



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Deshidrogenación catalítica de etano sobre
catalizadores de cromo”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

GERARDO OTHNIEL SANDOVAL ROSALES



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

VOCAL: Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

SECRETARIO: Dr. Luis Cedeño Caero

1er. SUPLENTE: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

2° SUPLENTE: Dr. Néstor Noé López Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 223, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

SUSTENTANTE:

Gerardo Othniel Sandoval Rosales

Agradecimientos

En orden de aparición:

A mis padres, gracias por lo que me han enseñado y por el todo el esfuerzo que dedicaron día tras día en mí. Sería imposible plasmar aquí qué tan agradecido estoy con ustedes. Sólo puedo decir que mejores padres no pude haber tenido, gracias.

A mi hermano Yos, has sido un gran hermano y amigo. Gracias por todo el tiempo que pasamos juntos; sin duda, yo no sería el mismo sin tu influencia sobre mí.

Al resto de mi familia, gracias por todo su cariño y apoyo. Ha sido un placer el convivir y crecer con todos ustedes.

A mis amigos Iván, Jorge, Mike y Exal, por esas retas y los buenos momentos que hemos vivido a través de los años, espero que siga así.

A mis amigos Nacho, *Kenay*, Martín y Uriel, por su inmenso apoyo y amistad que van más allá del bien y el mal. Convivir con ustedes es una experiencia por demás diferente, gratificante y muy divertida. Cuento con ustedes y saben que pueden contar conmigo.

A *Chub* y a Marco por su amistad, gracias por compartir conmigo grandes momentos, divagar juntos sobre la vida y compartir experiencias de todo tipo; son grandes personas, los estimo mucho.

A Ali, Eli, Les y Bren, mis primeras amigas en la facultad, no podría olvidar los momentos compartidos ni las grandes enseñanzas que me dieron. A Javier, gracias por brindarme tu amistad y buen humor, la facultad no hubiera sido la misma sin ti. A Su, cómo me voy a olvidar de que fuiste tú quien me introdujo al *clan*. Pasé grandes momentos a tu lado, gracias. Vero, eres una magnífica amiga y una gran persona, gracias por todo tu tiempo y apoyo, pero sobre todo por las buenas experiencias. A Diego, eres un amigo confiable, amable y muy divertido.

Momentos como las imitaciones a dúo con *Toñín* son imborrables, gracias por tu amistad. A Nury, gracias por todas las experiencias que hemos compartido y por estar conmigo en todo momento. En fin, a los miembros del *clan*, con quienes he convivido en mayor o menor medida estos últimos tres años, es decir, a Javier, Suna, Vero, Lucy, Marco, Saúl, Diego, Surya, Arnold, Edith, Phanie (*La suprema*), *Royl*, Salvador, *Toñín*, Omar, Alfredo, Liz, Fátima, Nury, Ulises y *Kappa* por todas las cosas que pasamos juntos, muchos momentos de diversión, de compañerismo y de trabajos en equipo en los que tuve el gusto de compartir con ustedes y que llevaré conmigo doquiera que vaya.

A mi pequeña Danna, gracias por mostrarme otra cara del mundo. Te deseo lo mejor hoy y siempre; quiero que sepas que siempre estaré allí para ti.

Al Dr. Francisco Torner Morales por su apoyo durante mi estancia en el Instituto de Ingeniería.

Al Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos por su apoyo en la parte experimental de mi trabajo, por sus consejos y por haberme compartido un poco de sus conocimientos.

A mi asesor de tesis, el Dr. Martín G. Hernández Luna, por haber dirigido este trabajo y haberme dado la oportunidad de pertenecer a su grupo de trabajo.

A los honorables miembros del jurado por el tiempo y las aportaciones que le otorgaron a este trabajo.

A mis profesores de la Facultad de Química. Especialmente al Prof. Arturo Zentella Dehesa, al Dr. Martín G. Hernández Luna, al M.I Alejandro Anaya y Durand, al Dr. Enrique Bazúa Rueda y al Dr. Martín Rivera Toledo por sus excepcionales cursos.

A mí querida Facultad de Química por haberme alojado durante estos años.

A la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México. Es un gran honor formar parte de la UNAM.

“Vive como si fueras a morir mañana.
Aprende como si fueras a vivir por siempre”

— Mahatma Gandhi

Para mis padres, pues es por ellos que estoy aquí.

Los quiero mucho.

Índice

Nomenclatura	1
Introducción	5
Objetivos	6
Capítulo 1 Antecedentes	7
1.1 Importancia del etileno	7
1.2 Producción industrial del etileno.....	8
1.3 La deshidrogenación catalítica directa	13
1.4 Catalizadores de Cr sobre alúmina	16
1.5 Estudios experimentales previos.....	18
Capítulo 2 Estudio Termodinámico	23
Capítulo 3 Desarrollo Experimental	34
3.1 Catalizadores	34
3.1.1 Preparación de catalizadores.....	34
3.1.2 Caracterización de los catalizadores.....	36
3.2 Equipo de reacción	38
3.2.1 Descripción del equipo.....	38
3.2.2 Descripción de una corrida experimental	40
3.3 Método analítico.....	41
3.3.1 Método cromatográfico	41
3.3.2 Inyección de patrones.....	42
3.3.3 Método cuantitativo.....	46
3.3.3.1 Memoria de cálculo de una corrida típica	46
3.4 Parámetros de operación de reacción.....	56
Capítulo 4 Resultados Experimentales y Discusión	57
4.1 Pruebas de caracterización de los catalizadores	57
4.1.1 Fisorción de Nitrógeno	57
4.1.2 Quimisorción selectiva de Amoniaco	59
4.1.3 Espectroscopia de absorción atómica.....	61
4.1.4 Quimisorción selectiva de gases para cuantificar sitios metálicos.....	62

4.1.5 Difracción de polvos de rayos X.....	65
4.2 Pruebas de actividad catalítica.....	67
4.2.1 Pruebas iniciales.....	67
4.2.2 Desempeño de los catalizadores	70
4.2.3 Efecto de la temperatura de reacción	78
4.2.4 Efecto de la medida de capacidad, Θ	83
Capítulo 5 Cinética de la Reacción y Simulación de un Reactor Preliminar..	88
Conclusiones	104
Anexo 1 Tratamiento de Datos.....	106
Anexo 2 Curvas de Calibración.....	112

Nomenclatura

A: Factor de frecuencia, mol/g/min

Al – 00: Alúmina sin impregnar

Al – 01: Alúmina impregnada con K_2CrO_4 al 3% en masa de cromo

Al – 02: Alúmina impregnada con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ al 3% masa de cromo

Al – 03: Alúmina impregnada con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ al 1% masa de cromo

Al – 04: Alúmina impregnada con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ al 2% masa de cromo

Al – 05: Alúmina impregnada con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ al 4% masa de cromo

BET: Brunauer, Emmett y Teller

BJH: Barrett, Joyner y Helenda

C – 00: Carbón activado sin impregnar

C – 01: Carbón activado impregnado con K_2CrO_4 al 3% en masa de cromo

C – 02: Carbón activado impregnado con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ al 1% de cromo

C – 03: Carbón activado impregnado con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ al 3% de cromo

C4: Compuesto de 4 carbonos no identificado

C5: Compuesto de 5 carbonos no identificado

C6: Compuesto de 6 carbonos no identificado

CFM: Controlador de flujo másico

c04: cis-2-Buteno

$C_{p_i}^\circ$: Capacidad calorífica del compuesto *i*, cal/mol/K

DRS: Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

- E_a : Energía de activación, kJ/mol
- ESR : Resonancia de espín electrónico
- GC : Cromatógrafo de gases
- $G_{i_f}^\circ$: Energía libre estándar de Gibbs de formación de la especie i , cal/mol
- ICT : Indicador controlador de temperatura
- $iO4$: Isobuteno
- IP : Indicador de presión
- $iP4$: Isobutano
- IT : Indicador de temperatura
- K_p : Constante de equilibrio en términos de las presiones de reactivos y productos
- K_y : Constante de equilibrio en términos de las fracciones mol de reactivos y productos
- m : Masa del catalizador, g_{cat}
- M_i : Masa molar del compuesto i , g/mol
- \hat{M}° : Masa molar de la mezcla de entrada del reactor, g/mol
- \hat{M} : Masa molar de la mezcla de salida del reactor, g/mol
- n^0 : Moles totales en el inyector del cromatógrafo, mol
- n_i^0 : Moles del componente i presentes en el inyector del cromatógrafo, mol _{i}
- n_i° : Moles iniciales del componente i , mol _{i}
- n_i : Moles finales del componente i , mol _{i}

- 02:** Etileno
- 03:** Propeno
- P:** Presión de operación, atm
- P1:** Metano
- P2:** Etano
- P3:** Propano
- P4:** n-Butano
- P_i :** Producción del compuesto i , mol_i/min/g
- Q° :** Flujo volumétrico de entrada del reactor, mL/min
- Q :** Flujo volumétrico de salida del reactor, mL/min
- R:** Constante universal de los gases
- RS:** Espectroscopia Raman
- r_i :** Rapidez de consumo o formación del compuesto i , mol_i/min /g
- R_{HP}:** Relación molar de alimentación Hidrógeno/Etano
- S:** Productos secundarios
- S_i :** Selectividad hacia el compuesto i
- T:** Temperatura de operación, °C
- T_0 :** Temperatura de referencia, K
- t04:** trans-2-Buteno
- TOS:** Tiempo en la corriente, min
- t_r :** Tiempo de retención, min

- v : Suma de los números estequiométricos para una reacción
- v_i : Número estequiométrico de la especie i
- W° : Flujo másico de entrada del reactor, g/min
- W : Flujo másico de salida del reactor, g/min
- \bar{W}° : Flujo molar de entrada del reactor, mol/min
- \bar{W} : Flujo molar de salida del reactor, mol/min
- X : Conversión de etano
- XPS**: Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X
- XRD**: Difracción de rayos X de polvos
- y_i° : Composición mol inicial o de entrada del reactor del compuesto i
- y_i : Composición mol final o de salida del reactor del compuesto i
- Y_i : Fracción masa del componente i
- ε_{eq} : Avance de reacción al equilibrio, mol
- ΔG° : Cambio de la energía libre estándar de Gibbs de reacción, cal/mol
- ΔH° : Cambio de la entalpía estándar de reacción, cal/mol
- ε_j : Avance de la reacción j , mol
- $\dot{\varepsilon}_j$: Avance de la reacción j , mol/min
- θ : $\frac{\bar{m}}{\bar{W}_{P_2}^\circ}$, Medida de capacidad; definida como el inverso del espacio tiempo $\frac{\bar{W}_{P_2}^\circ}{m}$,
g min/molP2

Introducción

La deshidrogenación de parafinas es un proceso de alta importancia en la Industria Química debido a que obtenemos olefinas como productos, las cuales son materias primas en la producción de una gran variedad de químicos de importancia económica. El etileno se encuentra entre las olefinas con una mayor importancia económica alrededor del mundo, ya que se utiliza para la fabricación de un gran número de productos, entre ellos destacan: la fabricación de polietilenos, cloruro de vinilo, óxido de etileno y la producción de etilbenceno.

La mayor proporción del etileno producido mundialmente está basado en la desintegración térmica con vapor de agua, llamado pirólisis o steam cracking. Sin embargo, este proceso no es selectivo y utiliza condiciones muy severas (Temperaturas mayores a 800°C) para que la reacción se lleve a cabo, por lo que se pretende explorar la deshidrogenación catalítica como alternativa a la pirólisis en la producción de etileno a partir de etano.

En este trabajo se estudió la deshidrogenación catalítica de etano utilizando catalizadores de cromo soportados en alúmina y carbón activado. Como precursores del cromo se utilizó K_2CrO_4 y $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ donde se encontró que el nitrato de cromo resultó ser más activo y selectivo en las condiciones de operación estudiadas. Se exploraron las concentraciones de 1, 2, 3 y 4% masa cromo en los catalizadores.

Se realizaron pruebas catalíticas a diferentes temperaturas, medidas de capacidad, Θ , y relaciones molares Hidrógeno/Parafina del sistema para evaluar el efecto de estos parámetros en la conversión y selectividad.

Finalmente se propuso un esquema de reacción así como determinar experimentalmente los parámetros cinéticos que nos permitieron modelar la reacción de deshidrogenación de etano con el catalizador seleccionado en el intervalo de operación estudiado.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar el desempeño hacia la reacción de deshidrogenación de etano de una serie de catalizadores impregnados con cromo, con diferente soporte, precursor del metal o contenido de cromo, en un reactor tubular de lecho fijo.

Objetivos particulares

- Preparar catalizadores que presenten actividad catalítica hacia la deshidrogenación de etano mediante el método de impregnación húmeda incipiente.
- Caracterizar los catalizadores preparados mediante las técnicas de fisisorción de Nitrógeno, quimisorción de Amoniac, quimisorción selectiva de gases para determinar el número de sitios metálicos, difracción de rayos X y espectroscopia de absorción atómica.
- Estudiar el efecto de las variables de operación: temperatura, medida de capacidad, Θ , y alimentación sobre la conversión y selectividad.
- Proponer un esquema de reacción simplificado y obtener los parámetros cinéticos de la reacción de deshidrogenación con un catalizador.

1.1 Importancia del etileno

Las olefinas son hidrocarburos insaturados que por su alta reactividad son insumos para la manufactura de un número gigantesco de productos para el uso diario. Las olefinas de mayor interés son aquellas que poseen de dos a cinco átomos de carbono, entre ellos el etileno. Desafortunadamente las fuentes naturales de fósiles no contienen olefinas por lo que se requiere de tecnologías sofisticadas y costosas, altamente demandantes en términos de inversión y de consumo de energía [1].

El etileno es la olefina más ligera. Es un gas inflamable e incoloro con un ligero dulce aroma y es el compuesto orgánico consumido en mayores cantidades a nivel mundial [2]. El etileno, como otras olefinas ligeras, prácticamente no tiene usos directos pero funge de intermediario en la manufactura de plásticos, fibras y otros productos [3].

Los mercados de los productos finales del etileno son amplios, entre los cuales se encuentran: aislamiento de alambres y cables, embalaje, tejidos, tubería, materiales de construcción, tambos, jarras, contenedores, botellas, anticongelantes, solventes y recubrimientos. Entre los químicos y polímeros fabricados a partir del etileno destacan polietilenos de baja y alta densidad y polietileno lineal de baja densidad (LDPE, HDPE, LLDPE), dicloroetano (EDC), cloruro de vinilo (VCM), policloruro de vinilo (PVC), y sus copolímeros, alfa olefinas, óxido de etileno usado para producir mono etilenglicol (MEG) para su uso en poliéster y en la producción de anticongelantes, acetato de vinilo (VAM), etanol, monómero de etileno propileno dieno (EPDM), etilbenceno, estireno, poliestireno y sus copolímeros[4].

1.2 Producción industrial del etileno

El etileno puede ser obtenido comercialmente por medio de desintegración térmica o catalítica con vapor y desintegración autotérmica. También puede ser obtenido como recuperación de la corriente de gas de salida de una refinería y como recuperación de los gases emitidos al producir coque [5].

La mayoría de las olefinas producidas mundialmente provienen de la desintegración térmica con vapor de un amplio rango de alimentaciones de hidrocarburos. Estas alimentaciones pueden derivar del crudo como naftas, gasoil, propano, etc, o derivar del gas natural, como etano, propano y butanos. La producción de etileno no es la excepción, por ejemplo en Europa occidental el 95% del etileno es producido por esta vía [3]. En México actualmente se utiliza este método para producir etileno, a partir de etano, en las plantas de Morelos, Cangrejera y Pajaritos con una producción de 560, 557 y 147 miles de toneladas de etileno al año respectivamente [6]. Se tiene programada para junio del 2015 la operación de una nueva planta de etileno con el nombre clave de Etileno XXI con una producción esperada de 1 millón de toneladas de etileno anuales [7].

Desintegración térmica con vapor

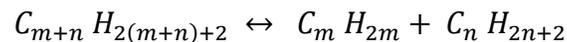
El proceso para la producción de etileno por desintegración térmica con vapor (steam cracking), o pirólisis, de hidrocarburos se lleva a cabo en plantas divididas en cuatro secciones, la sección de la desintegración térmica, la sección de la compresión y tratamiento de gas, la sección de purificación de etileno y propileno y la sección de refrigeración [5].

En el steam cracking una corriente de alimentación de hidrocarburos se mezcla con vapor y se alimenta a los hornos. Una vez allí es precalentada en la sección convectiva y se piroliza en una serie de reactores tubulares verticales calentados por dos paredes radiantes en ambos lados para una buena distribución del calor [5]. Donde, bajo un tiempo de residencia controlado, un perfil de temperatura y presión parcial determinados, es calentado desde una temperatura inicial de 500-

650°C a 750-875°C por un tiempo de 0.1 a 0.5 s. Durante este corto tiempo de reacción los hidrocarburos de la alimentación son desintegrados en hidrocarburos de cadenas menores; etileno, otras olefinas, y diolefinas son los productos principales. Dado que la conversión de hidrocarburos saturados a olefinas es altamente endotérmica, se requiere de grandes cantidades de energía. Los productos de reacción que salen de los reactores a 800-850°C (822 °C para una alimentación de etano) son enfriados a 550-650°C entre 0.02-0.1 s para prevenir la degradación de los productos altamente reactivos por medio de reacciones secundarias [8]. A partir de una carga de etano se obtienen conversiones típicas del 60% y una concentración de etileno de 48% masa en el efluente del reactor[5].

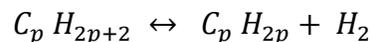
Las reacciones más importantes que tienen lugar en los procesos de pirólisis de hidrocarburos son [9]:

Ruptura de enlaces C-C :



Con $\Delta G = 18000 - 34 T$ cal/mol

La deshidrogenación:

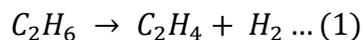


Con $\Delta G = 30000 - 34 T$ cal/mol (para $p > 4$)

Ambas son reacciones muy endotérmicas, la primera menos que la segunda, de ahí que desde el punto de vista termodinámico, la ruptura de enlaces C-C sea más fácil que la de enlaces C-H y que ambas se vean favorecidas por la temperatura [9].

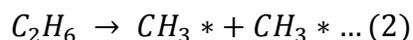
A estas reacciones se pueden asociar otras secundarias, como la transformación de las olefinas en polímeros, compuestos aromáticos e incluso coque, reacciones todas ellas exotérmicas [9].

Podemos concebir la pirólisis del etano como [9]:

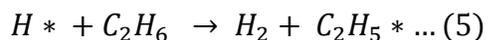
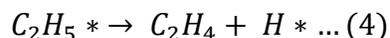


Para poder explicar esta reacción en los años treinta se desarrolló un mecanismo de descomposición por radicales libres que es generalmente aceptado para explicar la pirólisis de hidrocarburos. La pirólisis del etano es la aplicación más simple de este mecanismo. El etano es dividido en dos radicales metilo en el paso de iniciación de la cadena. Los radicales metilo reaccionan con una molécula de etano produciendo un radical etilo, el cual se descompone a etileno y un átomo de hidrógeno. El átomo de hidrógeno reacciona con otra molécula de etano para dar una molécula de hidrógeno y un nuevo radical etilo [8].

Iniciación:

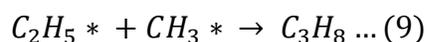
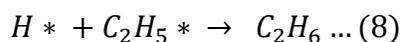
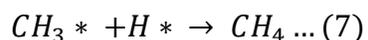
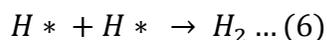


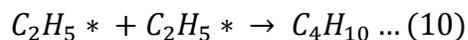
Propagación:



Si las reacciones (4) y (5) prosiguieran ininterrumpidamente, la reacción molecular de la ecuación (1) resultaría. Sin embargo las reacciones (3) y (4) terminan si un radical etilo o un átomo de hidrógeno reacciona con otro radical o átomo en reacciones como [8]:

Terminación:





En la terminación de una propagación de cadena, un nuevo radical metilo o etilo o un nuevo átomo de hidrógeno debe de ser generado para comenzar una nueva cadena. Por lo que, cada vez que una nueva cadena es iniciada, una molécula de metano es formada (Eq. 3) y una molécula de etileno es producida (Eq. 4). Otras cadenas de alcanos se descomponen de una manera análoga, pero más compleja de mecanismo de radicales libres [8].

Dependiendo de las cargas utilizadas en la pirólisis se obtiene una distinta distribución de productos. Mientras el peso molecular de los hidrocarburos de alimentación se incrementa el rendimiento del etileno decrece y el del propileno se incrementa [5]. En la tabla 1.1 se ilustra el efecto de la alimentación en la distribución de productos obtenida en la pirólisis.

El tiempo de residencia es una de las variables más importantes a una temperatura dada. El tiempo de contacto para una cierta conversión es una función inversa de la temperatura de operación y del peso molecular de la alimentación. En el caso de la pirólisis del etano, el rendimiento del etileno se reduce apreciablemente a un mayor tiempo de contacto, mientras que el del metano se incrementa. En los reactores tubulares comerciales se permite una aproximación al equilibrio entre 50% y 65% para tener niveles aceptables de formación de coque [5].

La presión favorecerá los productos deseados siempre y cuando sea baja. Se encuentra que un aumento en la presión conduce a rendimientos más altos en subproductos y en depósitos de coque debido a que los productos pueden llevar a cabo reacciones de condensación bimolecular y de polimerización. Por lo que se trabaja en las presiones más bajas posibles para que se favorezca la producción de olefinas [5].

Tabla 1.1 Efecto de la carga de alimentación en los productos de pirólisis. Porcentaje de productos en masa. Tomado de Zimmermann [8].

	Etano	Propano	Butano	Nafta
X (%)	65	90	-	-
Dilución de vapor (Kg/Kg)	0.3	0.3	0.487	0.45
Tiempo de residencia (s)	0.3451	0.3337	0.344	0.3572
H₂ (%)	4.05	1.55	1.09	0.92
CO (%)	0.04	0.04	0.04	0.04
CO₂ (%)	0.01	0.01	0.01	0.00
H₂S (%)	0.01	0.01	0.01	0.00
CH₄ (%)	3.52	23.27	20.29	14.91
C₂H₂ (%)	0.47	0.51	0.42	0.47
C₂H₄ (%)	52.31	37.51	35.81	28.45
C₂H₆ (%)	35.03	2.80	4.16	4.23
C₃H₄ (%)	0.02	0.57	0.93	0.76
C₃H₆ (%)	1.13	14.82	17.24	15.64
C₃H₈ (%)	0.12	9.96	0.35	0.51
C₄H₄ (%)	0.05	0.08	0.10	0.13
C₄H₆ (%)	1.80	2.90	4.08	4.79
C₄H₈ (%)	0.19	1.00	2.83	4.52
C₄H₁₀ (%)	0.21	0.04	6.07	0.44
Benceno (%)	0.47	2.12	2.69	7.12
Tolueno (%)	0.07	0.40	0.77	3.10
Xilenos (%)	0.00	0.05	0.11	1.16
Etilbenceno (%)	0.00	0.01	0.01	0.62
Estireno (%)	0.02	0.20	0.24	1.14
Gasolina de pirólisis (%)	0.32	1.26	1.81	7.96
Diesel de pirólisis (%)	0.16	0.89	0.94	3.09

Se agrega vapor de agua a la alimentación de hidrocarburos por las siguientes razones: reduce la presión parcial del hidrocarburo, el tiempo de residencia del hidrocarburo en la zona de alta temperatura se acorta y porque disminuye la formación de coque en los tubos al reaccionar con el carbón para formar monóxido de carbono e hidrógeno. Las proporciones comunes de vapor/hidrocarburo en peso es generalmente de 0.2-0.4 para etano y propano, 0.3-0.6 para naftas, y 0.5-1.0 para keroseno y gasoil [5].

La mezcla de productos es separada en los productos deseados por medio de una secuencia compleja de separación y pasos de tratamientos químicos. Entre ellos la remoción de gases ácidos, el secado del gas y el fraccionamiento del mismo para obtener etileno y recircular el gas de alimentación [5].

1.3 La deshidrogenación catalítica directa

Como se ha visto la pirólisis de hidrocarburos tiene como desventajas que se utiliza una cantidad muy grande de energía para llevarse a cabo las reacciones de desintegración térmica y por las temperaturas tan altas de reacción se producen una amplia variedad de productos secundarios que tienen que ser retirados de los productos deseados para su uso y comercialización.

Una alternativa que se ha venido desarrollando es la deshidrogenación directa de parafinas para la obtención de olefinas con lo cual se favorece la reacción de deshidrogenación sobre la de desintegración térmica, obteniéndose así una mayor selectividad con lo cual se reducen las operaciones de separación.

Las reacciones de deshidrogenación directa tienen práctica industrial, en la deshidrogenación de alcanos ligeros (propano a propileno para la producción de polímeros, isobutano a iso-butileno para gasolina y polímeros, y producción de butenos y butadieno de butano), en alcanos pesados (C10-C14 para alquilbencenos lineales) y en la deshidrogenación de etilbenceno a estireno [1].

La deshidrogenación de parafinas es una reacción endotérmica que está limitada por el equilibrio químico por lo que se necesitan altas temperaturas y presiones bajas para obtener conversiones aceptables [10].

Para la producción de mono olefinas se puede decir que:

$$x_e^2 = \frac{K_p}{K_p + P} \dots (11)$$

Donde x_e es la conversión al equilibrio, P es la presión absoluta total del sistema y K_p es la constante de equilibrio para la reacción de deshidrogenación [10].

La constante de equilibrio en la deshidrogenación de etano es por mucho la más desfavorecida de entre todas las parafinas, como se puede apreciar en el estudio termodinámico presentado en el capítulo 2. La conversión al equilibrio se incrementa a mayores temperaturas, pero las reacciones secundarias, la formación de coque y la desactivación del catalizador también son aceleradas [10]. La conversión al equilibrio se incrementa reduciendo las presiones. Algunas tecnologías operan a presiones parciales de olefinas menores a una atmósfera (vacío, dilución con H_2 o vapor de agua) [1].

Debido a que todos los enlaces C-H son equivalentes en una molécula de alcano se tiene una probabilidad igual de reaccionar en todos ellos, por lo que se espera que una reacción de deshidrogenación sea altamente no selectiva. Además las altas temperaturas favorecen las reacciones de desintegración térmica a alcanos más ligeros y coque. Cuando dos enlaces C-H de carbonos vecinos son divididos, una doble ligadura es formada y un alcano se convierte en alqueno. Sin embargo, cuando los dos enlaces C-H pertenecen a átomos de carbono no vecinos, la dehidrociclización y posiblemente un aromatización pueden ocurrir. La última reacción es más propensa de presentarse en cadenas de carbono de al menos 6 carbonos. Si los dos enlaces C-H son parte de diferentes moléculas de alcano, un hidrocarburo de más alto peso molecular es formado. Más aún, una amplia ruptura de enlaces C-H y formación de enlaces C-C puede conllevar a la formación de gas hidrógeno y coque [11].

La principal reacción en la deshidrogenación catalítica es la formación de mono olefinas de su correspondiente parafina. Sin embargo, también ocurren reacciones consecutivas y paralelas. Para parafinas ligeras, como el etano, se pueden presentar las siguientes reacciones secundarias: la oligomerización a compuestos más pesados, desintegración a hidrocarburos más ligeros, isomerización de cadena, aromatización, alquilación de los anillos aromáticos formados, eventualmente llevando hacia la formación de coque [10]. En la figura 1.1 propuesta por Bhasin y colaboradores [10] se muestra el esquema de reacción.

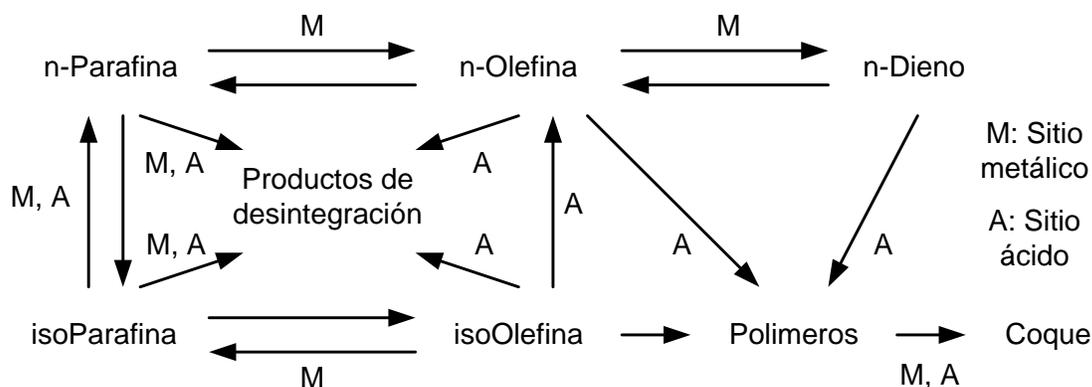


Figura 1.1 Esquema de la reacción de deshidrogenación de parafinas ligeras y sus reacciones secundarias.

La selectividad decrece mientras la conversión aumenta dado que las n-mono olefinas son consecutivamente convertidas en productos secundarios. La selectividad se ve reducida fuertemente al acercarnos al equilibrio porque el proceso principal de deshidrogenación estará limitado por el equilibrio, mientras las demás reacciones continuarán [10].

El uso de un catalizador apropiado permite altas tasas de conversión y alta selectividad. Los principales tipos de catalizadores para deshidrogenación reportados en patentes o literatura científica son los siguientes [1]:

- Metales del grupo VIII (básicamente platino/estaño soportados, con promotores)
- Óxidos de cromo soportados en alúmina o zirconia, con promotores
- Óxidos de hierro, con promotores
- Galio, soportado sobre óxidos incluso en zeolitas
- Cu para alcoholes y aldehídos

Comercialmente se ha restringido al siguiente escenario [1]:

Parafinas ligeras a olefinas : Pt/Sn promovido, soportado en Al_2O_3 , y Cr_2O_3 soportado en Al_2O_3 .

Parafinas de cadenas largas: Pt/Sn promovido, soportado sobre Al_2O_3 .

Etilbenceno a monómero de estireno: óxidos de hierro promovidos.

Como otra opción para la obtención de etileno a partir de etano se ha propuesto la deshidrogenación oxidativa catalítica de etano la cual resulta muy atractiva debido a que quita las restricciones del equilibrio que tiene la deshidrogenación y a que la reacción es exotérmica. Sin embargo, presenta las desventajas de manejar mezclas de hidrocarburos con oxígeno o aire, que pueden resultar explosivas a ciertas composiciones, y de obtener buenas selectividades a olefinas ya que estas se pueden oxidar hasta monóxido y dióxido de carbono que son termodinámicamente más estables que las olefinas [10].

1.4 Catalizadores de Cr sobre alúmina

Los catalizadores de $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ han sido ampliamente utilizados como catalizadores industriales en la deshidrogenación de alcanos. Algunos de los procesos mejor conocidos en donde se utilizan este tipo de catalizadores son CATOFIN®, CATADIENE®, LINDEBASF®, UOP® y el SNAMPROGETTI-YARSINTEZ® [11].

Los catalizadores comerciales para deshidrogenación basados en Cr están compuestos comúnmente por óxidos de cromo dispersos en un soporte poroso incluyendo promotores para regular la desactivación y mejorar la selectividad. El contenido de cromo se encuentra alrededor del 13% masa, aunque se ha encontrado actividad catalítica en todo el intervalo entre 0% y 20% masa de cromo. La alúmina con un área superficial desde 0-300 m^2/g es el soporte preferido para aplicaciones industriales, sin embargo se han estudiado otros soportes como zirconia, silica y óxido de magnesio. La alúmina posee la característica indeseable de catalizar reacciones de degradación como la desintegración y la formación de coque causando la desactivación del catalizador. Los sitios ácidos responsables de catalizar estas reacciones son usualmente envenenados con un promotor alcalino, principalmente potasio, con concentraciones de hasta 2% masa [11].

La composición superficial de los catalizadores $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ frescos depende tanto del contenido de los óxidos de cromo como del método de preparación y el área

superficial del soporte. Weckhuysen y colaboradores [11] hacen un resumen de las especies presentes en los catalizadores en función del contenido de cromo determinadas mediante diferentes técnicas como XPS, DRS, RS, ESR y XRD. Estos resultados se muestran en la tabla 1.2.

En esta tesis se trabaja en el interval entre 1-7% masa de cromo por lo que presumiblemente se encontrarían cromatos y policromatos que presentan mayormente números de oxidación de Cr^{+6} , y Cr^{+3} en menor proporción. Las especies de Cr^{+3} se pueden presentar como especies aisladas y/o como cúmulos de óxidos amorfos [11].

