pt H ₂ O con pH 12	0.03823

Debido a que el Sn reduce la acidez del soporte, neutraliza parcialmente sus sitios ácidos y disminuye la capacidad de adsorción de olefinas hacia Pt, impidiendo que se promuevan las reacciones secundarias derivadas de olefinas, se preparó catalizador con Sn y Ce, éste último busca mejorar la estabilidad catalítica de los catalizadores bimetálicos [27]. La Tabla 2.5 muestra un resumen de las características de estos catalizadores.

Tabla 2.5 Catalizadores Bimetálicos Preparados en el Laboratorio

<i>Nombre</i>	<i>Composición</i>	<i>Carga Metálica</i>	<i>NTSA* (meq/g)</i>
CPt15S	Pt-Sn/C	0.15% Pt, 0.3% Sn	
CPt15SC	Pt-Sn-Ce/C	0.15% Pt, 0.3% Sn, 2% Ce	0.0349

Igual que CPt15, los catalizadores CPt15S y CPt15SC fueron preparados por impregnación incipiente, empleando el mismo soporte y la sal precursora de Pt, se empleó además SnCl₂ Marca ALDRICH 98% y CeNO₃. 6H₂O Marca ALDRICH con 99%, sin purificación adicional. El procedimiento para la preparación de estos catalizadores se muestra en la Figura 2.3.

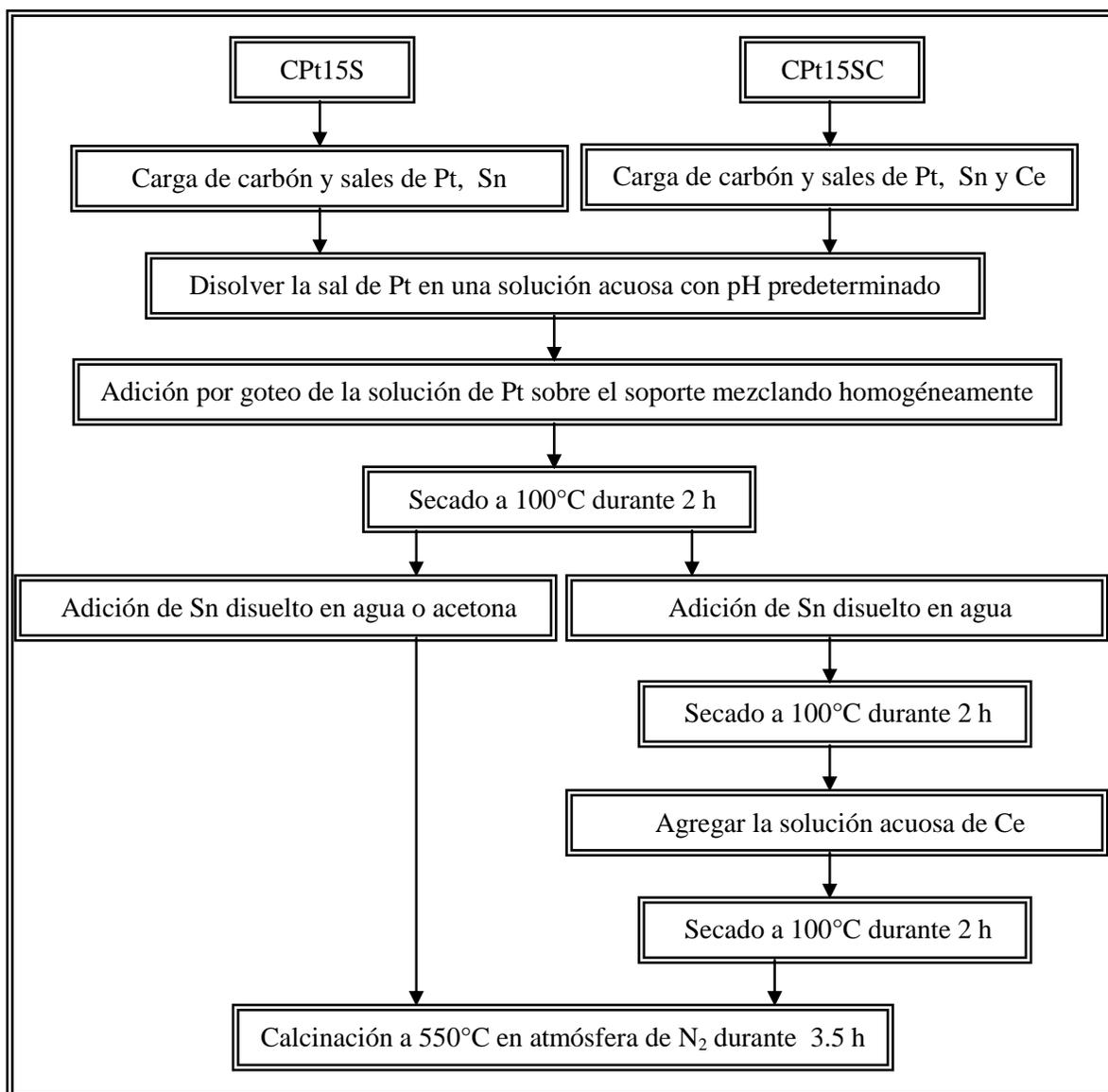


Figura 2.3 Procedimiento de Preparación para Catalizadores CPt15S y CPt15SC

2.2 Caracterización de los Catalizadores

Para buscar explicaciones del comportamiento del catalizador fue necesario llevar a cabo la caracterización de los sólidos probados, haciendo uso de las técnicas mostradas en la Tabla 2.6, utilizadas tanto para los catalizadores frescos como gastados.

Tabla 2.6 Técnicas de Caracterización Empleadas a los Sólidos Probados

<i>Técnica de Caracterización</i>	<i>Aplicación</i>	<i>Equipo</i>
Adsorción-Desorción de N ₂ a 77K	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Área Específica ➤ Volumen de Poro ➤ Distribución del Tamaño de Poro 	Autosorb 1C Quantachrome
Quimisorción Selectiva de NH ₃	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Número Total de Sitios Ácidos (NTSA) 	Autosorb 1C Quantachrome
Quimisorción Selectiva de H ₂	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Área Metálica ➤ Dispersión Metálica ➤ Tamaño de Cristalito 	Autosorb 1C Quantachrome
Termodesorción de NH ₃ (NH ₃ -TPD)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Fuerza de Sitios Ácidos ➤ Distribución de Sitios Ácidos ➤ Acidez Total 	ChemBET 3000 Quantachrome
Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Análisis Elemental 	Microscopio Electrónico JEOL 6300 Pioneer
Microscopía de Barrido (SEM)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Morfología del Sólido 	Microscopio Electrónico JEOL 6300 Pioneer
Absorción Atómica	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Carga Metálica 	Espectrómetro de Absorción Atómica Varian SpectraA220
Análisis Termogravimétrico (TGA)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Concentración de Coque 	STAR System de Mettler Toledo
Espectroscopia de Masas por Inducción de Plasma (MSD-ICP)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Digestión Ácida ➤ Análisis Elemental 	Perkin-Elmer Modelo 2400

Adsorción-Desorción de N₂ a 77 K: se lleva a cabo en un equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome. Las muestras previamente a su análisis son sometidas a pretratamiento, que consiste en calentar el sólido a 473.15 K dentro de una celda de cuarzo conectada a una línea de vacío a 5 mtorr, durante 12 horas. Se emplea el método B.E.T con N₂ para calcular el área específica de los sólidos, bajo la suposición de una geometría cilíndrica en la forma de los poros, se calculan tanto el volumen como el diámetro de poros promedio y los resultados de la distribución del tamaño de poros se calculan a partir del método B.J.H incorporado en el programa de cómputo del equipo [5].

Quimisorción Selectiva de NH₃: se realiza en el equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome. Se utilizó amoníaco al 99.5 % de pureza, la temperatura del análisis fue de

313.15 K. El equipo genera una curva de milimoles de gas adsorbido por gramo de catalizador contra la presión del gas en el sistema al estar en equilibrio con el sólido, de esta curva se busca una isoterma de adsorción, tipo Langmuir, de la cual por el método de extrapolación se calcula, la cantidad total de sitios ácidos presentes en el catalizador [6].

Quimisorción Selectiva de H₂: determina el número de sitios activos accesibles presentes en una muestra, particularmente, los metálicos. En el equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome, se mide la capacidad de quimisorber H₂ a diferentes presiones. De estos valores se puede estimar la cantidad de adsorbato requerido para formar una monocapa de gas quimisorbido, este valor puede emplearse en el cálculo de parámetros relacionados al número de sitios activos, como el área superficial activa (ASA). La literatura reporta diferentes métodos para determinar la capacidad de quimisorción de un sólido, aunque todos estos implican los siguientes pasos [5]: pretratamiento de la muestra, generación de la isoterma y sustracción de la contribución de la adsorción física.

Termodesorción de NH₃ (NH₃-TPD): esta técnica se fundamenta en las interacciones ácido-base entre el amoníaco y la superficie del catalizador, bajo un programa de temperatura controlada, este método se aplica para conocer la fuerza de sitios ácidos, distribución de sitios ácidos y acidez total. El análisis se llevó a cabo en el equipo ChemBET 3000 de la compañía Quantachrome [5].

Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva (EDS) por sus siglas en inglés: cuando los átomos de un material están ionizados por una radiación de alta energía, estos emiten rayos X característicos. EDS es una técnica espectroscópica de rayos X que se basa en la colección y dispersión de energía característica de rayos X. Un sistema de EDS consiste de una fuente de radiación de alta energía, usualmente electrones, una muestra, un detector de estado sólido, usualmente fabricado de Litio y Silicio; y un procesador de la señal electrónica. El espectro de rayos X, consta de una serie de bandas representativas y cantidad relativa de los elementos de cada muestra. El conteo o número de unidades en cada banda, puede convertirse en concentración o peso de cada elemento por comparación contra un estándar [5]. Las características del equipo EDS se enlistan en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7 Características del Equipo EDS

Elementos para análisis	Boro a Uranio
Destructiva	No
Cuantificación	Con ayuda de estándares
Precisión	4-5 % para concentraciones mayores a 5 % peso
Límite de detección	100-200 ppm
Profundidad de muestra	0.02 a 1 mm
Requerimientos de muestra	Sólidos, polvos
Uso principal	Análisis elemental complementario a técnicas como SEM y TEM

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) por sus siglas en inglés: esta técnica consiste en explorar o rastrear por medio de un haz de electrones y un fino sensor enfocados en una pequeña área rectangular, donde previamente fue colocada la muestra. El haz de electrones interactúa con la muestra y emite varias señales, cada una de las cuales puede detectarse apropiadamente, mostrando la morfología del sólido [5]. Las características del equipo SEM se enlistan en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8 Características del Equipo SEM

Uso principal	Magnificación de imágenes
Tipo de análisis	No destructivo
Intervalo de magnificación	10 X - 300,000 X; 5,000 X - 100,000 X
Energía en el haz	500 eV - 50 keV
Requerimientos en muestra	Ocasionalmente se requiere de cubrir las muestras con una película conductora, debe ser compatible con vacío
Tamaño de muestra	0.1 mm a 10 cm

Análisis Termogravimétrico (TGA) por sus siglas en inglés: sin pretratamiento, las muestras se corren con una rampa de 283.15 K por minuto en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 823.15 K, para determinar la concentración de coque depositado en el catalizador [5].

Espectroscopia de Masas por Inducción de Plasma (MSD-ICP): en esta técnica se emplea inducción de plasma para generar iones que son subsecuentemente analizados por espectrometría de masas. El plasma es una fuente de iones altamente eficiente y alcanza límites de detección del orden de un ppb para muchos elementos. Esta técnica permite análisis semicuantitativos, así como cuantitativos. Las muestras usualmente son introducidas como líquidos, gases y vapores. Para muestras sólidas normalmente se requiere un pretratamiento de digestión en medio ácido en microondas, previo a su análisis [5]. Las características del equipo MSD-ICP se enlistan en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9 Características del Equipo MSD-ICP

Elementos	Litio a Uranio, todos los isótopos, se excluyen algunos elementos
Cuantificación	Semicuantitativo y Cuantitativo
Precisión	0.2 % en isotópico, 5 % cuantitativo
Requerimientos en muestra	Soluciones, gases, vapores, sólidos previa digestión

2.3 Actividad Catalítica

2.3.1 Sistema de Reacción

Para realizar las pruebas de actividad catalítica de los sólidos seleccionados se dispuso de un sistema constituido de tres secciones principales: Dosificación de Gases, Sección de Reacción y Sección de Análisis. La Figura 2.4 muestra el esquema general del sistema de reacción.

El sistema cuenta con tres diferentes gases: H₂, N₂ y CO₂, de los cuales se utilizaron hidrógeno y nitrógeno (en algunos casos). La dosificación de los gases se realiza con medidores electrónicos de flujo másico (MFM-1, MFM-2 y MFM-3), controlados con un software de la marca ISRI (In Situ Research Instruments), posteriormente la corriente de H₂ (4) se divide en dos corrientes, una que pasa a través de un saturador (7) que contendrá la mezcla de pentanos, la cual se mantiene a temperatura constante entre 295.15 – 297.15 K y

108 kPa de presión. Las corrientes de los gases (5), (6) y (8) pasan a través de válvulas check (VC-1, VC-2 y VC-3) para mezclarse con la corriente de gas saturado con pentanos (14), y así pasar a la sección de reacción (16).

La sección de reacción consta de un reactor tubular de lecho fijo fabricado en acero inoxidable tipo 316, con 12 mm de diámetro interno por 45 cm de longitud, equipado con un horno de calentamiento con control de temperatura. Los intervalos de temperatura de reacción (T_r) fueron: 693.15, 723.15, 773.15 y 823.15 K. Cuenta también, con un control de presión de operación, parámetro que osciló entre 102 – 108 kPa. El sistema de reacción cuenta con un BYPASS, que en este caso, se utilizó para analizar la corriente de alimentación sin tener contacto con el catalizador. La corriente de productos de reacción (20) se divide en dos corrientes de producto, una que va directamente al venteo (21), y otra que está conectada en línea con el equipo de análisis cromatográfico (22).

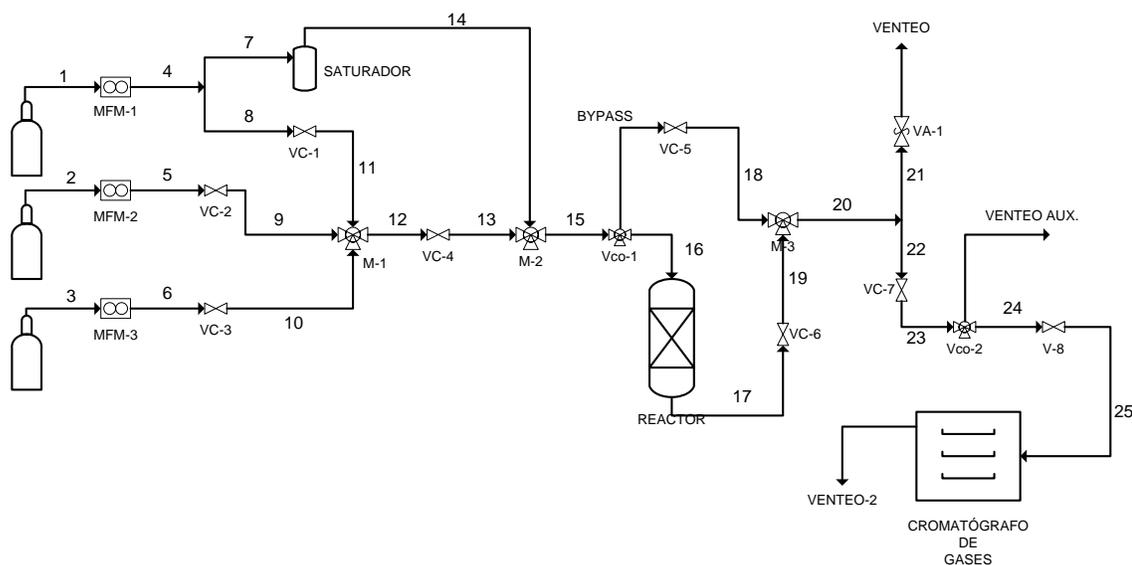


Figura 2.4 Esquema General del Sistema de Reacción

La corriente (25) entra a la sección de análisis, (Sistema Acoplado GC-FID-MSD, marca Agilent definido en la Tabla 2.10) al inyector del cromatógrafo de gases, como lo muestra la Figura 2.5, para realizar el SPLIT 100:1, y posteriormente entrar a la columna cromatográfica que separará en detalle todos los componentes de la mezcla, a las condiciones de separación cromatográfica para el sistema acoplado.

Tabla 2.10 Sistema Acoplado GC-FID-MSD, Marca Agilent

Sección	Modelo	Características
<i>Inyector</i>	Split/Splitless	La neumática del inyector tiene un control electrónico de presión en un intervalo de 101.3 a 790.8 kPa. Tiene instalado un sistema para compensación por el efecto del vacío. Se usó un inserto con vidrio Splitter de 4mm DI, con lana de cuarzo.
<i>Interfase</i>	Columna Capilar	Petrocol DH, 100m x 1.5 mm x 0.5µm marca Supelco.
<i>Sistema de Vacío</i>		Bomba de difusión enfriada por aire 100 L/s, por un difusor tipo Peltier.
<i>Detector de Masas</i>		Ionización: por un filamento <i>Hairpin</i> en una cámara de ionización anterior al analizador de trampa iónica. Posee control independiente de temperatura (373.15 a 523.15 K, 275.15 K). Analizador de masas entre 10 y 1000 uma, cuadrupolo de trampa iónica, los barridos pueden realizarse entre 0.05 y 10 s. La detección de iones positivos o negativos se consigue con un diodo de conversión que le permite aplicar un voltaje de +/- 15 kV.
<i>Control del cromatógrafo, adquisición y manejo de los datos</i>	Estación de trabajo Plus HP Rev A.07.01	Permite la identificación y procesamiento de datos cromatográficos. La identificación se logra contrastando espectros de masas contra los almacenados en base de datos NIST.

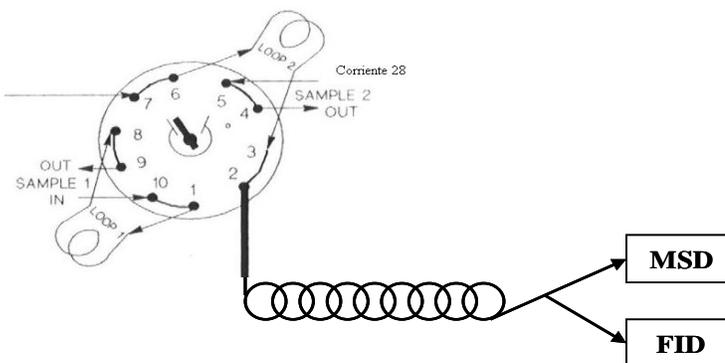


Figura 2.5 Trayectoria del Flujo de Salida en la Sección de Análisis

Para calibrar el flujo de la fase móvil, helio, se utilizaron aire y el gas de un encendedor. La calibración del espectrómetro de masas se realizó con perfluorotributilamina (PFTBA). Las condiciones cromatográficas y del espectrómetro de masas se detallan en la Tabla 2.11. Todos los espectros no conocidos se sometieron a la eliminación de los iones presentes en la línea de base del cromatograma, antes de compararse con los espectros de la biblioteca NIST.

Tabla 2.11 Condiciones de la Separación Cromatográfica para el Sistema Acoplado

<i>Sección</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Magnitud</i>
<i>Inyector</i>	Temperatura	523.15 K
	Presión al Inicio de la Columna	349.5 kPa
	Razón de Flujo	100:1
<i>Columna Petrocol DH</i>	Programa de Temperatura en el Horno	Inicio 308.15 K por 11 min. Calentamiento A: 274.65 K/min., hasta 323.15 K Isoterma A: 323.15 K por 2 min. Calentamiento B: 333.15 K/min., hasta 308.15 K
	Velocidad Inicial del Helio	22 cm/s (cte.)
<i>Detector</i>	Temperatura en Líneas de Transferencia	473.15 K
	Temperatura en cámara de ionización	503.15 K
	Parámetros del Barrido	1 barrido por segundo: a 4.50 min de 15 a 70 uma a 15.00 min de 30 a 100 uma a 30.00 min de 40 a 150 uma a 60.00 min de 50 a 190 uma

2.3.2 Procedimiento Típico de Operación para la Prueba de un Catalizador

Se inicia el calentamiento del reactor hasta llegar a la temperatura establecida, se cargan 400 g de mezcla de pentanos en el saturador, el cual se mantendrá a temperatura constante durante todo el proceso; se hace pasar el gas acarreador seleccionado a través del saturador para posteriormente pasar al sistema de reacción; se realiza una primera inyección al cromatógrafo para conocer la concentración inicial de reactivos.