Tabla 1.2 Especies de cromo presentes en catalizadores $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Óxido de cromo (%masa Cr)	XPS	DRS	RS	ESR	XRD
0-1	Cr^{+6}	Cromato	Cromato	Trazas de Cr^{+5}	No fase óxido de cromo
			Policromato		
1-7	Cr^{+6} , Cr^{+3}	Cromato	Cromato	Trazas de Cr^{+5} , Cr^{+3}	No fase óxido de cromo
		Policromato	Policromato		
		Trazas de Cr^{+3}			
>7	Cr^{+3} , Cr^{+6}	Cromato	Cromato	Trazas de Cr^{+5}	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$
		Policromato	Policromato		
		Cr^{+3}	Cr_2O_3		

La actividad hacia la deshidrogenación de los catalizadores basados en Cr depende del contenido de cromo, la temperatura y el tiempo en la corriente. La actividad inicial de deshidrogenación se incrementa casi linealmente con el contenido de cromo. Sin embargo, a contenidos de cromo mayores a 4-10% masa, la actividad empieza a incrementarse más lentamente o incluso a reducirse [11].

Datos espectroscópicos indican que tanto los centros aislados como los cúmulos amorfos de Cr^{+3} son activos hacia la deshidrogenación [11,12]. Además se ha encontrado que las especies Cr^{+6} son precursores de centros activos Cr^{+3} . Un posible mecanismo de la deshidrogenación de alcanos sobre catalizadores de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ consiste en la adsorción de un alcano en un centro coordinativamente insaturado Cr^{+3} , el cual puede ser aislado o agrupado. Después, la ligadura C-H del alcano se rompe y una ligadura O-H y una Cr-C son formadas. En el paso final, el alqueno es formado, el cual se libera de la superficie y la superficie catalítica se regenera formando H_2 . Este mecanismo de reacción se representa en la figura 1.2 [11].

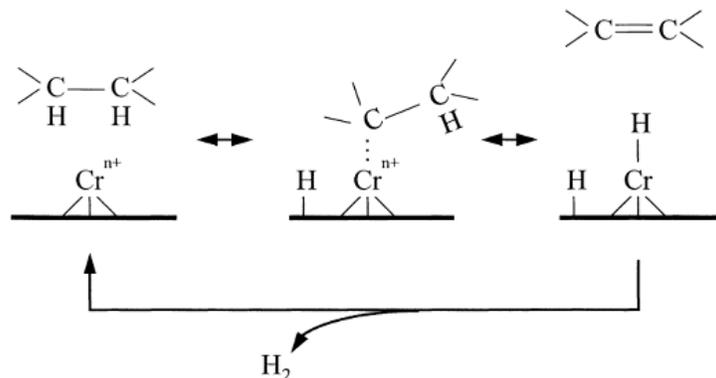


Figura 1.2 Posible mecanismo catalítico de deshidrogenación de alcanos sobre catalizadores de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tomado de Weckhuysen y colaboradores [11].

1.5 Estudios experimentales previos

Aunque la deshidrogenación catalítica de propano y butano ha sido ampliamente investigada e implementada industrialmente desde 1980 y 1930 respectivamente, no se le ha prestado la misma atención a la deshidrogenación del etano debido a que se necesitan condiciones más severas de operación, lo cual conlleva a una formación de coque excesiva del catalizador y a operaciones más costosas [10].

Es por esto que existe la necesidad de encontrar catalizadores novedosos que sean altamente selectivos, capaces de resistir la formación de coque y mantener una alta actividad catalítica por tiempos prolongados [13].

Algunos estudios que se han realizado sobre la deshidrogenación de etano y una breve descripción de los resultados que se obtuvieron se muestran a continuación:

Malleswara y colaboradores [13] probaron catalizadores de Cr sobre sílica mesoporosa MCM-41 para la reacción de deshidrogenación de etano a diferentes temperaturas (600-650°C), con una fracción mol de etano de 0.5 a bajos tiempos de corrida (TOS = 60 min). Encontraron que la actividad de los catalizadores aumentaba con el contenido de cromo hasta un 5% masa y decrecía en el caso de 7% masa. Tuvieron excelentes resultados de selectividad (mayores 99%) hacia eteno, con presencia de trazas de metano. Utilizando XPS concluyeron que los sitios activos en la deshidrogenación de etano son las especies Cr^{+3} , mientras que las especies Cr^{+6} y Cr^{+2} no toman un rol importante en la reacción.

Olsbye y colaboradores [14] llevaron a cabo experimentos para obtener evidencias del mecanismo de deshidrogenación de etano sobre $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Utilizando un catalizador de 13% masa de cromo soportado sobre alúmina obtuvieron conversiones típicas del 20% y selectividades de 94% en TOS de 60 minutos. Como subproductos encontraron metano e hidrocarburos de 4 carbonos. Utilizando D_2 y $(1-^{13}\text{C})$ etano como marcas isotópicas concluyeron que la adsorción de etano es el paso limitante de la reacción. Por lo cual el etano se adsorbe en un sitio Cr-H formando $\text{Cr}-\text{C}_2\text{H}_5$ y una molécula de hidrógeno con la subsecuente reformación de Cr-H y el desprendimiento de etileno.

Se estudió la deshidrogenación de etano en una serie de catalizadores con diferentes metales (Cr, Fe, Co, Ni, Cu) soportados en mezcla de óxidos de Mg-Al a 700°C por Tsyganok y colaboradores [15]. Los resultados a un tiempo de corrida de 60 minutos con una alimentación de 50mL/min de N_2 y 20mL/min P_2 revelan que el catalizador que tuvo un mejor desempeño fue el que contenía Cr con 80% selectividad y 22% conversión. Mientras que el Cu, Ni y Co presentaron valores

menores a 18% de conversión, los primeros dos con 80% de selectividad y el último con 70% selectividad. El hierro mostró la mayor conversión entre la serie de catalizadores probados (28%) a costa de presentar la menor selectividad de 30% .

Por otra parte, Narbeshuber y colaboradores [16] probaron la actividad catalítica de las zeolitas H-ZSM5 y H-Y en propano, butano, pentano y hexano. Por el carácter ácido de las zeolitas se presentaron las reacciones de desintegración junto con la deshidrogenación de las parafinas estudiadas. Obtuvieron las siguientes constantes de desintegración y deshidrogenación a 500°C.

Tabla 1.3 Rapidez para las reacciones de desintegración y deshidrogenación a 500°C. Constantes en mol/g/s/mbar x 10⁹. Tomado de Narbeshuber y colaboradores[ñ].

Constantes rapidez	H-Y		H-ZSM5	
	Desintegración	Deshidrogenación	Desintegración	Deshidrogenación
Propano	0.5	0.5	1.1	0.6
n-butano	4.2	2.9	7.3	2.8
n-pentano	41.0	30.8	37.5	12.3
n-hexano	-	-	126.0	32.0

A partir de esta tabla de constantes de reacción se puede ver la dificultad que presenta la deshidrogenación de parafinas ligeras, como etano, en comparación de parafinas de cadena más larga. Se puede observar como la rapidez de deshidrogenación se ve reducida al avanzar hacia el propano, siendo la rapidez del hexano 50 veces mayor que la del propano.

Referencias

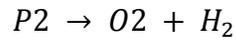
- [1] D. Sanfilippo, I. Miracca. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering. *Catalysis Today* 111 (2006) 133-139.
- [2] Process analytics in ethylene production plants. Siemens (2007). Recuperado el 12 de julio del 2011, de http://www.industry.usa.siemens.com/automation/us/en/process-instrumentation-and-analytics/process-analytics/pa-case-studies/Documents/CS_OG_Process_Analytics_in_Ethylene_Production_Plants.pdf.
- [3] T. Ren, M. Patel, K. Blok. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* 31 (2006) 425-451.
- [4] Ethylene.Chemsystems PERP Program (2009). Recuperado el 12 de julio del 2011, de http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0809_5_abs.pdf.
- [5] Shigeyoshi Takaoka. Report 29: Ethylene, a private report by the Process Economics Program. Stanford Research Institute (1967). Menlo Park, California.
- [6] Auditoría Financiera y de Cumplimiento: 10-1-18T4O-02-0767DE-187. Pémex petroquímica (2010). Recuperado el 15 de enero del 2013, de http://www.asf.gob.mx/Trans/Informes/IR2010i/Grupos/Desarrollo_Economico/2010_0767_a.pdf.
- [7] Dorothy Lozowski. Braskem Idesa awards large EPC contract for the Ethylene XXI project. *Chemical Engineering*, vol. 119(12) 63.
- [8] H. Zimmermann, R. Walzi. Ethylene. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (6^a ed.), Volumen 12. Wiley-VCH (2003). Alemania.
- [9] A. López, G. Villora, A. Bódalo. Pirólisis de hidrocarburos: el proceso de pirólisis con vapor modelos cinéticos. Universidad de Murcia (1989). España. Recuperado el 6 de septiembre del 2011, de <http://books.google.com.mx/books?id=ZH9T4Pi7kvAC&pg=PA25&lpq=PA27&ots=SwF6T9wAK1&dq=pirólisis+de+hidrocarburos+con+vapor&hl=es>.
- [10] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó. Dehydrogenation and oxyhydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 397-419.
- [11] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalyst. *Catalysis Today* 51 (1999) 223-232.
- [12] M. S. Kumar, N. Hammer, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, J. C. Walmsley, G. Øye. The nature of active chromium species in Cr-catalyst for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study. *Journal of Catalysis* 261 (2009) 116-128.

- [13] T.V.M Rao, E. Zahidi, A. Sayari. Ethane dehydrogenation over pore expanded mesoporous silica-supported chromium oxide: 2. Catalytic properties and nature of active sites. *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical* 301 (2009) 159-165.
- [14] U. Olsbye, A. Virnovskaia, Ø. Prytz, S. J. Tinnemans, B. M. Weckhuysen. Mechanistic insight in the ethane dehydrogenation reaction over Cr/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Letters* Vol. 103 , Nos. 1-2 (2005) 143-148.
- [15] A. Tsyganok, P.J.E. Harlick, A. Sayari. Non-oxidative conversion of ethane to ethylene over transition metals supported on Mg-Al mixed oxide: Preliminary screening of catalytic activity and coking ability. *Catalysis Communications* 8 (2007) 850-854.
- [16] T. F. Narbeshuber, A. Brait, K. Seshan, J. A. Lercher. Dehydrogenation of light alkanes over zeolites. *Journal of Catalysis* 172 (1997) 127-136.

Estudio Termodinámico

Con el fin de tener una idea de las condiciones de reacción que se deben manejar y de los resultados experimentales que pueden esperarse es necesario llevar a cabo un estudio termodinámico de la reacción de deshidrogenación de etano.

Consideramos la reacción de deshidrogenación del etano.



En donde los números estequiométricos v_i son:

$$v_{P_2} = -1 \dots (1)$$

$$v_{O_2} = 1 \dots (2)$$

$$v_{H_2} = 1 \dots (3)$$

Con un balance de masa sabemos que:

$$n_{P_2} = -\varepsilon + \dot{n}_{P_2} \dots (4)$$

$$n_{O_2} = +\varepsilon + \dot{n}_{O_2} \dots (5)$$

$$n_{H_2} = +\varepsilon + \dot{n}_{H_2} \dots (6)$$

Sumando las ecuaciones anteriores encontramos que el número total de moles está dado por:

$$n = \varepsilon + \dot{n}_{P_2} + \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{H_2} \dots (7)$$

En donde $\dot{n}_{O_2} = 0$ cuando no se alimenta etileno. Sí definimos la relación molar de entrada de Hidrógeno con respecto a la Parafina como

$$R_{HP} = \frac{n_{H_2}^\circ}{n_{P_2}^\circ} \dots (8)$$

podemos expresar el número inicial de moles de hidrógeno en función de las moles iniciales de la parafina y de la relación molar Hidrogeno/Parafina como:

$$n_{H_2}^\circ = R_{HP} n_{P_2}^\circ \dots (9)$$

Por lo cual podemos reescribir la ecuación (7) de la siguiente forma:

$$n = \varepsilon + n_{P_2}^\circ (1 + R_{HP}) \dots (10)$$

Y la ecuación (6) de la siguiente manera:

$$n_{H_2} = \varepsilon + R_{HP} n_{P_2}^\circ \dots (11)$$

Dividiendo las ecuaciones (3), (4) y (11) entre la ecuación (10) para obtener la fracción mol de la parafina, la olefina y el hidrógeno respectivamente, dándonos como resultados las siguiente expresiones:

$$y_{P_2} = \frac{n_{P_2}^\circ - \varepsilon}{\varepsilon + n_{P_2}^\circ (1 + R_{HP})} \dots (12)$$

$$y_{O_2} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + n_{P_2}^\circ (1 + R_{HP})} \dots (13)$$

$$y_{H_2} = \frac{\varepsilon + R_{HP} n_{P_2}^\circ}{\varepsilon + n_{P_2}^\circ (1 + R_{HP})} \dots (14)$$

La constante de equilibrio K_y para esta reacción está expresada de la forma:

$$K_y = \frac{y_{O_2} y_{H_2}}{y_{P_2}} \dots (15)$$

Sustituyendo las ecuaciones (12), (13) y (14) en (15) tenemos:

$$K_y = \frac{\frac{\varepsilon_{eq}}{\varepsilon_{eq} + n_{P_2}^{\circ} (1 + R_{HP})} \frac{\varepsilon_{eq} + R_{HP} n_{P_2}^{\circ}}{\varepsilon_{eq} + n_{P_2}^{\circ} (1 + R_{HP})}}{\frac{n_{P_2}^{\circ} - \varepsilon_{eq}}{\varepsilon_{eq} + n_{P_2}^{\circ} (1 + R_{HP})}} \dots (16)$$

Eliminando términos nos queda:

$$K_y = \frac{\varepsilon_{eq} (R_{HP} n_{P_2}^{\circ} + \varepsilon_{eq})}{(n_{P_2}^{\circ} - \varepsilon_{eq}) (\varepsilon_{eq} + n_{P_2}^{\circ} (1 + R_{HP}))} \dots (17)$$

Desarrollando la expresión nos da:

$$K_y = \frac{\varepsilon_{eq}^2 + \varepsilon_{eq} R_{HP} n_{P_2}^{\circ}}{(n_{P_2}^{\circ})^2 + (n_{P_2}^{\circ})^2 R_{HP} - \varepsilon_{eq} n_{P_2}^{\circ} R_{HP} - \varepsilon_{eq}^2} \dots (18)$$

Reordenando la expresión anterior en la forma de una ecuación general de segundo grado obtenemos:

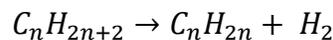
$$\varepsilon_{eq}^2 (K_y + 1) + \varepsilon_{eq} [n_{P_2}^{\circ} R_{HP} (K_y + 1)] - n_{P_2}^{\circ} K_y (R_{HP} + 1) = 0 \dots (19)$$

Resolviendo para el avance de reacción ε_{eq} nos queda:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\left[(n_{P_2}^{\circ})^2 R_{HP}^2 (K_y + 1)^2 + 4 (n_{P_2}^{\circ})^2 K_y (R_{HP} + 1) (K_y + 1) \right]^{\frac{1}{2}} - n_{P_2}^{\circ} R_{HP} (K_y + 1)}{2 (K_y + 1)}$$

... (20)

La ecuación (20) es válida para cualquier reacción de deshidrogenación de parafinas con la forma:



al sustituir la concentración inicial de etano, $n_{P_2}^{\circ}$, por la concentración inicial de la parafina a estudiar.

En el caso particular de que no se alimente hidrógeno en la reacción podemos reducir la ecuación (20), por tener la relación molar de Hidrógeno/Parafina un valor de cero, a:

$$\varepsilon_{eq} = \frac{\left[4 (n_{P2}^\circ)^2 K_y (K_y + 1)\right]^{\frac{1}{2}}}{2 (K_y + 1)} \dots (21)$$

Si elevamos ambos términos de la ecuación (21) al cuadrado y simplificamos obtenemos:

$$\varepsilon_{eq}^2 = \frac{(n_{P2}^\circ)^2 K_y}{1 + K_y} \dots (22)$$

Recordamos que :

$$K_y = K_p P^{-\nu} \dots (23)$$

Donde ν es la suma de los números estequiométricos que para las reacciones de deshidrogenación es de 1. Por lo que:

$$K_y = \frac{K_p}{P} \dots (24)$$

Sustituyendo (24) en (22) obtenemos:

$$\varepsilon_{eq}^2 = \frac{(n_{P2}^\circ)^2 K_p}{P \left(1 + \frac{K_p}{P}\right)} \dots (25)$$

La conversión viene dada por:

$$\mathcal{X} = \frac{\varepsilon}{n_{P2}^\circ} \dots (26)$$

Por lo que si sustituimos la conversión en la ecuación (21) y simplificamos tenemos:

$$x_{eq}^2 = \frac{K_p}{P + K_p} \dots (27)$$

La ecuación (27) es válida para la deshidrogenación de parafinas a mono olefinas en el caso de que no haya hidrógeno en la alimentación.

Como podemos ver para poder calcular las conversiones y composiciones al equilibrio de la reacción de deshidrogenación sólo necesitamos conocer el valor de K_p a las condiciones que queremos estudiar. Para evaluar el valor de K_p se pueden utilizar valores experimentales de las composiciones al equilibrio de la mezcla reaccionante o se pueden emplear datos termodinámicos. Para este trabajo se prefirió optar por la segunda opción de cálculo presentada por Smith y Van Ness [1].

Partiendo de la definición de la constante de equilibrio K_p en función de la energía libre estándar de Gibbs de reacción:

$$-\ln K_p = \frac{\Delta G^\circ}{RT} \dots (28)$$

Si derivamos ambos lados de la ecuación con respecto a la temperatura tenemos:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = - \frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}{dT} \dots (29)$$

La dependencia de la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura viene dada por:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \dots (30)$$

Al sustituir (30) en (29) nos queda:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \dots (31)$$

Por otra parte sabemos la relación entre la entalpía y el Cp:

$$\frac{d(\Delta H^\circ)}{dT} = \Delta C_p^\circ \dots (32)$$

Podemos expresar el C_p como una serie de potencias de la temperatura:

$$C_{p_i}^\circ = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \dots (33)$$

De tal manera que al sustituir la ecuación (33) podemos resolver la ecuación diferencial (32):

$$\Delta H^\circ = \Delta \alpha T + \frac{\Delta \beta}{2} T^2 + \frac{\Delta \gamma}{3} T^3 + b \dots (34)$$

Donde b se puede conocer resolviendo al valor de frontera $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(T_0)$:

$$b = \Delta H^\circ(T_0) - \Delta \alpha T_0 - \frac{\Delta \beta}{2} T_0^2 - \frac{\Delta \gamma}{3} T_0^3 \dots (35)$$

La expresión (34) se puede sustituir en la ecuación diferencial (31) para ser resuelta y obtener la constante de equilibrio en función de la temperatura:

$$\ln K_p = \frac{1}{R} \left(-\frac{b}{T} + \Delta \alpha \ln T + \frac{\Delta \beta}{2} T + \frac{\Delta \gamma}{6} T^2 \right) + a \dots (36)$$

Si evaluamos la ecuación (36) en el valor de frontera $\ln K = \ln K(T_0)$ podemos obtener la constante de integración a :

$$a = \ln K_p(T_0) - \frac{1}{R} \left(-\frac{b}{T_0} + \Delta \alpha \ln T_0 + \frac{\Delta \beta}{2} T_0 + \frac{\Delta \gamma}{6} T_0^2 \right) \dots (37)$$

Para conocer la constante de equilibrio a una temperatura de referencia utilizamos la energía libre de Gibbs de reacción a la temperatura de referencia:

$$-\ln K_p(T_0) = \frac{\Delta G^\circ(T_0)}{RT_0} \dots (38)$$

Recordando que la energía libre estándar de Gibbs de reacción viene dada por:

$$\Delta G^\circ = \sum v_i G_{i_f}^\circ \dots (39)$$

Con la ecuación (37) podemos obtener las constantes de equilibrio a cualquier temperatura conociendo los coeficientes de las expresiones potenciales del Cp de las *i* especies involucradas en la reacción y la energía libre estándar de Gibbs de formación, $G_{i_f}^\circ$, de los *i* compuestos a una temperatura de referencia. Los datos que se utilizaron en este trabajo se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 2.1 Datos termodinámicos de algunas parafinas y olefinas. Tomados de Smith, Van Ness [1].

Especie	$\Delta H_{f_{298}}^\circ$ (cal/mol)	$\Delta G_{f_{298}}^\circ$ (cal/mol)	α	β	γ
Hidrógeno (g)	0	0	6.947	-2.000E-04	4.810E-07
Etano (g)	-20236	-7860	2.247	3.820E-02	-1.105E-05
Propano (g)	-25002	-5802	2.410	5.720E-02	-1.754E-05
n butano (g)	-30044	-3958	3.845	7.336E-02	-2.266E-05
n pentano (g)	-35053	-2066	4.896	9.012E-02	-2.804E-05
n hexano (g)	-39868	36	6.011	1.068E-01	-3.337E-05
Etileno (g)	12496	16282	2.830	2.860E-02	-8.726E-06
Propileno (g)	4708	14857	3.253	4.512E-02	-1.374E-05
1-buteno (g)	-129	16800	3.909	6.286E-02	-1.962E-05
1-penteno (g)	-5083	18728	5.348	7.900E-02	-2.473E-05
1-hexeno (g)	-10020	20739	6.399	9.576E-02	-3.012E-05

Efecto de la presión de operación

Como la ecuación (24) sugiere, un aumento de presión tendrá un efecto negativo sobre la conversión. En la figura 2.1 se muestran las conversiones de etano a diferentes presiones de reacción cuando no existe hidrógeno en la alimentación. Se puede observar que la conversión en la deshidrogenación de etano resulta ser muy sensible a un aumento de presión. De tal forma que con un aumento de la presión atmosférica (0.76 atm) a 2 atmosferas a 600°C se reduce la conversión desde 18.65% a 11.69% lo cual representa una disminución de casi el 40% de conversión. A mayores presiones la reducción de la conversión se vuelve cada vez

menor. Para mantener conversiones al equilibrio aceptables no es recomendable operar el reactor a presiones mayores a la atmosférica.

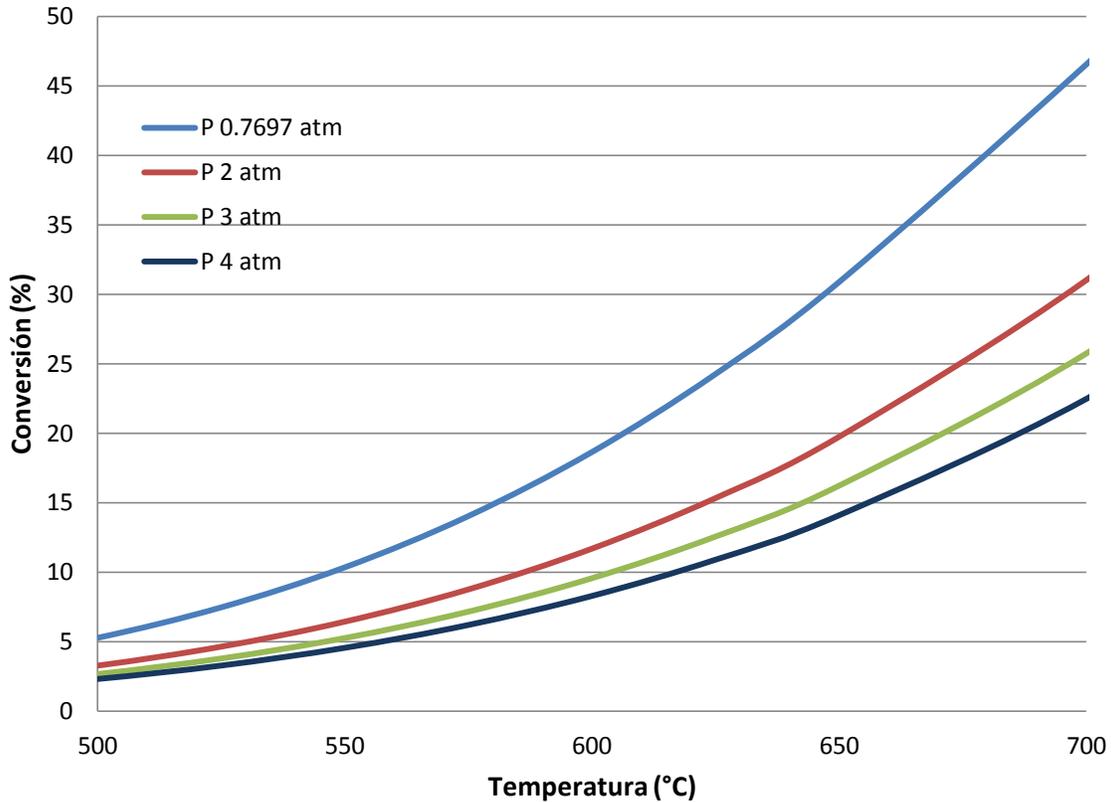


Figura 2.1 Efecto de la presión en la conversión.

Efecto de la relación Hidrógeno/Parafina, R_{HP}

Como el principio de Le Chatelier nos indica al agregar hidrógeno a la corriente de alimentación, el cual es un producto de la reacción de deshidrogenación, el equilibrio de la reacción se desplazará hacia los reactivos, disminuyendo así la conversión de equilibrio. La adición de hidrógeno también tiene un efecto positivo en la conversión de equilibrio al ser un diluyente, sin embargo la contribución total es de reducir la conversión de equilibrio como se puede observar en la figura 2.2. A mayor R_{HP} se obtienen menores conversiones, aunque el efecto no es tan notorio como en el caso de la presión. Debido a esto sería apropiado trabajar con la menor cantidad de hidrógeno posible.

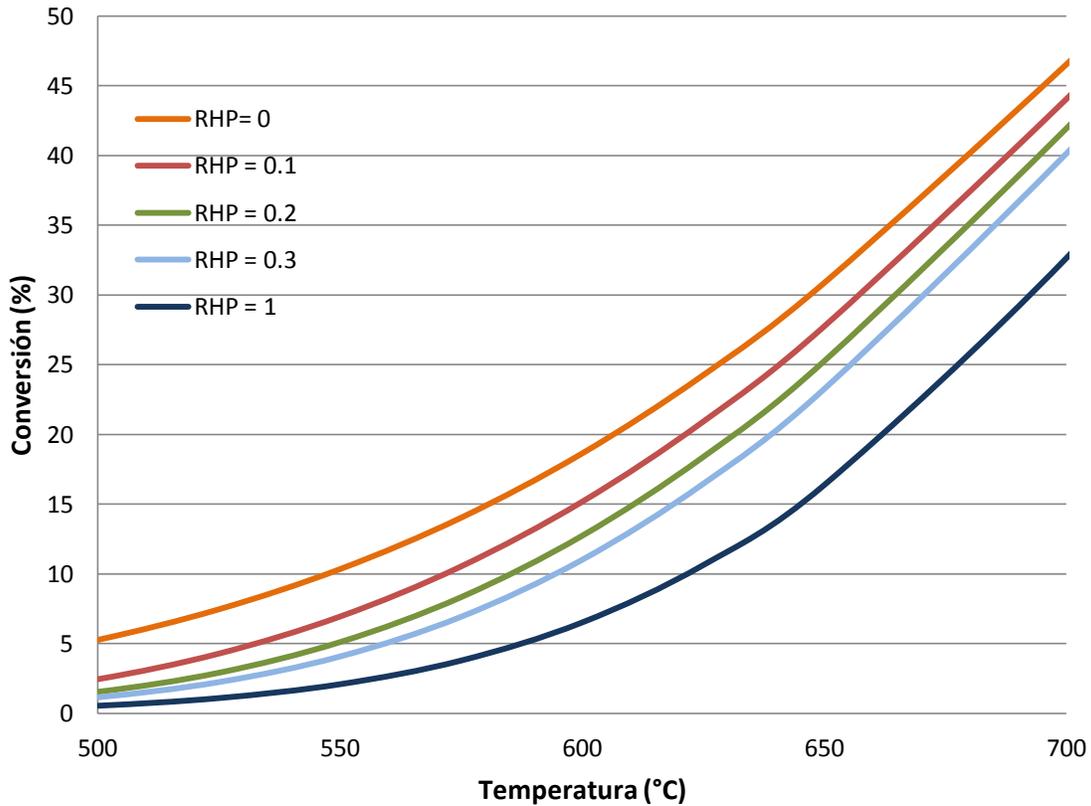


Figura 2.2 Efecto de la R_{HP} sobre la conversión.

Efecto del tipo de parafina en la alimentación

A fin de comparar la deshidrogenación de etano con la de otras parafinas se realizó el estudio termodinámico de la deshidrogenación de propano, n-butano, n-pentano y n-hexano a presión atmosférica y con una R_{HP} de cero. Los resultados se presentan en la figura 2.3.

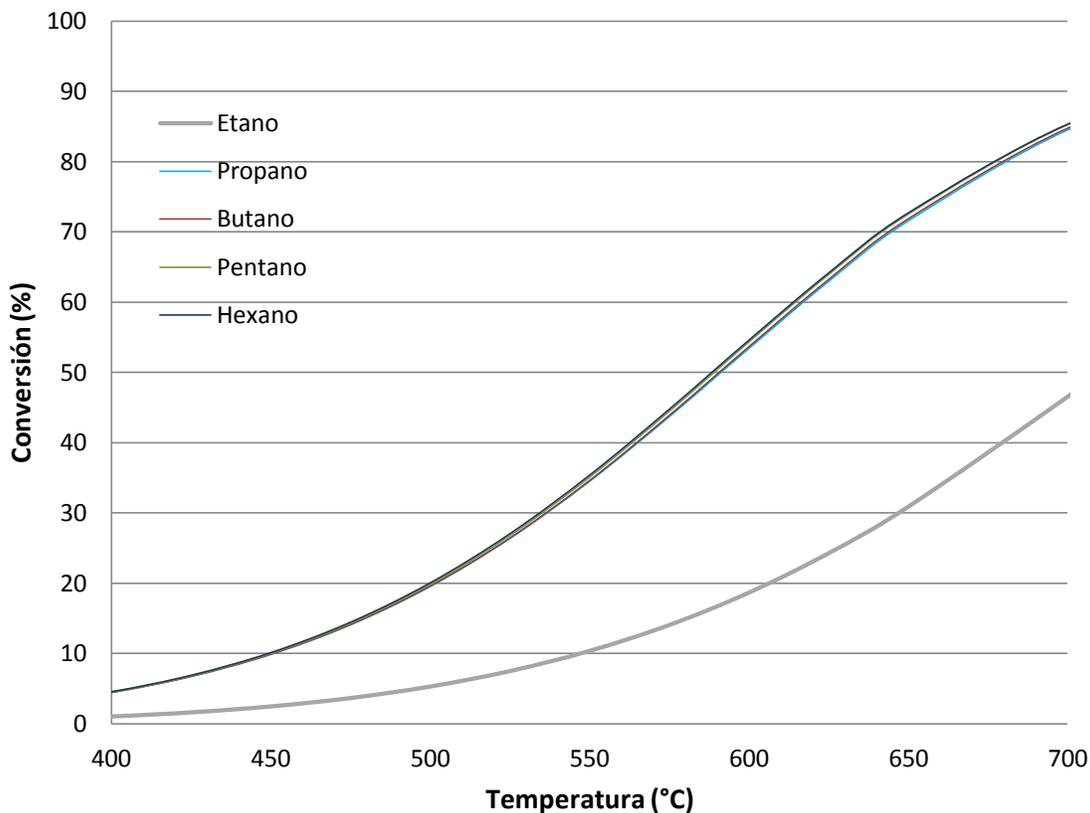


Figura 2.3 Comparación de los valores de conversión a diferentes temperaturas en alcanos lineales de 2 a 6 carbonos.

Se puede apreciar en la gráfica anterior que la conversión que presentan las parafinas de 3 a 6 carbonos son prácticamente las mismas. Sin embargo se muestra como el etano presenta conversiones mucho menores en todo el intervalo de temperaturas. Es por esto que las condiciones de reacción que se necesitan para deshidrogenar etano son más severas que las que se necesitan para conseguir una conversión igual en otra parafina. Para poder comparar este hecho se contrastan las conversiones de equilibrio de las parafinas estudiadas a 400°C, 500°C y 600°C, junto con las constantes de equilibrio obtenidas en la siguiente tabla.

Tabla 2.2 Valores de conversión y de constantes de equilibrio para la deshidrogenación de diferentes parafinas a 400°C, 500°C y 600°C.

Temperatura (°C)	X (%)			K_p		
	400	500	600	400	500	600
Etano	1.02	5.28	18.65	7.935E-05	2.152E-03	2.774E-02
n-Propano	4.49	19.58	53.46	1.553E-03	3.067E-02	3.079E-01
n-Butano	4.47	19.61	53.71	1.539E-03	3.078E-02	3.120E-01
n-Pentano	4.50	19.86	54.38	1.562E-03	3.159E-02	3.231E-01
n-Hexano	4.58	20.08	54.64	1.619E-03	3.234E-02	3.277E-01

Se puede observar que la conversión para el propano, butano, pentano y hexano no varía mucho entre ellos aún variando la temperatura. La conversión de las demás parafinas en comparación del etano es de 4 veces mayor en las temperaturas de 400°C y 500°C, mientras que el la de 600°C es del triple. La brecha entre la conversión del etano y de las otras parafinas se reduce al aumentar la temperatura. Sin embargo, esto es de poca utilidad ya que a temperaturas muy altas la pirólisis es favorable sobre la deshidrogenación catalítica.

Referencias

[1] J.M. Smith, H.C. Van Ness. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. McGraw-Hill (1980). México.

Desarrollo Experimental

3.1 Catalizadores

3.1.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon diferentes catalizadores para comparar su desempeño entre sí. Las variables que se modificaron en la preparación de los sólidos fueron el soporte, el precursor del metal y la carga metálica. Como soportes se probaron γ -alúmina y carbón activado. Se utilizaron dos precursores de cromo: K_2CrO_4 y $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Por último se usaron concentraciones de cromo de 1%, 2%, 3% y 4% masa. En todos los casos se utilizó el método de impregnación incipiente húmeda el cual se caracteriza por poner en contacto el sólido con la cantidad suficiente para llenar los poros de solución, que contiene los materiales que se desean depositar en el sólido, de tal manera que no haya un excedente de esta con el fin de que la mayor parte del material que se quiere impregnar quede en el sólido.

Para la preparación de los sólidos se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se pulverizó $\gamma-Al_2O_3$, en el caso del carbón activado se tamizó con mallas seleccionando las partículas que quedaron atrapadas entre los 1.19mm y 0.59mm de abertura de malla.
2. Se pesa la cantidad que queramos preparar de soporte.
3. Con el siguiente algoritmo se calcula la cantidad de precursor necesaria para la impregnación a una determinada carga del metal:

$$m_{precursor} = \frac{m_{soporte} * Y_{Cr} * M_{Cr}}{M_{precursor} (1 - Y_{Cr})} \dots (1)$$

Donde,

$m_{precursor}$: Masa del precursor necesaria (g)

$m_{soporte}$: Masa del soporte seleccionada (g)

Y_{Cr} : Contenido que se desee de cromo en fracción masa

M_{Cr} : Masa de Cromo presente en un mol de precursor (g/mol)

$M_{precursor}$: Peso molecular del precursor (g/mol)

4. Se pesa la cantidad necesaria de precursor.
5. Conociendo el volumen de poros del precursor se puede estimar cuánta solución se necesitará para impregnar cada gramo de sólido, en ambos casos se requiere de aproximadamente 0.5 mL de solución por cada gramo de sólido a impregnar.
6. Se prepara la solución con la cantidad pesada de precursor y la cantidad calculada de solución usando como disolvente agua desionizada.
7. Se hace una cama de soporte, se agrega la solución gota por gota hasta terminar la solución y se revuelve el soporte húmedo, en caso de que haya un exceso de solución se detiene la adición de solución y se deja secar en la estufa. Se repite el procedimiento hasta acabarse la solución impregnante.
8. Se seca el sólido en la estufa a 80°C.
9. En el caso de la alúmina, el polvo obtenido se comprime en una prensa con una fuerza de 5 toneladas, se tritura y se tamiza entre 1.19mm y 0.59mm, con mallas del número 14 y 30.
10. Se traspasa el sólido a una celda de cuarzo y se coloca en una mufla donde se mantiene a una temperatura de 625°C durante 3.5 horas para calcinarlo. A la celda se le hace pasar una corriente de gas nitrógeno con un flujo de aproximadamente 100 mL/min.
11. Se deja enfriar el sólido y se almacena en un desecador.

3.1.2 Caracterización de los catalizadores

Se realizaron varias pruebas de caracterización para conocer y poder comparar las características de los catalizadores y tratar de relacionar algunas de estas al comportamiento catalítico de los sólidos. A continuación se enlistan los métodos de caracterización que fueron utilizados en este trabajo experimental así como una breve descripción de los mismos.

Fisisorción de Nitrógeno

Entre los análisis más utilizados en la caracterización de catalizadores se encuentra la caracterización textural. Uno de los métodos más usados para realizar este análisis es el de fisisorción de gases, como pueden ser Argón, Kriptón, Xenón y Nitrógeno. Este último se ha convertido en el gas de uso estándar para la fisisorción.

Se realizó la adsorción y la consecuente desorción de Nitrógeno sobre los sólidos en un baño de nitrógeno líquido con una temperatura de 77 K para la medición de las propiedades texturales del sólido como el área superficial específica, distribución de tamaño de poro, el volumen específico de poro, y el tamaño promedio del poro. Se llevaron a cabo los análisis en el equipo Autosorb 1-C de la compañía Quantachrome. Previo a los análisis las muestras se desorbieron a una temperatura de 200°C bajo vacío (10^{-5} mmHg). El área superficial específica fue calculada con el modelo BET entre los valores de P/P_0 de 0.1 a 0.3. La distribución de poros y el tamaño promedio de poros se calculó con la isoterma de desorción de BJH. El volumen de poro se consideró como el volumen adsorbido en P/P_0 de 1.

Quimisorción selectiva de Amoniaco

Un parámetro importante en los catalizadores es su acidez. Dado que los sitios ácidos son capaces de catalizar cierto tipo de reacciones; la conversión y la

selectividad pueden depender de la acidez del catalizador. Para medir la acidez se adsorbió Amoniac a 35°C sobre los sólidos previamente desorbidos a 200°C y con vacío (10^{-5} mmHg) en el equipo Autosorb 1-C de la compañía Quantachrome. Con esto se obtienen isotermas de adsorción de amoniaco contra presión. Se utilizó el modelo de la doble isoterma para calcular el número total de sitios ácidos (NTSA) de los sólidos.

Quimisorción selectiva de gases para cuantificar sitios metálicos

Los sitios metálicos pueden ser cuantificados mediante la adsorción química selectiva de gases. En el presente trabajo se utilizó Hidrógeno, Monóxido de Carbono y Oxígeno como adsorbatos. Las quimisorciones se llevan a cabo en el equipo Autosorb 1-C de la compañía Quantachrome. Previo a la adsorción, los sólidos se sometieron primeramente a una etapa de desorción a 200°C bajo vacío (10^{-5} mmHg), y después a una de reducción haciendo pasar hidrógeno a 500°C durante 2 horas sobre el sólido. Finalmente, la muestra se evacúa 2 horas más y se enfría hasta la temperatura de adsorción de 40°C. Con la isoterma generada se pueden calcular los equivalentes de sitios metálicos por gramo de sólido mediante el modelo de la doble isoterma o de Bracketing.

Difracción de Rayos X

Se puede conocer la estructura cristalina de un sólido a través de la difracción de rayos X. Para los análisis se utilizó un difractómetro de marca Bruker D8 Advance usando radiación $\kappa\alpha$ de cobre con potencia de 2kW, con un tamaño de paso de 2θ por segundo. Estas pruebas se llevaron a cabo en la USAI de la Facultad de Química.

Absorción Atómica

Para conocer el contenido de cromo de cada sólido se mandó a la USAI de la Facultad de Química a analizar los sólidos mediante la técnica de

espectrofotometría de absorción atómica que arroja la concentración de uno o varios elementos en una matriz. Las muestras se digirieron en horno de microondas marca CEM, modelo MDS 2000 empleando HNO₃ suprapuro.

3.2 Equipo de reacción

3.2.1 Descripción del equipo

Las corridas experimentales se llevaron a cabo en un sistema de reacción de la marca ISRI (In Situ Research Instruments). El reactor cuenta con 3 gases de alimentación, Etano, Hidrógeno y Nitrógeno, los cuales están almacenados en tanques que están conectados a controladores de flujo másico marca Brooks controlados con el software de la marca ISRI para pasar después a la zona de reacción. La reacción se verifica en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 9mm que cuenta con una malla de acero inoxidable para sostener el catalizador y permitir el flujo de los gases a través del reactor. El reactor está equipado con un horno de calentamiento con control de temperatura, marca Applied Test Systems, y dos termopares que nos indican la temperatura del horno y del interior del reactor respectivamente. Después del reactor se hace pasar el efluente a un cromatógrafo de gases en línea de la marca Agilent modelo HP 6890 que tiene integrado un detector de ionización de flama. A la salida del cromatógrafo se cuenta con una válvula de aguja con el fin de controlar la presión del sistema así como un indicador de presión. Se utilizó hidrógeno grado 4.5 y etano con 99.999% de pureza como reactivos, ambos de la marca Praxair. Se muestra a continuación un diagrama del sistema de reacción, así como una fotografía del mismo.

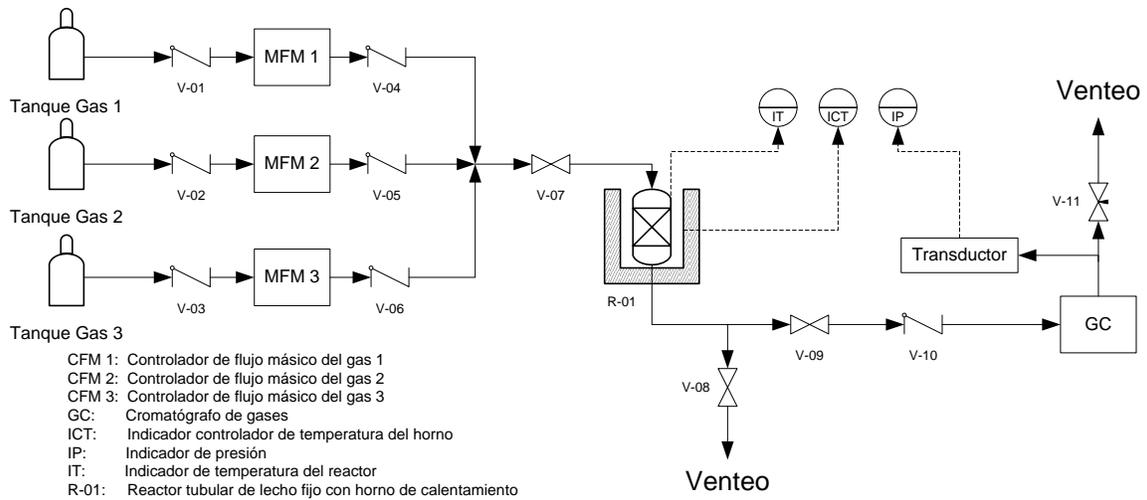


Figura 3.1 Diagrama del sistema de reacción. Se puede apreciar el horno aislado del reactor y la plomería que conecta al cromatógrafo. Arriba del horno se encuentran los indicadores de temperatura y de presión.



Figura 3.2 Fotografía del sistema de reacción.

3.2.2 Descripción de una corrida experimental

En una corrida se sigue el siguiente procedimiento:

1. Se monta el reactor al equipo de reacción procurando que el termopar del reactor quede ligeramente (0.2cm) arriba de la malla interna del reactor. Se enciende el equipo de reacción y se tara la presión del equipo a 0 con la presión atmosférica.
2. Se presuriza el reactor con nitrógeno para revisar que no haya fuga alguna.
3. Se enciende el cromatógrafo.
4. Con el reactor vacío se hace una corrida en blanco que es auxiliar para calcular los parámetros de reacción.
5. Se pesa la cantidad seleccionada de catalizador, previamente secado en estufa durante la noche y almacenado en un desecador.
6. Se carga el reactor con el catalizador ayudándose de un embudo cuidando que todo el catalizador entre al reactor.
7. Se hace pasar una corriente de Nitrógeno con un flujo de 50 mL/min a 600°C durante 1 hora para limpiar el catalizador de la humedad remanente.
8. Se retira el flujo de Nitrógeno y se hace pasar un flujo de Etano e Hidrógeno, dependiendo de las condiciones de reacción. Se mide el flujo volumétrico a la salida del sistema de reacción con un flujómetro de burbuja.
9. Se toma la primera medición en el cromatógrafo a los 15 minutos después de hacer pasar el flujo de los gases.
10. Se toman muestras periódicamente en cada una de los muestreos. Se anota la presión del sistema así como la temperatura del reactor y el flujo volumétrico del producto de reacción. El método cromatográfico permite tomar muestras cada 30 minutos.
11. Al final de la corrida se retira el flujo de Etano e Hidrógeno, se quita el calentamiento del reactor y se le hace pasar Nitrógeno.
12. Una vez que se hubo enfriado el reactor, se desmonta para pesar el catalizador gastado y almacenarlo. El reactor se limpia.

3.3 Método analítico

3.3.1 Método cromatográfico

Se utilizó un cromatógrafo de gases de la marca Agilent modelo HP 6890 que cuenta con un detector de ionización de flama. El efluente del reactor llega al cromatógrafo donde entra a una válvula de 10 pasos la cual en su posición normal llena un lazo de 250 μ L y envía todo el flujo al venteo. Cuando la válvula cambia de posición el lazo se conecta al inyector donde se diluye la muestra tomada con Helio dependiendo del valor de la dilución interna (SPLIT) a la vez que un segundo lazo queda alineado a la salida del reactor para tomar una segunda muestra. Una parte de la muestra diluida pasa a la columna cromatográfica en donde se lleva a cabo la separación de la mezcla de reacción y entra al detector de ionización de flama para generar una señal con la cual se llevan a cabo las mediciones cualitativas y cuantitativas, mientras que el resto de la muestra se desecha. En la tabla 3.1 se resumen las condiciones de operación del cromatógrafo.

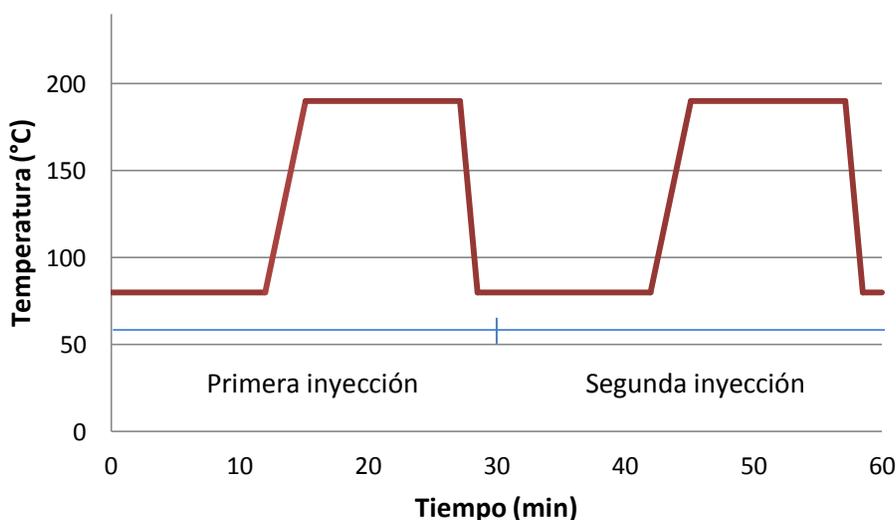


Figura 3.3 Programa de temperaturas del horno del cromatógrafo.

Se utilizó una rampa de temperaturas para poder tener una buena definición de picos y disminuir el tiempo del análisis. La temperatura del horno inicia isotérmica

a 80°C durante 12 minutos, después se eleva a una velocidad de calentamiento de 35°C/min hasta alcanzar los 190°C donde se mantiene esta temperatura por otros 12 minutos. La rampa de temperaturas se muestra en la figura 3.3.

Tabla 3.1 Condiciones de operación del cromatógrafo.

Inyector	Modo	División
	Gas acarreador	Helio
	T (°C)	200
	Flujo del divisor(mL/min)	76.6
	Flujo total (mL/min)	87.3
Columna	Modo	Flujo constante
	Flujo (mL/min)	7.7
	Columna	HP-PLOT Al ₂ O ₃ KCl
	Dimensiones (m x mm)	50 x 0.535
	Velocidad lineal (cm/s)	35
Detector	Modo	Compensación constante (Make up)
	T (°C)	250
	Flujo H₂ (mL/min)	55
	Flujo Aire (mL/min)	400
	Flujo de gas compensatorio, N₂ (mL/min)	45
Válvula	Tipo	10 vías
	T (°C)	150

3.3.2 Inyección de patrones

Para poder identificar los compuestos obtenidos en las corridas experimentales fue necesario emplear la técnica de cromatografía de gases. Se inyectaron a temperatura ambiente muestras gaseosas a forma de patrones para conocer el

tiempo de retención de los posibles analitos que pudieran presentarse en la mezcla de reacción. Para identificar los compuestos obtenidos en las corridas experimentales se les comparó sus tiempos de retención con los obtenidos a partir de los analitos inyectados. Además de los gases patrones inyectados se realizó una solución de pentanos con tolueno y hexanos con tolueno. Estas soluciones se analizaron para tomarlos como indicadores cualitativos, considerando como un compuesto de cinco carbonos los que se encontraran entre el menor tiempo de retención de la mezcla de pentanos y la de hexanos, de la misma manera se consideró como un compuesto de seis carbonos los que tuvieran un tiempo de retención mayor al del hexano.

En la figura 3.4 se muestra un cromatograma típico de una corrida experimental a dos escalas de señal. La figura pequeña tiene una escala mayor para apreciar la diferencia entre la señal de etileno y de los subproductos. Las líneas en anaranjado se utilizan para separar los compuestos de 5 y 6 carbonos.

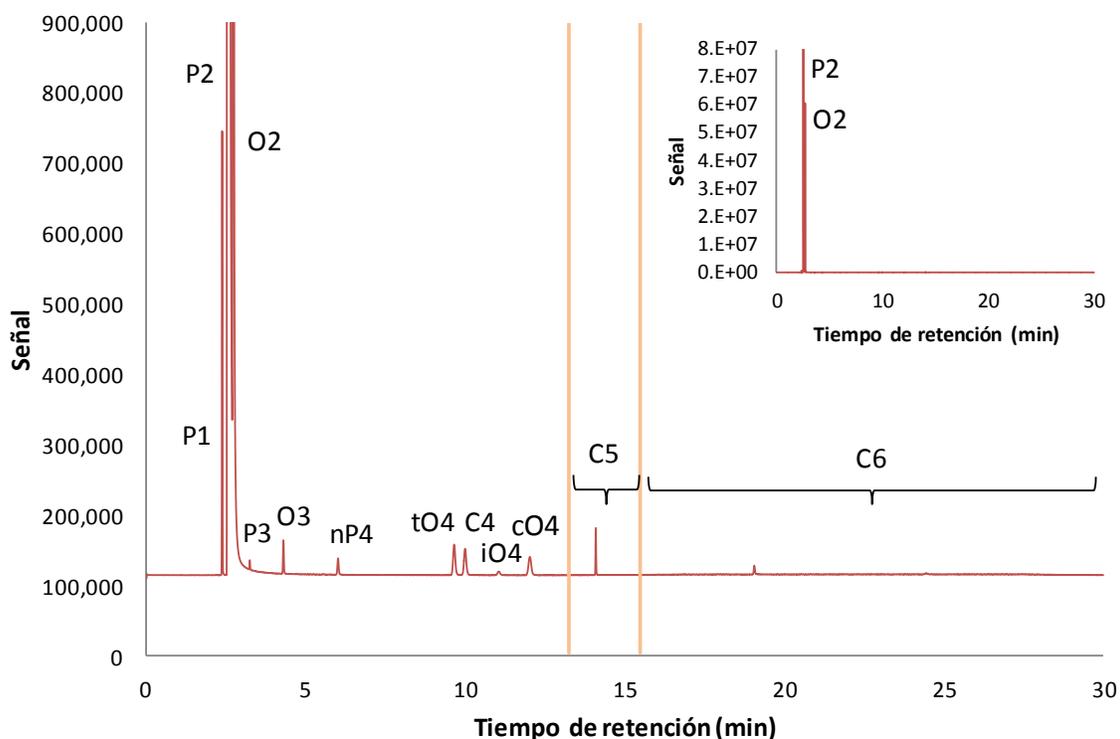


Figura 3.4 Cromatograma típico.

Para poder tener una medición cuantitativa de los analitos se prosiguió a realizar inyecciones a diferentes concentraciones de los analitos. Los gases de composición conocida se hicieron pasar desde los tanques en donde están contenidos al sistema de reacción y se diluyeron *in situ* con Nitrógeno para obtener diferentes concentraciones. De estos datos se obtuvieron las curvas de calibración de los distintos analitos, las pendientes obtenidas en estas curvas se utilizaron para obtener los factores de respuesta experimentales.

El resumen de los tiempos de retención de cada analito así como su factor de respuesta se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Lista de analitos con sus respectivos tiempos de retención y factores de respuesta.

Clave Especie	Especie	tr (min)	Fr
P1	Metano	2.372	2.000
P2	Etano	2.525	1.000
O2	Etileno	2.711	0.977
P3	Propano	3.221	0.598
O3	Propeno	4.241	0.596
iP4	Isobutano	5.464	0.443
nP4	n-Butano	5.909	0.427
tO4	trans-2-Buteno	9.613	0.451
C4	C4	9.956	0.451
iO4	Isobuteno	10.915	0.449
cO4	cis-2-Buteno	12.108	0.451
C5	C5	13.240	0.449
C6	C6	15.450	0.449

El factor de respuesta del Metano se tomó de la literatura [1]. Se le asignó el factor de respuesta del tO4 al compuesto no identificado C4 y al cO4, mientras que a los compuestos C5 y C6 se les atribuyó el factor de respuesta del iO4.

Las mezclas de gases utilizadas para realizar las curvas de calibración e identificación de los analitos se enlistan enseguida:

Tabla 3.3 Gases utilizados en la identificación y obtención de los factores de respuesta.

Mezcla	Componentes	Concentración (%mol)	Marca
Ligeros	Propano	0.4	Infra
	Propeno	0.2	
	n-Butano	0.3	
	Isobutano	0.3	
	Isobuteno	0.3	
	Nitrógeno	Balance	
Isobuteno	Isobuteno	2.0	Praxair
	Nitrógeno	Balance	
Propeno	Propeno	5.0	Praxair
	Nitrógeno	Balance	
iP4 - tO4	Isobutano	10	Praxair
	trans-2-Buteno	1.01	
	Nitrógeno	Balance	
cO4 - tO4	cis-2-Buteno	49.36	Praxair
	trans-2-Buteno	Balance	
Etano	Etano	99.999	Praxair
Etileno	Etileno	99.5	Praxair
Nitrógeno	Nitrógeno	99.997	Infra

3.3.3 Método cuantitativo

Para poder cuantificar cada producto de reacción se utilizaron los factores de respuesta. A través de estos se puede conocer la fracción masa, o mol, de cada compuesto detectado en el cromatógrafo. Para ello se prosigue a identificar y separar cada señal arrojada por el cromatógrafo y asignarla a un analito por medio de su tiempo de retención. De tal modo que se tenga una pareja de datos de áreas y factores de respuesta para cada compuesto obtenido en el análisis cromatográfico. Para convertir estos datos en valores que se puedan ocupar para evaluar el desempeño catalítico es necesario someterlos a un tratamiento que se detalla en el anexo 1.

En este trabajo la conversión, selectividad y la producción se estimaron mediante las siguientes expresiones:

$$S_j = \frac{y_j M_j}{\sum y_j M_j} \dots (2)$$

$$X = 1 - \frac{y_{P2}}{y_{P2}^{\circ}} \frac{\widehat{M}^{\circ}}{\widehat{M}} \dots (3)$$

$$P_j = \frac{Q^{\circ} \rho^{\circ}}{\widehat{M}} \frac{y_j}{m} \dots (4)$$

3.3.3.1 Memoria de cálculo de una corrida típica

A continuación se muestra el análisis de una inyección de la corrida EDH125

Como se trata de una reacción en donde se utilizó hidrógeno se realizaron 2 corridas en blanco para poder tomar los datos necesarios. Se resumen las condiciones de los blancos en la siguiente tabla:

Tabla 3.4 Datos experimentales de los blancos de la corrida EDH125.

	Blanco 1	Blanco 2
ID	EDH125 B1	EDH125 B2
QP2	50.9	40.5
QH ₂	0	9.7
T (°C)	600	600
P (psi)	0.6	0.6
AP1	317,813	148,396
AP2	12,818,949,004	10,259,906,654
AO2	28,005,306	20,929,256

De los datos generados del blanco 1 calculamos A_{P2}° :

$$A_i^{\circ} = A_i + \sum Fr_{ij} A_j = A_{P2}^{\circ} = A_{P2} + Fr_{P2O2} A_{O2} + Fr_{P2P1} A_{P1}$$

$$A_{P2}^{\circ} = 12,818,949,004 + 0.977 * 28,005,306 + 2.000 * 317,813 = 12,846,935,483$$

Después obtenemos la fracción de etano de alimentación a partir de los valores medidos de flujo volumétrico de etano e hidrógeno con la ecuación:

$$\bar{W}_{H_2}^{\circ} = \frac{Q_{H_2}^{\circ} \rho_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{9.7 \frac{mL}{min} * 6.4490 \times 10^{-5} \frac{g}{mL}}{2.01 \frac{g}{mol}} = 3.1122 \times 10^{-4} \frac{mol}{min}$$

$$\bar{W}_{P_2}^{\circ} = \frac{Q_{P_2}^{\circ} \rho_{P_2}}{M_{P_2}} = \frac{40.5 \frac{mL}{min} * 9.6878 \times 10^{-4} \frac{g}{mL}}{30.07 \frac{g}{mol}} = 1.3048 \times 10^{-3} \frac{mol}{min}$$

Por lo que:

$$y_{P_2}^{\circ} = \frac{\bar{W}_{P_2}^{\circ}}{\bar{W}_{P_2}^{\circ} + \bar{W}_{H_2}^{\circ}} = \frac{1.3048 \times 10^{-3} \frac{mol}{min}}{1.3048 \times 10^{-3} \frac{mol}{min} + 3.1122 \times 10^{-4} \frac{mol}{min}} = 0.8074$$

Con una relación Hidrógeno / Parafina de alimentación de:

$$R_{HP} = \frac{\bar{W}_{H_2}^\circ}{\bar{W}_{P_2}^\circ} = \frac{3.1122 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}} = 0.2385$$

Para cotejar la fracción mol del etano de alimentación podemos utilizar la ecuación (16):

$$y_{P_2}^\circ = \frac{A_{P_2}}{A_{P_2}^\circ} = \frac{10,259,906,654}{12,846,935,483} = 0.7986$$

que es muy similar a la calculada a partir de los flujos volumétricos medidos.

Cálculo de la composición de salida del reactor

Una vez que tenemos estos datos se empieza la corrida con catalizador y se obtienen las áreas de cada inyección. Las condiciones de operación del reactor se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.5 Datos experimentales de la corrida EDH125 en el TOS 800 min.

ID inyección		EDH 125 - 3	
TOS (min)		800	
Q (mL/min)		51.9	
T (°C)		600	
P (psi)		0.6	
AP1	3,141,906	AtO4	1,363,301
AP2	9,033,904,234	AC4	1,230,661
AO2	656,084,862	AiO4	
AP3	2,727,491	AcO4	1,049,917
AO3	451,371	AC5	597,766
AiP4		AC6	162,493
AnP4	446,164	AC6	

La fracción mol de los analitos se puede calcular de dos formas. En ambos casos fue necesario asumir que el hidrógeno es producido únicamente por la reacción de deshidrogenación de etano y no se consume en reacciones secundarias ya que no

se pudo cuantificar directamente debido a que el hidrógeno es invisible al detector de ionización de flama.

Método directo

Calculamos la fracción mol del etano:

$$y_{P2} = \frac{A_{P2}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{9,033,904,234}{12,846,935,483} = 0.7032$$

Y la fracción mol de los productos de reacción:

$$y_{P1} = \frac{Fr_{P2P1} A_{P1}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{2 * 3,141,906}{12,846,935,483} = 4.891 \times 10^{-4}$$

$$y_{O2} = \frac{Fr_{P2O2} A_{O2}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.977 * 656,084,862}{12,846,935,483} = 0.0498$$

$$y_{P3} = \frac{Fr_{P2P3} A_{P3}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.598 * 2,727,491}{12,846,935,483} = 1.269 \times 10^{-4}$$

$$y_{O3} = \frac{Fr_{P2O3} A_{O3}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.596 * 451,371}{12,846,935,483} = 2.094 \times 10^{-5}$$

$$y_{nP4} = \frac{Fr_{P2nP4} A_{nP4}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.427 * 446,164}{12,846,935,483} = 1.483 \times 10^{-5}$$

$$y_{tO4} = \frac{Fr_{P2tO4} A_{tO4}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.451 * 1,363,301}{12,846,935,483} = 4.786 \times 10^{-5}$$

$$y_{C4} = \frac{Fr_{P2C4} A_{C4}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.451 * 1,230,661}{12,846,935,483} = 4.320 \times 10^{-5}$$

$$y_{CO4} = \frac{Fr_{P2CO4} A_{CO4}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.451 * 1,049,917}{12,846,935,483} = 3.685 \times 10^{-5}$$

$$y_{C5} = \frac{Fr_{P2C5} A_{C5}}{A_{P2}^{\circ}} = \frac{0.449 * 597,766}{12,846,935,483} = 2.089 \times 10^{-5}$$

$$y_{C_6} = \frac{Fr_{P_2C_6} A_{C_6}}{A_{P_2}^\circ} = \frac{0.449 * 162,493}{12,846,935,483} = 5.679 \times 10^{-6}$$

Para calcular la aportación de hidrógeno se prosiguió a calcular el avance de reacción de la reacción de deshidrogenación y con él encontrar la fracción mol de hidrógeno correspondiente:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\bar{W}_{P_2}^\circ - y_{P_2} \bar{W}_{P_2}^\circ (1 + R_{HP})}{y_{P_2} + 1}$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 0.7032 * 1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} (1 + 0.2385)}{0.7032 + 1}$$

$$\dot{\epsilon} = 9.889 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$y_{H_2} = \frac{\dot{\epsilon} + R_{HP} \bar{W}_{P_2}^\circ}{\dot{\epsilon} + \bar{W}_{P_2}^\circ (1 + R_{HP})}$$

$$y_{H_2} = \frac{9.889 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}} + 0.2385 * 1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{9.889 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}} + 1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} * (1 + 0.2385)}$$

$$y_{H_2} = 0.2391$$

Método iterativo

La alternativa para calcular las fracciones mol es un cálculo iterativo, que si bien es más tardado que el método directo presenta la ventaja sobre de este de que no depende de la presión del sistema. Para ello se sigue el siguiente diagrama de flujo:

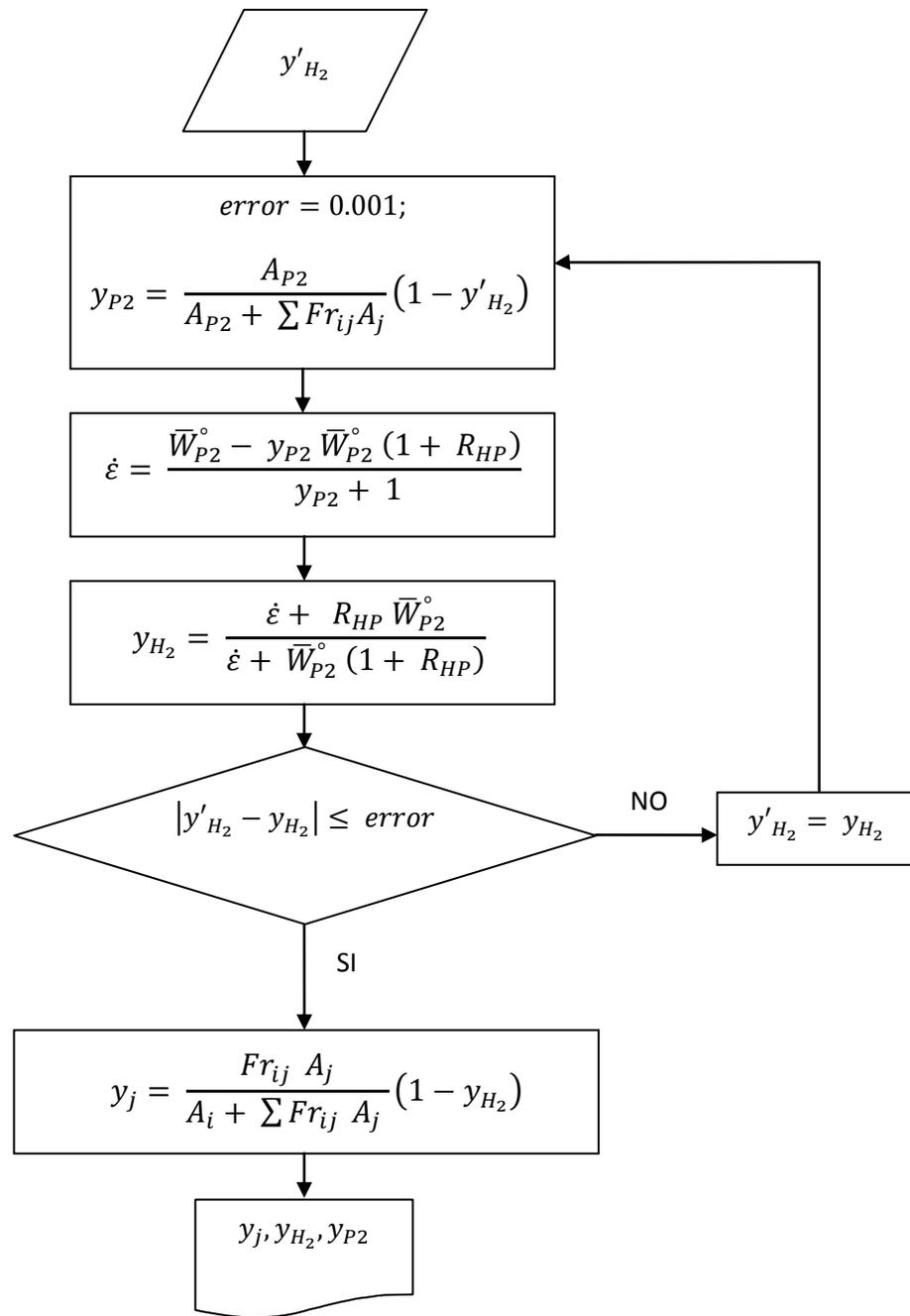


Figura 3.5 Diagrama de flujo del método iterativo.