Se pesa y se carga el catalizador al reactor para realizar la reducción del mismo con H₂ durante 1 hora a 723.15K.

Se alimenta el gas acarreador con pentanos, se registra este tiempo como el inicio de reacción, se realizan inyecciones al cromatógrafo para conocer la evolución del consumo de reactivos, así como el desempeño del catalizador a lo largo del tiempo de reacción, se mide el flujo de salida del reactor.

Al término de la operación se pesa el saturador para conocer la cantidad de reactivos alimentados y finalmente se obtienen los datos cromatográficos de cada inyección para su posterior manejo.

2.3.3 Determinación Cuantitativa de Reactivos y Productos

2.3.3.1 Estándares de Calibración

Para determinar cuantitativamente los reactivos y productos fue necesario elaborar curvas de calibración (Anexo A) que nos permitieran, haciendo uso de los datos cromatográficos (Unidades de Área), conocer las moles de las especies analizadas en el cromatógrafo. Se realizaron curvas de calibración utilizando los compuestos que se enlistan a continuación en la Tabla 2.12:

Tabla 2.12 Reactivos Utilizados para Estándares de Calibración

<i>Compuesto</i>	<i>Características</i>
2,2,4 Trimetilpentano	Marca ALDRICH 99.8 %
Pentano	Marca ALDRICH ≥ 99 %
2-Metilbutano	Marca ALDRICH ≥ 99 %
3-Metil-1-buteno	Marca ALDRICH 95 %
1-Penteno	Marca ALDRICH 99 %
2-Metil-1-buteno	Marca ALDRICH ≥ 99.5 %
Trans-2-penteno	Marca ALDRICH ≥ 99 %
cis-2-penteno	Marca ALDRICH 98 %
2-Metil-2-buteno	Marca ALDRICH + 99 %
Ciclopentano	Marca ALDRICH 99 %

Se preparó una solución con 2,2,4 Trimetilpentano como disolvente y el compuesto del que se realizaría el estándar de calibración, se calculan las moles que se van a inyectar manualmente al cromatógrafo y se obtienen las unidades de área (UA) correspondientes al número de moles inyectados. Se manejan diferentes volúmenes de inyección y SPLIT, lo cual nos proporcionará una serie de puntos que posteriormente se graficarán, obteniendo así las curvas de calibración.

Para las curvas de calibración de los compuestos ligeros se contó con una mezcla primaria certificada contenida en un cilindro de 4 m³ Marca INFRA.

Tabla 2.13 Mezcla Primaria

<i>Componentes</i>	<i>Concentración (cmol/mol)</i>
Propileno	0.2
Propano	0.4
iso-Buteno	0.3
iso-Butano	0.3
n-Butano	0.3
Nitrógeno	Balance

El tanque de la mezcla primaria se conecta a la válvula de inyección del cromatógrafo de gases para realizar una inyección, se calculan las moles inyectadas de cada

componente y se obtienen diferentes puntos que generarán las ecuaciones de ajuste de los compuestos ligeros.

2.3.3.2 Procesamiento de Datos Cromatográficos

Una vez alcanzado el régimen permanente en el sistema se genera el archivo .doc del blanco y de las inyecciones a lo largo del tiempo de reacción. Se identifican las especies presentes en el cromatograma según el tiempo de retención y su espectro de masas, este se contrasta contra el espectro patrón de la base de datos integrada a la estación de trabajo (NIST Mass Spectral Search Program Mass Spectral Library Ver. 2.0, 2002) dichas especies se identifican y clasifican como se indica en la Tabla 2.14.

Tabla 2.14 Clasificación de Productos de Reacción

Ligeros	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Propileno ➤ Propano ➤ iso-Buteno ➤ iso-Butano ➤ n-Butano
Olefinas (O₅)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ 3-Metil-1-Buteno (3M-1O4) ➤ 1-Penteno (1O5) ➤ 2-Metil-1-Buteno (2M-1O4) ➤ trans-2-penteno (t-2-O5) ➤ cis-2-penteno (c-2-O5) ➤ 2-Metil-2-Buteno (2M-2O4)
Otros	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Diolefinas ➤ Ciclopenteno ➤ Ciclopentano ➤ Hexano ➤ Benceno

Una vez realizada la prueba de actividad catalítica se obtienen los datos cromatográficos, que se procesaron y analizaron en la hoja de cálculo que se elaboró en lenguaje de programación Excel compuesta de las secciones mostradas en la Figura 2.6.

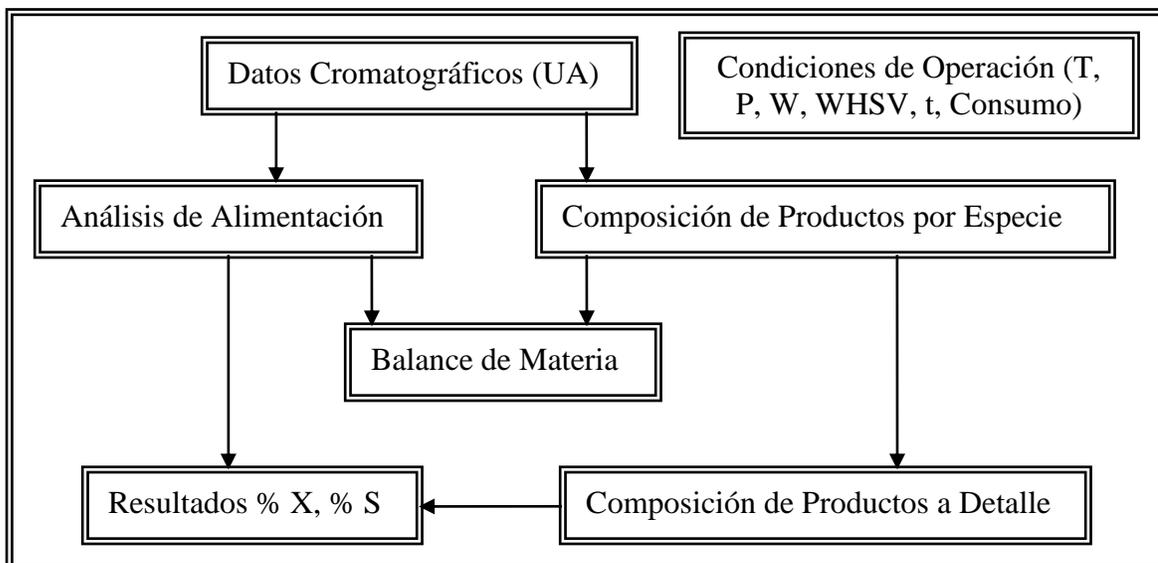


Figura 2.6 Procesamiento de Datos Cromatográficos con Base en Hoja de Cálculo Excel

De la sección de análisis se obtienen los datos cromatográficos (UA), Tabla 2.15, que se capturan en la hoja de cálculo para iniciar su análisis y procesamiento.

Tabla 2.15 Datos Cromatográficos de una Prueba de Actividad Catalítica

Inyección 14		TOS (min)	2362
Especie	Tiempo Retención	Especie	UA
C ₃ H ₆	36.696	O ₃	2,507,093
C ₃ H ₈	37.351	iC ₄	266,670
iC ₄ H ₈	37.700	iO ₄	1,051,920
nC ₄ H ₁₀	38.053	nC ₄	61,198
C ₅ H ₁₀	39.172	3-M 1-O ₄	3,954,598
iC₅H₁₂	39.744	iP₅	386,027,956
C ₅ H ₁₀	40.24	1O ₅	5,993,930
C ₅ H ₁₀	40.517	2-M 1-O ₄	17,068,855
C₅H₁₂	40.721	P₅	214,191,430
C ₅ H ₁₀	40.512	t-2-O ₅	16,186,746
C ₅ H ₁₀	41.383	c-2-O ₅	7,420,901
C ₅ H ₁₀	41.626	2-M 2-O ₄	28,566,233
C ₅ H ₆	40.923	Dieno	
C ₅ H ₈	41.749	CyO ₅	
C ₅ H ₁₀	42.371	CyP ₅	2,013,882
C ₆ H ₁₄	43.522	P ₆	339,373
C ₆ H ₆	44.243	Benceno	230,326

La hoja de cálculo cuenta, además de la sección de datos cromatográficos, con un apartado donde se indican las condiciones de operación, como lo muestra la Tabla 2.16. Se explica el algoritmo de cálculo de la prueba validada con el catalizador reducido Pt/C, utilizando como solución de impregnación, H₂O con pH=12 modificado con KOH, calcinado en atmósfera de N₂ a 823.15 K durante 3.5 h.

Tabla 2.16 Condiciones de Operación de la Prueba Catalítica

Deshidrogenación de la Mezcla de Pentanos Preparada, Flujo de H₂ (s) = 1 mL/min								
Características del Catalizador	Tr (K)	Tsat (K)	Pr (kPa)	Psat (kPa)	Masa Catalizador (g)	WHSV (min⁻¹)	θ de reacción	Consumo de Reactivos (g)
Catalizador Reducido Pt/C disolvente de Pt: H ₂ O pH12 Calcinado en atmósfera de N ₂ a 823.15 K 3.5 h	823.15	296.65	102	108.2	3.0003	0.015809	42 h 10 min	120

Cuantificación de la Corriente de Alimentación

El flujo de alimentación se calcula por el consumo de reactivo, que se determina pesando la mezcla de pentanos contenida en el saturador, antes y después de la prueba de actividad catalítica, y se corrobora calculando con las curvas de calibración.

Las condiciones de la alimentación para esta corrida y unidades de área de los compuestos presentes en la alimentación son:

Tr (K)	823.15	H ₂ (mL/min)	1
Pr (kPa)	102	Qv (mL/min)	21.9
Tsat (K)	296.65	SPLIT	200
Psat (kPa)	108	Total Flow	304

Compuesto	UA
O ₃	10,783,543
iC ₄	29,458
iO ₄	5,019,463
nC ₄	2,875,129
3M-1O ₄	140,597
iP₅	536,782,554
1-O ₅	2,048,786
2M-1O ₄	1,279,571
nP₅	265,887,080
c-2-O ₅	1,053,134
2M-2O ₄	3,043,290
CyP ₅	305,761

Flujo de Alimentación por Consumo de Reactivos

Consumo de Reactivos = 120 g

TOS = 42 h 10 min

PM P5's = 72 g/mol

$$Alimentación = \frac{129g}{72g/mol} = 1.6667 \text{ mol P5's}$$

$Flujo de Alimentación (Q_{Alim P5's}) = \frac{1.6667 \text{ mol P5's}}{2530 \text{ min}} * 0.95 = 6.2582 \times 10^{-04} \frac{\text{mol P5's}}{\text{min}}$

Fracción de iP5 y nP5:

Componente	UA	X
iP5	536,782,554	0.66875
nP5	265,887,080	0.33125
Total	802,669,634	1.00000

$$Q_{Alim iP5} = Q_{Alim P5's} * x_{iP5} = 4.1852 \times 10^{-04} \frac{\text{mol iP5}}{\text{min}}$$

$$Q_{Alim nP5} = Q_{Alim P5's} * x_{nP5} = 2.0731 \times 10^{-04} \frac{\text{mol nP5}}{\text{min}}$$

Flujo de Alimentación por Curvas de Calibración

Aplicando las ecuaciones de ajuste al **iP5** y **nP5** a la inyección para determinar la alimentación se tiene:

$$\mathbf{iP5:} \quad \frac{536,782,554 + 4,194,802.6402}{4.8099468 \times 10^{16}} = 1.12471 \times 10^{-08} \text{ mol iP5}$$

$$\mathbf{nP5:} \quad \frac{265,887,080 - 705,422.6531}{4.1419581 \times 10^{16}} = 6.40233 \times 10^{-09} \text{ mol nP5}$$

El cálculo del flujo molar de alimentación se obtiene de la siguiente ecuación:

$$Q_{Alim} = \frac{mol \cdot Q_v}{Vol. Loop \cdot \frac{Q_c}{2}} [=] \frac{mol \cdot \frac{mL}{min}}{\frac{mL}{min} \cdot \frac{mL}{min}} [=] \frac{mol}{min}$$

Donde:

Q_v = Flujo volumétrico medido a la salida del reactor.

Q_c = Flujo volumétrico de acarreador en la columna.

Vol. Loop = Volumen de muestra que se inyecta la columna (0.25 mL).

Total Flow = Total Flow Split (dependerá del SPLIT que se maneja en el cromatógrafo).

Cálculo del flujo molar de la alimentación:

$$Q_{Alim P5} = \frac{1.12471 \times 10^{-08} \cdot 21.9}{\frac{0.25}{304} \cdot \frac{1.5}{2}} = 3.9935 \times 10^{-04} \frac{mol}{min}$$

$$Q_{Alim nP5} = \frac{6.40233 \times 10^{-09} \cdot 21.9}{\frac{0.25}{304} \cdot \frac{1.5}{2}} = 2.2733 \times 10^{-04} \frac{mol}{min}$$

$$Q_{Alim P5's} = 6.2668 \times 10^{-04} \frac{mol P5's}{min}$$

Como se puede observar el flujo de alimentación calculado por ambos métodos coincide.

Análisis Típico

Condiciones de la inyección 14 a un TOS de 2362 min:

Tr (K)	823.15	H ₂ (mL/min)	1
Pr (kPa)	102	Qv (mL/min)	24.46
Tsat (K)	296.65	SPLIT	200
Psat (kPa)	108	Total Flor	304

Especie	UA Inyección	UA Especie Blanco	UA Reales
O ₃	13,290,636	10,783,543	2,507,093
iC ₄	296,128	29,458	266,670
iO ₄	3,967,543	5,019,463	1,051,920
nC ₄	2,936,327	2,875,129	61,198
3 M-1 O ₄	4,095,195	140,597	3,954,598
iP₅	386,027,956	536,782,554	386,027,956
1 O ₅	8,042,716	2,048,786	5,993,930
2 M-1 O ₄	18,348,426	1,279,571	17,068,855
nP₅	214,191,430	265,887,080	214,191,430
t-2-O ₅	16,186,746		16,186,746
c-2-O ₅	8,474,035	1,053,134	7,420,901
2 M-2 O ₄	31,609,523	3,043,290	28,566,233
CyP ₅	2,319,643	305,761	2,013,882
P ₆	339,373		339,373
Benceno	230,326		230,326

Sustituyendo las UA en las ecuaciones de calibración correspondientes para encontrar las moles que resultan del análisis cromatográfico se tiene:

Ligeros:

$$O_3: \frac{2,507,093 - 283,653.3220}{3.7705610 \times 10^{16}} = 5.8968 \times 10^{-11} \text{ mol } O_3$$

$$iC_4: \frac{266,670 + 204,159.5359}{4.8059844 \times 10^{16}} = 9.7967 \times 10^{-12} \text{ mol } iC_4$$

$$iO_4: \frac{1,051,920 - 157,934.2645}{5.1463498 \times 10^{16}} = 1.7371 \times 10^{-11} \text{ mol } iO_4$$

$$nC_4: \frac{61,198 + 169,624.8719}{4.880493 \times 10^{16}} = 4.7295 \times 10^{-12} \text{ mol } nC_4$$

ligeros: 9.0866x10⁻¹¹ moles

Olefinas:

$$3M-1O_4: \frac{3,954,598 - 11,818.7241}{4.8428864 \times 10^{16}} = 8.1414 \times 10^{-11} \text{ mol } 3M - 1O_4$$

$$1O_5: \frac{5,993,930 + 18,818,733.0850}{7.1046342 \times 10^{16}} = 3.4925 \times 10^{-10} \text{ mol } 1O_5$$

$$2M-1O_4: \frac{17,068,855 + 14,194,233.7288}{5.7593585 \times 10^{16}} = 5.4282 \times 10^{-10} \text{ mol } 2M - 1O_4$$

$$t-2-O_5: \frac{16,186,746 + 2,404,538.6652}{4.7460696 \times 10^{16}} = 3.9172 \times 10^{-10} \text{ mol } t - 2 - O_5$$

$$c-2-O_5: \frac{7,420,901 + 107,669.5140}{3.4680081 \times 10^{16}} = 2.1709 \times 10^{-10} \text{ mol } c - 2 - O_5$$

$$2M-2O_4: \frac{28,566,233 + 1,149,453.5714}{4.5289252 \times 10^{16}} = 6.5613110 \times 10^{-10} \text{ mol } 2M - 2O_4$$

Olefinas 5: 2.2384x10⁻⁰⁹ moles

Pentanos:

$$iP_5: \frac{386,027,956 + 4,194,802.6402}{4.8099468 \times 10^{16}} = 8.1128 \times 10^{-09} \text{ mol } iP_5$$

$$nP_5: \frac{214,191,430 - 705,422.6531}{4.1419581 \times 10^{16}} = 5.1542 \times 10^{-09} \text{ mol } nP_5$$

$$\text{Pentanos: } 1.3267 \times 10^{-08} \text{ moles}$$

Otros:

$$\text{Otros: } \frac{2,583,581 + 5,007,789.6271}{5.4688261 \times 10^{16}} = 1.3881 \times 10^{-10} \text{ mol otros}$$

$$\text{Otros: } 1.3881 \times 10^{-10} \text{ moles}$$

Cálculo del flujo molar de los productos a la salida el reactor:

$$Q_{\text{Productos}} = \frac{\text{mol} \cdot \text{min} \cdot Q_v}{\text{Vol. Loop} \cdot \frac{Q_c}{2}} \left[\frac{\text{mol} \cdot \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{\frac{\text{mL}}{\text{min}} \cdot \frac{\text{mL}}{\text{min}}} \right] \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right]$$

$$Q_{\text{ligeros}} = \frac{9.0866 \times 10^{-11} \cdot 24.46}{\frac{0.25}{304} \cdot \frac{1.5}{2}} = 3.6035 \times 10^{-06} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$Q_{\text{Olefinas}} = \frac{2.2384 \times 10^{-09} \cdot 24.46}{\frac{0.25}{304} \cdot \frac{1.5}{2}} = 8.8771 \times 10^{-05} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$Q_{iP5} = \frac{8.1128 \times 10^{-09} * 24.46}{\frac{0.25}{304} * \frac{1.5}{2}} = 3.2174 \times 10^{-04} \frac{mol}{min}$$

$$Q_{nP5} = \frac{5.1542 \times 10^{-09} * 24.46}{\frac{0.25}{304} * \frac{1.5}{2}} = 2.0441 \times 10^{-04} \frac{mol}{min}$$

$$Q_{otros} = \frac{1.3881 \times 10^{-10} * 24.46}{\frac{0.25}{304} * \frac{1.5}{2}} = 5.5050 \times 10^{-06} \frac{mol}{min}$$

Los cálculos anteriores se resumen en la siguiente tabla:

<i>Alimentación</i>	<i>mol/min</i>	<i>Productos</i>	<i>mol/min</i>
iP ₅ [°]	4.1852x10 ⁻⁰⁴	iP ₅ ^t	3.2174x10 ⁻⁰⁴
		nP ₅ ^t	2.0441x10 ⁻⁰⁴
nP ₅ [°]	2.0731x10 ⁻⁰⁴	O ₅	8.8771x10 ⁻⁰⁵
		Ligeros	3.6035x10 ⁻⁰⁶
		Otros	5.5050x10 ⁻⁰⁶
Total	6.2582x10 ⁻⁰⁴	Total	6.2402x10 ⁻⁰⁴

El balance de materia cierra en un 99.71%.

Cálculo de Conversión

$$X_{iP5} = \frac{iP5^{\circ} - iP5^t}{iP5^{\circ}} * 100 = \frac{4.1852 \times 10^{-04} - 3.2174 \times 10^{-04}}{4.1852 \times 10^{-04}} * 100 = 23.12\%$$

$$X_{nP5} = \frac{nP5^{\circ} - nP5^t}{nP5^{\circ}} * 100 = \frac{2.0731 \times 10^{-04} - 2.0441 \times 10^{-04}}{2.0731 \times 10^{-04}} * 100 = 1.40\%$$

$$X_{Tot} = \frac{(iP5^{\circ} + nP5^{\circ}) - (iP5^t + nP5^t)}{(iP5^{\circ} + nP5^{\circ})} * 100 = \frac{6.2582 \times 10^{-04} - 5.2614 \times 10^{-04}}{6.2582 \times 10^{-04}} * 100 = 15.93\%$$

Cálculo de Selectividad

$$S(O_5) = \frac{O_5}{(iP_5^\circ + nP_5^\circ) - (iP_5^t + nP_5^t)} * 100 = \frac{8.8771 \times 10^{-05}}{9.9681 \times 10^{-05}} * 100 = 89.05\%$$

$$S(\text{ligeros}) = \frac{\text{ligeros}}{(iP_5^\circ + nP_5^\circ) - (iP_5^t + nP_5^t)} * 100 = \frac{3.6035 \times 10^{-06}}{9.9681 \times 10^{-05}} * 100 = 3.62\%$$

$$S(\text{otros}) = \frac{\text{otros}}{(iP_5^\circ + nP_5^\circ) - (iP_5^t + nP_5^t)} * 100 = \frac{5.5050 \times 10^{-06}}{9.9681 \times 10^{-05}} * 100 = 5.52\%$$

Cálculo de Rendimiento

$$R(O_5) = \frac{O_5}{(iP_5^\circ + nP_5^\circ)} * 100 = \frac{8.8771 \times 10^{-05}}{6.2582 \times 10^{-04}} * 100 = 14.18\%$$

2.3.4 Parámetros de Operación

A lo largo de la experimentación se manejaron diferentes parámetros de operación en intervalos, según muestra la Tabla 2.17. Inicialmente estos parámetros se proponen para todas las muestras de catalizadores.