Tomamos como base de cálculo la fracción mol de hidrógeno de alimentación la cual podemos calcular a partir de la fracción mol de etano de alimentación:

$$y'_{H_2} = y_{H_2}^\circ = 1 - y_{H_2}^\circ = 1 - 0.8074 = 0.1926$$

$$y_{P2} = \frac{A_{P2}}{A_{P2} + \sum Fr_{ij}A_j} (1 - y'_{H_2})$$

$$A_{P2} + \sum Fr_{ij}A_j = 9,033,904,234 + 2 * 3,141,906 + 0.977 * 656,084,862 + 0.598 * 2,727,491 +$$

$$0.596 * 451,371 + 0.427 * 446,164 + 0.451 * 1,363,301 + 0.451 * 1,230,661 + 0.451 * 1,049,917 +$$

$$0.449 * 597,766 + 0.449 * 162,493 = 9,685,014,730$$

$$y_{P2} = \frac{9,033,904,234}{9,685,014,730} (1 - 0.1926) = 0.7531$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\bar{W}_{P2}^{\circ} - y_{P2} \bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP})}{y_{P2} + 1}$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} - 0.7531 * 1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} (1 + 0.2385)}{0.7531 + 1}$$

$$\dot{\epsilon} = 5.007 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$y_{H_2} = \frac{\dot{\epsilon} + R_{HP} \bar{W}_{P2}^{\circ}}{\dot{\epsilon} + \bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP})}$$

$$y_{H_2} = \frac{5.007 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}} + 0.2385 * 1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}}}{5.007 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min}} + 1.3048 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} * (1 + 0.2385)}$$

$$y_{H_2} = 0.2168$$

Para la segunda iteración tomamos el valor calculado de fracción mol de hidrógeno para calcular la fracción mol de etano. Después de 9 iteraciones obtenemos los siguientes datos:

Tabla 3.6 Valores de las fracciones mol de hidrógeno y etano a diferentes iteraciones.

Iteración	y_{H_2}	y_{P_2}	Error
1	0.1926	0.7531	
2	0.2169	0.7305	0.02425
3	0.2270	0.7211	0.01010
4	0.2312	0.7171	0.00421
5	0.2329	0.7155	0.00175
6	0.2337	0.7148	0.00073
7	0.2340	0.7145	0.00030
8	0.2341	0.7144	0.00013
9	0.2341	0.7144	0.00005

Una vez que hemos realizado los cálculos iterativos resta calcular las fracciones mol de los demás productos de reacción:

$$y_{P_1} = \frac{Fr_{P_2P_1} A_{P_1}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{2 * 3,141,906}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 4.969x10^{-4}$$

$$y_{O_2} = \frac{Fr_{P_2O_2} A_{O_2}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.977 * 656,084,862}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 0.05066$$

$$y_{P_3} = \frac{Fr_{P_2P_3} A_{P_3}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.598 * 2,727,491}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 1.289x10^{-4}$$

$$y_{O_3} = \frac{Fr_{P_2O_3} A_{O_3}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.596 * 451,371}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 2.127x10^{-5}$$

$$y_{n_{P_4}} = \frac{Fr_{P_2n_{P_4}} A_{n_{P_4}}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.427 * 446,164}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 1.506x10^{-5}$$

$$y_{t_{O_4}} = \frac{Fr_{P_2t_{O_4}} A_{t_{O_4}}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.451 * 1,363,301}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 4.862x10^{-5}$$

$$y_{C_4} = \frac{Fr_{P_2C_4} A_{C_4}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.451 * 1,230,661}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 4.389x10^{-5}$$

$$y_{CO_4} = \frac{Fr_{P_2CO_4} A_{CO_4}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.451 * 1,049,917}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 3.744 \times 10^{-5}$$

$$y_{C_5} = \frac{Fr_{P_2C_5} A_{C_5}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.449 * 597,766}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 2.122 \times 10^{-5}$$

$$y_{C_6} = \frac{Fr_{P_2C_6} A_{C_6}}{A_{P_2} + \sum Fr_{ij} A_j} (1 - y_{H_2}) = \frac{0.449 * 162,493}{9,685,014,730} * (1 - 0.2341) = 5.769 \times 10^{-6}$$

Al comparar ambos métodos podemos ver que las fracciones molares de los compuestos no varían demasiado. En este trabajo se reportan los valores calculados con el segundo método.

Cálculo de la conversión, selectividad y producción

Antes de evaluar la conversión y la selectividad necesitamos calcular la masa molar de mezcla de entrada y salida, para ello ocupamos la ecuación (27):

$$\hat{M}^\circ = \sum M_i y_i^\circ = M_{P_2} y_{P_2}^\circ + M_{H_2} y_{H_2}^\circ = 30.07 * 0.8074 + 2.01 * (1 - 0.8074)$$

$$\hat{M}^\circ = 24.66 \frac{g}{mol}$$

$$\hat{M} = \sum M_i y_i = M_{P_2} y_{P_2} + M_{H_2} y_{H_2} + M_{P_1} y_{P_1} + M_{O_2} y_{O_2} + M_{P_3} y_{P_3} + M_{O_3} y_{O_3} \\ + M_{nP_4} y_{nP_4} + M_{tO_4} y_{tO_4} + M_{C_4} y_{C_4} + M_{CO_4} y_{CO_4} + M_{C_5} y_{C_5} + M_{C_6} y_{C_6}$$

$$\hat{M} = 30.07 * 0.7144 + 2.01 * 0.2341 + 16.04 * 4.969 \times 10^{-4} + 28.05 * 0.05066 + \\ 44 * 1.289 \times 10^{-4} + 42.08 * 2.127 \times 10^{-5} + 58.08 * 1.506 \times 10^{-5} + 56.11 * 4.862 \times 10^{-5} \\ + 57 * 4.389 \times 10^{-5} + 56.11 * 3.744 \times 10^{-5} + 71 * 2.122 \times 10^{-5} + 85 * 5.769 \times 10^{-6}$$

$$\hat{M} = 23.39 \frac{g}{mol}$$

La conversión obtenida es:

$$X = 1 - \frac{y_{P2}}{y_{P2}^{\circ}} \frac{\widehat{M}^{\circ}}{\widehat{M}} = 1 - \frac{0.7144}{0.8074} * \frac{24.66}{23.39} = 0.0671$$

La selectividad hacia etileno se calcula como:

$$S_{O_2} = \frac{Y_{O_2}}{\sum Y_j}$$

$$S_{O_2} = \frac{y_{O_2} * M_{O_2}}{y_{O_2} * M_{O_2} + y_{P1} * M_{P1} + y_{P3} * M_{P3} + y_{O3} * M_{O3} + y_{nP4} * M_{nP4} + y_{tO4} * M_{tO4} + y_{C4} * M_{C4} + y_{cO4} * M_{cO4} + y_{C5} * M_{C5} + y_{C6} * M_{C6}}$$

$$S_{O_2} = \frac{28.05 * 0.0506}{16.04 * 4.963 \times 10^{-4} + 28.05 * 0.0506 + 44 * 1.288 \times 10^{-4} + 42.08 * 2.125 \times 10^{-5} + 58.08 * 1.504 \times 10^{-5} + 56.11 * 4.856 \times 10^{-5} + 57 * 4.384 \times 10^{-5} + 56.11 * 3.740 \times 10^{-5} + 71 * 2.120 \times 10^{-5} + 85 * 5.763 \times 10^{-6}}$$

$$S_{O_2} = 0.9829$$

La producción de etileno es:

$$P_{O_2} = \frac{\left(40.5 \frac{mL}{min} * 9.6878 \times 10^{-4} \frac{g}{mL} + 9.7 \frac{mL}{min} * 6.4490 \times 10^{-5} \frac{g}{mL}\right) * 0.0506}{23.39 \frac{g}{mol} 0.4005 g_{cat}}$$

$$P_{O_2} = 2.1556 \times 10^{-4} \frac{mol_{O_2}}{min g_{cat}}$$

Balance de materia

Al momento de la inyección se mide el flujo volumétrico a la salida del reactor, con este valor se puede calcular el flujo másico. La densidad viene siendo función de la composición de la mezcla de reacción:

$$W = Q \rho = 52.2 \frac{mL}{min} * 0.7475 \times 10^{-4} \frac{g}{mL} = 3.9019 \times 10^{-2} \frac{g}{min}$$

$$W^{\circ} = Q_{P2}^{\circ} \rho_{P2} + Q_{H_2}^{\circ} \rho_{H_2}$$

$$W^{\circ} = 40.5 \frac{mL}{min} * 9.6878 \times 10^{-4} \frac{g}{mL} + 9.7 \frac{mL}{min} * 6.4490 \times 10^{-5} \frac{g}{mL}$$

$$W^{\circ} = 3.9861 \times 10^{-2} \frac{g}{min}$$

De tal manera que el balance cierra en un **97.88%**

3.4 Parámetros de operación de reacción

Se estudiaron varios catalizadores así como diferentes parámetros de operación en el reactor con la finalidad de conocer el comportamiento de los sólidos y cómo se ven afectados por las variables de operación. En la siguiente tabla se registran el intervalo que tomaron cada uno de los parámetros de operación.

Tabla 3.7 Parámetros de operación

Catalizadores	
Variable	Intervalo
Soporte	γ -Al ₂ O ₃ , carbón activado
Precursor	K ₂ CrO ₄ , Cr(NO ₃) ₃ • 9H ₂ O
Carga metálica (%masa)	1%, 2% , 3%, 4%
Variables de operación	
Temperatura (°C)	560, 575, 600, 625
Presión (atm)	atmosférica (0.76)
Θ (g min/molP₂)	74, 145, 212, 295, 367
Relación Hidrógeno/Parafina	0, 0.11, 0.23, 0.35

Referencias

[1] Methods of testing petroleum and associated products: Standard test method for the identification of hydrocarbon components in automotive gasoline using chromatography. National Standard of Canada. Canadian General Standards Board (1999). Ottawa, Canada.

Resultados experimentales y discusión

4.1 Pruebas de caracterización de los catalizadores

4.1.1 Fisisorción de Nitrógeno

Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron a partir de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno sobre los sólidos. En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran ejemplos de las isotermas obtenidas; las propiedades texturales se resumen en la tabla 4.1.

Se aprecia que el proceso de impregnación conllevó a una reducción del área superficial específica BET en todos los casos. Al comparar los catalizadores Al-01 y Al-02 se puede observar que el catalizador Al-01 que fue impregnado con el precursor K_2CrO_4 tiene un área considerablemente más baja que su homólogo que fue impregnado con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Esto posiblemente debido a que el potasio, contenido en el precursor, queda impregnado en el sólido pudiendo bloquear el acceso a algunos poros, a diferencia del nitrato el cual se libera durante la calcinación en forma gaseosa. En los catalizadores que fueron soportados en $\gamma-Al_2O_3$ se aprecia una disminución tanto en el volumen de poro como en el diámetro promedio del poro en comparación con la $\gamma-Al_2O_3$ sin impregnar. No se encuentra una relación clara entre la carga metálica nominal y las propiedades texturales de los catalizadores posiblemente por las pequeñas diferencias entre las cargas. A pesar de lo reportado en algunas publicaciones [1,2] donde se encuentra que a mayores cargas de metal las áreas de los sólidos se ven disminuidas progresivamente.

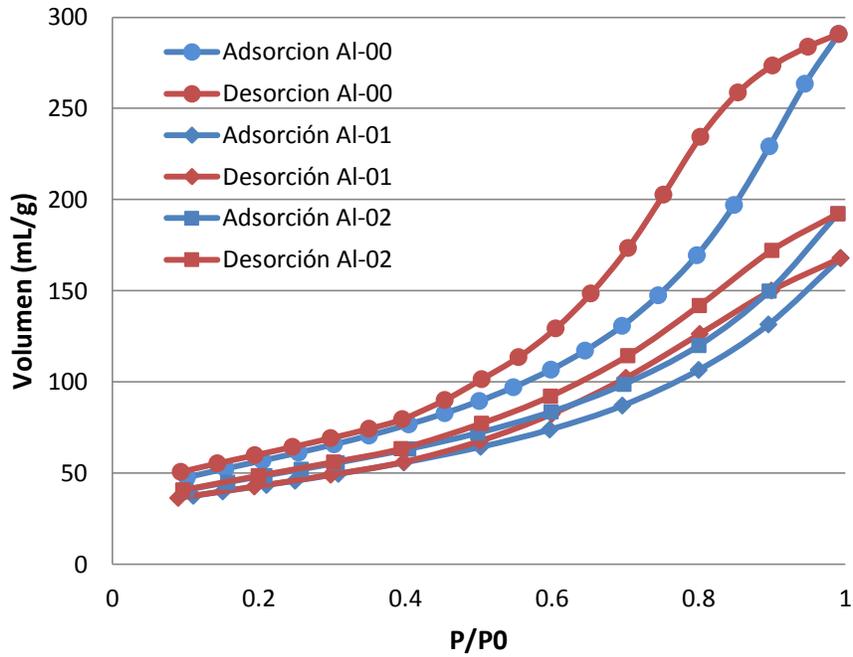


Figura 4.1 En azul se indica la isoterma de adsorción y en rojo la de desorción. Se muestran los sólidos AI-00 (círculos), AI-01 (rombos) y AI-02 (cuadrados).

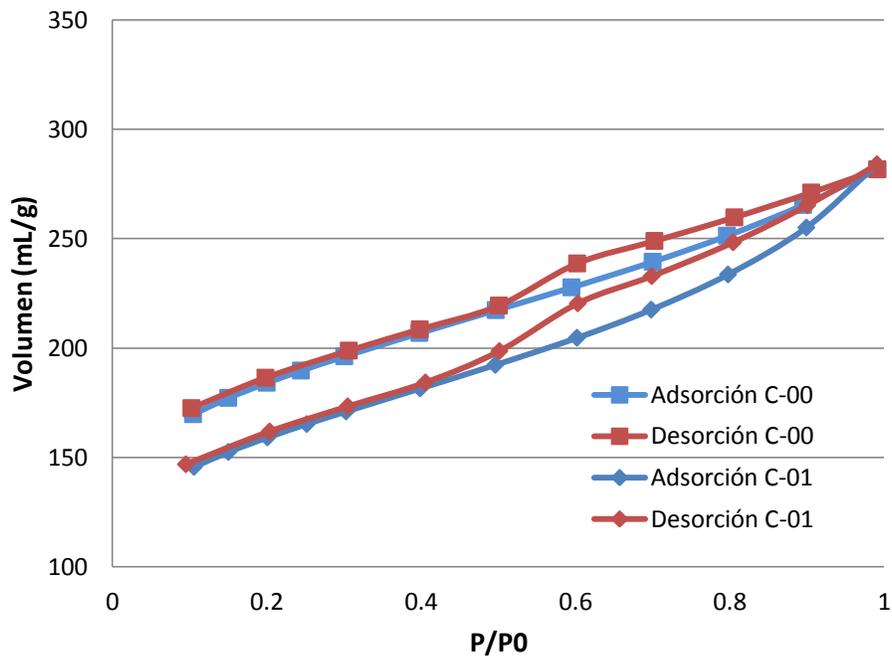


Figura 4.2 En azul se indica la isoterma de adsorción y en rojo la de desorción. Se muestran los sólidos C-00 (cuadrados) y C-01 (rombos).

Tabla 4.1 Resumen de las propiedades texturales de los sólidos.

Soporte	Precursor	Carga metálica nominal (%Cr)	ID catalizador	Área BET (m ² /g)	Vol de Poro (mL/g)	D _{promedio} poro (Å)
γ -Al ₂ O ₃	-	0	Al-00	205.8	0.451	56.9
	K ₂ CrO ₄	3	Al-01	156.9	0.326	36.2
	Cr(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	1	Al-03	186.8	0.246	46.8
		2	Al-04	167.7	0.199	18.1
		3	Al-02	173.1	0.298	36.4
		4	Al-05	179.0	0.199	17.9
Carbón Activado	-	0	C-00	605.8	0.395	18.1
	K ₂ CrO ₄	3	C-01	524.7	0.398	18.1

La γ -Al₂O₃ presenta una isoterma de tipo IV, según la IUPAC, y una histéresis de tipo H1, ambas asociadas a materiales mesoporosos. Mientras que el carbón activado presentar una isoterma de tipo IV aunado a una histéresis de tipo H4 la cual es característica de los carbones activados. La forma de las isotermas de los soportes se conserva después de que son impregnados, de ahí que se mantenga la distribución de poros que presentan los soportes en los sólidos impregnados [3,4].

4.1.2 Quimisorción selectiva de Amoniac

Se realizó una adsorción química de amoniac sobre los catalizadores para determinar el número total de sitios ácidos (NTSA) que hay en cada uno a partir del método de bracketing o de doble isoterma. Los catalizadores con carácter ácido tienden a favorecer las reacciones de desintegración catalítica lo cual sería desfavorable para obtener una alta selectividad hacia etileno. Los valores de NTSA se reportan a continuación en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Valores de NTSA en los catalizadores. Carga metálica de cromo en % masa.

Soporte	Precursor	Carga metálica nominal (%Cr)	ID catalizador	NTSA ($\mu\text{mol/g}$)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	0	AI-00	227.2
	K_2CrO_4	3	AI-01	84.7
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1	AI-03	104.1
		2	AI-04	150.9
		3	AI-02	235.1
		4	AI-05	234.0
Carbón Activado	-	0	C-00	49.5
	K_2CrO_4	3	C-01	36.1
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1	C-02	101.6
		3	C-03	306.1

El carbón muestra menor acidez que la alúmina como se esperaba. Cuando ambos soportes son impregnados con la solución de K_2CrO_4 , los sólidos resultantes presentan una acidez menor que sus respectivos soportes. En consecuencia, el precursor K_2CrO_4 tiene la característica de reducir la acidez del soporte.

Entre los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e impregnados con $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se puede observar que el NTSA aumenta conforme lo hace la carga metálica en ellos. Esto pudiera deberse a que este precursor forma una especie ácida, posiblemente Cr_2O_3 , de tal forma que al aumentar el contenido de la especie depositada aumente la acidez del sólido. Para evidenciar lo anterior se prosiguió a impregnar carbón activado con dos diferentes concentraciones nominales de cromo utilizando como precursor $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Se encontró que la adición de este precursor dio a lugar sólidos con una mayor acidez que su soporte. Más aún, el sólido con mayor concentración nominal de cromo, C-03, resultó ser más ácido que el sólido C-02. Con lo anterior se muestra que no sólo el precursor $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

•9H₂O forma una especie ácida en los sólidos donde es impregnado, sino que también esta especie puede ser cuantificada de una manera indirecta a través del NTSA. Es posible que en el Cr⁺³ presente en esta especie ácida se lleve a cabo la deshidrogenación.

4.1.3 Espectroscopia de absorción atómica

La cantidad de cromo que se depositó en cada uno de los sólidos se cuantificó mediante absorción atómica. Los resultados se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Contenido de cromo en los sólidos por absorción atómica.

Soporte	Precursor	Carga metálica nominal (%Cr masa)	ID catalizador	% Cromo por AA
γ -Al ₂ O ₃	K ₂ CrO ₄	3	Al-01	2.7672
	Cr(NO ₃) ₃ • 9H ₂ O	1	Al-03	0.7401
		2	Al-04	2.0075
		3	Al-02	2.9114
		4	Al-05	3.9416
Carbón Activado	K ₂ CrO ₄	3	C-01	2.2447

Cabe resaltar que las concentraciones obtenidas a través de absorción atómica son muy cercanas a las nominales. Consecuentemente, el método de impregnación utilizado brinda buenos rendimientos de aprovechamiento del precursor.

4.1.4 Quimisorción selectiva de gases para cuantificar sitios metálicos

Para conocer la cantidad de sitios metálicos de los catalizadores se realizó la quimisorción de diferentes gases sobre los sólidos preparados. Como adsorbatos se utilizaron Hidrógeno, Monóxido de carbono y Oxígeno puesto que se encuentra reportado que el cromo es capaz de quimisorber estos gases [5]. Se utilizó el método de bracketing para conocer la cantidad de gas adsorbido químicamente. Para ello, se realizan dos adsorciones consecutivas. Con la primera, se obtiene la isoterma de adsorción combinada, la cual es la contribución de la adsorción fuerte o química y la adsorción débil o física. La segunda isoterma se realiza después de una etapa de desorción con vacío (10^{-5} mmHg) con lo que se retira el adsorbato físicamente adsorbido. Esta segunda isoterma tiene como finalidad medir la adsorción física que se presenta en las condiciones de adsorción trabajadas. La adsorción química es, entonces, la diferencia entre la adsorción combinada y la adsorción física. En la figura 4.3 se muestra un ejemplo con estas tres isotermas.

Para el caso del Hidrógeno, encontramos que a las condiciones de la adsorción estudiada no hubo una adsorción significativa por lo que no se consideró adecuado el uso de hidrógeno para medir el contenido de sitios de cromo presentes en los catalizadores preparados.

Por otro lado, el Monóxido de carbono se adsorbió en mayor medida que el hidrógeno; sin embargo, la mayor parte del gas se adsorbió físicamente dando como resultado poca adsorción química.

Finalmente, con el Oxígeno se registraron los mejores resultados entre los tres gases usados por tener una mayor adsorción química en los sólidos estudiados. La isoterma que presentó el oxígeno, al igual que los otros dos gases, fue de tipo 2. Se muestra una comparación entre las isotermas generadas a partir de los gases utilizados en la figura 4.4.

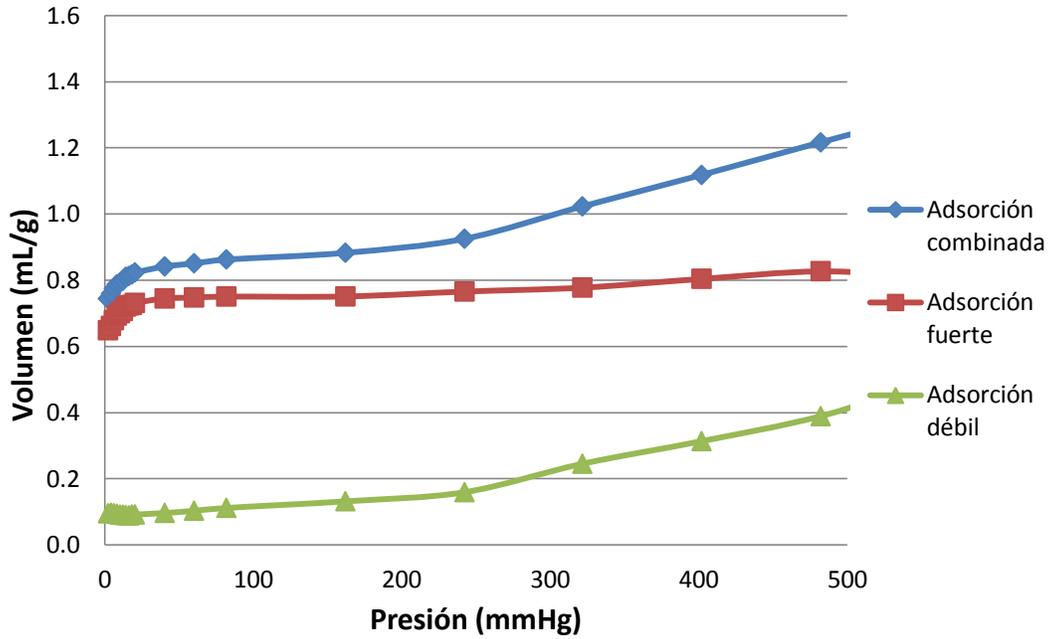


Figura 4.3 Isothermas de adsorción combinada en azul, fuerte en rojo y débil en verde. Oxígeno usado como adsorbato y Al-07 como adsorbente.

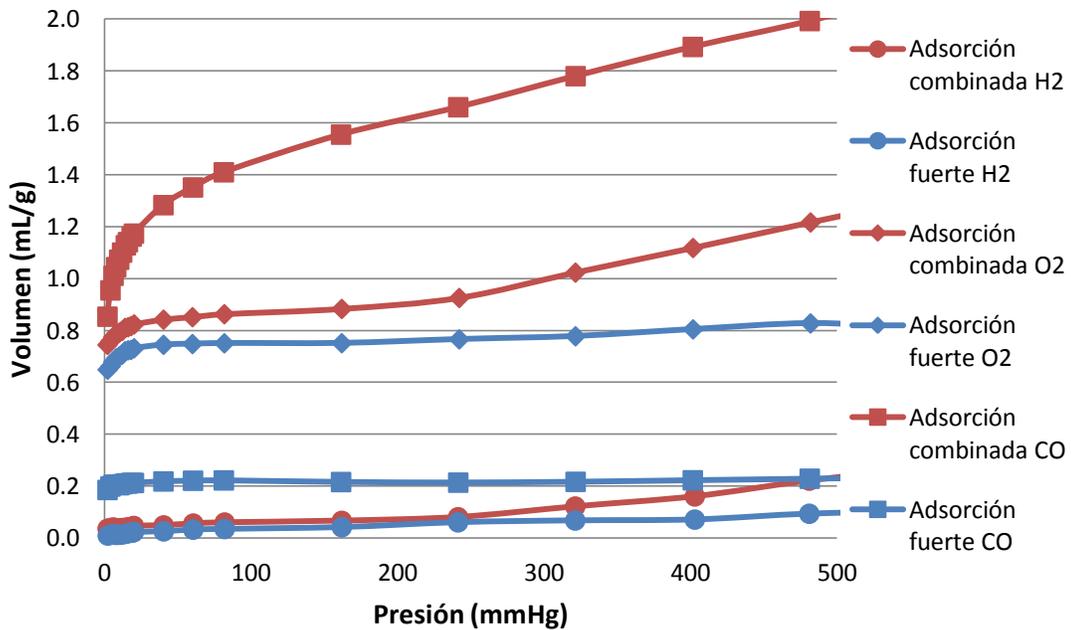


Figura 4.4 Isothermas de adsorción combinada y fuerte usando diferentes adsorbatos. Adsorción combinada en rojo y adsorción fuerte en azul.

Se realizó la adsorción de oxígeno sobre los catalizadores AI-02, AI-03, AI-04 y AI-05. A partir de estos datos, y considerando una estequiometría de 1, se calcularon los valores de dispersión metálica, que se reportan en la tabla 4.4, mediante la ecuación (1). En la figura 4.5 se muestra el comportamiento que tuvieron las isotermas de adsorción química en estos sólidos. Se encontró que el oxígeno adsorbido aumentó con la carga metálica nominal de cromo, mientras que la dispersión metálica disminuyó, excepto en el catalizador con 3% en el que se tiene un valor ligeramente menor al catalizador con 2%. Esto posiblemente debido a que las cantidades adsorbidas de oxígeno fueron muy bajas, comparándolas, por ejemplo con las cantidades adsorbidas de amoníaco en las pruebas de NTSA. En consecuencia, la prueba de quimisorción de oxígeno, a las condiciones estudiadas, es susceptible a presentar un margen de error considerable por lo cual no es la técnica más adecuada para conocer los sitios metálicos de los catalizadores preparados en este trabajo.

$$\% \text{dispersión} = \frac{\text{moles adsorbidas de } O_2 * M_{Cr} * 10000}{g_{muestra} * \%Cr} \dots (1)$$

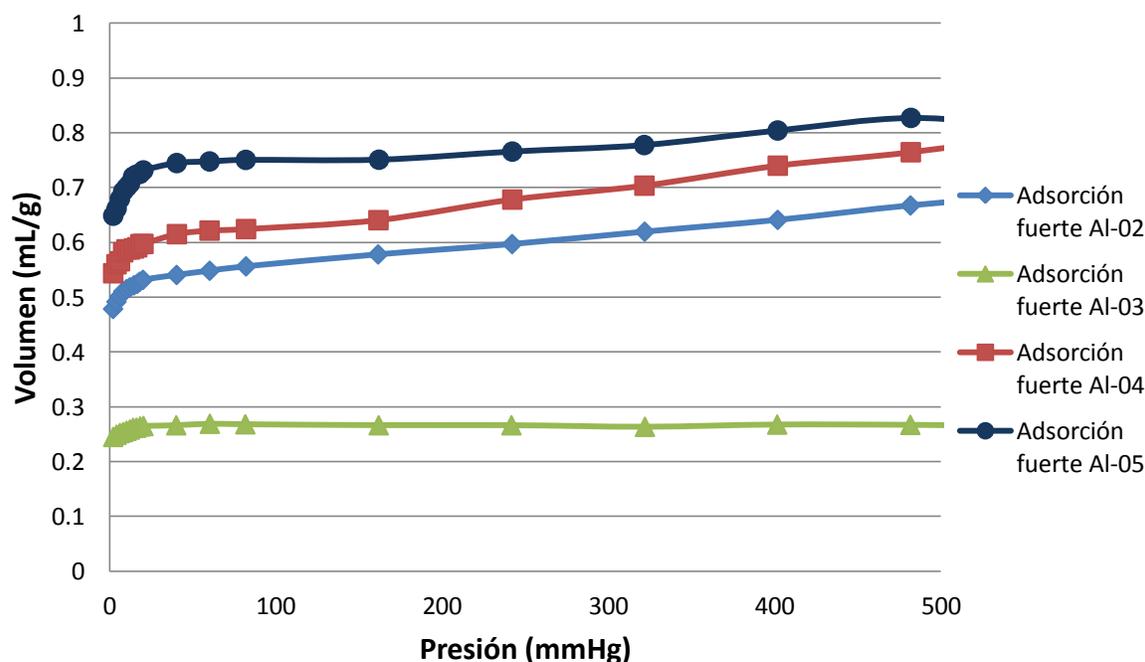


Figura 4.5 Isotermas de adsorción fuerte usando catalizadores con diferente contenido nominal de cromo.

Tabla 4.4 Moles de oxígeno quimisorbido y dispersión en los catalizadores Al-02, Al-03, Al-04 y Al-05.

Soporte	Carga metálica nominal (%Cr)	ID catalizador	O ₂ adsorbido (μmol/g)	% Dispersión
γ -Al ₂ O ₃	1	Al-03	12.0	8.45
	2	Al-04	25.8	6.68
	3	Al-02	23.0	4.11
	4	Al-05	33.0	4.35

4.1.5 Difracción de polvos de rayos X

La espectroscopia de difracción de rayos X nos puede indicar, entre otras cosas, sí los precursores interactuaron con el soporte y formaron especies cristalinas y que especies se formaron al ser comparados los espectros obtenidos contra una base de datos de espectros de rayos X.