Tabla 2.17 Parámetros de Operación Estudiados

Parámetro	Intervalos
Temperatura de Reacción (K)	693.15, 723.15, 773.15, 823.15
Relación H ₂ /HC (mol/mol)	0.2, 2.0, 2.2
Masa de Catalizador (g)	2, 3, 4, 6, 10
Presión de Operación (kPa)	102 – 108
Temperatura del Saturador (K)	295.15 – 297.15
Presión del Saturador (kPa)	108

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pruebas de Actividad Catalítica en Catalizadores Comerciales

La alúmina es el soporte generalmente empleado en la preparación de catalizadores de deshidrogenación de parafinas. Entre sus evidentes ventajas está su capacidad para mantener un alto grado de dispersión del platino, lo que es esencial para alcanzar una alta actividad; sin embargo, su fuerte acidez tiende a promover reacciones secundarias, tales como: isomerización e hidrodeseintegración; así como formación de coque, favorecida por la presencia de sitios ácidos presentes en la γ -alúmina empleada como soporte, como se muestra en la Tabla 3.1 donde se reportan los resultados de conversión, selectividad y productividad de las pruebas de actividad catalítica realizadas a los catalizadores comerciales CPt100 (1 % peso de Pt sobre alúmina) y CPt30 (0.3 % peso de Pt y 0.3 % peso de Sn, K sobre alúmina).

Tabla 3.1 Catalizadores Comerciales

Catalizador	Alimentación	Tr (K)	TOS (min)	% X (Total)	% S (O ₅)	% S (ligeros)	% S (otros)	mol O ₅ Tot/min g Cat
CPt100	n-P5, H ₂ , N ₂	823.15	274	29.27	51.94	38.39	5.37	4.1905E-06
CPt30	nP5, iP5, H ₂	823.15	230	25.17	47.21	42.57	10.22	1.7320E-05

%X: % Conversión de P₅s, %S: % Selectividad, %R: % Rendimiento

3.2 Efecto de la Adición de Potasio en Catalizadores CPt30

La baja selectividad hacia olefinas O₅, elevada selectividad hacia ligeros, baja productividad, además de alto contenido de platino, fueron los criterios considerados para descartar el uso del CPt100 (1% Pt/Al₂O₃), y no obstante que el CPt30 (0.3%Pt-0.3%Sn-K/Al₂O₃ Cl), cuenta con 70% menos de Pt, se puede obtener una mejor productividad.

Es necesario incrementar la selectividad hacia olefinas O₅ y disminuir lo más posible las reacciones de hidrodeseintegración, por lo que se optó por la neutralización de los sitios ácidos, total o parcialmente por adición de metales alcalinos, ya que

éste es un procedimiento para reducir la formación de hidrocarburos lineales derivados de pentanos y reacciones de isomerización de estos. En este trabajo se redujo la acidez de estos catalizadores de acuerdo al procedimiento mostrado en la Tabla 2.2.

La Tabla 3.2 muestra resultados de las pruebas de catalizadores comerciales una vez modificados en sus propiedades ácidas, la corriente de alimentación fue constituida por: nP₅, H₂ y N₂.

Tabla 3.2 Catalizadores Comerciales Modificados

Catalizador	NTSA (meq/g)	Tr (K)	TOS (min)	% X (Total)	% S (O ₅)	% S (ligeros)	% S (otros)	% R (O ₅)	Producción mol O ₅ Tot/min g Cat
CPt30-1A	0.3788	798.15	256	31.71	73.15	6.95	4.94	23.20	1.3707E-05
CPt30-1B		723.15	232	42.58	60.47	22.08	8.46	25.75	5.4833E-06
CPt30-2A	0.3950	798.15	216	50.11	55.47	11.79	5.38	27.80	1.5647E-05
CPt30-2B		723.15	120	68.07	24.00	45.83	2.74	16.34	5.6463E-06
CPt30-3A	0.4181	723.15	197	63.72	49.48	18.60	3.71	31.53	8.0707E-06
CPt30-3B		723.15	467	37.08	64.51	4.74	3.84	23.92	7.5459E-06
CPt30-4A	0.4223	723.15	145	41.42	46.79	3.24	4.52	19.38	5.5687E-06
CPt30-5A	0.4090	798.15	323	36.30	71.36	8.76	6.31	25.90	1.4708E-05
CPt30-6A	0.3992	723.15	420	24.98	83.10	1.70	8.58	20.76	4.9355E-06

%X: % Conversión de P₅s, %S: % Selectividad, %R: % Rendimiento

La Tabla 3.3 presenta la composición de K determinada por análisis elemental utilizando la técnica: Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva (EDS), la determinación de NTSA tanto del catalizador comercial, así como del comercial modificado, se muestra en la Tabla 3.4.

La reducción en la acidez total representó entre el 22 y 38 % del valor original de acidez en catalizadores CPt30 para todos los casos tratados. Esto encuentra una posible explicación por la naturaleza ácida de la alúmina, la que cuenta con una gran proporción de acidez Lewis, que no es posible neutralizar con tratamiento con KOH.

Tabla 3.3 Análisis Elemental para el Catalizador CPt30-6

Análisis Químico (Digestión Ácida y Análisis Elemental por ICP)	
Óxido	CPT30-6
Al ₂ O ₃	98.9659
Fe ₂ O ₃	0.1046
MgO	0.0239
Na ₂ O	0.2162
K₂O	0.3606
SO	0.3288
Total	100

Tabla 3.4 Determinación del NTSA por Quimisorción de NH₃ para Catalizadores CPt30 y CPt30-6J

Acidez Total por Quimisorción de NH ₃ a 308.15 K	
Catalizador	NTSA (meq/g Cat.)
CPT30	0.5154
CPT30-6J	0.3204

Estos catalizadores de la serie CPt30 y CPt30 modificado, fueron analizados desde el punto de vista de sus propiedades texturales. Resultados de este análisis se muestran en la Tabla 3.5 donde se pone en evidencia la estabilidad en las propiedades morfológicas, lo que se puede explicar por la completa fusión de KOH (630 K), lo que permite suponer una distribución completa en la superficie del soporte y la ausencia de taponamiento en boca de poros por obstrucción de potasio. Por tanto la adición de K sobre este tipo de catalizadores no modifica sus características texturales, lo que concuerda con información reportada por Siri et al [29].

Tabla 3.5 Propiedades Morfológicas del Catalizador CPt30

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Volumen Poros (cm ³ /g)	Diámetro Poro (Å)
CPT30	228	0.816	156
CPT30-J	212	0.795	155

Ante estos resultados de acidez total residual y valores de conversión de pentanos, baja selectividad y rendimiento de pentenos, para el catalizador CPt30, se exploró el cambio de soporte por carbón activado, el que representa valores de acidez total mucho menores comparados contra los presentados por γ -alúmina soporte, así como en catalizadores comerciales, acidez modificada también con solución de KOH, la composición de estos catalizadores fue determinada por análisis elemental por EDS y absorción atómica como se indica en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Análisis Elemental por EDS a Catalizadores CPt15-5 (Pt-K/C)

Elemento	CPt15-5 Fresco	CPt15-5 Gastado TOS = 2000min
	% Elem	% Elem
C	72.369	81.071
K	0.211	0.238
Pt	0.15	0.15

Valores de acidez total en carbón activado, así como en catalizadores preparados a partir de este soporte, serie CPt15, se presentan en la Tabla 3.7, donde se muestran valores tanto de acidez como de caracterización textural.

Tabla 3.7 Caracterización Textural y NTSA del Catalizador CPt15

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Volumen Poros (cm ³ /g)	Diámetro Poro (Å)	NTSA (meq/g Cat.)	TOS (min)
Carbón Soporte	707	0.770	44	0.05464	----
CPt15-5 Fresco	676	0.710	42	0.05844	----
CPt15-4A	493	0.578	47	----	312
CPt15-5L	245	0.470	77	0.03823	3041
CPt15-5M	156	0.330	85	0.03973	2725
CPt15-5P	483	0.540	45	----	1235

Se observa una pérdida de 5 a 7 % en el área específica y porosidad, NTSA permanece prácticamente constante al contrastar catalizador fresco contra el soporte solamente pretratado por calcinación. Los catalizadores gastados: CPt15-5L y CPt15-5M

que estuvieron en contacto con los reactivos durante más tiempo que el CPt15-4A y el CPt15-5P, presentan una pérdida de área específica mayor.

En la Tabla 3.8 se presentan resultados obtenidos para la conversión de pentanos, % de selectividad, rendimiento y productividad hacia olefinas O_5 de la serie de catalizadores preparados en laboratorio CPt15, alimentando nP₅, iP₅ e H₂ a una temperatura de reacción de 693.15 K

Tabla 3.8 Catalizadores Preparados en Laboratorio Pt/C

Catalizador	pH modificado ¹	Tr (K)	TOS (min)	% X (Total)	% S (O ₅)	% S (ligeros)	% S (otros)	% R (O ₅)	mol O ₅ Tot/min g Cat
CPt15-1 ^a	Ph 5	693.15	275	12.37	95.94	0.79	3.26	11.87	1.8839E-05
CPt15-2 ^a	Ph 1	693.15	375	10.94	88.82	2.48	8.70	9.72	1.7225E-05
CPt15-3 ^a	pH 14	693.15	595	7.77	95.53	0.03	4.48	7.42	1.7355E-05
CPt15-4C	Ph 10	693.15	375	8.03	92.98	2.00	4.86	7.47	1.4804E-05
CPt15-5 ^a	pH 12	693.15	486	10.31	95.22	1.34	3.45	9.82	1.8977E-05

¹ Se modificó el pH del disolvente (H₂O) con KOH o HCl.

Como se mencionó anteriormente en el apartado 2.1.3 los catalizadores bimetalicos tienen beneficios, que pueden ser explicados en base a dos teorías principales que exponen el efecto del Sn; Efecto Electrónico debido a que el Sn modifica el ambiente electrónico de los átomos de Pt y Efecto Geométrico, debido a la formación de pequeños ensambles contiguos entre el Pt y el Sn [30, 31].

Por ejemplo, el Sn previene las propiedades hidrogenolíticas del Pt, favorece la selectividad hacia las reacciones de deshidrogenación, disminuye el proceso de sinterización estabilizando el tamaño de partículas metálicas de Pt, disminuye la rapidez de formación de coque, lo cual incrementa el tiempo de vida del catalizador. Los resultados de los catalizadores bimetalicos preparados se presentan en la Tabla 3.9, donde se manejó alimentación compuesta de nP₅, iP₅ e H₂.

Tabla 3.9 Catalizadores Bimetálicos Preparados en Laboratorio, Pt-Sn/C y Pt-Sn/Ce-C

Catalizador	Tr (K)	TOS (min)	% X (Total)	% S (O ₅)	% S (ligeros)	% S (otros)	% R (O ₅)	mol O ₅ Tot/min g Cat
CPt15S-B	693.15	645	5.01	94.48	0.00	5.57	4.73	1.0980E-05
CPt15SC-A	773.15	225	22.48	77.67	15.06	7.28	17.46	2.1676E-05

El catalizador CPt15S-B presenta buena selectividad y productividad hacia olefinas O₅; sin embargo, la conversión es muy baja, se infiere por los resultados obtenidos en tres diferentes pruebas (Anexo B), que a lo largo del TOS se forma más nP₅ de lo alimentado debido a la promoción de la reacción de isomerización de iP₅ [32], lo que se refleja en la baja conversión de pentanos alimentados.

Buenos resultados de productividad y conversión se obtienen con el catalizador CPt15SC-A, aunque la selectividad hacia olefinas O₅ es baja, generando mayor producción de ligeros. Las propiedades morfológicas de los catalizadores bimetálicos preparados se enlistan en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10 Características Morfológicas de Catalizador CPt15S

Catalizador	Área Específica (m ² /g)	Volumen Poros (cm ³ /g)	Diámetro Poro (Å)	TOS (min)
CPt15S-A	685	0.73	43	512
CPt15S-C	460	0.56	48	1834

Si los criterios de comparación son selectividad, conversión y rendimiento, el catalizador seleccionado hasta este punto deberá ser CPt30-6A, de la serie de catalizadores comerciales modificados y el CPt15-5A, del lote de sólidos catalíticos preparados en laboratorio.

3.3 Efecto de la Naturaleza de la Parafina

Para conocer el efecto de la naturaleza de la parafina sobre los resultados de actividad catalítica se alimentó únicamente n-Pentano y se llevó a cabo la reacción de

deshidrogenación, posteriormente se empleó como reactivo sólo el i-Pentano. La Tabla 3.11 muestra los resultados de las pruebas de actividad catalítica.

Tabla 3.11 Efecto de la Naturaleza de la Parafina utilizando CPt15-5 a 823.15 K

Parafina	% X	X < P ₅			% S (Isom.)	% 3M-1O ₄	% 1-O ₅	% 2M-1O ₄	% t-2-O ₅	% c-2-O ₅	% 2M-2 ^o ₄
		Olef	% S (Lig.)	% S (Otros)							
i-P5	16.38	45.24	53.93	0.00	0.82	4.36	16.59	33.18	4.15	0.00	41.72
n-P5	20.30	36.32	56.80	3.43	3.45	0.00	26.37	0.00	41.22	28.03	4.37

En los resultados se puede observar claramente la tendencia de cada parafina, lo cual concuerda con el esquema de reacción mostrado en la Figura 3.1.

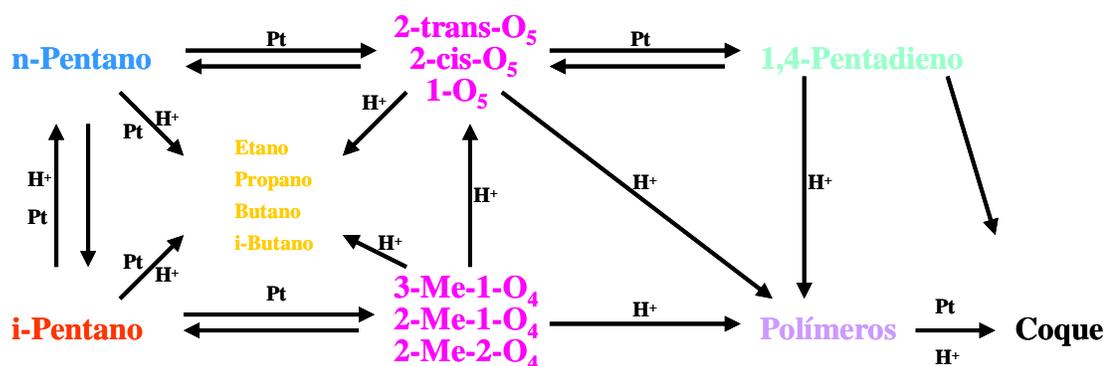


Figura 3.1 Esquema de Reacción de Deshidrogenación de Parafinas C₅

3.4 Efecto de la Temperatura de Reacción

Se estudió el desempeño de los catalizadores CPt30-6 y CPt15-5 como función de la temperatura de reacción. Se observa que la conversión de pentanos se incrementa con un aumento de la temperatura de reacción, así como la producción de pentenos en 25 % de aumento de 693.15 K a 823.15 K.

La tendencia mostrada en la conversión, no es la misma con la selectividad hacia pentenos, la cual disminuye marcadamente en un 30 % en el mismo intervalo de

temperatura de reacción. Estas tendencias son ilustradas gráficamente en las Figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

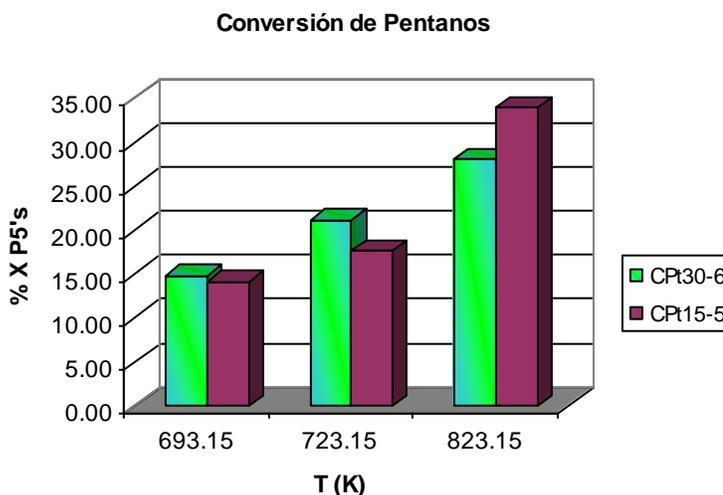


Figura 3.2 Conversión de Pentanos en Función de la Tr, H₂=1 mL/min, Catalizador CPT30-6 3g a un TOS = 450min, Catalizador CPT15-5 10g a un TOS = 700 min

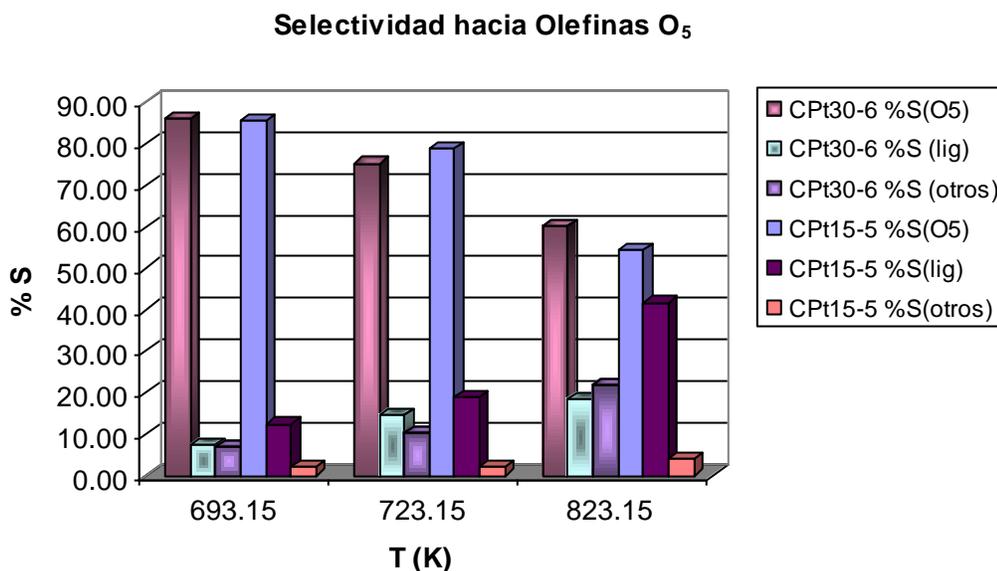


Figura 3.3 Selectividad en función de Tr, H₂=1mL/min, Catalizador CPT30-6 3g a un TOS=450min, Catalizador CPT15-5 10g a un TOS=700 min

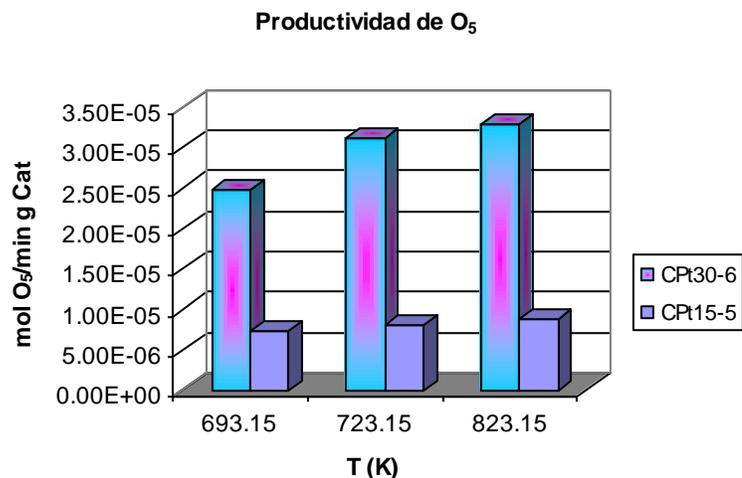


Figura 3.4 Productividad en función de la Tr, H₂=1mL/min, Catalizador CPt30-6 3g y un TOS = 450min, Catalizador CPt15-5 10g a un TOS = 700 min

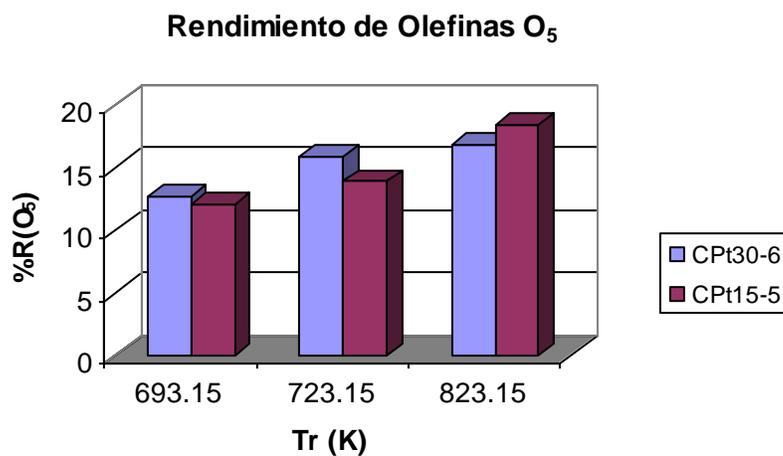


Figura 3.5 Rendimiento de Olefina O₅ en función de la Tr, H₂=1mL/min, Catalizador CPt30-6 3g y un TOS = 450min, Catalizador CPt15-5 10g a un TOS = 700 min

Estos resultados indican que a altas temperaturas de reacción predominan reacciones de desintegración formando hidrocarburos ligeros, este mismo comportamiento se presenta para ambos catalizadores.

3.5 Efecto del Tiempo de Residencia

El efecto del tiempo de residencia (W/F) sobre la conversión de pentanos es mostrado en la Figura 3.6 para los catalizadores CPt30-6 y CPt15-5 respectivamente.

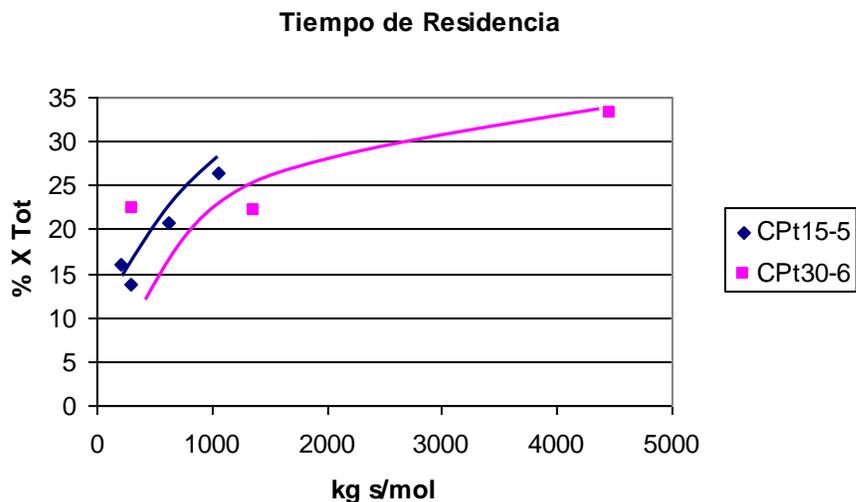


Figura 3.6 Efecto del Tiempo de Residencia en función de la Conversión de Pentanos, $H_2=1\text{mL/min}$ Catalizador CPt30-6: $T_r=723.15\text{ K}$, $TOS=250\text{min}$, Catalizador CPt15-5: $T_r=823.15\text{ K}$, $TOS=2500\text{min}$

En esos experimentos W/F fue modificado variando la cantidad de catalizador cargado bajo condiciones de alimentación constantes en un intervalo de W/F de 360 y 4,500 kg s/mol.

La conversión de pentanos se incrementa entre un 20 y 30 % en catalizador comercial modificado CPt30-6 y para el catalizador preparado en el laboratorio CPt15-5 entre 15 y 26 % en un intervalo de W/F de 144 y 1,050 kg s/mol.

Sin embargo, un ligero decremento es observado en la selectividad hacia olefinas O_5 de 85 a 75 % para el catalizador CPt30-6; mientras que, para el catalizador CPt15-5 se observa un decremento de 83 a 60 % de selectividad hacia olefinas O_5 . La Figura 3.7 ilustra

estas tendencias. Esta pérdida de selectividad se debe a la formación de productos secundarios como producción de ligeros por hidrogenodesintegración y formación de coque.

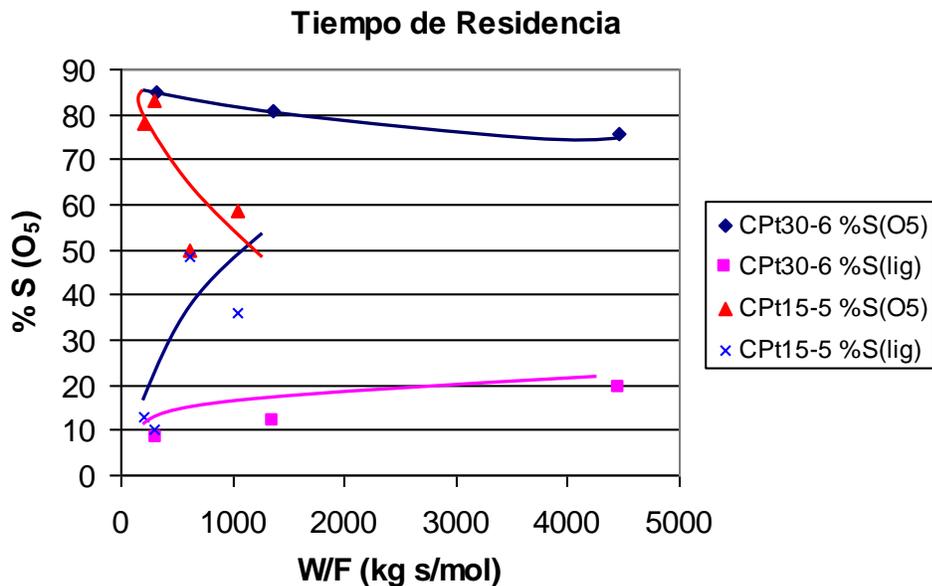


Figura 3.7 Efecto del Tiempo de Residencia en función de la Selectividad hacia Olefinas O_5 , $H_2=1\text{mL/min}$ Catalizador CPt30-6: $T_r=723.15\text{ K}$, $TOS=250\text{min}$, Catalizador CPt15-5: $T_r=823.15\text{ K}$, $TOS=2500\text{min}$

La Figura 3.8 muestra la producción de olefinas O_5 , como una función del tiempo de residencia (W/F). De la información contenida en esta Figura, se puede apreciar una disminución de productividad a medida que el tiempo de residencia aumenta. Esta tendencia es el resultado de reacciones secundarias y se puede apreciar con ambos catalizadores.

Con incremento del tiempo de contacto las reacciones de desintegración se vuelven más importantes, similares tendencias son reportadas en trabajos de Sato et al. [33].

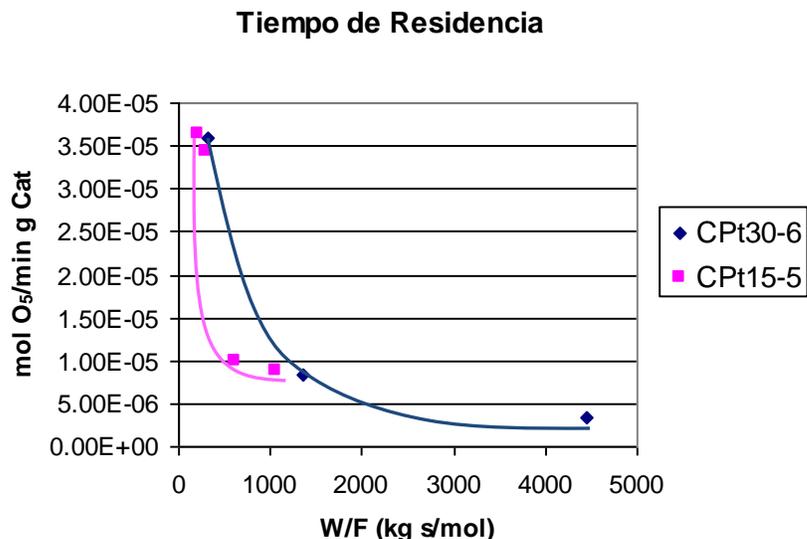


Figura 3.8 Efecto del Tiempo de Residencia en función de la Productividad de O₃, H₂=1mL/min Catalizador CPt30-6: Tr=723.15 K, TOS=250min, Catalizador CPt15-5: Tr=823.15 K, TOS=2500min

3.6 Efecto de la Relación H₂/HC

Para valores bajos de la relación H₂/HC a presión constante implican una reducción en la presión parcial del hidrógeno, lo cual favorece la conversión de pentanos, el análisis de los datos experimentales mostrados en la Tabla 3.12 para el catalizador comercial modificado CPt30-6 muestran que la conversión de pentanos disminuye con el aumento de la relación H₂/HC para pruebas de actividad llevadas a temperatura de reacción constante. Una tendencia similar para este comportamiento ya ha sido reportada [34-36].

Tabla 3.12 Efecto de la Relación H₂/HC sobre % X con el Catalizador CPt30-6

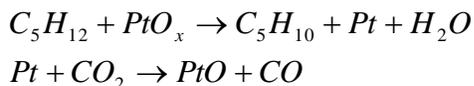
Catalizador	Tr (K)	H ₂ /HC	% X Tot
CPt30-6E	693.15	0.2	21.85
CPt30-6H		2.0	17.24
CPt30-6I		2.2	17.66
CPt30-6F	773.15	0.2	31.93
CPt30-6G	823.15	0.2	46.16
CPt30-6K		2.2	39.95

La misma tendencia presentada en el catalizador CPt30-6 se puede observar para el catalizador preparado en el laboratorio serie CPt15-5, como se muestra en la Tabla 3.13.

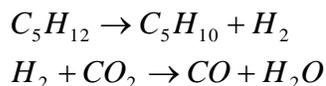
Tabla 3.13 Efecto de la Relación H₂/HC sobre % X con el Catalizador CPt15-5

Catalizador	Tr (K)	H ₂ /HC	% X Tot
CPt15-5C	823.15	0.2	19.55
CPt15-5D		0.2	21.96
CPt15-5L		0.2	19.98
CPt15-5O		0.2	24.83
CPt15-5P		2.2	17.28

Se puede especular sobre dos posibles vías para la reducción de la concentración de H₂: la formación de agua en la reacción de deshidrogenación de pentanos en presencia de dióxido de carbono. La primera se refiere al proceso de reducción directa de pentanos con óxido metálico para dar olefinas O₅ y Platino metálico según la siguiente reacción:



La segunda es la simple deshidrogenación catalizada de pentanos para dar pentenos e hidrógeno, seguida de la reacción entre hidrógeno y CO₂.



Esto haría posible reducir la presión parcial de H₂ y liberar la limitación termodinámica de la conversión al equilibrio, es decir, CO₂ es empleado para consumir hidrógeno y tener condiciones más favorables para la deshidrogenación [37].

La tendencia en la selectividad hacia olefinas O₅ se ilustra en la Figura 3.9a y 3.9b, donde se observa que la selectividad aumenta con el incremento en la relación H₂/HC en ambos catalizadores, CPt30-6 y CPt15-5.

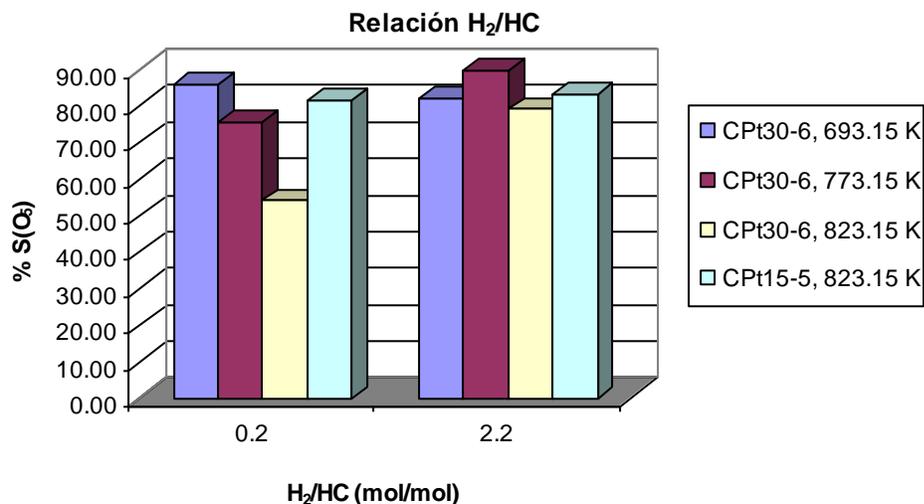


Figura 3.9a Efecto de la Relación H₂/HC sobre %S(O₅) con los Catalizadores CPt30-6 y CPt15-5 a diferente Temperatura de Reacción

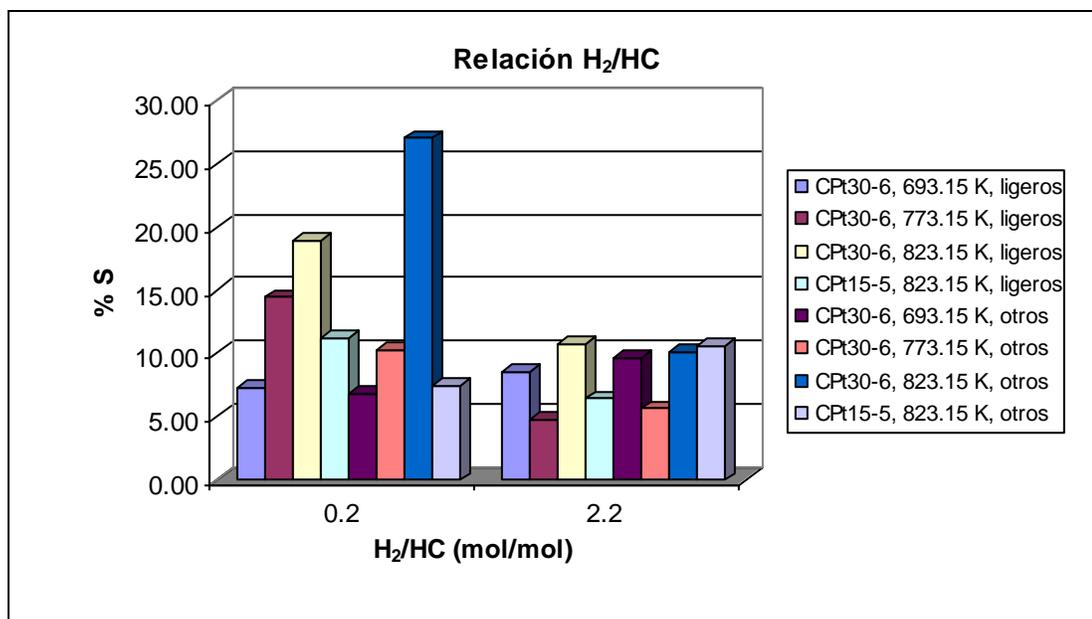


Figura 3.9b Efecto de la Relación H₂/HC sobre %S hacia ligeros y otros con los Catalizadores CPt30-6 y CPt15-5 a diferente Temperatura de Reacción

Las productividad hacia O₅, se muestra en la Figura 3.10 para los catalizadores CPt30-6 y CPt15-5. Se observa que a valores bajos de la relación H₂/HC la productividad se incrementa para los dos casos.

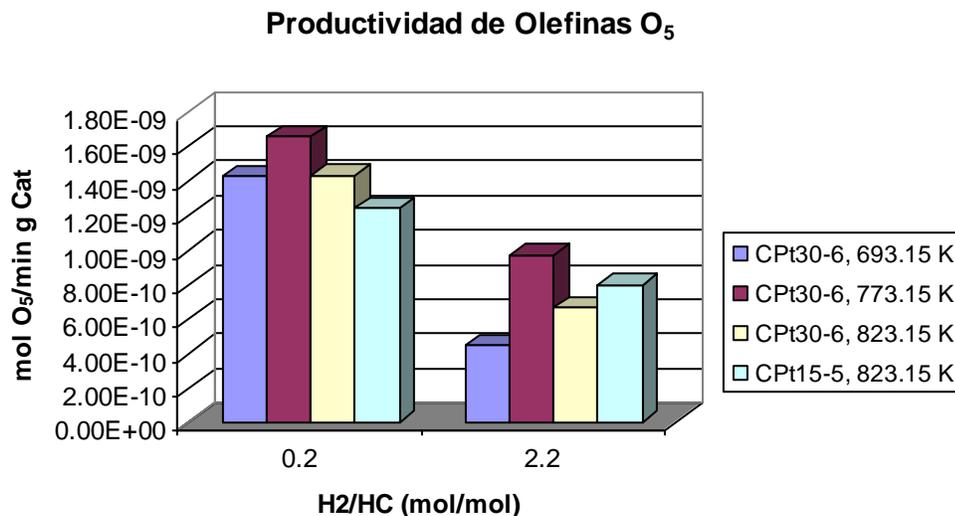


Figura 3.10 Efecto de la Relación H₂/HC sobre Productividad con los Catalizadores CPt30-6 y CPt15-5, a diferentes Temperaturas de Reacción

3.7 Efecto de la Dispersión Metálica

La dispersión metálica es una característica fundamental de los catalizadores. Esta propiedad se determina, ya sea por métodos físicos o químicos, los primeros se basan en la observación directa de las partículas metálicas: microscopía electrónica (SEM), técnicas de rayos x (EDS), estos métodos permiten determinar tamaño promedio de partícula, así como la distribución de tamaños.

Métodos químicos están basados en la quimisorción selectiva de moléculas sonda que llevan directamente al número de átomos metálicos sobre la superficie, dado que la estequiometría de la quimisorción es conocida. Hidrógeno y Monóxido de Carbono son las moléculas sonda más frecuentemente empleadas [38].

En este trabajo la fracción accesible de Platino se determinó por quimisorción selectiva de Hidrógeno, previamente a la medición de la dispersión de Platino, las muestras fueron reducidas durante 2 h a 673.15 K para posteriormente evacuar a esta misma temperatura a 10⁻⁵ mmHg de presión. Se empleó el método de la doble isoterma [38].

La primera isoterma resulta de la adsorción combinada, la segunda isoterma, adsorción débil, se obtiene después de evacuar a 10^{-5} mmHg por 3 h a la temperatura de medición, 313.15 K. La isoterma de adsorción fuerte se genera de la diferencia de las isotermas anteriores. Por conocimiento la estequiometría entre el metal y la molécula sonda, determina el área metálica, % de dispersión y tamaño medio de cristalito.

Los resultados que proporciona la prueba, permiten estimar el valor de la cantidad de adsorbato requerido para formar una monocapa de gas quimisorbido (V_m). Posteriormente, con este valor se calcula el número de sitios activos en el catalizador.

En teoría, todo material tiene un valor único para la cantidad de gas que forma una monocapa quimisorbida (V_m) [38]. En la práctica, el valor que tomará V_m es dependiente de las aproximaciones hechas durante su obtención. Para cualquier combinación de materiales, tratamiento y condiciones de adsorción, hay, principalmente, cinco métodos convencionales en los que V_m puede ser estimada. Estas aproximaciones difieren en el tipo de datos requeridos.

La *extrapolación a $P=0$* y el método de *Langmuir* requieren únicamente, la isoterma de adsorción combinada. El método de *Bracketing* (o de la doble isoterma) requiere la adsorción combinada y la débil, generadas a la misma temperatura. En contraste, los métodos de *Temkin* y *Freundlich* requieren, cada uno, de isotermas a dos diferentes temperaturas de adsorción.

En este trabajo se determinó V_m empleando el método de la doble isoterma (método de Bracketing). La primera isoterma generada representa la contribución combinada de adsorción química y adsorción física en los sitios activos del soporte. Se realiza una corrección para eliminar la contribución por fisisorción mediante la generación de una segunda isoterma obtenida después de hacer vacío (10^{-5} mm Hg) durante 90 minutos a la muestra, tiempo suficiente para desorber lo físicamente adsorbido.

En esta etapa, únicamente los sitios adsorbidos débilmente (físicamente) serán recuperados en la muestra. Asumiendo que los enlaces de las moléculas fuertemente adsorbidas permanecen en el sólido, la diferencia entre la curva de adsorción combinada y la de adsorción débil da como resultado una tercera isoterma que corresponde a la adsorción fuerte (química) del gas en los sitios de interés.

La cantidad de gas adsorbido por el catalizador se determina mediante el cálculo directo del volumen de la isoterma de adsorción química. Los puntos empleados deben ser a presiones lo suficientemente altas para tener el comportamiento de volumen adsorbido constante. En esta región, la superficie ha sido saturada con el adsorbato, y se ha formado la monocapa en los sitios metálicos del catalizador como se observa en la Figura 3.11.