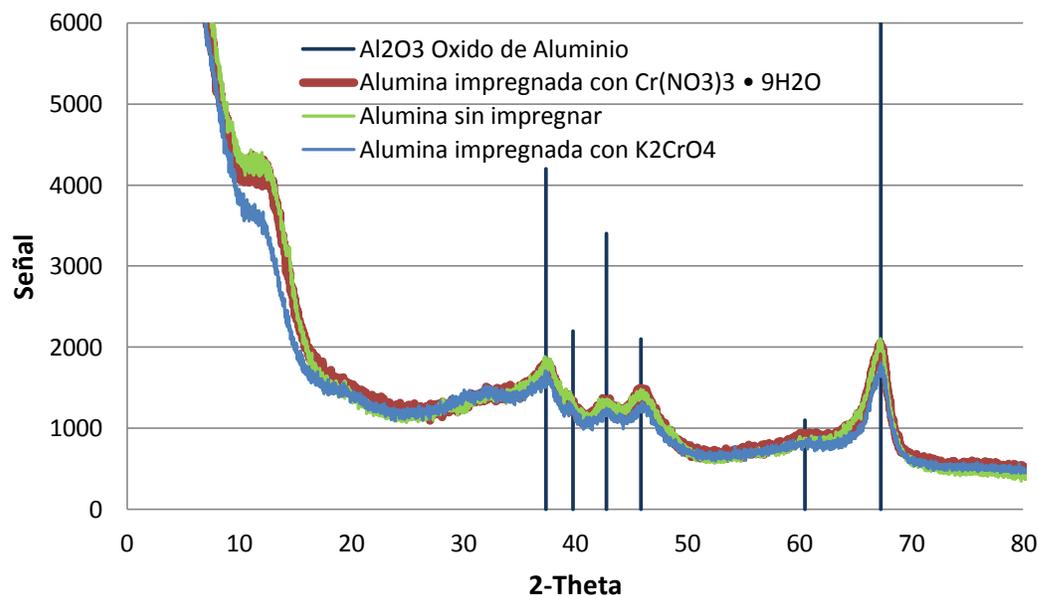


Figura 4.6 Difractograma en sólidos soportados en γ -Al₂O₃. Se muestran los sólidos Al-00 en verde, Al-01 en azul y Al-02 en rojo. Las líneas en azul oscuro muestran la fase de óxido de aluminio de la base de datos.

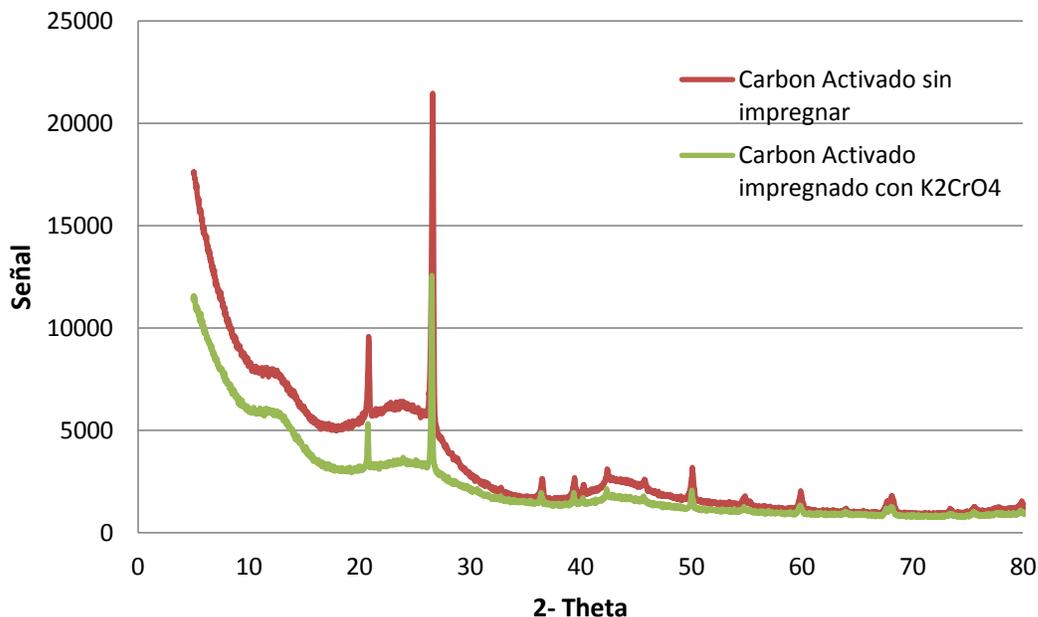


Figura 4.7 Difractograma en sólidos soportados en carbón activado. Se muestran los sólidos C-00 en rojo y C-01 en verde.

Los resultados mostraron que no se formaron especies cristalinas no importando el soporte ni el precursor usado. Estos resultados son consistentes con lo reportado por Weckhuysen y colaboradores [6] en donde no se encuentran depósitos cristalinos en concentraciones de cromo menores a 7% masa. Esto puede sugerir que el cromo se encuentra altamente disperso en el catalizador [2,7] o que los cúmulos de cromo son muy pequeños para ser detectados por XRD [2].

También se puede observar que se conservan los picos característicos del soporte en los sólidos impregnados como se puede observar en los espectros de las figuras 4.6 y 4.7. Por lo que la estructura de los soportes no se vio afectada por la adición de los precursores.

La alúmina muestra poca resolución en los picos del espectro de difracción lo cual indica una cristalización baja además de un pico prominente en la región de bajo ángulo, lo cual es característico de los materiales mesoporosos [7].

4.2 Pruebas de actividad catalítica

4.2.1 Pruebas iniciales

Las primeras pruebas tuvieron la finalidad de mostrar si existía actividad catalítica hacia la reacción de deshidrogenación de etano, se llevaron a cabo a tiempos de corrida relativamente bajos, por debajo de los 350 min. Los resultados arrojaron una clara tendencia de rápida desactivación del catalizador.

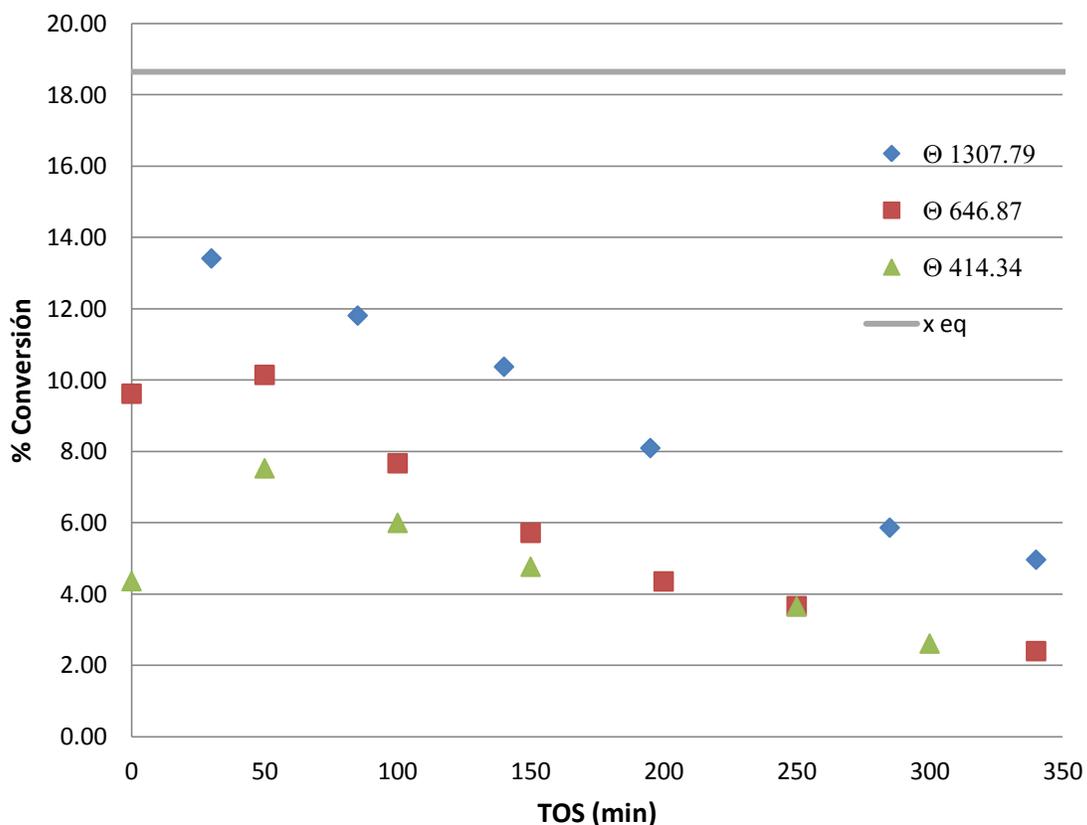


Figura 4.8 Catalizador Al-01 a T= 600°C, P atm, Q= 46mL/min, Θ en g min/ mol P₂.

Efecto de la Relación Hidrógeno-Parafina, R_{HP}

Debido a la desactivación mostrada en las primeras pruebas de actividad catalítica, se decidió realizar una corrida más larga en la que se encontró que el catalizador se desactivaba prácticamente por completo dejándolo más tiempo en la corriente. Para no descartar estos catalizadores se decidió agregar una

corriente de hidrógeno a la alimentación para aumentar la estabilidad del catalizador. Se probaron las relaciones molares Hidrógeno/Parafina de 0, 0.11, 0.23 y 0.35 a fin de escoger una para las siguientes pruebas.

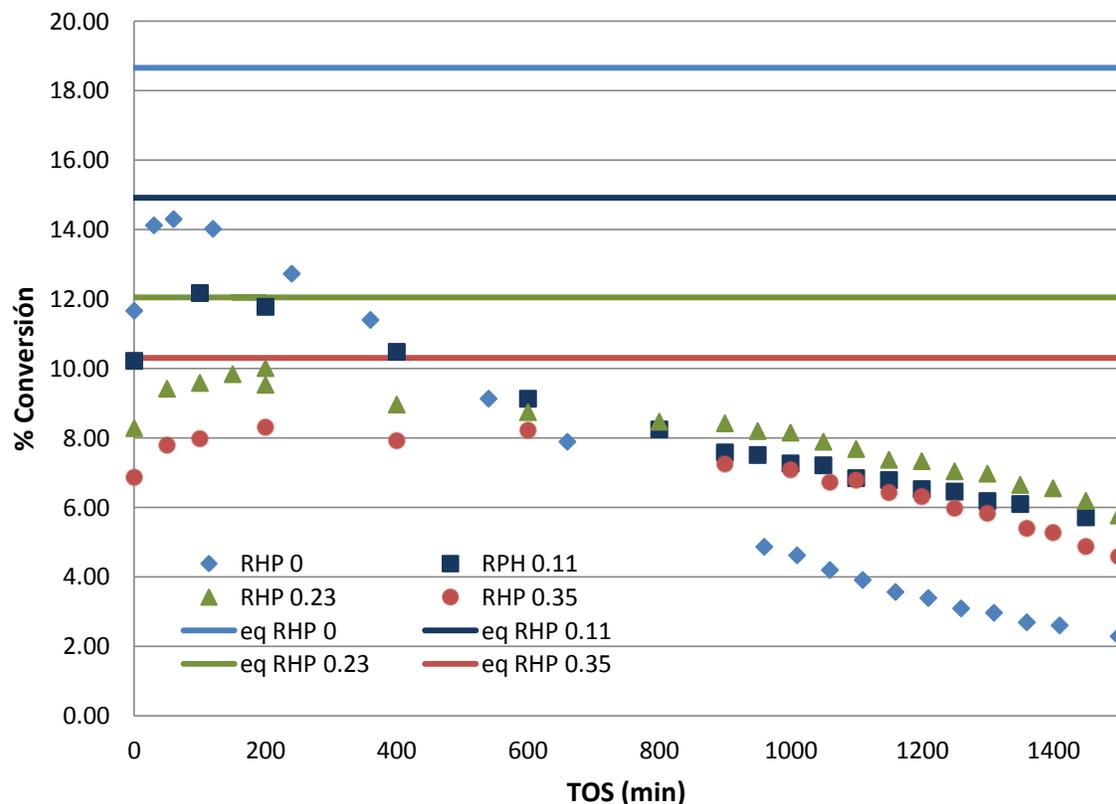


Figura 4.9 Efecto de la relación Hidrógeno/Parafina en la conversión. Catalizador Al-02, T=600°C, P atm, Q= 50mL/min, Θ = 590 g min/ mol P₂.

En la figura 4.9 se aprecia que la actividad inicial del catalizador es máxima cuando no se agrega hidrógeno, y que esta disminuye cuanto más hidrógeno tenga la corriente de alimentación. Sin embargo, se observa que la mayor desactivación se presenta en la R_{HP} de 0, donde, al cabo de 1500 minutos de corrida, la conversión disminuye desde un máximo de 14.3% hasta un 2.3%. Mientras que en las otras relaciones se alcanza una estabilidad en la conversión. En esta gráfica también se puede notar que la adición de hidrógeno tiene el efecto negativo sobre la reversibilidad de la reacción de deshidrogenación de disminuir la

conversión máxima que se puede alcanzar, por lo que no conviene trabajar con R_{HP} altas.

En la figura 4.10 se puede observar que para las R_{HP} de 0, 0.11 y 0.23 se alcanza una estabilidad en términos de selectividad hacia etileno con un valor cercano a 95%. Por otro lado, en la R_{HP} de 0.35 es de notar que no se obtiene una estabilidad en la selectividad hacia etileno; de hecho, se muestra una tendencia de rápida desactivación.

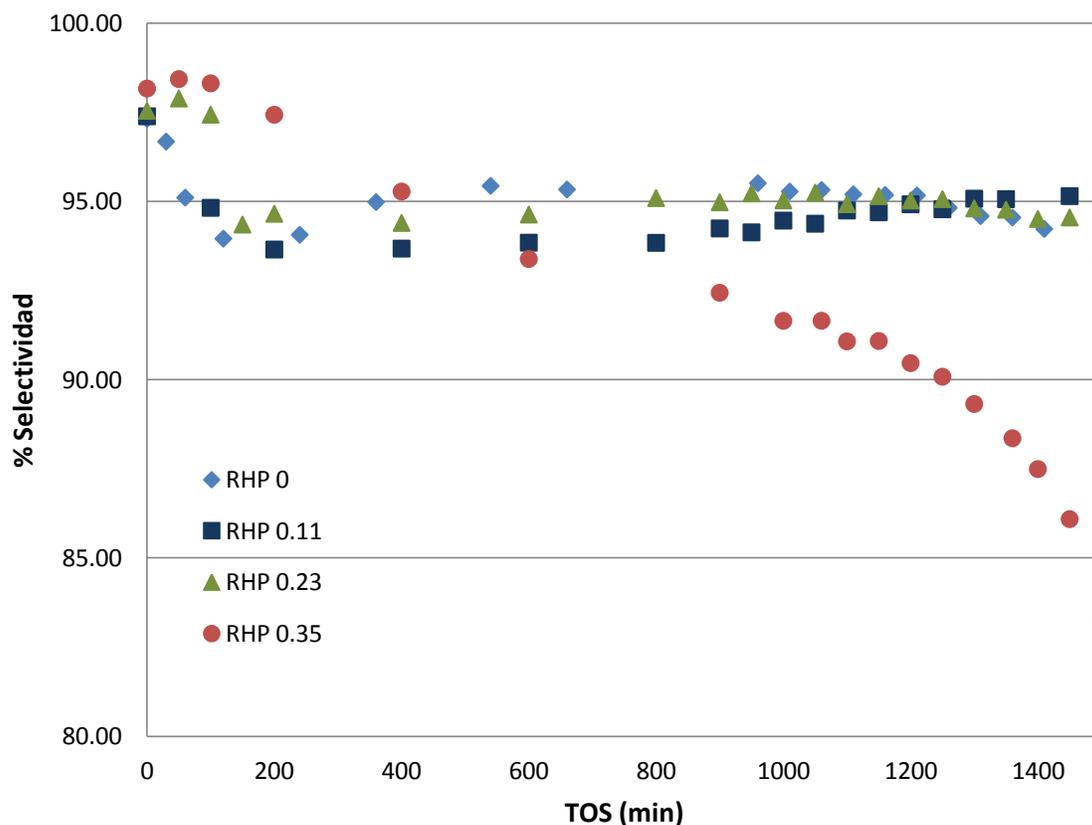


Figura 4.10 Efecto de la R_{HP} en la selectividad. Catalizador Al-02, $T=600^{\circ}\text{C}$, P atm, $Q=50\text{mL/min}$, $\Theta=590\text{ g min/mol P}_2$.

En la tabla 4.5 están reportados los valores de conversión y selectividad observados a las diferentes R_{HP} estudiadas para una TOS de 1500 minutos. La relación de Hidrógeno/Parafina que muestra una mayor conversión es la de 0.23 seguida de las relaciones de 0.11, 0.35 y, por último la relación de 0. Las

selectividades obtenidas fueron muy parecidas excepto en el caso de la R_{HP} de 0.35 donde la selectividad cayó hasta 83%.

Se eligió la relación Hidrógeno/Parafina de 0.23 por ser la que presentó la mayor conversión entre las relaciones estudiadas, además de tener valores comparables de selectividad hacia etileno con las demás relaciones.

Tabla 4.5 Valores de conversión y selectividad para diferentes valores de R_{HP} a un TOS de 1500 minutos.

TOS (min)	R_{HP}	% \mathcal{X}	% S_{O_2}
1500	0.00	2.29	94.00
	0.11	5.71	95.14
	0.23	6.19	93.62
	0.35	4.59	83.35

4.2.2 Desempeño de los catalizadores

A los diferentes catalizadores preparados se les comparó en su desempeño catalítico tomando como parámetros de selección la selectividad y la conversión. Las pruebas se llevaron a cabo a las mismas condiciones de operación, que se listan a continuación:

Tabla 4.6 Condiciones de operación utilizadas para comparar el desempeño de los catalizadores.

Condiciones de Operación	
Variable	Valor
Temperatura (°C)	600
Presión (atm)	atmosférica (0.76)
Flujo volumétrico (mL/min)	52
Masa del catalizador (g)	0.4
Θ (g min /molP2)	281
Relación Hidrógeno/Parafina	0.23
TOS (min)	1200

Efecto del soporte

Se probaron como soportes el carbón activado y la γ -alúmina, ambos soportes han sido usados para la deshidrogenación [8,9] siendo el más común la alúmina. El carbón activado se ha probado como candidato a soporte para la deshidrogenación porque tiene una acidez menor que la alúmina la cual es moderadamente ácida. Por lo tanto le confiere un carácter ácido al catalizador pudiendo llevarse a cabo reacciones de desintegración, isomerización y polimerización que compitan con la reacción de deshidrogenación [10].

Se muestran a continuación las gráficas de conversión y selectividad contra el tiempo en la corriente:

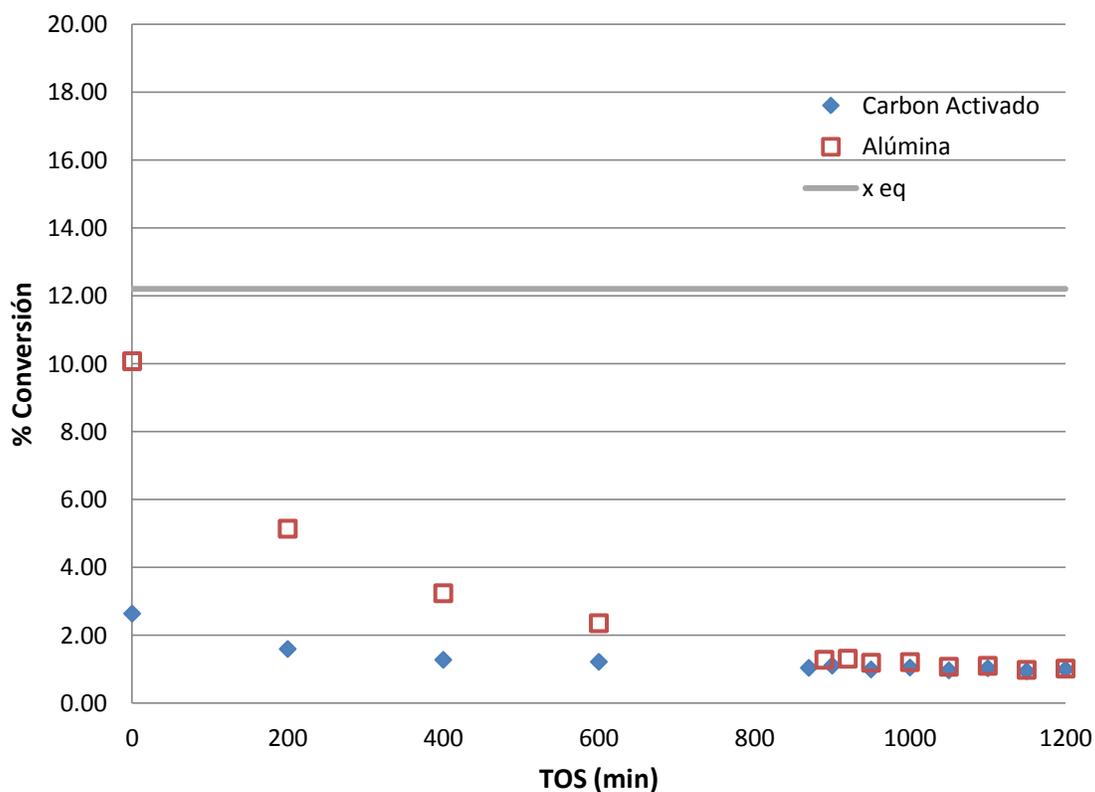


Figura 4.11 Efecto del soporte en la conversión. Catalizadores Al-01 en rojo y C-01 en azul.

En la figura 4.11 se puede ver que la conversión del catalizador soportado en alúmina es mayor a la conversión alcanzada cuando está soportado en carbón durante los primeros 800 minutos de la corrida. Después de ese tiempo las

conversiones se empalman una contra la otra. La actividad superior del catalizador soportado en alúmina pudiera deberse a que haya alguna interacción entre la alúmina y el precursor, K_2CrO_4 , impregnado en el sólido.

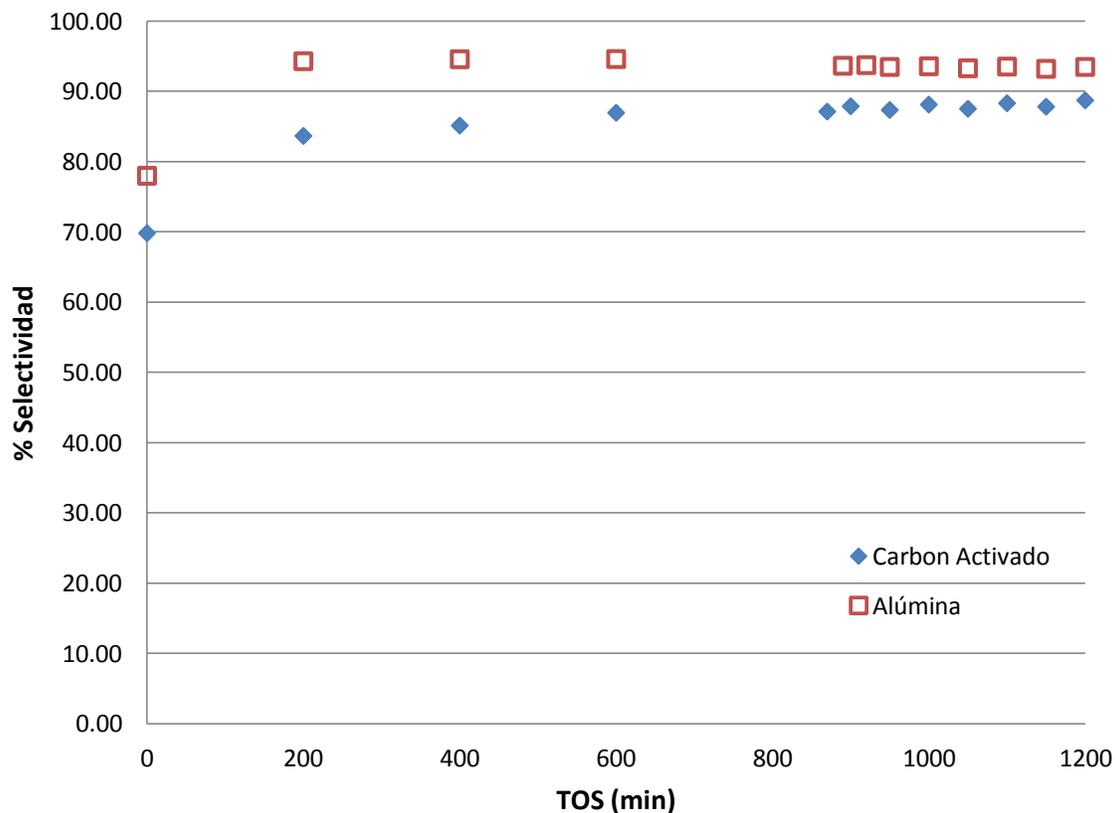


Figura 4.12 Efecto del soporte en la selectividad. Catalizadores Al-01 en rojo y C-01 en azul.

En la gráfica anterior se puede observar que durante toda la corrida la selectividad registrada por el catalizador soportado en alúmina fue visiblemente mayor que el soportado en carbón. Se nota una estabilidad a partir del minuto 900 aproximadamente, donde la selectividad es de 93.7% para el catalizador Al-01 y de 87.3% para el C-01.

Por lo anterior se eligió como soporte la γ -alúmina para las siguientes pruebas.

Efecto del precursor

Como precursores del cromo se usó K_2CrO_4 o $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. En la literatura se reporta el uso de ambos precursores en la deshidrogenación de parafinas [8] y se menciona el efecto de disminuir la acidez del catalizador por parte del precursor K_2CrO_4 debido a su contenido de potasio.

Se hace la comparación a través de las gráficas de conversión y selectividad:

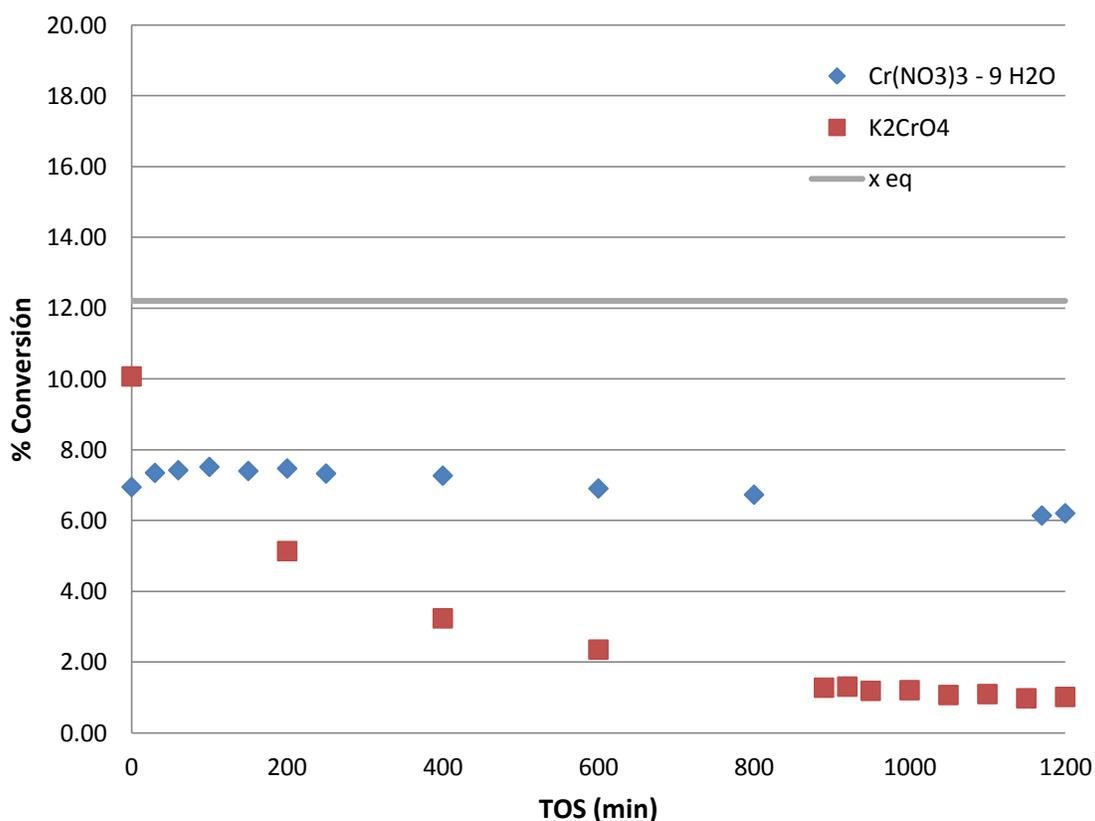


Figura 4.13 Efecto del precursor en la conversión. Catalizadores Al-01 en rojo y Al-02 en azul.

En la figura 4.13 se puede ver que el precursor $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ muestra una mayor conversión a partir del minuto 200 de reacción a pesar de que el precursor K_2CrO_4 muestra una mayor actividad inicial. Sumado a esto, el catalizador Al-02, impregnado con $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, presentó un comportamiento muy estable, en contraste con la Al-01 que, si bien estabilizó su comportamiento a los 900 minutos

de corrida, sufrió una desactivación considerable. Asimismo, la selectividad que presentó la Al-01 resultó ser menor durante toda la corrida que la mostrada por la Al-02, como se puede ver en la figura 4.14.

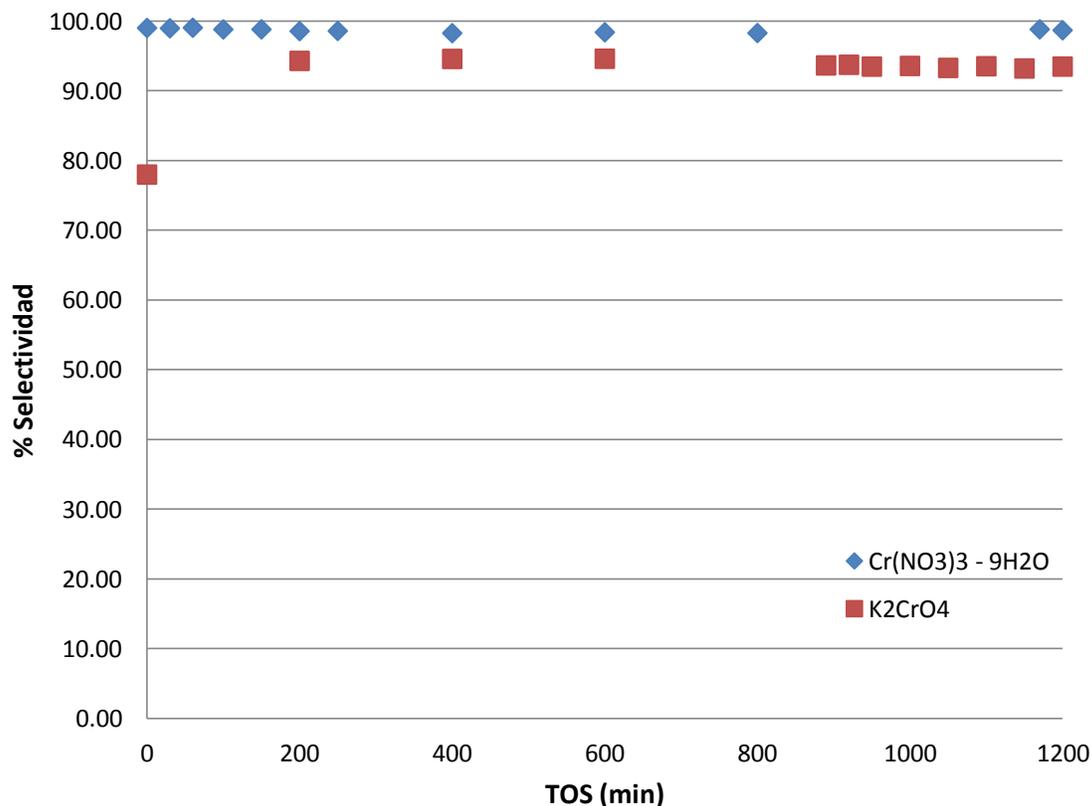


Figura 4.14 Efecto del precursor en la selectividad. Catalizadores Al-01 en rojo y Al-02 en azul.