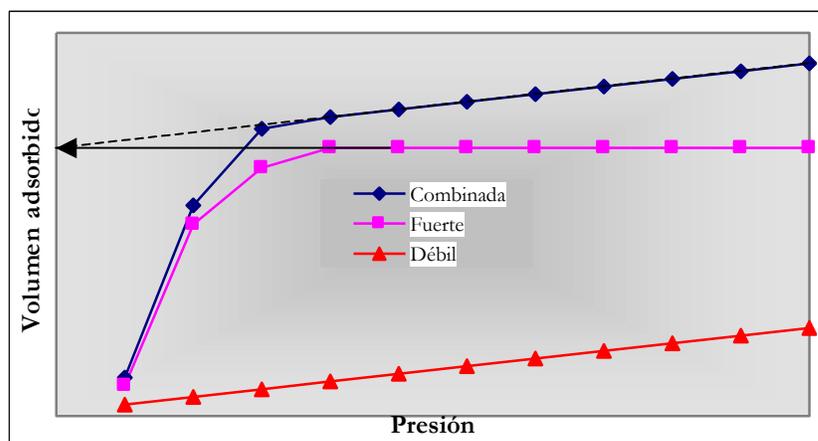


Figura 3.11 Cálculo de V_m con el método de extrapolación y el de Bracketing

La Tabla 3.14 muestra resultados de análisis de quimisorción de H_2 a 313.15 K para catalizadores de la serie CPt30. Se observa una pérdida de 15 % tanto en área metálica como en % de dispersión, mientras que, en tamaño de cristalito hay un 15% de aumento respecto al catalizador fresco, para análisis de muestras una vez alcanzado el régimen permanente a la conversión de equilibrio.

Tabla 3.14 Análisis de Quimisorción de H₂ a 313.15 K para catalizadores Pt/C y Pt-Sn-K/Al₂O₃

Quimisorción de H ₂ a 313.15 K			
Catalizador	Área Metálica (m ² /g)	% Dispersión	Cristalito (Å)
CPt15-5 Fresco	0.2306	48.31	18.20
CPt15-5H	0.1441	38.89	29.12
CPt15-5N	0.1347	36.36	31.15
CPt30-6 Fresco	0.4537	61.24	18.50
CPt30-6J	0.3547	47.87	23.66
CPt30-6G	0.4139	56.00	20.17

3.8 Estabilidad Catalítica

Se han clasificado en la literatura, diferentes mecanismos causantes de la desactivación de los catalizadores, estando entre los principales: sinterización, envenenamiento y formación de coque. En este trabajo revisaremos la posible correlación entre formación de coque, sinterización y estabilidad catalítica.

El mecanismo de depósito de coque es muy complicado, involucra una secuencia de reacciones complejas en múltiples etapas. La trayectoria de las reacciones consiste de las siguientes etapas: adsorción, deshidrogenación, condensación-polimerización y en ocasiones ciclización de compuestos con deficiencia de hidrógeno. A la fecha no ha sido posible encontrar un mecanismo general para este complejo sistema de reacciones [39].

La Figura 3.12 muestra una representación de la adsorción de los compuestos involucrados en la reacción, donde el coque se forma sobre la superficie de un catalizador metálico soportado.

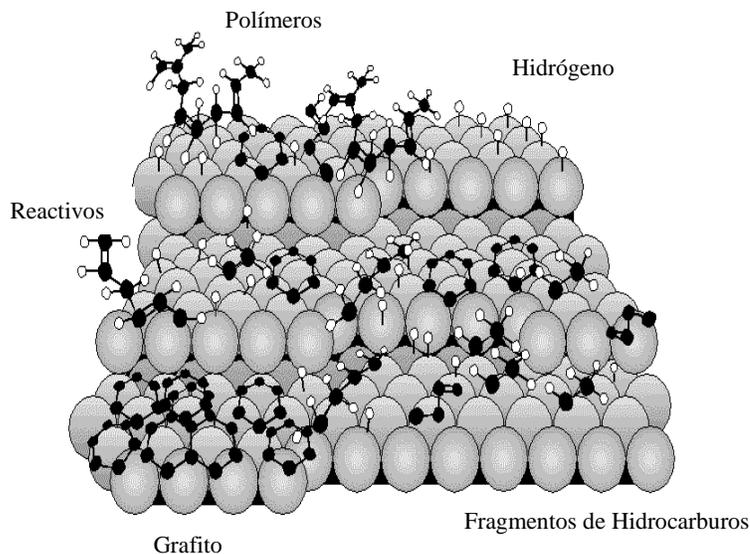


Figura 3.12 Precusores de Carbón sobre la Superficie en un Catalizador en Operación

Las Figuras 3.13a y 3.13b ilustran la evolución de la conversión de pentanos para los catalizadores CPt30-6 (0.3%Pt-0.3%Sn-K/Al₂O₃) y CPt15-5 (0.15%Pt-K/C) respectivamente, se observa que la conversión de equilibrio en el proceso es alcanzada con un 30 % de conversión de pentanos, aunque esta condición es alcanzada más rápidamente (TOS=100 min) cuando la reacción es catalizada por CPt15-5.

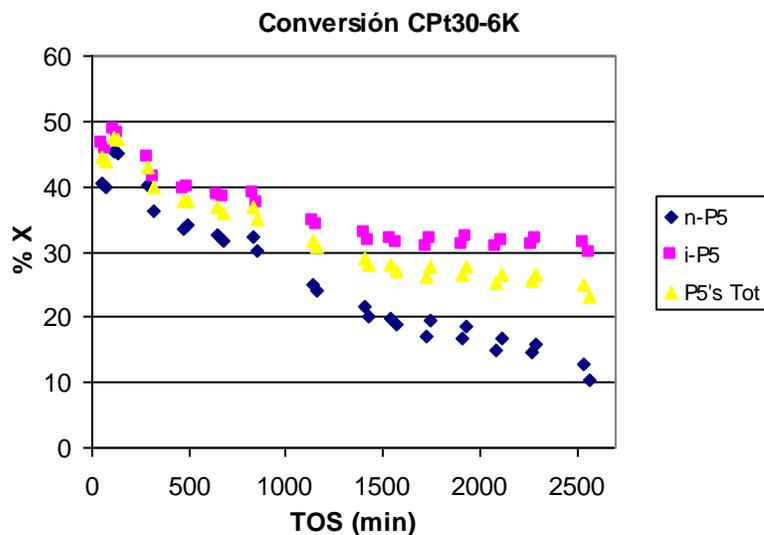


Figura 3.13a Efecto del TOS sobre % X con el Catalizador CPt30-6K

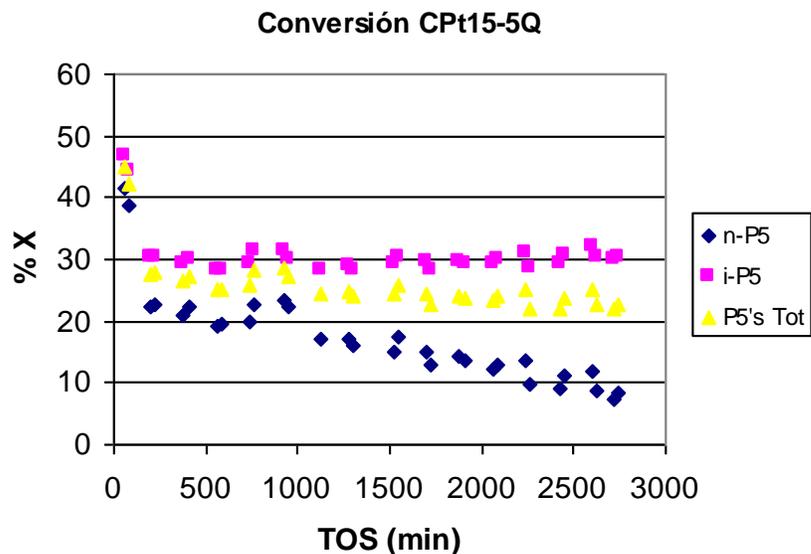


Figura 3.13b Efecto del TOS sobre % X con el Catalizador CPt15-5Q

Esta estabilidad catalítica se muestra también en términos de selectividad y productividad de olefinas O_5 , Figuras 3.14 a, b y 3.15 a, b. Comportamiento que se explica por las características de los catalizadores empleados, ya que $Pt-Sn/Al_2O_3$ [40] y Pt/C , reducen la fuerza de adsorción irreversible, (quimisorción) de los hidrocarburos sobre los sitios metálicos, de tal manera que los precursores de carbón pueden emigrar fácilmente al soporte. Este proceso reduce la acumulación de coque sobre los sitios activos.

La presencia de potasio tiene un efecto complementario, que puede extender la vida media del catalizador en operación por disminución de la cantidad depositada de coque sobre los sitios metálicos [42]. La Figura 3.16 muestra una representación de esta propuesta.

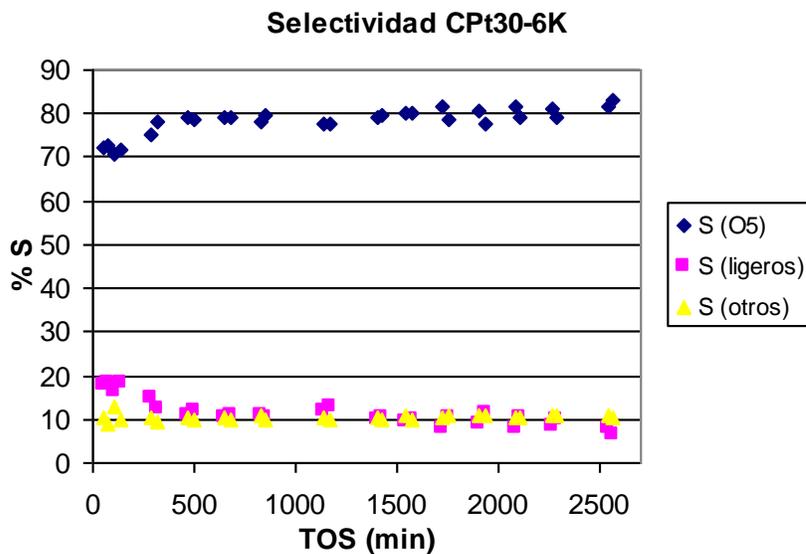


Figura 3.14a Estabilidad Catalítica en Términos de Selectividad para Catalizador CPt30-6K

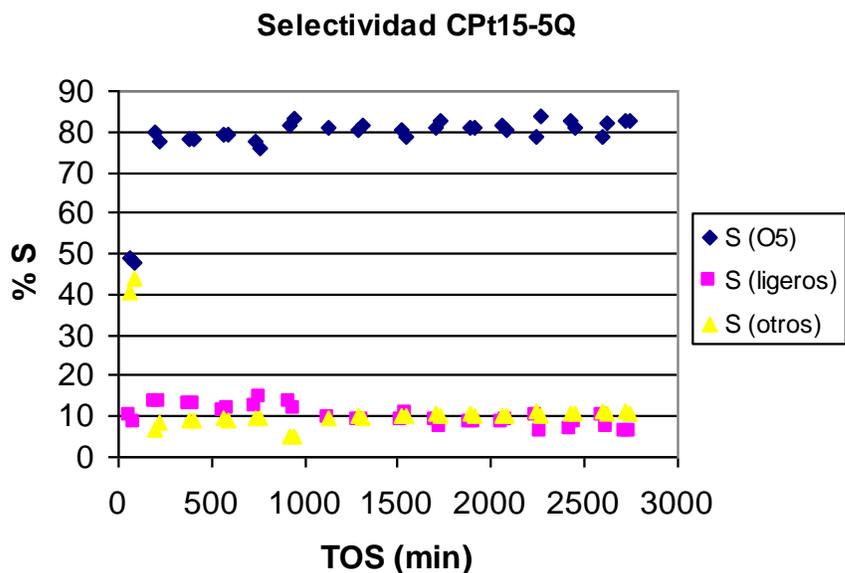


Figura 3.14b Estabilidad Catalítica en Términos de Selectividad para Catalizador CPt15-5Q

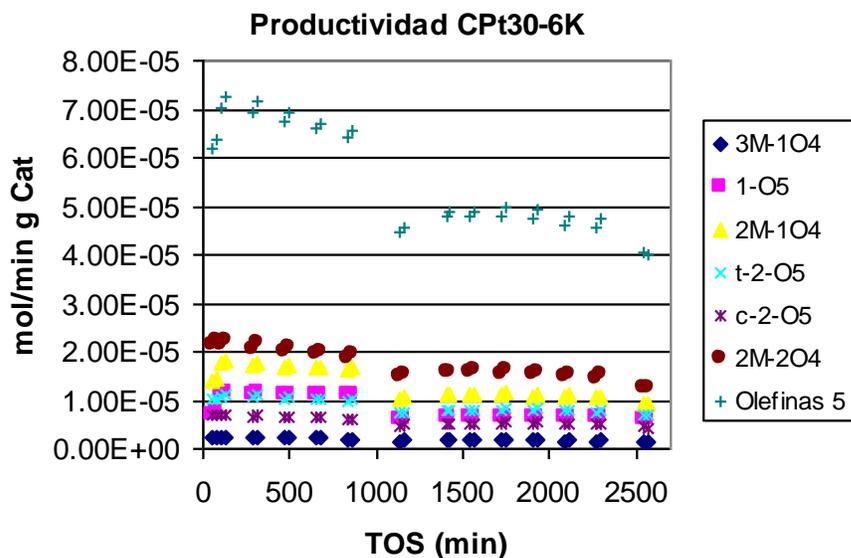


Figura 3.15a Estabilidad Catalítica en Términos de Productividad para Catalizador CPt30-6K

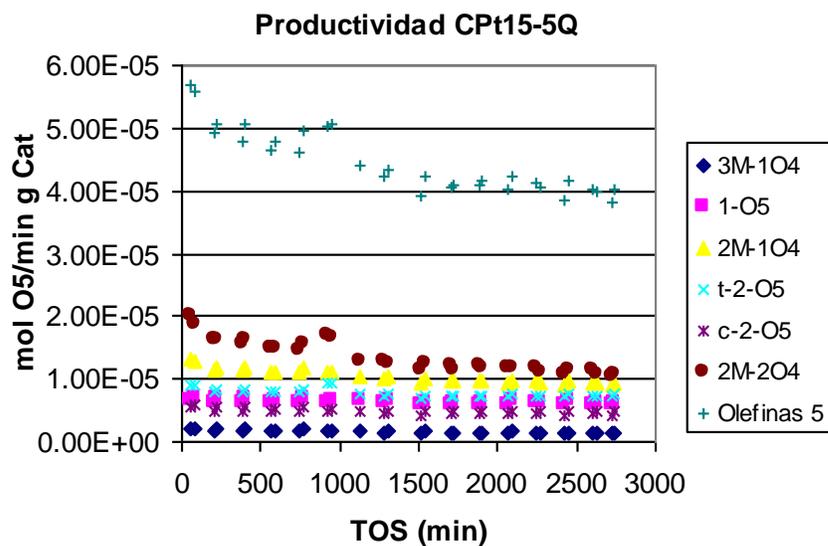


Figura 3.15b Estabilidad Catalítica en Términos de Productividad para Catalizador CPt15-5Q

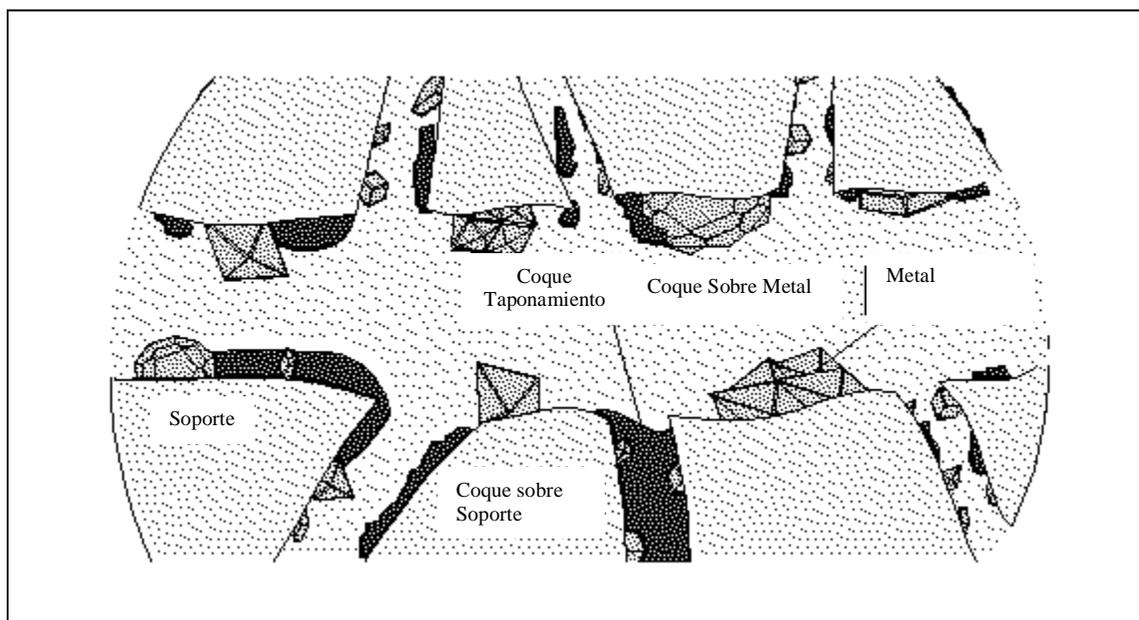


Figura 3.16 Representación de Coque sobre un Catalizador Soportado

Las condiciones de operación para llevar a cabo el proceso de deshidrogenación de pentanos, como se ha revisado en este trabajo, están relacionadas con altas temperaturas y bajas presiones; sin embargo, estas condiciones favorecen la formación de coque sobre el catalizador y por tanto la vida media de éste, en operación estable, se reduce.

Este fenómeno se manifiesta modificando la actividad catalítica para la reacción de deshidrogenación, así como en una reducción del tiempo en operación para el catalizador una vez que ha perdido actividad.

Visualmente este fenómeno se manifiesta como una película que cubre uniformemente la superficie del soporte como se muestra en micrografías (Figuras 3.17a y 3.17b) [41].

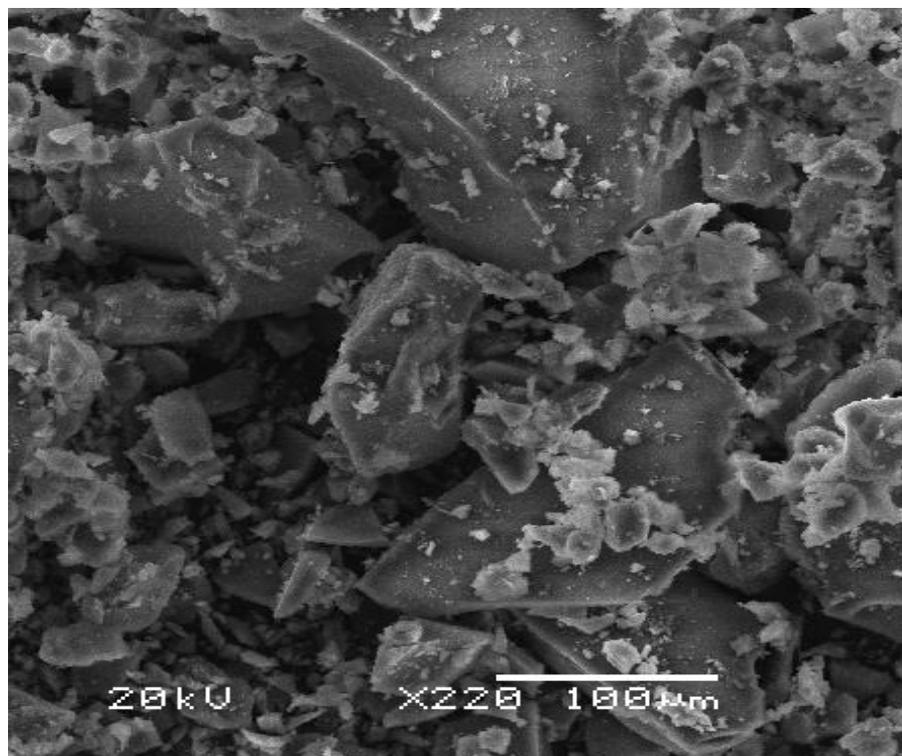


Figura 3.17a Micrografía SEM de Catalizador CPt30-6 Fresco

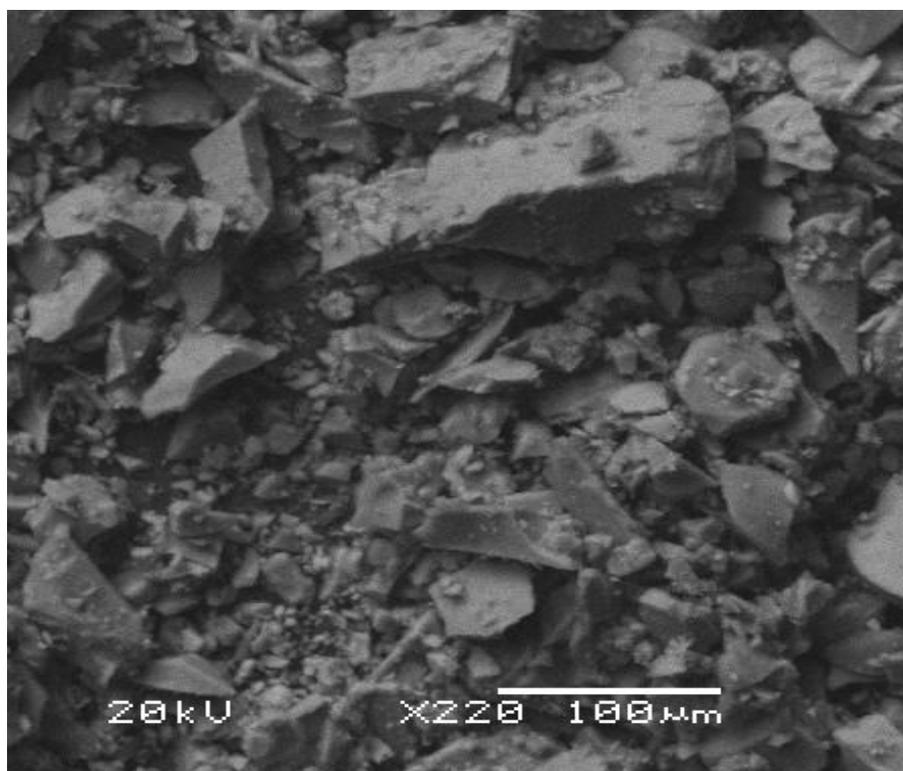


Figura 3.17b Micrografía SEM de Catalizador CPt30-6 Gastado

Se han reportado en la literatura varias técnicas para el estudio de residuos de carbón en catalizadores sólidos [43]: espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, microscopía electrónica de transmisión (TEM); resonancia magnética NMR, espectroscopía electrónica AUGER, oxidación por temperatura programada, TPO, termogravimetría, TGA.

En este trabajo, para la determinación de la formación de coque se emplearon las técnicas TPO y TGA. Para el análisis de TPO, realizado en un equipo de adsorción dinámica, una vez cargada la muestra en una celda de cuarzo, para su pretratamiento a 873.15 K en atmósfera de He, se procede al análisis pasando una mezcla de He/O₂ a flujo constante de 80 cm³/min. La temperatura fue incrementada linealmente entre 303.15 y 1,273.15 K a una rapidez de calentamiento de 293.15 K/min. El producto de reacción, CO₂, fue analizado en línea por medio de una celda de conductividad térmica.

Las Figuras 3.18 y 3.19 muestran los termogramas correspondientes para análisis realizados a catalizadores de las series CPt30 y CPt15 en sus diferentes condiciones de proceso, sin modificar, fresco y gastado.

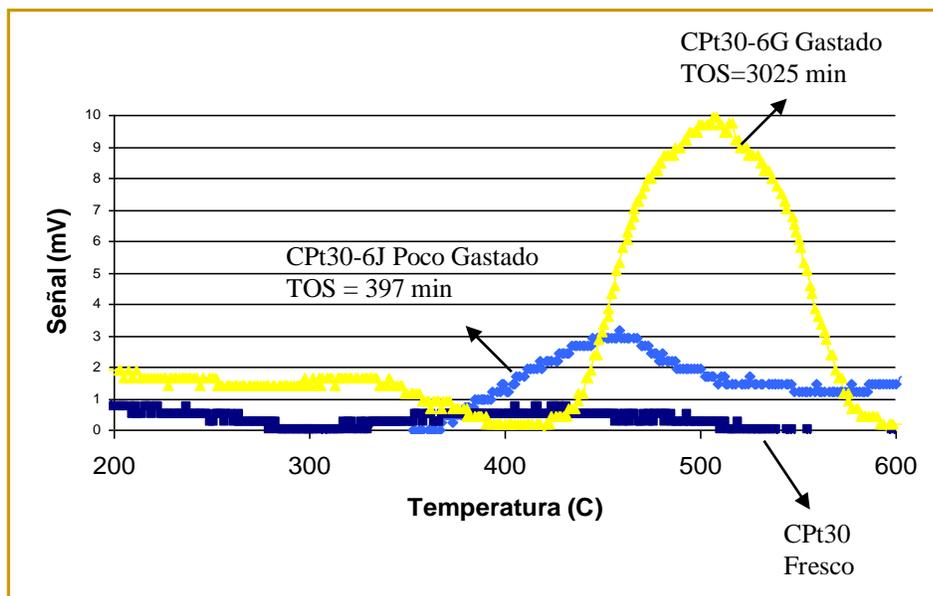


Figura 3.18 Termograma TPO para Catalizadores Serie CPt30

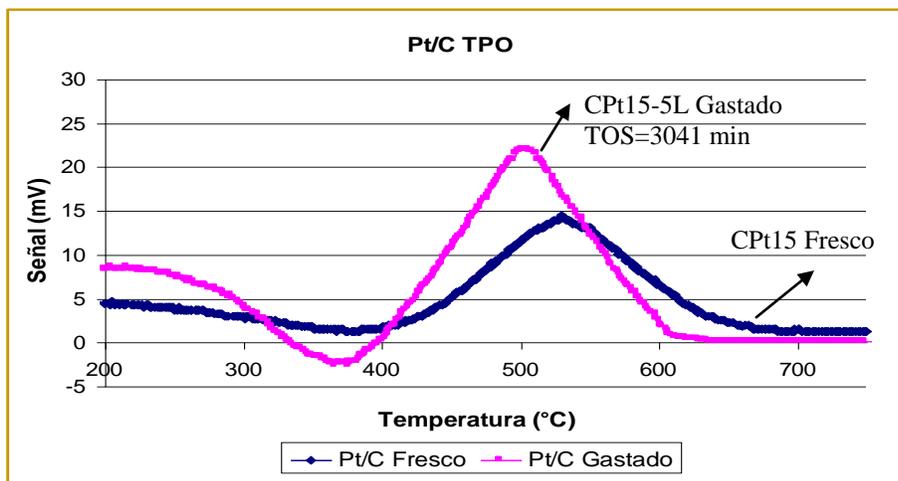


Figura 3.19 Termograma TPO para Catalizadores Serie CPt15

Se observa que la concentración de coque depositado es función del TOS, ya que hay diferencia en la señal en la conductividad térmica entre 623.15 y 873.15 K, que es indicativa de la desorción de CO_2 como consecuencia de la combustión de coque en este rango de temperatura.

En la Figura 3.18 el área bajo la curva generada por el catalizador CPt30-6G, que estuvo en operación durante 50 h genera aproximadamente 3 veces más cantidad de coque comparado contra el catalizador que se mantuvo en operación 7 h, catalizador CPt30-6J, es de notar asimismo la ausencia de señal para el análisis TPO realizado a la muestra de catalizador fresco; es decir, al catalizador sin contacto con los reactivos.

El análisis para catalizadores soportados sobre carbón es caso particular, ya que existe la capacidad del mismo soporte para generar CO_2 y por consiguiente una diferencia en la señal del medidor de conductividad térmica, como se muestra en el termograma para el catalizador CPt15 de la Figura 3.19. Esto complica la interpretación de los resultados obtenidos, ya que en el periodo de análisis reacciona una gran cantidad de soporte, 80 % aproximadamente, haciendo inviable el análisis para catalizadores de este tipo.

La gráfica 3.20 muestra los termogramas TG, DTG, y DTA para catalizador CPt30 Fresco, la falta de picos en el intervalo de temperatura entre 573.15 y 873.15 K indica la ausencia de carbón o coque depositado sobre la superficie del catalizador, lo que puede anticiparse ya que se trata de un catalizador fresco que no tuvo contacto con reactivos.

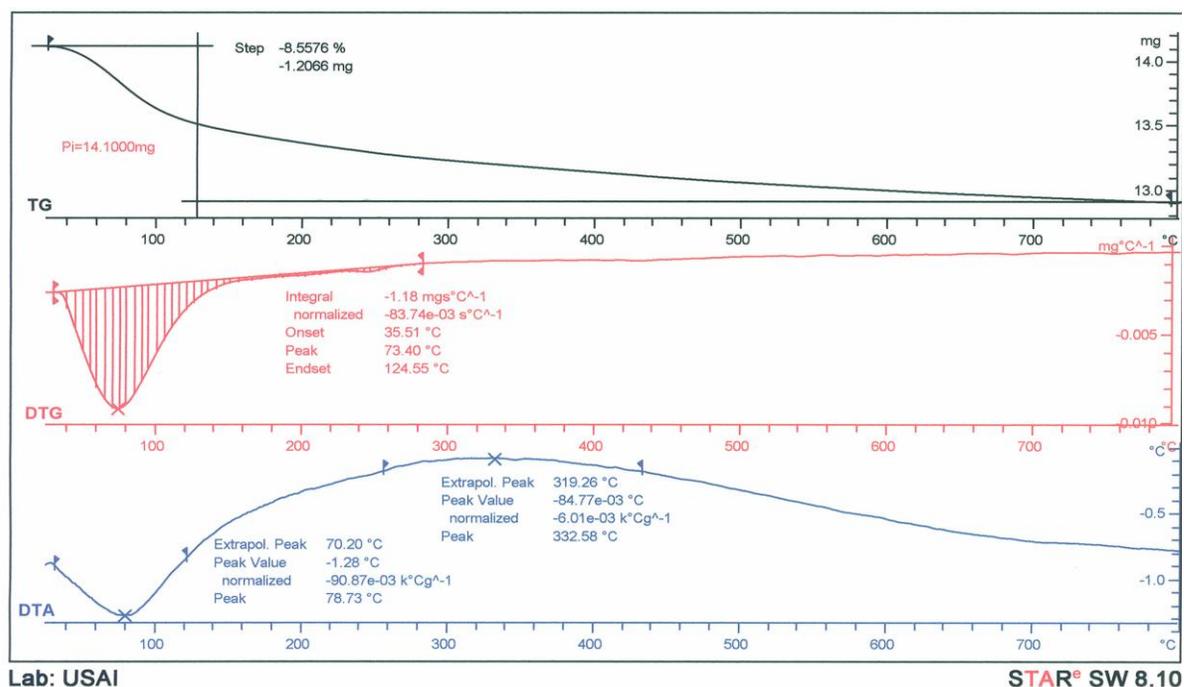


Figura 3.20 Termograma de Catalizador CPt30 Fresco

Este mismo análisis aplicado a un catalizador gastado por 50 h CPt30-6G muestra clara evidencia de la presencia de coque, ya que son notables los picos que aparecen en el intervalo entre 573.15 y 873.15 K, producto de la combustión de coque presente, producto de reacciones secundarias de la reacción de deshidrogenación como se muestra en la Figura 3.21.

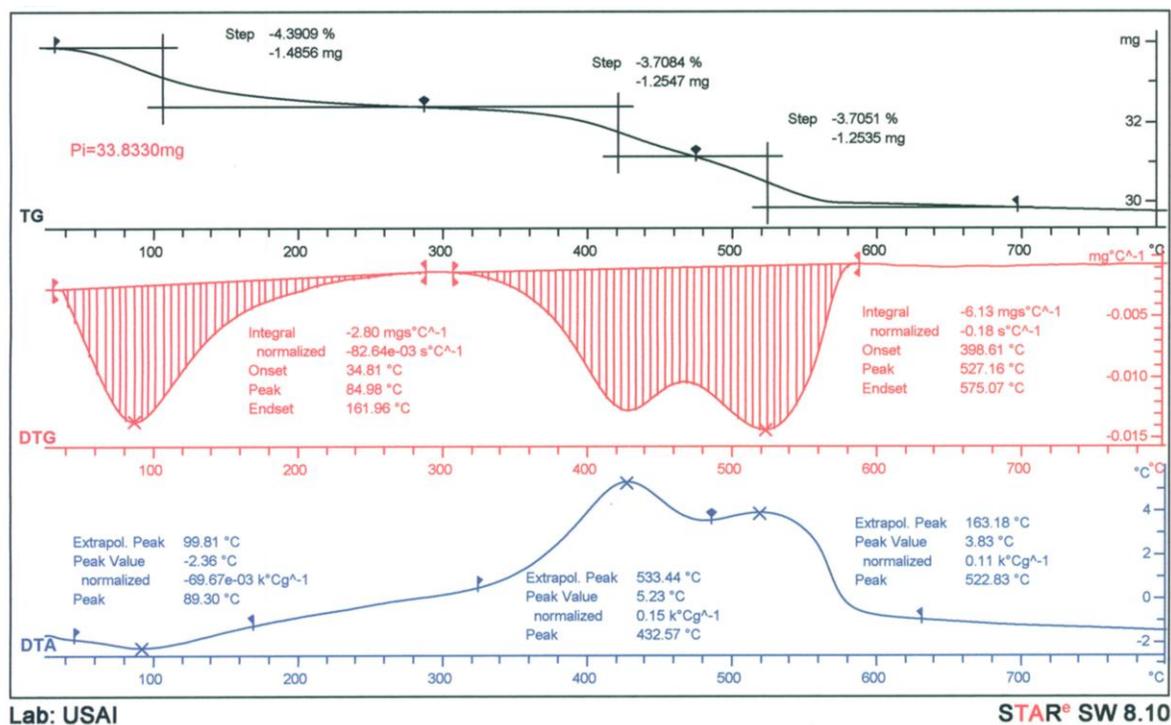


Figura 3.21 Termograma de Catalizador CPT30 Gastado

Se determinaron las propiedades texturales de catalizadores fresco y gastado para la serie CPT15-5, Figura 3.22, en donde se compara la distribución de tamaño de poro calculada por el método DFT (Density Functional Theory), observando la pérdida de porosidad en la región de microporos del catalizador fresco con respecto de los catalizadores gastados, diferencia marcadamente mayor en el CPT15-5L, el cual operó durante 50.6 h. Esta reducción en porosidad se atribuye al depósito de coque, como generalmente se menciona en la literatura.

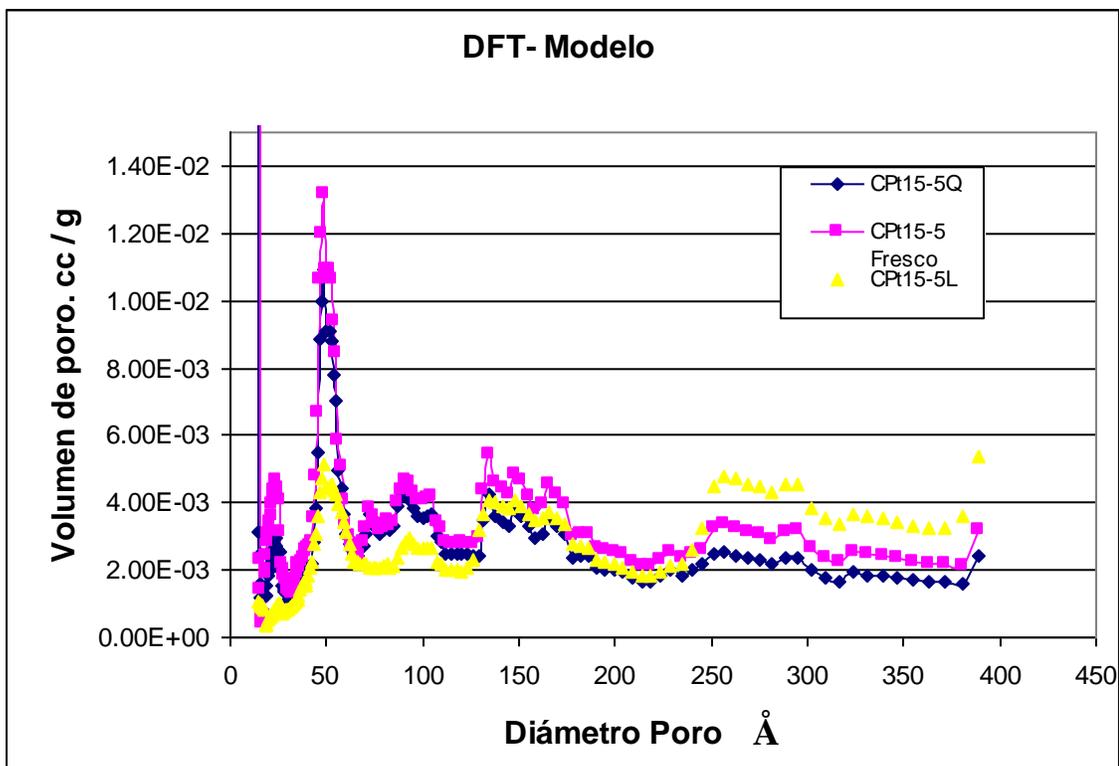


Figura 3.22 Distribución de Tamaño de Poro para Catalizadores de la Serie CPt15-5

La reducción en estos parámetros puede dar lugar a la pérdida de actividad en un 50% aproximadamente, una vez alcanzado el régimen permanente, como lo muestran los resultados experimentales en las Figuras 3.13a y 3.13b.

ESTUDIO PRELIMINAR DE REACTOR

Para realizar el diseño preliminar del reactor piloto, se seleccionó el catalizador CPt15-5 y las siguientes condiciones de operación: $T_r = 823.15$ K, $H_2/HC = 0.2$, $P_r = 6.9$ kPa. De la misma manera al esquema general de reacción se le realizó una simplificación, la Figura 4.1 muestra la trayectoria final considerada para una alimentación de 0.4 % en peso n-P5 y 0.6 % en peso de i-P5.

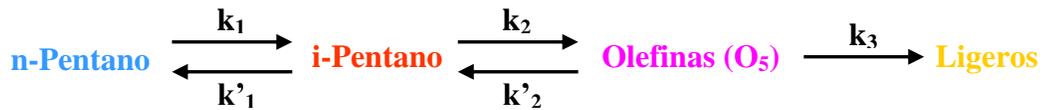


Figura 4.1 Mecanismo de Reacción Empleado para el Diseño Preliminar del Reactor

De acuerdo a la trayectoria de reacción se puede establecer la velocidad global de reacción:

$$r_{nP5}^g = -k_1 nP5 + k'_1 iP5 \dots\dots\dots(1)$$

$$r_{iP5}^g = -k_2 iP5 - k'_1 iP5 + k_1 nP5 + k'_2 O5 \dots\dots\dots(2)$$

$$r_{O5}^g = k_2 iP5 - k'_2 O5 - k_3 O5 \dots\dots\dots(3)$$

Se plantearon las ecuaciones de balance de materia en términos del recíproco del tiempo de residencia molar y las ecuaciones de equilibrio, para el esquema general de reacción:

$$\frac{dnP5}{d(W/F)} = -k_1 nP5 + k'_1 iP5 \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{diP5}{d(W/F)} = -k_2 iP5 - k'_1 iP5 + k_1 nP5 + k'_2 O5 \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{dO5}{d(W/F)} = k_2 iP5 - k'_2 O5 - k_3 O5 \dots\dots\dots(6)$$

CAPÍTULO 4 ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR PILOTO

$$K_1 = \frac{k_1}{k_1} \dots\dots\dots(7)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_2} \dots\dots\dots(8)$$

A partir de los datos experimentales, se elaboró la gráfica de concentración de productos a diferentes valores de tiempo de residencia, como se muestra en la Figura 4.2.