El comportamiento que presentan los catalizadores con estos dos precursores es muy diferente. Es posible atribuirle esto a que los precursores forman diferentes especies en el catalizador. Para el catalizador Al-01, se ocupó K₂CrO₄ como precursor, y se reporta que la adición combinada de potasio y cromo como especies precursoras tiene como resultado la formación de especies Cr⁺⁶, como K₂CrO₄ y K₂Cr₂O₇ [11]. Aunque estas especies son susceptibles a ser reducidas a especies Cr⁺³, no son activas hacia la deshidrogenación de parafinas. En cambio, para el catalizador Al-02 se formarán más especies Cr⁺³ catalíticamente activas ya que el precursor no contiene potasio.

El precursor $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mostró mejores valores de conversión, selectividad y estabilidad que el K_2CrO_4 por lo que se decide trabajar con el primero.

Efecto de la carga metálica

Se exploraron los valores de 1%, 2%, 3% y 4% peso de cromo nominal en los catalizadores. En la literatura encontramos que la actividad de los catalizadores se incrementa con el contenido de cromo hasta valores entre 4-10% [6,12]. El contenido de cromo afecta la forma en la que se deposita en la superficie el precursor. Con bajos contenidos de cromo, menores a 7%, se presentan especies Cr^{3+} altamente dispersas [6]. Al incrementarse más el contenido de cromo se forma la fase cristalina $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ la cual no presenta actividad catalítica e impide el acceso a sitios metálicos [6]. Las gráficas de conversión y selectividad que arrojaron estos catalizadores se muestran en las figuras 4.15 y 4.16.

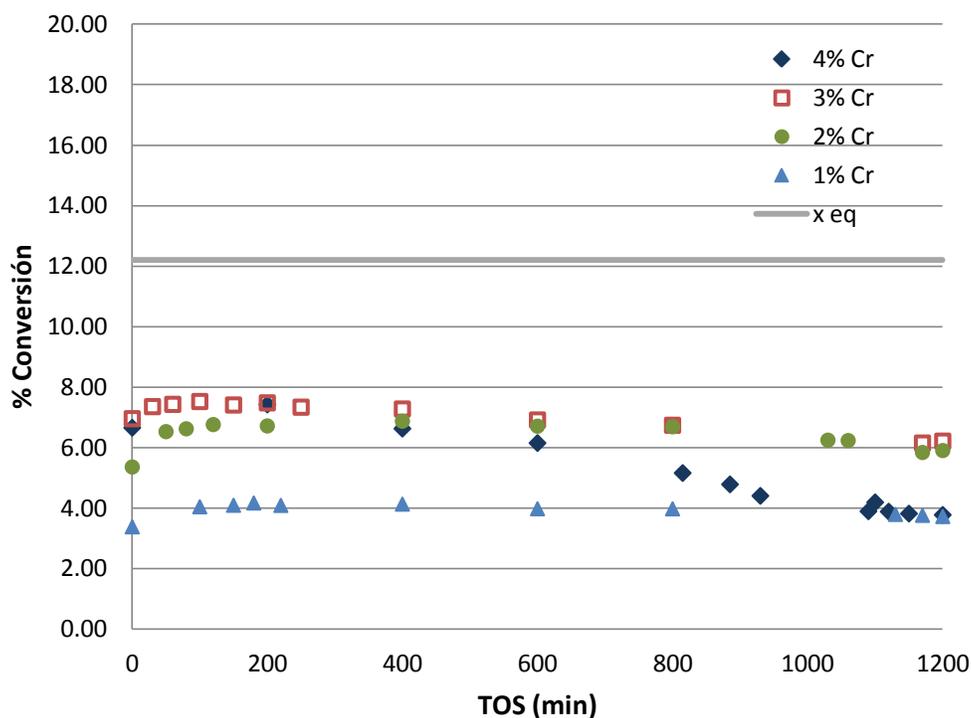


Figura 4.15 Efecto de la carga metálica en la conversión. Catalizadores Al-02 en rojo, Al-03 en azul, Al-04 en verde, Al-05 en azul oscuro.

Se puede observar un aumento de conversión al aumentar la carga metálica hasta un 3% de cromo y hay un ligero descenso en el de 4%. El catalizador con 3% de cromo tiene la mayor conversión durante toda la corrida, sin embargo la diferencia entre la conversión del catalizador con 3% de cromo y el de 2% se reduce a tiempos mayores a 500 minutos. La estabilidad del catalizador tiene el comportamiento contrario, a menor contenido de cromo se observa un incremento en la estabilidad catalítica. En particular, se aprecia una clara desactivación durante la corrida en el caso de la AI-05, con un contenido de cromo del 4%.

En cuanto a la selectividad la tendencia es que incrementa conforme el contenido de cromo disminuye. La diferencia entre los catalizadores AI-02, AI-03 y AI-04 es muy pequeña. Sin embargo, el catalizador AI-05 dio selectividades notablemente menores, mostrando una disminución en la selectividad a lo largo de la corrida.

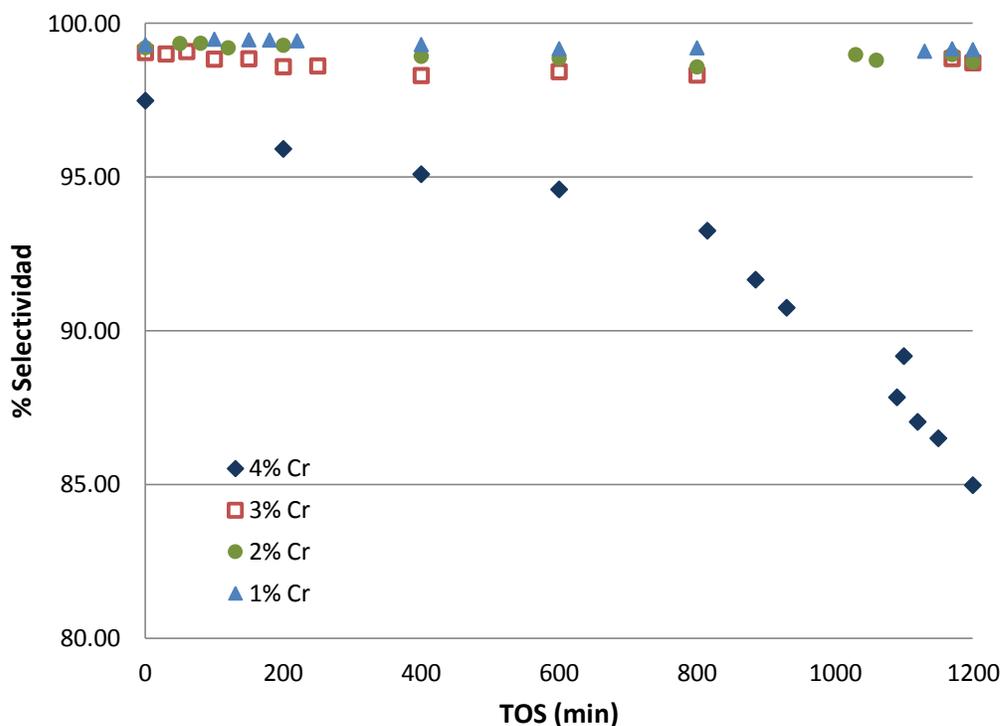


Figura 4.16 Efecto de la carga metálica en la selectividad. Catalizadores AI-02 en rojo, AI-03 en azul, AI-04 en verde, AI-05 en azul oscuro.

En este caso es difícil decidir entre el catalizador Al-02 y el Al-04 por lo que se tomó el promedio de los valores estacionarios de los catalizadores, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.7 Valores de conversión, selectividad y productividad en catalizadores con diferente contenido de cromo.

ID Catalizador	% Nominal Cromo	% Cromo (AA)	% χ	% S_{O_2}	Producción (molO ₂ /min/g)
Al-03	1	0.7401	3.91	99.22	1.3793E-04
Al-04	2	2.0075	6.39	98.89	2.2473E-04
Al-02	3	2.9114	6.86	98.54	2.4015E-04
Al-05	4	3.9416	4.91	90.61	1.5898E-04

Tomando como criterio de selección la producción de etileno se escoge la carga de 3% entre los cuatro catalizadores estudiados en este apartado.

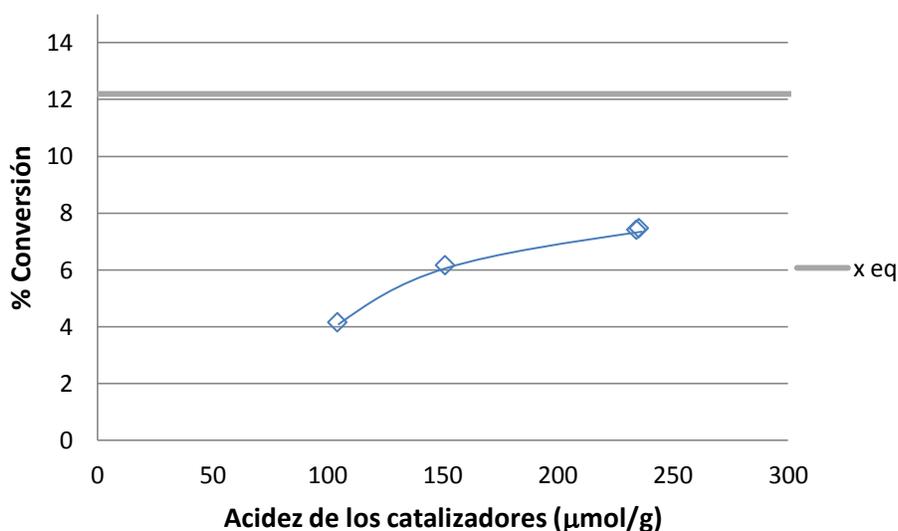


Figura 4.17 Efecto de la acidez de los catalizadores en la conversión. Valores de conversión a una TOS de 200 minutos.

Cabe resaltar que la conversión a tiempos cortos de reacción depende de la cantidad de sitios ácidos del catalizador. Esto sugiere que la actividad del

catalizador se encuentra ligada al NTSA lo cual corrobora que esta propiedad de los catalizadores está relacionada con la cantidad de las especies depositadas a través de la impregnación del $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Más aún, el NTSA nos da una medición de la cantidad de sitios activos de los catalizadores.

4.2.3 Efecto de la temperatura de reacción

Se probó el catalizador AI-02 a diferentes temperaturas de reacción para observar cómo afecta la conversión, la selectividad y la estabilidad. Las temperaturas exploradas fueron de 560°C, 575°C, 600°C y 625°C. Las demás condiciones de reacción se mantuvieron constantes y se resumen en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Condiciones de operación utilizadas en las pruebas a diferente temperatura.

Condiciones de Operación	
Variable	Valor
Temperatura (°C)	560, 575, 600, 625
Presión (atm)	atmosférica (0.76)
Flujo volumétrico (mL/min)	52
Masa del catalizador (g)	0.4
Θ (g min /molP ₂)	280
Relación Hidrógeno/Parafina	0.23
TOS (min)	1200

El aumento de temperatura tiene el efecto de aumentar la rapidez de la reacción de deshidrogenación, sin embargo también beneficia las reacciones secundarias que se pueden dar como la desintegración. Otro efecto que provoca el aumento de la temperatura, en el caso de las reacciones de deshidrogenación, es el incremento de la conversión al equilibrio por lo que se pueden alcanzar mayores

conversiones. Ambos efectos los vemos reflejados en la gráfica 4.18 en la que se puede observar una clara tendencia a incrementarse la conversión al aumentarse la temperatura del reactor. Sin embargo la selectividad hacia la reacción de deshidrogenación se ve disminuida con una mayor temperatura como se ilustra en la gráfica 4.18. Por otra parte la desactivación de los catalizadores también se acelera con el incremento de la temperatura, efecto que se hace muy notorio a los 625°C en donde el catalizador se desactiva durante toda la corrida tanto en términos de conversión como de selectividad.

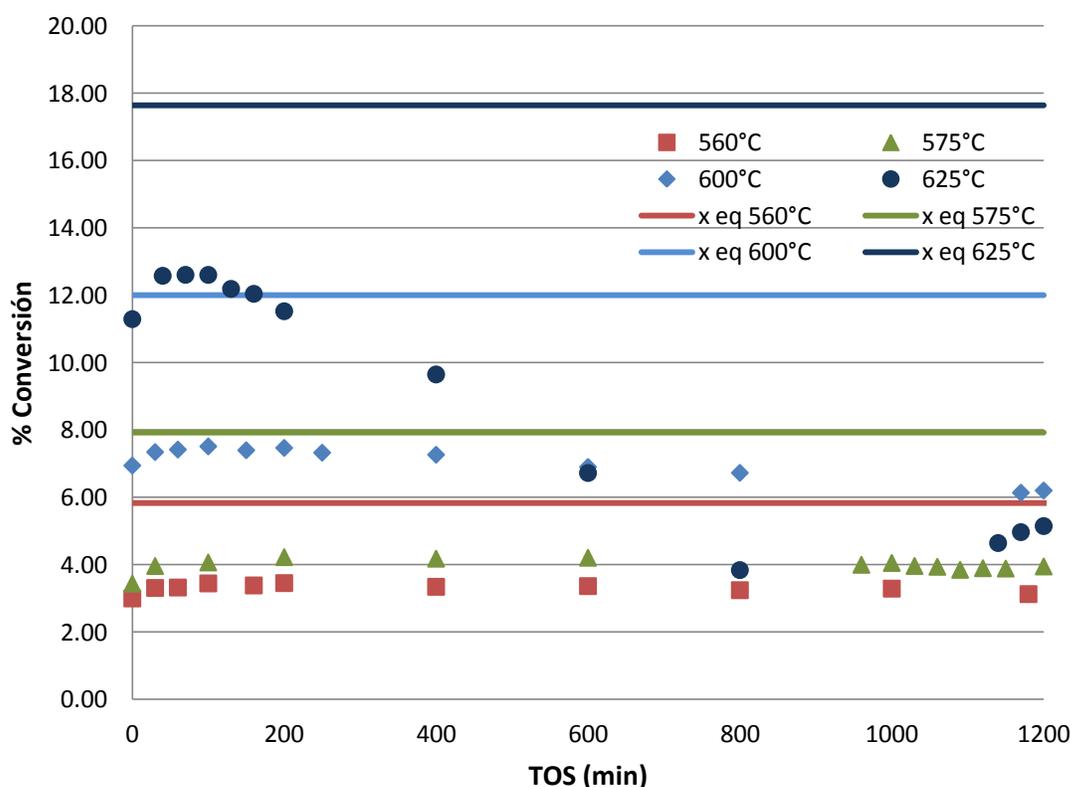


Figura 4.18 Efecto de la temperatura en la conversión. Catalizador Al-02, los puntos muestran la conversión a distintas temperaturas mientras que las líneas representan la conversión de equilibrio a cada una de ellas.

De estas pruebas experimentales se puede deducir que 625°C es una temperatura muy alta para el catalizador a las condiciones probadas ya que se desactiva rápidamente. La temperatura de 600°C es la que muestra un mejor

comportamiento por su conversión notoriamente mayor que las de temperaturas menores, y al mismo tiempo exhibir selectividades muy cercanas a las de las otras temperaturas estudiadas, por ejemplo, para una TOS de 1200 minutos las selectividades para las temperaturas de 600°C y 575°C son de 98.7% y 99.6% respectivamente.

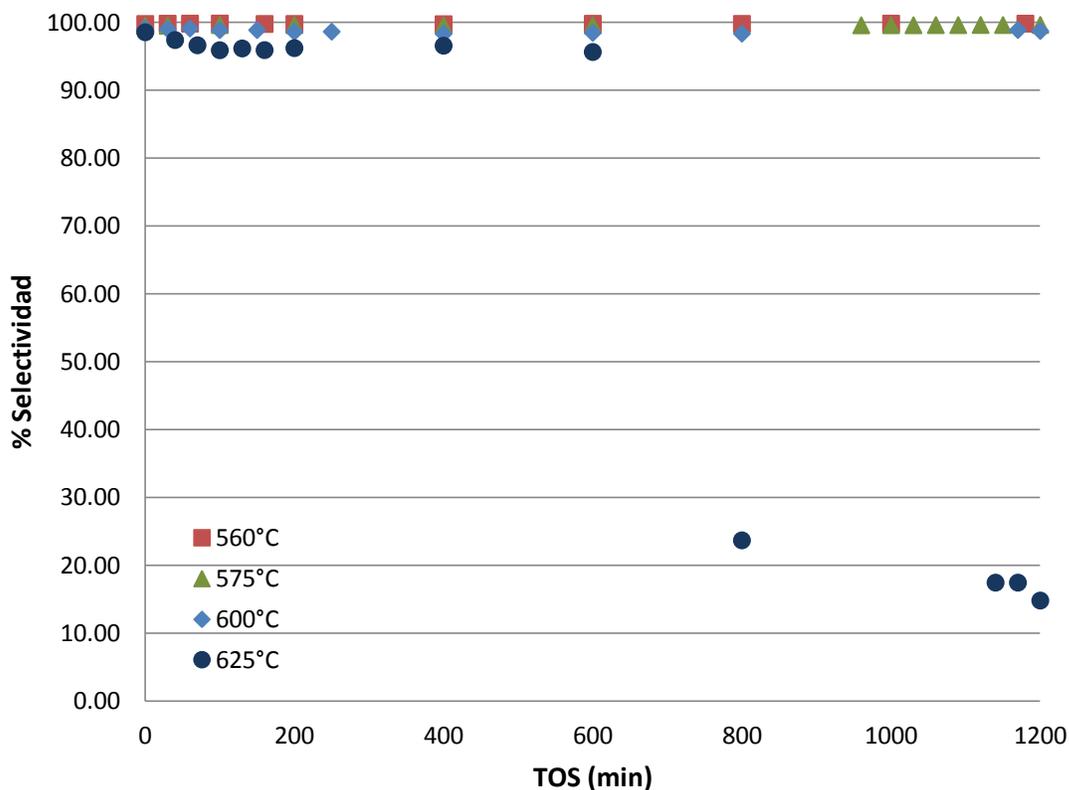


Figura 4.19 Efecto de la temperatura en la selectividad. Catalizador Al-02, los puntos muestran la selectividad a distintas temperaturas.

Como evidencia de la desactivación que sufren los catalizadores durante la reacción se le realizaron pruebas de caracterización al catalizador Al-02 gastado usado a una temperatura de 600°C y 625°C.

A una temperatura de 600°C las pruebas de actividad catalítica muestran que hubo una desactivación del catalizador ya que la conversión cae de un máximo de

7.51% a un valor de 6.15%. Mientras tanto, el catalizador que fue usado a una temperatura de 625°C, como se mencionó anteriormente, sufre una desactivación significativa durante toda la corrida como se puede apreciar en la conversión, que de un máximo de 12.61% pasa a valores de 5%.

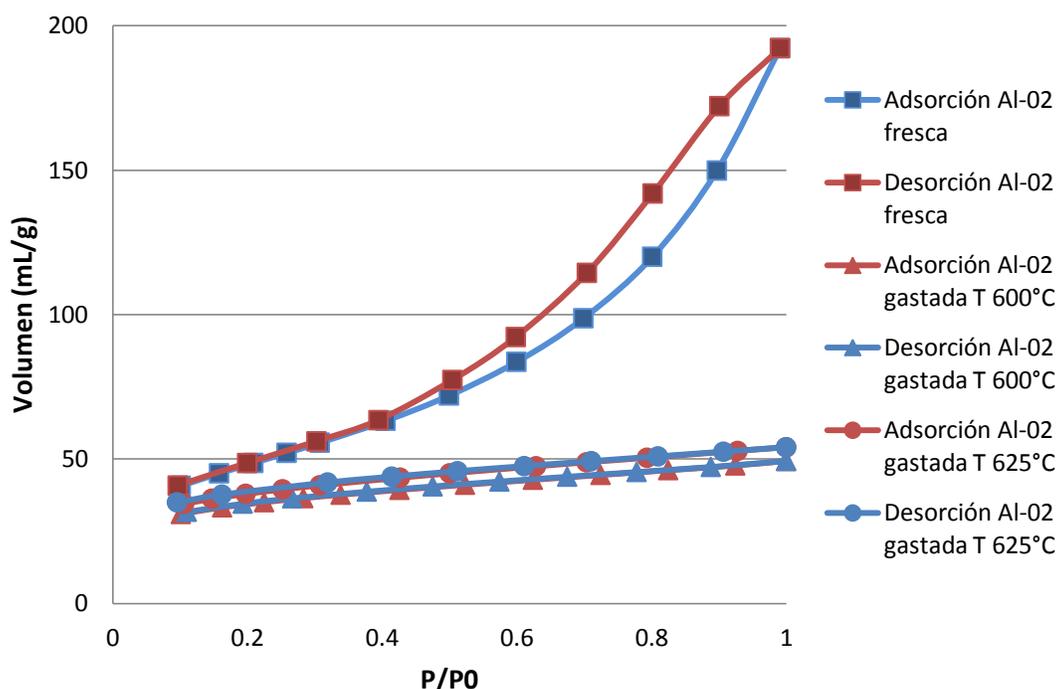


Figura 4.20 Comparación entre las isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K de el catalizador Al-02 fresco y gastado a las temperaturas de 600°C y 625°C.

En la figura 4.20 se representan las isoterma de adsorción y desorción del catalizador Al-02 fresco y gastado a las temperaturas de 600°C y 625°C. Es notorio que las propiedades texturales del catalizador cambiaron lo cual es una evidencia de desactivación. La forma de las isoterma pasó de ser tipo IV, cuando el catalizador está fresco, a tipo II, lo cual indica que el material perdió en gran medida su carácter mesoporoso para pasar a ser microporoso. Esto se comprueba mediante la distribución de tamaños de poros que se muestra en la figura 4.21. La distribución de poros del catalizador fresco muestra un área superficial en poros con diámetros entre los 20 y los 1000 Å, correspondiente a mesoporos y macroporos. En el caso del catalizador gastado esta área se pierde casi por

completo. También se puede observar que el volumen de poros que se encuentra cercano a los 20 Å se ve incrementado en el catalizador gastado, lo que nos indica que hubo un incremento en el área de microporos.

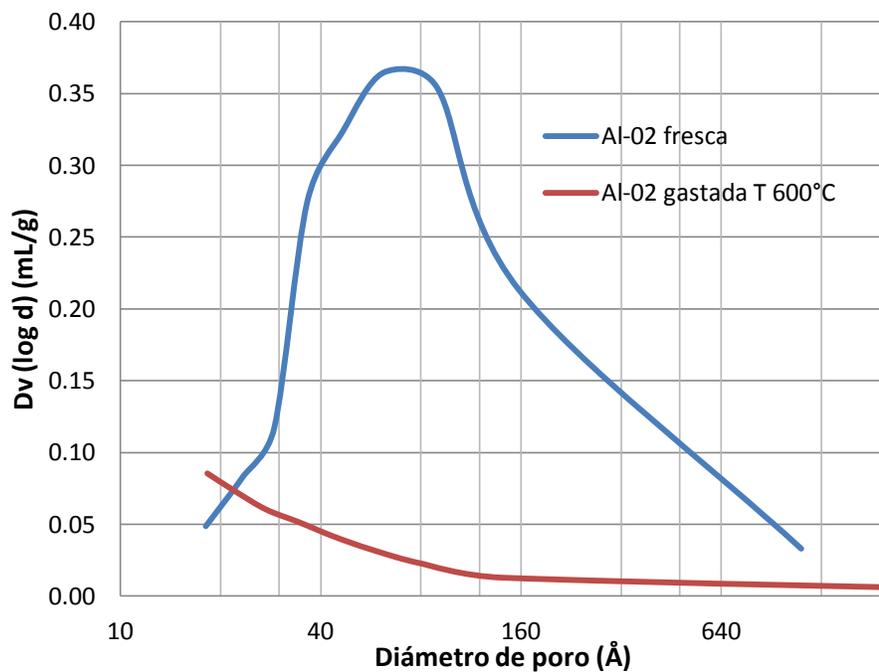


Figura 4.21 Distribución de poros del catalizador Al-02 fresco y gastado a 600°C.

Otro aspecto que se consideró para mostrar la desactivación de los catalizadores fue el NTSA que presentaron los catalizadores gastados en comparación con el catalizador fresco. En la tabla 4.9 se enlistan las propiedades texturales de la Al-02 fresca y gastada, así como los valores de NTSA obtenidos de la quimisorción de amoníaco.

Tabla 4.9 Propiedades texturales y NTSA del catalizador Al-02 fresco y gastado.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Área de mesoporos (m ² /g)	Vol de poro (mL/g)	D _{promedio} poro (Å)	NTSA (μmol/g)
Al-02 fresco	173.1	58.2	114.9	0.298	36.4	235.1
Al-02 gastado 600°C	111.5	93.4	18.1	0.076	18.2	248.2
Al-02 gastado 625°C	125.9	106.2	19.7	0.083	17.1	141.5

Se puede notar que el área superficial BET del catalizador fresco disminuyó cuando fue utilizado en la reacción de deshidrogenación. Además, el área de microporos se incrementó en los catalizadores gastados, siendo esto más notorio cuando la reacción se llevó a cabo a 625°C. Por otra parte, el NTSA se redujo en el caso del catalizador usado a 625°C y no así cuando se ocupó a 600°C, resultado que concuerda de buena manera con la mayor desactivación presentada cuando se utiliza la temperatura más elevada.

4.2.4 Efecto de la medida de capacidad, Θ

Se llevaron a cabo corridas experimentales con el catalizador Al-02 a la temperatura de 600°C a diferentes Θ conservando los demás parámetros de operación constantes. Los valores de las variables de operación se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Condiciones de operación utilizadas en las pruebas a diferentes Θ

Condiciones de Operación	
Variable	Valor
Temperatura (°C)	600
Presión (atm)	atmosférica (0.76)
Flujo volumétrico (mL/min)	50, 100
Masa del catalizador (g)	0.2, 0.3, 0.4, 0.5
Θ (g min /molP ₂)	74, 145, 212, 295, 367
Relación Hidrógeno/Parafina	0.23
TOS (min)	1200

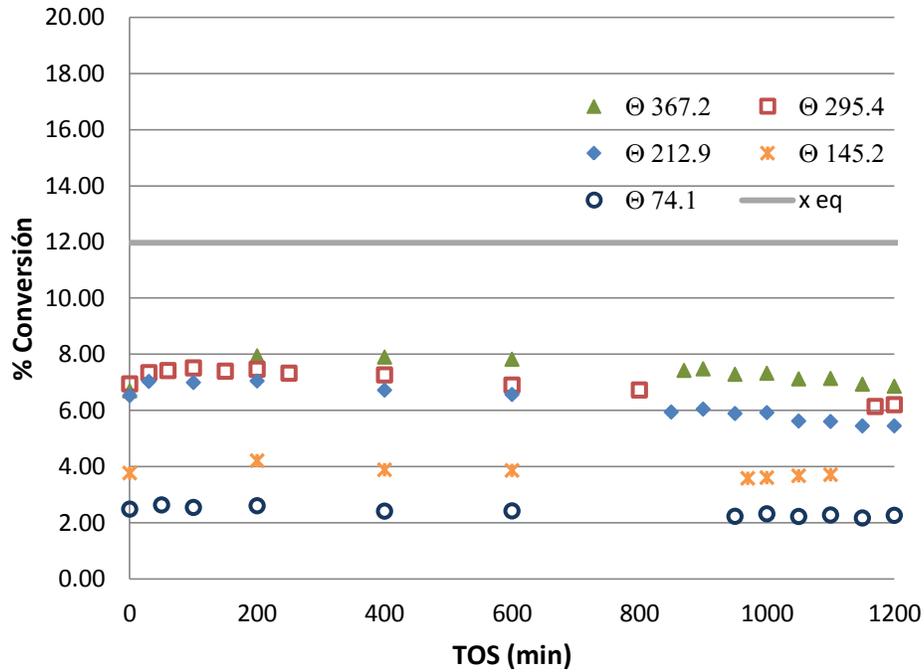


Figura 4.22 Efecto de Θ en la conversión. Catalizador Al-02, Θ en g min/molP₂.

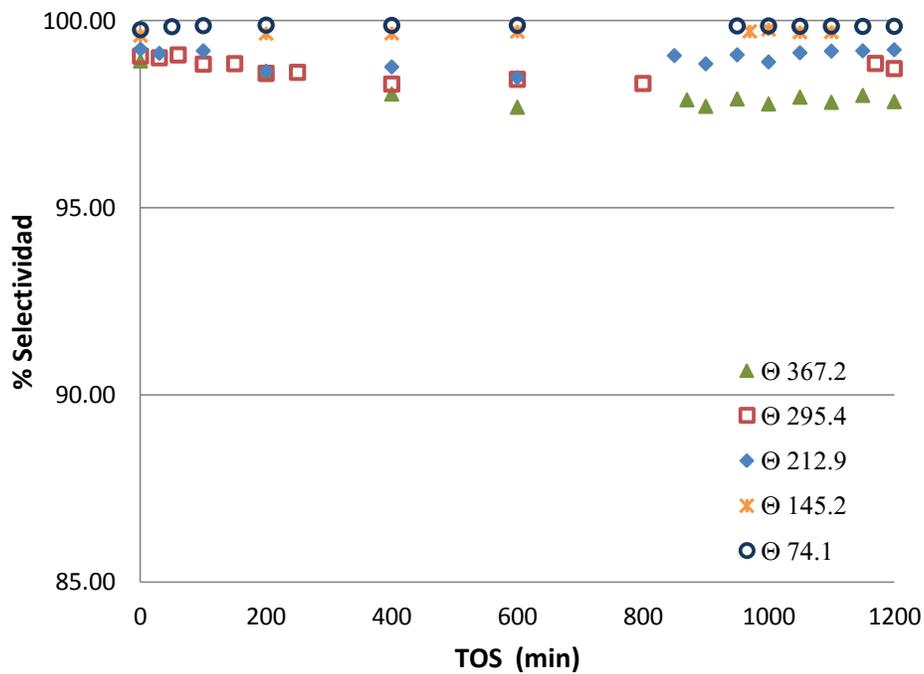


Figura 4.23 Efecto de Θ en la selectividad. Catalizador Al-02, Θ en g min/molP₂.

En la figura 4.22 se puede ver que la conversión aumenta con Θ . Con valores de Θ mayores a 200 g min/ molP₂ la conversión se incrementa lentamente con Θ debido a que las conversiones se están acercando a la conversión al equilibrio. La selectividad disminuye a medida que Θ crece, como se observa en la figura 4.23, comportamiento que se esperaría cuando existen reacciones consecutivas o la reacción deseada se encuentra limitada por el equilibrio.

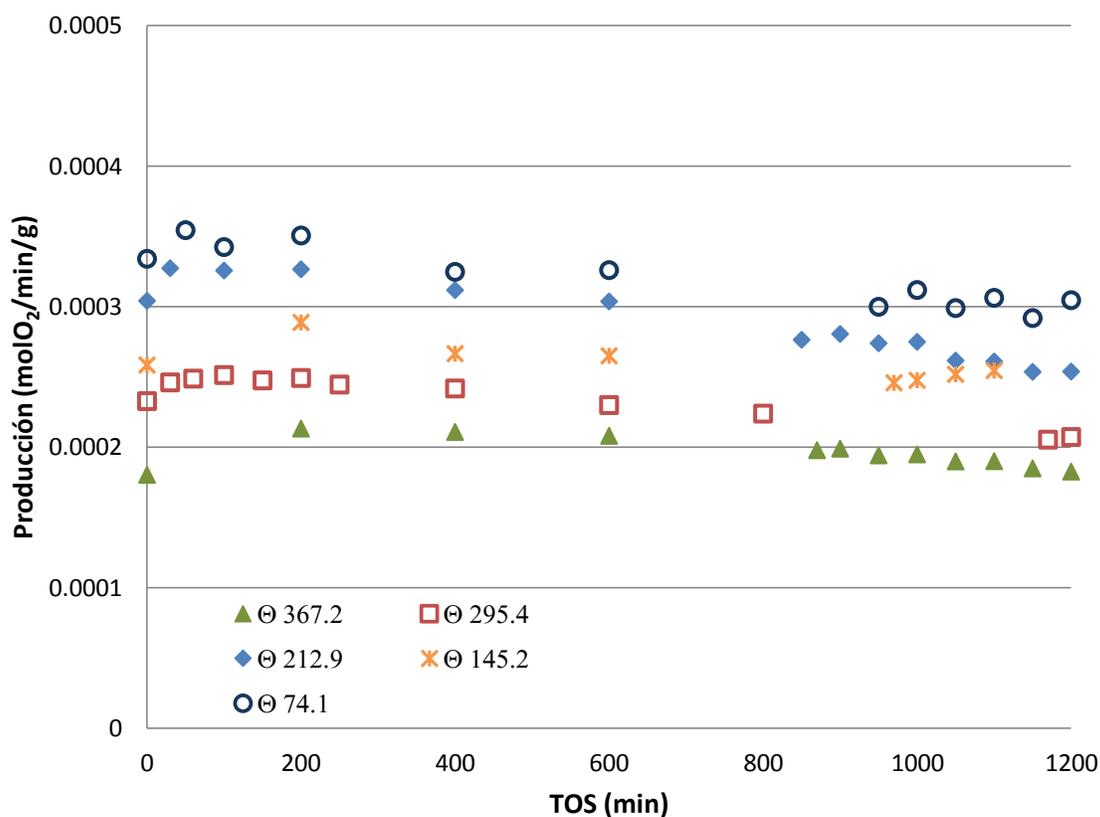


Figura 4.24 Efecto de Θ en la producción de etileno. Catalizador Al-02, Θ en g min/molP₂.