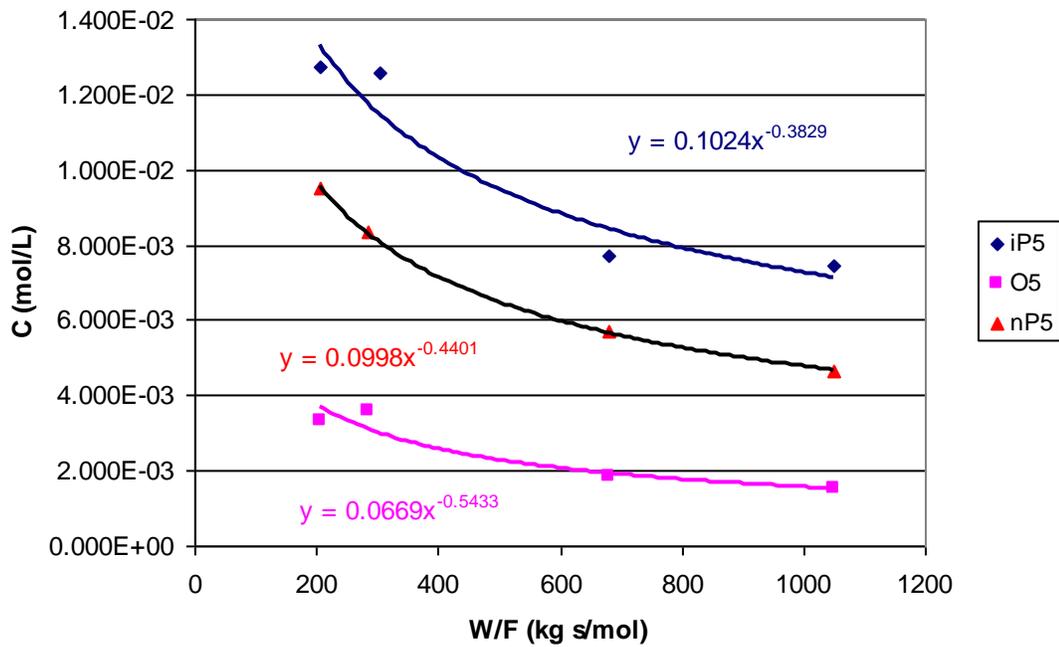


Figura 4.2 Concentración de Productos en Función del Tiempo de Residencia

De la gráfica se obtienen ecuaciones empíricas del tipo $y = Ax^B$; es decir:

$$C_i = A \left(\frac{W}{F} \right)^B \dots\dots\dots(9)$$

Donde:

C_i : Concentración de compuesto i (mol/L)

(W/F): Tiempo de residencia (kg s/mol)

A, B: Constantes

CAPÍTULO 4 ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR PILOTO

Como resultado de la Figura 4.2 se tienen las siguientes ecuaciones:

$$iP5 = 0.1020\left(\frac{W}{F}\right)^{-0.3829} \dots\dots\dots(10)$$

$$nP5 = 0.0998\left(\frac{W}{F}\right)^{-0.4401} \dots\dots\dots(11)$$

$$O5 = 0.0669\left(\frac{W}{F}\right)^{-0.5433} \dots\dots\dots(12)$$

Derivando la concentración respecto al tiempo de residencia de las ecuaciones (10)-(12), se tiene como resultado:

$$\frac{diP5}{d(W/F)} = -3.9189E-02\left(\frac{W}{F}\right)^{-1.3829} \dots\dots\dots(13)$$

$$\frac{dnP5}{d(W/F)} = -4.3937E-02\left(\frac{W}{F}\right)^{-1.4401} \dots\dots\dots(14)$$

$$\frac{dO5}{d(W/F)} = -3.6325E-02\left(\frac{W}{F}\right)^{1.5433} \dots\dots\dots(15)$$

Sustituyendo los valores de W/F en las ecuaciones (13)-(15), a partir de la Figura 4.2 es posible obtener los resultados de la variación de la concentración de productos respecto al tiempo de residencia (lado derecho de las ecuaciones 13-15).

Se sustituyeron las ecuaciones de equilibrio (7) y (8) en las ecuaciones de balance de materia (4)-(6):

$$\frac{diP5}{d(W/F)} = -K_2k_2'iP5 - k_1'iP5 + K_1k_1'nP5 + k_2'O5 \dots\dots\dots(16)$$

$$\frac{dnP5}{d(W/F)} = -K_1k_1'nP5 + k_1'iP5 \dots\dots\dots(17)$$

$$\frac{diP5}{d(W/F)} = K_2k_2'iP5 - k_2'O5 - k_3'O5 \dots\dots\dots(18)$$

CAPÍTULO 4 ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR PILOTO

Las constantes de equilibrio se determinaron termodinámicamente, considerando como producto, en la reacción de deshidrogenación de i-Pentano a la olefina de más alta concentración, 2-Metil-2-Buteno, como se indica en el Anexo C. Los valores obtenidos a una Temperatura de Reacción de 823.15 K son $K_1 = 1.6996$ y $K_2 = 0.4249$.

Se resuelve simultáneamente el sistema de ecuaciones algebraicas para obtener los valores de las constantes cinéticas, aplicables a lo largo de las curvas mostradas en la Figura 4.2, los resultados se enlistan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Constantes Cinéticas a una $T = 823.15$ K y $P = 101.325$ kPa

Constantes Cinéticas	mol/kg s
k_1	4.27544E-03
k_2	1.46659E-03
k'_1	2.51554E-03
k'_2	3.45172E-03
k_3	3.86489E-03

De la Figura 4.2 se tiene que, la reacción de isomerización alcanza el equilibrio a cualquier tiempo, lo cual se corroboró en diferentes pruebas de actividad, por lo tanto se cumple que:

$$K_1 = \frac{iP5}{nP5} = \frac{k_1}{k'_1} \dots\dots\dots(19)$$

$$nP5 = \frac{iP5}{K_1} \dots\dots\dots(20)$$

Debido a que la reacción de isomerización de n-pentano alcanza el equilibrio, la rapidez de reacción es cero:

$$\frac{dnP5}{d(W/F)} = 0 \dots\dots\dots(21)$$

CAPÍTULO 4 ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR PILOTO

Por lo que la ecuación de balance de materia del nP₅, se expresa de la siguiente manera:

$$0 = -k_1 nP_5 + k_1' iP_5 \dots\dots\dots(22)$$

Sustituyendo la ecuación (22) en las ecuaciones de balance de iP₅ y de O₅, resultan las expresiones siguientes:

$$\frac{diP_5}{d(W/F)} = -k_2 iP_5 - k_1' iP_5 + k_1 \frac{iP_5}{K_1} + k_2' O_5 \dots\dots\dots(23)$$

$$\frac{dO_5}{d(W/F)} = k_2 iP_5 - k_2' O_5 - k_3 O_5 \dots\dots\dots(24)$$

Este sistema lineal homogéneo con coeficientes constantes se resuelve calculando los valores y vectores propios, para obtener las siguientes ecuaciones generales:

$$iP_5 = -5.0608 \times 10^{-01} C_1 e^{-5.8014 \times 10^{-05} W} - 8.6248 \times 10^{-01} C_2 e^{-8.9126 \times 10^{-06} W} \dots\dots\dots(25)$$

$$O_5 = 8.6248 \times 10^{-01} C_1 e^{-5.8014 \times 10^{-05} W} - 5.0608 \times 10^{-01} C_2 e^{-8.9126 \times 10^{-06} W} \dots\dots\dots(26)$$

Se resuelve el sistema de ecuaciones (25) y (26) para determinar los valores de C₁ y C₂, a partir de las condiciones iniciales, mostradas en la Tabla 4.2. Los resultados son: C₁ = -7.80377E-06 y C₂ = -1.3299E-05.

Tabla 4.2 Condiciones Iniciales

W (kg)	0
i-P₅° (mol/L)	1.54199E-02
nP₅° (mol/L)	9.19751E-03
O₅° (mol/L)	0

CAPÍTULO 4 ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR PILOTO

De manera que ahora es posible variar la masa de catalizador (W) en las ecuaciones (25) y (26), y determinar la concentración de nP_5 , iP_5 y O_5 , obteniendo así valores de %X y %S (O_5). Los resultados se ilustran en las Figuras 4.3 y 4.4.

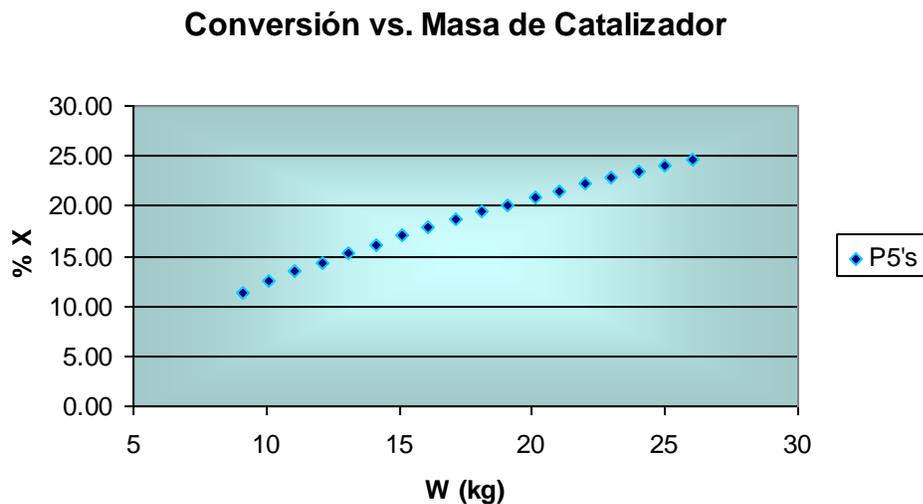


Figura 4.3 Resultados de Conversión de Pentanos vs. Masa de Catalizador

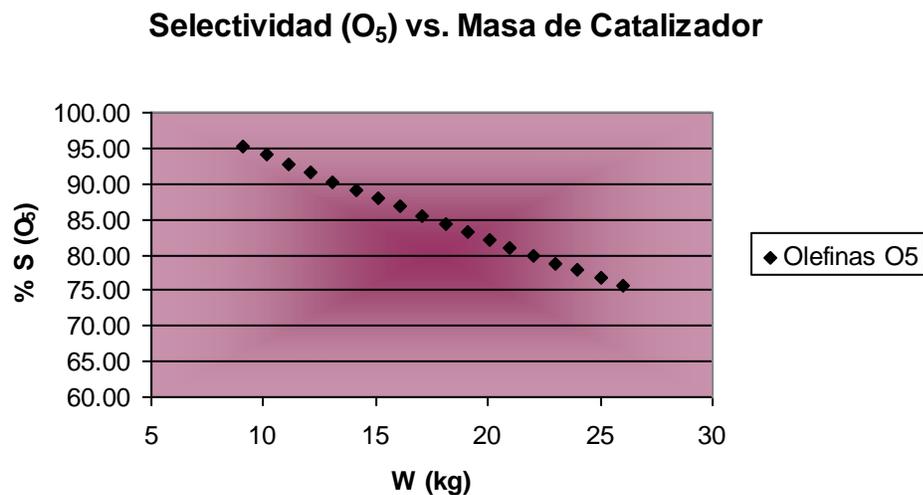


Figura 4.4 Resultados de Selectividad hacia Olefinas O_5 vs. Masa de Catalizador

Por lo tanto para procesar 1 Ton/día de Pentanos a una Temperatura de Reacción de 823.15 K con un catalizador CPT15-5, son necesarios 21 kg de catalizador para obtener un % de conversión de $P_{5,s}$ de 21.51% y selectividad hacia olefinas O_5 de 80.69%.

CAPÍTULO 4 ESTUDIO PRELIMINAR DE UN REACTOR PILOTO

La corriente de salida del reactor de deshidrogenación se sugiere, sea la corriente de alimentación para un proceso global de revalorización del efluente rico en pentanos, si éste se representa de acuerdo a la Figura 4.5.

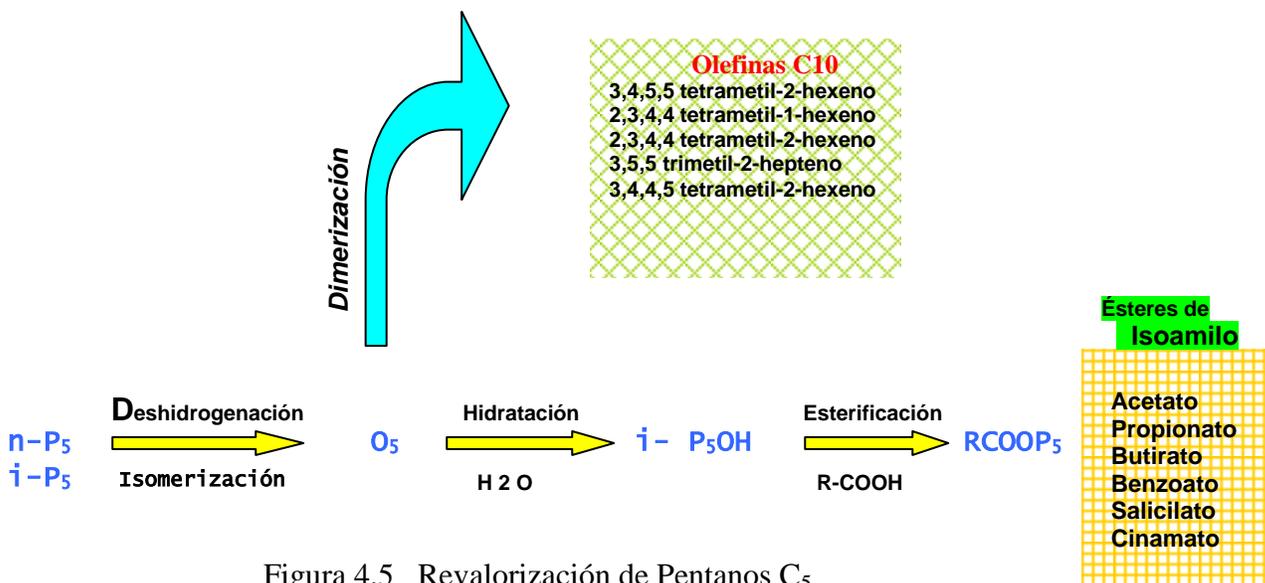


Figura 4.5 Revalorización de Pentanos C₅

Las condiciones de operación planteadas y la composición resultante en la corriente de productos de deshidrogenación de parafinas, deberá ser la alimentación al proceso de dimerización, de tal manera que, las olefinas C₅ producidas por deshidrogenación se consumirán para formar dímeros C₁₀ y los pentanos no convertidos deberán ser recirculados al reactor de deshidrogenación, motivo de este estudio.

Esta propuesta se sustenta dada la dificultad para el diseño económico y viable de un sistema de separación y purificación para obtener olefinas C₅ puras y pentanos no reaccionados, dado que el punto de ebullición de los productos de deshidrogenación de parafinas C₅ es muy cercano.

CONCLUSIONES

El sistema catalítico platino sobre carbón promovido con potasio (Pt-K/C), mostró los mejores resultados para la reacción de deshidrogenación de pentanos, en un proceso catalítico heterogéneo sólido-gas llevado a cabo en un reactor de lecho fijo.

Los catalizadores comerciales probados promueven principalmente reacciones secundarias como isomerización e hidrogenólisis a las condiciones de operación estudiadas, esto se observa mayoritariamente en los catalizadores soportados sobre alúmina, los cuales mostraron una acidez mayor.

La reducción de la acidez en catalizadores comerciales por medio de KOH mejora la selectividad hacia la producción de olefinas O_5 , la presencia de KOH no modifica sustancialmente las propiedades texturales de los catalizadores sólidos preparados.

Aunque el desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados en el laboratorio Pt/C y Pt-Sn/C presentan valores de actividad prácticamente similar a los catalizadores comerciales modificados Pt-Sn-K/ Al_2O_3 Cl, la decisión hacia la selección de este tipo de sólidos (Cpt15) se debe a criterios económicos, ya que la concentración de Pt se reduce en un 50 % sin gran disminución en parámetros de conversión y selectividad hacia olefinas O_5 .

Se establecieron las condiciones de operación: Temperatura de Reacción de 823.15 K, Presión de Reacción de 101.325 kPa, Relación H_2/HC de 0.22 mol/mol, como las más favorables para obtener valores de conversión de pentanos del orden de 20 % y selectividad hacia olefinas O_5 del 85 %.

Las pruebas de reactividad de larga duración indican estabilidad catalítica aceptable manteniendo conversión y selectividad constantes.

Se establecieron parámetros cinéticos de la reacción de deshidrogenación de pentanos a través de la propuesta de un complejo esquema de reacciones, lo que permitió el diseño preliminar de una instalación piloto para la producción de olefinas O_5 .

Dada la posibilidad de la propuesta de un proceso global para revalorización del efluente industrial rico en pentanos, las condiciones de operación propuestas, toman en consideración: el nivel de conversión de pentanos, el cual se maneja cerca de la conversión de equilibrio, así como la dificultad de la separación y purificación de las olefinas O_5 del residual de pentanos no convertidos, esto es debido a la cercanía de los puntos de ebullición entre los compuestos presentes en los productos de deshidrogenación, lo que impediría el diseño económico y viable de un sistema de separación.

Esto implica que el sistema de reacción deberá incluir un reactor con recirculación, donde la corriente de productos de deshidrogenación deberá pasar a una siguiente etapa de reacción, donde se podrán convertir las olefinas O_5 , por ejemplo, a dímeros C_{10} con la recirculación correspondiente de pentanos y olefinas O_5 no reaccionadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. Sanfilippo, F. Trifirò, F. Buonomo, in: G. Ertl, H. Knotzinger, J. Weikamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 4, Wiley-VCH, 1997, p. 2140.
- [2] Alessandra Beretta, Eliseo Ranzi, Pio Forzatti; *Chemical Engineering Science, Volume 56, Issue 3, February 2001, Pages 779-787*.
- [3] M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó; *Applied Catalysis A: General, Volume 221, Issues 1-2, 30 November 2001, Pages 397-419*.
- [4] R. A. Buyanov, N.A.Pakhomov, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 42, N° 1, 2001.
- [5] Francis Delaney, *Characterization of Heterogeneous Catalyst*, Marcel Dekker, Inc. 1984.
- [6] Standard Method for Determination of Catalyst Acidity by Ammonia Chemisorption, ASTM: D4824-88.
- [7] Anon; *Oil and Gas Journal* 102 (2004) No. 22, 54-56.
- [8] Kaufman, Michael Steven, <http://hdl.handle.net/1974/1201>
- [9] Bashin, M. M., Mc Cain, J. H., Vora, B. V., Imai, T., Pujado, P.R., *Appl. Catal., A: Gen.* 221 (2007) 397-419.
- [10] Heveling, J., Nicolaidis, C.P., Scurrrell, M.S. , *Applied Catalysis A: General*, 248 (1), p.239-248, Aug 2003.
- [11] D. Sanfilippo, I. Miracca. *Catalysis Today* 111 (2006), 133-139.
- [12] Bruce C. Gates, *Chemistry of Catalytic Processes* (McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1979).
- [13] Mcketta J., *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 1978.
- [14] Gascon, J. / Tellez, C. / Herguido, J. / Menendez, M. , *Applied Catalysis A: General*, 248 (1), p.105-116, Aug 2003.
- [15] A. Blomqvist / C. Moysés Araújo / P. Jena / R. Ahuja, *Applied Physics Letters*, April 2007.
- [16] Quintana-Solorzano, R., Thybaut, J. W., Marin, B., Lodenge, R., Holmen, A., *Catalysis Today* 107-108 (2005) 619-629.
- [17] James, D.H., Castor, W.M., *Ullmann's Enc. Ind. Chem.* 5th ed., vol 25, 1994, p.329.
- [18] Muhler, M., Schogl, R., Ertl, G., *J. Catal.* 138 (1992) 413.

- [19] Bricker, J.C., Jan, D.Y., Foresman, J.M., US Patent 4,914,075 (1990), to UOP.
- [20] Barbier, J. in: B. Delmon, Froment, G.F. (Eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [21] Pieck, C.L., Vera, C.R., Parera, J.M., Giménez, G.N., Serra, L.R., Carvalho, L.S., Rangel, M.C., *Catal. Today*, 107-108 (2005) 637-642.
- [22] Zhang, T., Zang, J, Lin, L., in *Catalyst Deactivation*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991, p. 143.
- [23] Burch, R., *J. Catal.* 71 (1981) 348e-360e.
- [24] Dumesic, J.A., et al. *Catal. Today* 55 (2000) 213.
- [25] Praserttham, P., Grisdanurak, N., Yuangsawatdikul, W., *Chemical Engineering Journal* 77 (2000) 215-219.
- [25] Josephine N. Hill, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 9-21.
- [26] Changlin Yu, Qingjie Ge, Hengyong Xu, Wenzhao Li, *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 58-67.
- [26] “Alquilación de Benceno con Olefinas Ligeras”, Alberto Rosas Aburto, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, UNAM, México D.F. 2001.
- [29] G.J. Siri, G.R. Bortolini, M.L.Casella, O.A. Ferretti, *Materials Letters*, 59 (2005) pages, 2319-2324.
- [30] Palazov, A., Bonev, C.H., Shopov, D., Lietz, G., Sáckany, A. Völter, J., *J. Catal.*, 103 (1997) 249-260.
- [31] Burch, R., Garla, L.C., *J. Catal.*, 71 (1981) 360-372.
- [32] Xuebing, Li., Iglesia, E., *Journal of Catálisis* 255 (2008) 134-137.
- [33] Sato, S. / Shindo, T., *Fuel and Energy Abstracts*, 38 (2), p.81-81, Mar 1997.
- [34] M. Tabishi, F. Feyzi, M.A. Amlashi, A.Z. Abdullah, A. R. Mohamed. *Feel Processing Technology* (2007).
- [35] H. Shimada et al *Appl Catalysis A: Gen* 168 (1998) 243-250.
- [36] G. Padmavathi et al *Chem. Eng. Sci* 60 (2005) 4119-4129.
- [37] T. Baronetti, *Appl Catal. A Gen* 24 (1986) 109-116
- [38] Parte teórica del manual de operación del equipo Autosorb-1, Quantachrome Company. Chemisorption techniques.

- [39] Sangrama K. Sahoo, P. V. C. Rao, Dongara Rajeshwer, Konda R. Krishnamurthy and Indra D. Singh, *Applied Catalysis A: General*, Volume 244, Issue 2, 15 May 2003, Pages 311-321
- [40] K. Kumbilieva, N.A. Gaidai, N.V. Nekrasov, L. Petrov and A.L. Lapidus, *Chemical Engineering Journal*, Volume 120, Issues 1-2, 1 July 2006, Pages 25-32
- [41] N.A Pakhomov. *Kinetics and Catalysis* Vol 42 No.3, (2001) 334-343.
- [42] P.Praserttham, N. Grisdanurak, W Yuangsawatdikul. *Chem. Eng. Journal* 77, (2000) 215-219.
- [43] S. K. Sahoo, P.V. C Rao, D. Rajeshwer, K.R. Krishnamurthy, I.D. Singh *Applied Catalysis A: Gen* 244 (2003) 311-321.

ANEXO A

Algoritmo de Cálculo para Curvas de Calibración:

Curva de calibración para n-P5

Se preparó una solución con trimetilpentano (TMP) y n-Pentano (n-P5), pesando:

0.4354 g de TMP
 0.1727 g de n-P5
 Masa total = 0.6081 g

Se conoce la densidad de la mezcla: $\rho = 0.692 \text{ g/mL}$

Volumen de la mezcla: $V_M = \frac{0.6081 \text{ g}}{0.692 \text{ g/mL}} = 0.8788 \text{ mL}$

Componente	Peso Molecular (g/mol)
TMP	114.23
n-P5	72.15

Se calculan las moles de ambos componentes:

$$\text{mol TMP} = \frac{0.4354 \text{ g}}{114.23 \text{ g/mol}} = 3.8116 \times 10^{-3}$$

$$\text{mol n-P5} = \frac{0.1727 \text{ g}}{72.15 \text{ g/mol}} = 2.3936 \times 10^{-3}$$

Concentración en la mezcla:

$$C_{\text{TMP}} = \frac{3.8116 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.8788 \text{ mL}} = 4.3375 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

$$C_{\text{n-P5}} = \frac{2.3936 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.8788 \text{ mL}} = 2.7239 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}$$

Manualmente se inyectaron 0.0006 mL de mezcla TMP-nP5.

Condiciones en el cromatógrafo:

SPLIT 40

Total Flow 64.2 mL/min

Column Flow 1.5 mL/min $\left\{ \begin{array}{l} 0.75 \text{ mL/min} \quad \text{MSD} \\ 0.75 \text{ mL/min} \quad \text{FID} \end{array} \right.$

Moles en 0.6 μL

$$\text{TMP: } C_{\text{TMP}} * 0.6 \mu\text{L} = 4.3375 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}} * 0.0006 \text{ mL} = 2.6025 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{n-P5: } C_{\text{n-P5}} * 0.6 \mu\text{L} = 2.7239 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}} * 0.0006 \text{ mL} = 1.6343 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Moles que pasan por la columna y van al detector de flama:

TMP:

$$\frac{2.6025 \times 10^{-6} \text{ mol} * \text{Column Flow}}{\text{Total Flow}} = \frac{2.6025 \times 10^{-6} \text{ mol} * 0.75 \text{ mL/min}}{64.2 \text{ mL/min}} = 3.0403 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

n-P5:

$$\frac{1.6343 \times 10^{-6} \text{ mol} * \text{Column Flow}}{\text{Total Flow}} = \frac{1.6343 \times 10^{-6} \text{ mol} * 0.75 \text{ mL/min}}{64.2 \text{ mL/min}} = 1.9092 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

A 1.9092×10^{-8} mol n-P5 le corresponden 794,441,466 Unidades de Área (UA).

Se inyectaron diferentes volúmenes de muestras preparadas de concentración conocida y/o diferente SPLIT, el algoritmo de cálculo para las moles equivalentes a las UA es el mismo.

Graficando UA vs mol se obtuvieron las siguientes ecuaciones correspondientes a productos y reactivos grado RA.

<i>Compuesto</i>	<i>Curvas de Calibración</i>
Pentano	UA = 4.1419581E16 * mol + 705,422.6531
2-Metilbutano	UA = 4.8099468E16 * mol - 4,194,802.6402
3-Metil-1-buteno	UA = 4.8428864E16 * mol + 11,818.7241
1-Penteno	UA = 7.1046342E16 * mol - 18,818,733.0850
2-Metil-1-buteno	UA = 5.7593585E16 * mol - 14,194,233.7288
Trans-2-penteno	UA = 4.7460696E16 * mol - 2,404,538.6652
Cis-2-penteno	UA = 3.4680081E16 * mol - 107,669.5140
2-Metil-2-buteno	UA = 4.5289252E16 * mol - 1,149,453.5714
Ciclopentano ¹	UA = 5.4688261E16 * mol - 5,007,789.6271

¹La curva de calibración de ciclopentano se utilizó para todos los compuestos definidos como "otros".

Para las curvas de calibración de los ligeros se cuenta con un tanque con la siguiente composición:

<i>Componentes</i>	<i>% mol</i>
Propileno	0.2
Propano	0.4
iso-Buteno	0.3
iso-Butano	0.3
n-Butano	0.3
Nitrógeno	Balance

El volumen del tanque es 4,000 L, la concentración en el tanque $C_T = \text{mol/Vol}$.

<i>Componentes</i>	<i>mol/mL</i>
Propileno	5×10^{-8}
Propano	1×10^{-7}
iso-Buteno	7.5×10^{-8}
iso-Butano	7.5×10^{-8}
n-Butano	7.5×10^{-8}
Nitrógeno	2.4625×10^{-5}

De esta corriente el cromatógrafo toma 250 μL , manejando las siguientes condiciones:

SPLIT 100

Total Flow 154 mL/min

Column Flow 1.5 mL/min $\left\{ \begin{array}{l} 0.75 \text{ mL/min} \quad \text{MSD} \\ 0.75 \text{ mL/min} \quad \text{FID} \end{array} \right.$

Moles en 250 μL = C_T * 0.25 mL

Componentes	Mol
Propileno	1.2500×10^{-8}
Propano	2.5000×10^{-8}
iso-Buteno	1.8750×10^{-8}
iso-Butano	1.8750×10^{-8}
n-Butano	1.8750×10^{-8}
Nitrógeno	6.1563×10^{-6}

Moles que entran al detector de flama:

$$\frac{\text{moles en } 250 \mu\text{L}}{\text{Total Flow}} * \frac{\text{Column Flow}}{2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mL/min}} \right] * \frac{\text{mL}}{\text{min}} \left[\text{mol} \right]$$

Componentes	Mol
Propileno	6.0877×10^{-11}
Propano	1.2175×10^{-10}
iso-Buteno	9.1315×10^{-11}
iso-Butano	9.1315×10^{-11}
n-Butano	9.1315×10^{-11}
Nitrógeno	2.9982×10^{-8}

Se realizaron varias inyecciones con diferente SPLIT para graficar UA vs mol, encontrar la ecuación de la recta y así se obtienen las siguientes ecuaciones de ajuste:

<i>Componentes</i>	<i>Curvas de Calibración</i>
Propileno	$UA = 3.7705610E16 * \text{mol} + 283,653.3220$
Propano	$UA = 4.2018559E16 * \text{mol} - 202,044.6567$
iso-Buteno	$UA = 5.1463498E16 * \text{mol} + 157,934.2645$
iso-Butano	$UA = 4.8059744E16 * \text{mol} - 204,159.5359$
n-Butano	$UA = 4.880493E16 * \text{mol} - 169,624.8719$

Descripción del Catalizador	Catalizador	Masa de Catalizador (g)	Alimentación	Gas	Tr (K)	TOS (min)	% X Tot	%S (O ₂)	%S (lig)	%S (otros)	% R (O ₂)	mol O ₅ Tot/min g Cat
Pt/Al ₂ O ₃	CPt100-A	2.0000	n-P5, N ₂ /H ₂ = 15/10 mL/min	N ₂ /H ₂ = 15/10 mL/min	823.15	168	52.97	11.85	79.01	4.37	6.28	1.4999E-06
	CPt100-B	2.0000	n-P5, N ₂ /H ₂ = 15/10 mL/min	N ₂ /H ₂ = 15/10 mL/min	823.15	274	29.27	51.94	38.39	5.37	15.20	4.1905E-06
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ sin tratamiento	CPt30-A	2.0753	n-P5, N ₂ /H ₂ = 15/10 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	798.15	126	57.87	28.22	63.34	3.44	16.33	7.3978E-06
	CPt30-B	3.0497	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2725	18.54	48.45	42.73	8.82	8.98	1.7661E-05
	CPt30-1A	2.0222	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	798.15	256	31.71	73.15	6.95	4.94	23.20	1.3707E-05
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Neutralizando Cantidad Estequiométrica	CPt30-1B	3.8933	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	232	42.58	60.47	22.08	8.46	25.75	5.4833E-06
	CPt30-2A	2.0037	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	798.15	216	50.11	55.47	11.79	5.38	27.80	1.5647E-05
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Neutralizando 50%de NTSA	CPt30-2B	4.0000	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	120	68.07	24.00	45.83	2.74	16.34	5.6463E-06
	CPt30-3A	4.2696	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	197	63.72	49.48	18.60	3.71	31.53	8.0707E-06
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Neutralizando 50% de NTSA a 318.15 K	CPt30-3B	4.0078	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	467	37.08	64.51	4.74	3.84	23.92	7.5459E-06
	CPt30-4A	4.1507	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	145	41.42	46.79	3.24	4.52	19.38	5.5687E-06
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Neutralizando 25%Exceso del NTSA	CPt30-5A	2.0037	n-P5, N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	798.15	323	36.30	71.36	8.76	6.31	25.90	1.4708E-05

Descripción del Catalizador	Catalizador	Masa de Catalizador (g)	Alimentación	Gas	Tr (K)	TOS (min)	% X Tot	%S (O ₂)	%S (lig)	%S (otros)	% R (O ₂)	mol O ₅ Tot/min g Cat
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ Neutralizando 25% Exceso del NTSA a 318.15 K	CPt30-6A'''	4.0000	n-P5, N2/H2 = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	205	38.33	74.87	10.79	7.99	28.70	9.1774E-06
	CPt30-6A''	4.2500	n-P5, N2/H2 = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	195	41.72	41.25	37.58	9.17	17.21	9.9487E-07
	CPt30-6A'	4.0041	n-P5, N2/H2 = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	560	34.77	76.13	3.37	6.48	26.47	4.7316E-06
	CPt30-6A	4.0041	n-P5, N2/H2 = 20/13 mL/min	N ₂ /H ₂ = 20/13 mL/min	723.15	420	24.98	83.10	1.70	8.58	20.76	4.9355E-06
	CPt30-6D	3.8292	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	723.15	240	22.22	80.69	11.94	7.39	17.93	8.2721E-06
	CPt30-6B	2.0398	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	723.15	215	22.37	85.02	8.41	6.57	19.02	3.6032E-05
	CPt30-6C	3.0060	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	723.15	435	32.17	77.72	17.47	4.81	25.00	3.2677E-06
	CPt30-6E'	3.0030	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	482	14.24	90.46	8.78	1.57	12.88	7.2597E-06
	CPt30-6E''	4.1015	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	309	27.69	92.96	7.46	-0.43	25.74	1.3827E-05
	CPt30-6E'''	2.9989	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	280	14.23	89.21	6.84	3.94	12.69	3.2322E-05
	CPt30-6E''''	2.8433	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	505	14.97	84.87	9.95	5.18	12.71	1.4606E-05
	CPt30-6E	2.9820	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	482	14.76	85.88	7.26	6.84	12.68	2.4698E-05
	CPt30-6H	3.0084	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1/18 mL/min	693.15	465	10.58	79.16	9.63	11.20	8.38	1.7852E-05
	CPt30-6I	3.0245	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1/20 mL/min	693.15	376	11.57	87.66	1.95	10.36	10.14	1.7979E-05
	CPt30-6F	2.9262	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	773.15	411	21.13	75.24	14.46	10.30	15.90	3.1137E-05
	CPt30-6J	3.0054	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 20/1 mL/min	773.15	397	29.76	89.50	4.84	5.68	26.64	3.9320E-05
CPt30-6G	3.0040	Mezcla n-P5 + i-P5 Grupo Beta	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	3025	14.14	79.83	13.05	7.14	11.29	1.6525E-05	
CPt30-6K	3.0094	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 20/1 mL/min	823.15	2565	25.07	81.55	7.71	10.76	20.44	4.0627E-05	

Descripción del Catalizador	Catalizador	Masa de Catalizador (g)	Alimentación	Gas	Tr (K)	TOS (min)	%X Tot	%S (O ₂)	%S (lig)	%S (otros)	%R (O ₂)	mol O ₂ Tot/min g Cat
Pt/C pH5	CPt15-1A	3.0082	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	275	12.37	95.94	0.79	3.26	11.87	1.8839E-05
	CPt15-1B	3.0077	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 20/1 mL/min	693.15	335	8.07	99.99	0.00	0.00	8.07	1.6184E-05
	CPt15-2A	3.0084	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	375	10.94	88.82	2.48	8.70	9.72	1.7225E-05
Pt-C/C pH1	CPt15-2B	3.0049	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	338	11.01	97.13	0.41	2.44	10.69	1.4993E-05
	CPt15-2C	3.0200	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	365	11.29	97.00	0.00	3.03	10.95	2.1943E-05
	CPt15-3A	3.0095	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	595	7.77	95.53	0.03	4.48	7.42	1.7355E-05
Pt-K/C pHB	CPt15-3B	3.0138	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 20/1 mL/min	723.15	1494	11.82	99.89	0.08	0.00	11.81	1.5457E-05
	CPt15-4A	3.0017	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	773.15	312	20.96	84.66	7.66	7.69	17.74	3.5902E-05
Pt-K/C pH10	CPt15-4B	3.0014	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	465	10.37	96.03	0.36	3.63	9.96	2.3004E-05
	CPt15-4C	3.0030	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	375	8.03	92.98	2.00	4.86	7.47	1.4804E-05
	CPt15-5A	3.0059	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	512	7.45	98.22	0.06	1.69	7.32	2.0384E-05
Pt-Sn-K/C	CPt15-5B	3.0017	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	645	5.01	94.48	0.00	5.57	4.73	1.0980E-05
	CPt15-5C	3.0006	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	723.15	1834	9.27	95.56	0.23	4.23	8.86	1.3794E-05
	CPt15-5C-A	2.9500	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	773.15	2529	13.75	81.61	10.19	8.23	11.22	2.1676E-05
Pt-Sn-Ce-K/C	CPt15-5C-B	3.0000	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2425	21.95	65.63	26.24	8.15	14.41	2.1664E-05

Descripción del Catalizador	Catalizador	Masa de Catalizador (g)	Alimentación	Gas	Tr (K)	TOS (min)	% X Tot	%S (O ₂)	%S (lig)	%S (otros)	% R (O ₂)	mol O ₂ Tor/min g Cat
P-K/C pH12	CP115-5A	3.0018	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	486	10.31	95.22	1.34	3.45	9.82	1.8977E-05
	CP115-5B	3.0003	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	5700	8.62	96.18	0.12	3.66	8.29	1.5140E-05
	CP115-5C	3.0060	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2034	13.42	83.23	10.67	6.12	11.17	2.8297E-05
	CP115-5D	3.0006	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2950	14.03	81.25	11.26	7.49	11.40	1.9984E-05
	CP115-5E	10.0168	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2065	26.36	58.39	36.11	5.49	15.39	8.7759E-06
	CP115-5F	10.0168	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	773.15	729	10.30	67.27	29.37	3.40	6.93	4.2247E-06
	CP115-5G	10.0148	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	693.15	2005	13.76	83.47	14.43	2.09	11.49	6.7987E-06
	CP115-5H	10.0148	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	723.15	995	18.31	79.83	18.18	1.97	14.62	8.0603E-06
	CP115-5I	6.0090	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2250	27.34	36.84	60.53	2.63	10.07	8.8796E-06
	CP115-5J	6.0090	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	723.15	200	3.09	84.72	9.30	5.99	2.62	2.6974E-06
	CP115-5K	6.0090	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	773.15	172	9.73	47.79	50.19	2.04	4.65	5.3246E-06
	CP115-5L	3.0000	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	3041	13.88	83.14	10.07	6.81	11.54	3.4312E-05
	CP115-5M	2.0000	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2725	16.06	77.82	12.73	9.47	12.50	3.6359E-05
	CP115-5N	6.0112	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2836	20.67	49.92	48.28	1.79	10.32	9.9050E-06
	CP115-5O	3.0003	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 1 mL/min	823.15	2530	15.75	90.24	4.17	5.60	14.21	2.9587E-05
CP115-5P	3.0003	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 20/1 mL/min	823.15	1235	19.96	82.79	6.44	10.79	16.52	3.3772E-05	
CP115-5Q	3.0363	Mezcla n-P5 + i-P5 Preparada	H ₂ (s) = 20/1 mL/min	823.15	2745	22.64	82.93	6.45	10.63	18.78	4.0336E-05	

ANEXO C

Cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones de isomerización y deshidrogenación.

Especie química		$\Delta H^\circ_{f,298\text{ K}}$ (kcal/mol)	$\Delta G^\circ_{f,298\text{ K}}$ (kcal/mol)	$\Delta S^\circ_{f,298\text{ K}}$ (kcal/mol K)
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	-35.00	-2.00	-0.11
2-metil butano	C ₅ H ₁₂	-36.92	-3.54	-0.11
2-metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	-10.17	14.26	-0.08
Hidrógeno	H ₂	0.00	0.00	0.00

Especie química	A	B	C	D
C ₅ H ₁₂	-0.866	1.164E-01	-6.163E-05	1.267E-08
C ₅ H ₁₂	-2.275	1.210E-01	-6.519E-05	1.367E-08
C ₅ H ₁₀	2.819	8.381E-02	-2.667E-05	-1.387E-09
H ₂	6.483	2.215E-03	-3.298E-06	1.826E-09

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3$$

$$C_p = \text{cal/gmol K} ; T \text{ en K} ; R (\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}) = 1.987$$

La secuencia de cálculo para determinar las constantes de equilibrio a la temperatura de reacción (823.15 K) es la siguiente:

1) Cálculo de la entalpía de reacción estándar:

$$(\Delta H_r^\circ)_{298\text{ K}} = \sum_{i=1}^{nc} \nu_i (\Delta H_{f_i}^\circ)_{298\text{ K}}$$

$$\text{Reacción de Isomerización: } (\Delta H_r^\circ)_{298\text{ K}} = -1,920 \text{ cal/mol}$$

$$\text{Reacción de Deshidrogenación: } (\Delta H_r^\circ)_{298\text{ K}} = 26,750 \text{ cal/mol}$$

2) Cálculo de la entropía de reacción estándar:

$$(\Delta S_r^\circ)_{298\text{ K}} = \sum_{i=1}^{nc} \nu_i (\Delta S_{f_i}^\circ)_{298\text{ K}}$$

Reacción de Isomerización: $(\Delta S_r^o)_{298K} = -1.27 \text{ cal / molK}$

Reacción de Deshidrogenación: $(\Delta S_r^o)_{298K} = 30.02 \text{ cal / molK}$

3) Cálculo de la entalpía de reacción a 823.15 K:

$$(\Delta H_r)_{823.15K} = (\Delta H_r^o)_{298K} + \int_{T_o}^{T_r} \Delta C_p dT$$

Reacción de Isomerización: $(\Delta H_r)_{823.15K} = -1,823.36 \text{ cal / mol}$

Reacción de Deshidrogenación: $(\Delta H_r)_{823.15K} = 27,278.01 \text{ cal / mol}$

4) Cálculo de la entropía de reacción a 823.15 K:

$$(\Delta S_r)_{823.15K} = (\Delta S_r^o)_{298K} + \int_{T_o}^{T_r} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Reacción de Isomerización: $(\Delta S_r)_{823.15K} = -1.16 \text{ cal / molK}$

Reacción de Deshidrogenación: $(\Delta S_r)_{823.15K} = 31.44 \text{ cal / molK}$

5) Cálculo de la energía de Gibbs de la reacción:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

Reacción de Isomerización: $\Delta G_r = -867.52 \text{ cal / mol}$

Reacción de Deshidrogenación: $\Delta G_r = 1,399.96 \text{ cal / mol}$

6) Cálculo de la constante de equilibrio de las reacciones:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Reacción de Isomerización: $K_1 = 1.6996$

Reacción de Deshidrogenación: $K_2 = 0.4249$