En términos de producción, el Θ de 74 g min/molP₂ representaría la mejor condición de operación de las estudiadas ya que es el que produce más etileno por gramo de catalizador, con una producción de 3.119×10^{-4} molO₂/min/g a un TOS de 1000 minutos, seguido por el Θ de 212 y 145 g min/ molP₂. El valor de Θ

que presenta menor producción, a la condiciones de operación trabajadas, es de 367 g min/molP₂ con una producción de 1.901x10⁻⁴ molO₂/min/g. En la tabla 4.11 se muestran los valores de conversión, selectividad y producción a un tiempo de corrida de 1000 minutos.

Tabla 4.11 Valores de conversión, selectividad hacia etileno y producción de etileno a una TOS de 1000 minutos.

TOS (min)	⊖ (g min/ molP ₂)	%X	%S _{O₂}	P _{O₂} (molO ₂ /min/g)
1000	74.1	2.32	99.85	3.119E-04
	145.2	3.60	99.76	2.477E-04
	212.9	5.92	98.89	2.750E-04
	295.4	6.73	98.31	2.239E-04
	367.2	7.32	97.77	1.949E-04

Referencias

- [1] T.V.M Rao, Y. Yang, A. Sayari. Ethane dehydrogenation over pore expanded mesoporous silica-supported chromium oxide: 1. Catalyst preparation and characterization. *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical* 301 (2009) 152-158.
- [2] M. S. Kumar, N. Hammer, M. Rønning, A. Holmen, D. Chen, J. C. Walmsley, G. Øye. The nature of active chromium species in Cr-catalyst for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study. *Journal of Catalysis* 261 (2009) 116-128.
- [3] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size, and density*. Kluwer Academic Publishers (2004). USA.
- [4] Raúl Horacio López. *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de San Luis (2004). Argentina, San Luis.
- [5] J.R. Anderson. *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press (1975). London.
- [6] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalyst. *Catalysis Today* 51 (1999) 223-232.

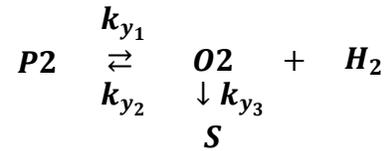
- [7] D. Shee, A. Sayari. Light alkane dehydrogenation over mesoporous $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Applied Catalyst A: General* 389 (2010) 155-164.
- [8] Selene I. Segoviano Murillo. Deshidrogenación de pentanos catalizada por óxidos de cromo. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México (2009). México, D.F.
- [9] Cristina E. López Montiel. Deshidrogenación catalítica de pentanos sobre catalizadores de platino. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México (2008). México, D.F.
- [10] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó. Dehydrogenation and oxyhydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 397-419.
- [11] E. Rombi, M.G. Cutrufello, V. Solinas, S. D. Rossi, G. Ferraris, A. Pistone. Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalyst. *Applied Catalyst A: General* 251 (2003) 255-266.
- [12] T.V.M Rao, E. Zahidi, A. Sayari. Ethane dehydrogenation over pore expanded mesoporous silica-supported chromium oxide: 2. Catalytic properties and nature of active sites. *Journal of Molecular Catalyst A: Chemical* 301 (2009) 159-165.

Cinética de la reacción y simulación de un reactor preliminar

La determinación de los parámetros cinéticos de la reacción es uno de los objetivos más importantes del estudio de los catalizadores, pues con ellos es posible modelar las reacciones y poder simular reactores catalíticos dentro de un proceso para su evaluación. Por lo que se determinó la cinética de la reacción de deshidrogenación con los datos generados con los catalizadores Al-02, Al-03, Al-04 y Al-05 por medio del método diferencial aprovechando las bajas conversiones obtenidas y el haber usado camas de catalizador pequeñas ($m_{cat} \leq 0.5g$). El método diferencial aproxima las diferenciales de masa y flujo molar a la diferencia de las mismas por lo que podemos encontrar las constantes cinéticas de las reacciones involucradas con un solo punto experimental. Para los cálculos realizados se tomaron los datos a una TOS de 200 minutos, con el objetivo de que los efectos debidos a la desactivación del catalizador se vieran minimizados ya que no serán tomados en cuenta en el modelo de rapidez de reacción.

Los datos experimentales obtenidos muestran una amplia variedad de productos no deseados, sin embargo, en comparación con la producción de etileno, las cantidades producidas de estos no es significativa. Entre ellos se encuentra el metano, el cual ha sido reportado como producto secundario en la deshidrogenación de etano en otros trabajos [1,2], también se encuentran entre los subproductos parafinas y olefinas de cuatro carbonos, así como compuestos de cinco y seis carbonos. La cantidad de productos detectados sugiere un esquema de reacción complicado cuyo planteamiento y resolución resultaría engorroso por lo que se propone un esquema de reacción simplificado basado en que los subproductos surgen en su mayoría a partir de reacciones en serie a partir del etileno como lo puede ser la hidrogenación del etileno en metano y la

dimerización del etileno para formar las especies de cuatro carbonos. Se propone el siguiente esquema de reacción:



Podemos definir las rapidez de reacción de cada especie como:

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{P_2}}{dt} = r_{P_2} = k_{y_2} y_{O_2} y_{H_2} - k_{y_1} y_{P_2} \dots (1)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{O_2}}{dt} = r_{O_2} = k_{y_1} y_{O_2} - k_{y_2} y_{O_2} y_{H_2} - k_{y_3} y_{O_2} = -r_{P_2} - r_S \dots (2)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_{H_2}}{dt} = r_{H_2} = k_{y_1} y_{P_2} - k_{y_2} y_{O_2} y_{H_2} = -r_{P_2} \dots (3)$$

$$\frac{1}{m} \frac{dn_S}{dt} = r_S = k_{y_3} y_{O_2} \dots (4)$$

El balance de materia en el reactor tubular del etano viene dado por:

$$\bar{W}_{P_2}^\circ \mathcal{X} = -r_{P_2} m \dots (5)$$

$$\frac{\bar{W}_{P_2}^\circ}{m} \mathcal{X} = -r_{P_2} \dots (6)$$

Donde, de acuerdo con Page [3], $\bar{W}_{P_2}^\circ/m$ es el espacio velocidad o la rapidez específica de inyección. Si despejamos la conversión de la ecuación (6) tendremos:

$$\mathcal{X} = -r_{P_2} \frac{m}{\bar{W}_{P_2}^\circ} \dots (7)$$

De tal manera que la conversión queda en función del inverso del espacio velocidad, $m/\bar{W}_{P_2}^\circ$. Para fines prácticos definimos:

$$\Theta = \frac{m}{\bar{W}_{P_2}^\circ} \dots (8)$$

Por lo que podemos reescribir la ecuación (7) de la siguiente manera:

$$\mathcal{X} = -r_{P_2}\Theta \dots (9)$$

De la definición de conversión, expresamos la ecuación (9) en términos de los flujos molares de etano como sigue:

$$\frac{\bar{W}_{P_2}^\circ - \bar{W}_{P_2}}{\bar{W}_{P_2}^\circ} = -r_{P_2}\Theta \dots (10)$$

Reacomodando:

$$\bar{W}_{P_2}^\circ - \bar{W}_{P_2} = -r_{P_2}\Theta \bar{W}_{P_2}^\circ \dots (11)$$

Derivando el lado izquierdo de la ecuación (11) con respecto a Θ obtenemos:

$$\frac{d(\bar{W}_{P_2}^\circ - \bar{W}_{P_2})}{d\Theta} = -r_{P_2}\Theta \bar{W}_{P_2}^\circ \dots (12)$$

$$\frac{d\bar{W}_{P_2}}{d\Theta} = \bar{W}_{P_2}^\circ r_{P_2} \dots (13)$$

De manera similar, realizamos el balance de masa sobre los productos secundarios, S:

$$\bar{W}_S = \bar{W}_S^\circ + r_S m \dots (14)$$

Con la ecuación (8) sustituimos m :

$$\bar{W}_S = \bar{W}_S^\circ + r_S \Theta \bar{W}_{P_2}^\circ \dots (15)$$

Y derivamos el flujo molar de S con respecto a Θ :

$$\frac{d\bar{W}_S}{d\Theta} = \bar{W}_{P_2}^\circ r_S \dots (16)$$

Al sustituir la rapidez de reacción del etano en la expresión (13) nos da:

$$\frac{d\bar{W}_{P2}}{d\Theta} = \bar{W}_{P2}^{\circ} (k_{y_2} y_{O2} y_{H_2} - k_{y_1} y_{P2}) \dots (17)$$

De manera análoga procedemos con el balance de materia de los subproductos:

$$\frac{d\bar{W}_S}{d\Theta} = \bar{W}_{P2}^{\circ} k_{y_3} y_{O2} \dots (18)$$

Al someter la expresión (1) a la condición de equilibrio encontramos que:

$$r_{P2} = 0 = k_{y_2} y_{O2} y_{H_2} - k_{y_1} y_{P2} \dots (19)$$

Reordenando,

$$\frac{k_{y_1}}{k_{y_2}} = \frac{y_{O2} y_{H_2}}{y_{P2}} = K_y \dots (20)$$

Despejando k_{y_2} de la ecuación (20) y sustituyéndolo en la ecuación (17) nos queda:

$$\frac{d\bar{W}_{P2}}{d\Theta} = \bar{W}_{P2}^{\circ} \left(\frac{k_{y_1}}{K_y} y_{O2} y_{H_2} - k_{y_1} y_{P2} \right) \dots (21)$$

Factorizando k_{y_1} ,

$$\frac{d\bar{W}_{P2}}{d\Theta} = \bar{W}_{P2}^{\circ} k_{y_1} \left(\frac{y_{O2} y_{H_2}}{K_y} - y_{P2} \right) \dots (22)$$

Aplicando la aproximación de un reactor diferencial a la expresión (22) nos resulta:

$$\frac{d\bar{W}_{P2}}{d\Theta} \cong \frac{\Delta\bar{W}_{P2}}{\Delta\Theta} = \bar{W}_{P2}^{\circ} k_{y_1} \left(\frac{y_{O2} y_{H_2}}{K_y} - y_{P2} \right) \dots (23)$$

De la expresión anterior se puede despejar directamente la rapidez de reacción k_{y_1} :

$$k_{y_1} = \frac{\Delta\bar{W}_{P2}}{\Delta m \left(\frac{y_{O2} y_{H_2}}{K_y} - y_{P2} \right)} \dots (24)$$

De la misma manera es posible despejar k_{y_3} de la expresión (18) después de haber considerado un reactor diferencial:

$$k_{y_3} = \frac{\Delta \bar{W}_S}{\Delta m y_{O_2}} \dots (25)$$

Con las ecuaciones (20), (24) y (25) es posible calcular las constantes de rapidez de la reacción de deshidrogenación de etano a partir de los datos obtenidos en las corridas experimentales como las fracciones mol y flujos molares del efluente del reactor.

Para calcular las constantes de rapidez utilizamos los datos de la corrida EDH125 que tiene como condiciones de operación y datos experimentales los mostrados en las tablas 5.1 y 5.2 respectivamente.

Tabla 5.1 Condiciones experimentales de la corrida EDH125.

Condiciones de Operación	
Variable	Valor
Temperatura (°C)	600
Presión (atm)	atmosférica (0.76)
Flujo volumétrico (mL/min)	50
Masa del catalizador (g)	0.4005
Θ (g min /molP2)	295
Relación Hidrógeno/Parafina	0.23
TOS (min)	1200
Ky	0.03612

Tabla 5.2 Datos experimentales obtenidos en la corrida EDH125 a un TOS de 200 minutos.

Valores experimentales TOS 200 min

	P2	O2	H ₂	S
$\Delta \bar{W}$ (mol/min)	-1.012E-04	9.984E-05	1.010E-04	1.229E-06
Fracción mol	7.048E-01	5.609E-02	2.385E-01	6.905E-04

De tal manera que nuestras constantes cinéticas son:

$$k_{y_1} = \frac{\Delta \bar{W}_{P_2}}{\Delta m \left(\frac{y_{O_2} y_{H_2}}{K_y} - y_{P_2} \right)} = \frac{-1.012 \times 10^{-4}}{0.4005 * \left(\frac{5.609 \times 10^{-2} * 2.385 \times 10^{-1}}{0.03612} - 7.048 \times 10^{-1} \right)}$$

$$k_{y_1} = 7.555 \times 10^{-4}$$

$$k_{y_2} = \frac{k_{y_1}}{K_y} = \frac{0.0007555}{0.03612} = 2.091 \times 10^{-2}$$

$$k_{y_3} = \frac{\Delta \bar{W}_S}{\Delta m y_{O_2}} = \frac{1.229 \times 10^{-6}}{0.4005 * 5.609 \times 10^{-2}} = 5.470 \times 10^{-5}$$

Para modelar el funcionamiento del reactor considerando el esquema de reacción propuesto, es necesario realizar el balance de masa por componente para antes y después de las reacciones.

$$\bar{W}_{P_2} = \bar{W}_{P_2}^{\circ} - \dot{\epsilon}_1 \dots (26)$$

$$\bar{W}_{O_2} = \dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_2 \dots (27)$$

$$\bar{W}_{H_2} = \bar{W}_{P_2}^{\circ} R_{HP} + \dot{\epsilon}_1 \dots (28)$$

$$\bar{W}_S = \dot{\epsilon}_2 \dots (29)$$

La suma de los balances de masa por componente arroja el balance de masa global:

$$\bar{W} = \bar{W}_{P_2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1 \dots (30)$$

De donde las fracciones mol del componente i vendrían dadas por el flujo del componente i entre el flujo total:

$$y_{P2} = \frac{\bar{W}_{P2}^{\circ} - \dot{\epsilon}_1}{\bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1} \dots (31)$$

$$y_{O2} = \frac{\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_2}{\bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1} \dots (32)$$

$$y_{H2} = \frac{\bar{W}_{P2}^{\circ} R_{HP} + \dot{\epsilon}_1}{\bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1} \dots (33)$$

$$y_S = \frac{\dot{\epsilon}_2}{\bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1} \dots (34)$$

Si sustituimos las ecuaciones (26) y (29) en los balances de materia que describen el reactor, ecuaciones (18) y (22), obtendremos entonces:

$$\frac{d\dot{\epsilon}_1}{d\theta} = -\bar{W}_{P2}^{\circ} k_{y1} \left(\frac{y_{O2} y_{H2}}{K_y} - y_{P2} \right) \dots (35)$$

$$\frac{d\dot{\epsilon}_2}{d\theta} = \bar{W}_{P2}^{\circ} k_{y3} y_{O2} \dots (36)$$

Si sustituimos todas las instancias de fracciones mol por medio de las ecuaciones (31) a (34) tendremos el balance de materia en términos de los avances de reacción:

$$\frac{d\dot{\epsilon}_1}{d\theta} = -\bar{W}_{P2}^{\circ} k_{y1} \left[\frac{(\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_2) (\bar{W}_{P2}^{\circ} R_{HP} + \dot{\epsilon}_1)}{K_y (\bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1)^2} - \left(\frac{\bar{W}_{P2}^{\circ} - \dot{\epsilon}_1}{\bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1} \right) \right] \dots (37)$$

$$\frac{d\dot{\epsilon}_2}{d\theta} = \bar{W}_{P2}^{\circ} k_{y3} \left(\frac{\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_2}{\bar{W}_{P2}^{\circ} (1 + R_{HP}) + \dot{\epsilon}_1} \right) \dots (38)$$

Las ecuaciones (37) y (38) conforman el sistema de ecuaciones diferenciales que describen el esquema de reacción propuesto. Para poder resolverlo se utilizó el método numérico de Runge-Kutta de 4° orden.

A manera de comparación entre el método diferencial y el integral se resolvió el sistema de ecuaciones por el método de Runge-Kutta variando las constantes de rapidez de tal manera que se obtuviera el mejor ajuste a los datos experimentales.

En la figura 5.1 se realiza la comparación entre los valores calculados a partir del modelo propuesto y los valores experimentales. Al modelo se le alimentó con las constantes de rapidez evaluadas tanto a partir del método diferencial como del método integral. Se puede observar que los datos arrojados con el método integral representan de mejor manera los datos experimentales que los datos provenientes del método diferencial. Sin embargo, aun con el método diferencial el modelo se aproxima aceptablemente a los datos experimentales. Se comparan los valores de las constantes de rapidez del esquema de reacción calculados a partir de ambos métodos en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Comparación entre las constantes de rapidez obtenidas a partir del método diferencial e integral. k_{y_1} y k_{y_2} en molP₂/min/g y k_{y_3} en molS/min/g.

Valores de las constantes

	k_{y_1}	k_{y_2}	k_{y_3}
Método Diferencial	7.555E-04	2.091E-02	5.470E-05
Método Integral	4.771E-04	1.321E-02	1.396E-04

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas por el método diferencial son mayores a las del integral, lo cual se vio reflejado en que el modelo sobreestimó la cantidad que reaccionaría de etano, dando valores menores de fracción mol para el etano y elevados para el hidrógeno y etileno.

El método diferencial se muestra útil ya que el modelo se aproxima de buena manera a los datos experimentales teniendo en cuenta que solo se utilizaron los datos de una sola corrida experimental. Es preferible utilizar el método integral si se desea tener mejores aproximaciones a costa de realizar más experimentos en el laboratorio.

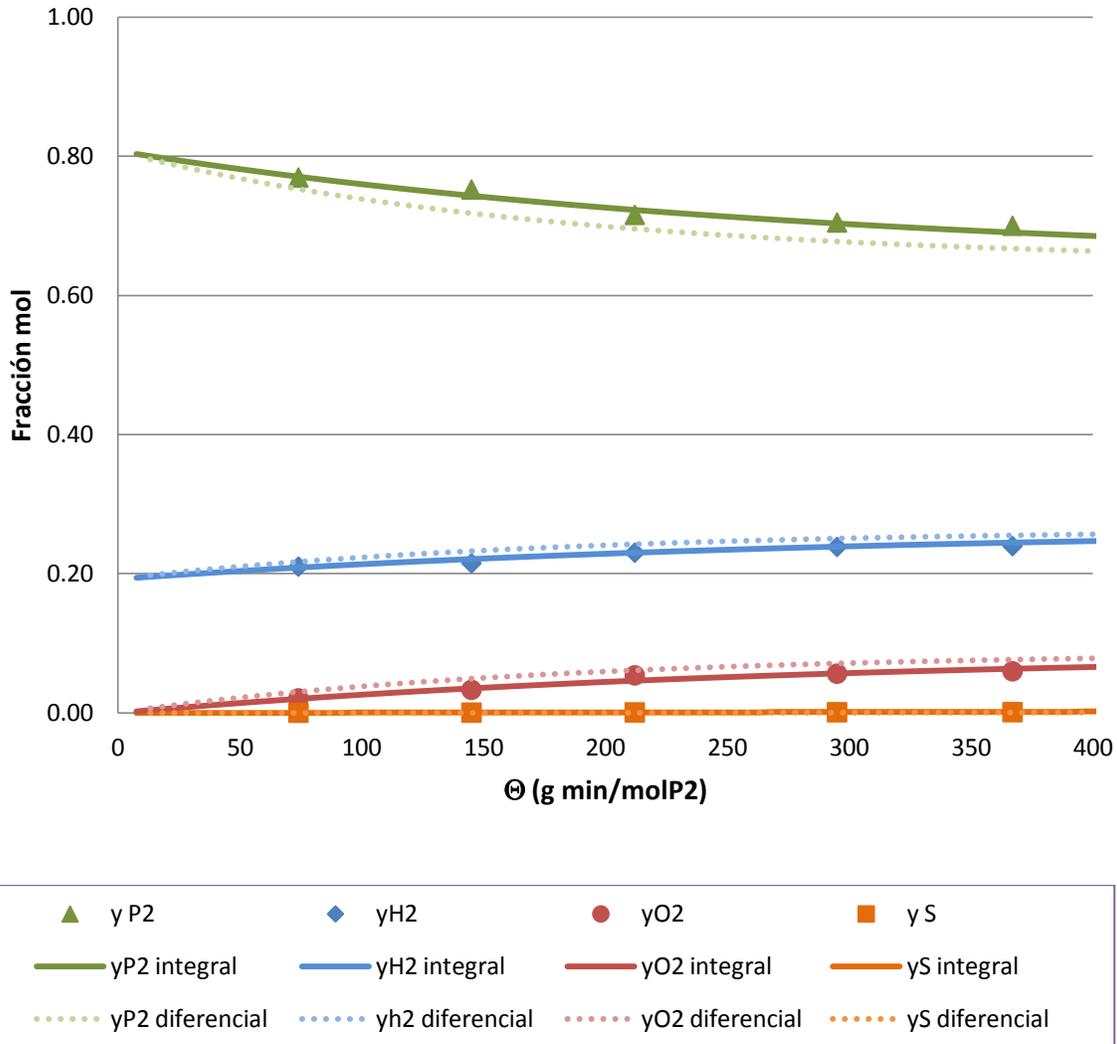


Figura 5.1 Comparación del modelo de reacción con los datos experimentales. Los puntos representan los valores experimentales a diferentes Θ , las líneas continuas muestran la predicción con los valores obtenidos por el método integral mientras que las líneas punteadas representan los datos calculados a partir del método diferencial.

Constantes de rapidez en catalizadores con diferentes cargas metálicas

Apoyándonos del método diferencial es posible calcular las constantes de rapidez de los catalizadores Al-02, Al-03, Al-04 y Al-05 utilizando los datos experimentales de la selección del catalizador utilizando diferentes cargas metálicas. Los valores calculados de las constantes se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.4 Valores de las constantes de rapidez calculados por el método diferencial a diferentes contenidos de cromo.

Valores de las constantes				
Id Catalizador	Contenido de cromo por AA (%Cr)	k_{y1}	k_{y2}	k_{y3}
AI-03	0.7401	2.564E-04	7.097E-03	3.637E-05
AI-04	2.0075	6.073E-04	1.681E-02	3.321E-05
AI-02	2.9114	7.555E-04	2.091E-02	5.470E-05
AI-05	3.9416	7.397E-04	2.048E-02	2.386E-04

La tabla 5.4 revela que la constante de rapidez de la reacción de deshidrogenación aumenta con el contenido de cromo hasta 3% masa de cromo. Del mismo modo, la constante de reacción de las reacciones secundarias muestra un incremento conforme crece el contenido de cromo en los catalizadores, incrementándose de manera notoria en el catalizador con 4% de cromo.

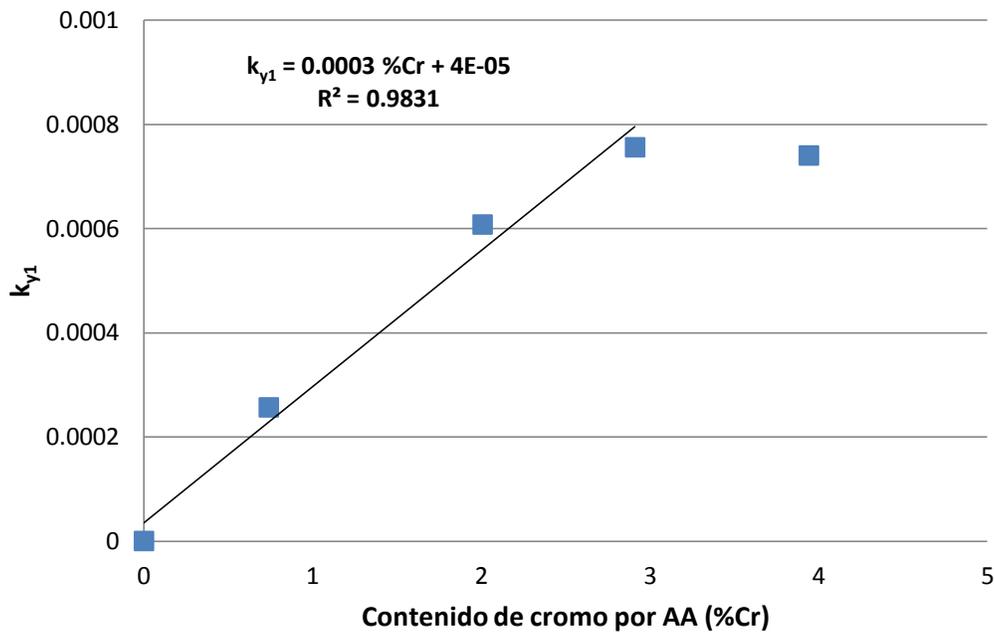


Figura 5.2 Efecto del contenido de cromo en los catalizadores sobre la constante de rapidez de la reacción de deshidrogenación k_{y1} .

Si observamos la figura 5.2 podemos ver que existe una relación prácticamente lineal entre la concentración de cromo detectada por absorción atómica y la constante de rapidez de la reacción de deshidrogenación hasta la concentración de 3% de cromo. Lo cual es consistente con lo reportado por Weckhuysen y colaboradores [4].

Determinación de los parámetros cinéticos

Con la finalidad de evaluar los parámetros cinéticos, energía de activación y el factor de frecuencia, de la reacción de deshidrogenación de etano se retoman los datos de las corridas a diferentes temperaturas que se llevaron a cabo con el catalizador Al-02. A cada temperatura se les calcula las constantes de rapidez por medio del método diferencial. Los resultados se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Valores de las constantes de rapidez calculados por el método diferencial a diferentes temperaturas.

Valores de las constantes

T (°C)	k_{y1}	k_{y2}	k_{y3}
560	3.447E-04	2.468E-02	1.498E-05
575	3.670E-04	1.821E-02	2.138E-05
600	7.555E-04	2.091E-02	5.470E-05
625	1.301E-03	2.075E-02	1.925E-04

Mediante la ecuación de Arrhenius podemos calcular los valores de la energía de activación E_a y el factor de frecuencia A teniendo una serie de puntos de temperatura contra constantes de rapidez. Para ello utilizamos la forma linearizada de la ecuación de Arrhenius mostrada en la ecuación (39).

$$\ln k = \frac{E_a}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) + \ln A \dots (39)$$

Los valores de la energía de activación y del factor de frecuencia se encuentran en la tabla 5.6. La ecuación (39) se resuelve gráficamente en la figura 5.3.

Tabla 5.6 Parámetros cinéticos, energía de activación y factor de frecuencia.

Constante de rapidez (mol/g/min)	Reacción	Energía de activación (kJ/mol)	Factor de frecuencia (mol/g/min)
k_{y1}	Deshidrogenación	135.34	9.343E+04
k_{y3}	Secundarias	245.69	3.252E+10

La energía de activación aparente para la deshidrogenación catalítica de etano sobre el catalizador Al-02 es de 135 kJ/mol la cual es mayor que la reportada para la misma reacción con catalizadores de platino donde obtuvieron energías de activación de 102 kJ/mol y 114 kJ/mol [5]. Los catalizadores de platino son más activos que el cromo para la deshidrogenación por lo que se espera encontrar una energía de activación más alta en estos últimos.

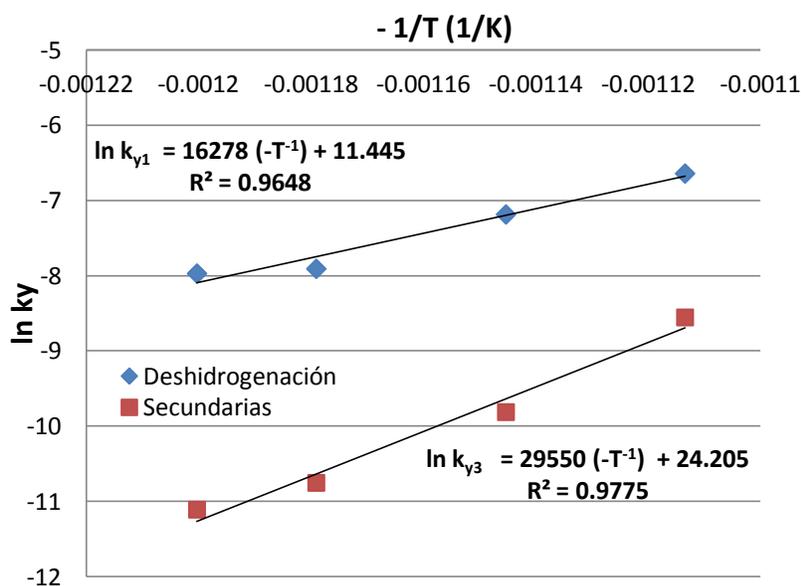


Figura 5.3 Linearización de la ecuación de Arrhenius para determinar E_a y A . En azul se muestran los valores de la constante de la reacción de deshidrogenación k_{y1} , en rojo se muestran los valores de k_{y3} correspondientes a las reacciones parásitas.

Simulación de un reactor preliminar

Con los valores obtenidos de las constantes de rapidez del esquema propuesto para la reacción de deshidrogenación de etano con el catalizador Al-02 a 600°C se puede simular el comportamiento que tendría un reactor isotérmico en el intervalo de Θ estudiados. Para ello resolvemos el sistema de ecuaciones diferenciales (37) y (38) obteniendo así los valores de $\dot{\varepsilon}_1$ y $\dot{\varepsilon}_2$ a diferentes Θ .

La conversión, selectividad y producción de etileno pueden ser reformuladas en términos de los avances de reacción. Para el caso de la conversión sustituimos la ecuación (26) en la definición de conversión:

$$X = \frac{\bar{W}_{P_2}^{\circ} - \bar{W}_{P_2}}{\bar{W}_{P_2}^{\circ}} = \frac{\dot{\varepsilon}_1}{\bar{W}_{P_2}^{\circ}} \dots (40)$$

La selectividad puede ser calculada a partir de las fracciones mol de los productos como se realizó en el capítulo 3. Calculamos las fracciones mol de cada especie a partir de las ecuaciones (31) a (34) para después sustituirlas en la siguiente expresión:

$$S_j = \frac{y_j M_j}{\sum y_j M_j} \dots (41)$$

Por otro lado, la producción de etileno se calcula en base al balance de masa de este componente enunciado en la ecuación (27):

$$P_{O_2} = \frac{\bar{W}_{O_2}}{m} = \frac{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_2}{m} \dots (42)$$

En la figura 5.4 se muestra el comportamiento que presentaría la conversión con Θ , mientras que el comportamiento de la selectividad está descrito en la figura 5.5

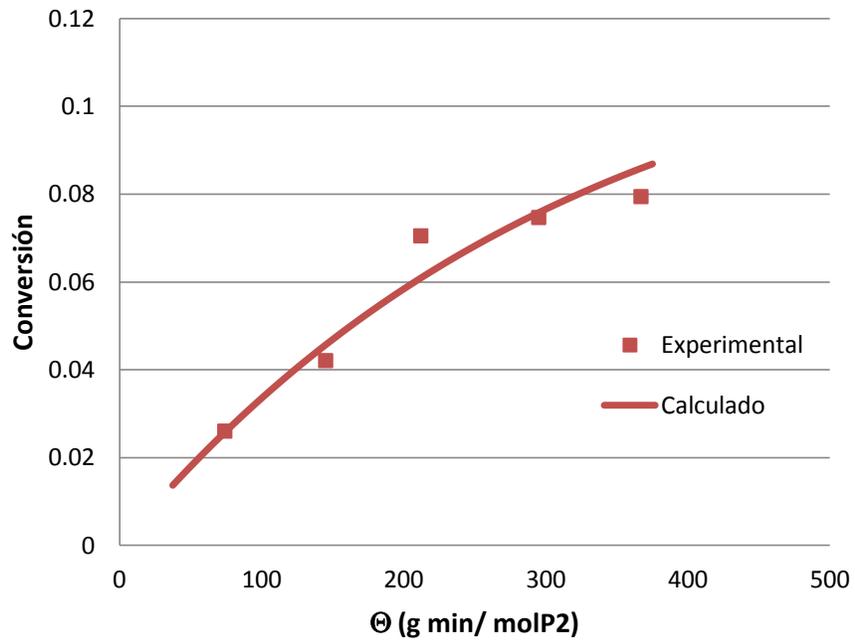


Figura 5.4 Comportamiento de la conversión en función de Θ .

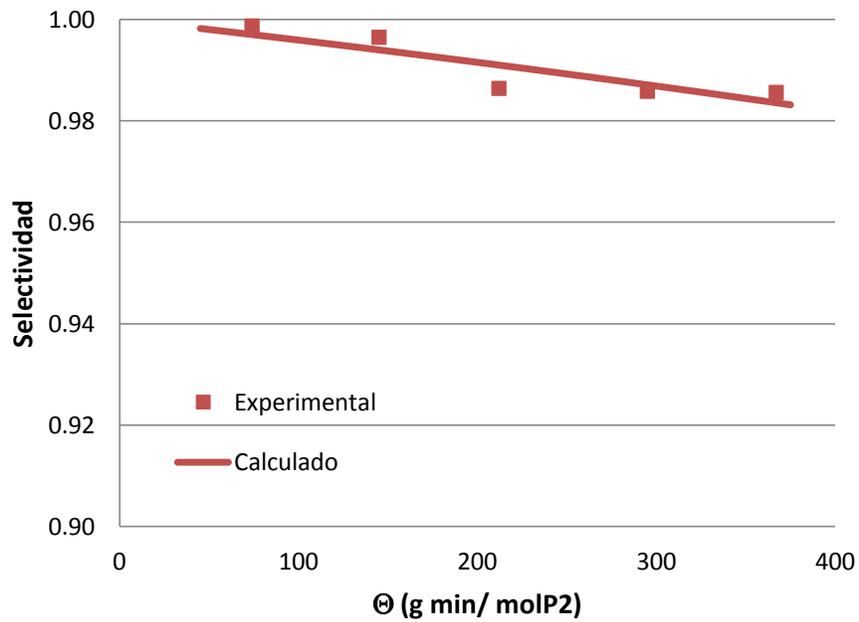


Figura 5.5 Comportamiento de la selectividad en función de Θ .

Aún cuando se sabe que se obtiene mayor cantidad de etileno producido por gramo de catalizador con valores de Θ bajos, no resulta conveniente operar en estos valores porque la conversión del etano sería muy baja. Esta reacción en particular se encuentra fuertemente limitada por el equilibrio por lo que se le dará preferencia a obtener la mayor conversión de etano por paso sobre la selectividad y la producción de etileno. Es por esta razón que se decide operar a un valor de Θ de 368 g min/ molP2 en donde se obtiene una conversión del 8.58% y una selectividad del 98.34%. A estas condiciones es necesaria una alimentación de etano de 295.0 mol/min para producir una tonelada de etileno por día, además de 108 Kg de catalizador como se puede apreciar en la figura 5.6.

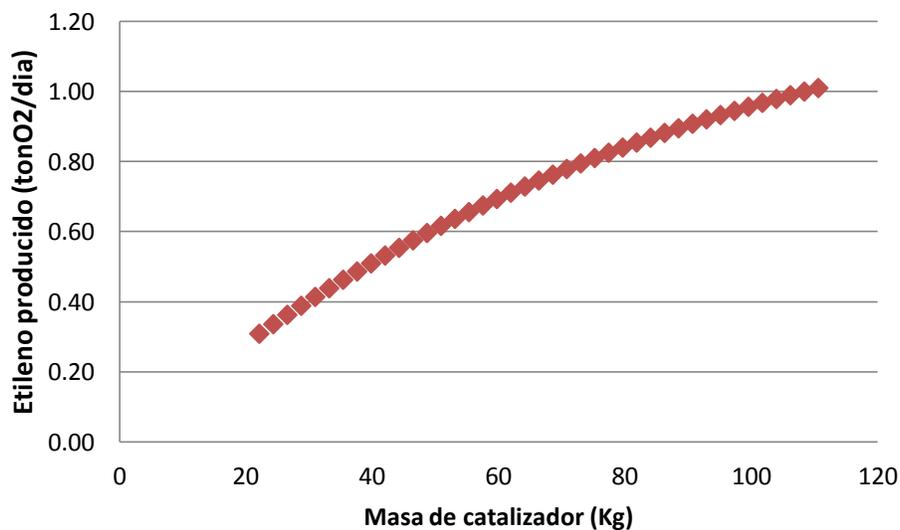


Figura 5.6 Etileno producido en función de la masa de catalizador a un \bar{W}_{P_2} de 295.0 molP2/min.

Referencias

- [1] T.V.M Rao, E. Zahidi, A. Sayari. Ethane dehydrogenation over pore expanded mesoporous silica-supported chromium oxide: 2. Catalytic properties and nature of active sites. Journal of Molecular Catalyst A: Chemical 301 (2009) 159-165.

- [2] U. Olsbye, A. Virnovskaia, Ø. Prytz, S. J. Tinnemans, B. M. Weckhuysen. Mechanistic insight in the ethane dehydrogenation reaction over Cr/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Letters* Vol. 103 , Nos. 1-2 (2005) 143-148.
- [3] J.F. Le Page. *Applied heterogenous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts*. Institut Francais du Petrole Publications (1987). Paris.
- [4] B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalyst. *Catalysis Today* 51 (1999) 223-232.
- [5] V. Galvita, G. Siddiqi, P. Sun, A. T. Bell. Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalyst. *Journal of Catalyst* 271 (2010) 209-219.

Conclusiones

Se prepararon una serie de catalizadores de cromo mediante el método de impregnación húmeda incipiente. Los cuales presentaron actividad catalítica hacia la reacción de deshidrogenación de etano.

Los estudios de acidez y actividad catalítica muestran que existe una relación positiva entre la acidez de los catalizadores impregnados y la actividad. Por lo que la medición del NTSA es una manera indirecta de cuantificar la especie activa hacia la deshidrogenación. Dicha especie presumiblemente se trata del Cr_2O_3 .

El precursor $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mostró mejor desempeño en términos de actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación de etano que el precursor K_2CrO_4 . Debido a que el primero proporciona NTSA al catalizador, mientras que el K_2CrO_4 los reduce. Resultando en que el $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aporta una mayor cantidad de sitios activos hacia la deshidrogenación y no así el K_2CrO_4 que forma óxidos que reducen la acidez del soporte a expensas de la especie activa, Cr_2O_3 .

La alúmina impregnada con $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con 3% masa de cromo mostró el mejor desempeño de los catalizadores preparados, al presentar la mayor producción de etileno en las condiciones de operación estudiadas

Del conjunto de condiciones de operación estudiadas, la temperatura que presentó la mejor combinación de valores entre conversión y selectividad fue la de 600°C . No se recomienda trabajar a mayores temperaturas debido a la desactivación que pudieran presentar los catalizadores. Por otra parte, la medida de capacidad Θ que mostró la mayor conversión fue de 367 g min/molP_2 , mientras que la Θ con la que se obtuvo mayor producción de etileno fue la de 74 g min/molP_2 . Para seleccionar una Θ es necesario analizar qué resulta más conveniente: una mayor conversión o una mayor producción de etileno.

Para mejorar la estabilidad durante la reacción de deshidrogenación fue necesario agregar hidrógeno en la corriente de alimentación debido a la desactivación de los catalizadores.

Se propuso un esquema de reacción simplificado para la reacción de deshidrogenación de etano, y sus reacciones secundarias, y se encontraron las constantes de rapidez correspondientes a 600°C con el método integral. La energía de activación y el factor de frecuencia para la reacción de deshidrogenación de etano se obtuvieron a partir del método diferencial los cuales resultaron ser de 135kJ/mol y 9.34×10^4 mol/g/min respectivamente.

Sugerencia para futuro trabajo

Se recomienda que se realicen un mayor número de pruebas de caracterización que ayuden a comprender el papel de los precursores en la actividad catalítica. Se propone realizar pruebas de actividad catalítica utilizando catalizadores soportados en carbón activado y usando como precursor de cromo $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para comparar contra los catalizadores soportados en alúmina. Asimismo se recomienda realizar estudios sobre la estabilidad catalítica de los catalizadores utilizados.

Anexo 1

Tratamiento de datos

Definimos:

A_i° : Área obtenida en el cromatógrafo cuando el compuesto de referencia, i , se encuentra puro

A_j° : Área obtenida en el cromatógrafo cuando el compuesto j se encuentra puro

Considerando que las áreas obtenidas en el cromatógrafo son directamente proporcionales al número de moles presentes en el lazo del inyector tenemos:

$$A_i \propto n_i \dots (1)$$

Colocando un factor de proporcionalidad obtenemos:

$$A_i = K_i n_i \dots (2)$$

Similarmente para el compuesto j tendremos que:

$$A_j = K_j n_j \dots (3)$$

A T,P constantes en el inyector del cromatógrafo, considerando gas ideal, tendremos que:

$$n_i^0 = n_j^0 = n^0 \dots (4)$$

Donde n^0 son el número total de moles que se encuentran en el inyector del cromatógrafo.

En el caso particular en el que los compuestos i y j se encuentren puros las ecuaciones (3) y (4) se convierten respectivamente a:

$$A_i^\circ = K_i n_i^0 \dots (5)$$

$$A_j^\circ = K_j n_j^0 \dots (6)$$

Igualando las ecuaciones (5) y (6) utilizando la identidad (4) nos queda:

$$A_i^\circ = \frac{K_i}{K_j} A_j^\circ \dots (7)$$

La ecuación (7) nos da una equivalencia entre el área del compuesto j puro y el área del compuesto i puro.

El coeficiente $\frac{K_i}{K_j}$ lo denominaremos como el factor de respuesta i,j el cual se puede obtener experimentalmente si se tienen las pendientes K_i y K_j de las curvas de calibración del compuesto i y j .

$$Fr_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \dots (8)$$

Podemos considerar las moles totales que se encuentran en el inyector del cromatógrafo en cualquier momento como:

$$n_i + \sum n_j = n^0 \dots (9)$$

Despejando n_i , n_j y n^0 de las ecuaciones (2), (3) y (5) y sustituyéndolos en la ecuación (9) nos da:

$$\frac{A_i}{K_i} + \sum \frac{A_j}{K_j} = \frac{A_i^\circ}{K_i} = n^0 \dots (10)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación (10) por K_i nos arroja:

$$A_i + \sum \frac{K_i}{K_j} A_j = A_i^\circ \dots (11)$$

Recordando que la fracción mol del compuesto i es

$$y_i = \frac{n_i}{n^0} \dots (12)$$

Sustituyendo la ecuación (10) en la ecuación (12) y sustituyendo nuevamente n_i obtenemos:

$$y_i = \frac{\frac{A_i}{K_i}}{\frac{A_i}{K_i} + \sum \frac{A_j}{K_j}} \dots (13)$$

Sí multiplicamos el numerador y denominador de la parte derecha de la ecuación (13) por K_i :

$$y_i = \frac{A_i}{A_i + \sum \frac{K_i}{K_j} A_j} \dots (14)$$

Sustituyendo la ecuación (11) en (14):

$$y_i = \frac{A_i}{A_i} \dots (15)$$

De manera análoga la fracción mol de los compuestos j vienen dadas por la siguiente expresión:

$$y_j = \frac{n_j}{n^0} \dots (16)$$

Al sustituir las moles totales y las moles del compuesto j tenemos y multiplicando por K_j :

$$y_j = \frac{\frac{K_i}{K_j} A_j}{A_i + \sum \frac{K_i}{K_j} A_j} \dots (17)$$

Sustituyendo (8) en (13):

$$y_j = \frac{Fr_{ij} A_j}{A_i + \sum Fr_{ij} A_j} \dots (18)$$

O si se sustituye el denominador de la expresión con la ecuación (11):

$$y_j = \frac{Fr_{ij} A_j}{A_i^\circ} \dots (19)$$

En este trabajo se tomó como el compuesto i al reactivo etano mientras que los productos de reacción vienen siendo los compuestos j .

A_i° puede ser obtenido a partir de las corridas en blanco a partir de la ecuación (11), en caso de que no haya reacción alguna vendría dada por el área del etano en el blanco. A partir de este valor se puede calcular cualquier fracción mol de cualquier compuesto teniendo como datos los valores de área de cada compuesto y sus respectivos factores de respuesta a partir de las ecuaciones (15) y (19).

Para poder calcular los parámetros de reacción conversión y selectividad realizamos un balance de materia a la entrada y salida del reactor en estado estacionario.

En estado estacionario el flujo másico de entrada y de salida son el mismo por lo tanto:

$$W = W^\circ = Q^\circ \rho^\circ = \bar{W}^\circ \hat{M}^\circ \dots (20), \text{ y}$$

$$\bar{W}^\circ \hat{M}^\circ = \bar{W} \hat{M} \dots (21)$$

La conversión viene expresada en términos de etano por:

$$X = \frac{\bar{W}_{P_2}^\circ - \bar{W}_{P_2}}{\bar{W}_{P_2}^\circ} \dots (22)$$

El flujo molar de cada compuesto viene dado por:

$$W_i = W y_i \dots (23)$$

Sustituyendo en todos los casos de flujo molar de etano en la ecuación (22) por el flujo molar total de entrada y salida utilizando la ecuación (23) tenemos:

$$X = \frac{\bar{W}^\circ y_{P_2}^\circ - \bar{W} y_{P_2}}{\bar{W}^\circ y_{P_2}^\circ} \dots (24)$$

Simplificando:

$$X = 1 - \frac{\bar{W} y_{P_2}}{\bar{W}^\circ y_{P_2}^\circ} \dots (25)$$

Sustituyendo $\frac{\bar{W}}{\bar{W}^\circ}$ por las masas molares de la mezcla a la entrada y salida con la ecuación (21) nos da:

$$X = 1 - \frac{y_{P_2}}{y_{P_2}^\circ} \frac{\hat{M}^\circ}{\hat{M}} \dots (26)$$

Recordemos que la masa molar de la mezcla viene dada por:

$$\hat{M} = \sum M_i y_i \dots (27)$$

De esta manera tenemos a la conversión en función de las fracciones mol de entrada y salida del reactor los cuales podemos calcular mediante las áreas del cromatógrafo.

La selectividad viene definida como la razón entre los moles que reaccionaron del reactivo para formar el producto j y las moles totales que reaccionaron del reactivo ó:

$$S = \frac{\bar{W}_{i \text{ reaccionaron}} (\text{transformados en } j)}{\bar{W}_{i \text{ reaccionaron}}} \dots (28)$$

Si multiplicamos el denominador y numerador de la expresión (28) por la masa molar del reactivo i tendremos:

$$S = \frac{W_{i \text{ reaccionaron}} (\text{transformados en } j)}{W_{i \text{ reaccionaron}}} \dots (29)$$

Por la ley de conservación de masa podemos reescribir (28) de la siguiente forma:

$$S = \frac{W_{j \text{ formados}}}{W_{\text{productos}}} \dots (30)$$

Pudiendo expresar el flujo másico del componente j como:

$$W_j = W Y_j \dots (31)$$

Donde Y_j es la fracción masa del componente j . De la misma manera se puede expresar el flujo másico de los j productos como:

$$W_{\text{productos}} = W \sum Y_j \dots (32)$$

De tal manera que la ecuación (30) la podemos escribir en función de las fracciones masa de los productos j como:

$$S = \frac{Y_j}{\sum Y_j} \dots (33)$$

Sabemos que la fracción masa se relaciona con la fracción mol a partir de la expresión siguiente:

$$Y_j = y_j \frac{M_j}{\bar{M}} \dots (34)$$

Por lo que, al igual que la conversión, la selectividad es función únicamente de las fracciones mol de los compuestos.

Curvas de calibración

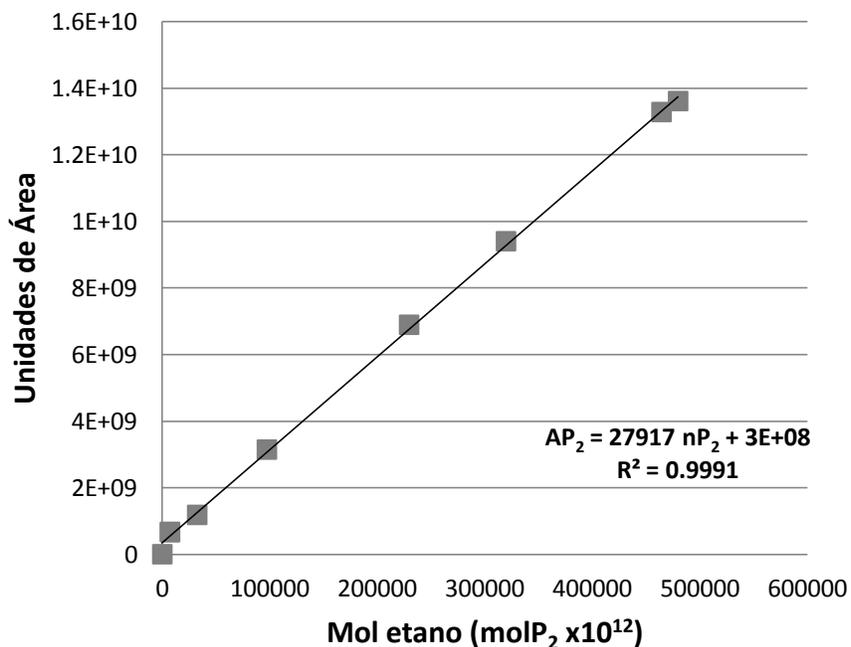


Figura A2.1. Curva de calibración del etano.

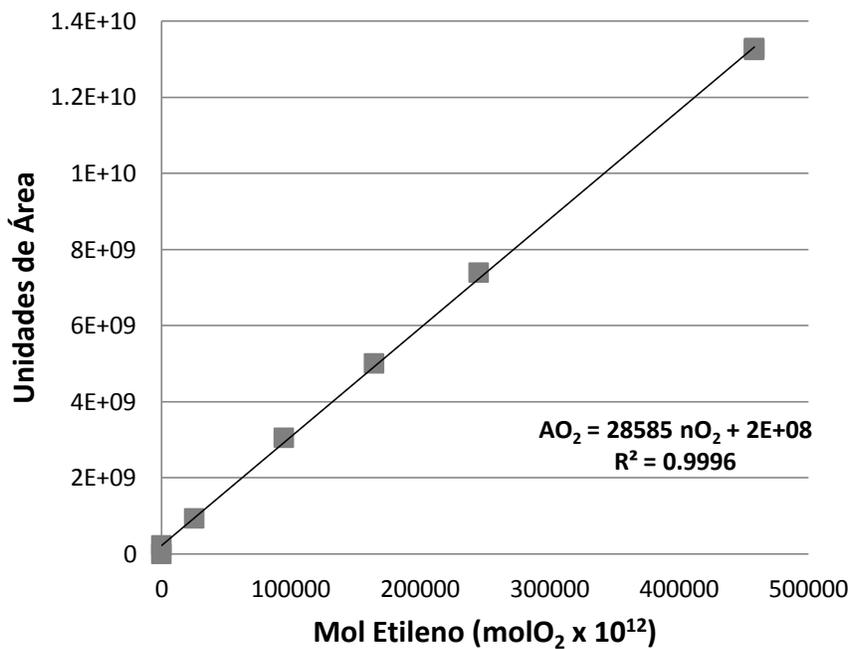


Figura A2.2. Curva de calibración del etileno.

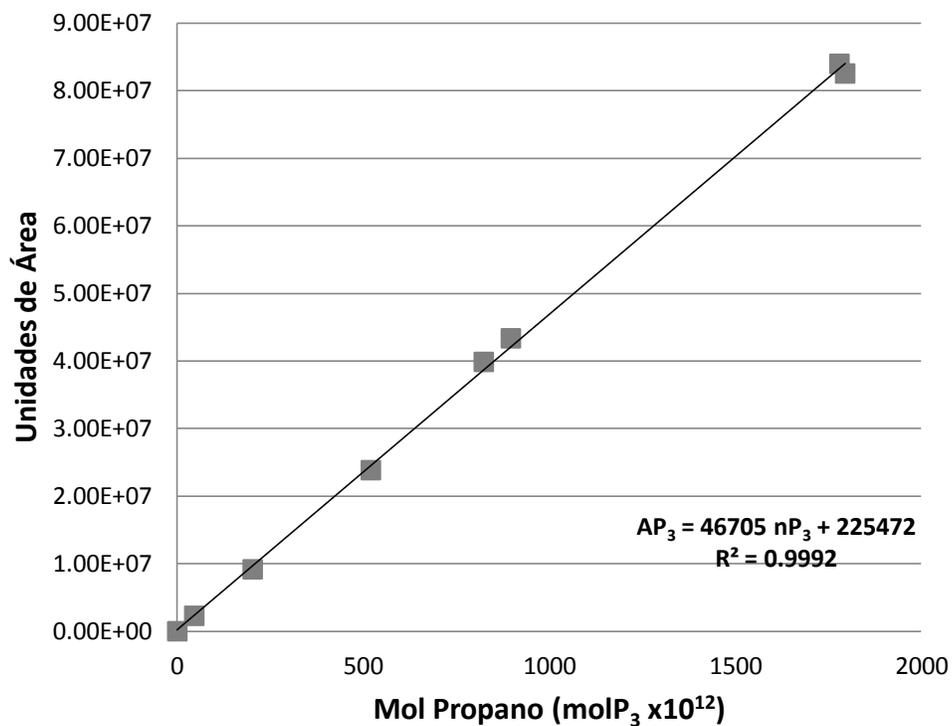


Figura A2.3. Curva de calibración del propano.

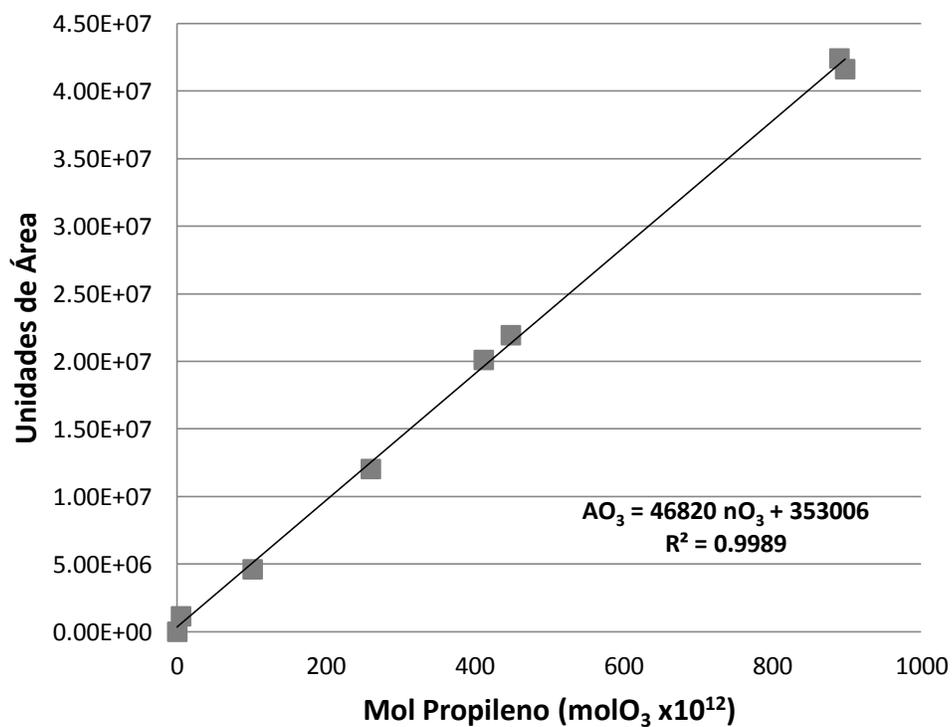


Figura A2.4. Curva de calibración del propileno.

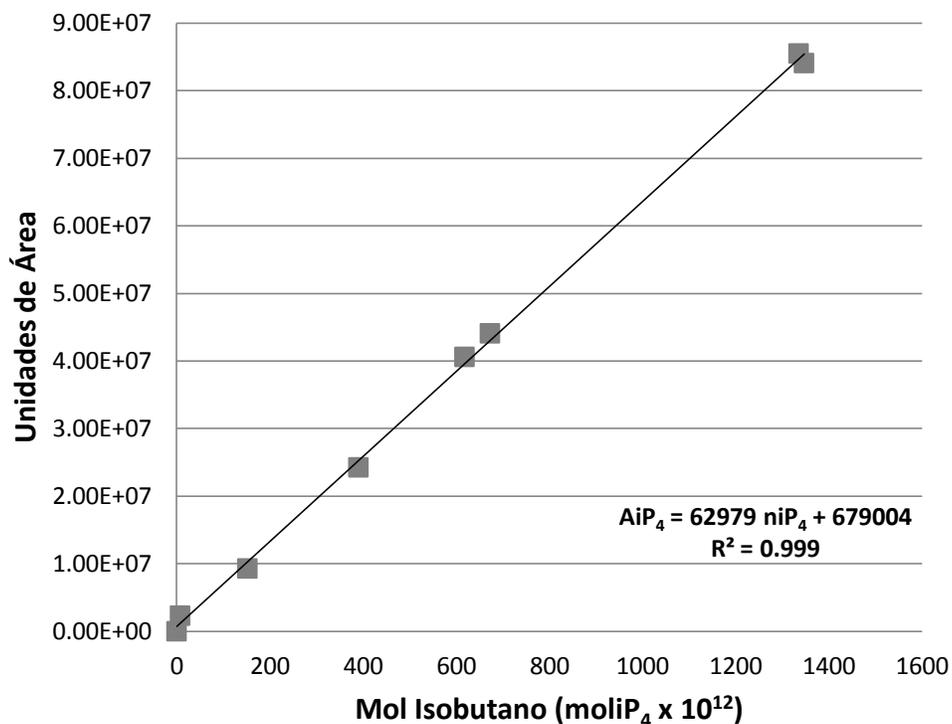


Figura A2.5. Curva de calibración del isobutano.

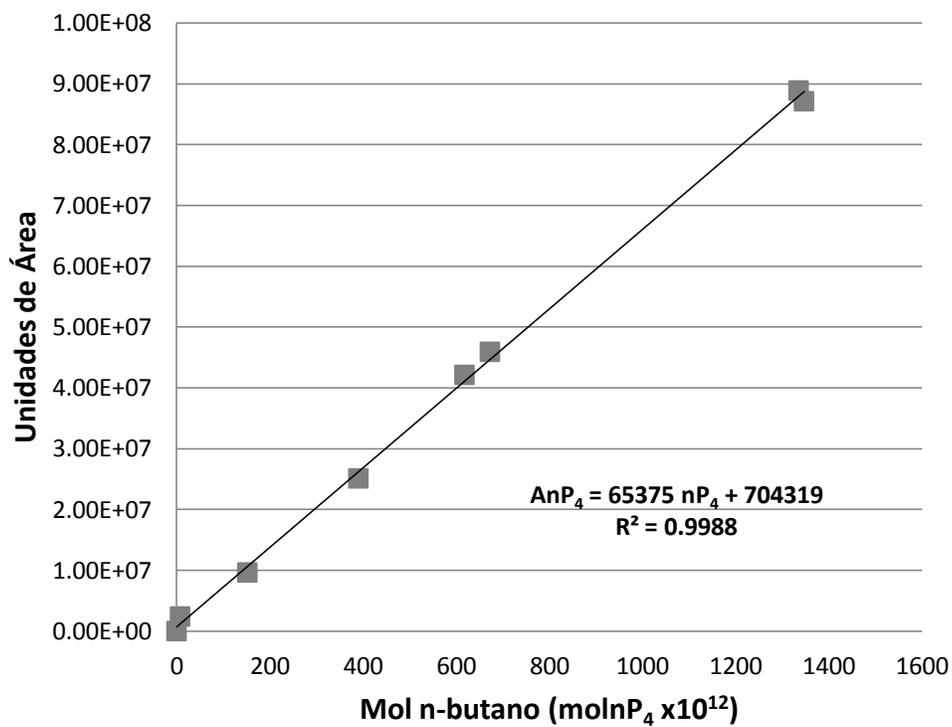


Figura A2.6. Curva de calibración del n-butano.

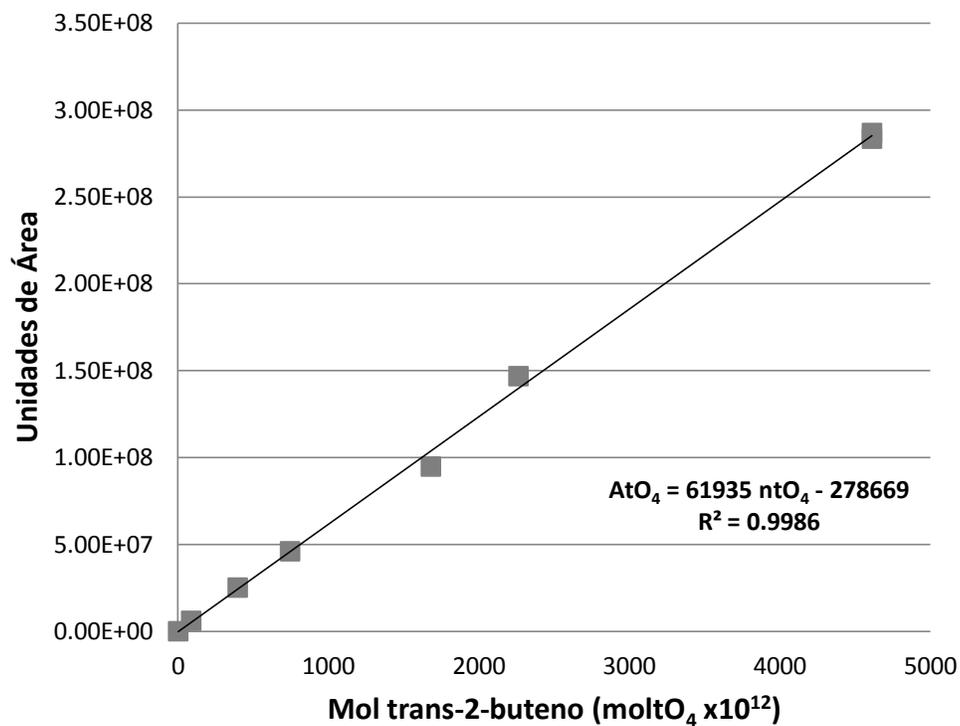


Figura A2.7. Curva de calibración del trans-2-buteno.

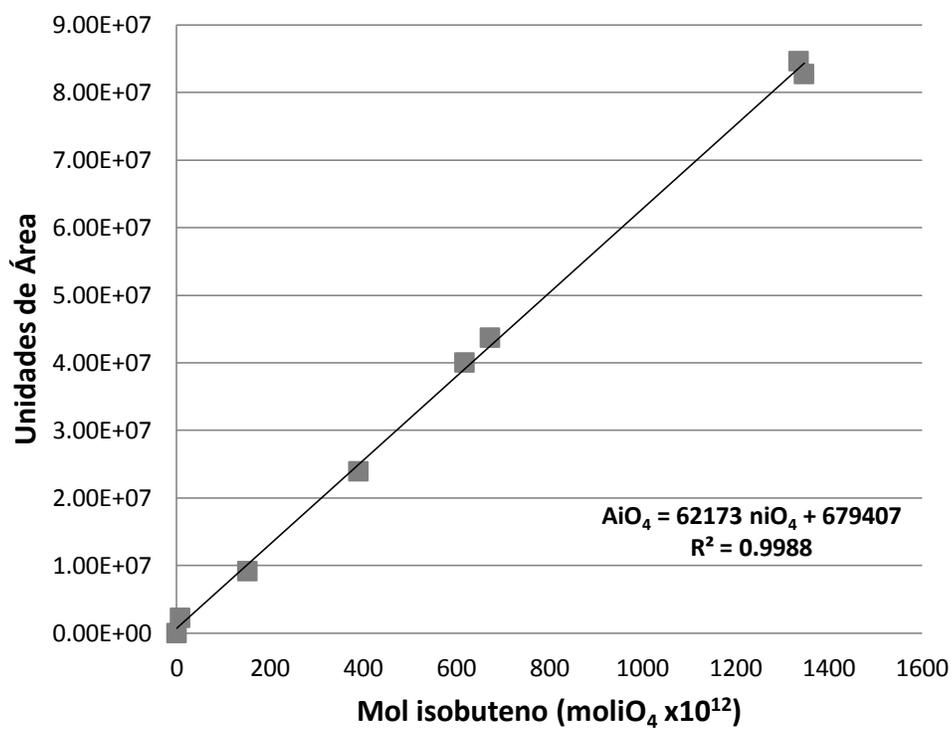


Figura A2.8. Curva de calibración del isobuteno.